

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL

Faculté des sciences et de la technologie

Département de Génie des procédés

N° :...../2023

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences et technologies

Filiere: Génie des procédés

Specialite: Génie des procédés des matériaux

Thème

L'électrodéposition d'oxyde de zinc en vue d'appliqué en photovoltaïque

Présenté Par : Chettoum Yahia

Encadré Par : Chabou Nadjet

Brighen Yasser

Date de soutenance: 27/06/2023

Jury de Soutenance

Président : Chouikh Fethi

MCA

Univ MSB jijel

Encadreur : Chabou Nadjet

MCB

Univ MSB jijel

Examinatrice : Amirouche Leila

MCB

Univ MSB jijel

Promotion : 2022 /2023

Remerciement :

Nos remerciements vont en premier lieu à ALLAH, le tout Puissant de nous avoir donné la volonté, la santé, le courage et la patience durant toutes ces longues années et pour réaliser ce travail.

Nos sincères remerciements s'adressent d'abord à M^{me} Chabou Nadjat d'avoir permis de travailler sur ce sujet et pour son aide.

On tient à remercier Mr Chouikh Fethi d'avoir accepté de présider notre jury de ce mémoire. Merci également à M^{me} Amirouche Leila d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous tenons à remercier vivement nos parents et toutes nos familles, pour leur support, leur présence ainsi leur soutien.

Enfin, nous réservons un vif remerciement à tous nos amis et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Dédicaces :

Je dédie ce travail

A mes chers parents pour leurs affections et
amours.

A mes frères et sœurs pour leurs encouragements.

A tous mes amis.

A mes collègues.

Yasser et Yahia

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I Etude bibliographique sur ZnO

I.1 Introduction.....	3
I.2 Les oxydes transparents conducteurs.....	3
I.3 Propriétés du ZnO.....	4
I.3.1 Propriétés structurales et cristallographiques.....	4
I.3.2 Structure électronique des bandes.....	6
I.3.3 Propriétés optiques.....	7
I.3.4 Propriétés électrique.....	9
I.3.5 Propriétés chimiques.....	10
I.3.6 Les propriétés physico-chimiques	10
I.4 Les méthode d'élaboration des couches mines ZnO.....	11
I.4.1 Technique d'électrodéposition	12
I.4.1.1 Principe d'électrodéposition	12
I.4.1.2 Principe d'électrodéposition et la loi de Faraday.....	13
I.4.1.2 Mécanisme d'électrodéposition.....	14
I.5 Applications du ZnO.....	15
I.5.1 Cellules Photovoltaïque.....	16
I.5.2 Direction de gaz.....	17
I.5.3 Diodes électroluminescentes.....	17
I.5.4 Photo catalyseurs.....	18
I.5.5 Générateurs piézoélectriques.....	19
I.6 Conclusion.....	20

Chapitre II Dispositif expérimental et techniques de caractérisation

II.1. Introduction.....	21
II.2 Condition d'élaboration	21
II.2.1 Dispositif expérimental.....	21
II.2.2 Cellule électrochimique.....	22
II.2.3 Electrodes.....	22
a-1 'électrode de travail (ET).....	22
b- La contre électrode.....	22
c-L 'électrode de référence.....	22
II.2.4 Bain d'électrodéposition de ZnO.....	23
II.2.5 Nettoyage des substrats.....	24
II.3 Technique de caractérisation électrochimique –in situ-.....	24
II.3.1 La Voltampérométrie cyclique (CV).....	24
II.3.2 La Chronoampérométrie (CA).....	25
II.4 Technique de caractérisation -ex situ-.....	27
II.4.1 Diffraction des rayons X:.....	27
1-Principe.....	27
II.4.2 Spectrophotométrie UV –Visible.....	29
1-Principe.....	30
2-Calcul du gap optique E_g (modèle de Tauc).....	31
II.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	31
II.4.4 Spectroscopie IR.....	32
II.4.5 Mesures électriques par quatre pointes.....	33
II.4.6 Méthode des quatre pointes.....	33
II.5 Conclusion.....	34

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Introduction.....	35
III.2 Etude de mécanisme de croissance et de nucléation.....	35
III.3 Résultats des caractérisations.....	35
III.3.1 Estimation théorique de l'épaisseur.....	35
III.3.2 Propriétés structurales.....	36
III.3.3 Taille des cristalline et contraintes.....	38
III.3.4 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage.....	49
III.3.5 Spectres infrarouges.....	40
III.3.6 Propriétés optiques.....	41
III.3.6.1 Spectre de transmission.....	42
III.3.6.2 Gap optique	43
III.3.7 Propriétés électriques.....	45
III.4 Conclusion.....	46
Conclusion générale.....	47

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : « étude bibliographique sur le ZnO »

Figure.I.1 : Nombre de publications par année en relation avec les TCO SnO ₂ et ZnO	3
Figure I-2 : Différentes structures du [51].....	4
Figure I.3 : cristalline Structure du ZnO avec pour paramètres de maille : $a = 3.250 \text{ \AA}$ et $c = 5.207 \text{ \AA}$ [54].....	6
Figure I.4 : Structure des bandes d'énergies de ZnO [55].....	7
Figure I.5: méthodes générale de dépôt de couches minces.....	12
Figure I.6 : Modèle d'un processus d'électrodéposition sur une électrode étrangère.....	13
Figure I.7 : Modes de croissance cristalline d'une couche mince [49].....	15
Figure I.8: Structure d'une cellule solaire à colorant.....	16
Figure I.9 : Schéma d'une LED.....	17
Figure I.10 : Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO [42].....	18

Chapitre II : « Dispositif expérimental et techniques de caractérisation »

Figure II .1 : a) Représentation schématique du dispositif expérimental, b) Electrode de travail (ITO).....	23
Figure II.2: Allure générale d'une courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.....	25
Figure II.3: Représentation schématique d'une courbe chronoampérométrique.....	26
Figure II.4 : Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices HKL d'un cristal.....	28
Figure II.5 : Photo de l'appareillage utilisé pour diffracter les couches élaborées....	29
Figure II.6: Image UV-Vis de type UV-1900i.....	30
Figure II.7: Schéma de principe de spectroscopie UV-Visible.....	31
Figure II.8: Représentation schématique de la poire de diffusion.....	32
Figure II.9 : photographie du spectromètre infrarouge.....	33

Figure II.10 : photographie du dispositif à quatre pointes.....	34
--	----

Chapitre III : « Résultats et discussion »

Figure III. 1 : Variation de la densité de courant en fonction du temps pour un film de ZnO déposé à différents concentrations de chlorure de zinc.....	36
Figure III.2 : Spectres de diffraction de RX de films de ZnO en fonction de la concentration de chlorure de zinc.....	37
Figure III.3 : Variation de la taille des cristalline et les contraintes en fonction de la concentration de chlorure de zinc.....	39
Figure III.4 : Images MEB des couches minces de ZnO électrodéposées sur ITO à différents Concentration a : 0.004 b : 0.005.....	39
Figure III.5 : Les spectres de FTIR des couches minces de ZnO.....	41
Figure III.6 : La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces du ZnO.....	42
Figure III.7 :Variations de l'épaisseur et de la transmittance, à la longueur d'onde 600 nm, des couches de ZnO préparées a différents concentration de chlorure de zinc.....	43
Figure III.8 : Variations de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ pour différentes concentration de Zn^{2+}	44
Figure III.9 Variation du gap optique et la taille des grains en fonction de concentration de Zn^{2+}	45
Figure III.10 : Evolution de la résistivité électrique des films ZnO déposés en fonction de la concentration de chlorure de zinc.....	46

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : « étude bibliographique sur le ZnO

Tableau I.1 : Quelques propriétés générales de ZnO.....	4
Tableau I.2 : Quelques propriétés de la structure Wurtzite et de la structure cubique de ZnO.....	5
Tableau I.3 : Quelques propriétés optiques de ZnO.....	8
Tableau I.4 : Valeurs de la résistivité et de la mobilité de l'oxyde de zinc rapporté dans la littérature.....	9
Tableau I.5 : Quelques propriétés physico-chimiques du ZnO.....	10

Chapitre II : « Dispositif expérimental et techniques de caractérisation »

Tableau II.1: Composition des électrolytes pour l'électrodéposition de ZnO.....	23
--	----

Chapitre III : « Résultats et discussion »

Tableau III.1 Quantité d'électricités et l'épaisseur des couches minces de ZnO à différentes concentrations de chlorure de zinc.....	36
Tableau III.2. Les paramètres cristallographiques des films minces ZO élaborés sur substrat ITO à différentes concentrations.....	38

Introduction Générale

Les nanosciences et les nanotechnologies ont connu un développement remarquable au cours de ces dernières décennies. Ils font l'objet d'un grand intérêt pour de nombreuses applications grâce au développement de nouveaux outils d'élaboration, d'observation et d'analyse.

Les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCO) présentent une combinaison étonnante de deux propriétés peu observée usuellement. Ils sont transparents dans la région du visible grâce à leurs gaps énergétiques supérieurs à 3 eV et leurs conductivités se rapprochent fortement de celle du métal quand ils sont dopés. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de cette grande famille des TCO. L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur avec une bande interdite directe de 3,37eV et une énergie de liaison d'excitation importante (60 meV). Il peut absorber une fraction importante dans la région UV. Les couches minces de ZnO peuvent être synthétisées par différentes méthodes telles que l'ablation laser pulsé (PLD), la pyrolyse par pulvérisation, la pulvérisation cathodique radiofréquence (RF), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et le procédé sol gel. Parmi ces méthodes, l'électrodéposition est largement utilisée en raison de sa croissance à température relativement basse, bonne adhérence interfaciale au substrat, contrôle facile de l'orientation cristalline préférée.

C'est dans ce contexte que se situe notre principal objectif dans ce travail de recherche, qui consiste en une contribution à l'élaboration et l'étude des couches minces de ZnO par une voie électrochimique. Le but qu'on s'est fixé est donc l'étude de l'influence de la concentration du précurseur de zinc des films minces de ZnO déposés sur ITO. Pour cela, les couches élaborées sont caractérisées aussi bien du point de vue cristallographique, optique, électrique et morphologique en utilisant des techniques spécifiques telles que la diffraction des rayons X, la Microscopie Electronique à Balayage MEB (SEM en anglais), la Spectrophotométrie UV-Visible et la méthode des quatre pointes.

Le manuscrit de ce mémoire est structuré en trois chapitres :

- ➡ Nous aborderons, dans le premier chapitre un rappel sur les propriétés physiques (structurale, optique et électrique) de l'oxyde de zinc en couche mince, ainsi que ses principales applications dans les domaines technologiques (cellule solaire, LED, ...).
- ➡ Ensuite nous présentons dans ce chapitre les techniques électrochimiques pour la synthèse des films d'oxyde de zinc, ainsi que le dispositif expérimental utilisé pour

l'élaboration des dépôts. Nous rapporterons aussi les différentes techniques que nous avons utilisées pour étudier et caractériser les couches minces déposées.

- ➡ Dans le troisième chapitre, nous allons exposer les résultats expérimentaux de notre travail pour les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par cette technique sur le substrat conductrice ITO suivi de leurs interprétations.
- ➡ Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de ce travail.

Chapitre I Etude bibliographique sur ZnO

I.1 Introduction

Cette partie est consacrée aux propriétés générales du matériau ZnO (oxyde de zinc). Nous parlerons de sa structure cristallographique, sa structure électronique, et ses propriétés optiques. A la fin du chapitre, nous résumerons les principales applications technologiques de ZnO en couches minces.

I.2 Les oxydes transparents conducteurs

Les Oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides) TCOs sont des semi-conducteurs dégénérés à large gap ($\geq 3\text{eV}$). Ils possèdent une combinaison unique de propriétés électriques et optiques qui les rendent très utiles dans de nombreuses applications technologiques. Les OTCs sont généralement des oxydes de métaux de transition, tels que l'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) ou l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO). Ces matériaux ont une conductivité électrique élevée tout en conservant une transparence élevée dans le spectre visible, ce qui permet de créer des dispositifs optoélectroniques performants. Les OTCs sont également faciles à produire et peuvent être déposés en couches minces sur des substrats variés, ce qui les rend très polyvalents. En raison de l'intérêt des oxydes transparents conducteurs, beaucoup de travaux de recherche sont consacrés à l'étude et la synthèse de ces matériaux (voir figure I.1)

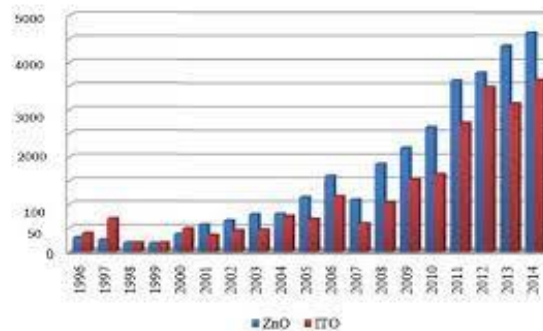


Figure.I.1 : Nombre de publications par année en relation avec les TCO SnO₂ et ZnO

Le premier TCO étudié et synthétisé est l'oxyde de cadmium en 1907 par K. Badeaker; ce dernier a remarqué qu'après exposition à l'air d'un film d'oxyde de cadmium, celui-ci devient transparent tout en maintenant son aspect conducteur [1].

L'oxyde de zinc est un matériau qui fait partie de la famille des OTC. De nombreux matériaux sont actuellement utilisés comme OTC, nous citons: In₂O₃, SnO₂ (ITO), In₂O₃:F (FTO), ZnO, ZnO:Al, ZnO:F, Cd₂SnO₄, SnO₂...etc [46]. L'obtention de tels matériaux présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique constitue un enjeu industriel important. Le facteur de qualité Q d'un film mince OTC peut être défini comme le rapport entre la conductivité électrique et l'absorbance optique dans le visible. Gordon [47], a calculé les facteurs de qualité des OTC les plus utilisés, les résultats montrent que le ZnO dopé fluore (ZnO:F) et le Cd₂SnO₄ présentent la plus

grande valeur de $7 \Omega^{-1}$, suivi du ZnO dopé aluminium (ZnO:Al) avec un facteur de $5 \Omega^{-1}$ puis l'oxyde d'indium dopé étain ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) avec un facteur de $4 \Omega^{-1}$

I.3 Propriétés du ZnO

I.3.1 Propriétés structurales et cristallographiques

L'oxyde de Zinc est un composé inorganique, de formule ZnO. Il apparaît généralement sous forme de poudre blanche, presque insoluble dans l'eau, largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux et produits biomédicaux [2].

Tableau I.1 : Quelques propriétés générales de ZnO.

Densité (g/cm^3)	5.67
Point de fusion ($^\circ\text{C}$)	1975
Enthalpie de formation (kcal/mole)	83.17
Solubilité dans H_2O à 29°C ($\text{g}/100\text{ml}$)	0.00016

Du point de vue cristallographique le peut exister sous trois types de structures différentes, selon les conditions d'élaboration. La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées, la troisième c'est la structure Rock –Salt qui apparaît sous des pressions très élevées[50]comme le montre la figure : I.2.

