



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique  
Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued  
Faculté de la Technologie



Mémoire de Fin d'Etude  
Envue de l'obtention du diplôme de  
**MASTER ACADEMIQUE**  
Domaine : Sciences et Technologies  
Filière : Industrie pétrochimique  
Spécialité : Raffinage et Pétrochimie

Présenté par :

Nom et Prénom NAILI Nidhal  
Nom et Prénom GUESSOUM Seyfe ddine  
Nom et Prénom BOUBEKRI Lamdjed

## Thème

**Elaboration des couches minces ZnO pure et dopée  
par des ions Bismite : étude et caractérisation**

Soutenu le .. /.. /2020

### Devant le Jury :

Mr.....	Président	Université d'El Oued.
Mr .....	Examineur	Université d'El Oued.
Mr : Chaabia Nacer	Rapporteur	Université d'ElOued.

2019/2020

# ***Remerciements***

*Nous remercions Dieu de nous avoir accordé des connaissances de la science et de nous avoir aidés à réaliser ce travail.*

*Nous tenons à remercier vivement notre enseignant encadreur Mr : Ch.Nacer .*

*Pour ses conseils, orientations et sa disponibilité le long de l'élaboration de ce travail.*

*Nous remercions également l'ensemble de la famille enseignante de Département des Génie Raffinage*

*Enfin, nos derniers remerciements vont à tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire.*

# *Dédicace*

*Avec l'aide de Dieu le tout puissant.*

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers et précieux parents biens  
aimés,*

*Qui ont eu la patience de nous élever et nous enseigner, et pour tout  
leur sacrifice pour nous conférer une meilleure vie,*

*A ma petite famille*

*A mes frères et mes sœurs*

*A mes amis et mes camarades*

*Sans oublier tous les professeurs que ce soit du primaire, du moyen, du  
secondaire et de l'enseignement supérieur.*

 **N.NIDHAL**

# *Dédicace*

*Louange à Allah qui a tout prévu et qui nous a guidés sur le droit chemin et que sa prière et son salut soient sur notre prophète bien aimé.*

*Au premier nom que j'ai prononcé à l'adorable personne de ma vie, à ma tendre et chère mère, que Dieu me la laisse en vie très long temps.*

*Au signe de dévouement et de donation, à mon premier exemple dans la vie, à celui qui a planté en moi les principes de la religion et de la bonne éducation, à mon père que je lui souhaite une longévité.*

*Aux prunelles de mes yeux, à ceux qui ont éclairé mon chemin et qui ont partagé avec moi le bien et le pire de ma vie : mes chers frères.*

*A celui qui a été un bon compagnon dans la vie, à tous les amis et camarades surtout l'adorable Lamdjed et Nidhal*

*A tous les membres de la famille, à tous mes proches, à mon encadreur, à mes professeurs, à toute personne aimable que je n'ai pas citée, à tous ceux-ci, je dédie le fruit de mon effort : cet ouvrage.*



**G. SEYFE DDINE**

# *Dédicace*

*«Ce n'est pas grave de tomber. Ce qui est important, c'est la vitesse à laquelle tu te relèves»*

---

*Avec l'aide de Dieu le tout puissant.*

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers et précieux parents biens aimés, Qui ont eu la patience de nous élever et nous enseigner, et pour tout leur sacrifice pour nous conférer une meilleure vie*

*Que Dieu les garde pour nous. « Que dieu les protège »*

*Je tiens à remercier ma mère qui a toujours été derrière moi*

*A mes très chères frères et sœurs*

*A toutes ma famille*

*A mes très chères amis*

*À tous ceux qui m'ont soutenu*



**L. BOUBEKRI**

# Sommaire

<i>Remerciements</i> .....	
<i>Dédicace</i> .....	
Sommaire .....	I
Liste des figures .....	IV
Liste des Tableaux.....	VI
Introduction générale : .....	1

## Chapitre I Généralité semi-conductrice

I.1 Généralité sur l'oxyde d'indium dopé à l'étain .....	4
I.1.1. Présentation de l'ITO .....	4
I.1.2. Propriétés physiques de l'ITO.....	4
I.1.2.1. Propriétés structurales .....	4
I.1.2.2. Propriétés électriques : .....	6
I.1.2.3. Propriétés optiques .....	6
I.1.3. Applications de l'ITO.....	7
I.2 Généralités sur l'oxyde de zinc .....	7
I.2. Introduction .....	7
I.2.1. Propriétés structurales de l'oxyde de zinc.....	8
I.2.2. Propriétés électriques de l'oxyde de zinc.....	9
I.2.3. Propriétés Optiques de l'oxyde de zinc : .....	10
I.2.4. Structure électronique de l'oxyde de zinc : .....	10
I.3 Les applications de ZnO en couche mince.....	11
I.3.1. Application aux photopiles solaires .....	11
I.3.2. Applications optoélectroniques dans les régions visibles et UV.....	12
I.3.3. Optoélectronique dans les hétérostructures à base de ZnO.....	13
I.3.4. Applications piézoélectriques .....	14
I.4 Généralités sur le bismuth.....	15
I.4.1. Les alliages de bismuth .....	16
Conclusion : .....	17

## Chapitre II Les méthode des dépôts et caractérisations

II.1 Techniques de déposition des couches minces.....	19
---	----

II.2 Méthodes électrochimiques .....	20
II.2.1. Voltampérométrie cyclique (VC) .....	20
II.2.2. La Chronopotentiometrie.....	21
II.3 Dispositif expérimental .....	22
II.3.1. Cellule électrochimique.....	22
II.3.2. Electrodes .....	22
II.3.2.1. Electrode de référence (ER) .....	22
II.3.2.2. Contre électrode (CE).....	22
II.3.2.3. Electrode de travail.....	22
II.3.3. Montage électrochimique .....	23
II.4 Les méthodes des caractérisations .....	23
II.4.1. La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) .....	23
II.4.1.1. Le rayonnement infrarouge IR .....	24
II.4.1.2. Types de spectromètres .....	25
II.4.1.2.1. Spectromètres dispersifs.....	25
II.4.1.2.2. Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR) (non dispersifs) .....	26
II.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	26
II.4.3. Diffraction des rayons X .....	27
Conclusion : .....	28

## **Chapitre III\_Résultats expérimentaux et discussions**

### **Partie I : Etude électrochimique de ZnO et Bi**

I.1 Modification d'une électrode verre-ITO par un film de ZnO et Application à la réduction de l'eau oxygénée .....	31
I.1.1 Elaboration des couches minces d'oxyde de zinc.....	31
I.1.1.1 Etude par voltampérométrie cyclique .....	31
I.1.2 Comportement électro catalytique de l'électrode verre-ITO modifiée.....	32
Non modifié par un film ZnO vis-à-vis de la réduction de l'eau oxygénée.....	32
I.1.3 Optimisation des paramètres de déposition du film de ZnO pour l'application à la réduction de l'eau oxygénée .....	33
I.1.3.1 Influence du potentiel et du temps sur l'eau oxygénée.....	33
I.1.4 Influence de la concentration de l'eau oxygénée sur l'activité électro catalytique de l'électrode verre-ITO modifié par un film de ZnO .....	34
I.1.5. Détection chronoampérométrique de l'eau oxygénée.....	35

I.1.6 Effet de la vitesse de balayage sur l'activité électro catalytique .....	35
I.1.7 La reproductibilité et la stabilité électro catalytique de l'eau oxygénée sur ZnO/verre-ITO .....	35
I.1.8 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	36
I.2 La chimie de Bismuth .....	36
I.3 Calcul du potentiel thermodynamique de Nernst .....	37
I.4 Etude électrochimique de la cinétique du dépôt de Bi.....	37
I.4.1 Etude voltampérométrique.....	37
I.4.2 Influence des paramètres expérimentaux sur la cinétique du dépôt de Bi.....	40
I.4.2.1 Effet de l'acide borique.....	40
I.4.2.2 Effet de la vitesse de balayage.....	43
I.4.3 Effet de chlorure d'ammonium (NH <sub>4</sub> Cl) .....	44
I.5 Effet de l'acide lactique .....	45
I.5.1 Electrolyte support .....	45
I.5.1.a Etude voltampérométrique de l'électrolyte support en absence de l'acide acétique .....	45
I.5.1.b Etude voltampérométrique de l'électrolyte support en présence de l'acide lactique .....	46
I.5.2 Effet de l'acide lactique sur l'électrodéposition de Bi.....	47
I.5.3 Evolution du rendement du dépôt de bismuth .....	48
I.6 Analyse chronoampérométrique de la cinétique du dépôt de bismuth .....	48
I.6.1 Caractérisation électrochimique par chronoampérométrie en absence de l'acide lactique .....	48
<b>Partie II Caractérisations morphologiques et structurales des dépôts de ZnO et Bi</b>	
II.1 Caractérisation des dépôts de ZnO : influence du potentiel de dépôt .....	51
II.1.1 Caractérisation Morphologique des dépôts de ZnO .....	51
II.1.2 Caractérisation structurale des dépôts de ZnO .....	52
II.2 Caractérisations morphologiques des dépôts de bismuth.....	52
II.2.1 Effet du potentiel .....	52
II.2.2 Effet de la concentration en acide lactique.....	53
II.3 Caractérisation structurale des dépôts de bismuth.....	53
Conclusion.....	55
Conclusion générale .....	57
Références bibliographique.....	59

## Liste des figures

Figure I.1: Maille élémentaire de Bixbyite d'In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	5
Figure I.2: Représentation schématique des sites In1 et In2 dans la structure bixbyite de l'oxyde d'indium dopé à l'étain.	5
Figure I.3: Structure hexagonale compact de type Würtzite et alternance ZnOZnOZnOZnO.	8
Figure I.4: Le spectre d'absorption à la température ambiante, après recuit.	10
Figure I.5: De l'état massif aux nanocristaux.	11
Figure I.6: Coupe de la cellule CuInSe <sub>2</sub> (R <sub>2</sub> /R <sub>1</sub> ) /CdS(mince)/ZnO/I.T. O/Pyrex.	12
Figure I.7: Filter à ondes acoustiques de surface utilisant un film piézoélectrique (ZnO, LiNb <sub>3</sub> ) sur film de diamant DVD polycristallin déposé sur un substrat de silicium.	14
Figure I.8: Image MEB de Sn-Bi sans POELE et de Sn-Bi en présence de POELE.	16
Figure II.1: Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces.	19
Figure II.2: L'allure générale de la courbe voltampérométrique.	20
Figure II.3: schéma théorique de la courbe courant-temps pour la Germination tridimensionnelle.	21
Figure II.4: montage de la cellule électrochimique.	22
Figure II.5: dispositif expérimental de mesure électrochimique.	23
Figure II.6: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.	24
Figure II.7: Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.	24
Figure II.8: Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif.	25
Figure II.9: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'éle.	27
Figure II.10: Principe de la diffraction des rayons X.	28
Figure III.1 : Voltammogrammes cyclique réalisée sur le substrat verre-ITO en milieu ;	32
Figure III.2 : Voltampérogrammes d'une électrode de verre-ITO dans:(a)[PBS]=0.1M,(b):[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=5mM,(c)ZnO/verre-ITO déposé à [E <sub>app</sub> =-1V, t <sub>dépôt</sub> =10min, T=70°C, pH=6,8] dans([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=5mM, pH=7), saturée en N <sub>2</sub> , V <sub>b</sub> =8mV/s.	33
Figure III.3 : (a) Voltampérogrammes de réduction de l'eau oxygénée saturé en N <sub>2</sub> ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 5mM, pH=7 sur le film ZnO/verre-ITO déposé à [t <sub>dépôt</sub> =10min, pH=6.8, T=70°C] et à différents Potentiel imposé [E <sub>app</sub> =-0.9,-1,-1.1,-1.2], V <sub>b</sub> =8mV/s.	34
Figure III.4 : Diagramme Nyquist de l'électrode ZnO/verre-ITO à différentes concentrations de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> à pH=6.8, E <sub>app</sub> =-1V/ECS, t <sub>dépôt</sub> =10 min T=70°C.	36
Figure III.5 : Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de bismuth pour plusieurs Bornes cathodiques, obtenus sur un embout en or, V <sub>b</sub> = 20 mV/s, w = 250 rpm, pH =2.	38

Figure III.6 : Evolution du rendement faradique du dépôt de bismuth sur deux substrats différents en fonction du potentiel appliqué.....	40
Figure III.7 : Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de bismuth Obtenus en présence et en absence de l'acide borique sur CV, à différentes bornes Cathodiques , $V_b = 20$ mV/s, $w = 250$ rpm, $pH = 2$ . .....	41
Figure III.8 : Tracé ilimen fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode à $E = -0.4V/Ag/AgCl$ , $V_b = 5mV/s$ . .....	43
Figure III.9 : Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de bismuth enregistrés à différentes vitesses de balayage, sur le carbone vitreux, $V_b = 20$ mV/s, $w = 250$ rpm, $pH = 2$ . [03] .....	44
Figure III.10 : Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de bismuth en présence et en absence du chlorure d'ammonium à $E = -1$ V/Ag-AgCl, sur le carbone vitreux $V_b = 20$ mV/s, $w = 250$ rpm, $pH = 2$ . .....	44
Figure III.11 : Voltammogrammes cyclique de la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène sur le carbone vitreux, en absence d'additif, pour plusieurs potentiels cathodiques. ....	46
Figure III.12 : Les images du MEB des couches ZnO pour différentes tensions de déposition (a) : -0.9V, (b) : -1V et (c) : -1.2V. ....	51
Figure III.13 : diffractogramme des rayons X d'un dépôt de ZnO déposé sur verre-ITO, à $E_{app} = -1V$ durant $t_{dépôt} = 10min$ . ....	52
Figure III.14 : Images MEB des dépôts de Bi obtenus à différents potentiels cathodiques,.....	53
Figure III.15 : Profils de diffraction de rayons X obtenus sur les dépôts de bismuth élaborés à différentes concentrations en acide lactique, $E_{dépôt} = -0,7V/Ag-AgCl$ , $t = 300s$ . ....	54

## Liste des Tableaux

Tableau I.1: Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.....	9
Tableau I.2: La comparaison des principales propriétés des composés Semi-conducteurs.....	13
Tableau I.3: Propriétés physicochimiques de bismuth.....	15

# **Introduction**

### Introduction générale :

L'oxyde transparent et conducteur (TCO) est un matériau bien connu dans de nombreux domaines. Ils ont une double propriété de lumière visible, de conductivité et de transparence, ce qui les rend idéaux pour les applications de fenêtres photovoltaïques, photovoltaïques et même électrochromiques. [01]

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur transparent à pas large.

Dans ce travail, leurs fonctions importantes seront discutées de manière très détaillée. En raison de ses propriétés physiques, de sa stabilité chimique élevée au traitement et de ses propriétés photoélectriques, l'oxyde de zinc (ZnO) convient à différentes applications, telles que les électrodes transparentes, les cellules solaires, les varistances (céramiques polycristallines avec caractéristiques de courant - tension non linéaire) Équipement électronique) utilisé pour limiter les coupures de tension importantes. Catalyseurs, équipement électronique, capteurs de gaz, photoélectrique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence ; comme sondes chimiques dans des films minces ; et comme matériaux électriques de pression. ZnO a une photoconductivité élevée. [02]

Ces dernières années, les propriétés chimiques du Bi ont suscité un grand intérêt. En effet, sa surface de Fermi fortement anisotrope produit des propriétés électroniques intéressantes. En Bi monocristaux et magnétorésistance (MR) récemment découverte) effet. Dans le film mince de bismuth. Ces différentes caractéristiques font du bismuth un matériau attractif pour les capteurs magnétiques. De plus, les microstructures Bi peuvent être utilisées pour détecter les champs magnétiques. Le bismuth présente également des propriétés thermoélectriques importantes. [03]

L'objectif de notre travail est Optimiser la qualité du film ZnO en étudiant l'effet des conditions fonctionnelles sur les propriétés physiques de la couche. Étudiées sur la base de conditions expérimentales. Pour cela, Il est utilisé la diffraction des rayons X et l'IR infrarouge pour caractériser nos couches minces.

Le travail de recherche de ce document est divisé en trois parties et le contenu est le suivant :

- Le Premier chapitre de ce document fournira le contexte de la recherche. Nous rappellerons les principales propriétés physiques de l'ITO, du ZnO, du Bi et aussi La principale application du matériel est apparue.
- Le Deuxième chapitre présente d'abord les techniques classiques utilisées pour la synthèse en couches minces. Sur la base de recherches parallèles, nous avons analysé la méthode de La pulvérisation cathodique, la méthode utilisée dans cette recherche, et différentes procédures expérimentales pour développer des couches minces de ZnO

- Le troisième chapitre présente Résultats expérimentaux, regroupe les principaux résultats Obtenus Des études précédentes et leurs interprétations. Nous clôturons ce manuscrit par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de ce travail ainsi que les perspectives

# **Chapitre I**

## **Généralité semi-conductrice**

La première partie de ce chapitre a pour but de rappeler des propriétés générales des semi-conducteurs à l'état massif, à savoir leur structure électronique et les propriétés optiques qui en découlent.

