REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

Doctorat 3ème cycle

Domaine :Sciences et technologie

OPTION :Electrochimie des matériaux

Par

Mr :BERCHI Abderrahmene

Thème

Elaboration des couches minces de ZnO pures et dopées et étude de leurs caractéristiques électrochimiques, physiques et optiques.

Soutenue le : devant la commission d'examen :

A.ZOUAOUI	**Pr.U.Sétif-1**	**Président**
Dj. ABDI	**Pr.U. Sétif-1**	**Rapporteur**
A.MEDJAHED	**MCA.U.Sétif-1**	**CoRapporteur**
A.BAHLOUL	**MCA.U.BBA**	**Examinateur**
A.KAHOUL	**Pr.U.Sétif-1**	**Examinateur**
B.SAIDANI	**Pr.U.Béjaia**	**Examinateur**

REMERCIEMENTS

Tout travail de thèse n'est pas le fruit d'une seule personne mais d'un groupe. Ceci est encore plus vrai pour cette thèse. Le sujet, largement pluridisciplinaire, a nécessité des contacts avec de nombreux laboratoires. Ce travail de thèse a été réalisé au sein de laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie du Solide et du laboratoire de Dosage, Analyse et Caractérisation en Haute Résolution et du laboratoire d'optique appliquée. Ce travail est la somme des collaborations avec de nombreuses personnes que j'ai l'honneur et le plaisir de remercier ici.

Je remercie avant tout ALLAH le tout puissant qui m'a offert volonté, patience et santé, me permettant de mener à terme ce présent travail.

Je tiens d'abord à remercier très chaleureusement mes directrices de thèse le Pr Dj. Abdi et Dr A.Medjahed pour leurs aides, leurs confiances, leurs conseils avisés, leurs gentillesses, leurs écoutes attentives, leurs efficacités, leurs disponibilités et leurs soutiens durant toutes ces années. Leurs enthousiasmes scientifiques ainsi que leurs prévoyances ont permis de réaliser un travail considéré impossible due aux manques de plusieurs ressources et matériels essentiels pour l'avancement de cette recherche. En plus, leurs intuitions et leurs passions pour la science ont m'inspiré et ont enrichit mon esprit scientifique tout le long du chemin conduisant à un bon chercheur. Je n'oublierais jamais les discussions scientifiques qui ont m'aidé à raisonner scientifiquement ainsi que leurs patiences. Je suis sincèrement reconnaissant pour les aides et les conseils qu'elles m'ont offerts. Je voudrais particulièrement leur exprimer toute ma gratitude et ma plus vive reconnaissance.

ANNEXE

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury : d'abord à monsieur le Pr.A.Zouaoui qui me fait l'honneur de présider ce jury, ensuite aux Pr.B.Saidani , Pr.A.Kahoul et Dr.A.Bahloul qui me font l'honneur d'accepter d'être les examinateurs de ce jury.

Par ailleurs, je voudrais remercier madame Dr.M.HAMISSI, pour m'avoir accueilli dans le laboratoire auquel elle appartient.

A ces remerciements j'associe ma famille et mon frère Chettah Hamdane qui m'ont toujours encouragé dans tout ce que j'ai entrepris.

Ces remerciements vont inévitablement aussi à mes collègues et aux différents intervenants passés et présents au laboratoire.

Dédicaces

Je dédie cette thèse à :

Mes chers parents.

Toute ma famille.

Tous ceux qui ont pu contribuer à la réalisation de cette thèse.

BERCHI

ABDERRAHMENE

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Remerciement

Dédicace

Index des abréviations

Introduction générale **3**

Chapitre I L'oxyde de zinc : Propriétés, élaboration et applications.

Introduction ……. **6**

I. Propriétés de ZnO

I.1 Propriétés physiques de ZnO…… **7**

I.2 Propriétés structurales de ZnO ……..... **7**

I.3 Propriétés électriques de ZnO …… **9**

I.4. Propriétés optiques de ZnO ……... **12**

I.4.1. Calcul du coefficient d'absorption……... **13**

I.4.2. Calcul du gap…… **13**

I.5. Propriétés chimiques et catalytiques…… **14**

II. Méthodes d'élaborations de ZnO…… **15**

II.1. Elaboration de ZnO en phase vapeur…… **15**

II.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)……..... **15**

II.1.2. Ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition)……... **15**

II.1.3. Pulvérisation ionique……... **16**

II.1.4. Epitaxie par jet moléculaire (MBE)……... **16**

II.2 Dépôts chimiques en phase vapeur……..... **17**

II.2.1. Spray pyrolyse……..... **17**

II.3. Elaboration de ZnO en solution……... **18**

II.3.1. Méthode colloïdale…….. **18**

II.3.2. Synthèse par voie sol-gel de nanoparticules de ZnO……..... **18**

II.4. Elaboration de ZnO par voie électrochimique ……... **19**

II.4.1Principe de la technique…… 19

II.4.2. Elaboration de nanostructures de ZnO (bilan bibliographique)…..... 19

III.Applications du ZnO……. 22

III.1.Les Cellules solaires……. 22

III.2.Les Générateurs d'électricité…….. 23

III.3. Diodes électroluminescentes LED..... 24

III.4. Capteurs de gaz……. 24

III.5. Les Vitrages intelligents et couches de revêtement anti UV…….. 24

III.6. Spintronique……..... 25

IV.Effet du dopage et insertion……. 25

IV.1Dopage de ZnO……. 25

IV.1.1. Dopage de type n et de type p…… .. 26

IV.1.2.Dopage par les éléments terre rare trivalents (RE^{3+})…….. 27

IV.2.Insertions d'oxydes…… 28

Chapitre II : Protocole expérimental …….. 30

II.1. Appareillage et matériaux expérimentaux…….. 30

II.1.1. Produits chimiques……. 30

II.1.2. Le bain d'électrolyse…….. 30

II.1.3. Les électrodes……. 31

II.1.4. La cellule électrochimique…… 32

II.1.5. Appareillage et montage électrochimique…….. 32

II.2. Techniques électrochimiques d'élaboration et de caractérisation des dépôts... 33

II.2.1. La voltampérométrie cyclique définition et principe…… 33

II.2.1.2. Expressions mathématiques du courant et du potentiel des pics….. 34

II.2.2. La chronoampérométrie…….. 34

II.2.3 . La spectroscopie d'impédance électrochimique…… ….…… 35

II.3. Techniques de caractérisation structurale, optique et morphologique……... 36

II.3.1. Diffraction des rayons X……. 36

II.3.2 La microscopie électronique à balayage …… 37

II.3.3. La microscopie à force atomique…….…… 38

II.3.4 La spectroscopie UV-Visible…….. …….. 39

Chapitre III : Résultats expérimentaux et interprétation

III.1. Elaboration de couches minces de ZnO pur et dopées sur verre Conducteur FTO…… 41

III.1.1 Eléctrodéposition des couches de ZnO pures…… 41

III.1.2. Elaboration des couches de ZnO dopées par les ions aluminium…... 47

III.1.3 Caractérisation structurale des dépôts de ZnO purs et dopés par diffraction de Rayons X …… 48

III.1.4. Caractérisation morphologique des couches minces de ZnO pures et dopées par MEB…… 59

III.1.5. Caractérisation morphologique par microscopie AFM… 64

III.1.6.Caractérisation optique des couches minces de ZnO pures et dopées…… 66

III.1.7. Caractérisation des couches ZnO et AZO par spectroscopie d'impédance électrochimique…… 72

III.1.8 Etude des propriétés photoélectrochimique des dépôts du ZnO et AZO 75

III.2. Effet de l'insertion de nanoparticules de TiO_2 sur l'électrodéposition de ZnO…… 77

III.2.1. Electrodéposition de ZnO en présence de différentes concentrations de TiO_2 …… 77

III.2.2 Caractérisation physique des dépôts de ZnO sans et avec insertion.. 80

III.2.2.1Caractérisation structurale des couches de ZnO pures……. 80

III.2.2.2 Caractérisation structurale des dépôts de ZnO obtenus avec insertion de TiO_2…….. 83

III.2.2.3 Caractérisation morphologique des couches de ZnO pures…… 85

III.2.2.4 Caractérisation morphologique des dépôts de ZnO avec insertion de TiO_2 …… 86

III.2.3.1 Caractérisation photoélectrochimique des dépôts de ZnO purs…… 88

III.2.3.2 Caractérisation photoélectrochimique des dépôts de ZnO avec insertion…….. 89

III.2.4 Caractérisation optique des films de ZnO sans et avec insertion de TiO_2 …… 90

III.2.4.1 Caractérisation optique des films de ZnO purs : effet de la vitesse de balayage…….. 91

III.2.4.2 Caractérisation optique des couches minces de ZnO avec insertion : effet de la concentration ……. 92

III.2.4.3 Détermination du gap optique…… 93

III.2.5 Résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique …… … 94

III.2.5.1.1Résultats de l'impédancemétrie relative à ZnO sous obscurité…….. 95

III.2.5.2 Résultats de l'impédance électrochimique sous illumination……. 96

III.2.6Détermination du potentiel des bandes plates……. 98

Conclusion Générale……... 100

ANNEXE……. 104

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES…… 105

Introduction générale

INTRODUCTION

Largement étudié depuis la fin du 20^{ième} siècle en tant que matériau semi conducteur l'oxyde de zinc (ZnO) a connu ensuite un déclin d'intérêt de la part des chercheurs à cause de l'impossibilité de son usage en optoélectronique. De ce fait la plupart de ses propriétés physiques sont bien connues et ce depuis plusieurs décennies.

Avec le développement industriel qui a ouvert la voie vers la miniaturisation et la naissance des nanosciences et des nanomatériaux, les recherches sur le ZnO ont connu un nouveau regain d'intérêt dans la communauté scientifique. Ils ont suscité le développement de différentes nanostructures de ZnO possédant des propriétés exceptionnelles tant à l'échelle structural, morphologique qu'optique et électrique [1,2].

En effet les nanomatériaux possèdent des dimensions de l'ordre du nanomètre et se présentent soit sous la forme de nanoparticules (0D), soit de nanofils et nanotubes (1D), ou encore de couches minces nanométriques (2D). Les propriétés physiques des nanomatériaux sont très différentes de celles des matériaux massifs et beaucoup plus intéressantes ce qui les rend très attractifs dans divers domaines technologiques et permet d'envisager de nouvelles applications potentielles et ce qui justifie aussi le grand nombre des études fondamentales dont ils ont fait l'objet jusqu'à nos jours.

Différentes méthodes d'élaboration des nanomatériaux se sont développées parmi lesquelles, celles qui utilisent le vide poussé comme la CVD (Chemical Vapor Deposition) et la PVD (Physical Vapor Deposition) qui regroupe l'évaporation, la pulvérisation et l'ablation laser. Toutefois ces techniques exigent des équipements sophistiqués et coûteux de par le vide très poussé et/ou la température élevée qu'elles nécessitent. Il ya également l'élaboration de ZnO en solution à savoir : la méthode colloïdale et la synthèse par voie sol-gel. Et si les principaux avantages de ces techniques permettent une cristallisation sans avoir recours à un recuit, et un contrôle du dépôt

(épaisseur , composition uniforme, excellente adhérence), leur inconvénient est de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée.

Le dépôt électrochimique est une méthode alternative simple et moins onéreuse à mettre en œuvre et qui est couramment employée dans l'industrie. Nous avons opté pour cette dernière technique pour la préparation des nanostructures de ZnO.

En effet notre intérêt pour l'élaboration de photoanodes prédestinées à l'usage dans les CSSC (cellules solaires sensibilisées par des colorants) justifie notre choix pour ce matériau qui est non toxique, photoconducteur et piezoélectrique. Il est également employé en tant que fenêtres optiques, comme électrodes transparentes conductrices(TCO) et se présente comme substitutif à de nombreux autres semiconducteurs et ceci dans de nombreux domaines,en raison de ses propriétés fondamentales très attractives [3,4]. Dans le domaine de l'optoélectronique, le ZnO est vu comme un concurrent direct du GaN, matériau avec lequel il partage de nombreuses propriétés tant structurales qu'électroniques.

Ses performances électriques (conductivité) et optiques peuvent être contrôlées par les méthodes d'élaboration et améliorées au moyen de dopage par des éléments donneurs ou accepteurs, ce qui nous a incités à réaliser dans ce travail, des couches d'oxydes pures et d'autres modifiées et étudier l'effet des éléments dopants sur la croissance et les propriétés de ces dernières.

Plusieurs objectifs sont assignés à ce travail , le premier consiste en l'optimisation des conditions d'électrodéposition des différentes réseaux de nanobâtonnets (nanorods en Anglais) bien alignés sur substrat verre conducteur FTO et l'étude de leurs propriétés structurales, morphologiques ,optiques et photoélectrochimiques. Les autres objectifs se résument dans l'étude du dopage de ZnO par les ions aluminium et leurs influences sur la croissance et les propriétés physiques et optiques d'un coté et l'étude de l'insertion de nanoparticules du dioxyde de titane dans les couches de ZnO lors de leur formation et le suivi des performances réalisées dans les diverses propriétés de ZnO d'un autre coté.

A cet effet nous avons structuré ce mémoire d'une manière classique en trois chapitres.

Au premier chapitre nous avons regroupé les résultats d'une recherche bibliographique diversifiée contenant les propriétés physiques, structurales, électriques, optiques et chimiques de ZnO. Comme nous avons abordé les différentes techniques de son élaboration en insistant sur la voie électrochimique utilisée dans notre cas ainsi que ses multiples applications. On y décrit aussi une petite synthèse sur le dopage et l'insertion.

Le second chapitre est consacré à l'aspect expérimental avec les techniques utilisées, les matériaux d'étude et leur préparation, les solutions utilisées et les conditions de dépôts

Dans le troisième chapitre nous avons rassemblé l'essentiel des résultats expérimentaux obtenus concernant l'élaboration les dépôts de ZnO purs et dopés par voltampérometrie cyclique et leurs caractérisations structurales, morphologiques, optiques et photoélectrochimiques. Les résultats de l'effet d'insertion sont aussi reportés dans ce chapitre comparativement à ceux de ZnO pur.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de ce travail.

Chapitre I :

L'oxyde de zinc : Propriétés, élaboration et applications.

Chapitre I : L'oxyde de zinc : Propriétés, élaboration et applications.

Pour permettre au lecteur une bonne compréhension de nos résultats expérimentaux nous présentons en détails dans ce chapitre les propriétés de l'oxyde de zinc, les méthodes de son élaboration et ses applications. Et en fin du chapitre nous consacrerons une partie à l'effet du dopage de ZnO et de l'insertion d'oxydes lors de l'élaboration de ce dernier sur ses diverses propriétés.

Introduction

Les couches minces d'oxydes transparents conducteurs (OTCs, TCO en Anglais) sont largement utilisées dans les dispositifs optoélectroniques comme les cellules solaires et les écrans d'affichages [5]. Parmi tous les TCOs, l'oxyde d'indium dopé à l'étain dont l'acronyme anglais est ITO (indum tin oxide) est le matériau le plus utilisé actuellement vu sa bonne transparence optique et sa faible résistivité électrique [6]. Cependant, l'indium est un élément rare qui rend l'ITO assez couteux [7]. Récemment, l'oxyde de zinc (ZnO), non dopé et dopé, est intensivement étudié comme un matériau alternatif à l'ITO.

La ***figure I-1*** montre l'évolution du nombre d'articles publiés par année portant sur le ZnO et le SnO_2 depuis les années 70 jusqu'à 2008. Nous remarquons que le ZnO est le TCO le plus étudié, car il possède de très intéressantes propriétés optiques et électriques.

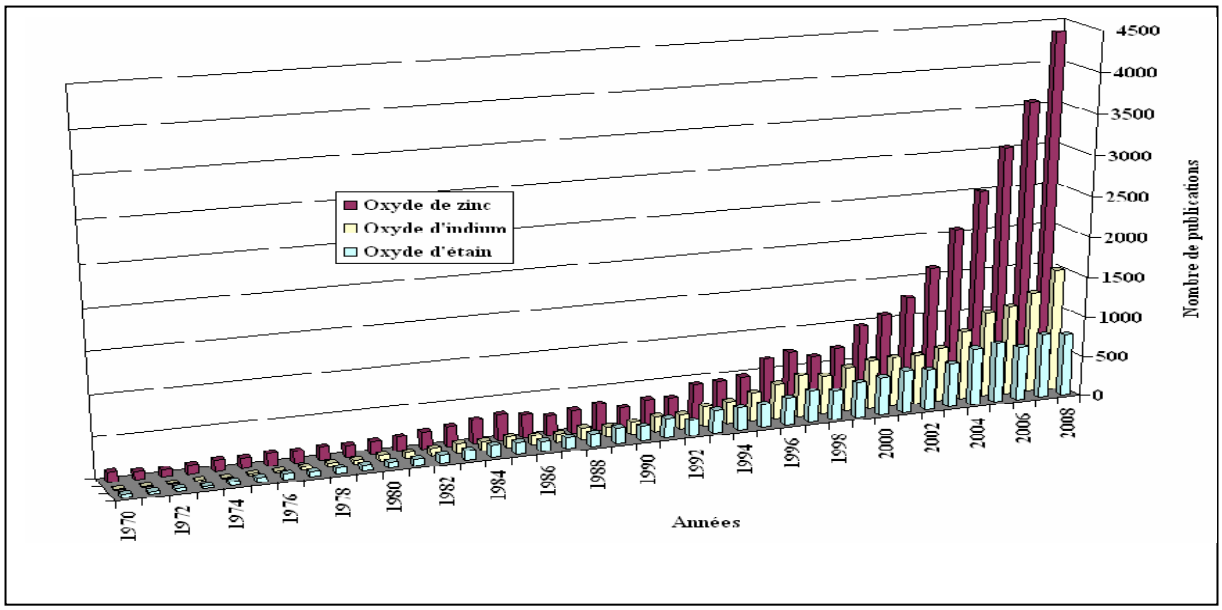


Figure I-1. Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In_2O_3 et SnO_2 depuis 1970 à 2008 [8].

I. Propriétés de ZnO

I.1 Propriétés physiques de ZnO

Ces dernières années, l'oxyde de zinc est devenu un sujet de recherche intéressant. Il est doté d'importantes caractéristiques physiques comme son large et direct gap de 3.37 *eV* (à 300 *K*) similaire à celui de GaN et qui lui permet d'être transparent à la lumière visible, une grande énergie libre de liaison excitonique (60 *meV*) [9], une forte énergie de cohésion de 1.89 *eV* [10], et une haute stabilité mécanique et thermique [11]. En outre, ZnO est non-toxique, peu cher et abondant sur la terre [12].

Le tableau suivant (I-1) englobe la majorité des propriétés physiques de cet oxyde :

Tableau I-1 : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme Würtzite [13].

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K : a_0 c_0 c_0/a_0	 0,32495 nm 0,52069 nm 1,602 (1,633 pour la structure hexagonale idéale)
Masse volumique	5,606 g cm^{-3}
Phase stable à 300 K	wurtzite
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	1-1,2 W m^{-1} K^{-1}
Coefficient d'expansion linéaire (/°C)	a_0 : 6,5 10^{-6}, c_0 : 3,0 10^{-6}
Constante diélectrique statique	8,656
Indice de réfraction	2,008-2,029
Energie de la bande interdite (gap)	3,4 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèques	< 10^{6} cm^{-3}
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0,24
Mobilité Hall de l'électron à 300 K pour une conductivité de type n faible	200 cm^{2} V^{-1} s^{-1}
Masse effective du trou	0,59
Mobilité Hall du trou à 300 K pour une conductivité de type p faible	5 – 50 cm^{2} V^{-1} s^{-1}

I.2 Propriétés structurales de ZnO

On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc : la phase B4 (Würtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt). La structure Würtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante, la structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, et la structure Rocksalt (NaCl) est obtenue lorsqu'une pression

hydrostatique (10^{-15} GPa) est appliquée sur la structure Würtzite. Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique. Nous nous intéresserons uniquement à la structure de type Würtzite dans cette thèse.

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type Würtzite, représentée dans les ***figures I-2 (a*** et ***b)***, avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 3{,}25 \text{ Å}, \quad c = 5{,}12 \text{ Å}.$$

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P63mc [14].

Zn : 0,0,0 ; 1/3, 2/3,1/2

O : 0,0,μ ; 1/3, 2/3, μ+1/2 avec μ = 0,375

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans Une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolarité des liaisons Zn – O [15].

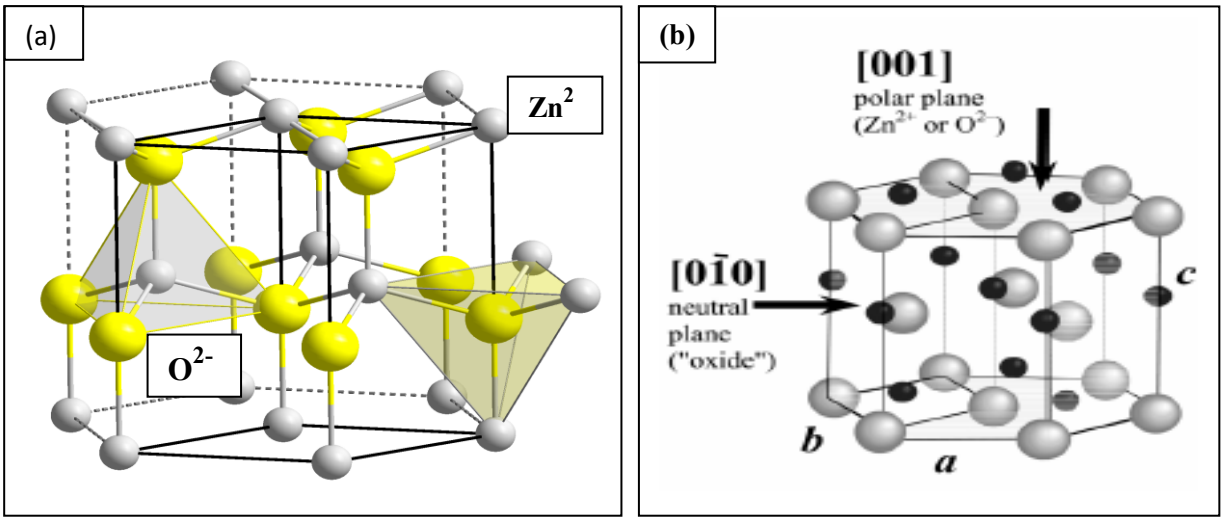


Figure I-2: (a)Structure de ZnO, Position des atomes dans la maille élémentaire de ZnO : en gris, les atomes de Zn, en jaune les atomes d'O.(b) : Structure Wurtzite et sites tétraédriques suivant un plan polaire et un plan neutre.

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau I-2, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [16], laissant des espaces vides

de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [17]. Les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale, et en paillettes.

I.3 Propriétés électriques

Nous résumons l'ensemble des propriétés électriques de ZnO dans le tableau suivant (I-2) :

Tableau I-2 : Propriétés électriques de ZnO [18].

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 4,2 K	3,4 Ev
Largeur de la bande interdite à 300 K	3,34 ± 0.02
Type de conductivité	n et (p)
Mobilité maximale des électrons	200 $cm^2/V.s$
Masse effective des électrons	0,28 m_0
Masse effective des trous	0,60 m_0
Densité d'états dans BC	3,71 10^{18} cm^{-3}
Densité d'états dans BV	1,16 10^{19} cm^{-3}
Vitesse thermique des électrons	2,2 10^7 $cm.s^{-1}$
Vitesse thermique des trous	1,5 10^7 $cm.s^{-1}$
Résistivité maximale Résistivité minimale	10^6 Ω.cm 10^{-1} Ω.cm

Vu sa structure cristallographique hexagonale, sa masse volumique qui correspond à une densité moléculaire de $4.21x10^{22}$ molécules par cm^3, il présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels

Afin d'améliorer encore la conductivité des couches de ZnO, il est possible de doper ces couches. Les mécanismes de dopage sont soit substitutionnels soit interstitiels. Le type de dopant utilisé peut appartenir aux groupes III ou IV du tableau périodique des éléments (B, Al, Ga, In, Ge, ...). Dans ce cas, les atomes dopants vont, dans le cas du dopage substitutionnel, remplacer les atomes de zinc du réseau atomique du ZnO [19], 2 électrons de leur orbitale externe vont être utilisés pour la liaison ionique avec les atomes d'oxygène, et le reste des électrons de cette orbitale externe vont être cédés dans la bande de conduction. Mais on peut également utiliser des dopants appartenant au groupe VII du tableau périodique des éléments, tel que le fluor. Dans ce cas, les atomes dopants vont remplacer les atomes d'oxygène du réseau atomique de ZnO. En général, les divers procédés de dépôt de couches minces en phase vapeur donnent plutôt des couches polycristallines, c'est-à-dire des couches composées de grains orientés selon diverses directions cristallographiques. Cet aspect est très important en particulier pour la compréhension du comportement de la mobilité μ des porteurs de charge, qui sont des électrons dans le cas du ZnO. μ est un facteur déterminant pour la conduction électrique des TCO. En effet, plus μ est élevée, plus la conductivité (σ) de ZnO est élevée, μ est influencée par le phénomène de diffusion des porteurs de charge libres dans le matériau. Plus ce phénomène est important, plus μ sera basse. la diffusion des porteurs de charge est due principalement à trois facteurs:

• La présence d'impuretés ionisées ou neutres : plus la couche de ZnO possède d'impuretés (comme les atomes de bore ou des atomes de zinc interstitiels), plus celles-ci provoquent la diffusion des porteurs de charge. L'étude de l'importance de cette diffusion en fonction des différents types d'impuretés est très complexe et sujette à beaucoup de discussions et théories [20, 21,22]

• La présence de joints de grains dans le matériau: ce type de diffusion n'a lieu que dans les matériaux polycristallins. Les joints de grains représentent des barrières de potentiel que les électrons doivent passer. Plus il y a de joints de grains, plus les électrons sont ralentis, et donc plus leur mobilité est réduite.

• La présence de phonons optiques ou acoustiques: les diverses vibrations du réseau atomique du ZnO peuvent provoquer la diffusion des électrons et donc diminuer leur mobilité.

Beaucoup d'études réalisées sur la mobilité des électrons dans les couches de TCO (et de ZnO en particulier) ont désigné les deux premiers facteurs de la liste ci-dessus, c'est-à-dire la

diffusion des électrons par les impuretés et par les joints de grains, comme les plus influents sur μ [23,24]. Ellmer [23] a d'ailleurs montré une limite supérieure de μ à ~ 60 cm^2/Vs, pour des couches de ZnO polycristallin. La ***figure I-4*** donne les deux modes de diffusion précités.

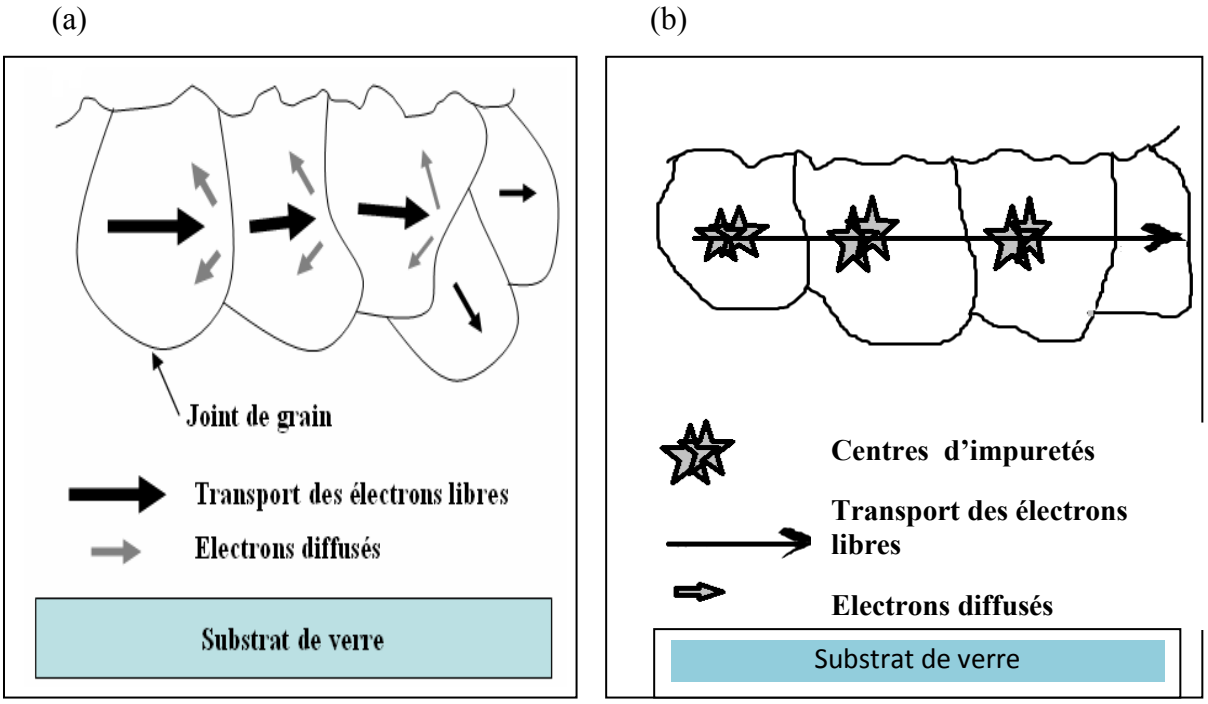


Figure I-4 : Mécanismes de diffusion des électrons libres : (a) mécanisme de diffusion aux joints de grains et (b) mécanisme de diffusion des impuretés.