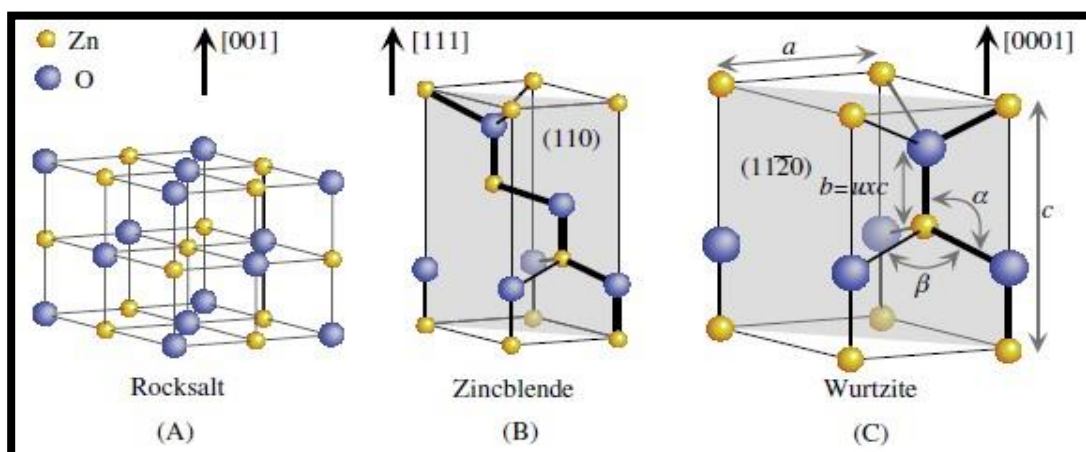


Figure I-2 : Différentes structures du ZnO [51]

Tableau I.2 : Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [52].

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

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

O: $1s^2 2s^2 2p^4$

Zn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur de ZnO.

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline. Il se cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite, La structure Wurtzite (Figure I-3) contient quatre atomes par maille dont les positions sont : O^{2-} : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2) ; et Zn^{2+} : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8) ,dans lequel les ions d'oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène[53].

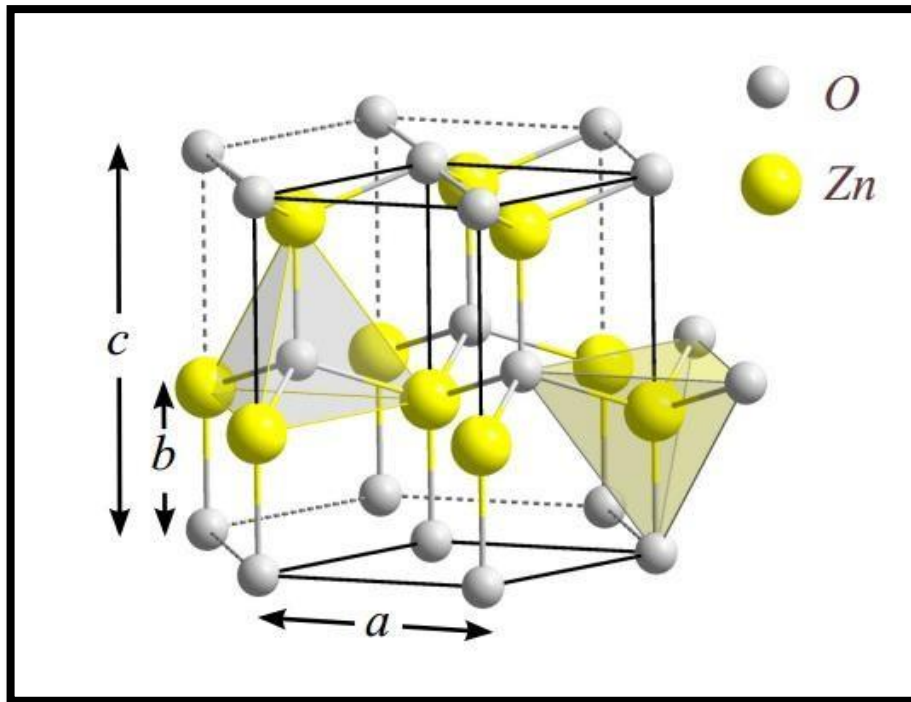


Figure I.3 : cristalline Structure du ZnO avec pour paramètres de maille : $a = 3.250 \text{ \AA}$ et $c = 5.207 \text{ \AA}$ [54].

I.3.2 Structure électronique des bandes

Il convient de noter que la configuration électronique de l'oxygène et du zinc est respectivement $1s^2 2s^2 2p^4$ et $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$. Dans le ZnO, les états $4s$ du zinc constituent la bande de conduction tandis que les états $2p$ de l'oxygène forment la bande de valence. Selon la Figure I.4, le ZnO est un semi-conducteur à bande interdite directe [5], avec le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence situés au point de la zone de Brillouin. La bande interdite présente une largeur d'environ $3,3 \text{ eV}$, ce qui permet au matériau de réaliser des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction et de posséder des transitions radiatives. En outre, le ZnO présente une bande excitonique très large d'environ 60 meV , qui est la plus large de la famille des semi-conducteurs II-VI.[6]. Ce qui nous permettons de remarquer l'effet excitonique même à la température ambiante.

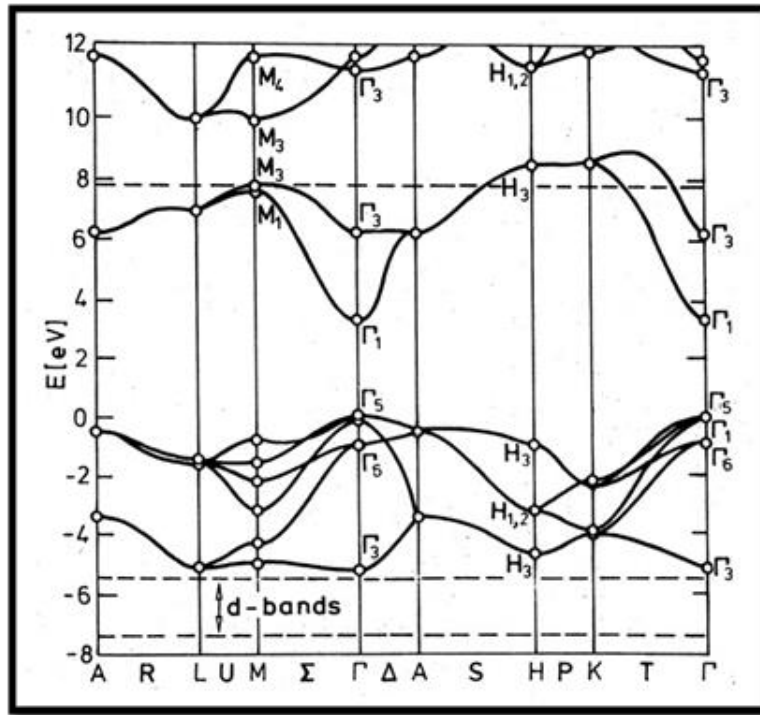


Figure I.4 : Structure des bandes d'énergies de ZnO [55].

I.3.3 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un très grand gap optique pouvant varier de 3,1 à 3,4 eV et indice de réfraction sous sa forme massive égale à 2 [8]. Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc peuvent être étudiées par différentes techniques comme l'absorption optique, la transmission, la réflexion, et la photoluminescence PL ainsi que le gap optique [9], impliquent les phénomènes d'interaction rayonnement-matière (interactions entre le rayonnement électromagnétique et les atomes, les ions et les électrons).

En général, en couche mince l'indice de réfraction du ZnO varie en fonction des conditions d'élaboration des couches entre 1,9 et 2,2 [10], et la transparence optique en fonction de la longueur d'onde peut aller parfois au-delà de 90% dans le domaine visible et le proche infrarouge [11]. Son seuil fondamental d'absorption se situe dans le proche-ultraviolet aux environ de 380 nm [12]. L'amélioration de la stœchiométrie de couche mince ZnO conduit à

Une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [13,14].

Quelques propriétés optiques de ZnO sont reportées dans le Tableau I.3. Les propriétés optiques de ZnO sont très sensibles à la présence d'impuretés.

Tableau I.3 : Quelques propriétés optiques de ZnO.

Constante diélectrique	$\epsilon_{\parallel}=8,7$ $\epsilon_{\perp}=7,8$
Coefficient d'absorption	10^4cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1,8-1,9
Indice de réfraction à 590 nm	2,013-2,029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance (pour $500 < \lambda < 2500 \text{ nm}$)	~90 %

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO, C. Morhain et Wang [15,16], respectivement ont montré que l'absorption optique de ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère de l'azote, et que l'intensité de l'émission verte dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit [17, 18],

D'autre part C. Morhain et al [19] ont remarqué que la transparence optique élevée de ZnO dans les régions visible et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g = 3.3\text{eV}$), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultra-violet. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption [20]. On observe une montée abrupte dans le coefficient d'absorption aux environs de $\lambda=385\text{nm}$ et qui correspond au gap ($E_g=3.3\text{eV}$).

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [21]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 [22,23]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [24,25].

L'oxyde de zinc dopé rentre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCOs (transparent conductive oxide) utilisée comme électrode transparent dans les cellules solaires. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence [26].

I.3.4 Propriétés électrique

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré à conductivité électrique de type n, due notamment au positionnement des atomes de Zn en sites interstitiels [27], a large gap direct d'environ 3,37eV à la température ambiante [28]. En effet, les propriétés électriques de l'oxyde de zinc peuvent être largement modifiées par la température d'élaboration, le dopage, les paramètres de la méthode de synthèse, etc. Le **Tableau I.4** montre des valeurs de la mobilité et la résistivité extraites de la littérature, qui peuvent être liées à la méthode de synthèse et le dopage. Les valeurs de la mobilité varient entre 0,34 à 54,5 cm²/V.s, alors que les valeurs de la résistivité se situent dans le domaine de 10⁻² à 103 Ω.cm.

Tableau I.4: Valeurs de la résistivité et de la mobilité de l'oxyde de zinc rapporté dans la littérature.

Type de matériaux	Technique de synthèse	Résistivité (Ω.cm)	Mobilité (cm ² /V.s)
AZO	Ablation laser pulsé (PLD)	1×10 ⁻⁴	30
ZnO	pyrolyse par pulvérisation	2,7×10 ³	0,34
ZnO:Al	Pulvérisation cathodique magnétron	1,84×10 ⁻³	7,34
ZnO:B	Sol-Gel	2,2×10 ²	17,9
ZnO	pulvérisation radiofréquence	3,3×10 ⁻³	54,5
CZO	Ablation laser pulsé (PLD)	4,3×10 ⁻²	21
FZO	DC Pulvérisation cathodique magnétron	1,3×10 ⁻³	45,3

Les dopants couramment utilisés pour le ZnO appartiennent aux groupes III et IV du tableau de Mendeleïev, et remplacent les atomes de zinc en occupant leurs sites atomiques. En outre, le dopage peut être effectué en utilisant des éléments du groupe VII du tableau périodique, ce qui permettrait de substituer les atomes d'oxygène [29].

De nombreuses études ont montré qu'un traitement thermique adéquat après la croissance des cristaux de ZnO (recuit à haute température) peut changer considérablement les propriétés électriques des cristaux. Par exemple il a été remarqué que pour des cristaux de ZnO présentant une haute résistivité et avec une grande concentration des porteurs de charge [30,31], cependant un traitement sous air ou sous oxygène donne un effet opposé pour des cristaux de faible résistivité [32,33].

I.3.5 Propriétés chimique

La capacité de l'oxyde de zinc à agir comme catalyseur dans un système dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface, qui sont étroitement liées à son mode de préparation. La qualité du réseau cristallin et les propriétés semi-conductrices de l'oxyde de zinc, y compris les lacunes et les atomes en position interstitielle, sont également des facteurs importants. En raison de ses propriétés chimiques, l'oxyde de zinc est souvent utilisé comme piège et capteur chimique de gaz, et peut agir comme catalyseur photochimique dans diverses réactions telles que l'oxydation de l'oxygène en ozone, la réduction du bleu de méthylène et la synthèse du peroxyde d'hydrogène. Des recherches récentes se concentrent sur de nouvelles formes de ZnO pour une utilisation en tant que catalyseurs ou capteurs, et des résultats prometteurs ont été obtenus en créant un nouveau matériau poreux à basse température à l'aide d'un réacteur à cavitation acoustique à partir de Zn(OH₂). Cette méthode novatrice utilise l'activation ultrasonique en milieu aqueux pour déclencher la réaction entre NH₃ et Zn(OH₂) [34].

I.3.6 Les propriétés physico-chimiques

L'oxyde de zinc se présente sous forme d'une poudre blanche à jaune dont les caractéristiques physicochimiques sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau I.5 : Quelques propriétés physico-chimiques du ZnO

La masse molaire	81.38g/mol
La solubilité	0.00016g/100ml H ₂ O à 29°C
Température de fusion	1975°C
La masse volumique	5.6g/cm ³
L'enthalpie de formation	83.17K cal/mol
Force de liaison chimique Zn-O	66K cal/mol

I.4 Les méthodes d'élaboration des couches minces ZnO

Il existe différentes méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO (oxyde de zinc) qui sont largement utilisées en raison des propriétés uniques de ce matériau. Parmi ces méthodes, on peut citer la pulvérisation cathodique, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et la méthode de dépôt par jet moléculaire (MBE).

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) dans laquelle des ions sont éjectés d'une cible de ZnO par bombardement avec des particules énergétiques. Ces ions se déposent ensuite sur un substrat pour former une couche mince de ZnO. Cette méthode est appréciée pour son contrôle précis de l'épaisseur de la couche et pour la possibilité de déposer des couches de ZnO de haute qualité sur divers types de substrats.

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode de dépôt basée sur des réactions chimiques de précurseurs gazeux. Dans le cas du ZnO, des précurseurs organométalliques contenant du zinc et de l'oxygène sont utilisés. Les précurseurs sont introduits dans une chambre de réaction où ils se décomposent thermiquement, libérant des atomes de zinc et d'oxygène qui se déposent sur le substrat, formant ainsi une couche de ZnO. Cette méthode permet un contrôle précis de la composition chimique, de l'épaisseur et de la morphologie des couches de ZnO.

La méthode de dépôt par jet moléculaire (MBE) est une technique de dépôt sous ultra-vide dans laquelle des faisceaux de molécules sont dirigés sur le substrat pour former une couche mince atomique par atomique. Cette méthode permet un contrôle extrêmement précis de l'épaisseur, de la composition et de la structure cristalline des couches de ZnO, ce qui en fait une méthode privilégiée pour les applications nécessitant des films de ZnO de haute qualité [35].

La classification de méthodes est présentée sur le schéma de la figure suivante :

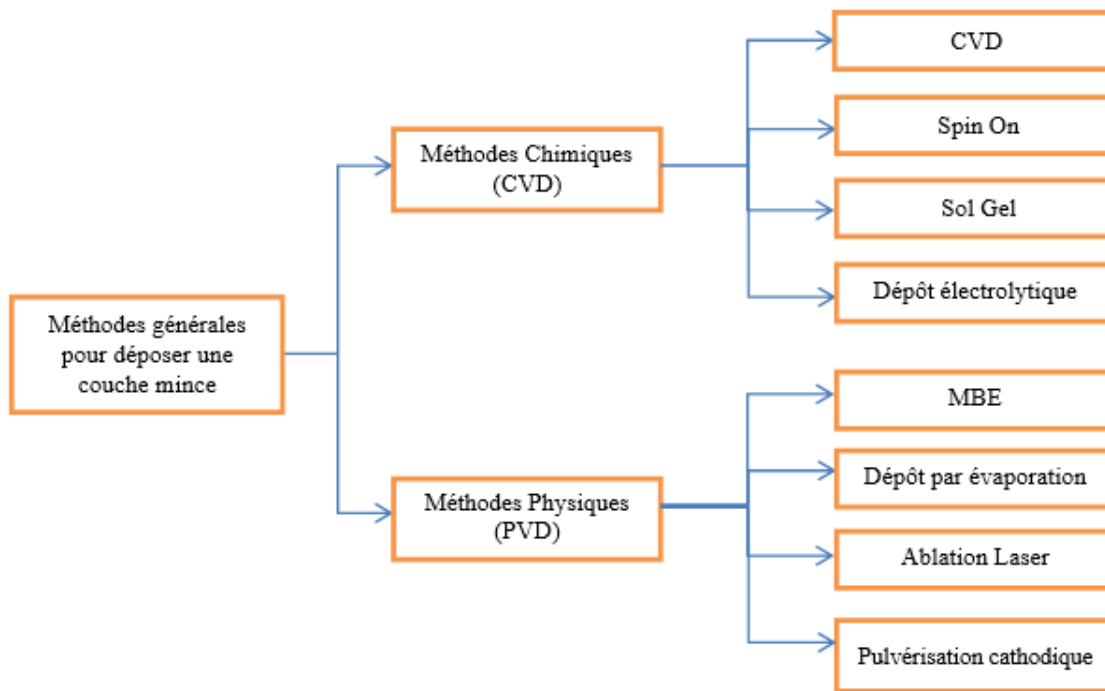


Figure I.5: méthodes générale de dépôt de couches minces.