## I.1 Généralité sur l'oxyde d'indium dopé à l'étain

### I.1.1. Présentation de l'ITO

L'ITO, fait partie des oxydes transparents et conducteurs les plus utilisés comme anode transparente dans des dispositifs optoélectroniques organiques, en raison de sa faible résistivité (de l'ordre de  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) et de sa forte transmission dans le visible et l'infrarouge (en moyenne autour de 85 %). En fait, il s'agit d'un oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), dopé par quelques pourcentages atomiques en étain (Sn) qui vont se substituer aux atomes d'indium dans le cristal (ce qui va donner un électron libre supplémentaire par atome substitué). [04]

### I.1.2. Propriétés physiques de l'ITO

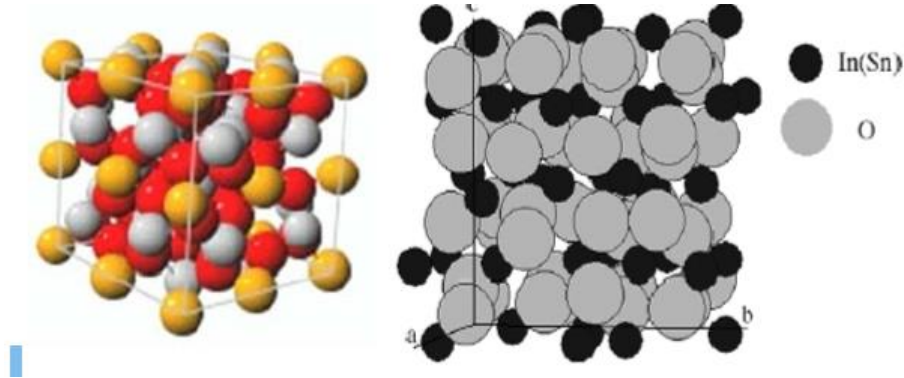
#### I.1.2.1. Propriétés structurales

L'ITO possède une structure très proche de celle de l'oxyde d'indium,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , avec l'existence des lacunes d'oxygène. Suivant les conditions d'élaboration, l'ITO peut se présenter sous deux formes la première est cubique et la deuxième est hexagonal :

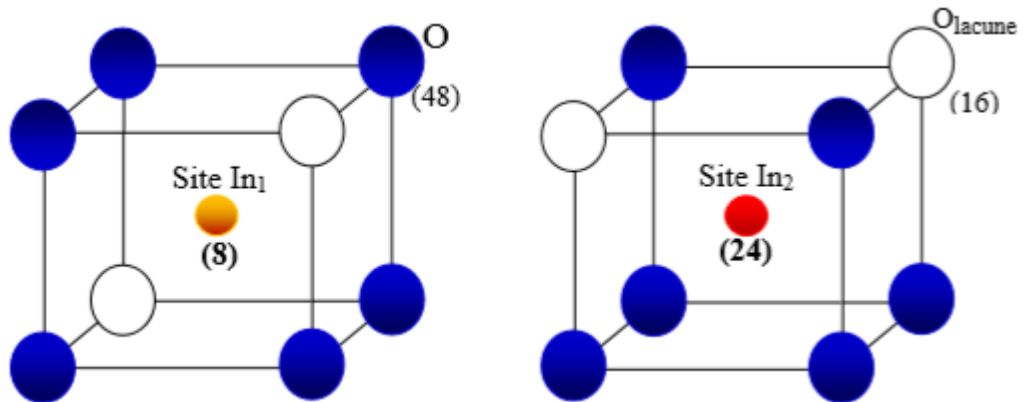
#### a) Structure cubique :

- L'ITO cristallise généralement en une structure d'oxyde de terre rare ou d'oxyde double. La pile ITO se compose de 16 piles à l'oxyde d'indium «  $\text{In}_2\text{O}_3$  ». La batterie contient 80 nœuds dans la batterie ( $\text{In}_{32}\text{O}_{48}$ ), comme illustré à (La Figure I.1). Au cours du processus d'oxydation, les atomes d'oxygène se retrouvent dans le secondaire Aux coins du cube. La partie supérieure est occupée par des atomes indiens et il y a 16 vides d'oxygène qui déforment le cube. Les atomes indiens occupent deux positions inégales, comme le montre la Figure I.2.
- **Le site  $\text{In}_1$**  : les atomes d'indium entourés par un octaèdre des atomes d'oxygène, leur coordination est  $2,18\text{\AA}$ ,
- **Le site  $\text{In}_2$**  : où les atomes d'indium sont situés au centre d'un octaèdre moins symétrie que le premier car l'absence de deux atomes d'oxygène de la face du cube, c'est-à-dire, les lacunes d'oxygène

Le site **In<sub>2</sub>** est occupé par la plupart des atomes d'indium (24 atomes) et les restes (1/4) sont situés dans la position **In<sub>1</sub>**. Le paramètre de maille est **10,118 Å**, la densité volumique est égale à **7,12 gcm<sup>-3</sup>** et de groupe d'espace **Ia<sub>3</sub>**.



**Figure I.1:** Maille élémentaire de Bixbyite d' $\text{In}_2\text{O}_3$ . [05]



**Figure I.2:** Représentation schématique des sites In<sub>1</sub> et In<sub>2</sub> dans la structure bixbyite de l'oxyde d'indium dopé à l'étain. [05]

Dans le cas du dopage, les atomes d'étain sont remplacés dans les positions des atomes indiens, 1/4 des atomes dopants sont en position In<sub>1</sub> et les 3/4 restants sont remplacés en position In<sub>2</sub>. Cependant, si la quantité de dopage est élevée, les atomes d'étain peuvent occuper des positions interstitielles dans la grille ITO et déformer la grille cubique, résultant en une apparence hexagonale.

### b) Structure hexagonale :

ITO a une autre structure cristalline hexagonale. Cette structure est obtenue dans des conditions particulières de pression et de température (par exemple 65 k Bar à 103 ° C) ou de dopants forts. Dans

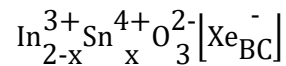
cette structure, la cellule élémentaire contient six cellules élémentaires d'oxyde d'indium  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Dans ce cas, les paramètres du réseau sont égaux à **5,49 Å** et **14,52 Å**, la densité volumique est de **7,30 gcm<sup>-3</sup>** et le groupe d'espèces est **R<sub>3</sub>C**. [05]

### I.1.2.2. Propriétés électriques :

L'ITO est généralement un semi-conducteur dégénéré de type n. Le niveau d'énergie fermé est inférieur à la bande de conduction, et le dopage de l'étain avec de l'oxyde indien augmentera le niveau d'énergie dans la bande d'énergie conditionnelle, de sorte que le comportement de l'ITO est presque métallique.

L'ITO se caractérise par une faible résistance, qui peut atteindre  $10^{-4} \Omega\text{cm}$ . La conductivité élevée de l'ITO est causée par la formation de lacunes d'oxygène.

En fait, la structure non stœchiométrique est générée à partir de l'existence d'électrons libres, qui sont des porteurs constants de conductivité. La deuxième raison de la conductivité est liée aux atomes d'étain, qui jouent un rôle important dans l'augmentation de la concentration des porteurs de charge. D'après, dans le réseau de l'oxyde d'indium  $\text{In}_2\text{O}_3$ , la substitution de l'atome d'étain  $\text{Sn}^{4+}$  à la position de l'ion indium  $\text{In}^{3+}$  générera des électrons libres dans la bande de conduction :



X représente la concentration des porteurs libres qui produise  $x\text{e}^-_{\text{BC}}$ .

La concentration des porteurs de charge maximale est d'ordre de  $10^{21} \text{cm}^{-3}$ . La mobilité de Hall, généralement varié entre 2 et  $50 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . [05]

### I.1.2.3. Propriétés optiques

L'ITO est un semi-conducteur à large gap (4.75.2 eV) et présente une forte transmission (>85%) dans le spectre visible et infra rouge. En fait la transmission est l'importante dans la gamme  $0,2 < l < 8 \text{ mm}$ . La forte décroissance pour  $l < 0,4 \text{ mm}$  est liée à l'absorption dans le gap du semi-conducteur. Un accroissement du dopage en Sn cause une augmentation de la réflectance et parallèlement une diminution de la transmission dans l'infrarouge. Par ailleurs au-delà de  $10^{18}$  porteurs / $\text{cm}^3$ , le gap augment. C'est l'effet Burstein Moss. [06]

**❖ Structure électronique :**

Rappelons que la structure de la bande électronique d'oxygène et d'indium est :

O: 1S 2S 2P

In: 1S 2S 2P 3S 3P 3d 4S 4P 4d 5S 5P

Les états 2P de l'oxygène forment la bande de valence et les états S d'indium constituent la zone de conduction du semi-conducteur de l' $\text{In}_2\text{O}_3$ .

**I.1.3. Applications de l'ITO**

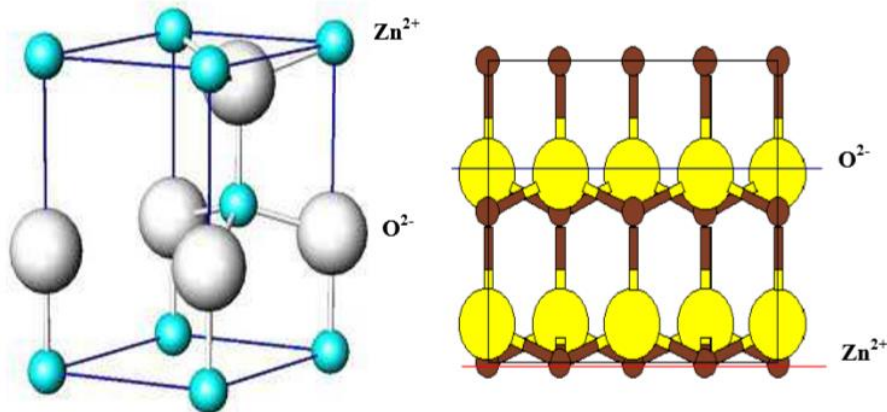
- Les cellules photovoltaïques organiques (OPV).
- Les transistors TFT (Thin Film Transistor) et les transistors organiques (OTFT),
- Les diodes électroluminescentes LED "Light Emitting Diode" et les diodes électroluminescentes organiques "OLED".
- Protection contre les champs électromagnétiques (blindage contre les interférences électromagnétiques) dans les écrans contre les radiations électromagnétiques mais transparents à la lumière visible.
- Les vitrages électrochromes (miroir et fenêtres électrochromiques).
- Les réflecteurs de Bragg pour laser VCSEL.
- Les détecteurs de gaz en raison de sa stabilité.
- Les systèmes biologiques ils sont utilisés aussi comme un revêtement de barrière entre deux couches pour empêcher la diffusion des atomes [05] [07]

**I.2 Généralités sur l'oxyde de zinc****I.2. Introduction**

L'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) est un matériau aux nombreuses propriétés et a longtemps été utilisé à de nombreuses fins, de la peinture aux toitures, des capteurs piézoélectriques aux cosmétiques. Le  $\text{ZnO}$  est un semi-conducteur à large bande qui émet des ultraviolets (UV) d'environ 374 nm à température ambiante. Ces dernières années, le nouvel intérêt manifesté par l'industrie des semi-conducteurs pour le  $\text{ZnO}$  s'explique par son faible coût, sa non-toxicité, l'importance des grands écarts et l'énergie de liaison excitée, ce qui en fait un bon candidat. De nombreuses applications UV optoélectroniques (diodes UV, lasers ...). [01]

### I.2.1. Propriétés structurales de l'oxyde de zinc

Le ZnO apparaît sous trois formes cristallographiques : cubique (Rocksalt), cristal mixte et cristal hexagonal (wurtzite). La plus stable thermodynamiquement est la structure hexagonale compacte (zincite), avec une structure de type Würtzite, appartenant à la catégorie 6 mm. La structure se compose de couches alternées d'atomes de zinc et de couches d'oxygène. C'est un matériau avec une structure anisotrope, et son axe préféré pour la croissance cristalline est l'axe c. Cette structure est représentée par un empilement d'atomes de type -Zn-O-Zn-O disposés selon un système hexagonal (La figure I.3). L'unité de base a deux côtés  $a = b$ , et l'angle entre eux est de  $120^\circ$ . L'axe c est perpendiculaire au plan formé par les axes a et b. Les coordonnées du premier atome de l'atome de base sont  $(0 ; 0 ; 0)$  et les coordonnées du deuxième atome sont  $(2/3 ; 1/3 ; 1/2)$ . Cela signifie que, selon l'axe c, les atomes s'empilent "tous les  $\frac{1}{2} c$ ". La structure Würtzite contient deux atomes de zinc par maille.



**Figure I.3:** Structure hexagonale compacte de type Würtzite et alternance ZnOZnOZnOZnO. [01]

L'anisotropie structurale (structure non centro-symétrique) de cette forme cristalline a une anisotropie optique et des propriétés piézoélectriques. Le long de l'axe c, les cristaux de ZnO ont deux plans polaires différents, qui sont considérés comme le plan de l'oxygène (001) et le plan composé des atomes de zinc (00-1). Ces deux plans sont bien connus en chimie et en structure en. Dans une structure sans défaut, les paramètres de réseau sont les suivants :  $a = 3,25 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,20 \text{ \AA}$  et  $c / a = 1,6$ . De plus, les atomes de zinc et d'oxygène ne représentent que 40% du volume du cristal, avec un rayon de  $0,95 \text{ \AA}$ . Par conséquent, d'autres éléments peuvent être logés dans ces positions libres, par exemple, des ions  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{In}^{3+}$  peuvent être dopés. [01]

<b>Réseau</b>		Hexagonal Wurtzite
<b>Paramètres de maille</b>		a = 3,2499 Å c = 5,2060 Å
<b>Distance entre <math>O^{2-}</math> et <math>Zn^{2+}</math>, (les plus proches voisins)</b>		Suivant l'axe c d = 1,96 Å Pour les trois autres d = 1,98 Å
<b>Rayon ionique pour une coordination tétraédrique</b>	<b>Liaison covalente</b>	Zn neutre = 1,31 Å O neutre = 0,66 Å
	<b>Liaison ionique</b>	$Zn^{2+}$ = 0,06 Å $O^{2-}$ = 1,38 Å
<b>Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique</b>		$Zn^{2+}$ = 0,74 Å $O^{2-}$ = 1,24 Å

**Tableau I.1:** Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO. [08]

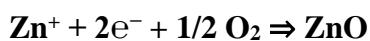
### I.2.2. Propriétés électriques de l'oxyde de zinc

Généralement, ZnO est un semi-conducteur de type n, et la conductivité élevée de la couche d'oxyde pur est attribuée à la forte concentration de porteurs (électrons), car la mobilité dans ces couches est bien inférieure à celle du matériau correspondant. La concentration élevée d'électrons est due à des écarts de stœchiométrie (ou à des défauts structurels) [09].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau directement cassant. Il y a une anomalie dans la littérature concernant l'énergie gap. Srikant et Clarke ont déclaré que l'écart énergétique ZnO à température ambiante est de 3,3 eV, et la bande de valence de la transition du niveau de don à 3,15 eV explique le fait qu'ils sont souvent rapportés des valeurs plus petites (généralement 3,2 eV). Par conséquent, l'écart de ZnO à température ambiante peut être réglé entre 3,2 et 3,3 eV.

La conductivité élevée ( $> 5000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison. Les mobilités rapportés des électrons dans les couches minces ZnO sont typiquement de l'ordre  $\sim 20$  à  $30 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  ; par contre la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est  $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ .

Les écarts de stœchiométrie peuvent être dus à des lacunes anioniques excessives ou à des cations interstitiels. Dans la plupart des cas, la nature exacte des défauts structurels reste incertaine. Réaction de formation stœchiométrique de ZnO :

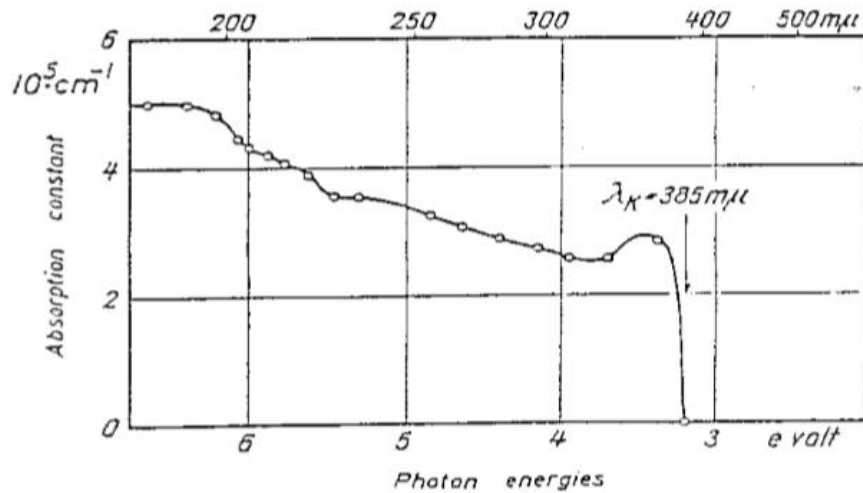


T. Aoki et coll. ont obtenu une conductivité de type p, ce qui était impossible avant. [02]

### I.2.3. Propriétés Optiques de l'oxyde de zinc :

Régions visible et infrarouge proches du spectre solaire est le résultat de son grand espacement ( $E_g = 3,3$  eV), qui est la limite de base d'absorption du ZnO dans la lumière ultraviolette. La forme du spectre d'absorption interne n'est visible que sur le film en raison de son fort coefficient d'absorption. Nous avons observé une forte augmentation du coefficient d'absorption aux environs de  $\lambda = 385$  nm ( $E_g=3.3$ ) voit sur (La figure I.4)ci-dessous [02] :

La transparence optique du ZnO dans les



**Figure I.4:** Le spectre d'absorption à la température ambiante, après recuit. [02]

### I.2.4. Structure électronique de l'oxyde de zinc :

L'oxyde de zinc du type wurtzite est un semi-conducteur, qui se caractérise par un grand écart d'énergie entre la bande de valence (résidente) et la bande de conduction (vide). La structure du groupe ZnO est discutée dans de nombreuses publications. Le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction est possible et la conductivité est garantie. En fonction de la pureté du matériau, la différence d'énergie variera et est généralement considérée comme étant de 3,3 eV. De plus, depuis 1950, le semi-conducteur à l'oxyde de zinc est connu pour les travaux de Wagner. Comme les autres semi-conducteurs de type II.VI, la largeur de l'intervalle et la structure électronique habituelle dépendent de la taille du domaine monocristallin du matériau.

Lorsque la taille d'un domaine monocristallin est réduite à une taille nanométrique, la théorie prédit d'abord un agrandissement de la largeur de l'espace, puis des niveaux d'énergie discrets semblent libérer une dénaturation. Par conséquent, en termes de molécules, les niveaux d'énergie des cristaux

individuels sont représentatifs en termes d'orbitales occupées et vides, et nous pouvons faire la distinction entre les niveaux d'énergie des **HOMO** et de la **LUMO**.