*** Effet piézoélectrique:**

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semiconducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75) [25]. Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'applications telles que les résonateurs d'onde acoustique et les modulateurs acousto-optique.

I.4. Propriétés optiques

Le ZnO est un matériau transparent dans le visible, il présente un intérêt considérable qui réside dans ses propriétés remarquables telles que la largeur de sa bande interdite ; qui permet d'émettre du visible à l'ultraviolet. D'autre part, son gap direct induit des recombinaisons radiatives très efficaces.

En couches minces, on peut distinguer trois zones, selon le spectre de la réflexion et de la transmission de ZnO :

-Dans l'ultraviolet, il y a une absorption totale de la lumière par les électrons de la bande de valence, qui transitent vers la bande de conduction. La transmission décroit rapidement et s'annule.

-Dans le visible, la transmission est élevée ; alors que l'absorption est très faible.

-Dans l'infrarouge, la zone d'absorption par les porteurs libres est marquée par une transmission faible à nulle et une réflexion élevée. La courbe suivante ***(figure I-5)*** résume les différentes zones de transmission :

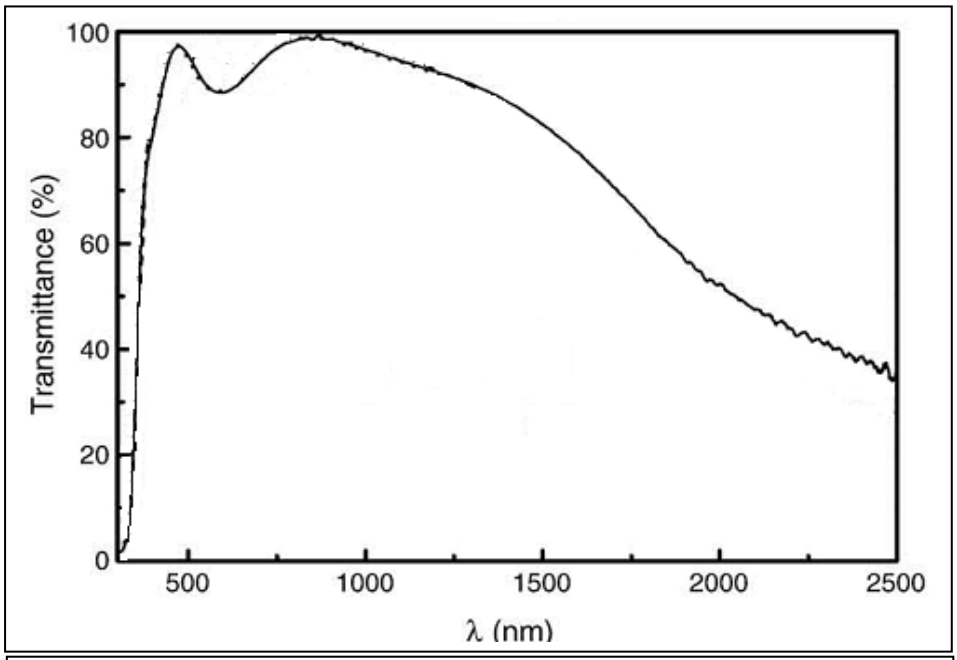


Figure I-5 : Transmission optique des films minces ZnO: Al recuits à 500 °[26].

L'indice de réfraction *n* de ZnO, qui est définit comme le rapport entre les vitesses des ondes électromagnétiques (lumière) dans le vide ($c=3.10^8$ m/s) et dans le ZnO massif (v), est égale à : $n=c/v=2$ [27] : équa (1) . En couches minces il a une valeur comprise entre 1,7 et 2,2. La valeur de l'indice *n* et du coefficient d'absorption α dépendent des conditions d'élaboration des couches. Le coefficient d'absorption optique α est défini par le rapport entre l'absorbance et la longueur du chemin optique parcouru par une onde électromagnétique dans un milieu

donné. Les indices de réfraction des films sont déterminés à partir des valeurs des transmissions correspondantes à la position du premier minimale de la transmission [37].

I.4.1. Calcul du coefficient d'absorption

Une fois l'épaisseur déterminée, le coefficient d'absorption s'obtient à l'aide de la relation suivante :

$\alpha = [-(1/d)\ln T]$: équa (2), d est l'épaisseur de la couche obtenue et T :la transmittance.

La ***figure 1-6*** montre l'influence de la longueur d'onde et du dopage sur α.

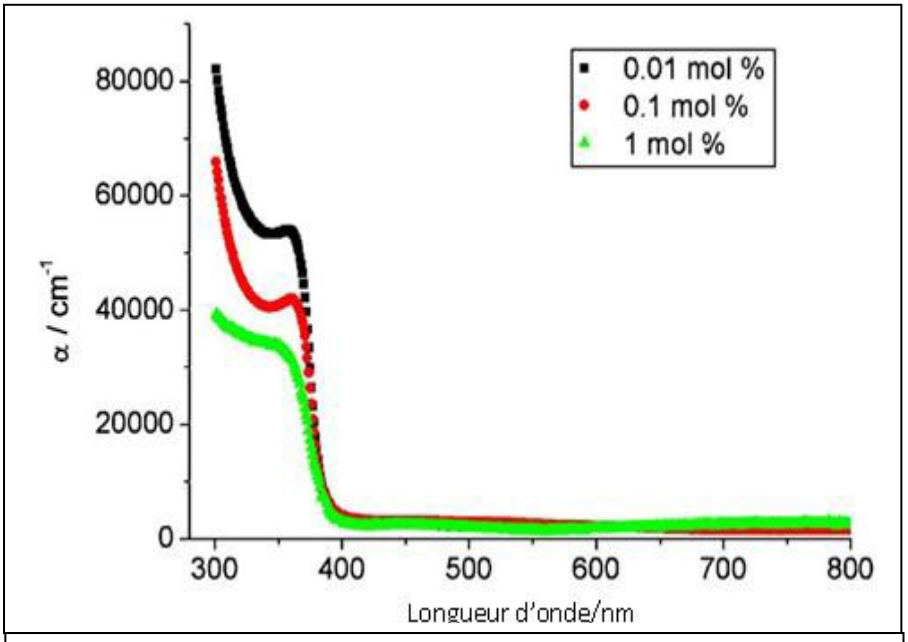


Figure I-6 : Coefficient d'absorption α en fonction de la longueur d'onde [29].

On remarque que les coefficients d'absorption dans la région ultra violette sont plus grands que ceux de la région du visible et diminuent avec l'augmentation du dopage.

I.4.2. Calcul du gap

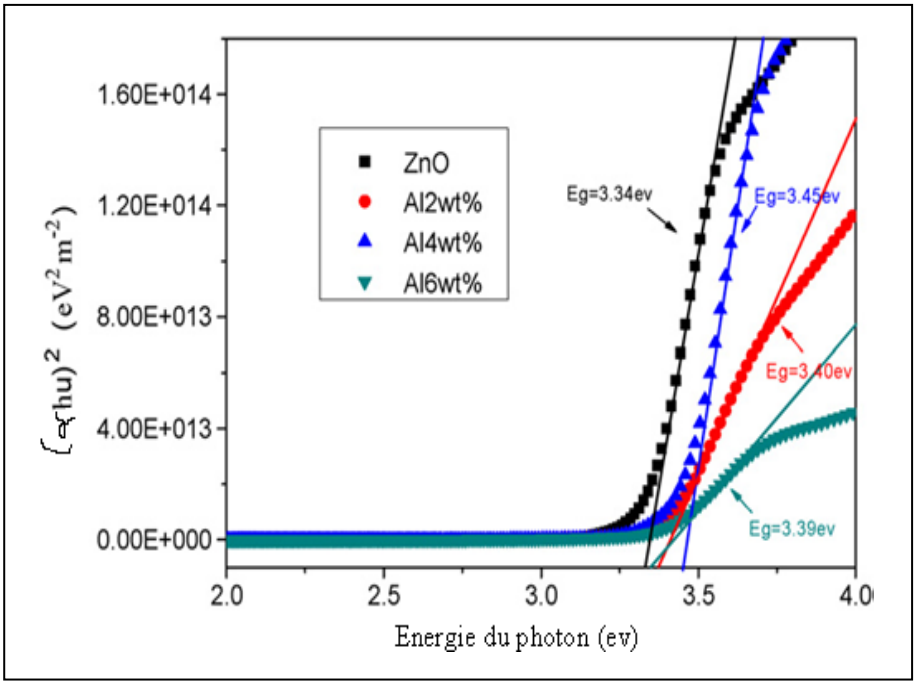
Le coefficient d'absorption est lié à l'énergie du photon transmis et le gap Eg dans le cas d'un semiconducteur par la relation suivante [30] :

$$\alpha = [C.(h\nu - Eg)^n / h\nu] : \text{ équa (3)}$$

Où : C est une constante.

n=1/2 : équa (4), dans le cas d'une transition directe (ZnO est un semiconducteur où la transition est directe).

A partir du graphe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) ***(figure I-7)***, et en faisant l'extrapolation de la tangente, l'intersection de la tangente avec l'axe ($h\nu$) représente le gap Eg .



FigureI-7 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ [31].

I.5. Propriétés chimiques et catalytiques :

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,…) [32]. L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S, CO_2, H_2, CH_4) [33]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [34], ou encore l'oxydation des phénols [35]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [36]. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $Zn(OH)_2$. Le processus

est basé sur le déclanchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [37].

II. Méthodes d'élaborations de ZnO

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques. Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution, l'électro-dépôt par synthèse électrochimique, la voie sol-gel. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » les méthodes chimiques « CVD ».

Dans le cadre de ce travail, nous présenterons d'abord quelques techniques utilisant la voie vapeur tout en réservant un développement plus approfondi à la méthode électrochimique, la technique qui a été choisie pour ce travail.

II.1. Elaboration de ZnO en phase vapeur

II.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport aux dépôts chimiques en phase vapeur (CVD). Par exemple, les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD.

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament ou avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien en utilisant un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée.

II.1.2. Ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition)

*** Ablation laser directe**

Cette technique consiste à bombarder une cible solide (constituée du matériau à déposer) par des impulsions lumineuses intenses générées par un laser, généralement dans le domaine de l'ultraviolet. Un faisceau laser impulsionnel est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultravide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en face de la cible.

La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat, etc.). Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat.

*** Le dépôt par ablation laser réactive**

La technique de dépôt en couches minces par ablation laser réactive consiste à vaporiser une cible d'un matériau donné, en présence d'un gaz réactif avec un faisceau laser à impulsion de forte intensité. Le plasma laser qui se forme au dessus de la cible est susceptible de réagir directement avec le milieu ambiant pour former des molécules et des espèces que l'on peut collecter sur un substrat adéquat. Le dépôt obtenu aura une composition différente de celle de la cible d'origine, qui dépendra principalement de la nature du gaz réactif susceptible de réagir avec les espèces ablatées.

II.1.3. Pulvérisation ionique

Le matériau d'apport est évaporé par chauffage sous vide. Le métal s'évapore puis vient se condenser sur le substrat dans un plasma de gaz neutre argon. Le plasma est obtenu en chargeant la pièce à un potentiel négatif en haute tension.

Cette méthode permet l'évaporation du matériau dans une enceinte sous pression résiduelle (10^{-1} à 10^{-2} Torr) en introduisant de l'argon. La décharge pendant le dépôt sert à ioniser les vapeurs du matériau à déposer. Un nuage diffus se forme alors autour du substrat puis le dépôt s'effectue de façon uniforme. L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'obtenir de très faibles vitesses de dépôt et de contrôler avec précision son épaisseur. De plus, l'environnement ultra vide minimise la contamination des couches contrairement à la pulvérisation cathodique ou le film en croissance est soumis aux effets du plasma.

II.1.4. Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

L'épitaxie par jets moléculaires (ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy) est une technique qui consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours. Elle permet de faire croître des échantillons nanostructurés de plusieurs cm^2 à une vitesse d'environ 1nm par minute.

Le principe consiste à évaporer une source sous vide (cellule de Knudsen) par chauffage .Les sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents ; pour chaque élément à évaporer, il faut adapter la puissance de chauffage des cellules. Par le contrôle des cellules d'évaporation, on crée un jet de molécules en direction du substrat; on peut ainsi réaliser

couche par couche des structures très complexes telles que les super réseaux, les diodes laser et les transistors à forte mobilité d'électron (HEMT). On obtient ainsi une très grande précision de croissance et des jonctions très abruptes. L'inconvénient de cette opération est qu'elle est très lente et ne concerne qu'un seul substrat à la fois. Cette technique est donc très coûteuse et ne concerne que des dispositifs à très forte valeur ajoutée. Ce système ultravide, 10^{-10} Torr, permet tous les contrôles et les caractérisations *in-situ* dont les principes nécessitent un vide poussé : diffraction d'électrons, spectroscopie Auger, ESCA (XPS ou UPS), diffraction des rayons X, etc... On peut ainsi, en permanence, vérifier la cristallinité du cristal en cours de croissance.

II.2 Dépôts chimiques en phase vapeur

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont:

* le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique ou à basse pression.
* le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc ; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale.
* le dépôt par couche atomique (ALD) ou épitaxie (ALE) et la photo-ALE.
* le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), la photo-CVD et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO.

II.2.1. Spray pyrolyse

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de µm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat.

II.3. Elaboration de ZnO en solution

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée.

II.3.1 Méthode colloïdale

Dans cette technique, le dépôt est réalisé à partir d'une solution colloïdale préalablement élaborée. L'état colloïdal, ou solution colloïdale, est un état de la matière demi liquide. Il s'agit d'une dispersion de matière dans un liquide (solvant), structuré en granules nommées micelles (agrégat de molécules en solution colloïdale) de diamètre variant généralement entre 2 et 200 nm. L'obtention d'une telle solution est régit par un phénomène de solvatation, ce dernier consiste à détruire les liens électrostatiques entre les atomes et les molécules du matériau à dissoudre et les remplacent par de nouveaux liens avec ses propres molécules et conduit à une nouvelle structure. En d'autres termes, la solvatation est une proche association entre les molécules du solvant et la molécule ou les ions du soluté. La stabilité d'une solution colloïdale résulte de l'équilibre entre les interactions attractives et les interactions répulsives qui s'exercent sur les particules. Ces interactions dépendent notamment de la température et du pH de cette dernière.

II.3.2 Synthèse par voie sol-gel de nanoparticules de ZnO

La synthèse du ZnO par voie sol-gel par hydrolyse/condensation est généralement réalisée à l'aide d'un précurseur de ZnO en solution.C'est tout d'abord, la méthode de C. Pacholsky et coll. [38] qui a été reproduite pour préparer des nanocristaux de ZnO. Il faut ensuite dire que cette méthode à été complétée par B. Sun et coll. [39] pour l'obtention « rapide » de nanofils de ZnO, elle-même adaptée pour contrôler de façon fine la morphologie des nanocristaux synthétisés (soit des fils, soit des sphères). Cette méthode consiste à hydrolyser l'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn$) en présence d'hydroxydes de potassium dans le méthanol anhydre. Le ratio Zn^{2+} est un paramètre important pour la croissance des cristaux, qui sont initialement formés par poly-condensation en solution. Dans un second temps, il a été montré que les nanosphères de ZnO synthétisés sont susceptibles de coalescer entre elles pour former des nanofils bien cristallisés suivant une direction privilégiée.

II.4. Elaboration de ZnO par voie électrochimique

La synthèse électrochimique est également utilisée pour préparer des films minces nanoporeux. Les paramètres variables de l'électrolyse comme la densité du courant, la température et le pH peuvent contrôler facilement les caractéristiques des films. L'électrodéposition des couches minces de ZnO est réalisée a l'aide de plusieurs composés de Zn « précurseurs » tel que O_2, H_2O_2, KNO_3, Zn poudre et nitrate de zinc.

II.4.1Principe de la technique

Le principe de cette technique exige un substrat conducteur (cuivre, Or, Cobalt, ITO, FTO) sur lequel doit s'effectuer le dépôt constituant la cathode d'un montage électrolytique, il baigne dans un électrolyte, ce dernier est une solution contenant des ions métalliques M^{n+} de charges positives. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-a-dire vers l'échantillon « substrat ». L'ion métallique M^{n+} est neutralisé par les électrons e^- fournis par la cathode qui se dépose sur celle-ci sous forme de métal M selon la réaction :

$$M^{n+} + n\,e^- \rightarrow M$$

Le mécanisme de l'électrodéposition d'un oxyde diffère de celui d'un métal simple ; La réaction totale de formation de l'oxyde peut se résumer ainsi:

$$P(M) + P(O) + e^- (substrat) \rightarrow MO\ (substrat) + solution$$

Avec P(M) précurseur de métal et P(O) précurseur de l'oxygène, ces derniers doivent être dissous dans une solution. Il existe différentes méthodes d'élaboration d'oxydes par voie électrochimique nous n'en citons que:

- L'électrodéposition cathodique par variation locale du pH : cette technique consiste en la réduction d'une espèce chimique conduisant à la variation locale (surface de la cathode) du pH. Cette variation locale du pH induit alors le dépôt d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques suivant les conditions d'élaboration. Cette méthode de synthèse est très utilisée dans le domaine de la recherche, car elle permet notamment de déposer différents oxydes tels que TiO_2, PbO_2 et WO_3.

II.4.2. Elaboration de nanostructures de ZnO (bilan bibliographique)

Dans cette partie nous allons faire une petite synthèse et citer un certain nombre de travaux ayant utilisé la synthèse électrochimique entre autres techniques pour déposer des films d'oxyde de zinc ou préparer des nanocristaux de ZnO.

Kitano et Shiojiri [40] ont obtenu des films de ZnO, en milieu aqueux sans électrolyte support, par oxydation d'une anode en zinc métallique en ions Zn^{2+} qui réagissent avec les ions hydroxydes générés à une cathode en platine. L'oxyde se forme ainsi à la cathode. D'autres travaux sur le dépôt d'oxyde de zinc par oxydation du zinc métallique ont été rapportés dans la littérature [41].

Lévy-Clément et coll. [42] ont préparé des nanotiges de ZnO à partir d'une couche tampon de ZnO. La couche compacte de ZnO est préparée par électrodépôt à température ambiante. Après la formation de cette première couche, le ZnO est électrodéposé à partir de solutions à faibles concentrations en sel de zinc comprises entre 0,1 et 1 mM dans du KCl en utilisant le dioxygène comme précurseur suivant le protocole décrit par Lincot et coll. [43].

L'électrodépôt dans des membranes « template » est une autre méthode permettant de produire des nanotiges de ZnO. Son principe consiste à déposer un film mince d'or sur un seul côté de la membrane par pulvérisation ou évaporation sous vide, ensuite le ZnO est électrodéposé et la croissance débute du côté de l'electrode d'or et se propage en passant par les pores pour atteindre la surface de la membrane. Cette méthode permet d'obtenir des nanostructures telles que des nanocolonnes ou des nanotiges de longueurs et de diamètres contrôlés puisque ces paramètres sont fixés par la géométrie des pores de la membrane. Cette technique est détaillée dans les travaux de Zheng et coll [44].

En utilisant la solution $ZnCl_2$+KCl avec O_2 comme précurseur, Canva et D. Lincot. [45] ont pu obtenir des couches minces de ZnO sur verre conducteur ITO par électrodéposition. L'effet de la densité de courant d'activation sur la structure et la morphologie à été démontré, en effet à pH = 5.8 l'orientation des films obtenus est aléatoire et moins compacte sans activation. Par contre en augmentant la densité de courant d'activation les films obtenus sont uniformes et compacts. La transmission varie généralement avec la densité de courant d'activation.

L'électrodépôt épitaxial a été également utilisé par Limmer et coll. [46]. Le ZnO est précipité à partir d'une solution de Zn(II) préparée dans le NaOH en ajoutant de l'acide nitrique. L'électrodépôt du film sur un substrat d'or est obtenu en diminuant le pH local à l'électrode et cela en oxydant électrochimiquement l'ion ascorbate. L'étude révèle la formation des nanocolonnes.

Vayssières et coll. [47] ont obtenu des microtubes de ZnO orientés sur un substrat par décomposition thermique des complexes zinc-amines formés à partir de nitrate de zinc et d'hexaméthylène tétramine (***figure I-8***). Cette amine tertiaire cyclique tétradentate a été

choisie pour accomplir la précipitation de l'ion Zn^{2+}, la nucléation de la forme oxyde stable et la dissolution de ses faces polaires métastables (001) par vieillissement. On peut noter que les tubes sont de taille micrométrique alors que les côtés des tubes sont fins, leur épaisseur variant entre 100 et 200 nm.

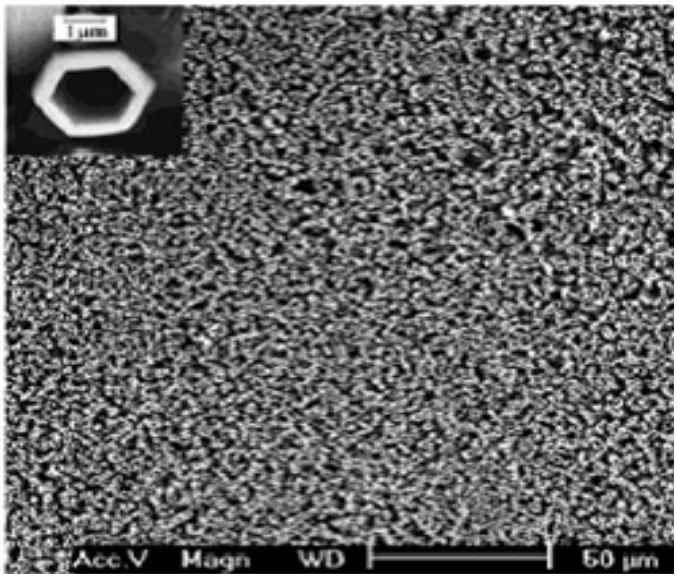


Figure I-8: Photographie MEB de nanotubes de ZnO creux .

K. F. Konan et coll [48] ont obtenu par voie sol gel du ZnO nanoparticulaire, en utilisant une solution de volume total 50 cm^3 préparée à partir d'acétate de zinc dihydraté (0,75 $mol.L^{-1}$), d'isopropanol et de monoéthanolamine (ratio : 1) et portée à un chauffage à reflux à 60°C pendant 2h sous agitation magnétique. Les résultats montrent une direction de croissance préférentielle (002) correspondant à la phase hexagonale Wurtzite. Les échantillons présentent une surface homogène composée de cristallites de taille 44,48 nm et une composition chimique très proche de la stœchiométrie (53,63% pour l'oxygène et 46,37% pour le zinc). La transmission optique évaluée dans la région du visible avoisine 98% et le gap optique déterminé graphiquement vaut 3,28 eV.

Le dopage de ZnO par différents élements tel (Al ,In, Nd …) a été étudié avec plusieurs méthodes .

A. Douayar et coll [49] ont élaboré des couches minces de ZnO dopé au Néodyme par la méthode spray pyrolyse. En utilisant les chlorures de zinc, les chlorures de Néodyme hydraté plus des goutes d'acide acétique. Ils ont obtenu des nanofilms de ZnO avec des grains

uniformes et denses et ont montré que les valeurs de RMS (rugosité moyenne) augmentent avec le dopage selon les images AFM de la phase $Zn_{1-x}Nd_xO$ polycristaline.

B. Amrani et coll [50] ont préparé des couches minces de ZnO dopés à l'aluminium par la technique de pulvérisation cathodique. Ils ont obtenu la phase Wurtzite selon l'orientation (002) avec une taille des cristallites de l'ordre de 16 nm. Les propriétés optiques de ces couches, montrent une augmentation de la valeur du gap optique en fonction de la concentration du dopant.

Sowmya Palimar et coll [51] ont étudie les propriétés optiques, électriques et structurales de l'oxyde de zinc dopé à l'indium métallique par la méthode évaporation thermique. Les résultats obtenus montrent que la conductivité électrique a augmenté de 90 Ω^{-1} cm^{-1} des couches non dopées à 580 Ω^{-1} cm^{-1} pour les couches dopées à l'indium. Le gap optique diminue de 3.26 eV de ZnO pur à 3.2 eV des couches de ZnO dopé. Tous les films purs et dopés étaient de nature amorphe avec une surface lisse et plane sans modifications importantes en raison du dopage.

Pour notre part, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'électroréduction cathodique comme moyen de préparation de films de ZnO nanostructurés tels que les nanocolonnes et les nanotiges.

III. Applications du ZnO

Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO, citées précédemment, permettent d'envisager son emploi dans de nombreuses applications. Dans ce qui suit nous allons présenter les principales utilisations de ce matériau.

III.1. Cellules solaires

Le ZnO sous ses différentes nanostructures est utilisé comme composant majeur dans les cellules solaires. Une des solutions pour augmenter le rendement des cellules photovoltaïques est l'intégration des nanofils de ZnO comme semi-conducteur de type *n* dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière. Par ailleurs en dopant ces nanofils 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-9***) [52].

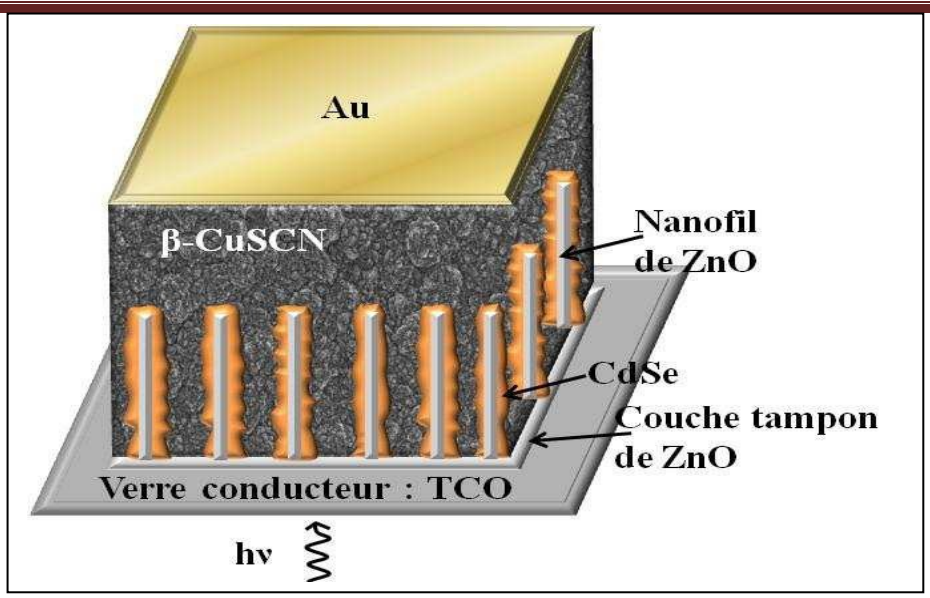


Figure I-9 : Schéma d'une cellule solaire constituée de nanofils de ZnO semi-conducteur de type n, un colorant CdSe, et un semi-conducteur CuSCN de type p .

III.2. Générateurs d'électricité

Une autre application des nanofils de ZnO est la transformation de l'énergie mécanique en énergie électrique en se servant de leurs propriétés piézoélectriques. Ce type de procédé peut recouvrir la surface de fibres de Kevlar avec lesquelles on pourrait tisser une nouvelle génération de vêtements dans le but de récupérer l'énergie des mouvements corporels [53].

Les propriétés piézoélectriques des nanofils de ZnO sont aussi exploitées dans le cas des nanogénérateurs de courant piézoélectriques, et ceci par la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique, grâce à la déformation aisée de ces nanofils (***figure I-10***) [54].

Ces applications ont ouvert un nouveau domaine de recherche nommé la piézotronique qui étudie le couplage des propriétés semi-conductrices et piézoélectriques de certains matériaux.

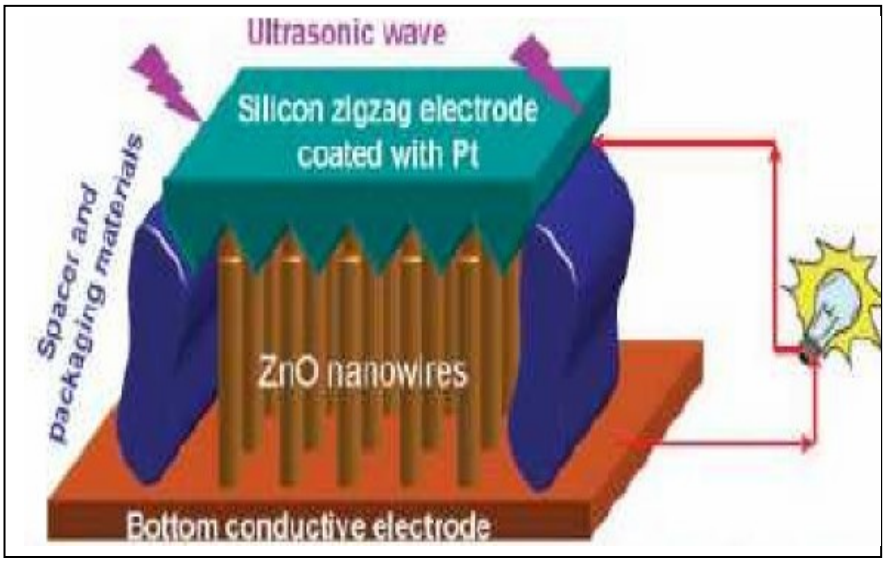


Figure I-10 : Nanogénérateur de courant électrique à base de nanofils de ZnO .