I.4.1 Technique d'électrodéposition

I.4.1.1 Principe d'électrodéposition

Le principe de l'électrodéposition repose sur le transfert d'électrons entre une électrode de travail (cathode) et une électrode de contre-électrode (anode) à travers une solution électrolytique. Lorsque le courant électrique est appliqué, les ions métalliques présents dans la solution électrolytique se déplacent vers l'électrode de travail. À la surface de l'électrode de travail, les ions métalliques gagnent des électrons provenant de la source d'alimentation externe et subissent une réduction, formant ainsi une couche métallique solide [36].

Le processus d'électrodéposition implique des réactions d'oxydation à l'anode, où les électrons sont perdus et les ions métalliques se dissolvent dans la solution. À l'inverse, à la cathode, les ions métalliques présents dans la solution se réduisent en gagnant des électrons, conduisant à la formation d'un dépôt métallique sur la surface de la cathode.

Le contrôle de l'électrodéposition est réalisé en ajustant différents paramètres tels que la densité de courant, la composition de la solution électrolytique, la température et le temps de dépôt. Ces paramètres influencent l'épaisseur, l'adhérence, la structure cristalline et les propriétés physiques et chimiques du dépôt métallique [36].

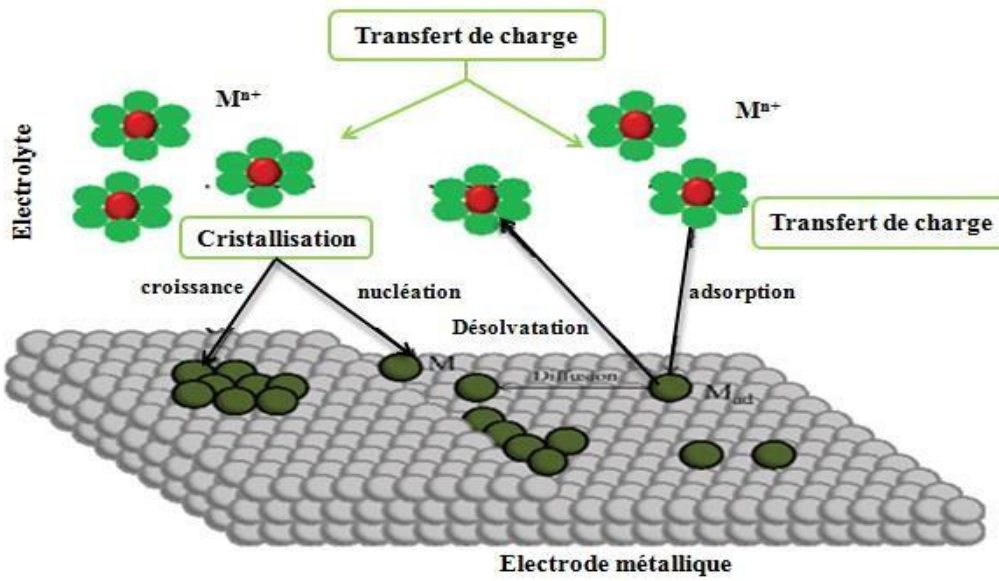


Figure I.6 : Modèle d'un processus d'électrodéposition sur une électrode étrangère.

I.4.1.2 Principe d'électrodéposition et la loi de Faraday

La quantité de charge Q est exprimée en fonction de I et de t comme suit :

$$Q = I \times t \dots \dots \dots I.1$$

Avec t est le temps de dépôt (de saturation).

Lorsqu'on dépose un élément de masse molaire M par électrolyse à partir de ses ions de valence n , la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée par la loi de Faraday, si toutefois le rendement en courant est de 100% :

$$m = \frac{M.I.t}{n.F} = \frac{M.i.S.t}{n.F} \dots \dots \dots I.2$$

Où m : Masse déposée (en g) ;

M : Masse molaire de l'espace réduite au cours de la réaction (en $g.mol^{-1}$) ;

I : Intensité de courant de l'électrolyse imposé pour déposer le métal M (en A) ; t : Durée de dépôt (en s) ;

i : Densité de courant (en A/ cm^2) ;

S : Superficie de l'électrode (en cm^2) ;

n : Nombre de moles d'électrons échangés dans la réaction de réduction (égal à la valence pour un ion simple);

F : Constante de Faraday ($F= 9,65.10^7$ (en A.s/ mol)=96500 C).

La vitesse de l'électrodéposition V peut être déduite de l'expression précédente, ainsi si on appelle d l'épaisseur du film métallique déposé pendant un temps t , la vitesse V en (m/s) est donnée par la relation suivante :

$$v = \frac{d}{t} \dots \dots \dots \text{I.3}$$

Connaissant la masse volumique ρ du métal déposé, la masse m déposée est calculée par la relation suivante :

$$v = \frac{M.i}{n.F.\rho} \dots \dots \dots \text{I.4}$$

L'épaisseur théorique du matériau déposé est donnée également par la relation suivante :

$$m = \rho . S . s \dots \dots \dots \text{I.4}$$

En injectant la relation (II.5) dans l'équation (II.4) on obtient de la vitesse de dépôt :

$$d = V . t = \frac{M.i}{n.F.\rho} \times t \dots \dots \dots \text{I.6}$$

Avec :

d : épaisseur du matériau déposé en cm;

ρ : masse volumique du matériau

déposé en g.cm^{-3} ; i : densité de

courant appliquée en A.cm^{-2} .

I.4.1.2 Mécanisme d'électrodéposition

Le mécanisme de l'électrodéposition comprend plusieurs étapes clés qui se produisent lors du processus de dépôt électrochimique. Voici un aperçu simplifié du mécanisme :

- 1- Adsorption des espèces électro actives : Les espèces métalliques présentes dans la solution électrolytique sont adsorbées à la surface de l'électrode de travail (cathode). Cette adsorption peut être influencée par des facteurs tels que la nature de l'électrode, la concentration des espèces métalliques et la présence d'additifs.

- 2- Étape de transfert d'électrons : Lorsque le courant électrique est appliqué, des électrons sont transférés de l'électrode de travail vers les espèces métalliques adsorbées. Cela entraîne une réduction des espèces métalliques, formant des atomes ou des ions métalliques neutres à la surface de la cathode.
- 3- Nucléation : Les atomes ou les ions métalliques réduits se rassemblent pour former des agrégats, appelés noyaux de dépôt, à la surface de la cathode. La nucléation est un processus crucial car elle détermine la structure et l'adhérence du dépôt final.
- 4- Croissance du dépôt : Une fois que les noyaux de dépôt se sont formés, ils commencent à se développer par l'incorporation d'ions métalliques provenant de la solution électrolytique. Cela conduit à une augmentation de l'épaisseur du dépôt sur la surface de la cathode.

Le mécanisme exact de l'électrodéposition peut être complexe et dépendre de nombreux facteurs, tels que la composition de la solution électrolytique, la nature de l'électrode et les conditions expérimentales [36].

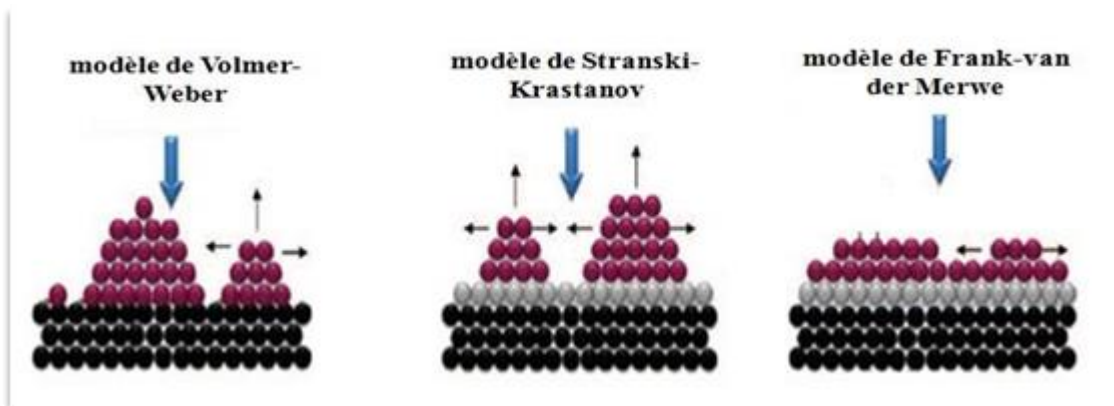


Figure I.7 : Modes de croissance cristalline d'une couche mince [49].

I.5 Applications du ZnO

Depuis plusieurs années, un effort important a été développé dans les domaines des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tel que le ZnO en optoélectronique. Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets 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 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 parts, le développement de lasers bleus et UV permet de réduire la longueur d'onde du faisceau émis, et donc le stockage de données en grande densité. Aussi les couches minces de ZnO peuvent être utilisées pour la réalisation des dispositifs à ondes acoustiques de surface SAW [37].

Ainsi, l'oxyde de zinc en couches minces occupe une place importante dans l'industrie électronique, nous avons citées quelques applications ci-dessous :

1.5.1 Cellules Photovoltaïques

La cellule photovoltaïque, également connue sous le nom de photopile, est le plus petit composant d'un système photovoltaïque. Elle est essentiellement constituée de matériaux semi-conducteurs qui ont la capacité de convertir directement l'énergie lumineuse en énergie électrique. Les matériaux de base utilisés pour fabriquer des cellules solaires photovoltaïques sont les semi-conducteurs qui possèdent un gap situé dans la gamme du rayonnement solaire (entre 1 et 5 eV) pour absorber le maximum de photons [38,39]. Un photon de lumière incidente permet de mettre en mouvement un électron qui est éjecté du matériau semi-conducteur, produisant ainsi un courant électrique. Une des solutions pour augmenter le rendement des cellules photovoltaïques est l'intégration des nano fils de ZnO comme semi-conducteur de type n dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière et une bonne absorption de la lumière grâce à un piégeage optique efficace que possèdent [40]. Par ailleurs en dopant ces nano fils avec des nanoparticules de colorants, on pourrait également élargir leurs spectres d'absorption de la lumière, ce qui augmenterait aussi le gain de ces cellules.

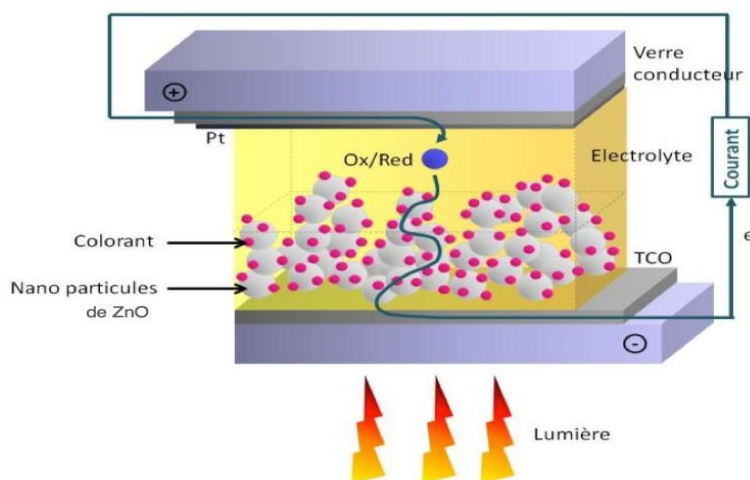


Figure I.8: Structure d'une cellule solaire à colorant

I.5.2 Direction de gaz

Le ZnO en couches minces est un très bon candidat pour la détection des gaz inflammables et toxiques. Des capteurs en couches minces d'oxyde de zinc ont été utilisés avec succès comme détecteurs de gaz.

L'oxyde de zinc est également utilisé dans les capteurs de gaz. En effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface d'où son application autant que capteur chimique ou d'humidité [41].

C'est un matériau stable dont la faible sélectivité vis-à-vis de certains gaz peut être améliorée en ajoutant d'autres éléments (dopage).

I.5.3 Diodes électroluminescentes

A l'inverse de la cellule solaire, le principe de la diode électroluminescente (LED) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. LED est une jonction de semi-conducteur p-n (voir figure I.9).

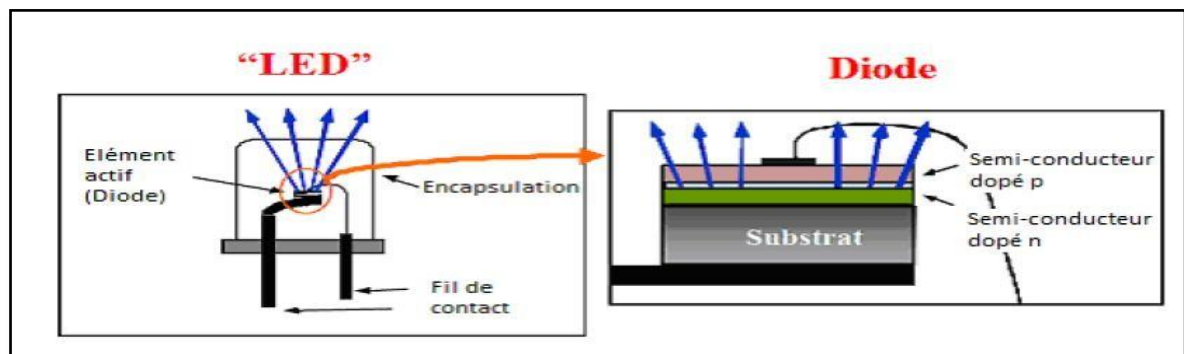


Figure I.9 : Schéma d'une LED.

L'oxyde de zinc, tout comme le nitrure de gallium, est utilisé dans la fabrication de diodes électroluminescentes (LED), en particulier pour l'émission de lumière dans la gamme du bleu. Ces deux matériaux présentent des propriétés similaires, mais le ZnO offre certains avantages par rapport au GaN. Par exemple, il possède une énergie de liaison excitonique plus élevée (60 meV contre 21 MeV pour le GaN), ce qui lui confère potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante.

Cependant, contrairement au GaN, le ZnO présente des difficultés pour la réalisation de couches de type p stables, qui sont nécessaires à la fabrication des LED. Ainsi, les recherches actuelles se

concentrent sur les hétéros structures ZnO/GaN afin de bénéficier des avantages combinés du ZnO et du GaN.

Dans une étude menée par J.Y. Lee et al. [42], une telle hétéro structure est présentée dans la Figure I.10. Les chercheurs ont examiné l'impact du traitement thermique sur les performances électroluminescentes de cette diode. Ils ont notamment constaté qu'aucune émission lumineuse n'était observée sans traitement. Cependant, lorsque la structure était recuite sous atmosphère d'azote, des émissions de lumière bleue et violette apparaissaient. En revanche, lorsque la structure était recuite à l'air, une émission de lumière jaune était observée.

Les différents métaux utilisés comme matériaux de base pour la fabrication de ces LED sont choisis en fonction de la couleur de lumière souhaitée. Des progrès significatifs ont été réalisés sur les matériaux à bande interdite directe pour obtenir une électroluminescence efficace [42].

Dans une LED, l'émission de lumière est le résultat de la recombinaison spontanée des paires électron/trou.