(La figure I.5) Ce phénomène a été pleinement expliqué dans la littérature en termes de confinement quantique. [02]

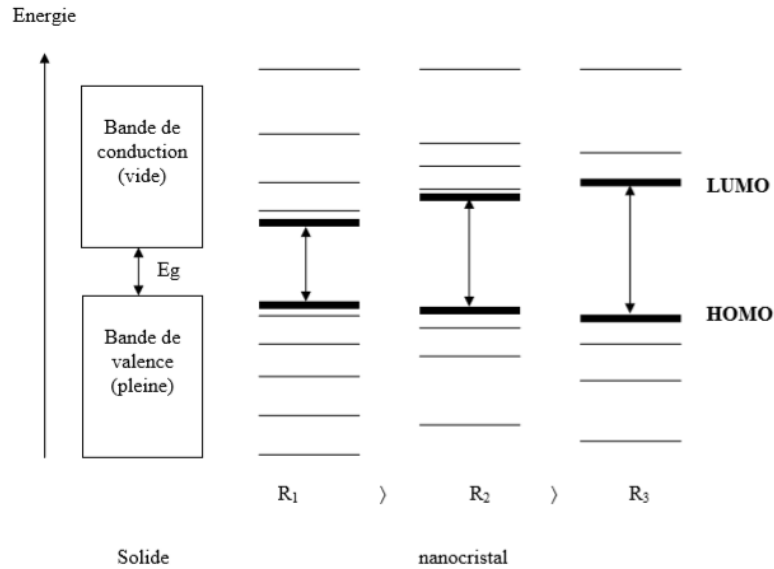
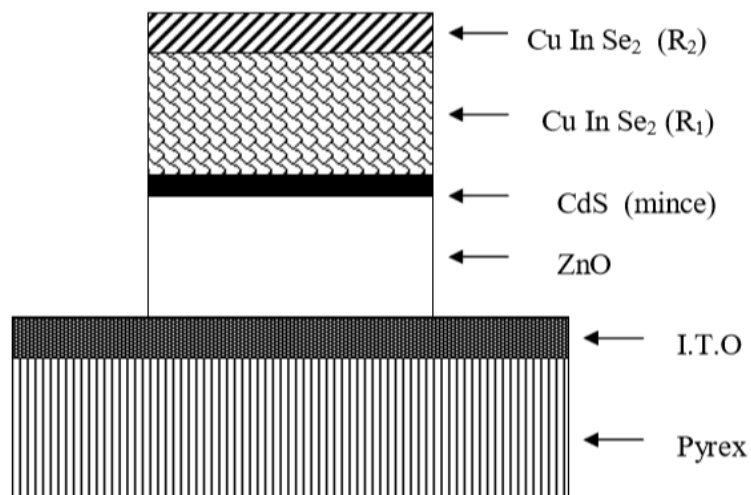


Figure I.5: De l'état massif aux nanocristaux. [02]

### I.3 Les applications de ZnO en couche mince

#### I.3.1. Application aux photopiles solaires

Ces dernières années, des progrès significatifs ont été réalisés dans le domaine des cellules solaires à couches minces à base de ZnO. (La figure I.6) montre la structure de base de cette unité :



**Figure I.6:** Coupe de la cellule CuInSe<sub>2</sub> (R2/R1) /CdS(mince)/ZnO/I.T. O/Pyrex. [02]

Cette cellule solaire est composée d'un empilement des couches déposées suivant l'ordre suivant : Une électrode transparente et conductrice d'I.T. O (oxyde d'indium dopé étain) est déposée sur une lame de pyrex qui est utilisée comme contact arrière. Ensuite une couche d'oxyde de zinc " ZnO " non dopée ou dopée à l'Al ou à l'In est déposée sur la couche d'I.T.O. Pour former la jonction, on dépose le CuInSe<sub>2</sub> en deux étapes :

- Une première couche R1 de grande résistivité ( $\rho = 10 \text{ K}\Omega \text{ cm}$  ;  $e = 1 \text{ à } 1.5 \text{ }\mu\text{m}$ ) formant l'hétérojonction avec le CdS mince.
- Une deuxième couche de faible résistivité ( $\rho = 10^{-1} \text{ }\Omega \text{ cm}$  ;  $e = 0.8 \text{ à } 1 \text{ }\mu\text{m}$ ) permettant la prise de contact et jouant le rôle de miroir pour les porteurs minoritaires. [09]

Par rapport à la photopile type CdS/CuInSe<sub>2,1</sub> l'introduction de ZnO permet un élargissement de la fenêtre. Ceci va permettre un accroissement du courant de court-circuit.

L'augmentation du photocourant provient du fait que :

ZnO transmet les photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 520nm et 380 nm jusqu'au CuInSe<sub>2</sub> alors que normalement ils sont absorbés dans le CdS épais. ZnO réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible.

Plusieurs facteurs limitent le photocourant et notamment :

Les réflexions optiques l'absorption optique non désirée dans la couche frontale

L'absorption optique incomplète dans la couche absorbante la collecte incomplète des porteurs minoritaires .

Pour y remédier, il faudrait :

Améliorer la structure et la conductivité de la couche frontale transparente de ZnO, afin de réduire les pertes par réflexions et par absorption plasma.

Réduire l'épaisseur de la couche absorbante de CuInSe<sub>2</sub> utiliser un réflecteur arrière ce qui susciterait l'absorption des photons dans la région active du composant. Améliorer la durée de vie des porteurs minoritaires et/ou utiliser des miroirs (par exemple : BSF : champ de surface arrière) pour les porteurs minoritaires, ce qui devrait augmenter la réponse vers les grandes longueurs d'ondes. [02]

### I.3.2. Applications optoélectroniques dans les régions visibles et UV

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tel que le ZnO en optoélectroniques.

Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets UV et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire en émetteur solide à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autres part, le développement de laser bleus et UV permet de réduire le diamètre de focalisation du faisceau émis, et donc, la mise au point de tête de lecteurs capables de lire des données stockées en grande densité. L'énorme potentiel pour l'usage de ZnO dans les applications optoélectroniques peut être expliqué dans le tableau I.2. [10]

matériau	Structure cristalline	paramètres de la maille		Energie de gap (eV)	Energie de cohésion (eV)	Energie de fusion (eV)	Energie d'excitons (eV)
		A (Å)	C (Å)				
ZnO	Wurtzite	3.25	5.207	3.37	1.89	2248	60
ZnS	Wurtzite	3.82	6.261	3.8	1.59	2103	30
ZnSe	Zinc blende	5.66		2.7	1.29	1793	20
GaAs	Zinc blende	5.65		1.43	-	-	4.2
GaN	Wurtzite	3.19	5.185	3.39	2.24	1973	21
6H-SiC	Wurtzite	3.18	15.117	2.86	3.17	>2100	-

**Tableau I.2:** La comparaison des principales propriétés des composés Semi-conducteurs. [10]

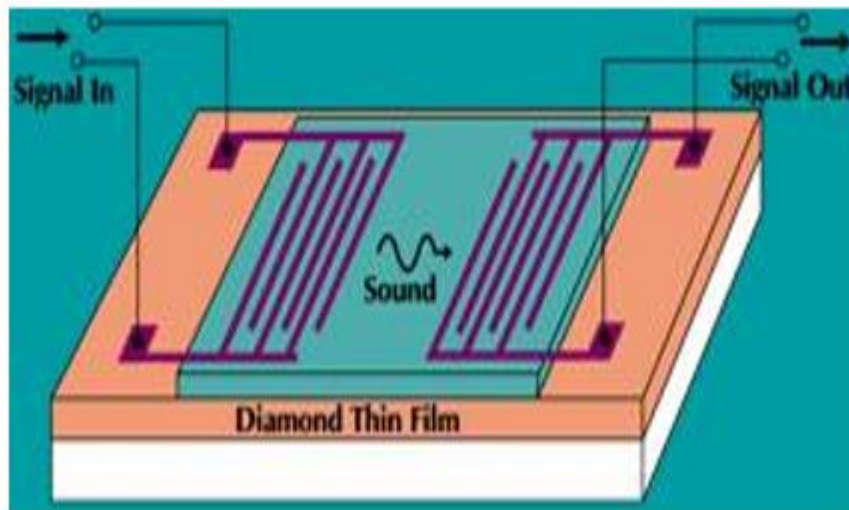
### I.3.3. Optoélectronique dans les hétérostructures à base de ZnO

Le formidable essor des filières industrielles assises sur le développement de la microélectronique et de l'optoélectronique repose sur une seule propriété de l'électron : sa charge électrique. L'autre caractéristique de l'électron, son spin, est utilisée pour le stockage d'information par des matériaux magnétiques, mais elle a été jusqu'à présent complètement ignorée dans les semi-conducteurs. Un important effort de recherche se développe actuellement afin d'utiliser simultanément la charge et le spin de l'électron. L'espoir est de réaliser l'intégration simultanée des capacités de stockage et de traitement de l'information, mais aussi d'exploiter, à terme, la nature quantique de l'état de spin pour l'intégration ultime conduisant à l'ordinateur quantique. Les matériaux semi-conducteurs magnétiques sont particulièrement bien adaptés pour cette application.

Les prédictions théoriques les plus récentes montrent que des alliages semi magnétiques à base de ZnO pourraient être ferromagnétiques avec  $T_C > 300K$ . Ce résultat, s'il était observé expérimentalement, ouvrirait ainsi la voie extrêmement prometteuse de l'injection de courants de spins polarisés dans des hétérostructures semi-conductrices non magnétiques.

### I.3.4. Applications piézoélectriques

Les matériaux piézoélectriques sont des composés particulièrement intéressants en électronique, notamment dans les filtres à ondes acoustiques de surface SAW (Surface Acoustic Wave). Des filtres ont été développés avec des matériaux conventionnels. Le schéma de principe d'un tel filtre est présenté sur (La figure I.7). Le signal électrique d'entrée génère une déformation qui devient une onde progressive dans un matériau piézoélectrique recouvert avec des électrodes interdigitées et lithographiées en surface. Cette onde de déformation se propage à la vitesse du son vers l'extrémité opposée et engendre, par effet piézoélectrique inverse, une tension qui est la réplique de la tension d'entrée. L'effet filtre apparaît dans le fait que seuls sont propagés les signaux ayant une fréquence dans une bande de fréquence. Elle est centrée sur une fréquence moyenne  $F = V / \lambda$  où  $V$  représente la vitesse du son dans le matériau piézoélectrique et  $\lambda$  la distance interdigité de l'entrée. Avec les matériaux conventionnels tels que le quartz, le niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ) ou l'oxyde de zinc, la vitesse du son varie de 2500 à 4500 m/s. La fréquence centrale  $F$  du filtre est de l'ordre de 2,5 GHz. Pour aller au-delà, les chercheurs ont imaginé de générer l'onde acoustique de déformation dans un matériau piézoélectrique et la faire propager dans le diamant qui présente une vitesse de propagation du son deux à trois fois plus élevée que dans les matériaux piézoélectriques conventionnels, en utilisant du ZnO ou du  $\text{LiNbO}_3$  sur du diamant CVD, la vitesse du son équivalente est de l'ordre de 10000 m/s. L'énergie transmise dépend fortement du couplage à l'interface entre les deux couches actives. La dimension d'un tel filtre est de l'ordre de quelques centaines de microns. [11]



**Figure I.7:** Filtre à ondes acoustiques de surface utilisant un film piézoélectrique ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{LiNb}_3$ ) sur film de diamant DVD polycristallin déposé sur un substrat de silicium. [11]

## I.4 Généralités sur le bismuth

Le bismuth est un élément chimique du groupe V (semi-métal), qui peut avoir deux valences différentes (+ III ou + V). En général, le bismuth à l'état d'oxydation + III est le plus stable. C'est un métal blanc légèrement rosé de numéro atomique **83** avec la masse atomique est de **208,98 g / mol**. Il est obtenu à partir de son minerai (bismute), Il est considéré comme le minéral le plus magnétique. Il est considéré comme le métal lourd le moins toxique, ses effets sont les plus rapides et il ne réagit pas avec l'oxygène ou l'eau. Cet ingrédient est connu pour ses bonnes propriétés transport et électricité thermique en raison de sa surface hautement isotrope. Ces propriétés deviennent encore plus importantes lorsque cet élément est produit sous forme de nanofils. Les alliages à base de bismuth comme le bismuth tellure ont des propriétés plus intéressantes. L'élément bismuth peut former plusieurs complexes de nitrate, dont le nitrate de bismuth  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , ou le nitrate de bismuth trinitrate et le nitrate de bismuth pentahydraté  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Il est considéré comme le deuxième plus mauvais métal conducteur de la chaleur après le mercure. Le tableau (I.3) résume certaines des propriétés physiques et chimiques liées au bismuth. [03]

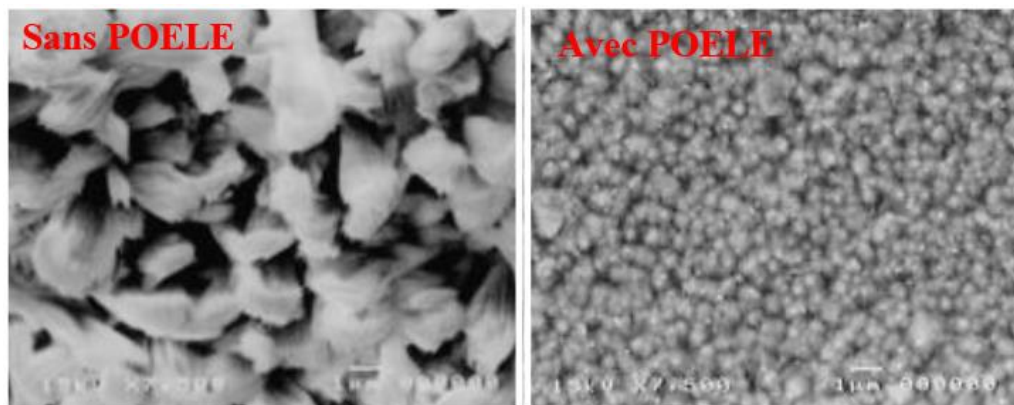
Nom, Symbole	Bismuth, Bi
Numéro atomique	83
Masse atomique	208.98 g/mole
Couleur	Blanc légèrement rosé
Température de fusion	271.4 °C
Energie de fusion	51816 J/Kg
Energie de vaporisation	151 KJ/mole
Configuration électronique	$[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
Système cristallin	Rhomboédrique et monoclinique
Etat magnétique	Diamagnétique
Densité à 20°C	9747 g dm <sup>-3</sup>
Résistivité électrique a 20°C	106.8 μΩ.cm
Electronégativité de pauling	1.9
Rayon atomique	0.152 nm

**Tableau I.3:** Propriétés physicochimiques de bismuth. [03]

### I.4.1. Les alliages de bismuth

Les alliages précipités électriquement ont souvent des propriétés différentes voire supérieures à celles des métaux dont ils sont issus : dureté, résistance supérieure à la corrosion ou à la corrosion, propriétés magnétiques. Par conséquent, le bismuth est un excellent ajout. A cet effet, plusieurs ouvrages mentionné dans la littérature traite du développement et de la caractérisation des alliages à base de bismuth. Parmi ces alliages, on peut citer par exemple le  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  avec ses différents dérivés dopés, et les alliages de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et  $\text{MnBi}$ , etc. Il est basé sur le développement d'un alliage Sn-Bi avec une formule massique de 97% Sn et 3% Bi à partir d'un bain de nitrate. Différents dépôts ont été réalisés sur un substrat en platine. Ce composé est très intéressant d'un point de vue industriel car il a un point de fusion assez bas, qui est de  $218^\circ\text{C}$ . Cette valeur correspond aux exigences de température industrielle des soldats sans plomb. De plus, cet alliage est moins cher que le Sn-Pb. Le principal inconvénient de cet alliage réside dans le fait qu'il est difficile de le synthétiser électriquement, les potentiels standards des deux éléments en question étant totalement différents. Pour rendre possible le codage Sn et Bi, la supplémentation en POELE (polyoxyéthylènelaurylether) s'est avérée essentielle.

L'analyse MEB réalisée sur les dépôts réalisés en présence de POELE a montré un rôle rétrospectif de cet additif. En effet, les sédiments obtenus ont révélé un état de surface très lisse et uniforme pratiquement sur tout le substrat, comme le montre la figure I.8 ci-dessous. [03]



**Figure I.8:** Image MEB de Sn-Bi sans POELE et de Sn-Bi en présence de POELE. [03]

**Conclusion :**

Le ZnO et Bi en films minces sera le matériau du 21ème siècle, car ils représentent, grâce à ses propriétés uniques, le matériau ultime. Ces propriétés optiques et électriques font de lui un sérieux candidat pour plusieurs applications spécialement les structures optoélectronique et transducteurs.

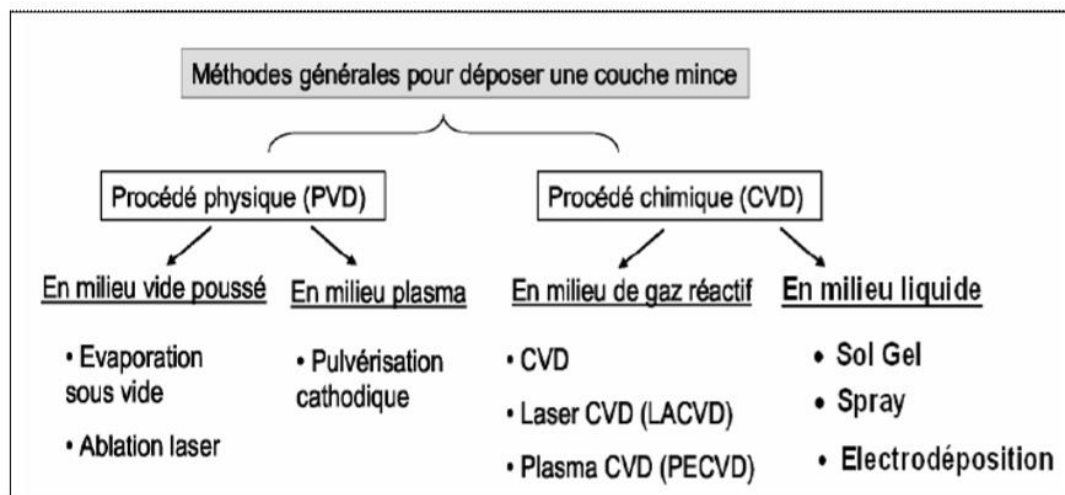
## **Chapitre II**

# **Les méthodes des dépôts et caractérisations**

## II.1 Techniques de déposition des couches minces

Il existe de nombreuses technologies pour produire des matériaux en couches minces. Depuis les années 1960, l'histoire des systèmes et des technologies de dépôt de matériaux en couches minces a considérablement évolué. La demande croissante de matériaux en couches minces dans l'industrie peut expliquer cela. Avec le développement de diverses méthodes de dépôt, les propriétés des matériaux produits en couches minces ne font qu'augmenter : isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs, et leurs applications couvrent de multiples disciplines : microélectronique, optique, mécanique, etc. Chimie biomédicale. De plus, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse de surface, un contrôle de plus en plus précis des paramètres impliqués dans les dépôts et une meilleure compréhension du processus de croissance des matériaux en couches minces sont propices au développement industriel de ces matériaux. Nous avons répertorié ci-dessous les technologies les plus connues [12] :

1. La pulvérisation cathodique (sputtering).
2. L'évaporation sous vide.
3. L'Epitaxie par Jets Moléculaires.
4. Ablation laser.
5. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD).
6. Sol gel.
7. Spray ultrasonique.



**Figure II.1:** Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces. [12]

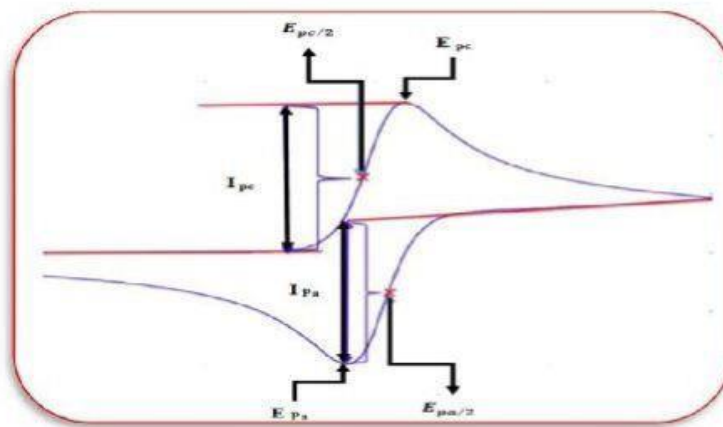
## II.2 Méthodes électrochimiques

Ce sont des techniques électrochimiques et peuvent être démontrées en soumettant le système à l'étude à toutes limitations actuelles ou possibles. Nous présenterons le contenu utilisé dans nos recherches :

### II.2.1. Voltampérométrie cyclique (VC)

CV (Cyclic Voltammetry) est une technique basée sur la mesure du courant généré par la chute ou la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Il peut identifier et mesurer quantitativement un grand nombre de composés, et peut également étudier les réactions chimiques impliquant ces composés.