III.3. Diodes électroluminescentes LED Dans le domaine des diodes électroluminescentes communément appelées (LED) dont l'acronyme anglais est light-emitting diode, l'oxyde de zinc est un candidat intéressant grâce à sa valeur de gap de qui se situe dans l'UV et permettrait l'obtention de diodes émettant dans le domaine UV. Grace à l'énergie de son premier exciton de 60 *meV*, valeur bien supérieure à l'agitation thermique à 25°C qui est voisine de 25 *meV*, il est possible d'envisager la fabrication d'un laser solide émettant dans l'UV et fonctionnant à température ambiante. La possibilité de générer de la lumière laser à partir de nanofils de ZnO permet également d'envisager la réalisation de nanolaser. La possibilité de doper le ZnO par d'autres éléments tels que Mg permet de moduler la valeur du gap et ainsi obtenir des lasers ou des diodes avec des valeurs de gap prédéfinies[55].

III.4. Capteurs de gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCOs peuvent changer. En effet le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince et la molécule adsorbée peut capturer un électron libre ce qui conduit à une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après le contact avec le gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter n'est pas nécessairement adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà existantes à la surface de la couche et perturber ainsi indirectement la résistivité électrique. L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H_2...) va engendrer une augmentation de la conductivité de la couche de ZnO alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité, la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface. Des capteurs de gaz à base de l'oxyde de zinc (ZnO) ont été utilisés pour la détection du dioxyde d'azote (NO_2) [56] ou du monoxyde de carbone (CO) [57].

III.5. Vitrages intelligents et couches de revêtement anti UV

Le ZnO possède la particularité d'absorber le rayonnement ultra violet tout en étant transparent à la lumière visible, d'où son application comme couche de protection anti UV. De plus, il a été montré que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [58] : elles ont la faculté de changer de couleur de manière réversible sous l'application d'une tension électrique ; ce changement de couleur a pour effet de modifier les propriétés de transmission de la lumière du ZnO. Ceci permet d'envisager son utilisation dans

l'élaboration de vitrages intelligents qui moduleraient la lumière transmise en fonction de son intensité. Ainsi on pourrait contrôler l'éclairement à l'intérieur d'une pièce équipée avec ce type de fenêtres.

III.6.Spintronique

Un autre domaine extrêmement intéressant pour le ZnO réside dans la possibilité de le doper par des éléments du groupe 3d. En effet, le dopage par de tels ions permettrait d'observer des transitions ferromagnétiques proches de la température ambiante [59]. Si la possibilité de fabriquer des structures ferromagnétiques à température ambiante était concrétisée, cela pourrait ouvrir la voie à de nouveaux systèmes électroniques bases sur le spin magnétique (spintronic) avec, comme possibles applications des transistors à effet de champs magnétique.

IV. Effet du dopage et insertion

IV.1Dopage de ZnO

Dans l'oxyde de zinc, il existe deux types d'imperfection dans le réseau cristallin de ZnO, responsables de la conduction de type n observée dans le matériau. La première imperfection est intrinsèque (atome de Zn en position interstitielle Zn_i et lacune d'oxygène (V_O), la deuxième est intentionnelle (dopage).

*** Cations interstitiels**

Ils sont formés par l'incorporation d'atomes de zinc dans un site interstitiel. Chaque atome de zinc interstitiel laisse deux électrons disponibles pour la conduction.

*** Lacunes d'oxygène**

Ce sont les sites vacants dans le sous-réseau d'oxygène. Une lacune d'oxygène laisse autour de l'atome métallique (Zn) deux électrons facilement excitables pour la conduction. La réduction chimique est un moyen d'augmenter la conduction du matériau, en augmentant le nombre de lacunes d'oxygène. Cette réduction se produit lors de la fabrication de la couche.

*** Effet des impuretés**

L'introduction d'impuretés dans l'oxyde de zinc provoque des modifications de la conductivité. Mise à part les défauts natifs (lacunes d'oxygène ou lacunes de zinc), d'autres défauts ponctuels peuvent être créés par la présence d'atomes étrangers. Le principe du dopage le plus souvent admis, est la substitution des ions métalliques par des cations de valence plus élevés. Ce principe de substitution implique que le rayon ionique du dopant soit de la même taille ou plus petit que l'ion qu'il remplace.

Z.C. Jin et coll [60] ont constaté une diminution de la concentration d'oxygène avec l'augmentation du taux de dopage en aluminium. Il a expliqué ce phénomène par l'incorporation de l'aluminium en position interstitielle. Pour les couches de ZnO non dopées, la conductivité est dominée par les électrons générés par les lacunes d'oxygène et des atomes de zinc interstitiels. Par contre dans la couche d'oxyde de zinc dopée en aluminium, la faible résistivité et le gap optique sont contrôlables par le niveau de dopage en aluminium.

Comme nous l'avons signalé auparavant, le dopage de ZnO est nécessaire pour ses applications dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans d'affichages, les détecteurs de gaz et les cellules solaires photovoltaïques. Le dopage peut être utilisé pour obtenir des propriétés électriques désirées (type *n* ou type *p*), des propriétés optiques bien définies (dopage avec les éléments terre rare comme Yb, Tm, Nd, etc), ou des propriétés magnétiques (dopage avec Cu, Fe, Co etc).

IV.1.1. Dopage de type n et de type p

Généralement la conductivité électrique de type *n* de ZnO est facilement obtenue par le dopage avec les éléments du groupe 3A (Al, Ga, In, etc) comme substituant de zinc, ou par les éléments du groupe 7A (F, Br) comme substituant de l'oxygène. Ces éléments s'incorporent dans le réseau de ZnO en formant des niveaux donneurs peu profonds qui contribuent à la conduction électrique de ZnO. Une conductivité électrique élevée des couches minces de ZnO avec une concentration des électrons libres d'environ 1020 cm^{-3} a été obtenue pour ZnO dopé à Al et ZnO dopé au Ga [61]. Le ZnO de type *n* a été aussi réalisé en utilisant le co-dopage par les éléments du groupe 3A et du groupe 7A (F, In). Peu de travaux sur le ZnO dopé au fluor sont rapportés dans la littérature. Cependant, le fluor est un élément adéquat dû à son rayon ionique similaire à celui de l'oxygène.

L'une des difficultés de l'utilisation de ZnO pour des nouvelles applications dans les dispositifs optoélectroniques est l'obtention du dopage de type *p* fiable et reproductible. Les éléments du groupe 1A et du groupe 5A sont des candidats pour ce dopage, mais certains d'entre eux forment des niveaux accepteurs profonds et par conséquent ne sont pas utiles. Le co-dopage de ZnO pour obtenir une conductivité électrique de type *p* a été aussi proposé. Les calculs ont prévu que l'azote (N) est un bon candidat pour les dopants de type *p* dans ZnO. Dans le tableau I-3 on introduit quelques propriétés des éléments dopants les plus courants.

Tableau I-3 : Propriétés électriques et chimiques des élements dopants, les chiffres entre Parenthèses sont la coordinence de l'ion [62].

Element ionique	Z	Configuration electronique	Couche	Rayons ioniques(Å)	Electronegativite
Zn^{2+}	30	$3d^{10}4s^2$	3M	0.60 (4)	1.66 [Pauling]
Al^{3+}	13	$3s^23p^1$	3M	0.39 (4) 0.53 (6)	1.61 [Pauling] 1.37 [Mulliken]
Ga^{3+}	31	$3d^{10}4s^24p^1$	4N	0.62 (6)	1.81 [Pauling] 1.34 [Mulliken]
In^{3+}	49	$4d^{10}5s^25p^1$	5O	0.79 (6) 0.92 (8)	1.78 [*Pauling*] 1.30 [Mulliken]
O^{2-}	8	$2s^22p^4$	2L	1.35 (2) 1.38 (4) 1.40 (6) 1.42 (8)	3.44 [Pauling] 3.22 [Mulliken]
F^{-1}	9	$2s^22p^5$	2L	1.28 (2) 1.31 (4) 1.33 (6)	3.98 [Pauling] 4.43 [Mulliken]
N^{-3}	7	$2s^22p^3$	2L	1.71	3.04 [Pauling] 3.08 [Mulliken]

IV.1.2.Dopage par les éléments terre rare trivalents (RE^{3+})

L'utilisation des éléments terre rare comme dopants a pour objectif d'améliorer les propriétés optiques de ZnO. Dans le cas des cellules solaires photovoltaïques, ZnO dopé par les élements terre rare est susceptible d'apporter une meilleure absorption des photons solaires perdus par thermalisation ou par transparence à travers la cellule photovoltaïque conventionnelle. L'explication peut venir du fait que la couche 4*f* de terre rare n'est pas complètement remplie (voir le tableau I-4), de ce fait il semble que les niveaux inoccupés de la couche 4*f* peuvent être responsables des propriétés de luminescence dans la région du visible ou de l'infrarouge.

Le but du dopage par les ions terre rare est donc de créer des niveaux d'impuretés au niveau de la bande interdite de la matrice hôte de ZnO. Ces niveaux donneurs contribuent simultanément à des transitions luminescentes dans le domaine du visible et du proche infrarouge, et au phénomène de conduction dans ZnO. L'état fondamental de l'ion terre rare est déterminé en utilisant les règles de Hund :

1. Pour une configuration électronique donnée, le terme de plus faible énergie est celui maximisant le spin (*S* maximal), ainsi que la multiplicité qui égale à $2S + 1$.

2. Pour un spin total donné, le terme de plus faible énergie est celui de la plus grande valeur de *L* (moment cinétique orbital total).

Tableau I-4 – Configuration électronique de quelques ions terre rare trivalents dans l'état fondamental [62].

Ion RE^{3+}	Configuration électronique	Rayon ionique (Å)	Rayon covalent	L'état fondamental	Electronégativité
Nd	$4f^3 5s^2 5p^6$	0.98	1.64	$^4I_9/2$	1.14
Eu	$4f65s25p6$	0.95	1.85	$^2F_0$	1.20
Er	$4f115s25p6$	0.89	1.57	$^4I_{15}/2$	1.24
Tm	$4f125s25p6$	0.88	1.56	$^3H_6$	1.25
Y b	$4f135s25p6$	0.87	1.74	$^2F_7/2$	1.10

La valeur du moment cinétique total J (nombre quantique lié au couplage spin-orbite) est égale a $(L - S)$ lorsque la couche externe est à moitié pleine ou moins, et à $(L + S)$ lorsque la couche externe est plus qu'a moitié pleine. Les orbitales pleines ou les orbitales vides ne contribuent ni au spin ni au moment cinétique orbital total. En raison du principe d'exclusion de Pauli, chaque orbitale ne peut abriter que deux électrons de spin opposés (S=1/2 et S=-1/2). Les états électroniques des niveaux d'énergie des ions terre rare sont indiqués par la notation $^{2S+1}L_J$, et représentés dans le diagramme de Dieke [63].

IV.2.Insertion d'oxydes

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution de vacances, d'implantations interstitielles ou d'incorporation d'oxyde. Dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type *n* ou *p*.

Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Des paramètres tels que la solubilité solide du dopant dans le réseau du matériau hôte ou la taille du dopant, influenceront également la possibilité d'un dopage. Il existe de nombreux dopages par insertion d'oxyde métallique telle que le dopage de ZnO par L'oxyde d'indium, l'oxyde d'aluminium , l'oxyde de vanadium. Dans notre travail, Notre intérêt est porté sur le dopage par les nanoparticules d'oxydes TiO_2.

G. K. Shivakumar et coll [64] ont étudié les propriétés optiques, électriques et structurales des films minces de l'oxyde de zinc en procédant à l'insertion de l'oxyde d'indium par la méthode d'évaporation thermale. Les résultats obtenus montrent que la conductivité électrique des couches non dopées a augmenté de 90 Ω^{-1} cm^{-1} à 3.5 10^3 Ω^{-1} cm^{-1} pour les couches minces dopées à l'oxyde d'indium. Le gap optique augmente de 3.26 eV à 3.3 eV pour les couches

de ZnO –In_2O_3. Il n'y a pas de changement important dans la transmission des films après l'insertion.

Jinho kim et coll [65] ont étudie l'effet du dopage de ZnO par Sb_2O_3 sur la croissance cristalline de ces couches minces .A faible quantité de dopant, il y a présence d'une nouvelle phase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$,l'augmentation du taux de dopage sert à l'inhibition de la réaction entre le ZnO et le Sb_2O_3 et donc l'absence de la phase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$ incluse entre les grains de l'oxyde ZnO.

Sowmya Palimar et coll [66], ont étudie l'effet du dopage de ZnO par Ga_2O_3. Ils ont obtenu des couches minces de ZnO amorphe. La conductivité électrique augmente de 90 Ω^{-1} cm^{-1} à 8.7 10^3 Ω^{-1} cm^{-1}. Et le gap optique diminue de 3.25 à 3.2 eV avec le dopage. La mesure de l'énergie d'activation montre un niveau d'énergie à 28meV et un autre à 26meV au dessous de la bande de conduction.

Nous espérons que les informations introduites dans ce chapitre et les bilans bibliographiques des travaux antérieurs contribueront à un meilleur suivi et une bonne compréhension de nos résultats expérimentaux.

Chapitre II :

Protocole expériment

Chapitre II : Protocole expérimental

Ce deuxième chapitre est entièrement consacré à la description des matériaux, des dispositifs et des différentes techniques utilisés pour l'élaboration et la caractérisation des dépôts électrochimiques de l'oxyde de zinc pur et dopé.

II.1. Appareillage et matériaux expérimentaux

On commencera par présenter le matériel nécessaire ainsi que l'appareillage expérimental consacré à la réalisation de nos couches à savoir : les différents produits chimiques, le bain d'électrolyse, les électrodes, les cellules et le montage électrochimique.

On donnera ensuite un aperçu sur les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation de nos échantillons en commençant par les techniques électrochimiques puis les techniques physiques, optique et électrique.

II.1.1. Produits chimiques

Dans toute notre étude nous avons utilisé les produits chimiques suivants pour l'élaboration des couches minces de l'oxyde de zinc pur et dopé:

les sels de zinc ($ZnCl_2$,$8H_2O$) et($Zn(NO_3)_2$,$8H_2O$), produit Sigma Aldrich, comme précurseur de zinc, le nitrate de potassium (KNO_3, produit Biochem), comme précurseur d'oxygène, les nitrates d'aluminium ($Al(NO_3)_2$, 9 H_2O) produit Sigma Aldrich) et la poudre de TiO_2 Degussa de grains nanométriques de tailles 25 à 30 nm comme produit de dopage, l'acide nitrique (HNO_3, produit Biochem), comme agent acidifiant ; et enfin le sulfate de potassium (K_2SO_4) produit Biochem pour l'étude de la spectroscopie d'impédance électrochimique, et KCl comme électrolyte support pour l'étude électrochimique.

II.1.2. Le bain d'électrolyse

En nous inspirant des résultats de l'étude bibliographique de la synthèse des films minces de l'oxyde de zinc, nous avons opté pour le choix du milieu réactionnel.

La composition chimique de la solution électrolytique a été préparée de la façon suivante : dans un milieu aqueux, on dissout une quantité de chlorures de zinc ,de nitrates de zinc , de chlorure de potassium et de nitrates d'aluminium d'une part et d'autre part la poudre TiO_2 dans de l'eau distillée, puis on ajoute le nitrate de potassium comme précurseur

d'oxygène, et enfin on fixe le pH de notre bain électrolytique à l'aide d'un pH mètre à la valeur de 6.5. La concentration de chaque élément dans la solution est donnée comme suit:

$[ZnCl_2]$= 0.005 M ; $[Al(NO_3)_3]$ = 2% , 4% , 6%, 8% ; $[KNO_3]$ = 0.1 M ; $[Zn(NO_3)_2]$ = 0.005 M ;[KCl]=0.1M.

m_{TiO2}= 0.25 g , 0.5 g , 1 g , 2 g .

La préparation des couches, ainsi que leur caractérisation électrochimique et optique s'effectuent à l'air libre et à température ambiante.

II.1.3. Les électrodes :

• **Electrode de référence :** toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode saturée en chlorure d'argent ($Ag/AgCl_{sat}$; $E_{Ag/AgCl}$ = 0.199 V / ENH à 25°C). L'électrode de référence est placée dans un capillaire contenant l'électrolyte support.

• **Electrode auxiliaire** *:* Ce type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques est une plaque de platine de forme carrée d'une aire de 0.25 cm^2. La plaque de platine est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant.

• **Electrode de travail** *:* Dans notre cas, l'électrode de travail qui sert comme support de dépôt est une plaque plane rectangulaire de verre dont une seule face est recouverte de l'oxyde d'étain SnO_2 dopé au Fluore FTO *(Fluorine doped Tin Oxide)*, avec une surface de 1.0 cm^2 près .Cette couche de FTO possède une résistivité électrique $\rho \approx 10^{-4}\ \Omega.cm$. Cette électrode de travail transmet environ 80% de la lumière dans le domaine visible c'est une électrode optiquement transparente.

Notre électrode de travail le FTO, doit subir un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique. Ainsi, avant chaque synthèse électrochimique on procède au traitement des substrats :

Pour le FTO on rince notre électrode avec l'isopropanol puis on l'immerge dans l'acétone pendant cinq minutes avant de lui faire subir un traitement de gravure dans l'acide nitrique 45 % pendant deux minutes et enfin on procède au rinçage final avec l'eau désionisée et au séchage comme dernière étape pour éliminer toutes traces susceptibles d'affecter notre

système électrochimique. Le contact électrique est assuré par une pince d'acier liée avec un fil électrique connectant au Voltalab PGZ 301.

II.1.4. La cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est en verre Pyrex à double paroi munie d'un couvercle à cinq orifices permettant le passage des électrodes. Notre cellule a une capacité volumique de 50 ml, ce volume est suffisant pour que les concentrations des espèces électroactives restent invariables pendant l'électrolyse.

II.1.5. Appareillage et montage électrochimique

L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques a été réalisé à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (*Voltalab PGZ 301*) piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel *Voltamaster4,* prédestiné pour commander le potentiostat précité. Ce potentiostat permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa.

Le montage électrochimique utilisé pour l'élaboration des films de l'oxyde de zinc ainsi que leur étude électrochimique est schématisé ci-dessous (***figure II-1)*** et le système présentant la cellule électrochimique est donné en (***figure II-2)***.

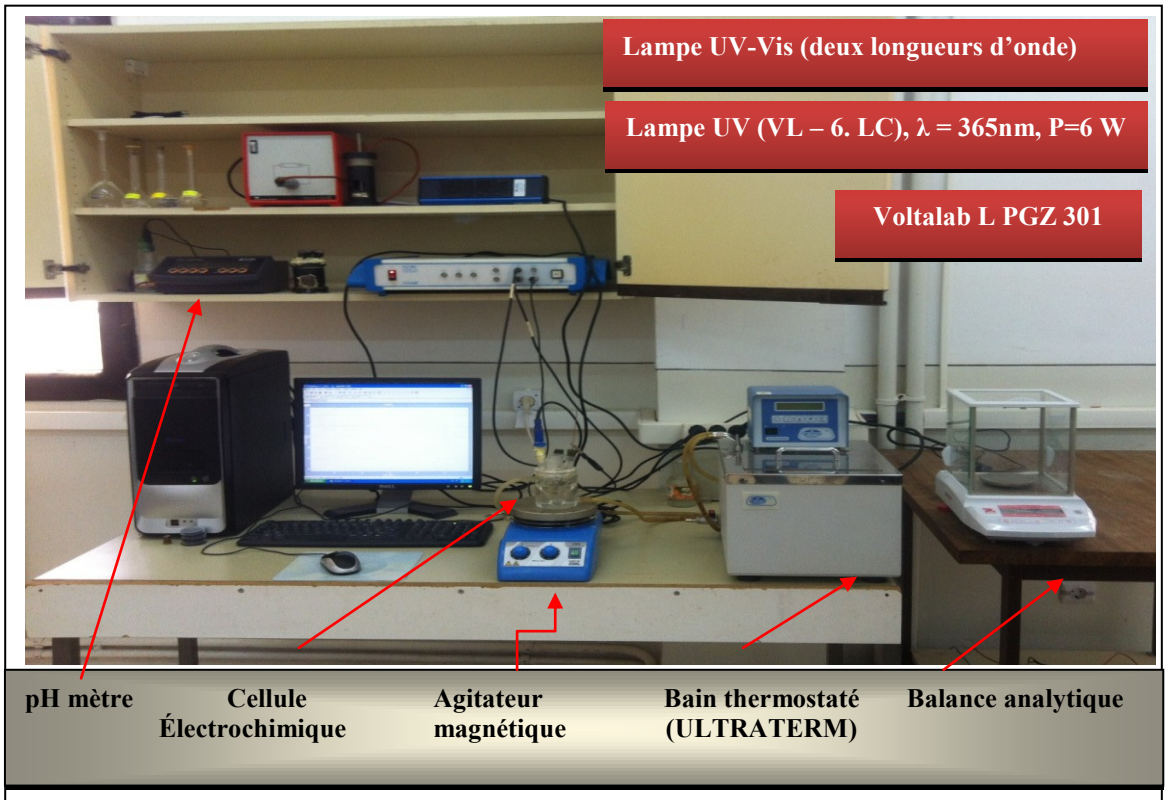


Figure (II -1) : Montage expérimental global pour la réalisation des dépôts électrochimiques.

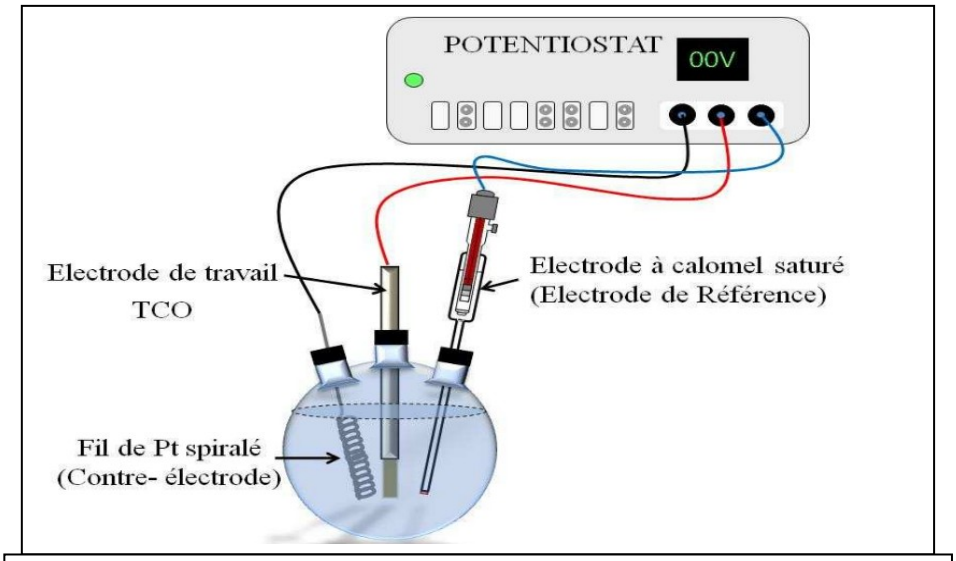


Figure II-2 : Schéma du système utilisé pour l'étude électrochimique.

II.2. Techniques électrochimiques d'élaboration et de caractérisation des dépôts

II.2.1. La voltampérométrie cyclique définition et principe

La voltampérométrie cyclique est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [67]. La voltampérométrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérométrique (voltampérogramme) les courbes d'oxydation et de réduction. L'allure générale de tels voltampérogrammes ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la figure ***(*figure II-3*)***.

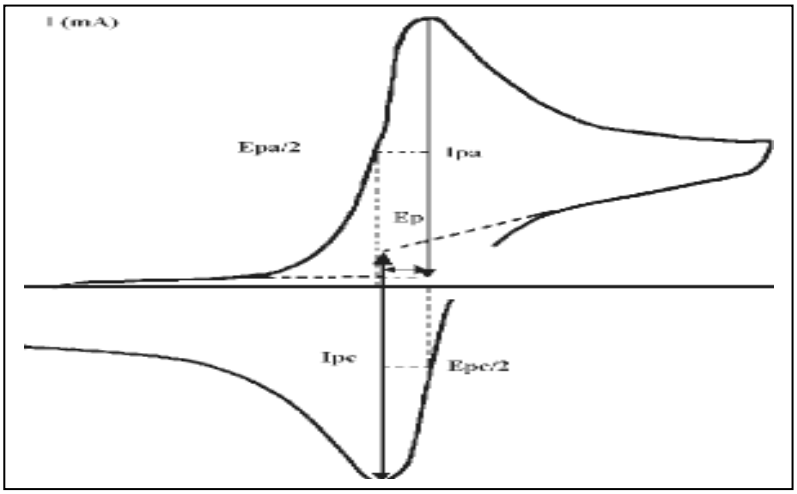


Figure (II-3) : Allure générale d'un voltampérogramme et ses grandeurs caractéristiques.

Avec :

Ipa, Ipc : courants de pic anodique et cathodique.

Epa, Epc : potentiels de pic anodique et cathodique.

Epa/2, Epc/2 : potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodique.

ΔEp : différence de potentiel entre Epa et Epc.

II.2.1.2. Expressions mathématiques du courant et du potentiel des pics

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement par Randles et Sevcik pour un balayage aller, pour des systèmes rapides, et par Delahay pour des systèmes lents. Les travaux de Nicholson et Shain[68] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques, cette théorie est étendue ensuite par Matsuda et Ayabe[69] aux systèmes semi-rapides. Le courant de pic est donné selon le cas du système par les expressions suivantes

$Ip = 0{,}269.\ A\ .n^{3/2}\ .\ D^{1/2}\ .C\ .V^{1/2}$ pour un système rapide (réversible).

$Ip = 0{,}269.\ A\ .n^{3/2}\ .\ D^{1/2}\ .C\ .\ Ks.\ V^{1/2}$ pour un système semi rapide (quasi réversible)

$Ip = 0{,}299.\ A.n.\ (\alpha n^{1/2}).\ D^{1/2}\ .C\ .V^{1/2}$ pour un système lent (irréversible)

Tel que:

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

III.2.2. La chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer une tension constante à l'électrode de travail et enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps. Cette méthode présente surtout un intérêt principal dans le cas des processus avec formation des phases nouvelles sur l'électrode ; elle permet alors de mettre clairement en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrel comme suit :

$i = n.\ F\ .C\ (D/\pi t)^{1/2}$: éauq (5) :

i : densité du courant, n : nombre d'électrons échangés, F : constante de Faraday.

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

Le schéma théorique ***(figure II-4)*** de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

Zone 1 : correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.

Zone 2 : correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.

Zone 3 : traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitante pour la réaction de croissance du film déposé **[70].**

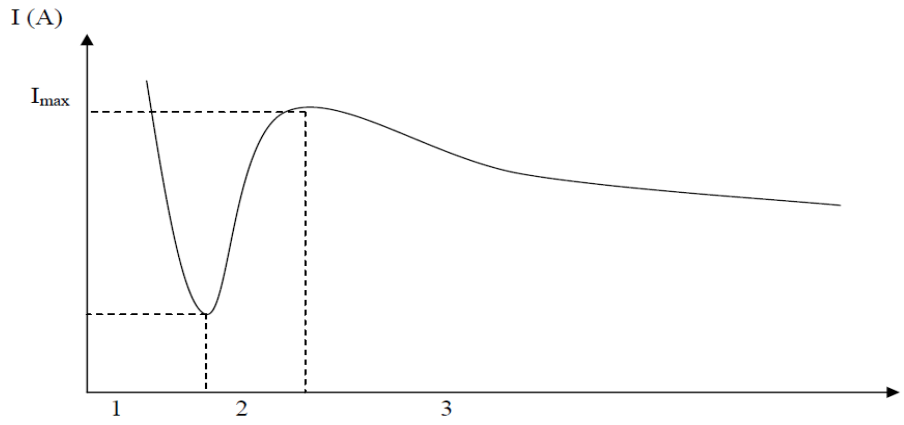


Figure I-4 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

Notons que nous avons utilisé cette technique dans la partie de l'étude photoélectochimique.

II.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique :

Cette méthode d'analyse de systèmes électrochimiques par des mesures impédancemétriques a été introduite en 1960 par Sluyters. Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation. Une impédance Z(ω) peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnée cartésienne :

$Z(\omega) = |Z|.\exp(j\varphi) = Re(Z) + j.Im(Z)$. équa (6) :

D'où il découle deux types de tracés, le digramme de Nyquist et le diagramme de Bode. Il est clair que le courant dû à un transport de charge donne un courant faradaïque I_F et un courant capacitif I_C dû à la variation de charges interfaciales. En conséquence le circuit équivalent appelé aussi schéma de Randles représenté par la figure ci-dessous ***(figure II-5***), comporte une résistance en série simulant la résistance de l'électrolyte Re et ainsi que Cd et ZF qui simulent respectivement les impédances capacitives et faradiques de l'interface [71].