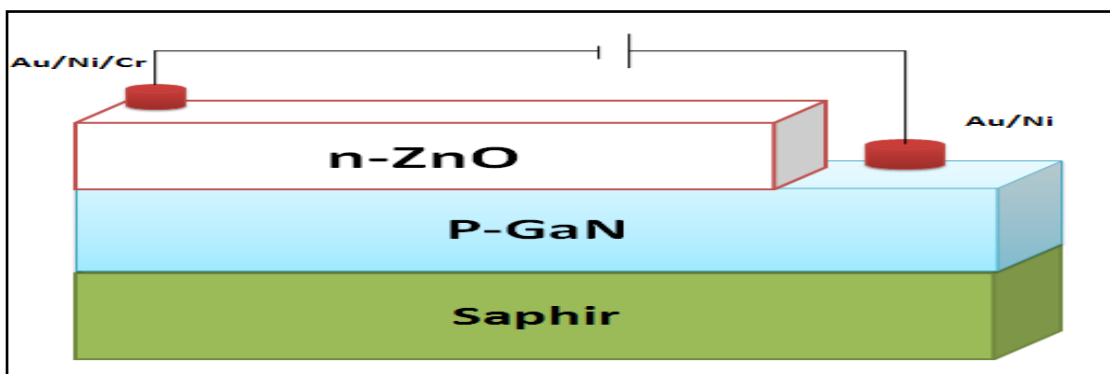


Figure I.10 : Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO [42].

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

I.5.4 Photo catalyseurs

La photo catalyse est largement utilisée dans divers domaines tels que la purification de l'air, le traitement de l'eau, la décoloration des effluents aqueux colorés dans l'industrie textile, l'élimination des odeurs et le revêtement autonettoyant de surfaces telles que le verre, les métaux,

le béton et le ciment. Ce processus repose sur un mécanisme électronique qui se déroule à la surface d'un catalyseur et comprend trois étapes fondamentales. Tout d'abord, lorsqu'un catalyseur photochimique est exposé à un rayonnement photonique dont l'énergie est au moins égale à la largeur de la bande interdite.

Du matériau, les électrons de la bande de valence peuvent être excités vers la bande de conduction, créant ainsi des trous dans la bande de valence et des électrons dans la bande de conduction. Ensuite, afin d'éviter la recombinaison rapide des électrons et des trous, il est crucial de transférer et de piéger ces charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires. Enfin, les charges migreront vers la surface du catalyseur où elles réagiront avec des substances adsorbées qui peuvent accepter ou donner des électrons, conduisant ainsi à des réactions d'oxydation ou de réduction bénéfiques pour la dépollution. Plusieurs semi-conducteurs, tels que TiO_2 , ZnO , ZnS et SnO_2 , présentent une largeur de bande interdite suffisante pour permettre la photo catalyse [43].

I.5.5 Générateurs piézoélectriques

L'oxyde de zinc est un matériau piézoélectrique : sous l'effet d'une force mécanique (compression ou tension) le cristal se polarise et inversement, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal. En effet, les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centro symétriques qui entraîne un décalage du centre de charge lors de la déformation du matériau. Ce déséquilibre fait apparaître un moment dipolaire et une polarisation spontanée suivant l'axe 'c' qui crée une différence de potentiel entre les faces du cristal. Inversement, lorsqu'on applique un champ électrique externe, les charges ioniques se déplacent à l'intérieur du cristal par des forces électrostatiques. Ce déplacement conduit à la déformation mécanique du cristal. Ainsi, le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8,75) [44,45].

I.6 Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté les propriétés générales de ZnO tel que les propriétés cristallographiques, optiques, électriques, et nous avons montré que l'oxyde de zinc, en raison de ses propriétés variées, avait une multitude d'applications (les cellules solaires, diodes électroluminescentes, photo catalyseurs, détection de gaz, générateurs piézoélectriques, etc).

Références Bibliographiques

CHAPITRE I : Etude bibliographique sur ZnO

- [1] D. Lambe Y.Y. Proskuryakov, K. Durose, J. Major, M. Al Turkestani, V. Barrioz, S./ Thin solid films vol.518. (2009) p1222-1224.
- [2] T. Jacobsson, Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles, 1,2009,58-60.
- [3] A. Valour, Synthèse d'oxyde de zinc dopé azote sous formes de poudre et de couche mince : caractérisation du type de semiconductivité, Université RENNES 1. (2017).
- [4] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00-036-1451.
- [5] Robert. W, Cahen. Peter Haasen," physical Metallurgy". Vol.1, Edition north Holland (1975).
- [6] F.K. Shan, Y.S. Yu, .J. European Ceramic Society. (2003).
- [8] A. Ma, Etude et optimisation d'un procédé plasma basse puissance pour le dépôt de ZnO dopé et non dopé à propriétés photovoltaïques à partir d'une solution aqueuse, Université Pierre et Marie Curie. (2015).
- [9] M. HOSNI, Optimisation du Procédé Polyol pour la Synthèse de Nanoparticules d'Oxyde de Zinc : Mise à l'échelle du Procédé et Applications Photovoltaïques, Thèse en cotutelle, Universités Paris XIII & Tunis el manar. (2014).
- [10] J. Song, I. J. Park, K. H. Yoon, W. Y. Cho, K. S. Lim, Electrical and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by the Pyrosol Method, Journal of Korean Physical Society. 29 219–224. (1996). <http://hdl.handle.net/10203/70703>.
- [11] S. A. Kamaruddin, K. Y. Chan, H. K. Yow, M. Z. Sahdan, H. Saim, D. Knipp, Zinc oxide films prepared by sol–gel spin coating technique, Appl Phys A. 104 263–268. (2011). <https://doi.org/10.1007/s00339-010-6121-2>.
- [12] J. Yu, C. X. Shan, Q. Qiao, X. H. Xie, S. P. Wang, Z. Z. Zhang, D.Z. Shen, Enhanced Responsivity of Photodetectors Realized via Impact Ionization, Sensors. 12 1280–1287. (2012). <https://doi.org/10.3390/s120201280>.
- [13] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch. H. Fischer, Optical properties of ZnO thin

- films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition, *Applied Physics Letters*. 80 3518.(2002). <https://doi.org/10.1063/1.1479211>.
- [14] F. N. C. Chin, M. Roslin, Z. H. Gu, T. Z. Fahidy, On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 L71. (1998). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/19/002>.
- [15] C. Morhain, M. Teisseire, S. Végué, F. Raymond, P. Lorenziani, J. Guion, G. Neu, *phys. Stat. Sol. (b)* 100, 2 (2002) p881-885.
- [16] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.T. Hao, *App. Surf. Sci.*, Vol.201. (2002) p123.
- [17] I.V. Kityk, J. Ebothe, A. Elhichou, M. Addou, A. Bougrine and B. Sahraoui, *J. Phys. Condens. Matter*, Vol.14. (2002) p5407-5417.
- [18] B.J. Jin, S.H. Bae, S.Y. Lee, *S. Im. Mat. Sci & Eng.*, B71 (2000) p301.
- [19] S. Fayé, Thèse Doct., Institut de production et robotique, école polytechnique fédérale de LAUSANNE, N°. 2899 (2003) France.
- [20] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [21] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, Vol. 348. (1999)p165.
- [22] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, Vol.35.(2000) p1193.
- [23] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B.*, Vol.61. (2000)p15019.
- [24] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, Vol.38. (2002) p1349.
- [25] Site Internet: www.hokudai.ac.jp//H12_08/buturi/topics.html.
- [26] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, Vol. 386. (2001) p267.
- [27] G.K. Bhaumik, A.K. Nath, S. Basu, Laser annealing of zinc oxide thin film deposited by spray-CVD, *Materials Science and Engineering: B*. 52 25–31. (1998). [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(97\)00272-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(97)00272-9).
- [28] K. Davis, R. Yarbrough, M. Froeschle, J. White, H. Rathnayake, Band gap engineered zinc oxide nanostructures via a sol-gel synthesis of solvent driven shape-controlled crystal growth, *RSC Adv.* 9 14638–14648.(2019). <https://doi.org/10.1039/C9RA02091H>.

- [29] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00-036-1451.
- [34] Chang, P. C., & Lu, J. G. (2008). Temperature dependent conduction and UV induced metal-to-insulator transition in ZnO nanowires. *Applied Physics Letters*, 92(21), 212113.
- [35] Ozgur, U., Hofstetter, D., Morkoc, H. (Eds.). (2010). *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials, and Device Technology*. Wiley-VCH.
- [36] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; Wiley: New York, 2001.
- [37] S. BENSMACHINE « Dépôt De Couches Minces D'oxyde De Zinc Avec Axe C Incliné Par La Pulvérisation Magnétron Et La Réalisation Des Dispositifs A Ondes Acoustiques De Surface SAW », Thèse de Doctorat, Université Tlemcen, (2008).
- [38] G. Zhang, S. Finefrock, D. Liang, G. G. Yadav, H. Yang, H. Fang, Y. Wu, Semiconductor nanostructure-based photovoltaic solar cells, *Nanoscale*. 3 2430–2443. (2011). <https://doi.org/10.1039/C1NR10152H>.
- [39] C. Wang, Y. Jing, X. Zhou, Y. Li, Sb₂TeSe₂ Monolayers: Promising 2D Semiconductors for Highly Efficient Excitonic Solar Cells, *ACS Omega*. 6 20590–20597. (2021). <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02746>
- [40] S. Ahmad, H. Abbas, M. B. Khan, V. Nagal, A.K. Hafiz, Z. H. Khan, ZnO for stable and efficient perovskite bulk heterojunction solar cell fabricated under ambient atmosphere, *Solar Energy*. 216 164–170. (2021). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.01.015>
- [41] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, L. Luo, *Applied Surface Science*, 242 (2005) 212.
- [42] J.Y. LEE, J.H. LEE, H.S. KIM, C.-H. LEE, H. -S. AHN, H.K. CHO, Y.Y. KIM, B.H. KONG, H.S. LEE, « A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED », *Thin Solid Films*, pp. 5157-5160, 517, (2009).
- [43] Kumaresan, S., Vallalperuman, K., Sathishkumar, S., Karthik, M., & SivaKarthik, P. (2017). Synthesis and systematic investigations of Al and Cu-doped ZnO nanoparticles and its structural, optical and photo-catalytic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-7.
- [44] W. Heywang, K. Lubitz, W. Wersing, *Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology*. Springer Series in Materials Science. ISBN: 978-3-540-68680-4. (2008).
- [45] E. Zehani, Etude du dopage dans les nanofils d'oxyde de zinc, Université de

Versailles(STV). (2015).

[49] K. H. Hidalgo, “Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d’alumine dans unepost-décharge micro-onde” thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).

[50] BOUAICHI Fouad, Mémoire de Magister, (2010), Université Mohamed Khider- Biskra,Algérie.

[51] MAACHE Ahmed, Thèse doctorat, (2021), UniversitéFerhat Abbas -Sétif 1,Algérie.

[52] Yan . Mei . JIANG , Thèse Doctorat, (1992), Université Paris Sud,France.

[53] HAFDALLAH Abdelkader, Thèse doctorat, (2016), Université Frères Mentouri Constantine, Algérie.

[54] HAMMACHI Sonia, Mémoire master,(2017), Université M’hamed Bougara Boumerdès, Algérie.

[55] BOUAICHI Fouad, Mémoire de Magister, (2010), Université Mohamed Khider- Biskra,Algérie.

Chapitre II Dispositif expérimental et techniques de caractérisation

II.1 Introduction

L'utilisation de l'électrodéposition se justifie de par sa facilité de mise en œuvre. Elle constitue une méthode très peu coûteuse permettant d'obtenir de nombreuses structures : des nanostructures, des couches minces etc.... c'est de plus, une technique couramment employée dans l'industrie.

Nous présentons dans ce chapitre les techniques électrochimiques pour la synthèse des films d'oxyde de Zinc, ainsi que le dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des dépôts. Nous rapporterons aussi les différentes techniques que nous avons utilisées pour étudier et caractériser les couches minces déposées telles que la voltamétrie cyclique, la chronoampérométrie, la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis), la microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction de rayon X (DRX).

II.2 Condition d'élaboration

Les expériences électrochimiques sont généralement effectuées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat, tel que le Voltalab PGZ301, qui est piloté par un ordinateur. Ce dispositif permet de contrôler et de mesurer les potentiels électriques et les courants pendant l'expérience. Les données obtenues sont enregistrées à l'aide d'un logiciel spécialisé, tel que Voltmaster 4.2, qui permet l'analyse et la visualisation des courbes de dépôt électrochimique. La cellule électrochimique et les électrodes sont directement connectées au Voltalab, assurant ainsi une interface directe entre le système expérimental et l'instrument de contrôle.

II.2.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour l'électrodéposition de l'oxyde de zinc en vue de son application en photovoltaïque est conçu de manière à garantir des conditions optimales pour la croissance du revêtement. Il se compose d'une cellule d'électrolyse spécialement conçue, comprenant une électrode de travail, une contre électrode et une électrode de référence. La cellule est équipée d'un agitateur magnétique pour assurer une agitation homogène de l'électrolyte pendant le processus d'électrodéposition. Le substrat utilisé est soigneusement préparé et monté sur l'électrode de travail, offrant une surface propice à la formation uniforme du dépôt d'oxyde de zinc. Des paramètres tels que la température, le pH de l'électrolyte et le courant appliqué sont contrôlés de manière précise pour obtenir des dépôts d'oxyde de zinc de haute qualité, avec des propriétés adaptées à l'application photovoltaïque. L'ensemble du dispositif expérimental est conçu pour assurer une reproductibilité et une fiabilité des

résultats, permettant ainsi une caractérisation précise des dépôts d'oxyde de zinc pour leur utilisation potentielle dans les dispositifs photovoltaïques. Le montage utilisé est composé des éléments suivants :

II.2.2 Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques, telles que l'électrodéposition de ZnO, sont effectuées dans une cellule d'électrolyse en verre à double parois munie d'un couvercle à travers laquelle sont introduites nos trois électrodes. Cette cellule est équipée d'un système de circulation d'eau thermostatée qui permet de maintenir des températures contrôlées pendant les expériences. A l'intérieur de la cellule, on trouve une solution électrolytique.

II.2.3 Electrodes

Pour l'étude électrochimique, nous avons utilisé un système à trois électrodes dont les caractéristiques sont les suivantes :

II.2.3.1 l'électrode de travail (ET)

L'électrode de travail sur laquelle est électrodéposé notre matériau est une plaque plane rectangulaire (2.5 cm × 1 cm) de verre conducteur dont une seule face est recouverte d'oxyde d'étain (SnO₂) dopé l'indium (ITO) qui sert de substrat pour le dépôt de ZnO, Cette électrode de travail transmet environ 80% de la lumière dans le domaine visible c'est une électrode optiquement transparente. Cette électrode de travail d'ITO est préalablement traitée avant d'être introduite dans la cellule électrochimique,

II.2.3.2 La contre électrode

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

II.2.3.3 L'électrode de référence

Une électrode de référence, dont le potentiel est constant et connu, ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail. Toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode au calomel (ECS) Hg/Hg₂Cl₂/KCl saturé possédant un potentiel de 0.245 V par rapport à l'électrode normal à hydrogène (ENH) à 25 °C. Cette dernière est

placée dans le bain électrochimique contenant la solution de travail.