La voltamétrie cyclique est une méthode alternative pour étudier la réversibilité du transfert d'électrons car les courbes d'oxyde et de réduction sont dessinées sur la même courbe de voltamétrie (voltampérogramme). La figure ci-dessous (II.2) montre l'aspect général et les principales caractéristiques de ce type de voltampérogramme. [13].



**Figure II.2:** L'allure générale de la courbe voltampérométrique. [13]

Avec

- ❖ **Ipa, Ipc** : courants de pic anodique et cathodique.
- ❖ **Epa, Epc** : potentiels de pic anodique et cathodique.
- ❖ **Epa/2, Epc/2** : potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodique.
- ❖ **ΔEpc**: différence de potentiel entre Epa et Epc

### II.2.2. La Chronopotentiometrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à appliquer ou à fixer un potentiel et à modifier le débit dans le temps. Dans le processus de formation de nouvelles phases, en particulier dans le cas de dépôts métalliques, cette méthode a une importance majeure. Ensuite, il est possible de mettre en évidence quantitativement (à travers des modèles théoriques) les phénomènes transitoires) la nucléation et la croissance cristalline ultérieure. Dans le cas d'un système de contrôle de diffusion rapide, l'expression du débit en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrel, comme illustré ci-dessous :

$i$  : densité du courant,  $n$  : nombre d'électrons échangés,

$F$  : constante de Faraday.

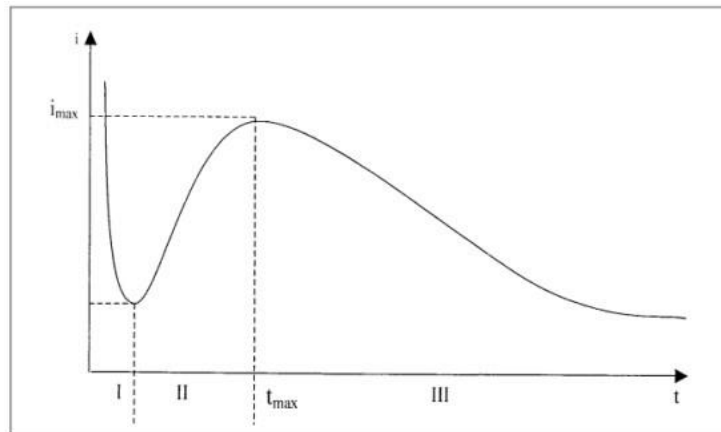
$D$  : coefficient de diffusion,  $C$  : concentration,  $t$  : temps

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

**Zone I** : Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.

**Zone II** : Correspond à la croissance des germes d l'électrode.

**Zone III** : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé [14].



**Figure II.3:** schéma théorique de la courbe courant-temps pour la Germination tridimensionnelle. [14]

## II.3 Dispositif expérimental

### II.3.1. Cellule électrochimique

La mesure du voltampérométrie est réalisée dans une cellule électrochimique constituée d'une plaque de verre double couche (figure II.4). Il y a cinq trous dans le couvercle de la batterie, dont trois permettent aux électrodes de passer à travers, à savoir : électrode de travail, Contre-électrode en platine ET électrode en platine et électrode de référence au calomel saturé (ECS)

### II.3.2. Electrodes

#### II.3.2.1. Electrode de référence (ER)

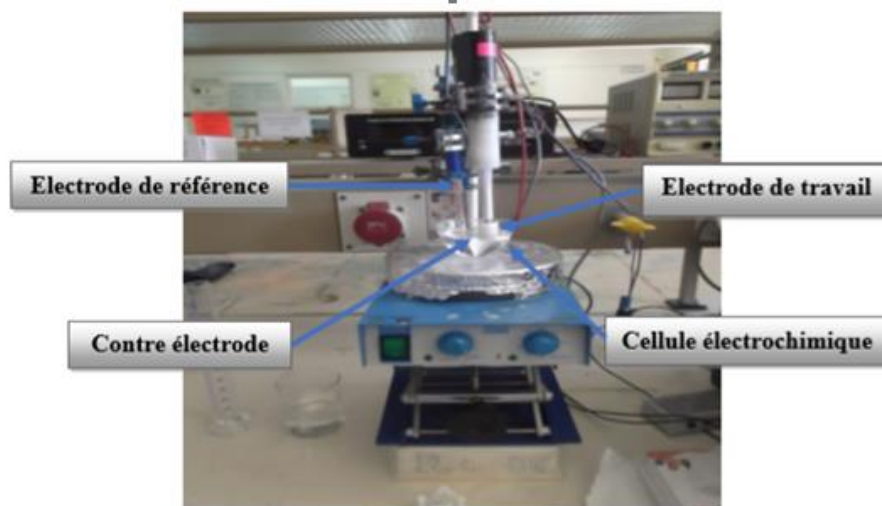
L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé KCL (ECS), qui peut mesurer le potentiel de l'électrode de travail. Par rapport à l'électrode à hydrogène commune, le potentiel standard de cette électrode à 25 ° C est de 241mv.

#### II.3.2.2. Contre électrode (CE)

Aussi appelée électrode auxiliaire. Il s'agit d'une grille rectangulaire en platine dont la fonction est de faire passer le courant dans l'ensemble des trois électrodes, de minimiser l'effet de polarisation et de placer la goutte ohmique à proximité de l'électrode de travail.

#### II.3.2.3. Electrode de travail

L'électrode de travail utilisée comme support de dépôt est une plaque de verre dont une seule face est recouverte d'ITO.



**Figure II.4:** montage de la cellule électrochimique.

### II.3.3. Montage électrochimique

Tous les tests électrochimiques sont réalisés par un générateur à deux électrodes (YD18303D) et un état d'alimentation (état électrique) (Voltalab PGZ 301) contrôlé par un micro-ordinateur équipé du logiciel Voltmaster, et il est destiné à être contrôlé. Cet état d'alimentation a un circuit électronique et est connecté à la batterie par trois électrodes. Le dispositif électrochimique utilisé pour produire le film mince et ses recherches électrochimiques sont représentés sur la figure II.5.



Figure II.5: dispositif expérimental de mesure électrochimique.

## II.4 Les méthodes des caractérisations

### II.4.1. La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis)

La spectrophotométrie est une méthode optique qui peut déterminer divers paramètres optiques, tels que l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et l'écart d'énergie. Et ainsi de suite sur la base de la détection du rayonnement émis, absorbé ou réfléchi. Un spectrophotomètre à double faisceau Perkin-Elmer Lambda UV-Vis a été utilisé pour obtenir le spectre. La source lumineuse utilisée dans ce système se compose de deux lampes : l'une d'une lampe au deutérium qui couvre la gamme ultraviolette (190-400nm), et l'autre d'une lampe au tungstène qui couvre 350 à 900nm (gamme visible). Le spectrophotomètre UV-Vis est connecté à un micro-ordinateur pour enregistrer le spectre afin que les données puissent être traitées par logiciel. Le principe de mesure du spectrophotomètre à double faisceau UV-Vis comprend deux étapes principales :

- Placez le substrat de référence dans une fente de l'appareil, tandis que l'autre fente reste vide, la fente peut laisser passer la lumière pour obtenir le spectre du substrat. Enregistrez le spectre obtenu comme spectre de base. Cette étape vise à éliminer l'influence du substrat.
- Placez l'échantillon dans la deuxième fente et le substrat de référence dans la première fente. Le

spectre enregistré ne représente que la transmission ou l'absorption du film. [13]

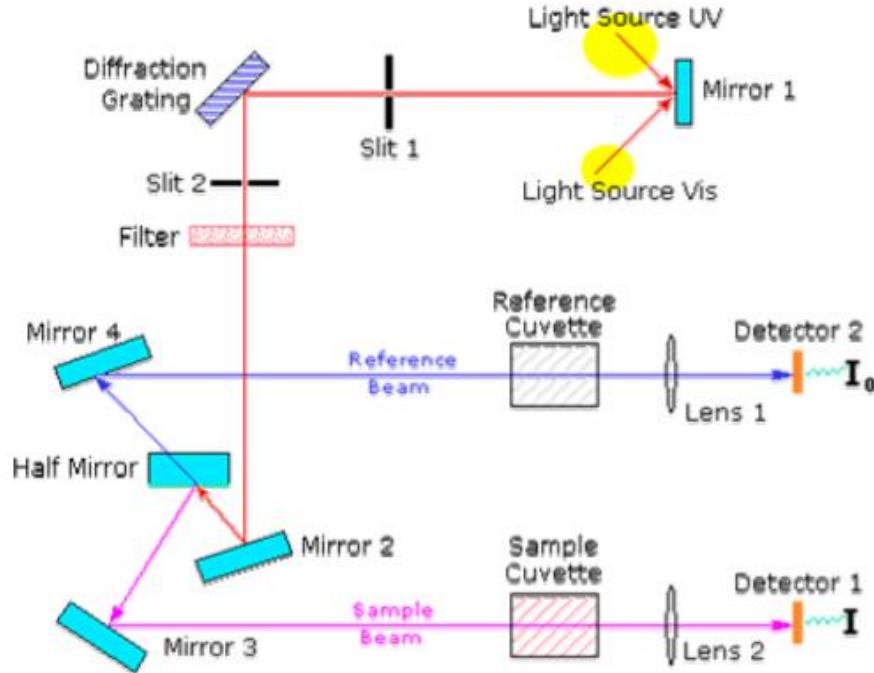


Figure II.6: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible. [13]

II.4.1.1. Le rayonnement infrarouge IR

Le rayonnement infrarouge (IR) a été découvert par Frédéric Wilhelm Hershel en 1800. Ces radiations se situent en dehors des longueurs d'onde rouges, entre le spectre visible et les ondes radio. La plage infrarouge est de 0,8  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ . Il est divisé en trois catégories, proche infrarouge (0,8 à 2,5  $\mu\text{m}$  ou 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), infrarouge moyen (2,5 à 25  $\mu\text{m}$  ou 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) et infrarouge lointain (25 à 1000  $\mu\text{m}$  ou 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ). [15]

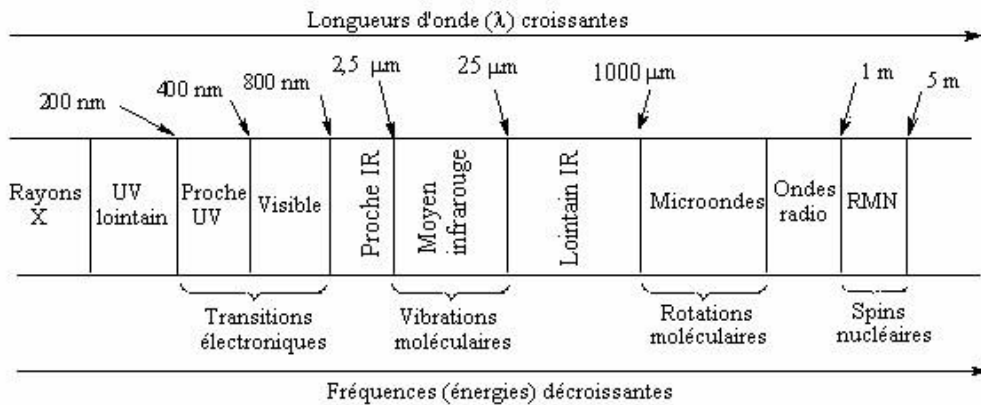


Figure II.7: Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique. [15]

Le rayonnement infrarouge peut même pénétrer dans les atmosphères brumeuses. Cette propriété est utilisée pour la photographie aérienne pour profiter de la vue pendant les jours nuageux. L'infrarouge est également utilisé pour le chauffage domestique ou industriel, ainsi que pour le séchage des vernis et peintures, du bois, du cuir, du papier et des films photographiques, et pour la déshydratation des fruits et légumes. L'orientation infrarouge des missiles est l'une des applications militaires les plus importantes. L'infrarouge peut également être utilisé pour la vision nocturne. Pendant le traitement, les rayons infrarouges activent les processus cellulaires, en particulier la cicatrisation des plaies. Déjà en 1924, on a découvert que l'énergie du rayonnement infrarouge moyen coïncidait avec l'énergie du mouvement interne des molécules. La relation entre l'absorption du rayonnement IR par une molécule et sa structure moléculaire est ensuite mise en évidence. Bien que les régions infrarouges proche et lointain aient suscité l'intérêt des gens, la spectroscopie infrarouge moyenne reste la méthode la plus appropriée pour élucider la composition moléculaire des composés. Les spectromètres infrarouges sont composés de composants principaux et les matériaux ou méthodes d'installation utilisés varient en fonction du champ IR utilisé et du type d'interaction entre la substance et le rayonnement. [15]

#### II.4.1.2. Types de spectromètres

Il existe deux principaux types d'équipements. La principale différence réside dans le système de sélection de longueur d'onde.

##### II.4.1.2.1. Spectromètres dispersifs

Les premiers spectromètres infrarouges sont de type dispersif. Ces appareils sont conçus selon le schéma de principe représenté sur la figure II.8 :

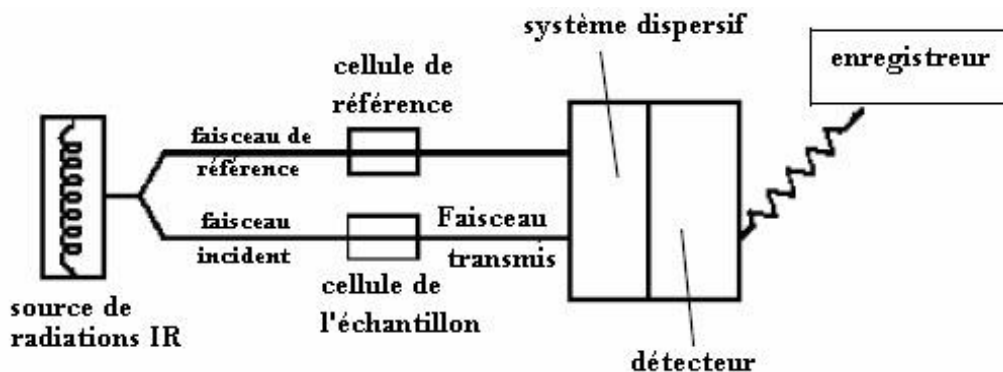


Figure II.8: Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif. [16]

- Ces instruments utilisent des prismes (qui peuvent être utilisés pour 650 cm de chlorure de sodium ou 400 cm de bromure de potassium) ou des filets, qui dispersent les éléments plus efficacement (un bloc de gel de silice sur lequel on a des lignes gravées). La fréquence est en surface). Le détecteur mesure l'énergie de chaque fréquence qui traverse l'échantillon. Le résultat est un spectre de fréquences, qui est un graphique d'intensité en fonction du nombre d'onde  $I = f(\nu)$ .

- Le détecteur utilisé précédemment est thermique (thermocouple). Les inconvénients de ces appareils sont : - la mesure est relativement lente (car l'instrument mesure chaque fréquence séparément, il faut 10 à 15 minutes pour enregistrer l'échantillon),

- Elle est relativement insensible (la détection nécessite une quantité raisonnable de produit pour effectuer une analyse de faisabilité). Actuellement, il est nécessaire de détecter des composés à 0,01% dans la matrice ou des substances 10 pp dans l'air.

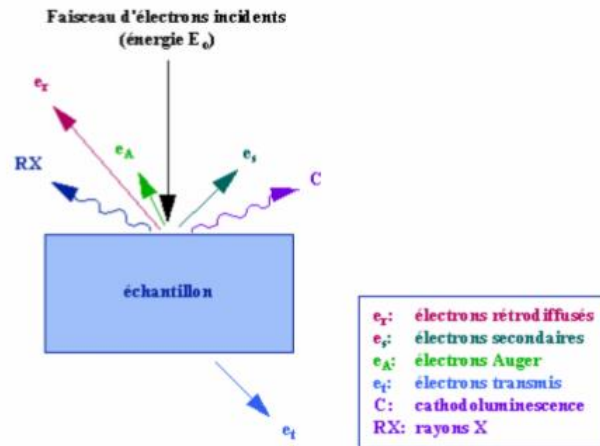
- Complexité mécanique (l'existence de certaines pièces mobiles subit des dommages mécaniques). [16]

#### II.4.1.2.2. Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR) (non dispersifs)

Le spectromètre FT-IR a été développé pour surmonter les limitations du spectromètre à diffusion. La principale difficulté à résoudre est la faible vitesse d'acquisition. Imaginez qu'un appareil qui mesure toutes les fréquences à la fois est crucial. Cet appareil est un interféromètre. [13]

#### II.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les microscopes à balayage utilisent des faisceaux d'électrons très fins pour balayer les électrons point à point sur la surface de l'échantillon. L'interaction entre le faisceau lumineux et l'objet produit différentes émissions de particules, qui sont analysées par un détecteur approprié : électrons secondaires, électrons retransmis, électrons émis, sortie de rayons X (Figure II.9) capturée en synchronisation avec le faisceau au-dessus de l'échantillon, l'intensité de chaque signal module la luminosité de l'écran du téléviseur, ce qui donne des images en noir et blanc pouvant être mélangées. [17]



**Figure II.9:** Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'éle. [17]

### II.4.3. Diffraction des rayons X

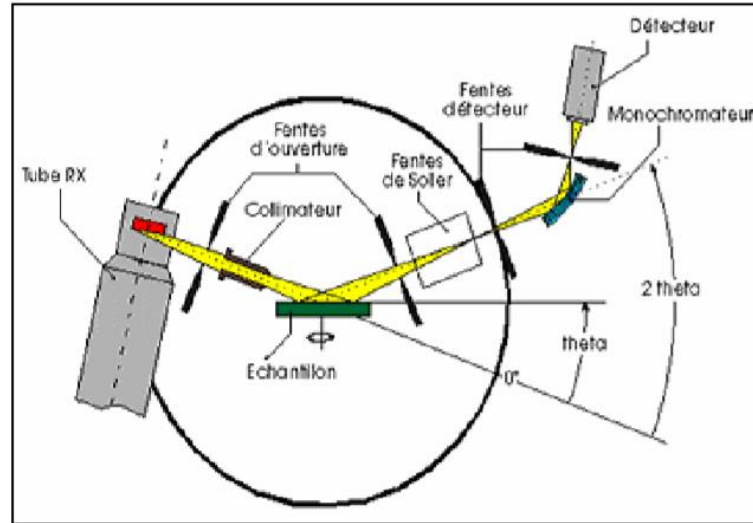
La diffraction des rayons X peut fournir des informations sur la direction de croissance du cristal dans notre couche. En fait, cette méthode n'est efficace que pour les environnements cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles, etc.) qui présentent des caractéristiques cristallines (c'est-à-dire une disposition périodique).