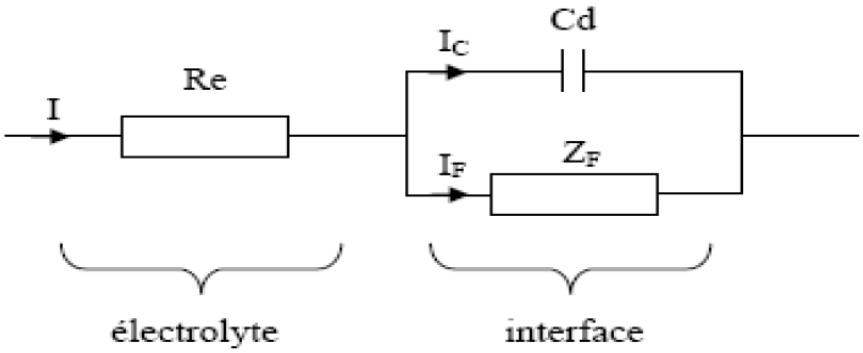


Figure II-5 : Circuit équivalent d'un système électrochimique.

II.3. Techniques de caractérisation structurale, morphologique et optique

II.3.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons. La longueur d'onde des rayons X est de l'ordre des grandeurs des distances interatomiques (0,2 – 2 A°). Son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale *ex-situ* des couches minces. La technique de diffraction des rayons X nous permet de voir si nos films sont à l'état cristallin ou à l'état amorphe et la présence d'une nouvelle phase. D'autre part si la taille des grains est inférieure à un micromètre on peut déterminer leur grandeur moyenne par l'application de la relation de Scherrer :

$t = 0.9\ \lambda / FWHM.\ Cos\ \theta$, équa (7) :

avec θ : angle de Bragg pour la réflexion (hkl) choisie [72].

λ : longueur d'onde utilisée (A°), FWHM : largeur angulaire à mi-hauteur du pic exprimée en radian, $FWHM = \Delta (2\ \theta)/ 2$.

$$\varepsilon = \frac{c - c0}{c0}$$ équa (8),

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$ équa (9) , $$c = \frac{\lambda}{\sin\theta(hkl)}$$ équa(10) , $$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta}$$ équa (11)

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{\left(\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+L^2\frac{a^2}{c^2}\right)}}$$ équa (12) .

òu: δ: la densité de dislocation.λ : la longueur d'onde de diffraction. ε: la contrainte suivant l'axe c perpendiculaire au plan du substrat. D : la taille des cristallites.

Les expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre *Philips X'Pert*. Le rayonnement X est produit par une anticathode de cuivre don la longueur d'onde est $\lambda_{K\alpha}$ (Cu) = 1.5418 A° , sur la ***figure II-6*** nous donnons la photographie de notre dispositif.

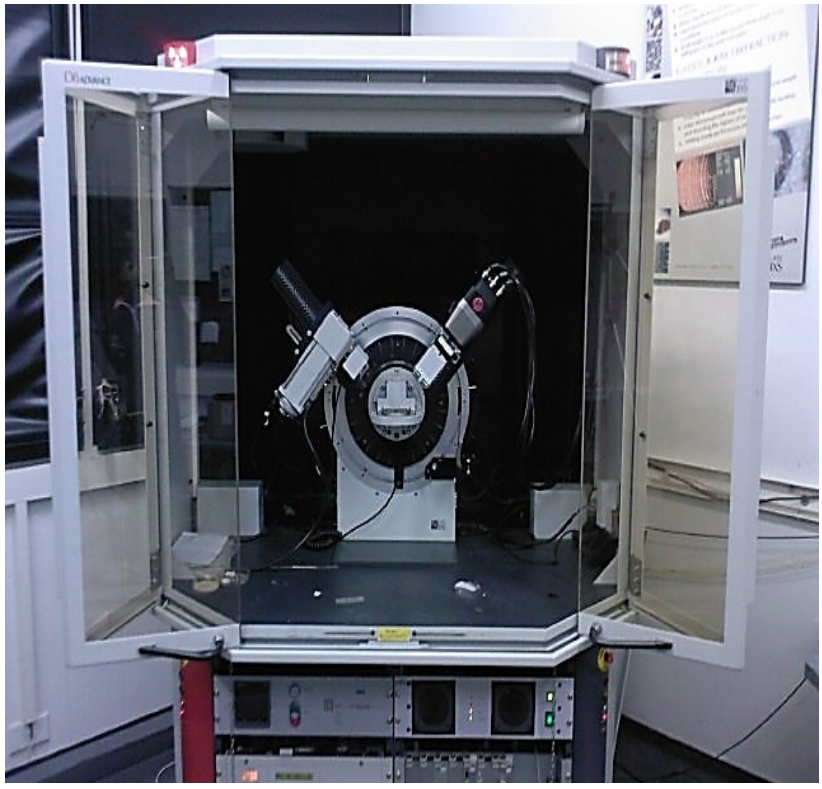


Figure II-6 : Représentation photographique du diffractomètre utilisé pour l'étude cristallographique de nos échantillons.

II.3.2.La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une méthode à haute résolution qui est utilisée pour visualiser l'image d'une surface d'un film à l'échelle micrométrique ou nanométrique elle peut aussi nous renseigner sur la taille des grains.

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé poire d'interaction. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction les électrons de faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réflexion d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau [73].

Les analyses micrographiques de nos échantillons ont été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type, *JSM-7001F Basic system* dont l'accélération allant jusqu'à 30 KV et l'agrandissement allant jusqu'à 900000 X, son image est visualisée sur la **figure II-7**

Figure II-7 : Représentation photographique du MEB utilisé pour l'étude de la microstructure de nos échantillons.

II.3.3 La microscopie à force atomique

Le microscope à force atomique AFM est un mesureur de profil à haute résolution qui permet d'analyser la surface d'un matériau rigide. Cette microscopie est suffisamment sensible pour détecter les forces aussi faibles que les interactions de Vander-Wales, les forces

magnétiques électrostatiques, etc.…elle est utilisée dans notre étude pour examiner la topographie extérieure des surfaces et pour mesurer la rugosité de nos films. Ainsi que la taille des grains. Le principe de l'AFM est basé sur la sensibilité aux forces interatomiques s'exerçant entre les atomes de la pointe d'une sonde servant de mesure et ceux de la surface à étudier. Les variations de cette force sont détectées par réflexion d'un faisceau laser sur la lame supportant la pointe. Les pointes sont microfabriquées avec de la silice ou des éclats de diamant. L'appareillage utilisé pour l'analyse de nos échantillons est illustré ci dessus sa photographie en ***figure II-8***.

Figure II-8 : Photographie du microscope AFM utilisé pour l'étude morphologique de nos échantillons.

II.3.4. La spectroscopie UV-Visible

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

mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence et enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [74].

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite *le gap* et les indices optiques. Les courbes de transmission et d'absorption de nos couches minces furent déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible *Unicam 300* à double faisceau sur la gamme de longueur d'onde allant de 200 jusqu'à 1100nm avec une résolution de 2nm voir (***figure II-9***). Le spectrophotomètre est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel *vision32*.

Figure II-9 : Spectrophotomètre utilisé pour l'étude optique des échantillons.

Après cette description des différentes techniques utilisées lors de la préparation de nos dépôts nous allons passer à la présentation des résultats dans le chapitre suivant ou nous allons d'abord exposer les résultats de l'élaboration des couches de ZnO pur, puis examiner l'effet du dopage et de l'insertion avec différentes concentrations des additifs sur les propriétés des différentes couches déposées.

Chapitre III :

Résultats expérimentaux et interprétations

Chapitre III : Résultats expérimentaux et interprétations

Comme nous l'avons déjà mentionné l'oxyde de zinc (ZnO) a vu un regain d'intérêt de la communauté scientifique envers lui ces dernières années, il est devenu un matériau très prometteur pour les applications technologiques surtout dans le domaine du photovoltaïque. Notre intérêt pour les CSSC (cellules solaires sensibilisées par les colorants) nous a conduit vers son étude et nous a incité à réaliser diverses couches minces de ZnO pures et dopées avec différents dopants : l'aluminium et l'oxyde de titane TiO_2. Le dopage étant effectué dans le but d'améliorer les différentes propriétés de ce dernier (structurale, photo électrochimique, optique et autres…).

L'objectif de ce chapitre est de présenter tout d'abord les résultats de l'élaboration de cet oxyde que nous avons effectué par voie électrochimique en utilisant la voltampérométrie cyclique récurrente puis l'étude des propriétés caractéristiques de celui ci en commençant par les propriétés structurales par DRX puis morphologiques par MEB et par AFM. Nous insisterons ensuite sur les propriétés optiques et aborderons enfin les propriétés électrochimiques incluant ceux de la SIE et ceux de la photoélectrochimie, tout en comparant entre les films d'oxydes purs et ceux dopés. Les outils nécessaires pour cette étude ont été présentés dans le deuxième chapitre. La compréhension des propriétés de ZnO permet une meilleure utilisation de cet oxyde dans diverses applications.

III.1. Elaboration de couches minces de ZnO pures et dopées sur verre conducteur FTO

II.1.1 Eléctrodéposition des couches de ZnO pures

Les techniques d'obtention de dépôts nanostructurés de ZnO particulièrement sous forme de nanofils /nanobâtonnets (nanorods) en solution apparaissent comme des alternatives à basse température (<100°C), bien adaptées à la production à grande échelle avec des faibles coûts. En plus du fait de travailler à faible température, ils offrent la possibilité de faire des dépôts sur divers substrats (verre, plastique, textile…) instables à des températures plus élevées. Parmi les méthodes utilisées pour la formation des nanorods ou nanofils de ZnO en solution, il y a celles qui sont faites par des dépôts chimiques et électrochimiques en solutions aqueuses.

L'électrodépôt est une méthode à faible coût qui permet en fonction des conditions de synthèse d'obtenir des réseaux de nanorods et de nanofils de ZnO [75]. Jusqu'à maintenant, les nanofils déposés par cette méthode ont montré qu'ils sont de bons candidats potentiels dans plusieurs dispositifs comme les cellules photovoltaïques nanostructurées, les diodes électroluminescentes hybrides et les systèmes micro-fluidiques.

Plusieurs méthodes électrochimiques ont été utilisées pour déposer le ZnO. En fait, toutes ces méthodes ont un point commun qui est la production des ions OH^- par réduction cathodique de différents précurseurs, sauf dans le cas étudié par le groupe de Elias.J [76] qui ont obtenus des nanofils de ZnO par oxydation anodique de l'acide ascorbique ($C_6H_8O_6$). Une fois produits, les ions OH^- s'accumulent à la surface de l'électrode ce qui augmente le pH local.

Nous avons déposé des couches minces de ZnO sur des substrats en verre conducteur (FTO) selon les conditions opératoires entrepris par Chettah et al [77] au sein de notre laboratoire dans le cadre d'un travail de thèse, cependant nous avons ajusté quelques paramètres et finalisé l'optimisation.

Nous avons préparé initialement des dépôts de l'oxyde de zinc à partir d'un bain qui contient les précurseurs de zinc avec le précurseur de réduction le nitrate de potassium précédemment décrit en chapitre II en utilisant la voltamperométrie cyclique à balayage récurrent avec une suggestion du mécanisme intervenant lors du processus de l'électrodéposition. En dépit du fait que cette technique est beaucoup plus utilisée dans des buts plutôt analytiques nous l'avons utilisé pour l'électrodéposition car nous avons constaté qu'elle conduit à de bons dépôts comparativement à la chronoamperométrie.

Le dépôt électrochimique de l'oxyde ZnO se fait principalement selon trois méthodes :

- *L'oxydation directe d'une électrode métallique :* cette méthode permet l'obtention d'une couche d'oxyde métallique sur la surface du même métal (électrode). Cette couche peut remplir le rôle d'une couche de protection de ce métal.

- *L'oxydation anodique d'ions métalliques dissous :* pour cela il faut que le métal présente au moins deux degrés d'oxydation solubles dans la solution, et le matériau que l'on souhaite électrodéposer doit être insoluble dans l'électrolyte [78].

- *L'électrodéposition cathodique par élévation locale du pH :* le principe de cette technique repose sur la réduction des hydroxydes OH^- au voisinage de la surface de la cathode, ce qui

augmenterait la valeur du pH à son voisinage. L'oxydation du métal se fera par une réaction chimique entre les cations métalliques présents dans la solution et les OH^- réduits [79].

La production d'ions OH^- se fait par réduction électrochimique d'un précurseur donné. Plusieurs précurseurs sont utilisés dans la littérature tels que l'oxygène [80], les nitrates [81], ou encore l'eau oxygénée [82].

L'oxygène est le précurseur idéal, mais sa faible solubilité dans l'eau et la difficulté de contrôler sa concentration en réduit son utilisation. L'eau oxygénée est très soluble dans l'eau, mais ne donne pas toujours de bons dépôts [3]. Par contre l'utilisation des ions nitrates comme précurseur est simple et intéressante puisqu'elle évite l'emploi d'un gaz, c'est la raison pour laquelle nous avons retenu ce précurseur pour réaliser des dépôts d'oxydes.

Dans notre cas, les ions OH^- seront ainsi formés par réduction de nitrate à la surface de l'électrode. Ils vont ensuite diffuser dans le milieu et créer ainsi un gradient de concentration à l'interface électrode/électrolyte. Cependant en travaillant avec les cycles récurrents il nous a été possible d'obtenir des dépôts stables et homogènes. Les essais préliminaires effectués nous ont permis de déterminer les meilleurs paramètres pour le tracé des voltampérogrammes et de définir les conditions optimales pour l'obtention des dépôts voulus.

La solution utilisée est un bain mixte de sels de zinc avec une faible concentration de Zn^{2+}, et de 0,1 M de KCl. L'utilisation de KCl est nécessaire pour l'amélioration de la conductivité de la solution d'une part, comme elle permet d'éviter la précipitation de l'hydroxyde en solution d'une autre part et ceci en augmentant la force ionique des ions Zn^{+2} qui arrivent plus rapidement vers les OH^- à l'interface et que les chlorures et d'augmenter l'effet hydrophobe à la surface ce qui facilite la déshydratation de $Zn(OH)_2$ donc la formation de l'oxyde ZnO. Le KNO_3 est utilisé comme précurseur de réduction. Les réactions d'oxydoréduction liées aux couples K^+/K et Cl^-/Cl_2 ne sont pas observées dans les plages de potentiels étudiées. Les voltampérogrammes cycliques sont enregistrés sur une plage de potentiel entre - 0.3 et -1.1 V/(Ag/AgCl), avec un cyclage de100 à 70°C. Selon des études antérieures [88], cette température est adéquate pour l'obtention de tels dépôts sans que l'on puisse avoir recours au recuit. La vitesse de balayage adéquate pour réaliser les couches minces de ZnO pures ou dopées est de 50mV/s selon l'étude qui a été faite par H.Chettah [77].

Lors de l'application d'un cyclage successif nous constatons que le dépôt s'effectue au fur et à mesure sur l'électrode selon un processus EC (électrochimique-chimique) ou la

première réaction correspond à la réduction des nitrates générant les OH^- qui vont réagir ensuite chimiquement avec les cations Zn^{2+} pour donner préalablement l'hydroxyde de zinc qui est à l'origine de l'oxyde final obtenu.

Nous illustrons l'allure du 5ème et 100ème cycle du voltampérogramme sur la courbe globale (***figure III-1***) qui permet de voir le comportement initial de l'électrodéposition.

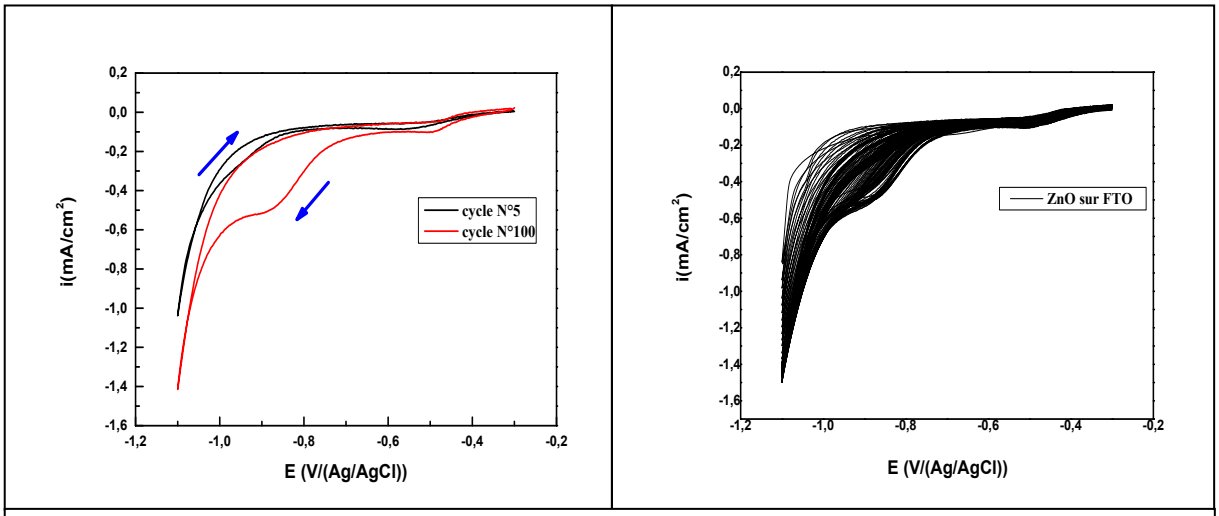


Figure III-1 :Voltampérogrammes cycliques relatifs à l'électrodéposition de ZnO sur FTO à une vitesse de balayage 50 mV/s (a)Représentation du 3ème et 100ème cycle,(b) 100cycles

À première vue on observe un pic de réduction relativement large qui apparaît à un potentiel d'environ -0.8 V/ (Ag/AgCl) lors du balayage aller et une petite chute du courant qui peut s'expliquer par un faible dégagement d'hydrogène au niveau de l'électrode de travail. Ce pic cathodique peut être attribué à la réduction des ions nitrates NO_3^- sur FTO.

Pour vérifier cette hypothèse et nous assurer que le pic est bien issu de la réduction des nitrates, nous avons appliqué les mêmes conditions opératoires que les précédentes sur une solution aqueuse contenant KNO_3 0.1M avec KCl 0.1M en absence des sels de zinc. La réponse électrochimique est donnée sur la figure suivante (***figure III. 2***).

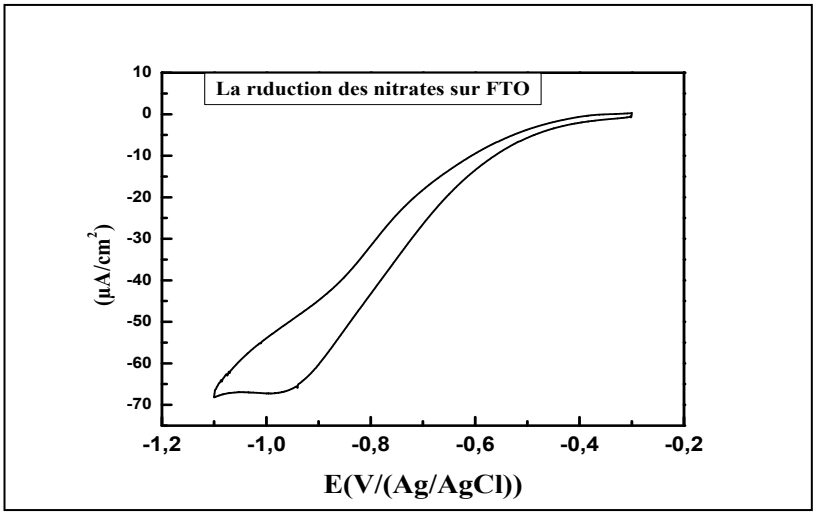


Figure III- 2: Voltampérogramme cyclique relatif à la réduction de KNO_3 sur FTO.

Comme on peut le constater avec la solution des nitrates démunie de sels de zinc, le pic cathodique est présent, il débute à environ -0.75 V/(Ag/AgCl), par contre le courant ne commence à apparaître qu'aux environs de -0.4 V/(Ag/AgCl). Ce qui nous permet de dire que le pic apparaissant peut être aisément attribué à la réduction des nitrates d'autant plus qu'il est sensible à la concentration de ces derniers. D'autre part, on constate une différence notable entre l'intensité des deux courants à la fin des cycles aller, ce qui confirme encore qu'il y a une réduction d'une autre espèce en plus de l'eau dans la solution contenant les nitrates et qui ne peut donc s'expliquer que par la réduction de ces derniers.

Plusieurs auteurs s'accordent sur le fait que la réduction des nitrates est une étape essentielle pour le déclenchement de l'électrodéposition et ont proposé la réaction suivante pour sa réduction [84,85] :

$$NO_3^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow NO_2^- + 2OH^-$$

D'autre part et d'après la (***figure III-1.a,b)*** on peut observer une différence d'allure entre le 5^{éme} et le 100^{éme} cycle qui marque un petit décalage positif du pic cathodique par rapport à celui du 5^{éme} cycle en III.1.a. La remarque est valable pour les cycles qui viennent après, c'est-à-dire que la réduction des nitrates devient de plus en plus facile comme conséquence de la modification de la nature de l'interface électrode-solution qui devient de plus en plus basique par la formation successive des ions hydroxydes $\mathbf{OH^-}$ générés par la réduction des nitrates $\mathbf{NO_3^-}$ selon la réaction ci-dessus. La deuxième étape qui succède la réduction des ions nitrates ne peut être que la réaction de recombinaison des cations métalliques de zinc $\mathbf{Zn^{2+}}$ avec les anions $\mathbf{OH^-}$ et formation de l'hydroxyde de zinc $\mathbf{Zn(OH)_2}$ qui donnera les premiers

germes de ZnO après sa déshydratation spontanée sous l'effet de la température relativement élevée. Notons que ceci est le principal avantage d'un tel dépôt qui ne nécessite pas de traitement thermique ultérieur.

$$Zn^{2+} + 2\,OH^{-} \longrightarrow Zn(OH)_2 \quad .$$

Par ailleurs le croisement apparaissant dans la ***figure III-1.a*** est synonyme de la formation d'un dépôt à la surface de l'électrode de travail.

Notons que l'étude cinétique en fonction de la vitesse de balayage permet de confirmer cette suggestion. En effet cette étude est un moyen important permettant de définir l'étape limitante et le processus réactionnel dans notre milieu. Elle a été réalisée par le tracé de plusieurs voltampérogrammes à différentes vitesses de balayages et l'exploitation de ces courbes**.**

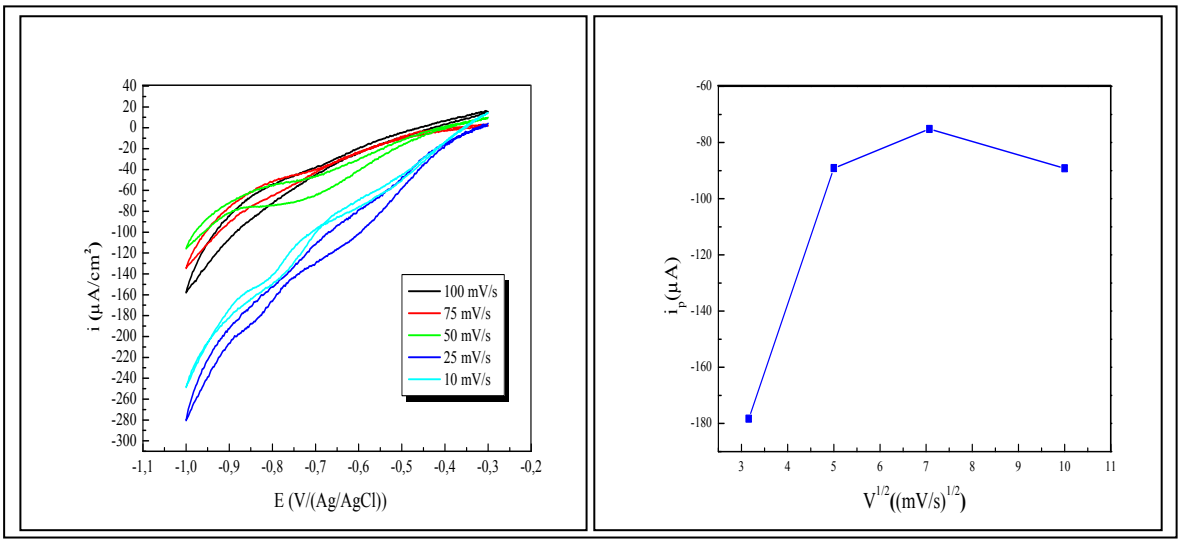


Figure III-3(a,b): a) Voltampérogrammes cycliques relatifs à l'électrodéposition de l'oxyde de zinc sur FTO à différentes vitesses de balayage .**b)** Evolution de la variation de l'intensité du courant du pic cathodique en fonction de $Vb^{½}$.

Le tracé de la variation du courant du pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ***(figure III-3.b***) donne une courbe de concavité tournée vers l'axe des vitesses de balayage. Selon les critères d'analyse ceci montre que le processus à l'électrode est bien régie par un transfert de charge associé à une réaction chimique (processus **EC** électrochimique-chimique). Conformément à nos résultats ceci concerne les réactions précitées.

Notons que dans cette étude nous ne sommes pas plus intéressés aux processus et mécanismes de nucléation qu'a la formation du film lui-même.

III.1.2. Elaboration des couches de ZnO dopées par les ions aluminium

Après avoir présenté les résultats des dépôts purs, nous exposons ceux relatifs à l'élaboration des dépôts d'oxyde de zinc dopés par les ions Al^{3+} et l'étude de l'influence du dopage aussi bien sur la croissance de ces dépôts et les changements structurales et morphologiques que sur leurs propriétés optiques et électriques. Mentionnons que le recours au dopage compte parmi les moyens directs d'amélioration des propriétés électriques et optiques des oxydes.

Nous avons gardé la même solution électrolytique et procédé à l'ajout de concentrations en ions Al^{3+} allant de 2% jusqu' à 8% avec des nitrates d'aluminium hydratés. La ***figure III-4*** illustre les voltamperogrammes correspondants aux films obtenus avec le dopage. On observe que l'aspect général des différentes réponses voltampérométriques des couches dopées avec l'aluminium est similaire à celui des voltampérogrammes des dépôts non dopés voir (***figure III-1***) avec de petites différences au niveau des courants. Les voltampérogrammes correspondant au dopage affichent une légère augmentation du courant et un élargissement du pic de réduction des nitrates due à la quantité ajoutée de ces derniers (nitrate d'aluminium).

Cependant le balayage vers les potentiels plus négatifs a comme conséquence un dégagement plus important d'hydrogène au niveau de l'électrode de travail. Ce dégagement d'hydrogène en excès peut affecter la qualité de notre dépôt tant du point de vue mécanique qu'esthétique, il provoque le détachement facile du dépôt et il influe aussi sur son uniformité comme nous l'avons constaté visuellement avec des valeurs de potentiels plus élevées et tel qu'il a été rapporté par I. Zhitomirsky et col [86].

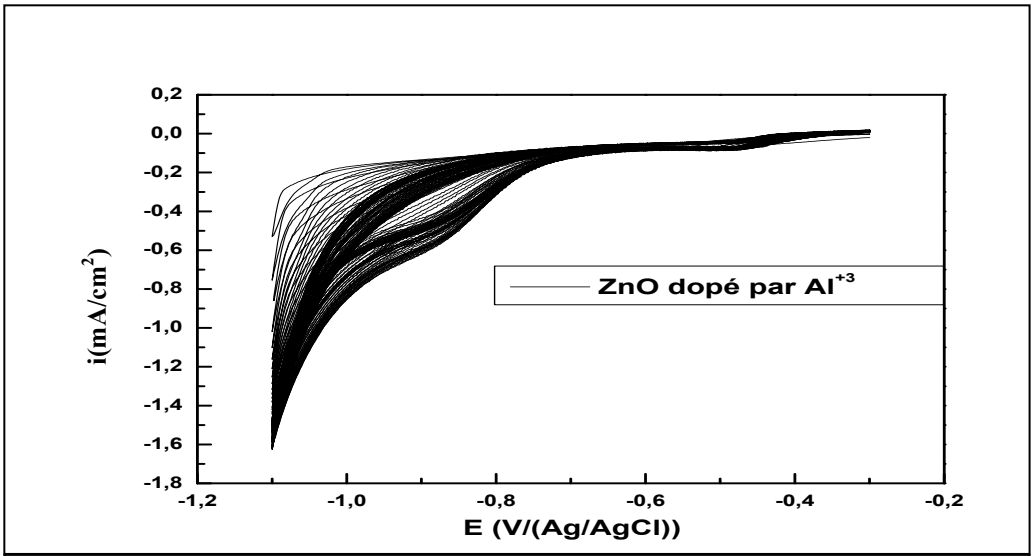


Figure III-4 :Voltampérogrammes cycliques relatifs à l'électrodéposition de ZnO dopé par Al^{3+} (2%) sur FTO à une vitesse de balayage 50 mV/s en absence d'agitation.

Afin d'éviter tout ces problèmes et d'améliorer les propriétés structurales et morphologiques, on a effectué des dépôts de ZnO purs et dopés en présence d'agitation à une vitesse de 300 tr/min, facilitant l'apport des ions à l'électrode de travail et le dégagement d'hydrogène adsorbé à la surface.