(a)



(b)

Figure II .1: a) Représentation schématique du dispositif expérimental, b) Electrode de travail (ITO)

II.2.4 Bain d'électrodéposition de ZnO

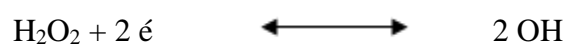
Le bain d'électrodéposition de ZnO est composé d'une solution aqueuse contenant du chlorure de potassium (KCl) de qualité supérieure (>99% de pureté), du chlorure de zinc (ZnCl₂) de qualité supérieure (>98,5% de pureté) et du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) à 30% en volume, provenant de la marque Biochem. Cette composition du bain permet de fournir les éléments nécessaires à la formation de l'oxyde de zinc lors du processus d'électrodéposition. a été résumée dans le tableau II.1

Tableau II.1: Composition des électrolytes pour l'électrodéposition de ZnO.

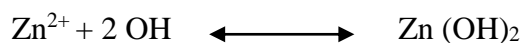
Composition	Concentration (M)	pH	Température (°C)
KCl	0.33	5-6	65
H ₂ O ₂	0.0083		
ZnCl ₂	0.05		

- ZnCl₂ qui est la source des ions Zn²⁺
- H₂O₂ (peroxyde d'hydrogène)
- KCl pour augmenter la conductivité électrique de la solution.

Ces éléments sont dissous dans de l'eau ultra pure. En maintenant une différence de potentiel constante sur le substrat, des OH se forment au niveau de sa surface par la réduction du peroxyde d'hydrogène selon la réaction chimique ci-dessous :

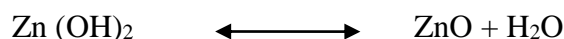


Le pH de départ de la solution étant relativement neutre, mais la présence de ces hydroxydes augmente le pH local au niveau du substrat, ce qui favorise la précipitation des hydroxydes de zinc $Zn(OH)_2$ comme suit :



Ces hydroxydes de zinc sont thermodynamiquement instables et une élévation de température ($60^\circ C$) de la solution favorise leur transformation par déshydratation en oxyde de zinc de la

manière suivante:



II.2.5 Nettoyage des substrats

Le substrat sur lequel est électro déposée la couche de ZnO , est un verre conducteur recouvert d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO). Le substrat verre / ITO de taille $1 \times 2.5 \text{ cm}^2$. Avant de faire les dépôts, le substrat a été soumis à un nettoyage spécifique pour éliminer les saletés superficielles (graisse, poussière...) collectées après leur fabrication et pendant leur stockage. Ces étapes de nettoyage sont des traitements de surface qui facilitent la nucléation du ZnO sur la surface d'ITO et rendent le dépôt plus adhérent et uniforme. Le procédé de nettoyage consiste, tout d'abord, à l' :

- ✓ Immersion dans l'acétone pendant 10 minutes, suivie d'un rinçage à l'eau distillée.
- ✓ Immersion dans l'éthanol pendant 10 minutes, pour éliminer les traces de graisse et d'impuretés collées à la surface, puis un rinçage à l'eau distillée.
- ✓ En fin, un séchage à l'air libre comme dernière étape.

II.3 Technique de caractérisation électrochimique –in situ-

II.3.1 La Voltampérométrie cyclique (CV)

La voltammétrie cyclique est incontestablement la méthode la plus utilisée et la plus largement applicable pour l'étude des processus qui se déroulent à l'électrode. Elle permet d'obtenir rapidement des informations sur la thermodynamique des processus redox et sur la cinétique des systèmes électrochimiques. Son utilisation courante consiste à effectuer deux scans linéaires à une vitesse constante, l'un appelé "aller" et l'autre "retour", en sens inverse afin de revenir au potentiel de départ initial et ainsi former un cycle. Ce balayage permet d'observer facilement le comportement du système à différents potentiels, permettant ainsi l'identification des différentes espèces électro-actives. L'inversion de la direction du balayage de potentiel permet d'observer à la fois le comportement électrochimique des réactifs et des produits, et donc d'évaluer la réversibilité des réactions.

Le courant traversant le système est mesuré en fonction du potentiel, qui varie linéairement avec le temps à une vitesse constante (vitesse de balayage). Cela permet d'identifier les réactions de transfert de charge qui se produisent à l'interface électrode-électrolyte. Selon la convention adoptée, un courant négatif traversant la solution est appelé courant cathodique (réduction) et un courant positif est appelé courant anodique (oxydation). La forme générale de la courbe voltammétrique cyclique, ainsi que ses principales caractéristiques, sont représentées dans la Figure II.2. Ces grandeurs sont :

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

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

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

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}

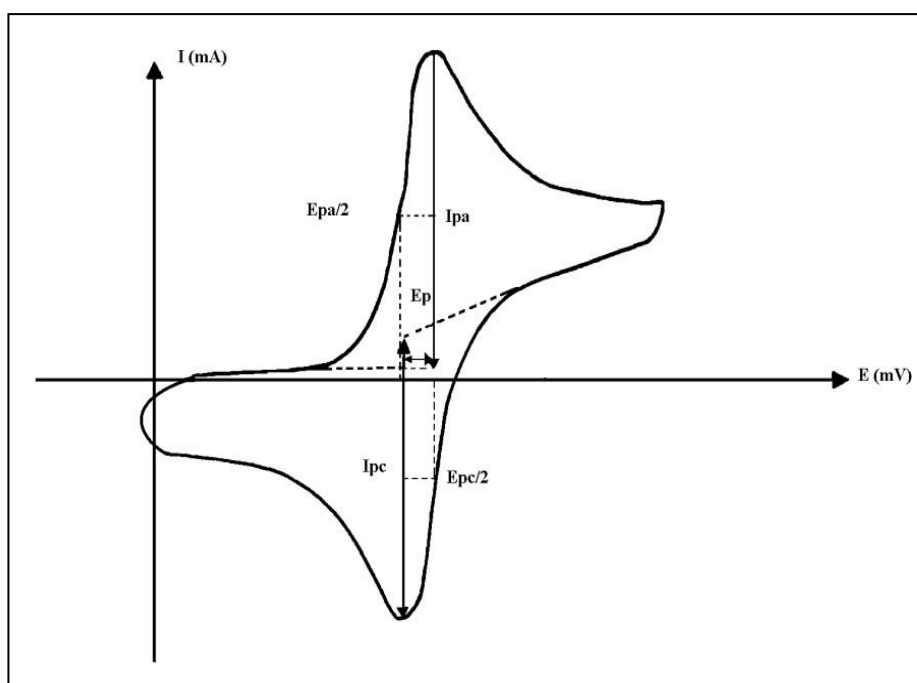


Figure II.2: Allure générale d'une courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

II.2.2 La Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie est une technique électrochimique qui implique la fixation du potentiel de l'électrode de travail et la mesure du courant résultant du processus faradique se déroulant à l'électrode au fil du temps. Ce mode de fonctionnement est connu sous le nom de "mode potentiostatique".

Il y a deux types couramment utilisés de chronoampérométrie : la chronoampérométrie à contrôle de potentiel et la chronoampérométrie à contrôle de courant.

La chronoampérométrie utilise généralement des électrodes de zone fixe, ce qui est particulièrement adapté à l'étude des processus de réactions électrochimiques couplées, en particulier les mécanismes des réactions d'électrochimie organique. Cette méthode présente un intérêt majeur dans les processus impliquant la formation d'une nouvelle phase, notamment les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt.

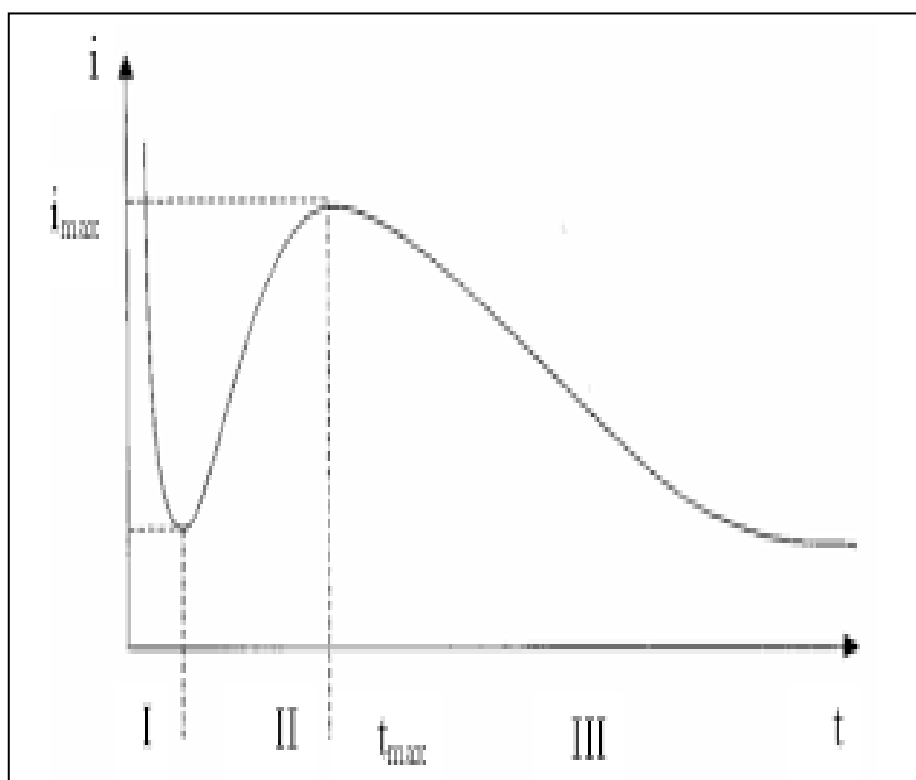


Figure II.3: Représentation schématique d'une courbe chronoampérométrique

On peut distinguer trois zones principales sur la courbe [1] :

- Partie I: correspond à la charge de la double couche électrique et le temps nécessaire pour la formation des premiers germes.
- Partie II: le courant croît en parallèle avec la croissance des germes qui couvrent la surface de l'électrode jusqu'à une valeur I_{max} au moment t_{max} .
- Partie III: le courant est limité par la diffusion des espèces électro-actives vers la surface de l'électrode qui est complètement couverte.

II.4 Technique de caractérisation -ex situ-

Pour interpréter les propriétés des couches minces, les techniques de caractérisation ont joué un rôle très important, la diffractométrie des rayons X (DRX) fournit des informations sur les propriétés

structurelles, la microscopie électronique à balayage (MEB) donne des informations sur la taille des particules et la morphologie. La spectroscopie UV-Vis fournit également des informations sur les propriétés optiques des nanomatériaux enfin, la technique des quatre points sur les propriétés électriques.

II.4.1 Diffraction des rayons X:

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode utilisée pour étudier la structure cristalline des couches minces déposées et l'identification des phases cristallisées en comparaison avec les bases de données de plus de 69500 composés (JCPDS). C'est la méthode d'analyse de structure des matériaux la plus ancienne et la plus puissante.

La DRX permet d'obtenir des informations précises sur la disposition des atomes dans les matériaux cristallins. En exposant les échantillons à des rayons X, les rayons diffractés produisent des motifs caractéristiques qui peuvent être enregistrés et analysés. Ces motifs de diffraction fournissent des indices sur la symétrie cristalline, les distances interatomiques et les angles de liaison.

1-Principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé vers un matériau poly-cristallin, une partie de celui-ci est réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour mesurer la diffraction des photons X, il est nécessaire que l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques se produise à un angle spécifique. En effet, il est essentiel que les ondes réfléchies soient en phase et interfèrent de manière constructive afin d'être détectées par le détecteur. La loi générale décrivant à la fois le cristal, le rayonnement incident et la réflexion de ce rayonnement par une famille de plans réticulaires, est donnée par la loi de Bragg [2,3] :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

Tel que:

d : représente la distance inter réticulaire du réseau cristallin.

λ : est la longueur d'onde du faisceau incident.

n : est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

θ : représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de la matière.

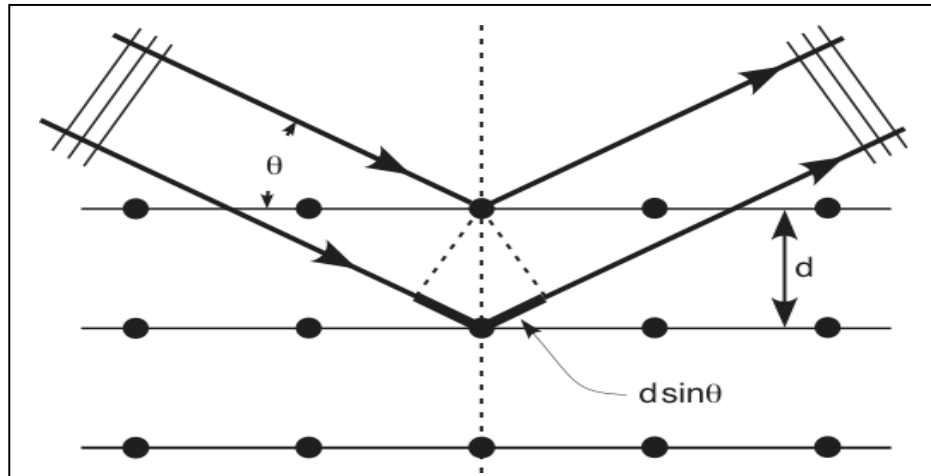


Figure II.4 : Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices HKL d'un cristal.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle formé avec le faisceau incident.

L'analyse du diffractogramme permet d'obtenir de nombreuses informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon, telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les défauts structuraux, les contraintes macro et microscopiques, ainsi que la présence d'une texture.

D'autre part, Le diffractogramme obtenu permet la détermination des paramètres réticulaires, les micro-contraintes et l'identification de l'orientation préférentielle des phases obtenues en calculant le coefficient de texture. L'évaluation de la largeur à mi-hauteur de la raie obtenue β (FWHM : Full Width at Half Maximum) permet l'estimation de la taille des cristallites D en utilisant la formule de Scherrer :

$$D = 0.9\lambda\beta\cos\theta \dots \dots \dots (II.2)$$

Où : D : est la taille moyenne des cristallites ($[D] = \text{nm}$).

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ ;
en anglais FWHM (Full width half maximum).

θ : est l'angle de diffraction en degrés.

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X (\AA).

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

$$\mathbf{a} = \mathbf{b} = \lambda \sqrt{d_{(100)}} \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

$$\mathbf{c} = \lambda / \sin\theta_{(002)} \dots\dots\dots (\text{II.4})$$

La technique de diffraction de rayons X est la principale méthode de caractérisation structurale que nous avons utilisée pour l'étude des couches minces. Le diffractomètre employé dans ce travail est de type : " Panalytical " (Université de *Bejaia*). Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation Cu K_α , ayant une longueur d'onde de $= 1.5418 \text{ \AA}$.



Figure II.5 : Photo de l'appareillage utilisé pour diffracter les couches élaborées.

II.4.2 Spectrophotométrie UV –Visible

La spectrophotométrie est une méthode d'analyse qualitative et quantitative non destructive qui repose sur les propriétés de la matière à absorber certaines longueurs d'onde dans les domaines de l'ultraviolet et du visible (200-800 nm). Cette méthode renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

1-Principe

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Les spectres d'absorption optique des échantillons investis dans le cadre de notre travail sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV Visible de type UV-1900i dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine allant de 190 nm à 1100 nm. L'étude a été effectuée au Laboratoire de pétrochimie de l'Université de Skikda.



Figure II.6: Image UV-Vis de type UV-1900i

Cet instrument mesure l'intensité de la lumière qui passe à travers un échantillon (couche mince sur un substrat par exemple), et la compare à l'intensité de la lumière qui passe dans un échantillon de référence (le substrat uniquement). Le spectre mesuré par l'instrument est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, donnée par la relation suivante :

$$A = \log_{10} (I_0/I_f) = -\log_{10} (T) \dots \dots \dots (II.5)$$

A : est définie comme étant l'absorbance.