Nous utilisons la raie  $K\alpha$  du faisceau de cuivre incident ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) obtenu à partir du monochrome allemand. W. L. Bragg et G. Wulff ont développé simultanément la théorie de la diffraction des rayons X : c'est ce qu'on appelle la relation Wulff-Bragg. Le faisceau de rayons X incident avec la longueur d'onde  $\lambda$  ne sera réfléchi par la famille d'aéronefs (hkl) que lorsqu'il rencontre l'aéronef à un certain angle  $\theta$  appelé angle de Bragg :

$$2 d(hkl) \sin\theta_{hkl} = n \lambda.$$

Où  $d(hkl)$  est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (H, k, l),

$\theta_{hkl}$  l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans, n'est un entier qui représente l'ordre de la réflexion et, enfin,  $\lambda$  la longueur d'onde des photons X. [11]



**Figure II.10:** Principe de la diffraction des rayons X. [11]

### Conclusion :

Dans ce chapitre, nous décrivons les différentes procédures expérimentales utilisées pour développer différents gisements de ZnO et Bi et l'équipement de mesure électrochimique utilisé. Des descriptions générales des différentes méthodes de caractérisation morphologique et structurale sont également discutées.

**Chapitre III**  
**Résultats expérimentaux et**  
**discussions**

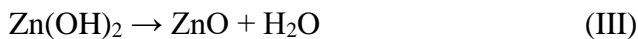
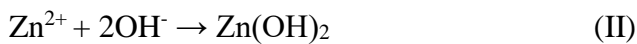
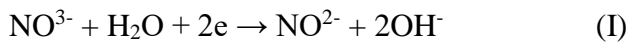


**Partie I : Etude électrochimique de ZnO et Bi**

La première partie concerne la présentation des différents résultats expérimentaux et l'étude électrochimique des deux mémoires de masters [18 ;03] respectivement pour l'oxyde de zinc et la bismite.

## **I.1 Modification d'une électrode verre-ITO par un film de ZnO et Application à la réduction de l'eau oxygénée**

Il est bien connu que le mécanisme de formation électrochimique de ZnO dans un environnement nitrate est initié par la réduction des ions nitrate, entraînant la formation d'ions hydroxyde, suivie de la précipitation de Zn (OH) 2. La conversion de Zn (OH) 2 en ZnO a lieu au stade final en raison de l'influence de la température. La séquence de dépôt de ZnO peut être résumée par les équations suivantes :

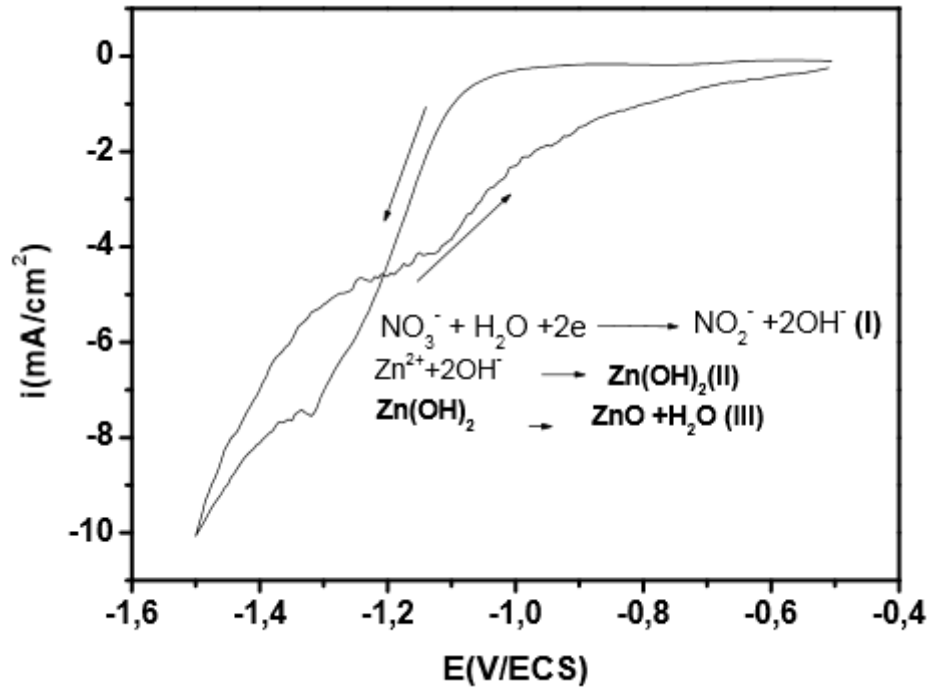


Dans cette partie, les résultats de la méthode électrochimique d'affinage d'oxyde de zinc sur verre ITO à partir d'une cuve électrolytique sont présentés. En utilisant différentes techniques électrochimiques telles que la chronomperométrie et la voltampérométrie cyclique, 5.10-3M Zn (NO3) 2.6H2O et 0.1M KNO3 ont été étudiés respectivement, puis les performances électrocatalytiques de réduction de Kr ont été étudiées. Peroxyde d'hydrogène Peroxyde d'hydrogène.

### **I.1.1 Elaboration des couches minces d'oxyde de zinc**

#### **I.1.1.1 Etude par voltampérométrie cyclique**

(Figure III-1) Le test réalisé sur le substrat en verre ITO montre qu'un courant important provient -0,9V / ECS dépasse le potentiel de -1,2V / ECS, une augmentation de la densité de courant est observée, ce qui correspond à la diminution du nitrate et à la formation de ZnO, ce qui signifie que le substrat en verre ITO est très actif. . Cela nous indique que le ZnO peut être déposé à un faible potentiel.



**Figure III.1 :** Voltammogrammes cyclique réalisée sur le substrat verre-ITO en milieu ;  
 $[Zn(NO_3)_2] = 5\text{mM}$ ,  $[KNO_3] = 0.1\text{M}$   $\text{pH}=6.8$ ,  $T=70^\circ\text{C}$ ,  $V_b=8\text{mV/s}$ . [18]

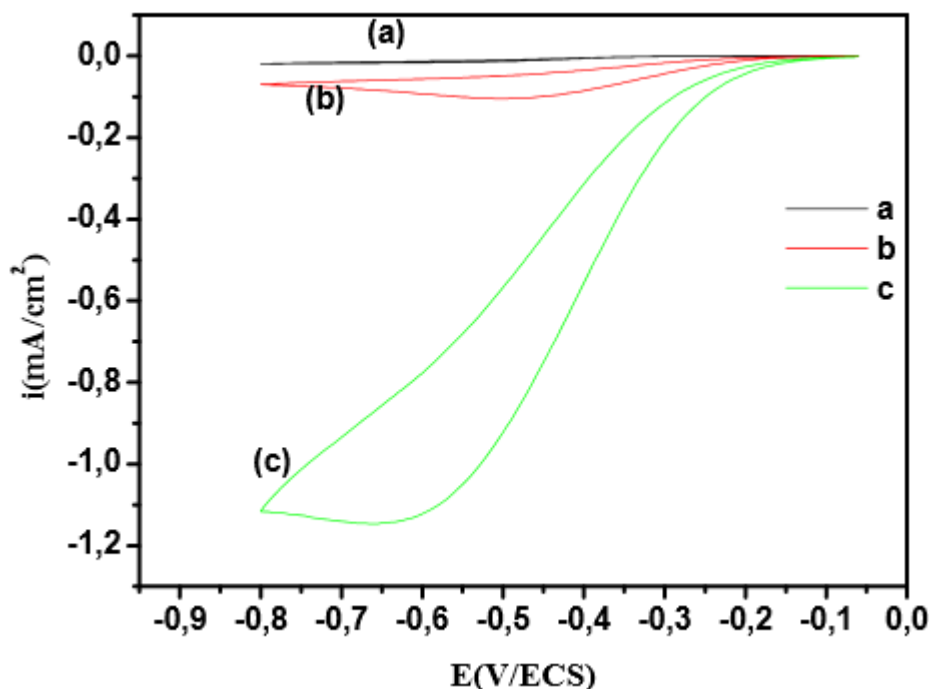
A la lumière de ces résultats, ils choisissent les potentiels suivants (-0.9, -1, -1.1, -1.2V/ECS), pour réaliser les dépôts de ZnO sur un substrat verre-ITO.

### I.1.2 Comportement électro catalytique de l'électrode verre-ITO modifiée Non modifiée par un film ZnO vis-à-vis de la réduction de l'eau oxygénée

La Figure III.2 représente les Voltampérogrammes enregistrés dans les solutions de 0.1M PBS et 5 mM  $H_2O_2$  sur une électrode non modifiée verre-ITO (Figure III.2 (a et b)) et le voltampérogramme enregistré sur l'électrode de verre-ITO modifiée par ZnO dans une solution de 5 mM ( $H_2O_2$ ).

- ❖ Il est à noter qu'en solution contenant PBS (Figure III-2(a)), seule la réaction de dégagement d'hydrogène peut être constatée. En présence de  $H_2O_2$ , l'électrode de verre-ITO modifiée par ZnO exhibe un pic de réduction de l'eau oxygénée très important aux alentours de 0.625mV/ECS avec une intensité du courant très importante (Figure III.2 (c)), ceci est le signe de l'augmentation de l'activité électrocatalytique vis-à-vis de ce composé. Comparativement à l'électrode verre-ITO non modifiée dans 5mM  $H_2O_2$  qui présente un pic de réduction moins

intense (Figure III.2 (b)), on peut conclure que la couche de ZnO favorise la réduction de l'eau oxygénée.



**Figure III.2 :** Voltampérogrammes d'une électrode de verre-ITO

dans:(a)[PBS]=0.1M,(b):[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=5mM,(c)ZnO/verre-ITO déposé à [E<sub>app</sub>=-1V, t<sub>dépot</sub>=10min, T=70°C, pH=6,8] dans([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=5mM, pH=7), saturée en N<sub>2</sub>, V<sub>b</sub>=8mV/s. [18]

### I.1.3 Optimisation des paramètres de déposition du film de ZnO pour l'application à la réduction de l'eau oxygénée

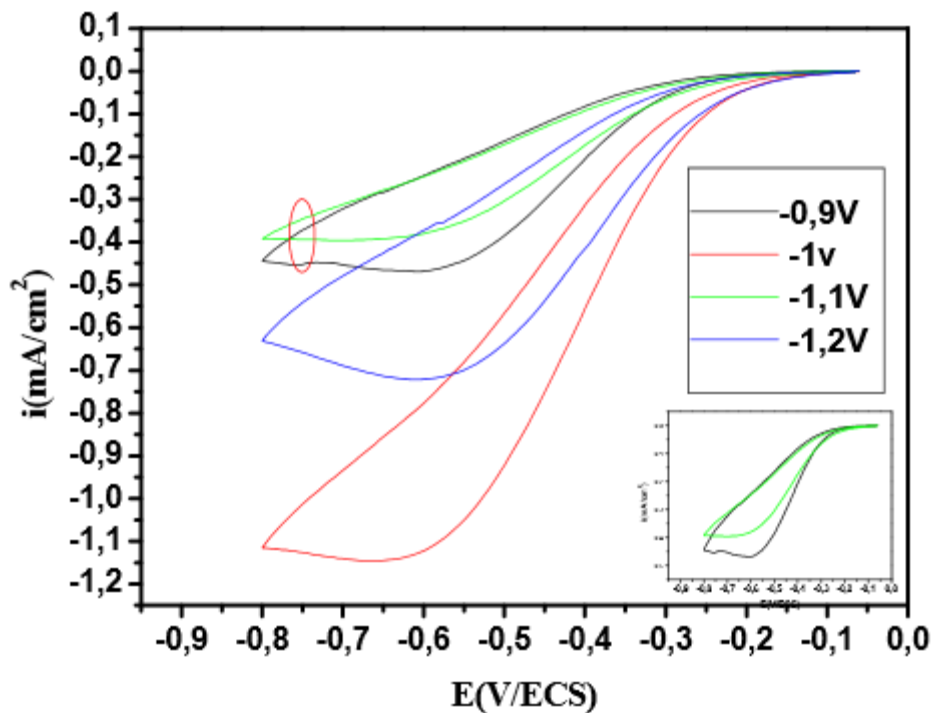
Étudié plusieurs paramètres tel que : le temps d'électrodéposition et le potentiel.

#### I.1.3.1 Influence du potentiel et du temps sur l'eau oxygénée

Résultats expérimentaux (a, b, c et d) montrent que le temps d'électrodéposition de ZnO à une grande influence sur la qualité du film ainsi que sur l'activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction de l'eau oxygénée. En effet, pour des temps allant de 5min à 20min, les courbes de réduction de l'eau oxygénée (a, b, c, d) montrent que la meilleure réponse pour chaque potentiel (-0.9, -1,-1.1,-1.2 V/ESC) est b respectivement (10minpour E=-0.9V, E=-1V) et (5min pour

$E=-1.1V$ ,  $E=-1.2V$ ) avec une intensité de courant plus importante

- ❖ Les voltampérogrammes de réduction de l'eau oxygénée sur le film ZnO/verre-ITO déposé par mode chronoampérométrie, pendant 10 min et 5 min dans une solution contenant 5mM  $Zn(NO_3)_2$ , 0.1M  $KNO_3$  et à différentes tensions imposées sont regroupés
- ❖ Nous remarquons que la meilleure densité de courant cathodique de réduction de l'eau oxygénée a été obtenue avec le film ZnO déposé à -1V/ECS
- ❖ À -0.9V la densité du courant est faible et le dépôt à ce potentiel ne recouvre pas toute la surface de l'électrode. Pour cela cette valeur de potentiel de dépôt de -1V sera maintenue pour la suite de notre travail.



**Figure III.3 :** (a) Voltampérogrammes de réduction de l'eau oxygénée saturée en  $N_2$  ( $[H_2O_2] = 5mM$ ,  $pH=7$ ) sur le film ZnO/verre-ITO déposé à [ $t_{dépôt}=10min$ ,  $pH=6.8$ ,  $T=70°C$ ] et à différents Potentiels imposés [ $E_{app}=-0.9,-1,-1.1,-1.2$ ],  $V_b=8mV/s$ . [18]

#### I.1.4 Influence de la concentration de l'eau oxygénée sur l'activité électro catalytique de l'électrode verre-ITO modifié par un film de ZnO

Lors de l'étude de l'effet de la concentration de l'eau oxygénée sur les réponses voltampérométrique du film ZnO. Les résultats obtenus montrent que le courant des pics de réduction de l'eau oxygénée est proportionnel à sa concentration sur l'intervalle de [0.0625mM à 5mM].

### I.1.5. Détection chronoampérométrique de l'eau oxygénée

Afin d'obtenir plus d'informations sur le processus électrocatalytique, la méthode chronoperométrie est employée, l'évolution du courant en fonction du temps, à une tension imposée de -625mV (correspondant au potentiel de réduction de l'eau oxygénée sur l'électrode de verre-ITO) à différentes concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pour une réaction électrochimique dont la cinétique est sous contrôle diffusionnel, l'expression du courant en fonction du temps est décrite par la relation de Cottrell. Pour ce système, le courant correspondant à la réaction électrochimique « sous un contrôle diffusionnel pur » est décrit par la loi de Cottrell

$$i(t) = nF CD^{1/2} \pi^{-1/2} t^{-1/2}$$

$i(t)$  : densité de courant (A/cm<sup>2</sup>)

$D$  : coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>/s)  $F$  : constante de Faraday (C)  $t$  : temps

$C$  : concentration (mol /cm<sup>3</sup>)

A partir de cette équation, pour une concentration (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 5mM et à partir de la pente de la droite  $i = f(t^{-1/2})$ , la valeur du coefficient de diffusion  $D$  est de l'ordre :  $0,38 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

Réaction de réduction de l'eau oxygénée :  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

### I.1.6 Effet de la vitesse de balayage sur l'activité électro catalytique

L'effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytique du film de ZnO vis-à-vis de la réduction de l'eau oxygénée a été étudié. Les Voltampérogrammes ont été enregistrés à différentes vitesses de balayage comprises entre 1 et 200 mV/s.

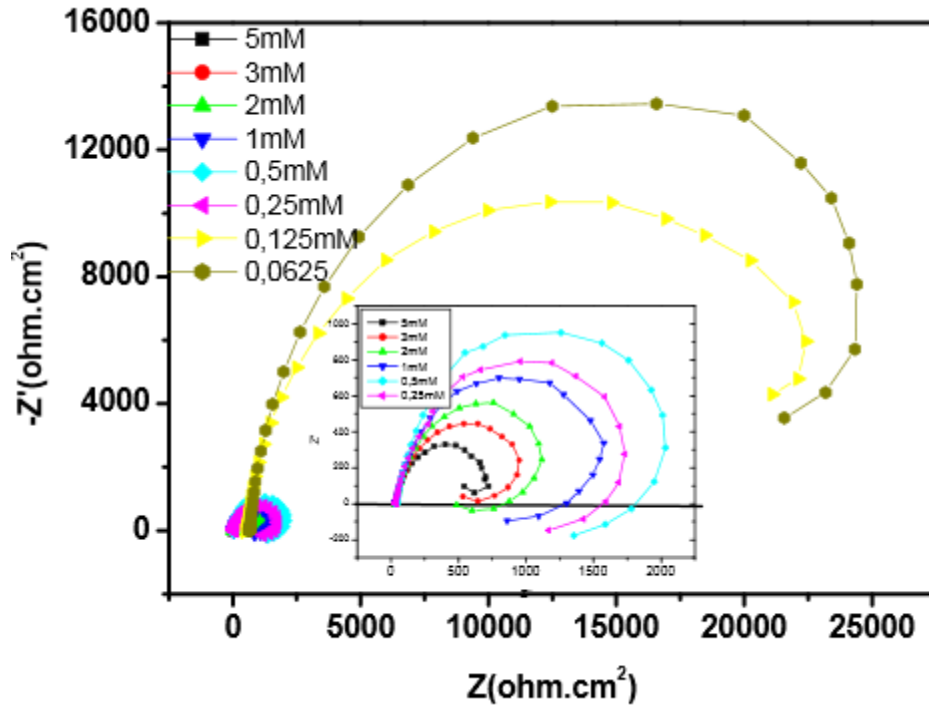
Il est intéressant de noter que l'augmentation de la vitesse de balayage provoque un déplacement des pics de réduction de l'eau oxygénée vers des potentiels cathodiques avec l'augmentation de l'intensité du courant de ces pics.

### I.1.7 La reproductibilité et la stabilité électro catalytique de l'eau oxygénée sur ZnO/verre-ITO

La reproductibilité et la stabilité du courant de réponse de l'eau oxygénée sur l'électrode modifiée a été étudié. La stabilité de l'électrode modifiée a été examinée en mesurant le courant de réponse durant 10 cycles. La réponse électrocatalytique de l'électrode de ZnO/ verre-ITO dans une solution de l'eau oxygénée à 5mM avec une vitesse de balayage de 8 mV/s, pendant 10 cycles. On remarque qu'au premier cycle le courant est élevé et qu'il se stabilise à partir du deuxième cycle. Après le premier cycle l'activité diminue d'environ 10%, la diminution atteint 18% après 10 cycles.

### I.1.8 Spectroscopie d'impédance électrochimique

On remarque clairement, l'existence d'une boucle capacitive aux haute fréquences, suivi d'une boucle inductive aux faibles fréquences qui est probablement due à l'adsorption des produits de réduction de  $H_2O_2$  sur la surface de l'électrode modifiée. On remarque aussi la diminution de la résistance de transfert de charge avec l'augmentation de la concentration de  $H_2O_2$  signe de l'augmentation de l'activité électro catalytique avec l'augmentation de la concentration.