La présence de l'agitation conduit à une diminution importante du courant résultant de la quantité minime de l'hydrogène dégagé à la surface de l'électrode de travail (***figure III-5)***. Ceci implique une augmentation de la quantité d'électricité fournie pour la réduction des nitrates et l'obtention d'une quantité de matière importante.

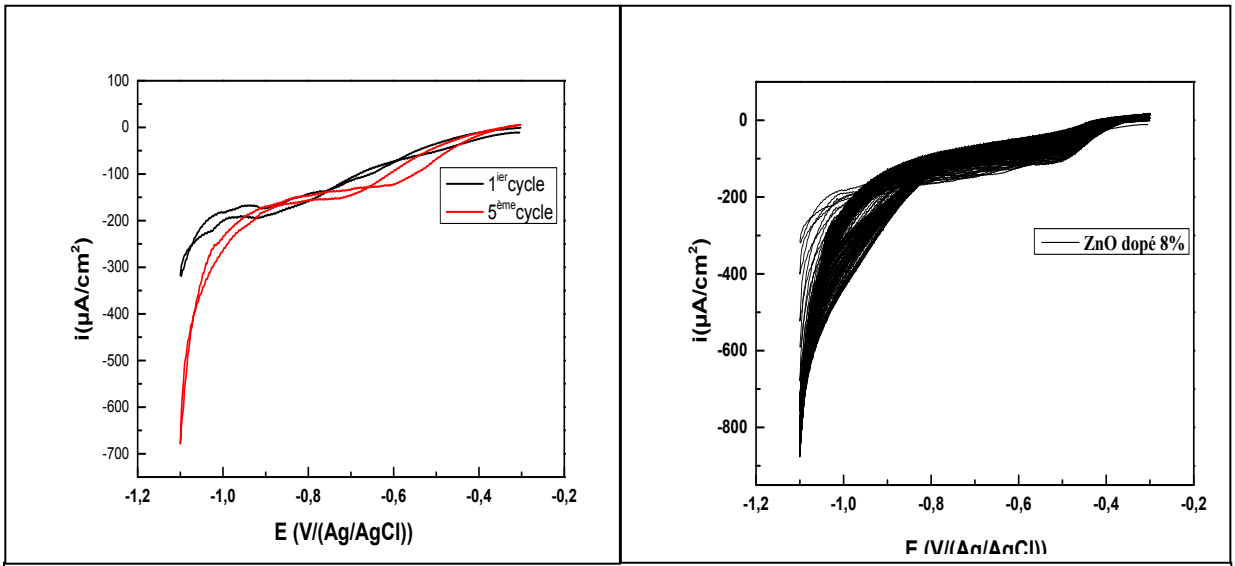


Figure III-5 :Voltampérogrammes cycliques relatifs à l'électrodéposition de ZnO dopé par Al^{3+} sur FTO à une vitesse de balayage 50 mV/s en présence d'agitation.

En général, les dépôts obtenus sont plus ou moins homogènes et l'investigation de leurs propriétés physiques permet de démontrer à quel point la concentration du dopant peut influer sur la croissance des dépôts et par là sur leurs caractéristiques morphologiques structurales et optiques.

III.1.3 Caractérisation structurale des dépôts de ZnO purs et dopés par diffraction de Rayons X.

Comme nous l'avons signalé avant, la diffraction des rayons X (DRX) est une méthode non destructive utilisée pour caractériser la structure des matériaux. Elle fournit des informations sur les structures, les phases secondaires, les orientations cristallines préférentielles (texture), les paramètres du réseau cristallin et la taille moyenne des grains.

Nous présentons initialement sur la ***figure III-.6a*** deux spectres de diffraction des rayons X du dépôt de ZnO non dopé comparativement à celui du substrat FTO sur lequel il est déposé. Tous les spectres ont été réalisés avec des rayons X de longueur d'onde λ_{K_α}Cu = 1,5406 Å. Les paramètres de mailles sont donnés par les relations suivantes :

Sur la ***(figure III-6b)*** sont reportés les deux spectres relatifs aux dépôts de ZnO obtenus sur FTO en présence et en absence d'agitation. Les diffractogrammes montrent une certaine ressemblance avec un pic plus intense à 2θ = 34.22° correspondant à la réflexion du plan (002) pour les couches obtenues sous agitation et celles obtenues sans agitation qui présentent de plus faibles intensités. D'autres pics moins intenses apparaissant à 2θ = 31.64°, 36.10°, 47.53°,62.86° sont attribués respectivement aux plans (100), (101), (102), (103). La comparaison de ces pics avec les bases de données des matériaux (Fiches JPCD 8(38-1461) et JPCD (41-1445) rend bien compte que nos couches correspondent à la structure hexagonale compacte de type Würtzite et montrent que tous les films sont polycristallins. Les pics de diffraction du substrat (FTO) sont aussi présents et sont identifiés par un spectre propre au substrat ***figure III-6 a*** et ils sont assignés par un astérix dans l'autre spectre ***figure III-6 b.***

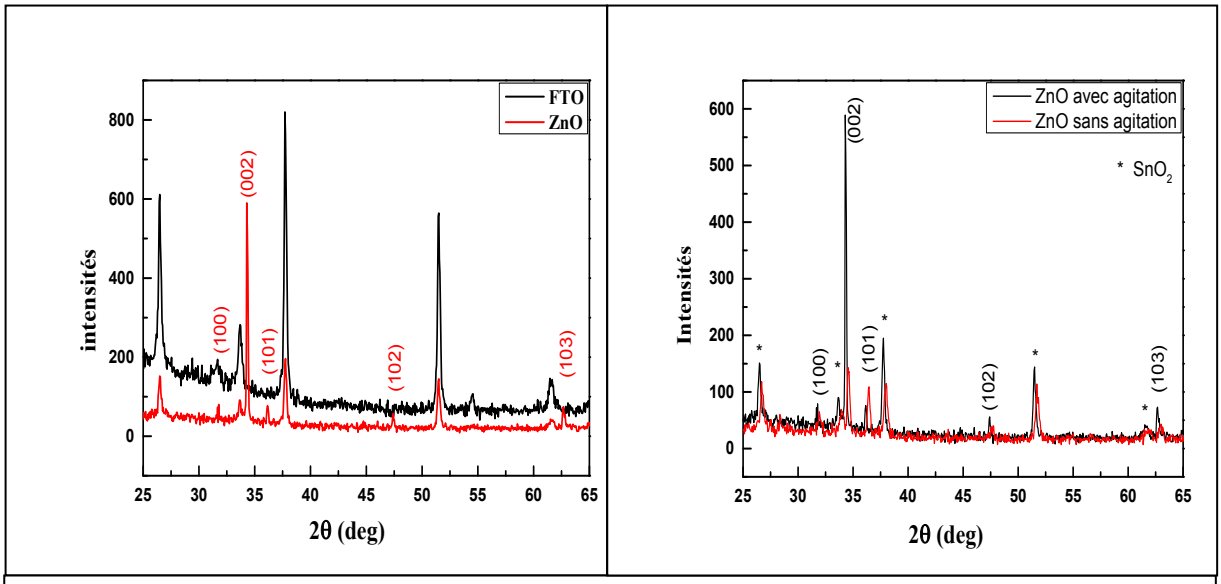


Figure III-6(a,b) : a) Spectres de rayons X de ZnO pur obtenu par voltampérométrie cyclique et du substrat **,b) :** Spectres de rayons X des films de ZnO purs obtenus par voltampérométrie cyclique en présence et en absence d'agitation.FTO.

Aucune phase secondaire n'a été observée dans la limite de détection. L'analyse des intensités et le calcul du coefficient de texture $TC_{(hkl)}$ (pour la relation voir annexe) permettent de déterminer l'orientation préférentielle des dépôts.

Les coefficients de texture et les tailles des cristallites des dépôts de ZnO avec et sans agitation sont résumés dans le Tableau III-1 alors que les différents paramètres de mailles sont

regroupés dans le Tableau III-2. On constate que les valeurs des paramètres de maille *a* et *c* extraites des diffractogrammes de ZnO pur sont supérieures aux valeurs théoriques de ZnO qui est de *a* = 3,249 Å et *c* = 5,207 Å [87].
Cette différence est significative, on peut l'attribuer à plusieurs facteurs :

- la différence des paramètres de maille entre le substrat et l'oxyde ZnO pur,

- la présence de contraintes liées à la méthode de fabrication utilisée [88].

- la présence d'impuretés dans la structure cristalline du dépôt [89],

Les dépôts effectués sous agitation, affichent une diminution de la position 2θ du pic (002) et une légère diminution de sa largeur à mi-hauteur FWHM ***(figure III-6b).*** D'après la littérature, la position du pic (002) pour ZnO en poudre est donnée à une valeur de 2θ égale à 34,43°. En comparant cette valeur à la notre, nous constatons un décalage négatif du pic (002) pour nos échantillons obtenus sous agitation. Ce décalage peut s'expliquer par la présence des contraintes dans le réseau de ZnO. Pour ces échantillons une valeur de 2θ à 34,22° est relevée, comme elle est inférieure à la valeur de 34,43° (ZnO en poudre) ceci indique bien la présence d'une contrainte de traction selon l'axe ***c***. Le même phénomène est observé sur le paramètre de maille ***c***. La valeur relevée de 5.236 Å est supérieure à la valeur $\boldsymbol{c_0}$ théorique (5.2049 Å) pour une couche sans contrainte, montrant également que la couche a subie une contrainte de traction selon l'axe *c*.

De même les dépôts réalisés sans agitation ont une valeur de 2θ égale à 34,33° inferieure à celle observée pour ZnO en poudre (34,43°) dénotant la présence d'une contrainte de traction selon l'axe *c* cependant plus faible que celle obtenue avec agitation. Ce résultat est également confirmé par le paramètre ***c*** qui montre cette fois aussi une valeur supérieure à celle de la couche sans contrainte (5.206 Å) : 5.220 Å pour la couche déposée sans agitation.

En ce qui concerne la qualité de cristallisation des couches, nous constatons que la taille moyenne des cristallites *D* diminue de 17 nm environ lorsqu'on utilise l'agitation. Ceci peut être dû à la diminution de l'hydrogène réduit à la surface de l'électrode de travail lors de la formation de ZnO qui rend la couche plus compacte avec une texturation meilleure lors du dépôt. Notons que nous avons estimé la taille des cristallites en utilisant la formule de Scherrer :

Tableau III -1 Coefficients de texture et taille des cristallites des couches de ZnO non dopées obtenues avec et sans agitation.

	CT					Taille des cristallites
Hkl	(100)	(002)	(101)	(102)	(103)	(002)
ZnO sans agitation	0 .7514	1.4716	0.5106	1.0161	-	563 nm
ZnO avec agitation	0.3180	3.273	0.194	0.597	0.617	546 nm

Tableau III -2 Paramètres cristallographiques des films de ZnO non dopés obtenus avec et sans agitation.

	a (100)	***c (002)***	***E***	***Δ***	***δ***	***D***
ZnO avec agitation	3.262 Å 31.64°	5.236Å 34.22°	61.49 10^{-2}	3.354 10^{-6}	2.101 Å	546 nm
ZnO sans agitation	3.265 Å 31.63°	5.220 Å 34.327°	29.09 10^{-2}	3.099 10^{-6}	2.086 Å	563 nm

Une meilleure évaluation de l'état de la qualité de nos films se fait par l'estimation de la densité de dislocation $\boldsymbol{\delta}$. En utilisant l'agitation, on peut observer dans le tableau III.2 que la valeur de la dislocation dans les films $\boldsymbol{\delta}$ diminue. Ali Yildim *et al.* [90] ont montré que plus la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic (002) FWHM est petite, plus la taille des cristallites est grande, plus la densité de dislocation est petite, et mieux la structure des films est cristallisée. Dans notre cas, la meilleure cristallisation de la phase hexagonale du ZnO est obtenue avec le film déposé sans agitation, avec une taille des cristallites évaluée à 563 nm. Ce film montre un taux de dislocation le plus faible (3.154 10^{-6} nm^{-2}), avec une largeur à mi-hauteur du pic (002) FWHM la plus petite (0,14753 nm).

Les tailles des grains calculées montrent une dispersion importante. L'élargissement des pics de diffraction dans la direction (002) est beaucoup plus faible que dans les autres

directions, indiquant que les grains sont étirés dans la direction (002). Ainsi la structure polycristalline du dépôt est probablement une structure de type colonnaire comme beaucoup d'oxydes en couches minces [91,92]**.**

L'effet du dopage par les ions aluminium Al^{+3} sur les propriétés structurales de nos échantillons a été étudié d'une manière identique c'est-à-dire avec investigation de l'effet hydrodynamique. Nous avons préparé deux séries de couches minces de ZnO dopées avec Al^{+3} en présence et en absence d'agitation.

Nous rapportons sur ***les figures III-7 et III-8*** les spectres de DRX relatifs aux couches minces de ZnO dopées à Al^{+3} sans et avec agitation respectivement. Dans tous les spectres, nous constatons clairement trois pics de diffraction enregistrés pour des angles 2θ égaux à 31,67°; 34,31° et 36,12 correspondant respectivement aux pics (100), (002) et (101) de la structure hexagonale Wurtzite de ZnO. Les couches de ZnO et AZO (l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium) présentent une croissance préférentielle suivant l'axe cristallographique selon le plan (002) ***c***. Ces résultats sont obtenus indépendamment de la présence ou de l'absence d'agitation.

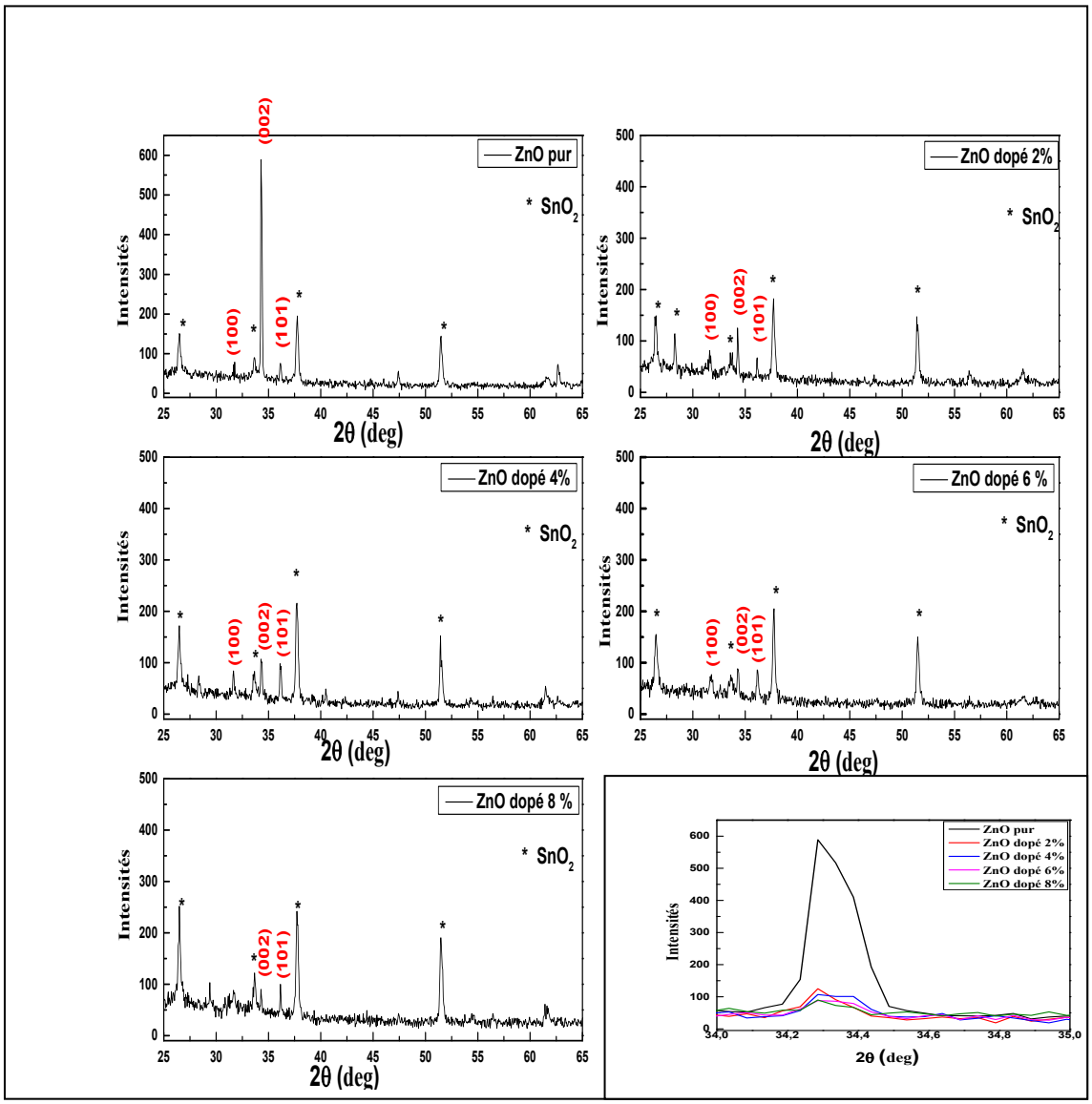


Figure III-7: Spectres de rayons X des films de ZnO purs et dopés à différentes concentrations de Al^{3+} obtenus par voltampérométrie cyclique sans agitation.

On remarque également que l'intensité du pic relatif au plan (002) diminue avec le dopage. Des résultats similaires ont été observés par d'autres chercheurs sur des systèmes analogues [93]. Ceci atteste de l'amélioration de la qualité cristalline et des couches ZnO avec le dopage.

Cependant, il est intéressant de noter l'intensité très faible des raies (100) et (101) et leur décalage dans le cas de l'absence d'agitation. De plus, aucun pic pouvant provenir des phases parasites, tels que la simonolkoleite ($Zn_5Cl_2O_9H_{20}$) n'est observable dans les spectres de tous les films et aucun pic relatif à l'aluminium (Al) ou l'oxyde d'alumine Al_2O_3 n'a été

identifié dans les couches AZO. Ceci témoigne de l'absence de phases autres que la matrice de l'oxyde ZnO.

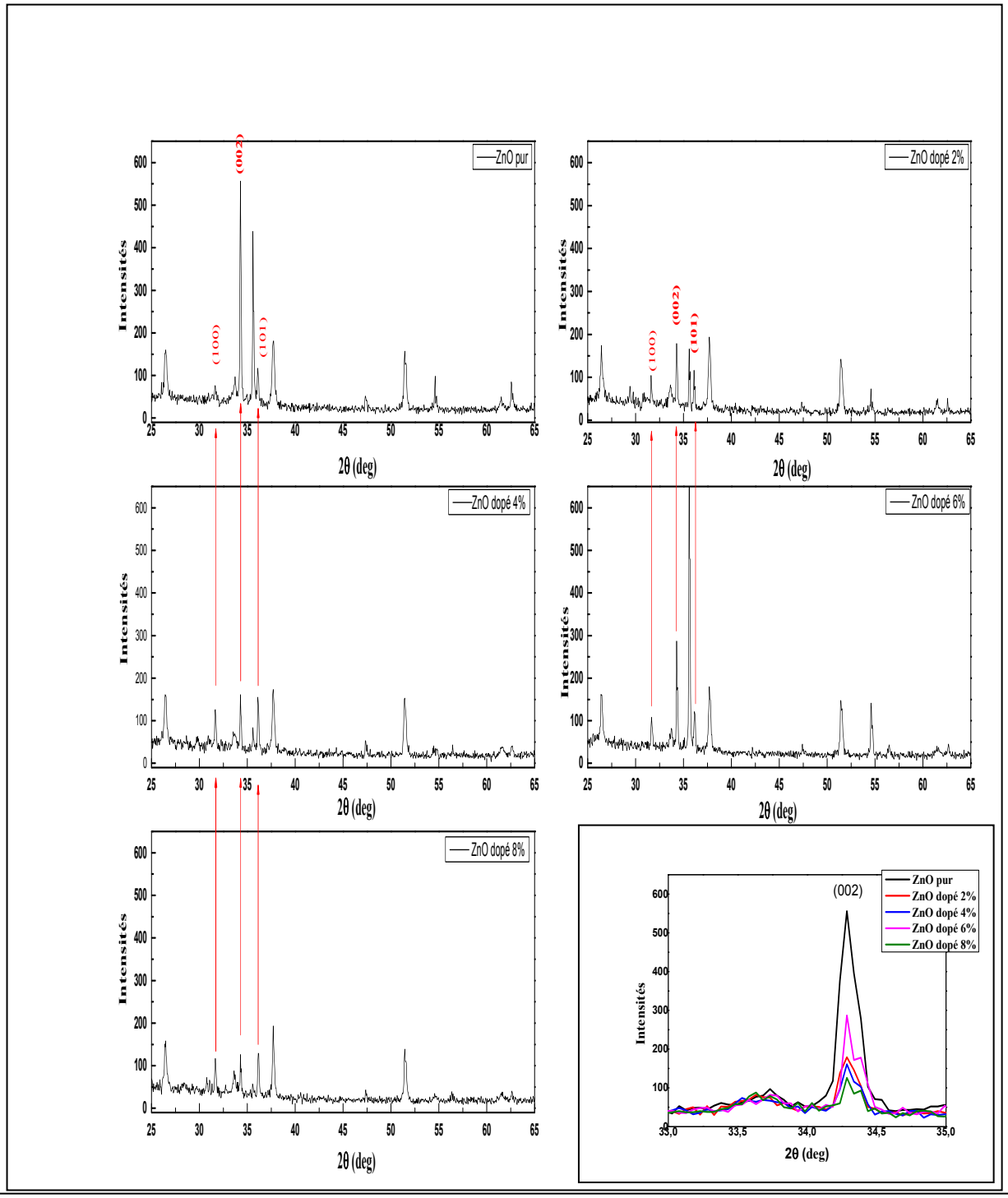


Figure III-8: Spectres de rayons X des films de ZnO purs et dopés à différentes concentrations de Al^{3+} obtenus par voltampérométrie cyclique sous agitation.

Tableau III-3: Coefficients de texture et tailles des cristallites des couches minces de ZnO obtenues sans et avec agitation.

Dépôts sans agitation	TC					Taille des cristallites
	(100)	(002)	(101)	(102)	(103)	(002)
ZnO non dopé	0.297	3.3495	0.182	0.612	0.553	563 nm
ZnO dopé 2%	1.005	1.8233	0.448	0.846	0.875	708 nm
ZnO dopé 4%	0.995	1.6575	0.581	1.177	0.587	484 nm
ZnO dopé 6%	0,997	1,6433	0 ,639	1,032	0,687	426 nm
ZnO dopé 8%	1 .237	1.1750	0.497	1.202	0.887	455 nm
Dépôts avec agitation	**(100)**	**(002)**	**(101)**	**(102)**	**(103)**	
ZnO non dopé	0.3611	3.1396	0.277	0.568	0.653	546 nm
ZnO dopé 2%	0.849	2.0229	0.472	0.936	0.719	544 nm
ZnO dopé 4%	1 .078	1.5903	0.668	1.094	0.568	484 nm
ZnO dopé 6%	0.818	2.3503	0.495	0.790	0.544	502 nm
ZnO dopé 8%	1.169	1.4351	0.702	1.012	0.680	505 nm

A partir des diagrammes de diffraction et des valeurs affichées au tableau III-3, on peut conclure que l'incorporation des ions aluminium comme élément dopant n'affecte pas la nature de la phase cristalline obtenue (dans le cas des concentrations étudiées 2% à 8% d'Al^{+3}). Ce résultat est en bon accord avec les travaux de Tang et al [94]. Le pic (002) apparaît à 34.327° pour les dépôts de ZnO non dopés obtenus sans agitation, alors que pour les échantillons AZO dopés 2% et 8% en Al^{+3} le pic (002) se positionne selon les valeurs affichées dans le tableau III-3.

Globalement les pics de diffraction se déplacent vers les fortes valeurs de 2θ avec le dopage en aluminium des films AZO. Ce décalage angulaire correspond à une diminution du paramètre ***a*** en fonction de la concentration du dopant, par ailleurs la distance interréticulaire augmente pour la famille des plans (002) dans la structure hexagonale Wurtzite. Les valeurs du paramètre ***c*** de la maille, déduites à partir des spectres des films ZnO et AZO diminuent tel

qu'on peut le voir sur le tableau III-4 qui englobe à la fois les paramètres de mailles des films de ZnO dopés sans et avec agitation. Cette diminution du paramètre de réseau est produite très probablement par l'incorporation des atomes Al^{+3} dans les sites substitutionnels Zn^{+2} dans le réseau des couches formées. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de T Matsuda et al. [95]. Comme le rayon de l'ion Al^{+3} (0.53 Å) est plus faible que celui de l'ion Zn^{+2}(0.72 Å), cette substitution conduit à une contraction du réseau.

D'après la littérature [96], le paramètre cristallographique ***c*** croît ou diminue en fonction des paramètres expérimentaux de croissance des films minces AZO c'est-à-dire qu'il est dépendant de la technique appliquée lors du dépôt.

Ces résultats indiquent que le dopage par Al^{+3} affecte la qualité cristalline des films qui se traduit par l'accroissement de la largeur à mi-hauteur des pics DRX avec la teneur en Al^{+3}.Comme l'on remarque également que l'intensité du pic (002) diminue avec le dopage, indiquant qu'il y a une mauvaise cristallinité suivant l'orientation ***c*** et une réduction de la taille des grains des films. Celle ci décroît d'environ 100 nm quand la concentration atomique de l'aluminium varie de 0 à 8% estimée toujours à partir de la formule de Scherrer. Bien que cette méthode ne prenne pas en considération la contribution des contraintes dans la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction utilisé pour le calcul, elle donne une bonne estimation de la taille des cristallites et plus particulièrement dans le cas des grains de petite taille[97] .

On remarque que la taille des grains des films AZO diminue avec le dopage en aluminium après une augmentation dans l'échantillon dopé 2%. La couche mince ZnO non dopée présente des grains de grosses tailles, favorisant ainsi une bonne cristallinité par rapport aux autres couches dopées AZO.

D'une manière générale, le dopage des films et la présence des impuretés sont des moyens très efficaces pour augmenter ou réduire les contraintes internes du film. Les contraintes dans les films ZnO ont été estimées à partir du décalage angulaire de la position du pic (002) des spectres de diffraction X par rapport à la position assignée à ZnO pur. Ces contraintes mettent en jeu une énergie qui tend à provoquer la migration des atomes de dopage vers des sites plus stables au sein du réseau cristallin de l'oxyde ZnO. L'amélioration de la cristallinité et de la taille des grains dans une couche mince de ZnO est à l'origine de la diminution des contraintes, et c'est la même conclusion qui a été rapportée par Kim et al [98].

Dans le cas des dépôts obtenus avec agitation ***(figure III-7),*** on remarque là aussi que l'orientation préférentielle se fait toujours selon le plan (002) suivant l'axe ***c*** d'après le calcul

du coefficient de texture reporté dans le tableau III.3. Pour les échantillons AZO dopés 2 et 8% en Al^{+3} ce même pic se positionne à la valeur 2θ 34,31°. L'ajout d' Al^{+3} sous agitation entraîne donc un faible décalage de ce pic vers les forts angles.

Tableau III-4 : Paramètres cristallographiques des couches de ZnO et AZO obtenues sans et avec agitation.

	A	***C***	***E***	***Δ***	***d***	***D***
ZnO pur sans agitation	3.265 Å 31.63°	5.220 Å 34.327°	26.89 10^{-4}	3.154 10^{-6}	2.086 Å	563 nm
ZnO dopé 2%	3.264 Å 31.62°	5.224 Å 34.298°	34.57 10^{-4}	1.995 10^{-6}	2.091 Å	708 nm
ZnO dopé 4%	3.260 Å 31.66°	5.219 Å 34.335°	24. 97 10^{-4}	4.268 10^{-6}	2.094 Å	484 nm
ZnO dopé 6%	3.252 Å 31.74°	5.220 Å 34.326°	26.89 10^{-4}	5.51 10^{-6}	2 .095 Å	426 nm
ZnO dopé 8%	-	5.221 Å 34.324°	28.81 10^{-4}	4.83 10^{6}	-	455 nm
ZnO pur avec agitation	3.2622 Å 31.645°	5.225 Å 34.296°	38.62 10-2	3.329 10-6	2.092 Å	548 nm
ZnO dopé 2% avec agitation	3.2636 Å 31.631°	5.224 Å 34.298°	36.69 10-2	3.454 10-6	2.090 Å	538 nm
ZnO dopé 4% avec agitation	3.2599 Å 31.668	5.223 Å 34.306°	34.77 10-2	4.468 10-6	2.092 Å	484 nm
ZnO dopé 6% avec agitation	3.2583 Å 31.683°	5.221 Å 34.318°	30.93 10-2	3.968 10-6	2.091 Å	502 nm
ZnO dopé 8% avec agitation	3.2589 Å 31.677°	5.222 Å 34.311°	32.85 10-2	3.921 10-6	2.091 Å	505 nm

La diminution du paramètre ***c*** peut être expliquée par l'incorporation des ions Al^{+3} dans les sites substitutionnels du réseau ZnO. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de Risbud et al. [99] qui suggèrent que l'incorporation substitutionnelle de l'ion Al^{+3}dans les sites de Zn^{2+}a lieu dans ces conditions de croissance. Comme le rayon de Al^{+3} (0.53 Å) est plus petit que celui de Zn^{2+} (0.72 Å), la substitution de Zn^{2+} par Al^{3+} conduit à une contraction du

réseau. L'étude menée sur des films AZO rapportée dans la référence [100] montre une diminution du paramètre c quand le dopage en aluminium est inférieur à 8%. Indiquant ainsi une diminution de la qualité cristalline suivant l'orientation c.