T : est la transmittance $T = \frac{I_0}{I_f} \leq 1$

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

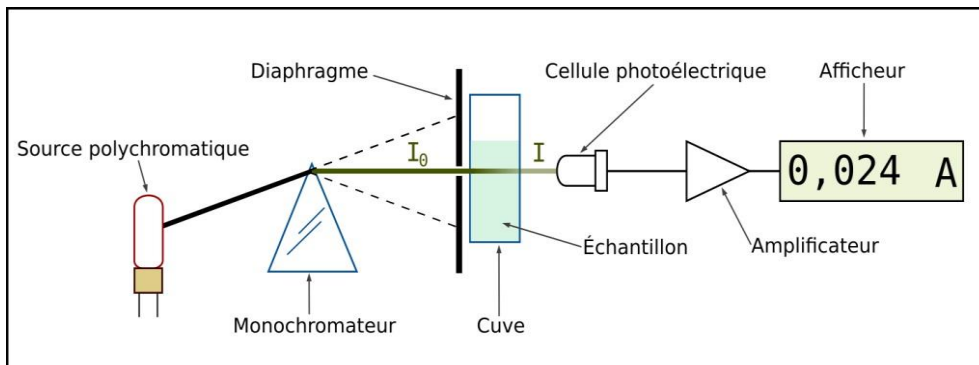


Figure II.7: Schéma de principe de spectroscopie UV-Visible

2-Calcul du gap optique E_g (modèle de Tauc)

La détermination du gap optique des films est déduite par la relation de Tauc [4] :

$$(\alpha h\eta)^n = A(h\eta - E_g) \dots\dots\dots (II.6)$$

Où A est une constante, h constante de Planck, α est le coefficient d'absorption (dépendant de la longueur d'onde) et ν la fréquence d'absorption. Avec n qui varie suivant la nature de la transition ($n = 1/2$ et 2) pour la transition directe et indirect, respectivement.

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du ZnO, Si l'on trace la courbe $(\alpha h\eta)^2$ en fonction de $h\eta$ (sachant que $h\eta$ [eV] = $h\eta / \lambda = 12400 / \lambda$ (Å)) et que l'on extrapole la partie linéaire de $(\alpha h\eta)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g de ZnO .

II.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais) est une technique qui exploite les interactions entre les électrons et la matière. Lorsque des électrons sont dirigés vers la surface d'un échantillon, ils pénètrent à l'intérieur du matériau et interagissent avec un volume spécifique appelé "poire de diffusion" (représenté dans la figure II.9). Cette interaction entraîne l'émission d'une variété de particules ou de rayonnements tels que des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger ou des rayons X. Chacun de ces rayonnements ou particules offre des informations spécifiques sur la composition et les propriétés du matériau de l'échantillon.

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des images en relief de la surface des échantillons avec une résolution élevée, allant de 0,4 nm à 10 nm, dépassant ainsi les capacités de la microscopie optique. Un microscope électronique à balayage est principalement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique qui génère un faisceau électronique fin pour sonder l'échantillon. Il est également équipé d'une platine porte-échantillon permettant de déplacer l'échantillon dans différentes directions, ainsi que de détecteurs pour analyser les rayonnements émis par l'échantillon. Par ailleurs, l'appareil doit être équipé d'un système de pompage sous vide pour assurer les conditions nécessaires à son fonctionnement.

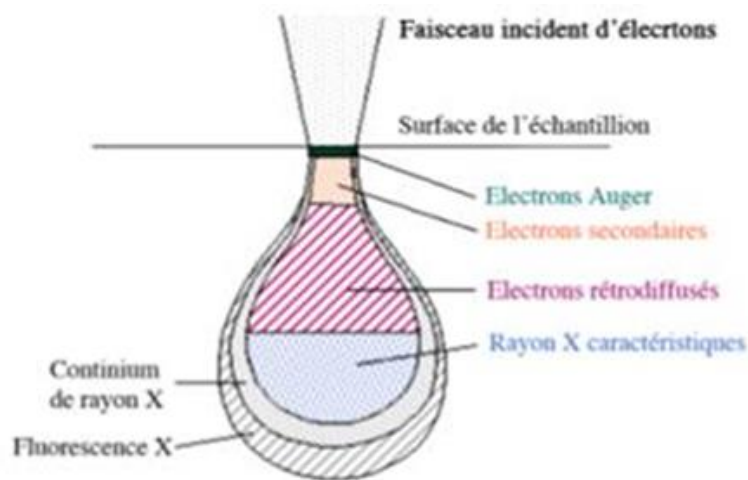


Figure II.8: Représentation schématique de la poire de diffusion [6]

II.4.4 Spectroscopie IR

C'est une méthode d'analyse non destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques dans la région infrarouge. Elle nous permet de sonder la dynamique des atomes des cristaux à travers l'interaction entre la lumière et les ions

du cristal. Elle peut être employée pour l'identification de la composition d'un échantillon et pour déterminer les modes de vibrations.



Figure II.9 : photographie du spectromètre infrarouge

II.4.5 Mesures électriques par quatre pointes

II.4.6 Méthode des quatre pointes :

La méthode des quatre pointes est une méthode expérimentale utilisée couramment pour mesurer la capacité d'un matériau à résister au passage d'un courant. C'est une technique simple, rapide et relativement fiable à condition de connaître précisément les épaisseurs des revêtements dont on désire mesurer la résistivité et que le substrat soit isolant. Elle consiste en quatre pointes alignées (Figure II.10), équidistantes d'une distance petite par rapport aux dimensions de l'échantillon, et qui appuient sur la surface de la couche. Un faible courant (I) est appliqué entre les deux contacts externes et la tension (U) est mesurée entre les deux contacts internes.

Si l'épaisseur du film est négligeable par rapport aux autres dimensions, on peut construire un modèle bidimensionnel de la conduction qui donne [5] :

$$R = \frac{V}{I} = K \frac{\rho}{e} = KR \dots \dots \dots (II.7).$$

ρ : Résistivité de la couche.

e : Epaisseur.

R: Résistance par carrée (exprimée en $\Omega/\text{carrée}$)

k: est un facteur qui traduit la dispersion des lignes de courant entre deux points. Il dépend de la géométrie et des dimensions de l'échantillon. Dans le cas général : $k \approx 4,532$ si les quatre

pointes sont alignées, et $k \approx 9,06$ si les 4 pointes forment un carré.

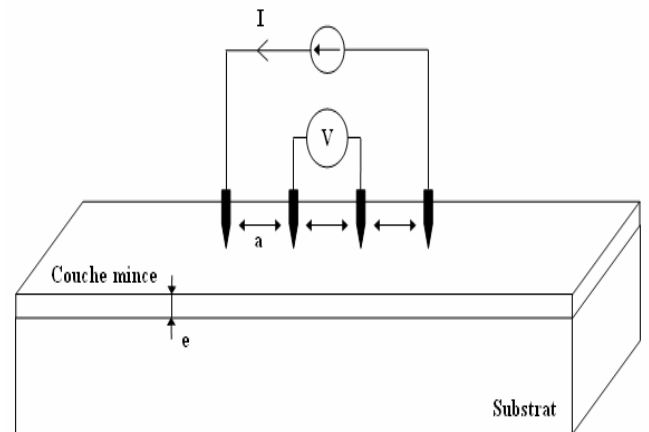


Figure II.10 : Photographie du dispositif à quatre pointes, modèle JANDEL RM 3000. Et illustration du principe de la méthode des quatre pointes.

II.5 Conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacrée à la présentation de la technique d'électrodéposition, car c'est la technique que nous avons utilisé pour préparer nos échantillons. Dans la seconde partie un intérêt particulier a été accordé à la description des principes des différentes techniques de caractérisation structurale morphologique optique et électrique.

Références Bibliographiques

CHAPITRE II : Dispositif expérimental et techniques de caractérisation

- [1] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, Electrochemical behaviour of dysprosium in the eutectic LiCl–KCl at W and Al electrodes, *Electrochimica acta* 50(10), (2005), 2047-2057
- [2] J.-J. Rousseau, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie: Cours et exercices corrigés*, Dunod, 2000. <http://www.amazon.com/Cristallographiegéométrique-radiocristallographie-exercices-corrigés/dp/210004902X>.
- [3] B.D. Cullity, *Answers to problems: elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, 1978
- [4] R.P. Singh, S.L. Singh, S. Chandra, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 19 (1986) 1299-1309.
- [5] A. Derbalia, H. saidia, A. Attaf, H. Benamraa, A. Bouhdjer, N. Attaf, H. Ezzaouiac, *J. Semicond.* 09 (2018).
- [6] D. Samake, *Thèse de doctorat, Université de Bamako*, (2009).

Chapitre III : Résultats et discussion

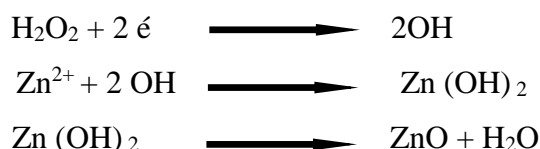
III.1 Introduction

Pour synthétiser des couches minces ZnO uniformes et adhérentes aux substrats par la technique électrochimique, de nombreux essais ont été effectués en variant les différents paramètres et cela pour maîtriser le procédé de dépôt et définir les meilleures conditions expérimentales permettant de préparer du ZnO en couche mince de bonne qualité.

La concentration du précurseur est un facteur déterminant dans la méthode de croissance par la technique électrochimique. Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats expérimentaux de notre travail pour les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par la technique électrochimique sur deux types de substrat conductrice à savoir ITO et le silicium. Nous allons étudier l'effet la concentration du précurseur sur les divers paramètres des couches minces de ZnO. Cette étape, nous renseigne sur l'évolution au cours du temps du processus de croissance de la couche mince, Pour cela, des films minces de ZnO ont été déposés avec des concentrations de chlorure de zinc variables : 0.002, 0.003, 0.005 et 0.006 mol/l.

III.2 Etude de mécanisme de croissance et de nucléation

Le mécanisme de formation ZnO par voie électrochimique peut être initié par la réduction électrochimique de H_2O_2 , qui produit des ions hydroxydes, ces ions réagissent ensuite chimiquement avec ions Zn^{2+} dans la solution et forment le $Zn(OH)_2$ à la cathode, puis le précipité $Zn(OH)_2$ est spontanément déshydraté et forme de ZnO.



III.3 Résultats des caractérisations

III.3.1 Estimation théorique de l'épaisseur

Pour estimer l'épaisseur des couches élaborées nous avons utilisé la loi de Faraday (Eq. I.2) La variation de la densité de courant en fonction du temps est représentée sur la **Figure III.1** La diminution de la densité de courant de dépôt en fonction du temps est due à la réduction de la concentration des ions de Zn^{2+} (avec l'augmentation du temps) dans la solution électrolytique.

Notons que pour le dépôt de Zn, le nombre des électrons transférés est égal à 2, la constante de Faraday est égale à 96500 C mol^{-1} , la masse molaire et la densité de Zn sont respectivement égales à $M=65.4 \text{ g mol}^{-1}$ et $\rho=7.13$

En injectant ces données dans l'équation de Faraday (Eq. I.2), on obtient l'épaisseur de de nos couches minces.

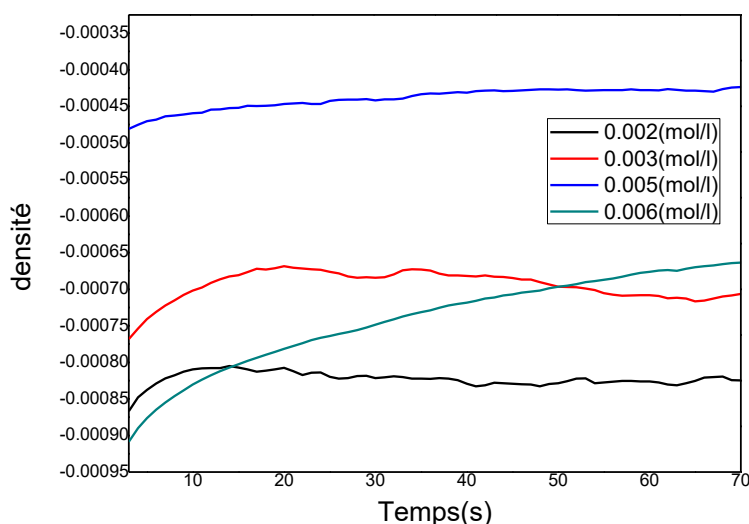


Figure III. 1 : Variation de la densité de courant en fonction du temps pour un film de ZnO déposé à différents concentrations de chlorure de zinc

Tableau III.1 Quantité d'électricités et l'épaisseur des couches minces de ZnO à différentes concentrations de chlorure de zinc

Concentration de $\text{ZnCl}_2(\text{mol/l})$	Epaisseur (nm)
0.002	102.18
0.003	163.96
0.005	273.63
0.006	250.06

III.3.2 Propriétés structurales

La qualité cristalline des films ZnO a été évaluée par diffraction des rayons X. La **figure III.2** montre le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de couches minces de ZnO électrodéposé sur ITO en fonction de la concentration de chlorure de zinc. Le diagramme de cette figure indique que toutes les couches minces ZnO analysées sont polycristallines. nous

constatons clairement l'existence des pics situés au $2\theta = 31,85^\circ$, $34,47^\circ$, $36,33^\circ$, $47,56^\circ$, $56,60^\circ$ et $62,85^\circ$, correspondant aux plans (100), (002), (101), (102), (110) et (103) respectivement avec des intensités variables. Ces pics sont relatifs à la structure hexagonale de type wurtzite du ZnO en accord avec les données extraites du fichier JCPDS (36-1451), quelle que soit la concentration choisie [1]. Cette structure est confirmée par la présence d'une orientation préférentielle suivant la direction $\langle 200 \rangle$. Perpendiculaire à la surface du substrat (suivant l'axe c).

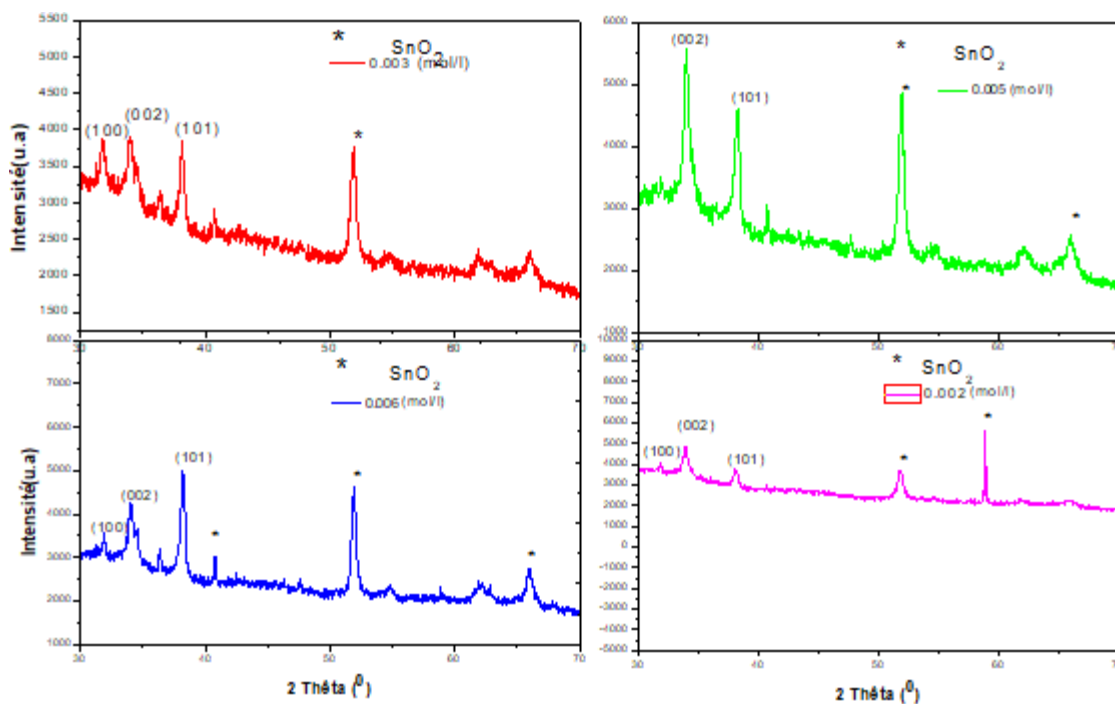


Figure III.2: Diffractogrammes des rayons X de films de ZnO en fonction de la concentration de chlorure de zinc

III.3.3 Taille des cristalline et contraintes

Afin de bien cerner l'effet concentration de chlorure de zinc sur la structure des couches minces de ZnO, nous avons estimé les tailles des cristallites, les paramètres de maille c ainsi que les contraintes qui s'exercent sur nos couches. Les paramètres de maille C sont calculés à partir de la loi de Bragg (équation (II.1)), les tailles des grains sont calculées à partir de la formule de Debye-Scherrer [2].