**Figure III.4 :** Diagramme Nyquist de l'électrode ZnO/verre-ITO à différentes concentrations de  $H_2O_2$  à pH=6.8,  $E_{app}=-1V/ECS$ ,  $t_{dépôt}=10$  min  $T=70^{\circ}C$ . [18]

### I.2 La chimie de Bismuth

Le choix d'une voie électrochimique pour la synthèse des dépôts de bismuth impose Il peut donc être présent en solution sous la forme d'espèces au degré +III ou + V. Cependant, seul l'état + III permet l'obtention de solutions concentrées de cet élément. Compte tenu de sa charge et de sa taille, le cation  $Bi^{3+}$  développe un caractère acide marqué en solution aqueuse qui se caractérise par les couples suivants :





### I.3 Calcul du potentiel thermodynamique de Nernst

On peut déterminer le potentiel thermodynamique du couple  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}$  à l'aide de la relation de Nernst suivant :

$$E_{ox/red} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{(ox)}{(red)}\right) \quad (3)$$

Pour le couple  $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}$



$$E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} = E^{\circ}_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Bi}^{3+}]}{[\text{Bi}]}$$

$$E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} = E^{\circ}_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} + \frac{0.062 \log}{3} [\text{Bi}^{3+}] \quad (\text{avec : } E^{\circ}_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} = 0.3 \text{ V/ENH})$$

$$E^{\circ}_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} = 0.248 \text{ V/ENH} = 0.028 \text{ V/Ag-AgCl}$$

Pour le couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$



$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0.062 \log}{2} = -0.06 \text{ PH}$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.12 \text{ V/ENH} = -0.31 \text{ V/Ag-AgCl}$$

### I.4 Etude électrochimique de la cinétique du dépôt de Bi

Pour étudier la cinétique du dépôt de bismuth, nous illustrons l'effet de certains paramètres expérimentaux sur le processus d'électrophorèse du bismuth

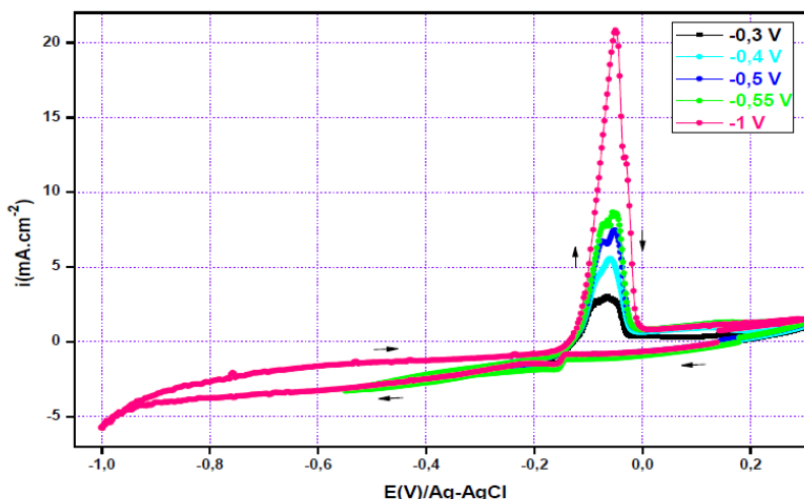
Nous avons eu recours à l'étude voltampérométrique via une électrode à disque tournant.

#### I.4.1 Etude voltampérométrique

Un titre de comparaison nous avons effectué des mesures voltampérométriques sur deux types d'électrodes de travail (embout en or et embout en carbone vitreux).

Es différents résultats obtenus La figure III.5 présente les voltammogrammes obtenus sur la surface d'une électrode tournante en or en contact d'un bain chlorure, en absence d'additifs. La vitesse de balayage est fixée à  $20 \text{ mV/s}$  et la vitesse de rotation de l'électrode tournante est affichée à  $250 \text{ rpm}$ .

Notons que cette série de mesure a été effectuée pour plusieurs potentiels cathodiques.



**Figure III.5 :** Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de bismuth pour plusieurs Bornes cathodiques, obtenus sur un embout en or,  $V_b = 20$  mV/s,  $w = 250$  rpm,  $\text{pH} = 2$ . [03]

En partant du potentiel d'abandon ( $E_{\text{eq}} = 0.13$  V/Ag-AgCl) et en balayant vers des potentiels cathodiques, on peut noter un faible palier de réduction dans le domaine de potentiel allant de  $-0.15$  V/Ag-AgCl à  $-0.55$  V/Ag-AgCl. Etant donné que le bismuth est en faible concentration dans le bain d'électrolyse, son appauvrissement à l'interface se traduit par un palier de diffusion. Donc cette étape est attribuée à la réduction des ions  $\text{Bi}^{3+}$ . A priori, on peut dire que la réduction de bismuth est sous contrôle diffusionnel. Au-delà de  $-1$  V/Ag-AgCl, on observe une légère augmentation de la densité de courant. Cette étape caractérise probablement à la réaction de réduction des protons (dégagement de l'hydrogène).

Dans la partie anodique des Voltammogrammes, on enregistre un pic de dissolution à partir d'un potentiel de  $-0.13$  V/Ag-conséquence de la formation du dépôt de bismuth lors du balayage cathodique. L'intensité de ce pic augmente considérablement avec le potentiel de la borne cathodique. On peut également noter que les pics de dissolution ne sont pas vraiment symétriques et ont tendance à avoir deux structures différentes. Ce comportement peut être attribué à la dissolution de plusieurs espèces, notamment Bi et  $\text{BiOH}^{2+}$ . Ceci peut être expliqué par le fait que le bain est exempt d'additifs. A priori, dans de telles conditions, les ions  $\text{Bi}^{3+}$  sont instables. Une moindre modification du pH interfacial peut entraîner la formation du composé  $\text{BiOH}^{2+}$ .

Il est aussi à noter que les valeurs du courant anodiques sont différentes de zéro après dissolution du

dépôt, ce qui dû probablement à la présence d'impuretés sur la surface de l'électrode de travail.

Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de bismuth obtenus sur une électrode en carbone vitreux avec les mêmes conditions (Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de bismuth pour plusieurs bornescathodiques, obtenus sur un embout en carbone vitreux,

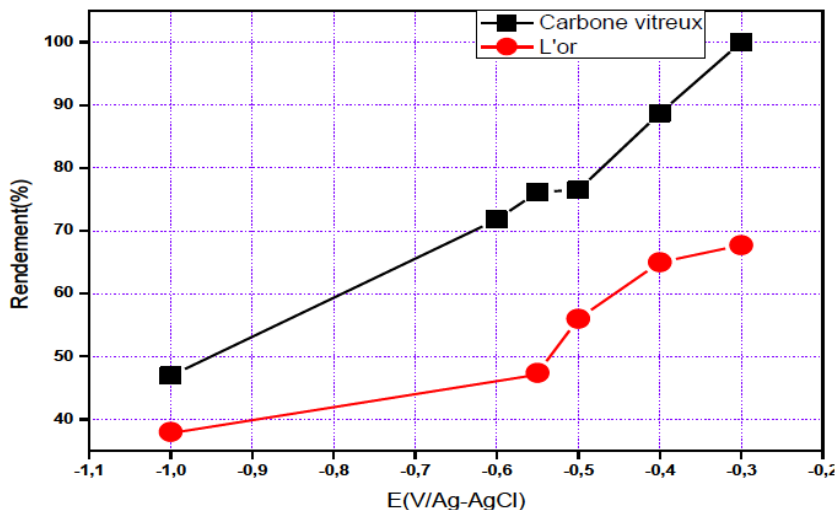
$V_b = 20 \text{ mV/s}$ ,  $w = 250 \text{ rpm}$ ,  $\text{pH} = 2$ ).

- ❖ Les voltammogrammes sont similaires à ceux obtenus sur une électrode en or (figure III.5)
- ❖ Les voltammogrammes obtenus sur l'or mettent en évidence des densités de courant supérieurs à celles enregistrées dans le cas l'électrode en carbone vitreux
- ❖ Dans de telles conditions, l'électrodéposition du bismuth s'accompagne par l'évolution intense de l'hydrogène. Ce phénomène engendre par conséquent la formation d'hydroxyde de Bi. D'ailleurs, les pics de dissolution sont caractérisés par la présence d'épaulement,
- ❖ D'après ces résultats, on peut dire que le bismuth se dépose plus facilement sur le carbone vitreux que sur l'or

Pour calcules les rendements du dépôt de bismuth obtenus sur l'or et sur le carbone vitreux Pour calculer ces rendements, nous considérons que l'aire du pic anodique correspond réellement à la masse ( $Q_m$ ) alors que l'aire du pic cathodique représente la charge totale de l'électrolyse (dépôt de bismuth et évolution de l'hydrogène), couramment appelé charge faradique ( $Q_f$ ). Le rendement sera donné par la relation suivant

$$R(\%) = \frac{Q_m}{Q_f} 100$$

Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure III.6 suivante.



**Figure III.6 :** Evolution du rendement faradique du dépôt de bismuth sur deux substrats différents en fonction du potentiel appliqué. [03]

- ❖ Indique une évolution notable du rendement du dépôt de Bi non seulement avec le potentiel mais aussi avec la nature du substrat.
- ❖ On note en effet que le rendement diminue lorsque le potentiel tend vers des valeurs plus cathodiques et cela pour les deux types d'électrode.
- ❖ Il est important de souligner que les rendements obtenus sur carbone vitreux sont nettement supérieurs à ceux enregistrés sur l'or.
- ❖ Les valeurs du rendement obtenues sur les deux types d'électrodes sont assez considérables, elles varient entre 30 à 90 %

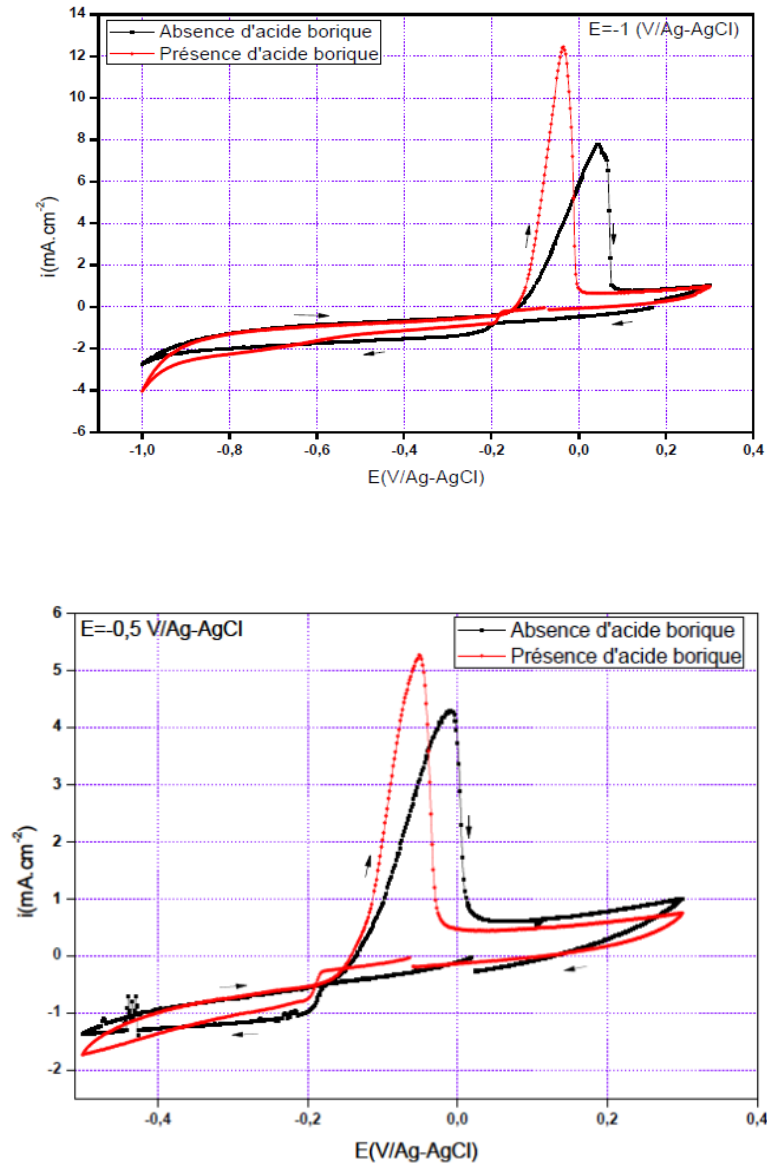
#### I.4.2 Influence des paramètres expérimentaux sur la cinétique du dépôt de Bi

Pour compléter l'étude cinétique de dépôt de Bi uniquement sur un embout en carbone vitreux, de mettre en évidence l'influence de certains paramètres expérimentaux sur la cinétique du dépôt de bismuth et sur ses propriétés morphologiques et structurales.

##### I.4.2.1 Effet de l'acide borique

Pour mettre en évidence l'influence de l'acide borique sur la cinétique du dépôt de bismuth, nous avons effectué une série de mesures voltampérométriques de la réaction d'oxydoréduction de cet élément sur une électrode tournante munie d'un embout en carbone vitreux en présence et en absence de l'acide borique. Cette série de mesures a été faite à deux potentiels différents (-0,5 V et -1V/Ag-

AgCl). La vitesse de balayage et la vitesse de rotation de l'électrode sont fixées respectivement à 20 mV/s et à 250 rpm. La figure III.7 illustre les différents voltammogrammes ainsi obtenus.



**Figure III.7 :** Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de bismuth Obtenus en présence et en absence de l'acide borique sur CV, à différentes bornes Cathodiques ,  $V_b = 20$  mV/s,  $w = 250$  rpm,  $\text{pH} = 2$ .

[03]

### Les résultats obtenus

- ❖ La cinétique d'électrodéposition de bismuth est sensible à la présence de l'acide borique dans le bain d'électrolyse.

- ❖ Le potentiel de réduction de bismuth se déplace légèrement vers des potentiels cathodiques.
- ❖ Une augmentation considérable de l'intensité du pic de dissolution en présence d'acide borique.
- ❖ L'acide borique joue un rôle d'un tampon en maintenant le pH à l'interface pratiquement invariable au cours de l'électrodéposition.
- ❖ Les pics de dissolution sont symétriques et présentent une seule structure.
- ❖ Dans de telles conditions, on peut dire que le dépôt de bismuth est exempt d'hydroxyde.

Également effectué une analyse voltampérométrique (i-E) de la cinétique de dépôt de Bi en présence de l'acide borique et cela pour différents potentiels cathodiques.

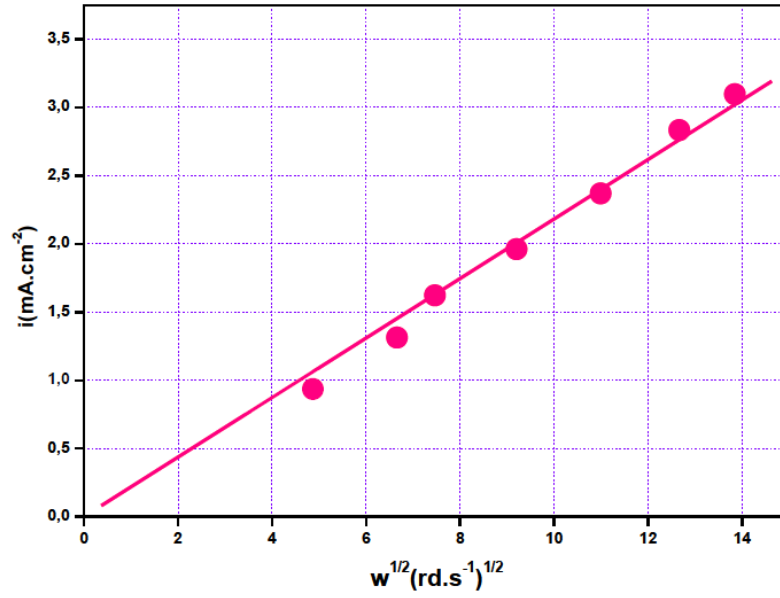
Ainsi enregistrées oltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de bismuth pour plusieurs bornes cathodiques en présence de l'acide borique, sur le carbone

vitreux,  $V_b = 20 \text{ mV/s}$ ,  $w = 250 \text{ rpm}$ ,  $\text{pH} = 2$

- Qu'au fur et à mesure que le potentiel augmente, la densité de courant augmente, autrement dit la vitesse de dépôt augmente. L'évolution parallèle du pic d'oxydation observé au balayage retour confirme bien cette hypothèse.
- Etude de la cinétique du dépôt de bismuth en régime diffusionnel dans la présente étude, la cinétique de réduction de bismuth semble être régie par la diffusion comme nous l'avons déjà signalé à travers l'analyse voltampérométrique décrite précédemment. Pour mieux illustrer ce phénomène, nous avons étudié la réaction de réduction de cet élément en régime hydrodynamique. Pour se faire nous avons effectué des voltammogrammes linéaires de la réduction de bismuth à un potentiel de  $-0,5\text{V}/\text{Ag-AgCl}$  à différentes vitesses de rotation de l'électrode de travail. Cette série de mesures a été effectuée pour une vitesse de balayage de  $5\text{mV/s}$ .
- ❖ Les résultats obtenus indiquent que le processus de la réduction des ions Bi (III) est favorisé par l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode (fig.III.8)
- ❖  $E < -0,35\text{V}/\text{Ag-AgCl}$ , signe d'une vitesse de dépôt constante
- ❖ Travers ces résultats nous avons pu calculer le coefficient de diffusion de Bi(III) en utilisant la relation de levich ci-dessous. La valeur obtenue est de l'ordre  $4.28 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ . cependant

L'écart observé entre les deux valeurs peut s'expliquer par le faite quanton utilisé des conditions Expérimentales différentes

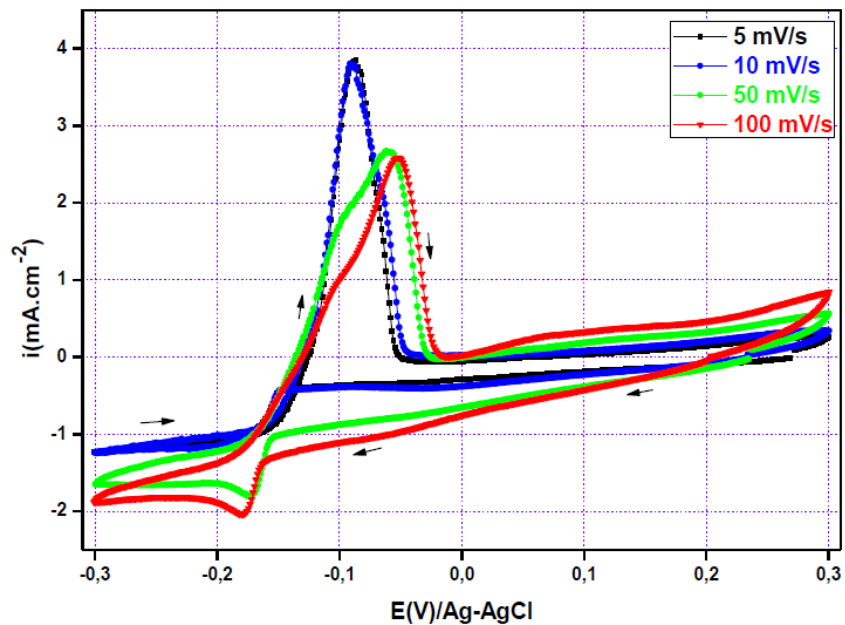
$$|i_L| = 0.62 n F S D_X^{2/3} v^{-1/6} C_{XW}^{1/2}$$