Dans notre cas on observe que l'intensité du pic (002) diminue pour les films dopés par aluminium à differentes pourcentages respectivement, voir ***figure III-7.***

On s'attendrait en effet à suivre la loi de Végard qui prévoit une diminution des paramètres cristallins lors de la substitution dans la maille d'un élément par un élément plus petit. Néanmoins, cet accroissement du paramètre c a déjà été observé dans la littérature [101]. Une explication possible est basée sur l'existence des clusters d'Al^{+3} qui induisent une compression dans le plan perpendiculaire à ***c*** et une dilatation dans la direction de croissance. Une explication serait l'incorporation de certains atomes de Al^{+3} dans les sites interstitiels de ZnO [102]. L'augmentation du paramètre ***c*** de la maille peut être également liée à des effets de contraintes dues aux différences du cœfficient de dilatation thermique entre le film et le substrat FTO.

Notons qu'on a pu vérifier la présence des ions Al^{+3} dans la matrice de notre oxyde ZnO par une méthode de caractérisation qualitative qui est l'EDX (énergie dispersivede rayons X) , donnant la composition chimique des couches obtenues avec une éstimation du pourcentage des éléments présents .

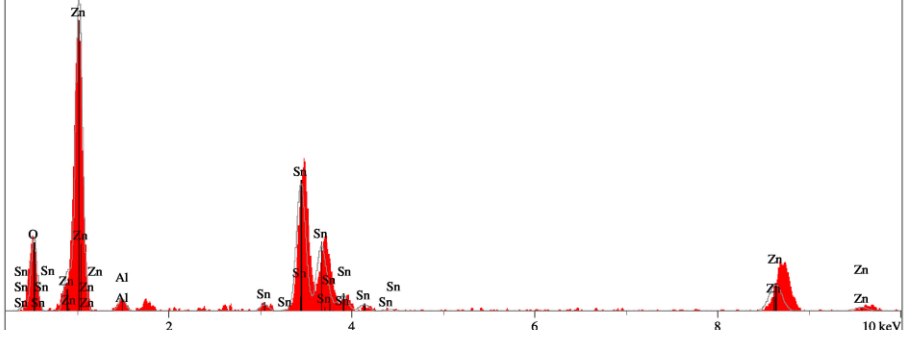


Figure III - 9 : Spectre EDX de la composition chimique de la couche AZO.

Les spectres de l'analyse EDX des couches minces AZO (***figure III-9)*** montrent une grande ressemblance avec un faible signal correspondant à l'aluminium pour diffèrents pourcentages atomiques selon la concentration de dopage utilisée. D'autres signaux plus

intenses ont été détectés, ils correspondent respectivements au zinc à l'étain et à l'oxygène. Les quantités des élements détectés sont présentés dans le tableau III-5 ci-dessous.

Tableau III-5 : Composition des différents éléments présents dans les couches ZnO et AZO.

	Composition chimique %			
	Zn	O	Sn	Al
ZnO pur sans agitation	22.009	26.118	51.873	-
ZnO dopé 2%	17.196	28.412	53.481	0.911
ZnO dopé 4%	18.984	25.794	53.524	1.698
ZnO dopé 6%	17.217	27.618	53.71	1.455
ZnO dopé 8%	14.722	25.19	59.491	0.595

D'après les résultats affichés au tableau , on constate que la quantité de zinc diminue de 22 % de la couche de ZnO pur à 14.7 % pour la couche dopée 8% en Al^{+3} .La detection d'une telle teneur de ces ions dans la matrice de nos couches nous confirme la substitution probable des ions Zn^{+2} par les ions dopants Al^{+3} dans le reseau ZnO.

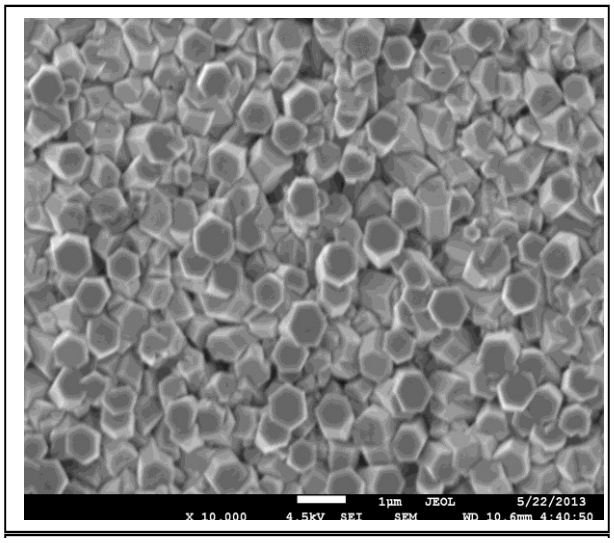
III.1.4. Caractérisation morphologique des couches minces de ZnO pures et dopées par MEB.

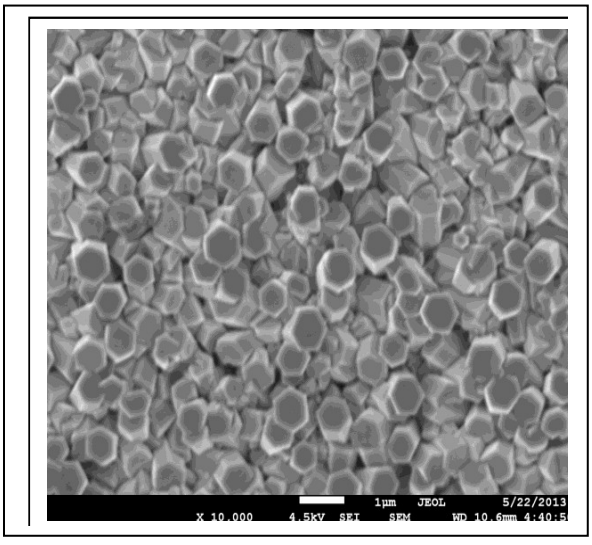
L'investigation de l'aspect morphologique de nos couches a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) en parallèle à l'étude structurale (DRX) tout en considérant les couches dopées et non dopées ainsi que l'effet de l'agitation. La ***figure III-10*** présente des micrographies de la surface des couches mince de ZnO et AZO (ZnO dopé à Al^{+3}) obtenues en présence d'agitation. On remarque que la surface du substrat pour la couche de ZnO non dopé est entièrement couverte par des grains de formes hexagonales distribués d'une façon presque uniforme marquant la forte orientation perpendiculaire au substrat. Observés transversalement ces nanostructures se présentent sous forme de nanofils ou nanobatonnêts (nanorods en anglais) autrement dit de cylindres pleins avec des surfaces hexagonales. Et comme ils affichent des longueurs plus faibles que celles des nanofils nous les avons baptisés en tant que des nanobatonnêts (nanorods). Leurs tailles déterminées par MEB varient entre 731 nm et 241 nm, beaucoup plus importantes que celles mesurées par

DRX. Les couches AZO obtenues avec les concentrations en Al^{+3} inférieures ou égales à 8% affichent toutes des cristaux se chevauchant entre eux tout en conservant la forme hexagonale avec une grande compacité de la couche dopée 2% et une augmentation légère de la taille des cristaux. Pour les films dopés 4%, on constate une porosité remarquable en plus d'une diminution de la taille des cristallites. La conservation de la forme hexagonale et surtout l'obtention de la forme nanotube (cylindre creux) avec une distribution non alignée des cristallites est observée pour le dopage à 6%. La diminution de la taille des grains est due à la substitution des atomes de zinc par de l'aluminium comme nous l'avons suggéré auparavant. En plus l'effet de ces ions sur la formation des nanotubes agit sur les sommets des nanorods qui deviennent creuses et font place aux nanotubes. Pour les couches minces de ZnO dopé à 8%, on constate un très bon recouvrement de la surface du substrat par des nanotubes hexagonaux bien structurés et mieux orientés avec des dimensions atteignant les 450 nm. L'augmentation de la taille des grains de la couche dopée 8% peut s'expliquer par le positionnement des ions Al^{+3} dans les sites interstitiels de la phase Wurtzite.

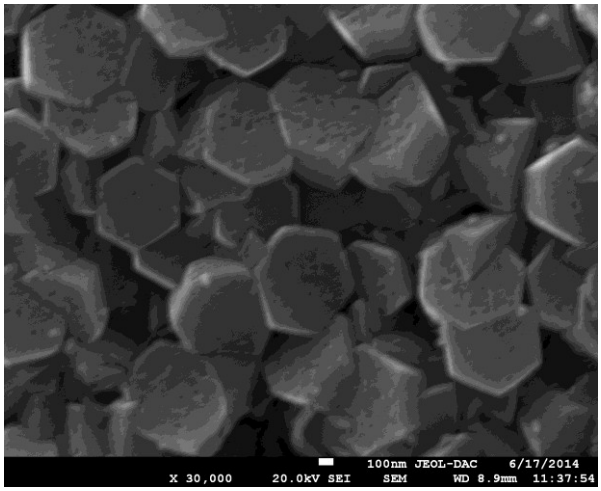
La taille de ces nanostructures perpendiculaires au substrat est plus grande que celle calculée à partir des spectres de diffractions des rayons X. Ceci peut s'expliquer par le fait que la taille calculée par DRX est la moyenne des tailles des grains composés par plusieurs cristallites formés à la surface de la couche obtenue. Par contre la taille mesurée selon les images MEB est plus ou moins réelle. Comme conclusion on constate que l'effet de l'agitation se manifeste par une compacité plus importante des couches et favorise la formation des nanotubes pour les faibles concentrations en Al^{+3}.

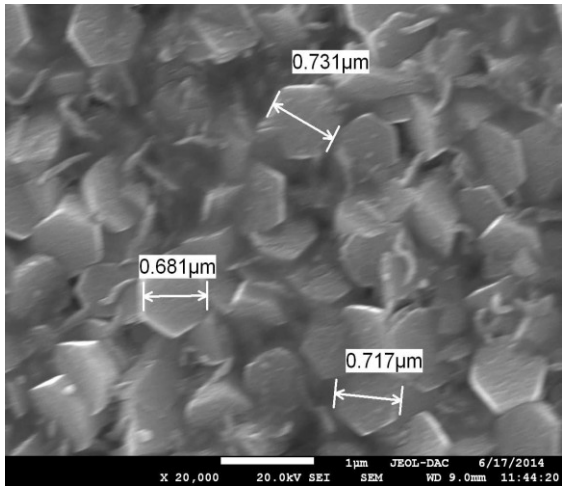
(a)



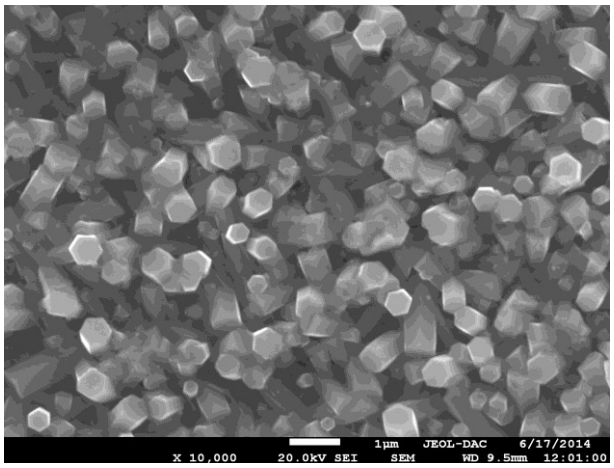


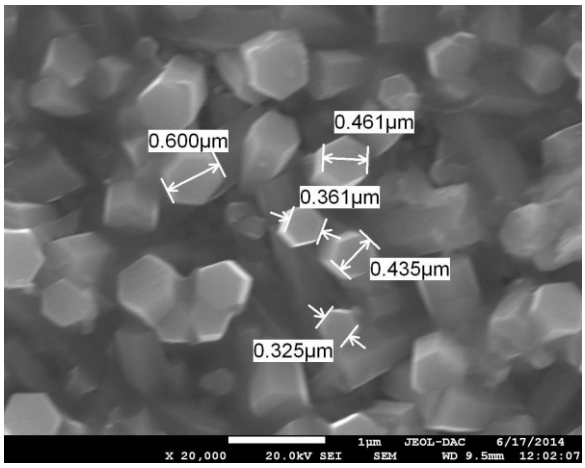
(b)


100nm JEOL-DAC 6/17/2014
X 30,000 20.0kV SEI SEM WD 8.9mm 11:37:54

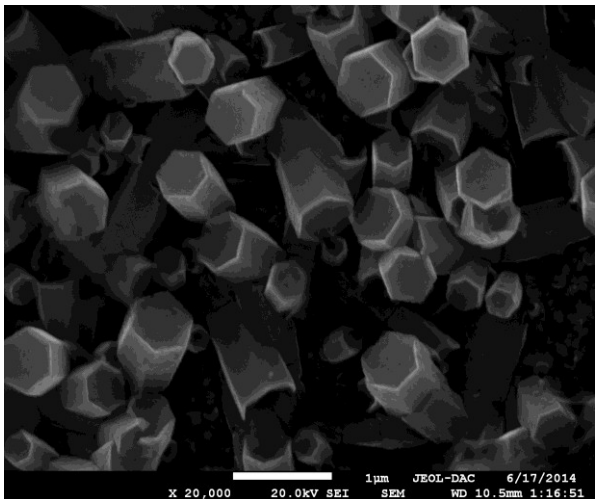

0.731µm
0.681µm
0.717µm
1µm JEOL-DAC 6/17/2014
X 20,000 20.0kV SEI SEM WD 9.0mm 11:44:20

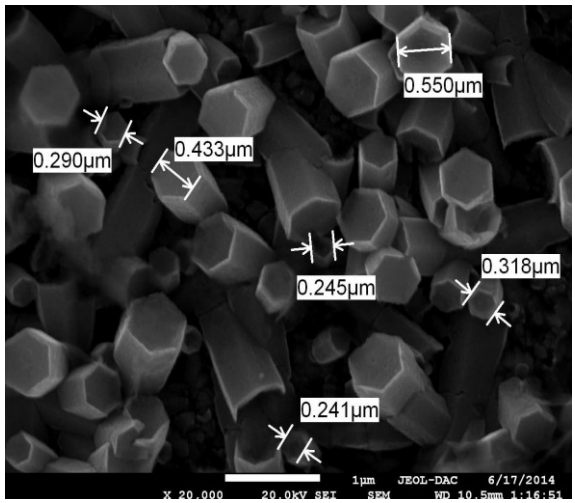
(c)


1µm JEOL-DAC 6/17/2014
X 10,000 20.0kV SEI SEM WD 9.5mm 12:01:00


0.600µm
0.461µm
0.361µm
0.435µm
0.325µm
1µm JEOL-DAC 6/17/2014
X 20,000 20.0kV SEI SEM WD 9.5mm 12:02:07

(d)


1µm JEOL-DAC 6/17/2014
X 20,000 20.0kV SEI SEM WD 10.5mm 1:16:51


0.550µm
0.290µm
0.433µm
0.245µm
0.318µm
0.241µm
1µm JEOL-DAC 6/17/2014
X 20,000 20.0kV SEI SEM WD 10.5mm 1:16:51

(e)

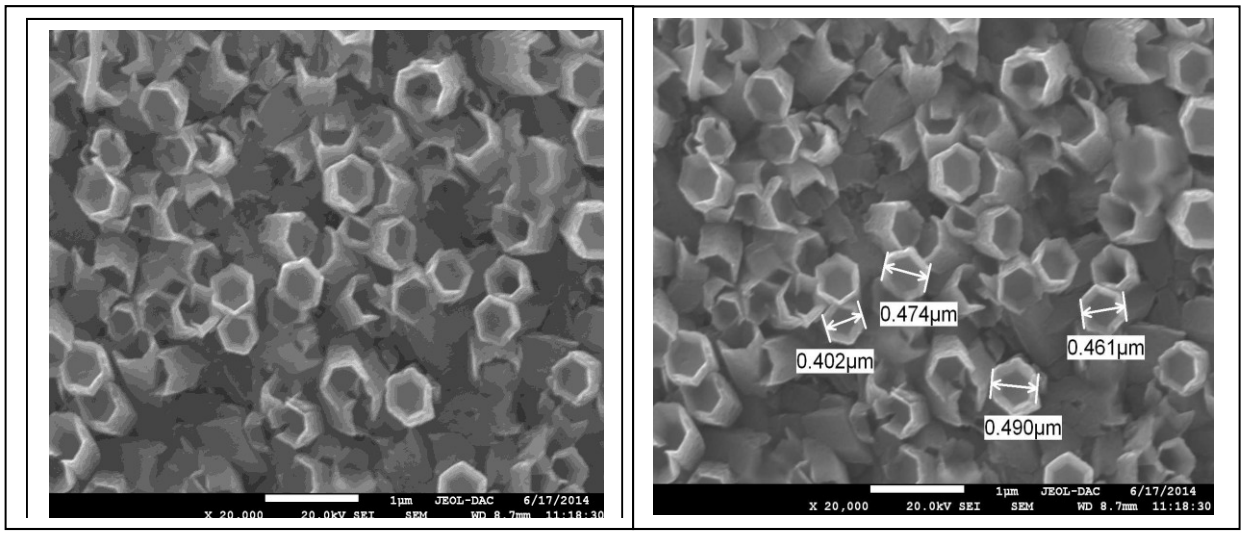
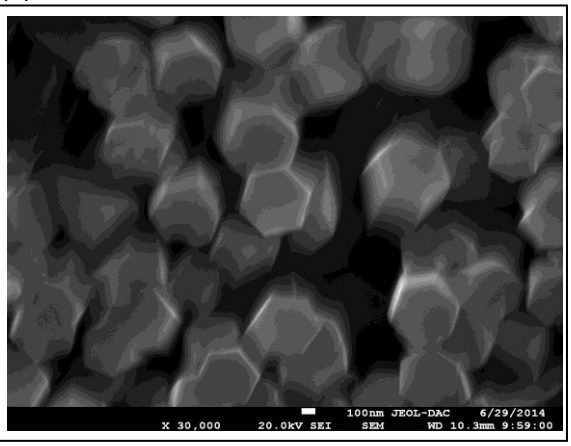
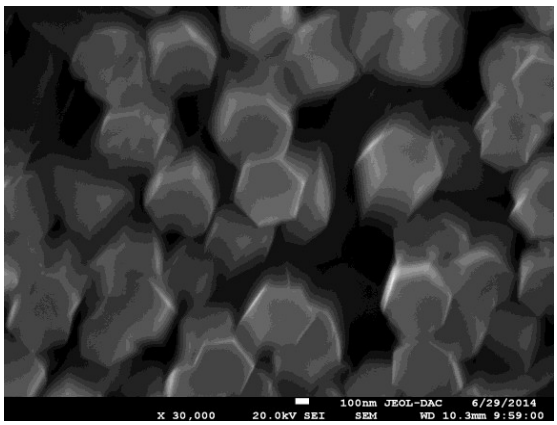


Figure III-10 : Images MEB des couches minces de ZnO obtenues sous agitation : (a)pure ;(b) dopée 2% ;(c) dopée 4% ;(d) dopée 6% ;(e) dopée 8%.

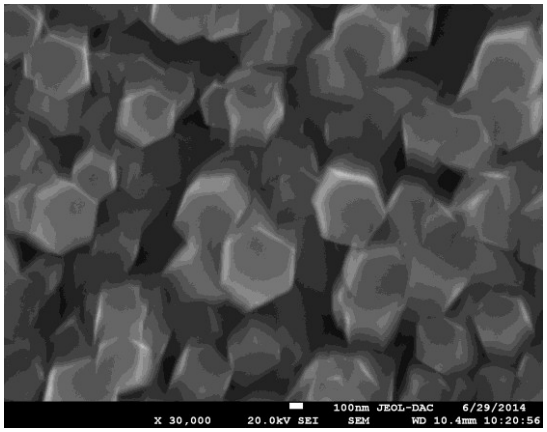
D'une autre part , nous avons étudié l'aspect morphologique des couches obtenues par voltampérométrie cyclique en réalisant le dopage en absence d'agitation. Les micrographies de la surface de ces couches obtenues par microscopie électronique à balayage sont données en ***figure III-11***. Elles montrent une croissance sous forme de nanorods dont les tailles diminuent avec l'augmentation de la concentration du dopant (Al^{+3}). Ces micrographies se caractérisent aussi par l'absence d'homogénéité de la surface et le manque de compacité dans tous les films obtenus. La diminution de la taille des cristallites est bien remarquée avec l'augmentation de la concentration du dopant sauf dans l'échantillon dopé 8%, ou il y a une légère augmentation de la taille des grains qui peut être attribuée à l'éxistance des ions Al^{+3} dans les positions interstitiels de la maile de ZnO. l'intervention de ces ions dans les films dopés 6% agit là également aux sommets des nanobatonnêts et conduit au debut de la formation des nanotubes visibles pour cette concentration. Ces observations sont corrélées avec les résultats réalisés par DRX. De telles nanostructures sont essentiellement utilisées dans les diodes photoluminescentes et dans les cellules solaires (ETA Solar Cell) en tant que matériau support ce qui pourrait augmenter la surface effective de la cellule et en améliorer le rendement.

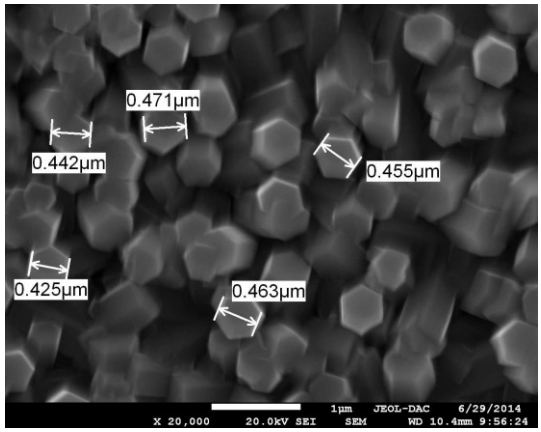
(a)


100nm JEOL-DAC 6/29/2014
X 30,000 20.0kV SEI SEM WD 10.3mm 9:59:00

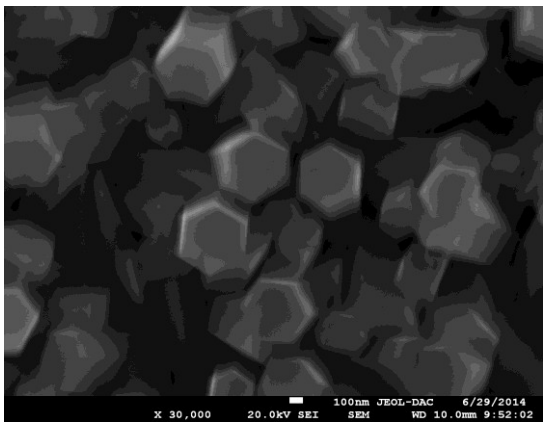

100nm JEOL-DAC 6/29/2014
X 30,000 20.0kV SEI SEM WD 10.3mm 9:59:00

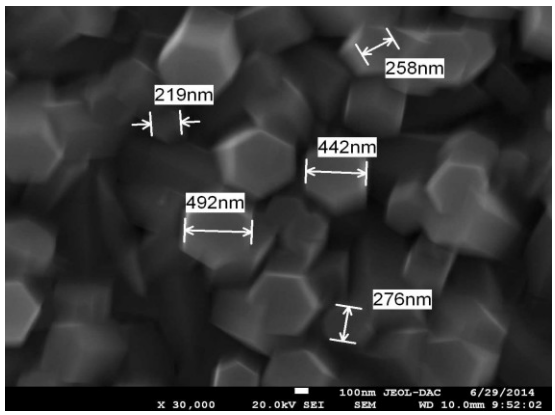
(b)


100nm JEOL-DAC 6/29/2014
X 30,000 20.0kV SEI SEM WD 10.4mm 10:20:56

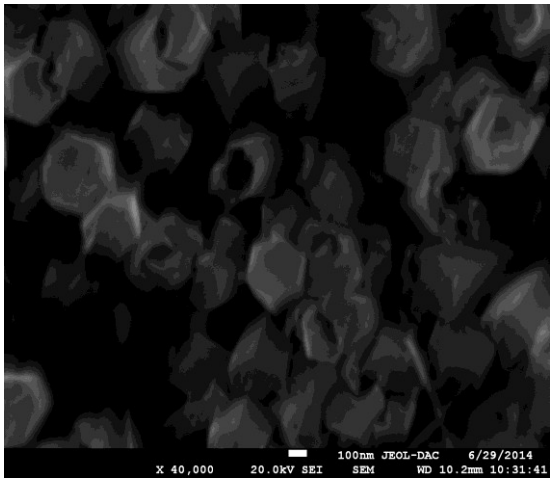

0.471µm
0.442µm
0.455µm
0.425µm
0.463µm
1µm JEOL-DAC 6/29/2014
X 20,000 20.0kV SEI SEM WD 10.4mm 9:56:24

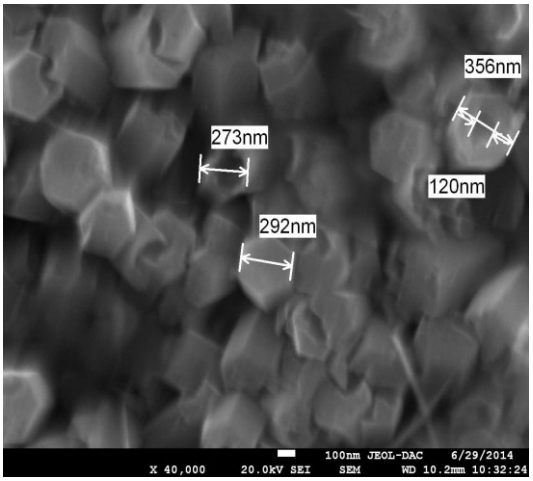
(c)


100nm JEOL-DAC 6/29/2014
X 30,000 20.0kV SEI SEM WD 10.0mm 9:52:02

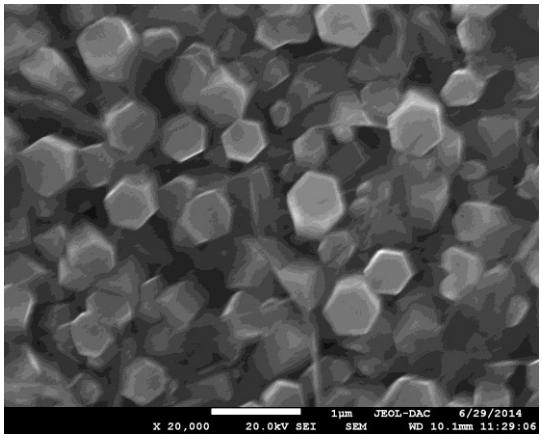

258nm
219nm
442nm
492nm
276nm
100nm JEOL-DAC 6/29/2014
X 30,000 20.0kV SEI SEM WD 10.0mm 9:52:02

(d)


100nm JEOL-DAC 6/29/2014
X 40,000 20.0kV SEI SEM WD 10.2mm 10:31:41


356nm
273nm
120nm
292nm
100nm JEOL-DAC 6/29/2014
X 40,000 20.0kV SEI SEM WD 10.2mm 10:32:24

(e)



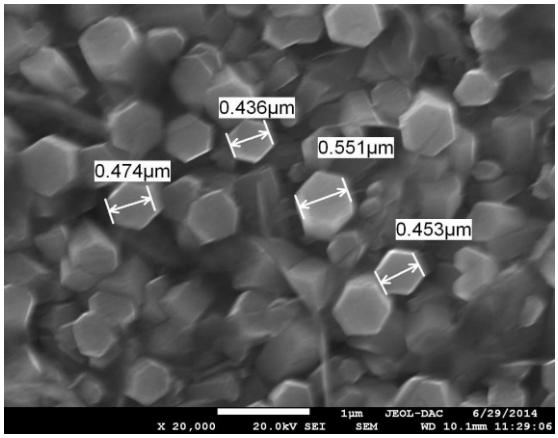


Figure III-11 : Images MEB des couches minces de ZnO obtenues en absence d'agitation : (a)pure ; (b) dopée 2% ;(c) dopée 4% ;(d) dopée 6% ;(e) dopée 8%.