Le tableau III.2 présente les estimations des tailles des cristallites selon l'orientation $\langle 002 \rangle$ pour toutes les couches minces ZnO. Il donne également les valeurs calculées des micro-contraintes σ , ainsi que la constante de maille c cristalline et cela pour le plan le plus pics.

Tableau III.2. Les paramètres cristallographiques des films minces ZnO élaborés sur substrat ITO à différents concentrations.

Concentration de ZnCl ₂	2 θ (degré)	FWHM (degré)	Taille des grains (nm)	Contrainte interne $\sigma \times 10^{-4}$ Pa	Paramètre de maille c (Å)
0.002	34.2	0.008	16.98	2.07	5.22
0.003	34.12	0.010	14.01	2.54	5.25
0.005	34.06	0.009	15.06	2.31	5.26
0.006	33.97	0.011	12.26	2.78	5.28

La mesure des paramètres de maille donne une indication sur l'état de contraintes des couches déposées par comparaison avec la valeur théorique du paramètre de maille de ZnO.

On remarque, à partir du tableau III.2 que tous les échantillons présentent un pic (002) dont la position est légèrement décalée par rapport à la position théorique ($c = 5.2066$). La modification de la position du pic de diffraction est due probablement à la présence des contraintes liées à la méthode et aux conditions d'élaboration. Le tableau III.2 montre que les contraintes des échantillons élaborés à différents concentrations de chlorure de zinc augmentent progressivement avec l'augmentation de la concentration de chlorure de zinc. Cette augmentation est due à la diminution de la taille des grains car une diminution de croissance des grains engendre une augmentation des joints de grains et donc une diminution de cristallisation.

Concernant la taille des cristallites, il est remarquable une diminution progressive avec l'augmentation de la concentration de chlorure de zinc. Elle passe ainsi de 16.98 nm pour une concentration de chlorure de zinc de 0.002 mol/l à 12.26 nm pour une concentration de chlorure de zinc de 0.006 mol/l. Cette réduction de la taille des grains est probablement liée à

l'émergence d'autres plans de croissance, au détriment de l'orientation $\langle 002 \rangle$ utilisée pour le calcul de la taille des grains. La réduction de la taille des cristallites pourrait être également due à l'augmentation du taux de croissance.

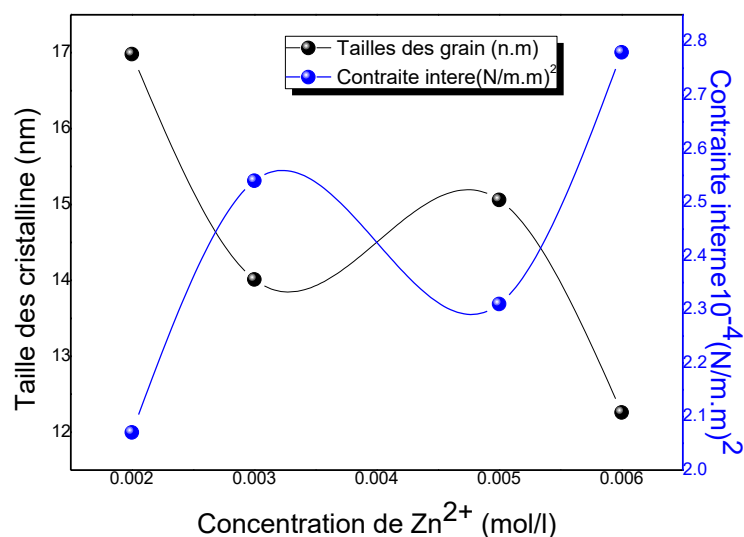


Figure III.3: Variation de la taille des cristallites et des contraintes en fonction de la concentration de chlorure de zinc.

III.3.4 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage

La morphologie des couches minces obtenues a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images MEB sont présentées à la **figure III.4**

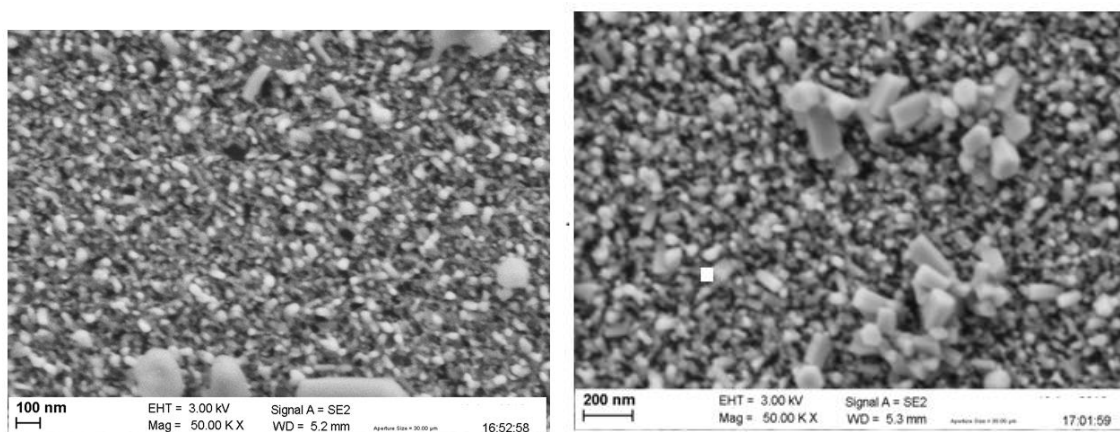


Figure III.4 : Images MEB des couches minces de ZnO électrodéposé sur ITO à différents Concentration a : 0.006 b :0.005

Les images de surface montrent globalement la formation des nanoparticules sous forme de bâtonnets, d'une forme hexagonale, dont le diamètre est proportionnel avec la concentration

de Zn^{2+} du bain de dépôt, et dont la croissance semble s'effectuer selon l'axe c perpendiculaire sur le substrat, un axe favorable pour la germination des bâtonnets polycristallins, suivant un mécanisme d'agrégation de cristallites [3]. Ainsi, la taille des grains est proportionnelle directe avec la concentration des ions de zinc dans la solution, c'est-à-dire le diamètre des grains augmente avec l'augmentation de la concentration, donc une relation étroite avec la concentration du bain électrolytique, une telle corrélation a été mise en évidence par G. R. Patil et al [4] La forme hexagonale a été mise en évidence par le MEB est confirmée par l'analyse DRX, montrant la même morphologie pour deux échantillons, et confirme l'effet de la concentration de la solution précurseur, sur les cristaux et les grains formés [5].

Par conséquent, Il a été montré que la composition chimique de l'électrolyte (dans notre cas la variation de la concentration du $ZnCl_2$) de dépôt est le facteur ayant la plus grande influence sur la formation des nanostructures de ZnO ayant des morphologies bien définies. Les nanostructures de ZnO sont perpendiculaires à la surface du substrat de verre conducteur. Ce qui nous permet d'être optimistes pour ouvrir des perspectives dans l'application de nos couches obtenue dans les cellules solaires organique.

III.3.5 Spectres infrarouges

Afin de confirmer la présence de ZnO, nous avons recours à l'analyse par Transformée de Fourier (FTIR) en mode transmittance à température ambiante. Cette technique complète les informations obtenues par balayage systématique et chaque fréquence absorbée caractérise un mode de vibration d'un type de liaison. L'appareil est équipé d'un système de réduction du trajet optique dans l'air afin de minimiser les perturbations liées à l'air ambiante (humidité, CO_2).

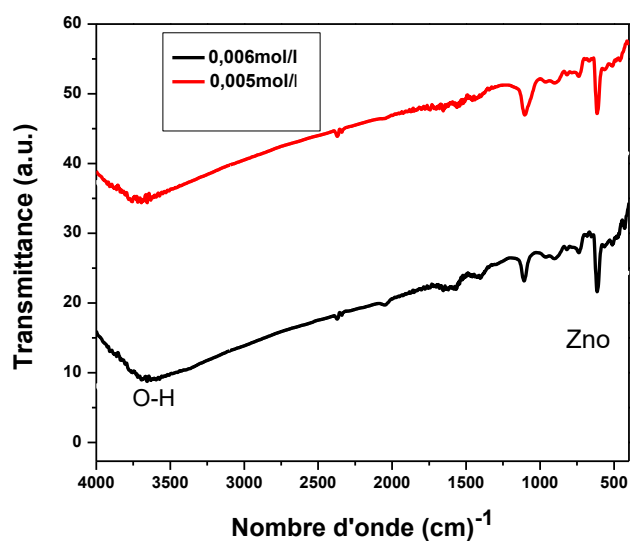


Figure III.5 : Les spectres de FTIR des couches minces de ZnO

La **figure III.5** montre les spectres FTIR des couches minces ZnO élaborées pour différents Concentration de $ZnCl_2$.

Le spectre FTIR contient plusieurs bandes d'absorption dans la gamme $400 - 4000\text{cm}^{-1}$, dont des bandes entre 400 et 750 cm^{-1} corrélées à liaison d'oxyde métallique (ZnO), les bandes autour de ($1600-1700\text{ cm}^{-1}$) caractérisant les groupements hydroxydes[6] et les pics d'absorption apparaissant à 2359 cm^{-1} sont dues à l'absorption de l'atmosphérique de dioxyde de carbone (CO_2) par cation métallique, Le pic large dans la gamme de 3700 à 3900 cm^{-1} est attribuée à la molécule d'eau présente dans les couches minces[7]. Il est évident à partir des données FTIR le succès synthétisé des films minces ZnO qui sont déjà confirmés par les résultats DRX.

III.3.6 Propriétés optiques

Dans le but d'examiner les propriétés des couches de ZnO déposées en fonction de la concentration de $ZnCl_2$, nous allons étudier les propriétés optiques et nous calculerons les constantes optiques relatives aux films ZnO telles que : l'énergie de gap, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction...etc., en exploitant les spectres de transmittance et de réflectance obtenus lors de la caractérisation à l'aide d'un spectromètre opérant dans l'intervalle des longueurs d'ondes $200 - 800\text{ nm}$.

III.3.6.1 Spectre de transmission

L'utilisation des dépôts de ZnO dans les cellules solaires CIS, nécessite que ces couches soient minces et d'une grande transparence (90.90 %) . Pour cette raison, les spectres de transmittance des différentes couches ZnO sont effectués dans la gamme de longueurs d'onde visibles. Les graphes de la **figure III.6** rassemblent les spectres typiques de transmittance des couches minces ZnO déposées sur substrats en verre dans l'intervalle de longueur d'onde 300-800 nm.

Les spectres expérimentaux de transmittance optique des films élaborés, montrent que toutes les couches ont une grande transparence dans le domaine du visible (350-800), avec une valeur de transmission autour de 80%. Cette figure montre également que la transmittance de nos films est réduite dans le cas d'une augmentation de la concentration de ZnCl₂ l'échantillon déposés à 0.002mol/l possèdent la meilleure transparence optique. Cette diminution observée est principalement due à l'augmentation de l'épaisseur des couches. La décroissance brutale de la transmission aux environs de 350 nm correspond au seuil d'absorption.

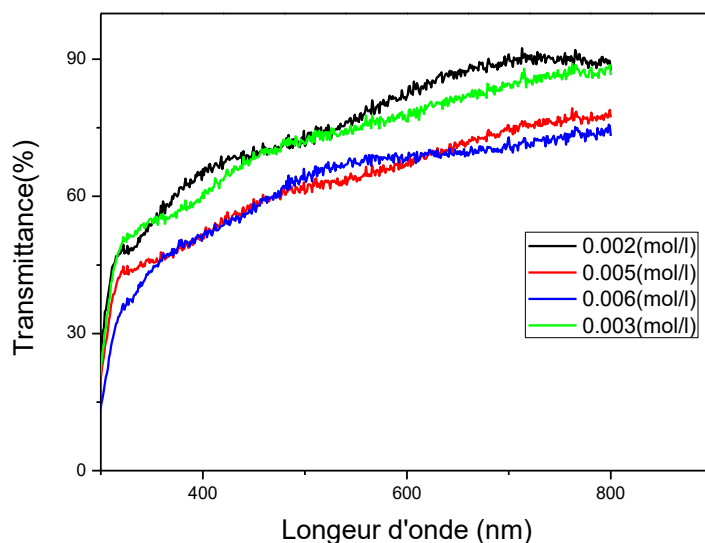


Figure III.6 : La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les couches minces du ZnO

Nous avons jugé utile de représenter le changement de la transmittance avec l'épaisseur des films préparés à partir du chlorure de zinc. La **figure III.7** montre la variation de la transmittance et celle de l'épaisseur pour les films de ZnO préparés à différentes concentrations. On observe que la variation la transmittance est inverse à celle de l'épaisseur de la couche mince.

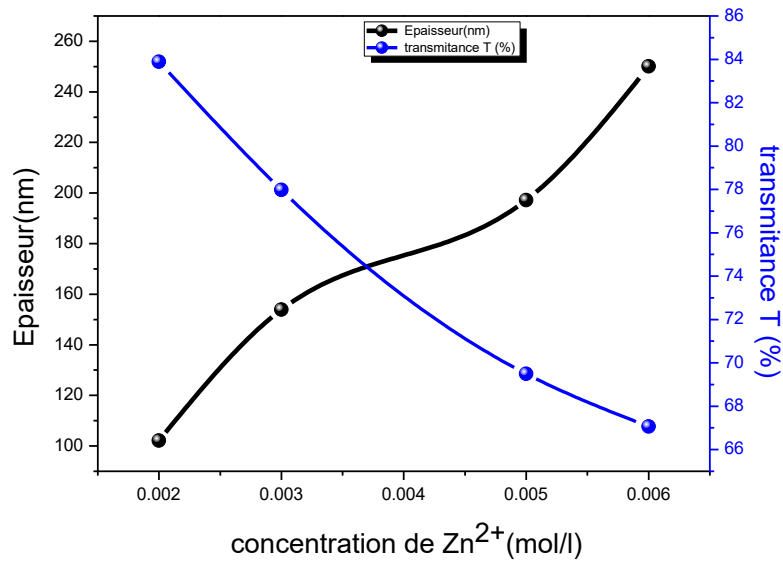
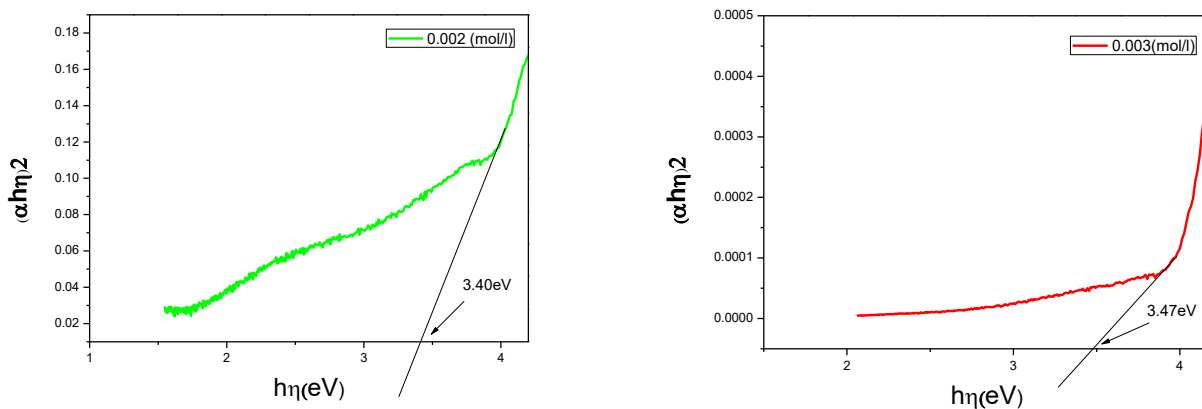


Figure III.7 : Variations de l'épaisseur et de la transmittance, à la longueur d'onde 600 nm, des couches de ZnO préparées à différentes concentrations de chlorure de zinc

III.3.6.2 Gap optique

Le gap optique exprime les transitions énergétiques permises entre la bande de valence et la bande de conduction. A partir des spectres de transmittance, nous avons déduit les valeurs du gap optique E_g des films ZnO élaborés à différentes températures, suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. La **figure III.8** montre la variation de $(h\eta)^2$ en fonction de l'énergie incidente $h\nu$ pour une série des couches minces de ZnO déposées à différentes températures. Le point d'intersection avec l'axe horizontal indique la valeur du gap.