**Figure III.8 :** Tracé de la densité de courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode à  $E = -0.4\text{V/Ag/AgCl}$ ,  $V_b = 5\text{mV/s}$ . [03]

#### I.4.2.2 Effet de la vitesse de balayage

Afin de mettre en évidence l'effet de la vitesse de balayage sur la cinétique d'électrodéposition du bismuth, effectuée une série de mesures voltampérométriques à différentes vitesses de balayage. La figure III.9 regroupe les voltammogrammes ainsi enregistrés

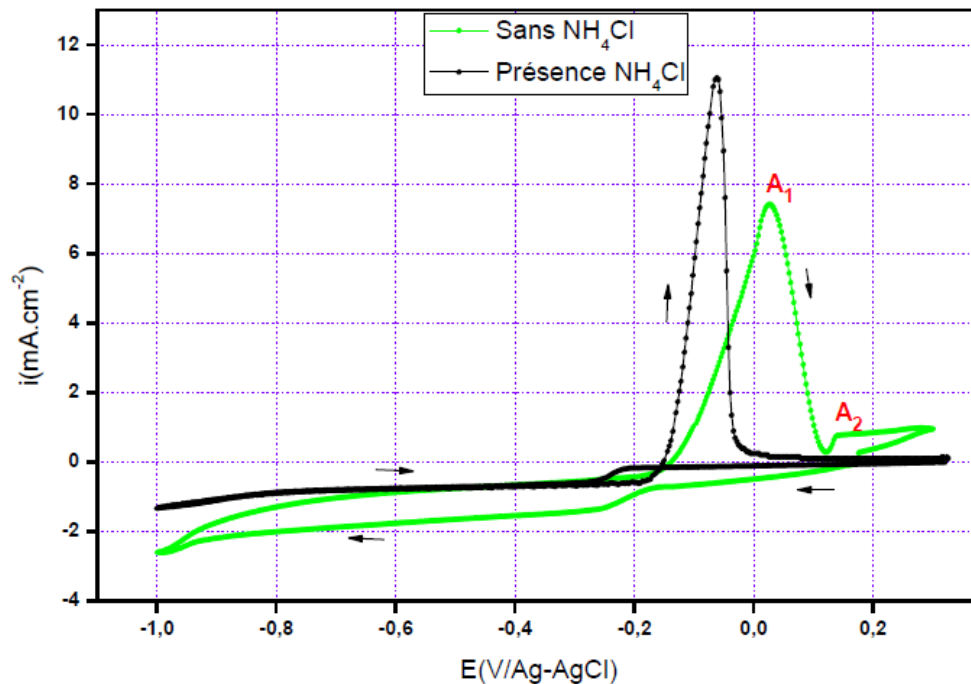


**Figure III.9 :** Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de bismuth enregistrés à différentes vitesses de balayage, sur le carbone vitreux,  $V_b = 20 \text{ mV/s}$ ,  $w = 250 \text{ rpm}$ ,  $\text{pH} = 2$ . [03]

- ❖ On note cependant une légère différence de la densité de courant enregistrée et une nette variation de la hauteur du pic de dissolution.
- ❖ Pour de faibles vitesses de balayage (5 et 10 mV/s), la densité de courant est pratiquement la même.
- ❖ Au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente ( $>10 \text{ mV}$ ), l'intensité du pic de dissolution de Bi diminue

#### I.4.3 Effet de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

En vue de mettre en évidence l'influence de chlorure d'ammonium sur la cinétique d'électrodéposition de bismuth, nous avons effectué une étude voltampérométrique de la réaction d'oxydoréduction du bismuth en présence et en absence de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Notons que cette série d'essai a été réalisée à différents potentiels cathodiques. Nous présentons à titre d'exemple sur la figure III.10. Ales voltammogrammes obtenus à un potentiel de  $-1 \text{ V/Ag-AgCl}$ .



**Figure III.10 :** Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de bismuth en présence et en absence du chlorure d'ammonium à  $E = -1 \text{ V/Ag-AgCl}$ , sur le carbone vitreux  $V_b = 20 \text{ mV/s}$ ,  $w = 250 \text{ rpm}$ ,  $\text{pH} = 2$ . [03]

Les voltammogrammes schématisés sur la figure III.10. mettent bien en évidence l'effet notable du chlorure d'ammonium sur la cinétique d'électrodeposition de Bi. On observe en effet que les densités de courant enregistrées en présence de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  restent nettement inférieures à celles obtenues en absence de cet additif

- ❖ On souligne également l'augmentation de l'intensité du pic de dissolution. Un tel résultat peut s'expliquer par l'élévation considérable de la quantité déposée.
- ❖ Important de noter que les pics de dissolution deviennent plus réguliers et plus symétriques en présence de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- ❖ Par contre, en absence du chlorure d'ammonium, le pic de dissolution est plus large et présente deux structures différentes caractérisées principalement par les pics A1 et A2, signe d'un changement de la nature du dépôt obtenu dans ces conditions.
- ❖ A priori, d'après ces résultats, on peut dire que le chlorure d'ammonium joue un rôle bénéfique au cours de l'électrodeposition de bismuth. Il contribue d'une part à la complexation des cations  $\text{Bi(III)}$  en stabilisant ces ions en solution et d'autre part, il joue le rôle d'un tampon permettant de maintenir le pH constant au cours de l'électrodeposition.

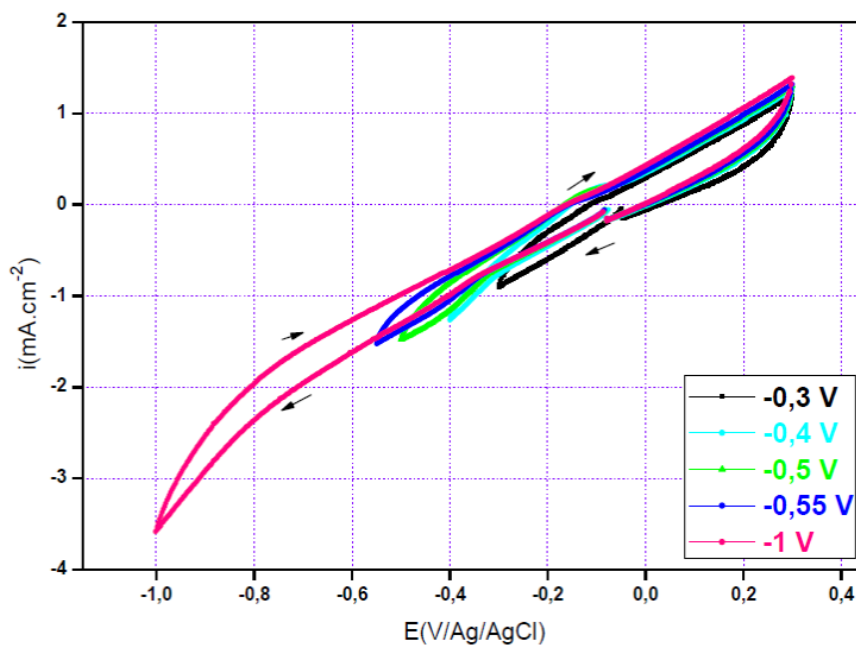
## I.5 Effet de l'acide lactique

### I.5.1 Electrolyte support

Suite de ce travail à explorer l'effet de l'acide lactique sur la cinétique du dépôt de Bi et sur ses propriétés morphologiques et structurales. L'étude de l'électrolyte support seul permet dans un premier temps de caractériser la réaction de l'évolution de l'hydrogène en étudiant l'influence de l'acide lactique sur cette réaction. Pour cela, ils ont effectué une étude voltampérométrique de la cinétique de réduction des ions  $\text{H}^+$  en absence et en présence de l'acide lactique. La vitesse de balayage est fixée à 20 mV/s et la vitesse de rotation de l'électrode tournante est réglée à 250 rpm.

#### I.5.1.a Etude voltampérométrique de l'électrolyte support en absence de l'acide acétique

La figure (III.11) présente les voltammogrammes relatifs à la réaction de réduction des ions  $\text{H}^+$  obtenus sur la surface d'une électrode tournante en carbone vitreux en contact d'un bain chlorure, en absence de l'acide lactique.



**Figure III.11 :** Voltammogrammes cyclique de la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène sur le carbone vitreux, en absence d'additif, pour plusieurs potentiels cathodiques. [03]

- ❖ En partant du potentiel à circuit ouvert et en balayant vers des potentiels cathodiques, on enregistre un faible courant cathodique de l'ordre de  $-0,5 \text{ mA/cm}^2$ , qui est visible dès les premiers instants de Polarisation.
- ❖ Dans la partie anodique, nous avons enregistré des pics de dissolution, qu'on ne devait pas avoir dans ce cas, vu que l'électrolyte support ne contient pas d'espèces électroactives.
- ❖ A partir d'un potentiel de  $-0,45 \text{ V/Ag-AgCl}$ , on enregistre un courant notable. Ce courant est associé à la réduction des protons. Au fur et à mesure que le potentiel augmente, la densité de courant augmente. A travers ces résultats, on peut dire que la décharge du proton est très favorisée à des potentiels suffisamment cathodiques.

### I.5.1.b Etude voltampérométrique de l'électrolyte support en présence de l'acide lactique

Les voltammogrammes relatifs à l'électrolyte support obtenus sur le carbone vitreux, à différentes concentrations en acide lactique. La vitesse de balayage est fixée à  $20 \text{ mV/s}$  et la vitesse de rotation de l'électrode tournante est réglée à  $250 \text{ rpm}$ .

Lorsque les paramètres expérimentaux (Voltammogrammes cyclique de la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène, pour plusieurs concentrations en acide lactique,  $\text{pH} = 2$ ,  $E = -1 \text{ V}$ ,  $V_b = 20 \text{ mV/s}$ ,  $\omega = 250 \text{ rpm}$ ).

- ❖ Les résultats obtenus ont réalisé que la réduction des ions  $\text{H}^+$  est très sensible à la présence de

l'acide lactique dans le bain d'électrolyse. On note en effet, que le potentiel de décharges des ions  $H^+$  est légèrement déplacé vers des potentiels cathodiques comparativement aux résultats obtenus en absence de cet additif.

- ❖ Ce décalage est très prononcé pour une concentration élevée en additif (1,2 M). On souligne également une diminution de la densité de courant lorsque la concentration en acide lactique augmente.
- ❖ A priori, d'après ces résultats, on peut dire que cet acide s'adsorbe sur la surface d'électrode en bloquant les sites actifs de la réduction des protons.

### I.5.2 Effet de l'acide lactique sur l'électrodéposition de Bi

En vue de mettre en évidence l'influence de l'acide lactique sur la cinétique d'électrodéposition du bismuth, Ils ont effectué une étude voltampérométrique de la réaction d'oxydoréduction du bismuth pour plusieurs concentrations en additif. À différents potentiels (Voltammogrammes de la réaction d'oxydo réduction du bismuth sur carbone vitreux pour plusieurs concentrations d'acide lactique,  $pH = 2$ ,  $V_b = 20$  mV/s,  $w = 250$  rpm)

- ❖ En présence de l'acide lactique et d'une manière générale, on constate que la forme des voltammogrammes change non seulement avec la concentration en additif mais aussi avec le potentiel de la borne cathodique.
- ❖ De plus, les voltammogrammes réalisés à fortes concentrations en additif révèlent des pics très symétriques, attestant la dissolution d'une seule structure.

Pour mieux voir l'effet de l'acide lactique sur la cinétique du Dépôt de Bi, nous avons effectué une superposition de voltammogrammes pour différentes concentrations en additif à un potentiel de  $-1$  V/Ag-AgCl, la vitesse de balayage est fixée à 20mV/s et La vitesse de rotation de l'électrode tournante est réglée à 250 rpm (Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du bismuth sur carbone vitreux pour plusieurs concentrations d'acide lactique  $pH = 2$ ,  $V_b = 20$  mV/s,  $w = 250$  rpm,  $E = -1$  V).

- ❖ Obtenus ont la même allure pour les différentes concentrations en acide lactique. On note, en revanche, une différence sur l'évolution des pics de dissolution. On observe également que les voltammogrammes obtenus à faible concentration en additif (0,1-0,6 M) se décalent vers des potentiels anodiques tandis que à fortes concentrations (0,9-1,2M)
- ❖ Dans la partie anodique des voltammogrammes et pour de faibles concentrations en additif (0,1-0,6M), l'intensité du pic de dissolution diminue. Cette diminution est signe d'une faible vitesse de dépôt lors du balayage aller. Dans de telles conditions on peut penser que cet acide a

contribué à l'inhibition partielle du dépôt de Bi.

- ❖ On peut conclure que les propriétés de cet acide sont très sensibles à sa concentration dans le bain d'électrolyse

### I.5.3 Evolution du rendement du dépôt de bismuth

Pour compléter et confirmer les résultats précédents, calcul du rendement du dépôt de bismuth.

- ❖ Si on compare maintenant les valeurs du rendement obtenues en présence de l'acide lactique, on peut observer deux évolutions différentes. En effet, à faible concentrations (0.1-0,6 M), le rendement du dépôt diminue et cela pour les différents potentiels appliqués. Ce qui suggère que cet acide a contribué à l'inhibition partielle de la réaction du dépôt de bismuth pour cette gamme de concentration. Sans dis qu'aux fortes concentrations en additif, on note un phénomène inverse.
- ❖ Ce qui induit par conséquent une élévation de quantité de dépôt. Ces calculs du rendement qu'on juge approximatives sont en bon accord avec les résultats avancés à travers l'analyse voltampérométrique décrite précédemment.

## I.6 Analyse chronoampérométrique de la cinétique du dépôt de bismuth

### I.6.1 Caractérisation électrochimique par chronoampérométrie en absence de l'acide lactique

Après avoir fixé les conditions du dépôt de bismuth à travers l'étude cinétique, Ils ont par la suite préparé plusieurs dépôts de bismuth à différents potentiels cathodiques, ceci dans le but de mettre au point l'effet du potentiel sur ses propriétés morphologiques et structurales. Pour se faire, nous avons effectué une série de mesures chronoampérométriques à différentes bornes cathodiques. Le temps de dépôt est fixé à 200s, pH =2.

- ❖ La densité de courant est stable pendant la durée d'électrolyse et cela pour les différents potentiels appliqués. Dans cette gamme de potentiel on confirme bien que l'électrodéposition de bismuth s'effectue en régime limite de diffusion.
- ❖ On note en revanche une légère augmentation de la densité de courant avec le potentiel imposé. Cette évolution est signe d'une augmentation de quantité de bismuth déposée quand le potentiel tend vers des valeurs plus cathodiques.

Afin de compléter l'étude de la cinétique du dépôt de bismuth en présence de l'acide lactique, nous avons élaboré plusieurs dépôts de bismuth à différentes concentrations en cet additif. Notons que cette série d'essai a été effectuée pour un potentiel de  $-0.7$  V/Ag-AgCl et avec une durée d'électrolyse de 300 s.

- ❖ Les différents Chronoampérogrammes Pour de faibles concentrations en additif (0,3-0,6 M),

la densité de courant évolue d'une façon proportionnelle avec la concentration en acide Cette Augmentation peut être attribuée à l'évolution intense de l'hydrogène qui s'effectue simultanément avec la réaction du dépôt de bismuth.

- ❖ Ces résultats se concordent parfaitement avec ceux relatifs aux rendements de dépôt où on avait signalé la Diminution du rendement pour cette gamme de concentration. Par contre, pour de fortes concentrations en acide (0,9-1,2 M), on note un phénomène inverse. C'est-à-dire, la densité de courant diminue lorsque la concentration en additif augmente. Cette diminution est signe d'une inhibition partielle de la décharge du proton au cours de la réduction des ions Bi(III). Ce résultat est en bon accord avec les calculs de rendements où on avait constaté un rendement meilleur à forte concentration en acide lactique.



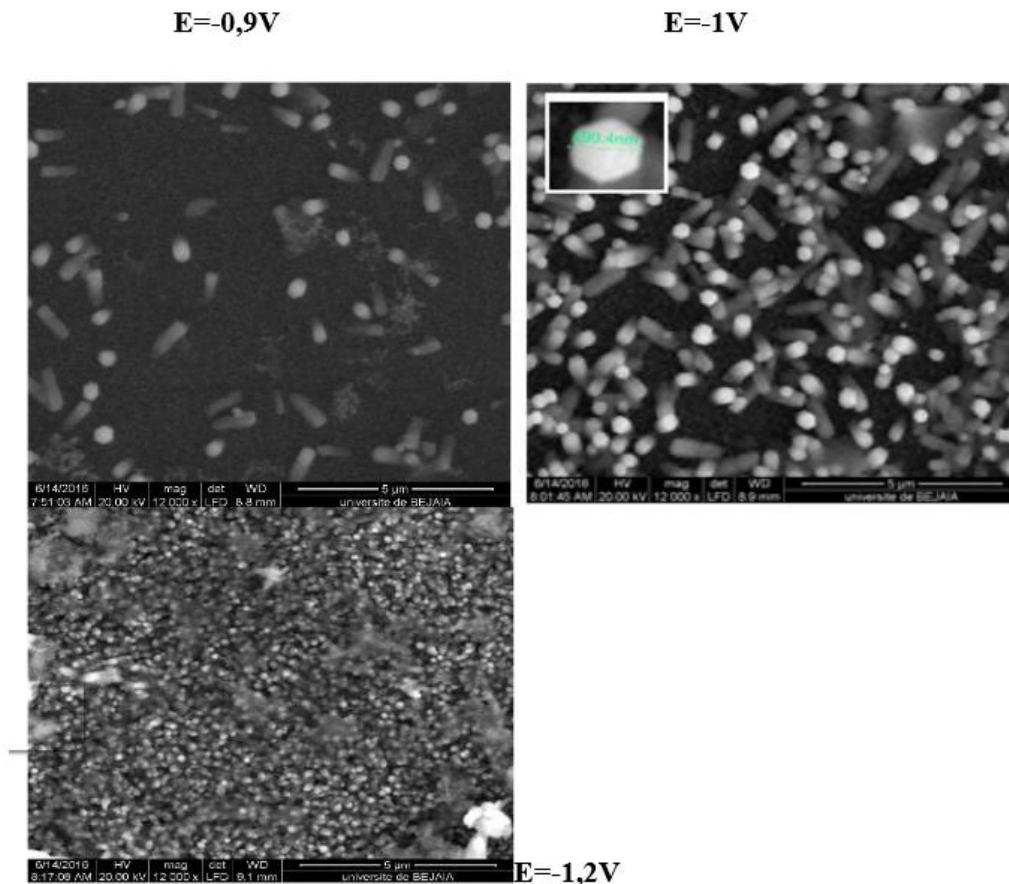
**Partie II Caractérisations morphologiques et  
structurales des dépôts de ZnO et Bi**

Dans cette deuxième partie Présentation des différents résultats expérimentaux (l'étude Caractérisation) les mêmes deux mémoires [18 ;03] respectivement pour ZnO et la Bi.