III.1.5. Caractérisation morphologique par microscopie AFM

La rugosité de surface est une propriété non négligeable dans la plus part des solides elle joue un rôle très important dans la physique des couches minces et son estimation est nécessaire. Il a été constaté que la technique de dépôt influence beaucoup l'état de surface des couches minces. Pour apporter plus de complémentarité au MEB nous avons examiné l'état de surface des couches ZnO et AZO par microscopie à force atomique AFM. La ***figure III-12*** présente des images AFM des couches ZnO et ZnO:Al électrodéposées à différentes concentrations de Al^{+3}. La morphologie des couches montre des structures denses et compactes ce qui les rend très effectives pour le piégeage de la lumière dans les cellules solaires en couches minces à base de TCO [103]. La rugosité de surface des différents échantillons a été calculé à partir des images AFM en utilisant le logiciel "Scanning Probe Image Processor" les valeurs obtenues sont présentées sur les tableaux inclus dans les images. Selon les différentes micrographies et les valeurs que nous avons reportées sur le tableau III-6 il ressort que le dopage en aluminium fait diminuer la rugosité (RMS) de la surface et uniformiser la hauteur des grains et conserver la position perpendiculaire des cristaux comme on peut le voir sur les images 2D et 3D des micrographies AFM. Ces constatations sont en parfaite accord avec les résultats du MEB. Tableau III-6 : Valeurs de rugosités moyennes des couches de ZnO et AZO

	ZnO pur	ZnO dopé 2%	ZnO dopé 8%
RMS (nm)	182.78	147.81	82.82

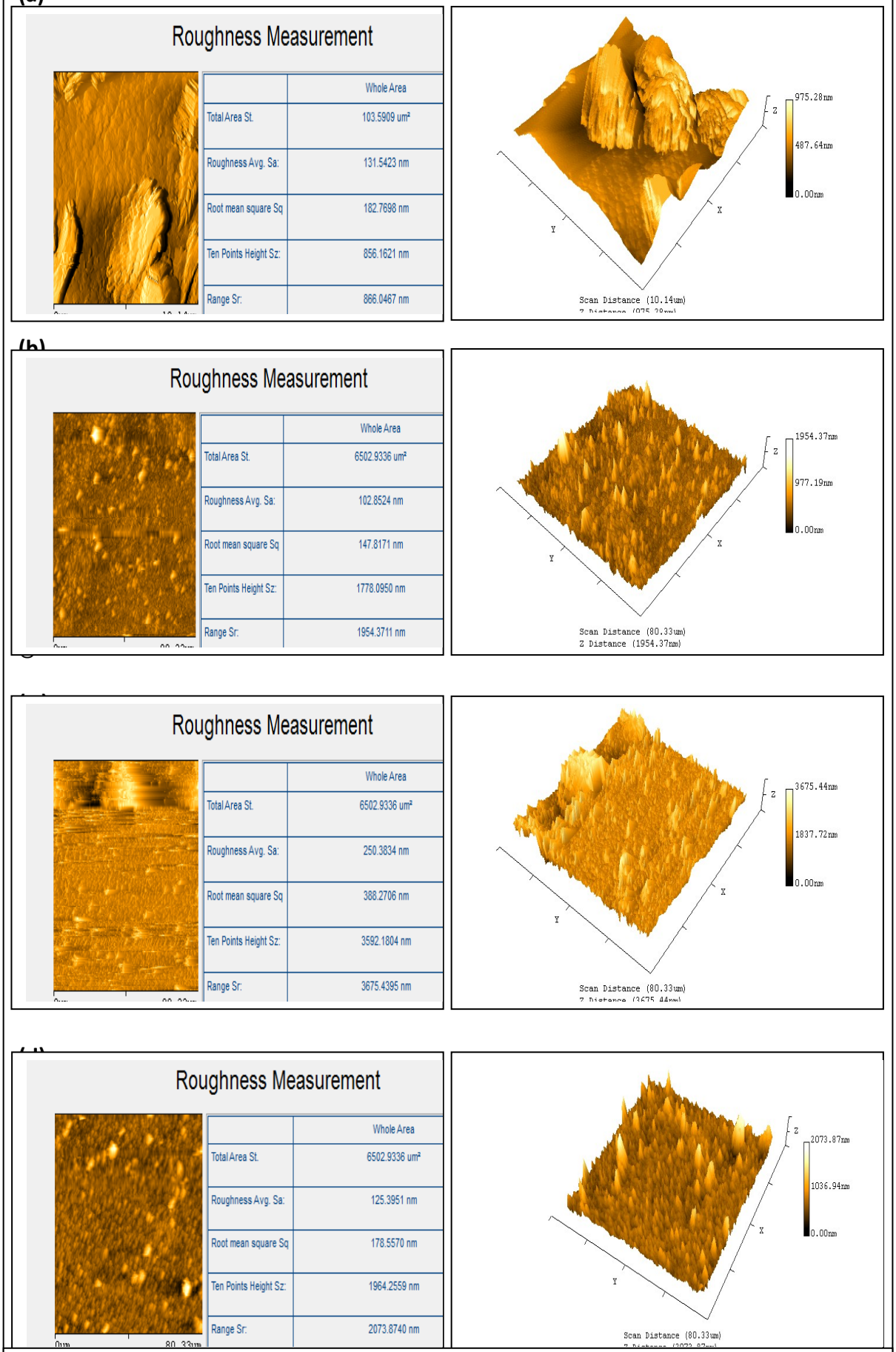


Figure III-12: Analyse micrographique AFM, des films de ZnO**:(a)** pur**,** (b) dopé 2% (c)dopé 4% ,(d) dopé 6% ,(e)dopé 8% électrodéposés sur FTO **.**

III.1.6.Caractérisation optique des couches minces de ZnO pures et dopées

Comme il a déjà été indiqué dans le premier chapitre, l'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes qui lui permettent d'être utilisé dans diverses applications technologiques. On rappelle que les principales grandeurs optiques sont la transmission optique, l'indice de réfraction et le gap optique. L'investigation des propriétés optiques de nos couches a été possible grâce à la nature du substrat utilisé qui est l' FTO transparent. Nous avons pris en considération là également l'influence de l'agitation et l'effet du dopage en aluminium. Les mesures sont obtenues à température ambiante dans la gamme de longueur d'onde (190 nm -1100 nm). Les réponses optiques des couches de ZnO non dopées sont illustrées dans la ***figure III-13***.

La transmission optique dans le domaine spectrale UV-visible constitue une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. Elle doit être maximale dans le visible et proche infrarouge. Toutes les couches de ZnO non dopées sous et sans agitation montrent une grande transparence dans le domaine du visible (400 nm - 800 nm) avec une valeur de transmission autour de 80% pour les couches qui sont obtenues sans agitation contrairement à celles préparées en présence de l'agitation dont la valeur est autour de 60%.

Sur les spectres de transmission optique, on peut remarquer la présence de franges d'interférence très peu contrastées, dues aux réflexions à la surface de la couche, à l'interface couche/substrat ainsi qu'à la diffusion de la lumière qui est favorisée par les faibles tailles des grains et leur distribution (homogénéité et compacité). La décroissance abrupte de la transmission T dans le proche-ultraviolet correspond à un seuil d'absorption à 360 nm.

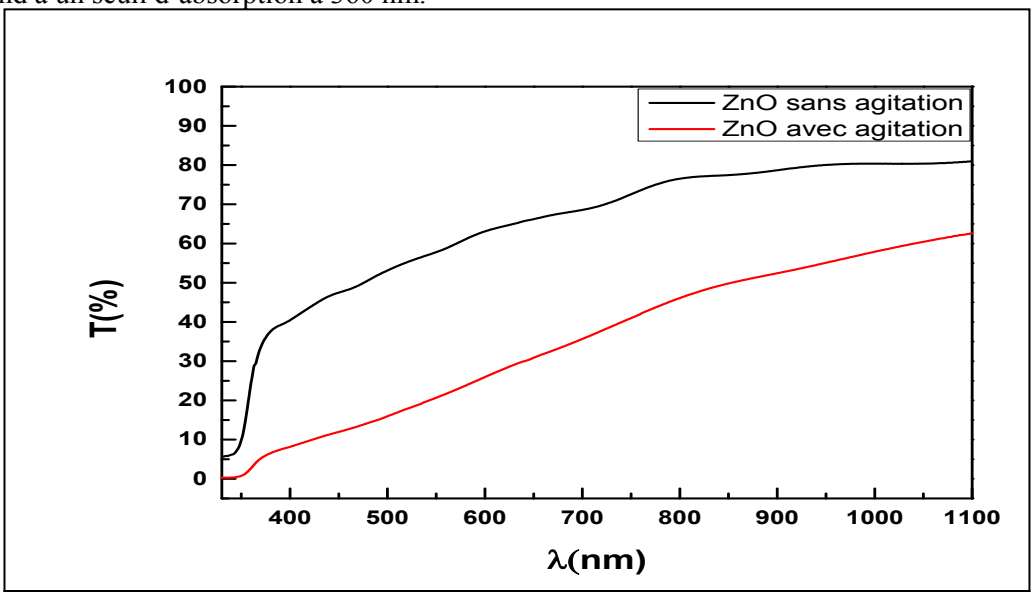


Figure III-13 : Variation de la transmittance des films de ZnO purs obtenus par voltampérometrie cyclique en présence et en absence d'agitation .

L'énergie de la bande interdite (Eg) est déduite de la formule de Tauc :$(\alpha h\nu)^2 = Cst\ (h\nu - Eg)$ équa (13). En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de (hν), puis en extrapolant la courbe $(\alpha h\nu)^2 = 0$, nous déduisons la valeur de Eg à environ $E_g = 3.31$ eV pour ZnO sous agitation et $E_g = 3.37$ eV pour ZnO sans agitation voir ***(figure III-14).***

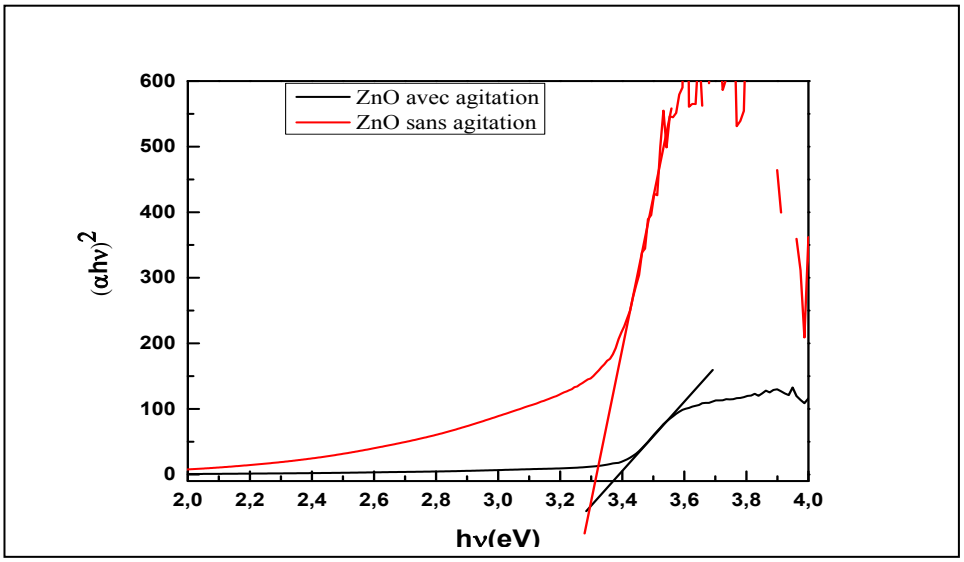


Figure III-14 : Mesure du gap optique par la méthode de Tauc des films de ZnO purs obtenus avec et sans agitation.

Nous remarquons qu'il y a un léger rétrécissement du gap optique avec l'agitation. On peut l'imputer à la diminution de la taille des grains en plus de l'importante compacité de la couche obtenue avec agitation et l'absence de porosité. Dans le tableau III-7 nous avons donné comparativement les valeurs de gap et celles des indices de réfraction estimées à partir de la relation motionnée dans l'annexe. des couches de ZnO obtenues sans et sous agitation.

Tableau III-7 : Valeurs de gap et des indices de réfraction des couches de ZnO obtenues sans et sous agitation.

	Gap optique (eV)	Indice de réfraction
ZnO sous agitation	3,31	2,32
ZnO sans agitation	3,37	2,30

Les propriétés optiques des couches AZO ont été aussi investiguées. On peut voir sur la ***figure III-15*** les spectres de transmissions optiques correspondants aux films obtenus en absence d'agitation.

On remarque que toutes les couches AZO présentent une diminution de la transmission optique dans le domaine du visible se situant aux environs de 60% à 75% c'est-à-dire inférieure au ZnO pur qui a atteint les 83%. On note aussi que les couches dopées 2% et 8 %

en Al^{3+} présentent la plus grande transparence dans le visible. Par contre les couches dopées 4% et 6% montre des taux de transmissions inferieures.

Une région de forte absorption correspondant à l'absorption fondamentale (λ<400 nm) dans les films est aussi observée. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap.

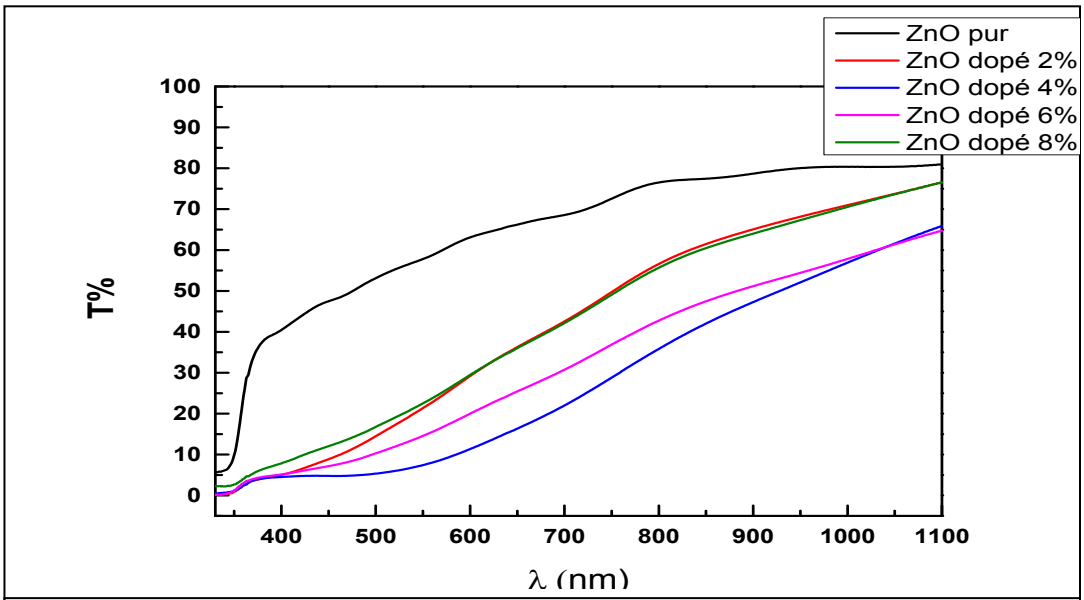


Figure III-15 *: Variation de la transmittance des films de ZnO purs et dopés avec Al^{3+} à différentes concentrations obtenus en absence d'agitation.*

La ***figure III-16*** représente les courbes relatives aux différentes énergies du band gap des films dopés (AZO) déterminés par la méthode de Tauc (extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de (hv)) tout comme pour les couches non dopées. Les résultats obtenus montrent la variation de l'énergie du gap optique des films ZnO dopé Al^{+3} pour différents pourcentages de dopage en absence d'agitation. Comme on peut le voir, l'ajout du dopant a tendance à diminuer l'énergie du gap optique.

L'exploitation de la ***figure III-16***, nous a permis de rassembler les énergies de la bande interdite dans le tableau ci-dessous (tableau III-8).

Et comme premier constat, l'ajout du dopant a tendance à diminuer l'énergie du gap optique.

Tableau III-8 : Valeurs du Gap et indices de réfractions des couches de ZnO et AZO obtenues sans agitation.

	ZnO pur	ZnO dopé 2%	ZnO dopé 4%	ZnO dopé 6%	ZnO dopé 8%
Gap(eV)	3. 37	3.10	3.13	3.12	3.00
Indice de réfraction	2.318	2.37	2.363	2.365	2.397

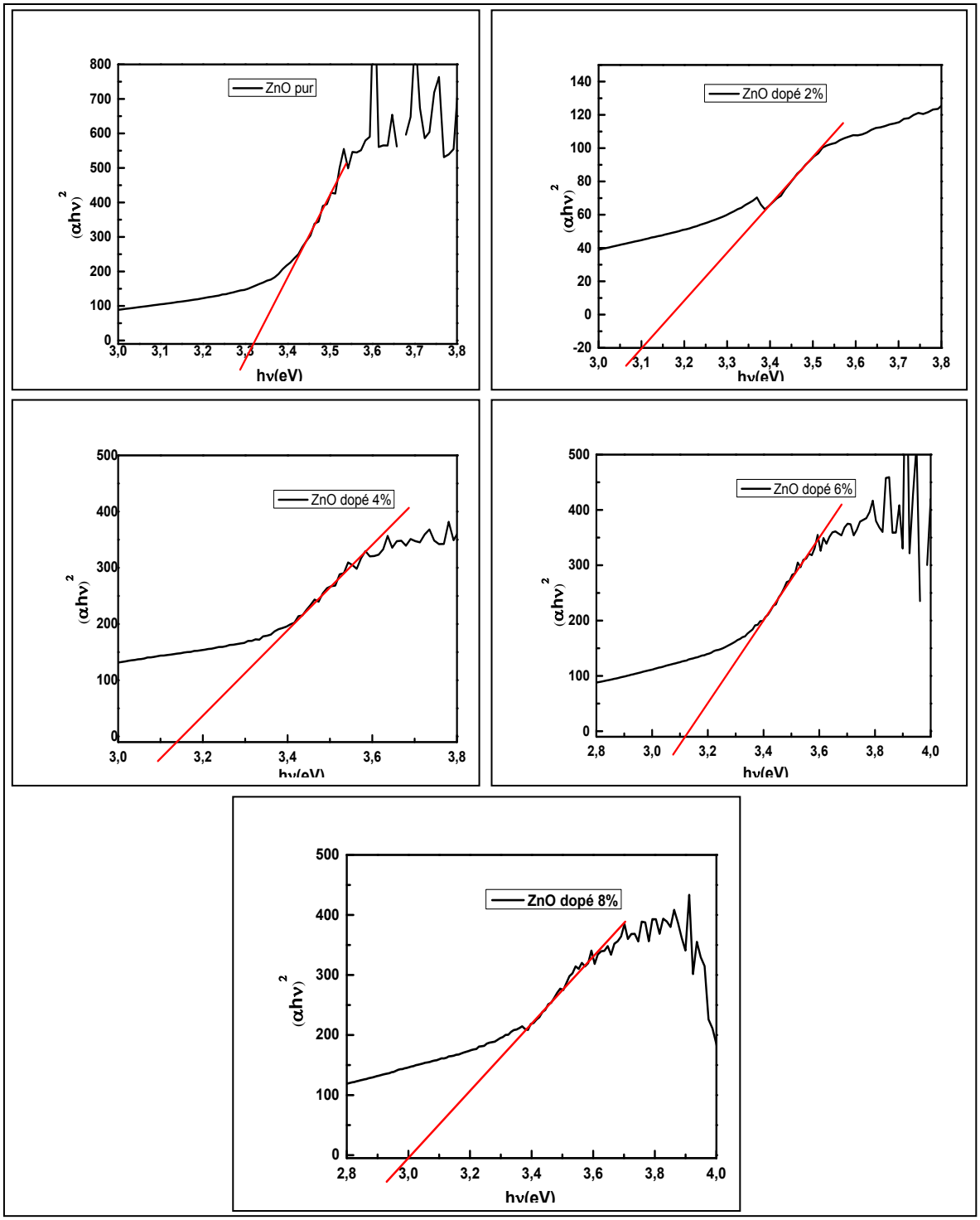


Figure III- 16 : Détermination du gap optique par la méthode de Tauc des films de ZnO pur et dopés par Al^{+3} obtenus en absence d'agitation.

L'accroissement de la concentration de l'élément dopant semble avoir un double effet sur l'énergie du gap optique des films. En effet ce dernier diminue avec l'ajout d'aluminium, cependant en augmentant la concentration en Al^{3+} le gap croit légèrement (pour les échantillons dopés 4% et 6%. La diminution du gap avec le dopage des échantillons particulièrement pour 2% et 8% est causée par l'augmentation de la concentration des

électrons libres et l'existence des défauts électroniques dans la bande interdite. Des transitions à des énergies de photon inférieures à celle du gap peuvent être alors détectées. Ceci, est éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs natifs dans les films ZnO. L'augmentation de la valeur du gap optique est principalement provoquée par l'effet de Burstein-Moss (voir annexe). En général, le décalage vers le bleu du début d'absorption des couches nanocristallines dopées en aluminium est lié à l'augmentation de la concentration des porteurs de charge bloquant les états les plus bas de la bande de conduction (effet Burstein-Moss). Cette théorie explique l'élargissement du gap optique pour les couches dopées 4% et 6%**.**

La diminution du gap optique après dopage de 3,31eV (ZnO non dopé) à (3,00) eV (ZnO dopé 8% en Al^{+3}) peut provenir des transitions actives impliquant des niveaux d'énergie en ions Al^{+3} et une forte interaction d'échange entre les itinérants de ZnO et les défauts localisés du dopant qui se traduisent par la réduction de la bande de conduction EC et la bande de valence EV provoquant un rétrécissement de la bande interdite. Les mêmes phénomènes ont été reportés par Douayer et al [104]. Ils ont observé un décalage vers les niveaux de faible énergie du (ZnO non dopé) à 3,04 eV (ZnO dopé Al^{+3}).

La ***figure III-17*** montre les spectres de transmission pour les couches minces de ZnO dopées et non dopées par Al^{+3} en présence d'agitation avec des transmissions optique variant entre 30% et 80%. Les couches dopées 6% et 8% donnent une bonne transparence optique dans le domaine du visible comparativement à celles de ZnO pur et celles de ZnO dopé à 4% et 2%. Une diminution de la transmission est observée lors de l'incorporation de Al^{+3} à 2% et 4%. L'absence de franges d'interférences dans les spectres de transmission qui est liée aux mécanismes de diffusion est constatée. Ceci peut être dû soit à la diminution de la taille des grains, soit à la forme des cristaux obtenus ou à la rugosité de la surface. On remarque que toutes les couches d'AZO en présence d'agitation présentent une décroissance brutale de la transmission aux environs de 368 *nm* (3.37 *eV*) correspondant au seuil d'absorption.

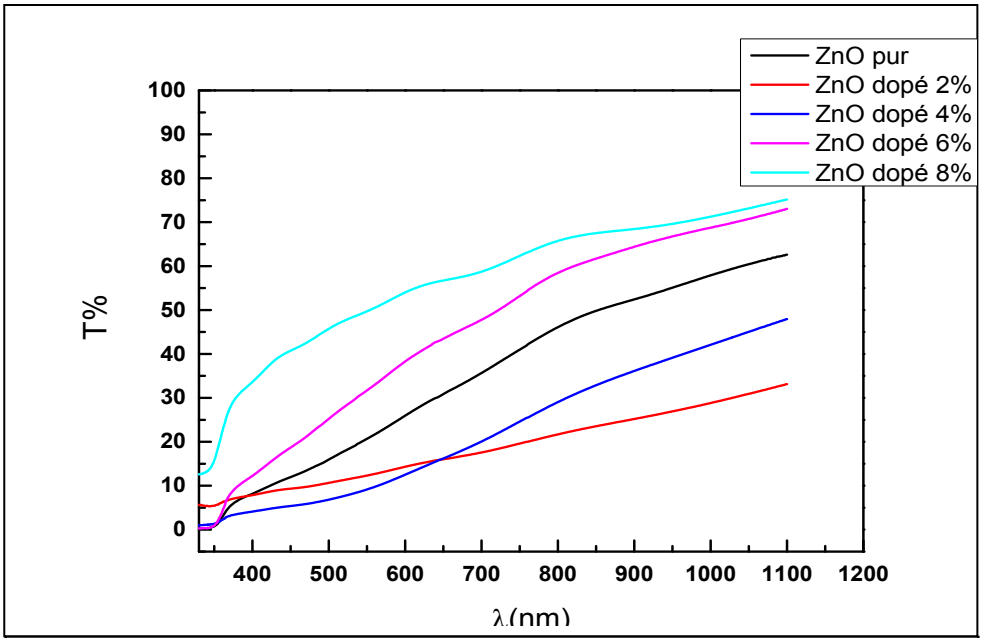


Figure III-17 : Variation de la transmission optique des films de ZnO purs et dopés avec Al^{3+} à différentes concentrations obtenus par voltampérometrie cyclique en présence d'agitation.

Les valeurs de l'énergie du gap des couches AZO électrodéposées sous agitation sont extrapolées de la même manière que précédemment sont reportées sur le tableau III.9 notons que les figures correspondantes sont non présentées. Une légère diminution d'énergie du gap est aperçue lors de l'ajout de l'aluminium (Al^{+3}) dans la matrice de ZnO, à savoir de 3,18 eV à 3,11 eV lors de l'augmentation de la concentration effective de Al^{+3} de 2% à 4%. Ceci peut être du au désordre engendré par les défauts et les impuretés électroniques dans la matrice de ZnO.

Dans ce cas, les bords de bandes (bande de valence et bande de conduction) délimités par *Ev* et *Ec* peuvent disparaitre. Ce qui permet la formation d'états localisés en queue de bande aux frontières de la bande interdite limitée par la bande de valence et la bande de conduction. Ainsi, nous aurons une absorption donnée par la loi d'Urbach ou le coefficient d'absorption (α) varie exponentiellement.

Alors que l'augmentation de la valeur de Eg pour les échantillons dopés 8% et surtout 6% est probablement due à l'effet Burstein-Moss précité dans le cas des couches obtenues sans agitation. En général, le décalage vers les fortes énergies est lié à l'augmentation de la concentration des porteurs de charge bloquant les états les plus bas de la bande de conduction.

Les valeurs des indices de réfraction ne semblent pas avoir été affectées par le dopage et elles sont identiques à celles des couches obtenues sans agitation.

Tableau III-9 : Valeurs du Gap et indices de réfractions des couches de ZnO et AZO obtenues avec agitation.

	ZnO pur	ZnO dopé 2%	ZnO dopé 4%	ZnO dopé 6%	ZnO dopé 8%
Gap(eV)	**3.31**	**3.18**	**3.11**	**3.37**	**3. 13**
Indice de réfraction	**2.34**	**2.35**	**2.368**	**2.34**	**2.362**

Nous constatons toujours que les couches obtenues avec la valeur du dopant 6% se démarque dans le comportement optique tout comme c'est observé dans les propriétés structurales et morphologique.

III.1.7. Caractérisation des couches ZnO et AZO par spectroscopie d'impédance électrochimique :

La caractérisation des dépôts de ZnO par SIE (spéctroscopie d'impédance électrochimique) complète les autres types de caractérisation dans le sens ou son exploitation permet d'estimer un certain nombre de paramètres électriques qui ajouterons un plus aux caractéristiques précédentes. D'un autre côté, comme elle a été réalisée sous obscurité et sous illumination elle démontre la photo-électro activité de nos semi-conducteurs.

Cette étude a été effectuée dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M en utilisant une lampe UV dont la longueur d'onde est de 365nm.

Les diagrammes d'impédances ont été tracés au potentiel de déplétion (appauvrissement électronique) des différents oxydes, le domaine de fréquence choisi est entre 100 KHz et 10 mHz avec une amplitude de 10 mV.

Les ***figures (III-18) et (III-19(a,b)*** illustrent les diagrammes d'impédances relatifs aux films de ZnO purs et de ceux dopés à différentes concentrations de Al^{+3} (AZO). Comme premier constat les diagrammes de Nyquist montrent un arc de cercle caractéristique d'un transfert de charge purement électronique pour tous les oxydes.

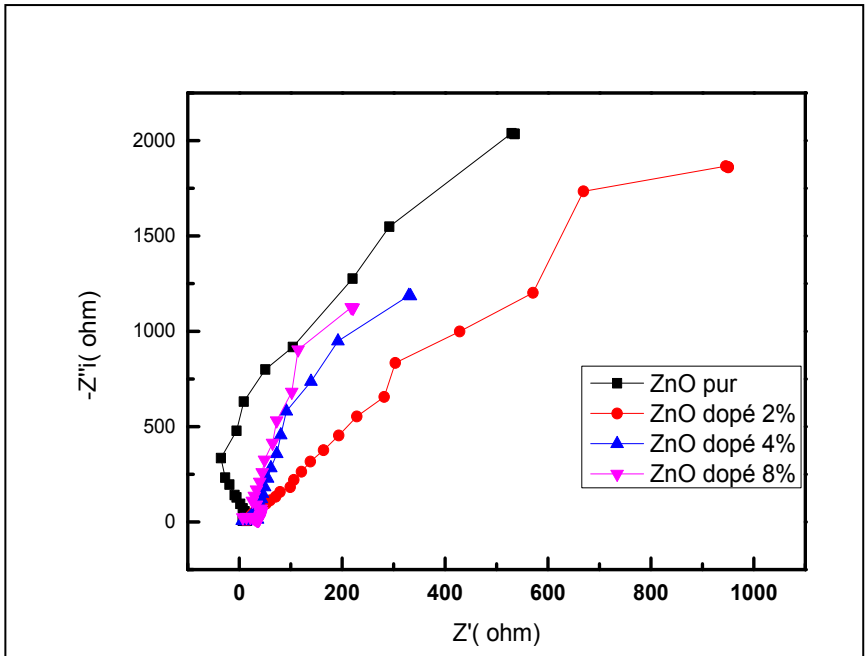


Figure III-18 : Diagrammes d'impédance des films d'oxydes ZnO et AZO dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M à l'obscurité à différentes concentrations de Al^{+3}.