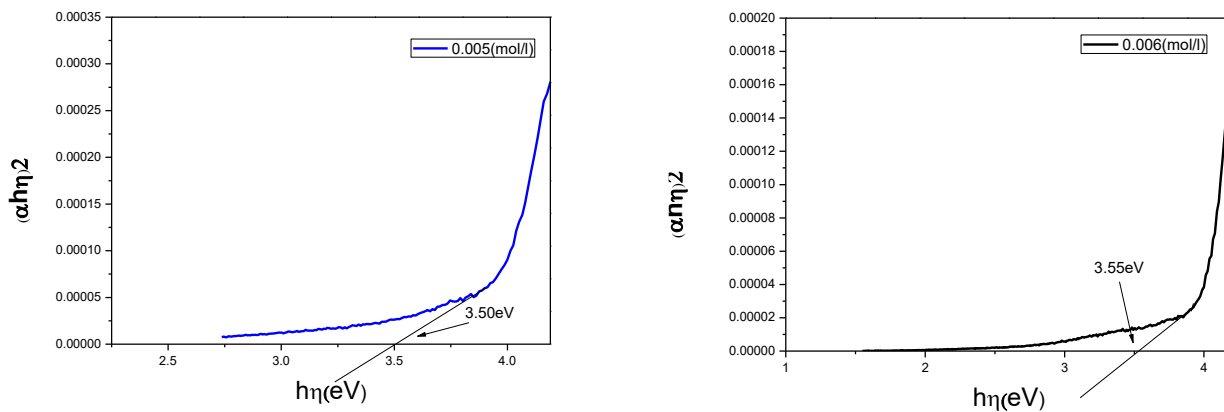


Figure III.8: Variations de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ pour différentes concentration de Zn^{2+}

Tableau III.3 : Les valeurs de E_g pour les différentes concentrations de Zn^{2+} sont récapitulées dans le tableau suivant :

Concentration de Zn^{2+} (mol/l)	Gap (eV)
0.002	3.4
0.003	3.47
0.005	3.50
0.006	3.55

Sur le tableau III.3, on remarque que le gap optique augmente avec l'augmentation de la concentration de Zn^{2+} : l'énergie de gap passe de 3,4 à 3,55 eV, lorsque la concentration varie de 0.002 mol/l à 0.006 mol/l. Ceci serait lié à la diminution de la taille des grains quand l'épaisseur augmente

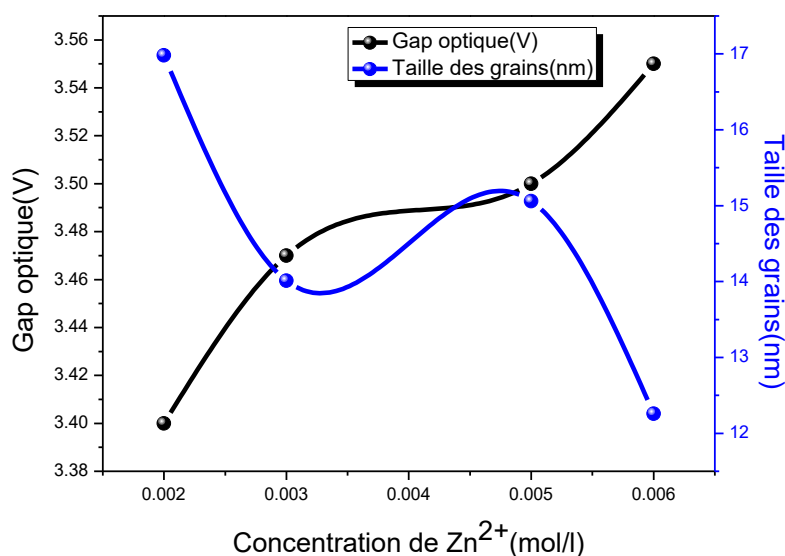


Figure III.9 Variation du gap optique et la taille des grains en fonction de concentration de Zn²⁺

On peut constater qu'une corrélation existe entre le gap optique et la taille des gains. En effet, et d'après la figure III.8, on remarque que le gap et la taille des grains varient de manière inverse. Dans cette intervalle des de concentration de Zn²⁺, la taille des grains diminue le gap optique augmente.

III.3.7 Propriétés électriques

La résistivité électrique ρ des films sont mesurées à la température ambiante en utilisant la méthode des quatre pointes décrite au chapitre précédent. La figure III.9. montre l'influence de la concentration de chlorure de zinc sur la résistivité des couches minces ZnO préparées par voie électrochimique. Il est clair que l'augmentation de la concentration du précurseur de zinc provoque une augmentation importante de la résistivité de 2.10^{+3} à 6.10^{+3} ($\Omega.cm$).

Cette augmentation de la résistivité est due à diminution de la cristallinité, se traduisant par une diminution de la taille des grains, comme nous l'avons vu précédemment par DRX. Ceci s'explique par le fait que la densité des joints de grains (défauts) augmente dans le matériau d'autant plus que leur taille diminue, provoquant une augmentation des centres de piégeages des porteurs de charge et par conséquent une augmentation de la résistivité.

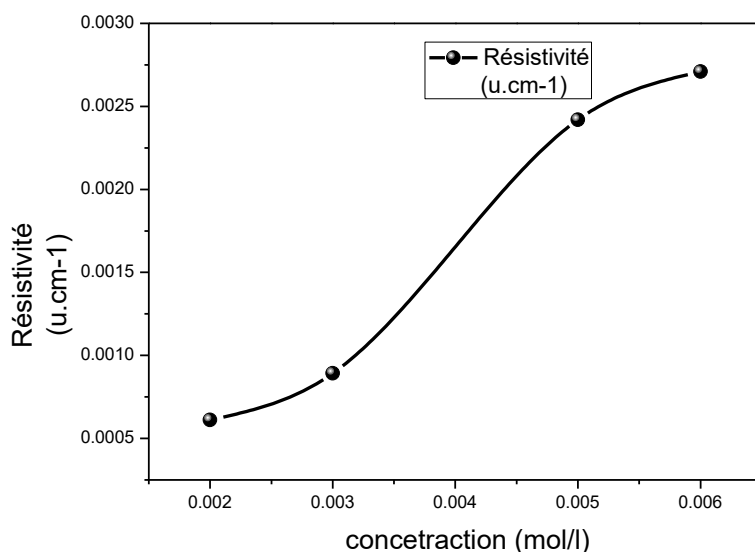


Figure III.10 : Evolution de la résistivité électrique des films ZnO déposés en fonction de la concentration de chlorure de zinc.

III.4 Conclusion

Ce travail de mémoire est la première étude au laboratoire sur le dépôt de ZnO. Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence l'influence de la concentration de chlorure de zinc. L'analyse DRX a révélé que le dépôt des films sur des substrats ITO est de nature polycristalline, de structure cubique d'orientation préférentielle $\langle 002 \rangle$. L'étude morphologique de l'état de surface effectuée par microscopie électronique à balayage a révélé que les grains formés ont une forme hexagonale.

Cependant les films ZnO élaborés par voie électrochimique présentent une bonne transparence optique, qui atteint une moyenne de plus de 75% dans la région du visible. On peut déduire que plus l'épaisseur des couches augmente plus la transmission diminue. Les valeurs de gap varient entre 3.21 et 3.5 eV. Par ailleurs, l'analyse électrique a montré une augmentation de la résistivité avec l'augmentation de la concentration du précurseur. Il est clair que le phénomène de diffusion des électrons libres dans les films dépend de la taille des grains dans ces films. En effet, plus la taille des grains cristallins est faible plus est important le nombre de joints (accroissement de la résistivité).

Références Bibliographiques

CHAPITRE III : Résultats Et Interprétations

[1]O. GARCIAMARTINEZ, R. ROJAS, E. VILA, J. DEVIDALES, Microstructural characterization of nanocrystals of ZnO and CuO obtained from basic salts, *Solid State Ionics*. 63–65 (1993) 442–449. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90142-P](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90142-P)

[2].B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing, 1956.

[3]H.T. Ng, Growth of Epitaxial Nanowires at the Junctions of Nanowalls, *Science*. 300 (2003) 1249–1249. <https://doi.org/10.1126/science.1082542>.

[4]G.R. Patil, R.S. Gaikwad, M.B. Shelar, R.S. Mane, S.H. Han, B.N. Pawar, Role of concentration and temperature on well-aligned ZnO nanorod by low-temperature wet chemical bath deposition method, *Archives of Physics Research*. 3 (2012) 401–406.

[5]H. Zhang, D. Yang, Y. Ji, X. Ma, J. Xu, D. Que, Low Temperature Synthesis of Flowerlike ZnO Nanostructures by Cetyltrimethylammonium Bromide-Assisted Hydrothermal Process, *The Journal of Physical Chemistry B*. 108 (2004) 3955–3958. <https://doi.org/10.1021/jp036826f>

[6] L. Wenyi, C. Xun, C. Qiulong, Z. Zhibin, *Materials Letters* 59 (2005) 1.

[7]. G. Nabiyouni, R. Sahraei, M. Toghiany, M. H. MajlesAra, K. Hedayati,

Conclusion générale

L'élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO par voie électrochimique étaient l'objectif principal de ce travail. Le procédé de dépôt électrochimique s'est imposé comme méthode de synthèse, en effet cette technique non coûteuse, non toxique et facile à manipuler, permet un contrôle précis des propriétés. Les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques ont été étudiées, plusieurs résultats significatifs ont été obtenus.

.Après optimisation du paramétrage de la concentration du précurseur (chlorure de zinc), l'étude structurale des couches minces ZnO a montré que ces couches minces sont de nature polycristalline, de structure hexagonale de type wurtzite qui a été également confirmée par le MEB. Une orientation préférentielle selon le plan (002). L'évaluation de la taille moyenne des grains et de l'épaisseur des couches minces ont montré que ces paramètres sont nettement influencés par la concentration du précurseur. Une diminution de la taille des grains avec l'augmentation de la concentration du précurseur se traduit par une augmentation des contraintes présentes dans les couches. L'étude de la morphologie de surface effectuée par microscopie électronique à balayage a révélé que les grains formés ont une forme hexagonale.

La spectrophotométrie UV-visible de ces couches a montré que la transmission optique est relativement élevée dans le visible et peuvent être utilisées dans les cellules solaires. Il a été observé que la transmittance diminue avec la concentration, ce qui est probablement causé par l'augmentation de l'épaisseur des films. La largeur de la bande interdite a été déterminée et il en résulte qu'elle varie entre 3.4 et 3.55 eV, ce qui est raisonnable et reste dans la gamme des valeurs rapportées dans la littérature. Par ailleurs, l'analyse électrique a montré une augmentation de la résistivité avec l'augmentation de la concentration du précurseur. Cette augmentation est due à la diminution du désordre dans le réseau du film.

En perspective, on peut dire qu'une poursuite de ce travail est nécessaire et des efforts doivent être faits pour optimiser d'avantage d'autres paramètres : une étude portant sur l'effet du pH, la température, le potentiel, la vitesse de balayage... suivi par un approfondissement des caractérisations de la couche ZnO par MET et par ellipsométrie. Nous essaierons d'améliorer les propriétés électriques de ces couches minces par des dopages, des traitements thermiques adéquats et sous des atmosphères contrôlées. Rappelant que cette méthode permet une bonne maîtrise des caractéristiques microstructurales des films en faisant le bon choix des conditions opératoires.

Résumé :

Le présent manuscrit a pour objectif, l'élaboration et la caractérisation des couches minces nano-structurées à base de ZnO, pour usage photovoltaïque.

Des couches minces sont obtenues par voie électrochimique en milieu chloré, à différentes concentrations en ZnCl₂, En utilisant le peroxyde d'hydrogène et KCl comme électrolyte support. Les couches ainsi préparés, sont caractérisées par diffraction des RX et spectroscopie UV-vis.

Ces couches élaborées présentent la phase ZnO sous sa structure hexagonale Wurtzite. La spectrophotométrie UV-visible de ces couches a montré que la transmission optique est relativement élevée dans le visible. L'énergie de gap des différentes couches préparées, varie entre 3.4 et 3.55 Ev .Par ailleurs, l'analyse électrique a montré une augmentation de la résistivité

Avec l'augmentation de la concentration du précurseur.

Mots Clés : Couches minces, Cellules photovoltaïque, électrodéposition, ZnO.

Abstract:

The aim of this manuscript is the development and characterization of nanostructured thin films based on ZnO for photovoltaic applications.

Thin films are obtained by electrochemical deposition in a chloride-based electrolyte at various concentrations of ZnCl₂, using hydrogen peroxide and KCl as a supporting electrolyte. The prepared films are characterized by X-ray diffraction and UV-visible spectroscopy.

These prepared films exhibit the ZnO phase in its hexagonal Wurtzite structure. UV-visible spectrophotometry of these films showed relatively high optical transmission in the visible range. The energy gap of the different prepared films varies between 3.4 and 3.55 eV. Furthermore, electrical analysis demonstrated an increase in resistivity with an increase in precursor concentration.

Keywords: Thin films, Photovoltaic cells, Electrodeposition, ZnO.

ملخص :

الغرض من هذه الدراسة هو تطوير وتوصيف الطبقات الرقيقة المتناظرة على أساس ZnO للاستخدام في تطبيقات الطاقة الشمسية. تم الحصول على الطبقات الرقيقة عن طريق الطريقة الكهروكيميائية في وسط محتوي على الكلور بتركيز مختلفة من باستخدام ZnCl₂ بيروكسيد الهيدروجين و KCl كمحفز. تم توصيف الطبقات المحضرة بهذه الطريقة باستخدام تقنية الانكسار الساقط وطيفية الأشعة فوق تظهر هذه الطبقات الرقيقة المحضرة ZnO المرحلة في هيكلها الستة جوانب وورترزيت. أظهرت التحليل الطيفي البنفسجية-مرئية للأشعة فوق البنفسجية-المرئية لهذه الطبقات أن نقل الضوء في المنطقة المرئية مرتفع نسبيًا. تتراوح قيمة فجوة الطاقة للطبقات المحضرة المختلفة بين 3.4 و 3.55 إلكترون فولت. وعلاوة على ذلك، أظهر التحليل الكهربائي زيادة في المقاومة مع زيادة تركيز المادة الأساسي

الكلمات الرئيسية: الطبقات الرقيقة، الخلايا الشمسية، الكهرباء الترسيبية، أكسيد الزنك ZnO.