## II.1 Caractérisation des dépôts de ZnO : influence du potentiel de dépôt

### II.1.1 Caractérisation Morphologique des dépôts de ZnO

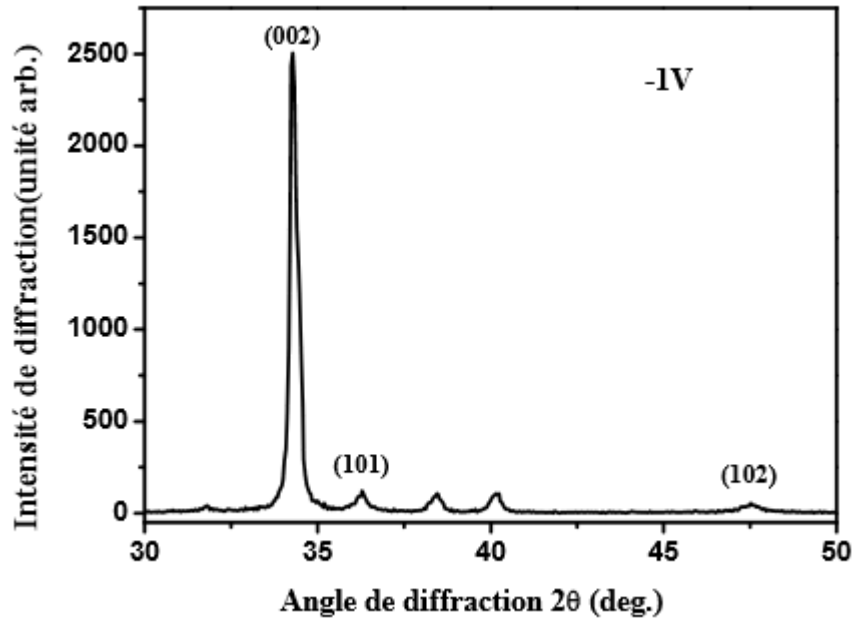
On remarque que la surface du film déposé à  $-0.9V$  (Figure III-12 (a)), montre un Dépôt sous forme de tige, avec une distribution non homogène sur la surface du substrat. En augmentant le potentiel à  $-1V$  (Figure III-12 (b)), le dépôt devient homogène et la surface est composée de tiges de formes hexagonales, la taille de l'hexagone est de l'ordre de  $490nm$ , pour un potentiel de  $-1.2V$  (Figure III-12 (c)), la surface du substrat est totalement recouverte par un dépôt de ZnO, ce qui confirme l'effet du potentiel sur la morphologie du dépôt.



**Figure III.12 :** Les images du MEB des couches ZnO pour différentes tensions de déposition (a) :  $-0.9V$ , (b) :  $-1V$  et (c) :  $-1.2V$ . [18]

### II.1.2 Caractérisation structurale des dépôts de ZnO

La caractérisation structurale par DRX de film de ZnO déposé à -1V sur verre-ITO à 10 min (Figure III.13), indique la présence de pics relatifs au ZnO de structure würtzite situés à  $34.47^\circ$ ,  $36.35^\circ$  et  $47.56^\circ$  correspondant respectivement aux plans (002), (101) et (102). On remarque que la raie (002) est très intense indiquant une orientation préférentielle le long de l'axe c perpendiculaire au substrat signe que ce film exhibe une meilleure qualité cristalline.



**Figure III.13** : diffractogramme des rayons X d'un dépôt de ZnO déposé sur verre-ITO, à  $E_{app}=-1V$  durant  $t_{dépot}=10min$ . [18]

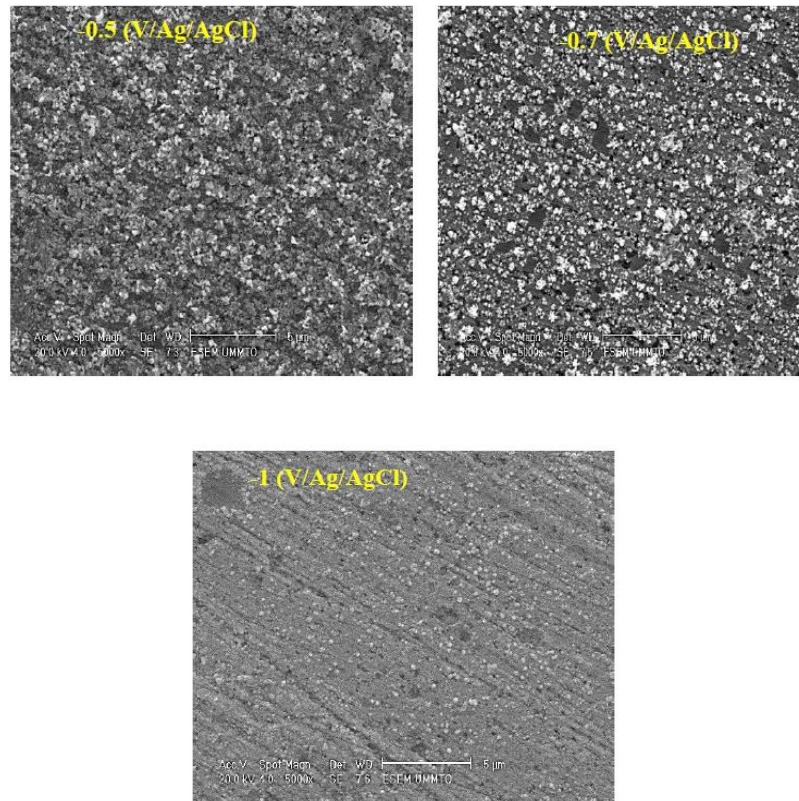
## II.2 Caractérisations morphologiques des dépôts de bismuth

Dans la présente partie, on se propose de mettre en évidence l'influence de certains paramètres expérimentaux sur les propriétés morphologiques et structurales des dépôts de bismuth. Pour se faire, nous avons préparé des échantillons en faisant varier le potentiel et la concentration en acide lactique. Par la suite, des analyses MEB et DRX ont été appliquées sur ces échantillons.

### II.2.1 Effet du potentiel

En vue de mettre en évidence l'influence du potentiel sur la morphologie des dépôts de bismuth, nous avons caractérisé une série d'échantillons réalisée pour différents potentiels par la microscopie électronique à balayage (MEB).

Cette série de mesure a été réalisée en absence d'additifs. Les images MEB obtenues sont présentées sur la figure III.14.



**Figure III.14 :** Images MEB des dépôts de Bi obtenus à différents potentiels cathodiques,  $t = 200s$ . [18]

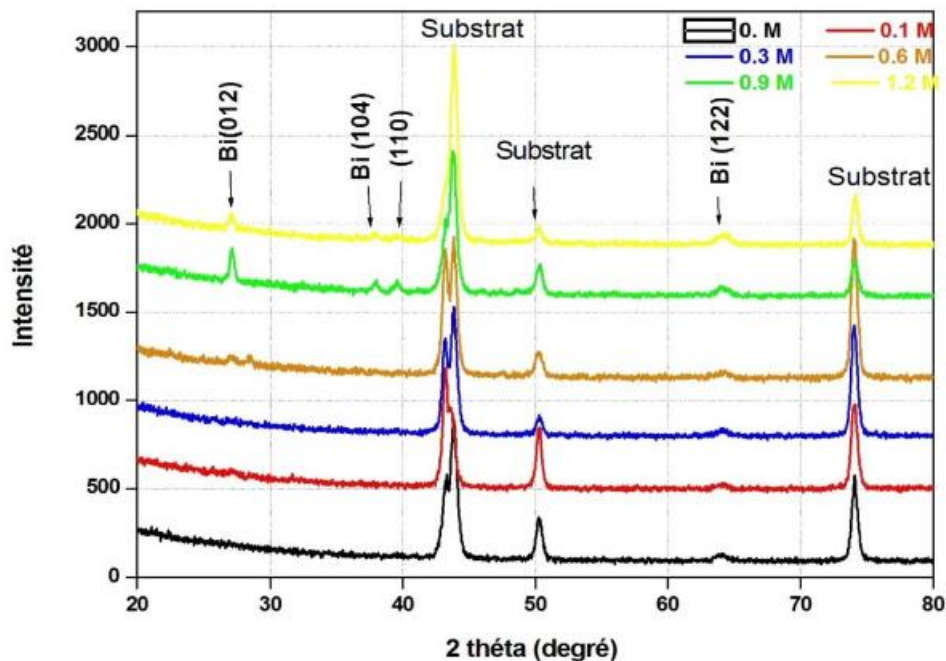
### II.2.2 Effet de la concentration en acide lactique

L'étude de l'influence de la concentration en acide lactique sur l'aspect morphologique des dépôts de bismuth a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) ( $t_{dép} = 300 s$ ,  $E = -0.7 V/Ag-AgCl$ ).

- L'acide lactique à forte concentration dans le bain d'électrolyse a permis d'améliorer l'aspect morphologique des dépôts de bismuth. D'ailleurs, à l'œil nu, les dépôts obtenus dans de telles conditions sont homogènes et très adhérents ayant un aspect pratiquement miroir.

### II.3 Caractérisation structurale des dépôts de bismuth

Présentation les profils de diffraction des rayons X obtenus sur les dépôts de bismuth synthétisés à différentes concentrations en acide lactique. Notons que le potentiel de dépôt est fixé à  $-0,7 V/Ag-AgCl$  et la durée d'électrolyse est maintenue à  $300 s$ . Les différents diffractogrammes enregistrés sont schématisés sur la figure III.15.



**Figure III.15 :** Profils de diffraction de rayons X obtenus sur les dépôts de bismuth élaborés à différentes concentrations en acide lactique,  $E_{\text{dépôt}} = -0,7\text{V}/\text{Ag-AgCl}$ ,  $t = 300\text{s}$ . [03]

- Sur les différents spectres obtenus on met en évidence les raies caractéristiques du substrat (le cuivre) en forte intensité. Ce dernier se texture préférentiellement selon la direction. Les spectres révèlent également les raies caractéristiques de bismuth dans sa structure rhomboédrique, en l'occurrence, la raie (012) à  $2\theta = 27,08$ , la raie (104) à  $2\theta = 37$  et la raie (110) à  $2\theta = 39,8$ . Ces résultats sont similaires à ceux publiés dans de nombreux travaux portant sur l'électrodéposition de bismuth
- On note que l'intensité des raies relatives au bismuth évolue en fonction de concentration en additif. En effet, les raies de bismuth augmentent d'intensité lorsque l'additif est introduit en forte concentration dans le bain d'électrolyse
- Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la caractérisation électrochimique où on avait constaté que le dépôt de bismuth s'effectue avec un rendement conséquent pour cette gamme de concentration.

## Conclusion

Les résultats des études électrochimiques sur la cinétique de dépôt du ZnO et du Bismuth mentionnés dans ce chapitre et les résultats liés à la caractérisation morphologique et structurale nous permettent de tirer un ensemble de conclusions.

- Les résultats de la recherche sur les performances électrocatalytiques montrent que l'électrode ITO en verre modifiée avec un film de ZnO a une excellente activité électrocatalytique et une excellente stabilité à la réduction du peroxyde d'hydrogène. Pour un processus irréversible égal à 0,74 sous contrôle de diffusion, la réaction de réduction est contrôlée par le transport de matière avec un coefficient de transfert  $\alpha$  sous contrôle de diffusion.
- L'étude de la cinétique d'oxydation de l'acide urique sur le carbone vitreux modifié par un film de ZnO a montré que la tension des pics d'oxydation d'AU se déplace vers des potentiels plus positifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage.
- L'étude voltampérométrique de la cinétique du dépôt de Bi via une électrode à disque tournant nous a permis de cerner le potentiel auquel démarre le dépôt de bismuth ainsi son potentiel de dissolution.
- L'étude de la cinétique d'électrodéposition de bismuth en présence de l'acide lactique a montré que le rôle de cet additif dépend fortement de sa concentration dans le bain. Pour de faibles concentrations, il favorise la décharge des protons au détriment du dépôt de bismuth. Les dépôts obtenus dans de telles conditions sont moins homogènes avec un aspect dendritique.
- La présence du chlorure d'ammonium dans le bain d'électrolyse joue un rôle prépondérant au cours de l'électrodéposition de bismuth. En effet, les résultats obtenus ont montré une augmentation considérable de l'intensité du pic de dissolution.
- L'analyse SEM et XRD a montré que le film déposé à -1V pendant 10 minutes formait une couche uniforme composée de nanorods hexagonaux, la taille de l'hexagone est d'environ 490 nm. Les nanorods de ZnO orientés perpendiculairement au substrat présentent une meilleure cristallinité et une orientation préférentielle le long de l'axe c (002).
- L'analyse structurale des dépôts (Bi) synthétisés sous différentes concentrations d'acide lactique a montré les raies caractéristiques du bismuth. Cela cristallise dans le système rhomboédrique. L'intensité du spectre lié au bismuth change avec la concentration d'acide lactique.

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale

Dans cette étude théorique de la partie expérimentales des deux mémoires de master [03 ;18]

en conclu que :

- Les résultats de la recherche sur les performances électrocatalytiques montrent que l'électrode ITO en verre modifiée avec un film de ZnO a une excellente activité électrocatalytique et une excellente stabilité à la réduction du peroxyde d'hydrogène.

Élaboration électrochimique des dépôts de bismuth.

- L'étude voltampérométrique de la cinétique de dépôt de bismuth peut déterminer le potentiel de dépôt de bismuth et le potentiel de dissolution de l'élément.
- Les études sur la cinétique de l'électrodéposition du bismuth en présence d'acide lactique montrent que l'effet de cet additif dépend largement de sa concentration dans le bain.
- L'analyse SEM et XRD a montré que le film déposé formait une couche uniforme composée de nanorods hexagonaux (la taille d'un hexagone).
- L'analyse structurale des dépôts de bismuth produits à différentes concentrations d'acide lactique a montré des raies spectrales de haute intensité par rapport au substrat et des raies spectrales caractéristiques du bismuth.

# **Références bibliographique**

### *Références bibliographique*

- [01] A. Sihem, Elaboration et étude des propriétés optiques non lineaires des couches minces de ZnO dopees par Nickel, fer et bismuth thèse doctorat, université de Constaantine,2012
- [02] A.Sihem «Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse» ,Mémoire Magister , Université de Constaantine
- [03] Y.Zineb «Elaboration électrochimique des dépôts du bismuth et caractérisations physicochimiques» , Thèse de Magister, Université de TIZI-OUZOU (2015)
- [04] F. Hijazi,Etude des propriétés physiques et de transport dans des films d'ITO et de ZnO (dopé ou non) pour dispositifs optoélectroniques organiques Thèse Doctorat Université de Limoges 2008
- [05] H.Fatima , Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit ,Mémoire Magister ,Université Sétif ,2011
- [06] Tayeb Brouri. Elaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nano fils de ZnO. Autre. Université Paris-Est, 2011.
- [07] S. Wolf, A. Descoedres, Zachary C. Holman et Christophe Ballif: High-efficiency silicon hetero junction solar cells : A review. green , 2(1), Javier 2012. ISSN 1869-876X, 1869-8778.
- [08] H. Abdlkader « Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices », Thèse de Doctorat, Université de Constaantine (2016)
- [09] A. Bouhalouane, « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW », thèse de magister, université d'Oran (2003).
- [10]H.Abdlkader «Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique» , Thèse de Magister, Université de Constaantine (2007)
- [11] L.Youssef, Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaires de type TCO/ZnS/CIS mémoire de Magister université d'Oran 2011
- [12] D.Ouarda ,Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique , université de Constaantine

- [13] K. Soumia, Elaboration et caractérisation d'une électrode modifiée ITO/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> obtenue par voie électrochimique, Mémoire de Magister université El Oued 2017
- [14] Abir et L. Noussaiba Préparation et caractérisation d'une électrode modifiée ITO/TiO<sub>2</sub>/SnO, mémoire de Magister université El Oued 2018
- [15] M.H, Melhem, Nouvelles électrodes poreuses de TiO à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2011,
- [16] S. Zirah, Role de la région N-Terminale de peptide amyloïde A $\beta$  dans la déposition amyloïde associée à la maladie d'Alzheimer : plasticité conformationnelle, modification liées au vieillissement protéique et interaction avec les ions Zn<sup>+2</sup>, Thèse de Doctorat, Université Paris VI
- [17] B. Mohamed Élaboration et caractérisation d'un composite oxyde de fer/pyrochlore de formule Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Bi<sub>1.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>CuO<sub>7</sub> : Application catalytique, Mémoire de Magister, Université d'Oran 2017
- [18] Ch. Ahmed – B. Fatma Electrodeposition des couches minces de ZnO Application en réduction de l'eau oxygénée l'oxydation de l'acide urique Mémoire de Magister université Bejaia 2016

## ملخص

نظرا للضروف الإستثنائية التي تواجهها البلاد من جراء جائحة كورونا وإستحالة القيام بالعمل التطبيقي تم اللجوء في هذه الدراسة إلى الإعتماد على دراسات سابقة لإطروحات ماجستير من أجل التحقق من النتائج المطلوبة لترسيب أكسيد الزنك والبيزمويت و دراسة تأثير المنشطات على الخصائص البصرية والهيكلية والكهربائية لعملية الترسيب فوق زجاج الموصل (أكسيد القصدير المشبع بالأنديوم ITO) و من أجل تحضير قطب معدل بواسطة طريقة الطلاء الكهربائي.

تمت دراسة تطور الخصائص الكهروكيميائية ، الضوئية والبنوية للشرائح الرقيقة ، باستعمال عدة تقنيات المتحليل (تقنية الفولطأمبيرمتر الدوري والكرونوأمبيرمتر ، الأشعة تحت الحمراء IR ، الأشعة السنوية DRX ، الأشعة فوق بنفسجية UV )

الكلمات المفتاحية : الطلاء الكهربائي ، البيزمويت ، أكسيد الزنك ، قطب معدل ، IR ، الكرونوأمبيرمتر ITO ،

## ABSTRACT:

In view of the exceptional conditions facing the country as a result of the covid\_19 pandemic and the impossibility of doing practical work, this study has resorted to relying on previous studies of master's theses in order to verify the results required for ZnO and Bismuth precipitation and study the effect of doping on the optical, structural and electrical properties of the deposition process over conductive glass (ITO saturated tin oxide) to prepare electrodes modified by electroplating method.

The development of the electrochemical, optical and structural properties of thin film slices was studied by using several analysis techniques (cyclic voltampermeter and chronoampermeter, IR, UV, DRX).

**Key words:** electroplating, bismuth, zinc oxide, modifying electrode, IR, chronoampérométrie, ITO