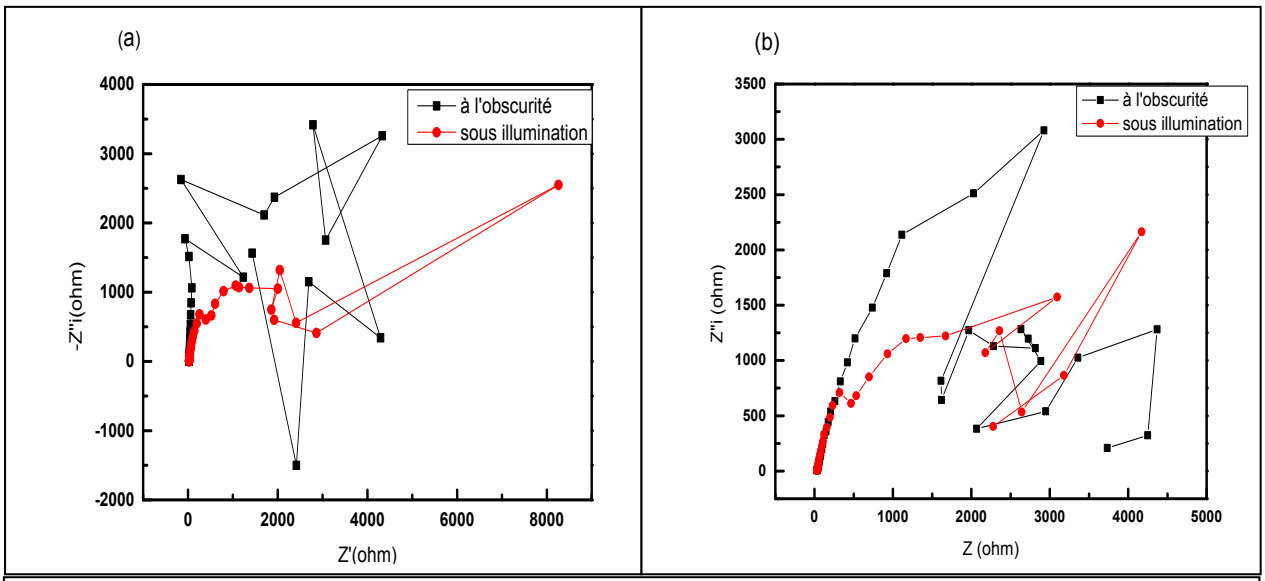


Figure III-19 (a,b) : Diagrammes d'impédance d' oxydes de zinc purs et dopés à 8% obtenus à une fréquence entre 100KHz et 10mHz dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.5M à l'obscurité et sous illumination UV.

L'exploitation de ces diagrammes nous a permis de déterminer les différents paramètres électrochimiques pour l'ensemble des films d'oxydes à l'obscurité et sous illumination UV que nous avons résumé dans le tableau ci-dessous **tableau III-10.**

Tableau III-10 : Paramètres électrochimiques des différents films ZnO et AZO à l'obscurité et sous illumination UV.

Type d'électrode	R_{tc} (K Ω.cm^2)	C_d (µF/cm^2)
ZnO à l'obscurité	**4.299**	**1.29**
ZnO sous illumination	**3.277**	**6.13**
AZO 2% à l'obscurité	**3.25**	**2.3**
AZO 2% sous Illumination	**2.18**	**14.01**
AZO 8% à l'obscurité	**2.56**	**7.44**
AZO 8% sous Illumination	**2.08**	**29.5**

L'augmentation de la boucle dans le cas de l'obscurité par rapport au cas de l'illumination des oxydes est mieux visualisée par le rapport entre les deux valeurs des résistances de transfert de charge. Le transfert électronique s'effectue aussi bien sous illumination qu'a l'état d'obscurité, et dans les couches dopées qu'a travers les couches d'oxydes pures.

On peut remarquer que l'éclairement des couches obtenues provoque une augmentation importante de la valeur de la capacité de la double couche des films par rapport à celle obtenue sous obscurité, qui peut découler de l'augmentation de la surface active, et de l'augmentation du taux de dopage des films.

Lorsque les films sont illuminés, nous pouvons observer la diminution du diamètre du demi-cercle c'est-à-dire la diminution de la valeur de résistance de transfert de charge de chaque film. La création de porteurs de charges libres en surface augmente la densité de courant ainsi que la composante capacitive de la couche d'oxyde. L'illumination peut conduire à un transfert de charge qui n'est pas observé à l'obscurité et qui est lié à l'existence d'un nombre non négligeable de porteurs majoritaire à la surface du semi conducteur. Ces

porteurs majoritaires photogénérés sont accélérés vers la surface et peuvent réagir avec un ou plusieurs couples rédox (pas dans notre cas puisque notre électrolyte en est exempt).

III.1.8 Etude des propriétés photoélectrochimique des dépôts du ZnO et AZO :

Lorsqu'on illumine un semi-conducteur par des photons de longueur d'onde supérieure à leur gap ceci donne lieu à la création de paires électron- trou à l'endroit ou a lieu l'absorption du rayonnement. En conséquence la vitesse de création des paires électron- trou est directement liée à l'intensité lumineuse ainsi que les vitesses de diffusion vers l'intérieur de la matrice et la recombinaison de ces espèces conduit à un état stationnaire qui est rompu lors du court circuit. Les tests de détection de la photo-électroactivité ont également été faites par la chronoampérométrie pour le ZnO et AZO réalisé par la voltampérométrie cyclique en utilisant le K_2SO_4 comme électrolyte support**.** On a aboutit à une évolution similaire avec le temps sous illumination intermittente. Sous obscurité le photo-courant décroît assez rapidement jusqu' au rétablissement de l'équilibre de l'électrode.

Sous illumination, on observe un photo-courant très important ***figure III.20***, celui-ci atteint alors une valeur de 200µA/cm^2 pour le ZnO pur et de 310µA/cm² pour les couches AZO dopés 8%. Nous pensons que cette augmentation est due à la structure composite moins poreuse et plus compacte de la couche qui facilite ainsi la mobilité des électrons, la quantité des électrons injectées dans la matrice de ZnO avec le dopage par des ions Al^{+3} et augmente la conductivité électrique.

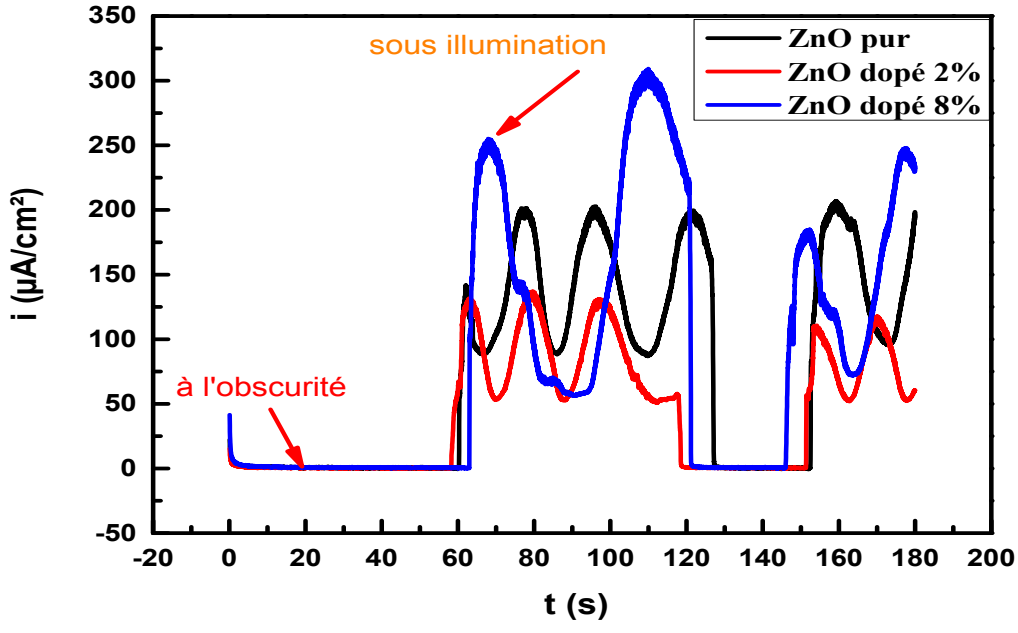


Figure III-20 : *Comportement photo-électrochimique du film d'oxyde de zinc dopé à différentes concentrations de Al^{+3} sur FTO dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M*

nous pouvons voir à titre de comparaison que les deux phases d'oxydes pur et dopé se distinguent beaucoup en dépit du fait qu'ils présentent des valeurs du gap décroissantes en augmentant la concentration des ions Al^{+3} ce qui justifie l'évolution du courant photo généré. Ceci peut être attribué au rétrécissement de la maille cristallographique ce qui facilite le transport électronique dans les couches AZO à cause du court trajet qui résulte de la nature et de la forme des cristallites, rendant la mobilité des électrons à travers les couches nanocristallines beaucoup plus faible que celles estimées pour les nanofils de ZnO (dont nous allons présenter la morphologie précédemment).

Nous pouvons dire que ces résultats prometteurs nous encouragent à poursuivre nos investigations sur l'élaboration au dopage avec des éléments métalliques ou par l'insertion d'oxyde et l'étude approfondie de leurs multiples propriétés.

En conclusion à cette partie on peut dire que le dopage à Al^{3+} a affecté positivement les films élaborés que ce soit au niveau de leur croissance (taille des grains, cristallinité), leur aspect morphologique(en favorisant les nanotubes),et surtout au niveau de leurs propriétés optiques et électrochimiques.

III.2. Effet de l'insertion de nanoparticules de TiO_2 sur l'électrodéposition de ZnO

III.2.1. Electrodéposition de ZnO en présence de différentes concentrations de TiO_2

Après avoir étudié en détail l'influence du dopage par les ions Al^{3+} sur les couches de ZnO et leurs propriétés, nous allons présenter dans ce qui suit l'effet de l'insertion du dioxyde de titane en tant que poudre à l'échelle nanométrique sur les couches de ZnO élaborées d'une manière identique. Nous tenons à signaler que l'étude des couches non dopées a été effectuée avec de nouveaux substrats (légèrement différents) dont nous avons entrepris toutes les caractérisations similairement aux premiers ce qui justifie les petites différences observées.

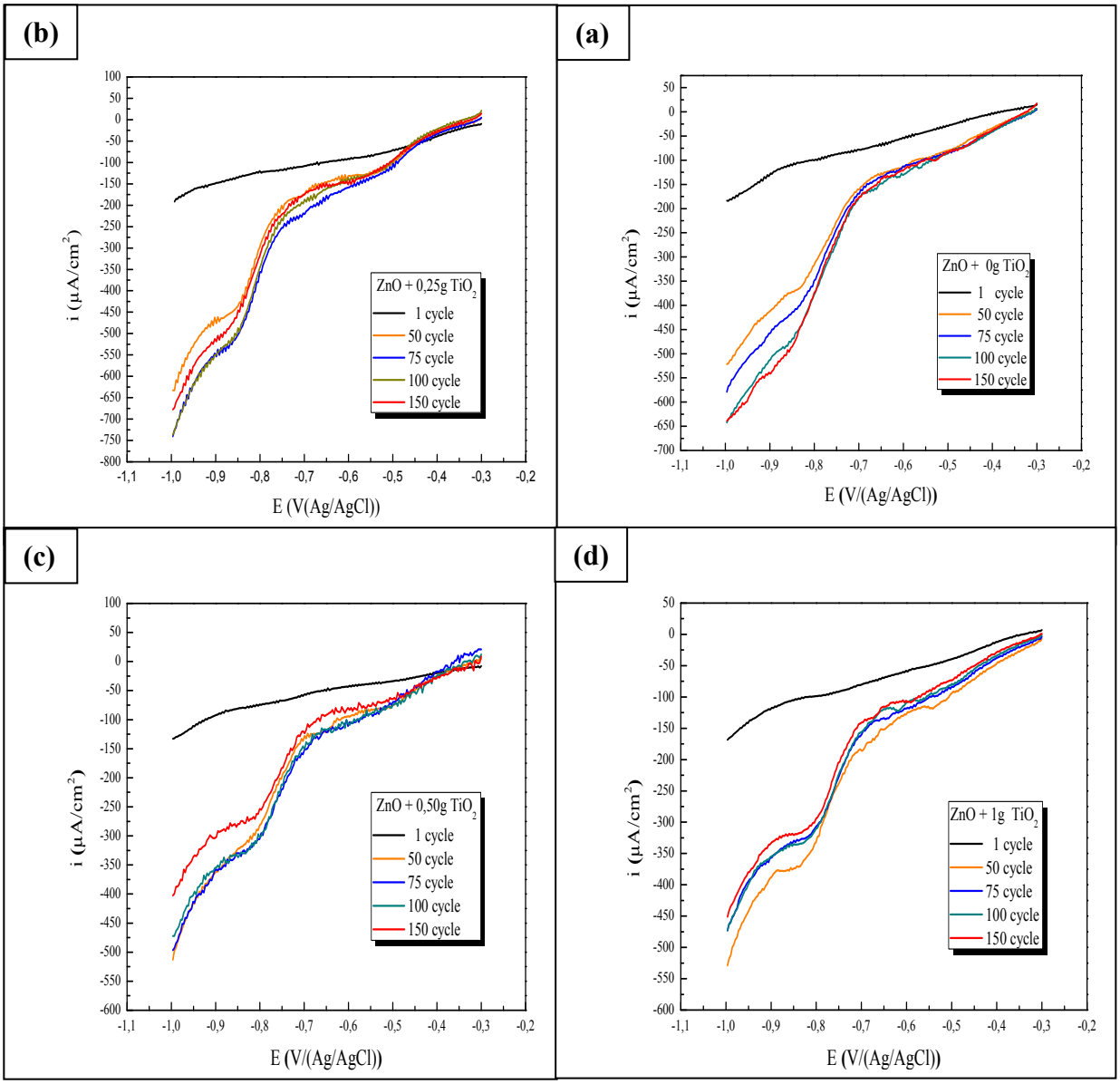
La poudre d'oxyde de TiO_2 Degussa possède d'excellentes propriétés qui en font un candidat sérieux pour l'insertion dans le réseau de ZnO. En effet, elle est constituée de mélange d'anatase et de rutile avec un large gap, une surface spécifique assez importante et une mobilité électronique supérieure à celle du ZnO et des BV et BC aux mêmes énergies que celles de ZnO [105,106].Ces considérations nous ont conduit à opter pour son utilisation. Pour ce faire nous avons testé deux méthodes d'insertion et fini par adopter l'une d'entre elles.

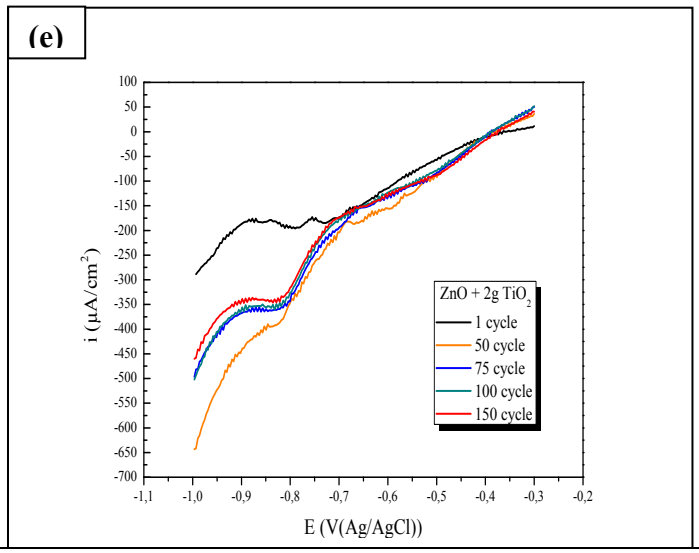
Cette méthode qui a permis de réaliser l'insertion de la poudre nanométrique deTiO_2 dans le réseau des nanostructures de ZnO consiste à effectuer initialement un certain nombre de cycles sur le substrat durant une période de temps de 24 minutes puis d'introduire ensuite les ajouts à différentes concentrations massiques à chaque essai en commençant par les faibles ajouts tout en maintenant l'agitation constante durant l'électrodéposition. Par cette façon nous avons assuré une nucléation initiale des germes de croissance de ZnO puis procédé à l'insertion et la poursuite de l'électrodéposition. Avec cette méthode nous avons évité les pertes de matière et favorisé l'insertion dans la matrice de ZnO préliminairement formé. Les concentrations massiques des poudres sont comme suit : 0,25 ; 0,5 ; 1 et 2g/l.

Les courbes obtenues sont présentées sur la ***figure III-21(a,b,c,d,e,f),*** elles ont toutes été tracées avec la vitesse de balayage de 50 mV/s. Le voltamperogramme cyclique tracé avec 150 cycles relatif à l'électrodéposition de ZnO avec agitation est donné en III-20a, alors qu'en III-20 b on a représenté les 1^{ier} ; $50^{ième}$; $75^{ième}$;$100^{ième}$ et $150^{ième}$des cycles aller (sens de la réduction). En *c, d, e* nous avons les courbes voltampérométriques relatives à l'insertion avec les quantités de TiO_2 variant de 0,25 g/l ; 0,5 g/l ; 1g/l et 2g/l respectivement. On peut constater une évolution des courants cathodiques systématique avec l'augmentation des

nombres de cycles autrement dit un accroissement important pour le 150^{ième} cycle comparativement aux autres.

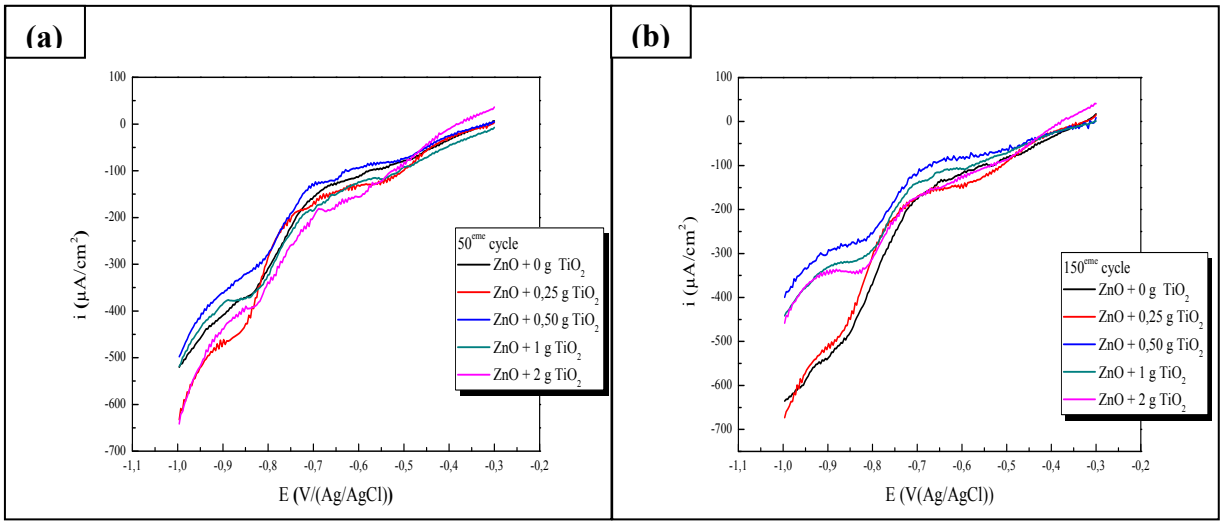
Notons que ces courbes en ***figure III-21.a et b*** ainsi que celles correspondant à l'insertion ***c, d, e*** et ***f*** présentent des petites fluctuations qui découlent de l'effet de l'agitation. Comme les voltampérogrammes ne sont pas nets nous n'avons affiché que les demi-cycles correspondants à la réduction qui est importante dans notre étude.





FigureIII-21(a,b,c,d,e,f) : Effet d'insertion sur les voltampérogrammes cycliques relatifs aux dépôts de ZnO sur FTO à 70°C et V_b= 50 mV/s. voltamperogrammes du1^{ier}, 50ème ,75^{ième} et 150^{ième} demi cycles.a) sans ajout de TiO_2=0g/l. b)+ajout TiO_2= 0,25g/l ; c) +ajout TiO_2=0,5g/l ;d)+ajout TiO_2=1g/l ; e)+ajoutTiO_2=2g/l.

Pour mettre en évidence l'effet de l'insertion sur les réactions entrant dans le mécanisme d'obtention de ZnO nous avons isolé le 50^{ième} et le 150^{ième} cycle tracés avec les différents ajouts de TiO_2 en figure III-22 (a,b ,c) puis présenté l'évolution du courant du pic cathodique en fonction de la concentration massique de la poudre de TiO_2 ***figure III-21.c***. En comparant les deux courbes en ***III.21.c*** il ressort clairement que l'ajout de TiO_2 conduit à l'augmentation du courant du pic en passant de 50 (avant ajout) à 150 (après ajout) en plus du fait qu'on a pu constater qu'il existe une concentration optimale qui catalyse la réaction de réduction des nitrates celle correspondant à0,5g/l qui donne les plus importantes densités de courant.



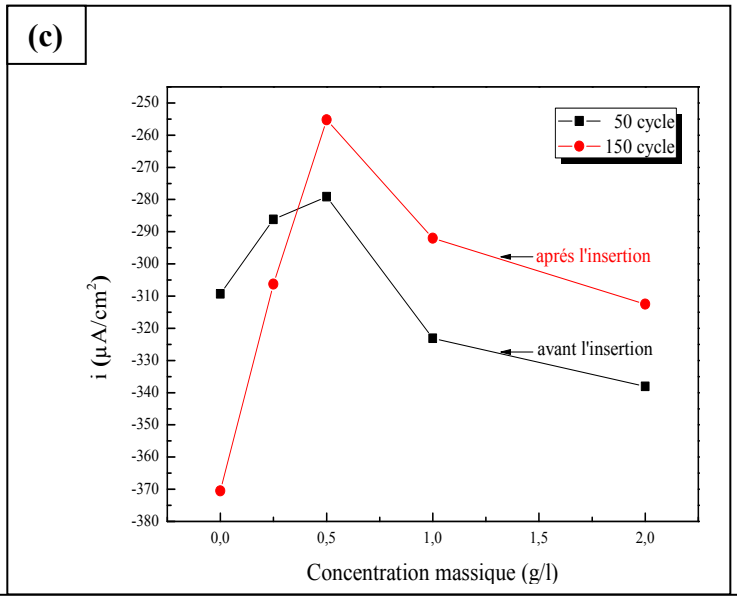


Figure III-22(a,b,c) : Effet de l'insertion sur la réaction cathodique entrant dans le mécanisme d'obtention de ZnO . a) 50^{ièmes} cycles, b) 150^{ièmes} Cycles.

c) : Evolution du courant du pic cathodique en fonction de la concentration massique de la poudre de TiO_2 avant et après insertion.

Une fois nos dépôts élaborés et l'influence de l'insertion des nanoparticules de TiO_2 sur ces dépôts mise en évidence nous procédons aux différentes caractérisations de nos films pour en dégager les propriétés fondamentales avant et après insertion.

III.2.2 Caractérisation physique des dépôts de ZnO sans et avec insertion

III.2.2.1Caractérisation structurale des couches de ZnO pures

Les spectres de diffractions des rayons X des couches minces de ZnO réalisées par voltampérométrie cyclique avec différentes vitesses de balayage sont illustrés sur la ***figure III-23.*** Ils montrent une structure polycristalline pour toutes les couches. Là également les pics de diffraction marqués par un Astérix sont liés au substrat (FTO) [107]. Les autres pics correspondent à la structure hexagonale compacte de ZnO confirmant que les couches minces électrodéposées cristallisent selon la même phase hexagonale compacte (B4 Würtzite)[108] quelle que soit la vitesse de balayage utilisée . Aucune phase secondaire n'a été observée. On constate que l'intensité des pics de tous les films augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage, de plus la raie (002) est très intense par rapport aux autres raies attribuées au

ZnO. Le rapport des intensités des pics (002) et (101), I(002)/I(101), est supérieure à celui I(101)/I(002), ce qui implique que les couches minces sont fortement orientées selon l'axe c de la structure cristalline hexagonale.

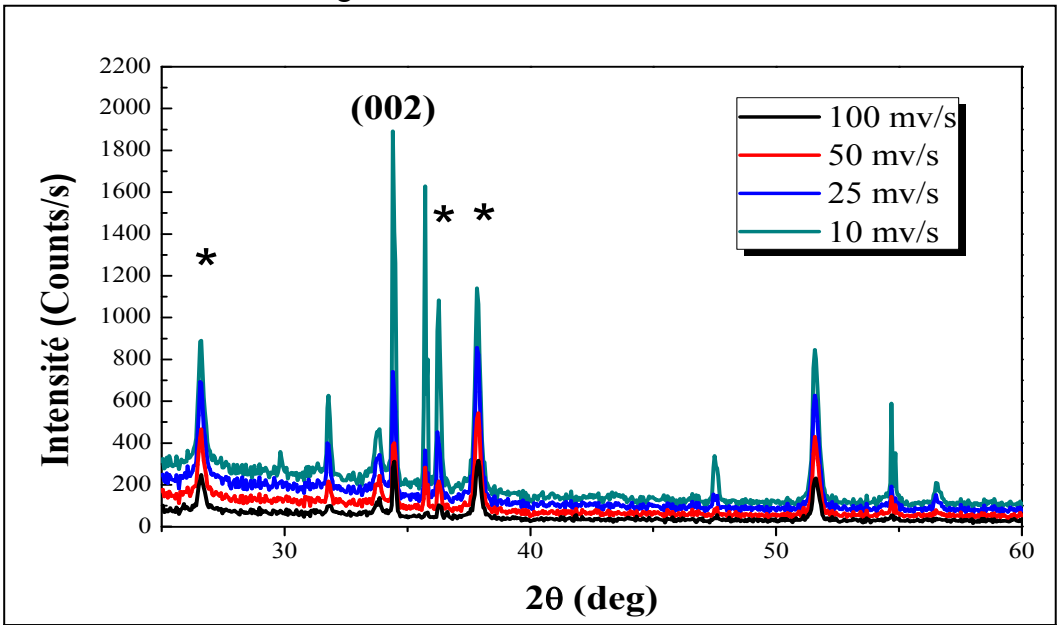


Figure III-23 : Spectres de rayons X des dépôts de ZnO obtenus par Voltampérometrie cyclique à différentes vitesses de balayage

On constate aussi que l'accroissement de la vitesse de balayage n'affecte pas l'orientation préférentielle des dépôts de ZnO. Ceci est déduit par l'analyse des intensités en utilisant le coefficient de texture TC(hkl) tout comme nous l'avons effectué dans la première partie. Selon les valeurs de TC, nous pouvons déterminer l'orientation préférentielle de la couche. Dans le tableau III-.11 nous reportons l'évolution des coefficients de texture ainsi que celles des tailles des grains de nos dépôts en fonction des différentes vitesses de balayages.

Tableau III-11 : Evolution des différents paramètres structuraux de ZnO en fonction des vitesses de balayages.

La vitesse	TC		Taille des grains
	(002)	(101)	(002)
10 mV /s	**3.45**	**0.40**	**484**
25 mV /s	**3.15**	**0.42**	**530**
50 mV /s	**1.92**	**0.56**	**359**
100 mV /s	**3.04**	**0.36**	**330**

D'après ce tableau on remarque que les valeurs des coefficients de textures TC(hkl) du plan (002) sont plus importantes que celles du plan (101), montrant qu'à ces vitesses la croissance s'effectue selon le plan (002) d'une manière perpendiculaire à la surface du substrat avec toutes les vitesses.

On peut aussi noter que la taille des cristallites diminue selon la direction (002) avec l'augmentation de la vitesse de balayage sauf pour la vitesse 25 mV/s, elles sont comprises entre 530 nm et 330nm. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'avec la diminution de la vitesse de balayage jusqu'à 10 mV/s, les ions Zn^{2+} réagissent lentement avec les ions oh^{-} adsorbés sur les sommets des nanostructures qui sont plus accessibles ceci d'une part et d'autre part cela est aussi dû à l'augmentation de la quantité de matière déposée avec le temps.

Le tableau III-12 regroupe les résultats d'analyses EDX concernant la composition chimique des couches préparées à différentes vitesses de balayage. Les mesures EDX, nous permettent de voir que les quantités de zinc diminuent quand la vitesse de balayage augmente alors que la quantité d'oxygène reste presque la même. Ces valeurs confirment les résultats obtenus par DRX qui mettent en évidence la diminution des intensités des pics et des tailles des grains avec la croissance de la vitesse de balayage.

Tableau III-12: Evolution da la composition chimique obtenue par EDX des couches de ZnO en fonction de la vitesse de balayage.

Vb	Les éléments en % atomique			
	Zn	O	Cl	Sn
10 mV/s	**64.913**	**32.870**	**0.464**	**1.753**
25mV/s	**65.349**	**30.649**	**4.002**	**0**
50 mV/s	**33.201**	**33.661**	**1.330**	**31.808**
100 mV/s	**27.357**	**33.482**	**3.857**	**35.304**

III.2.2.2 Caractérisation structurale des dépôts de ZnO obtenus avec insertion de TiO_2 :

L'aspect structural de nos dépôts obtenus en présence d'insertion de TiO_2 exploré par diffraction de rayons X est donné sur la ***figure III-23.*** Cette dernière présente des spectres de couches électrodéposées à différentes vitesses de balayage.

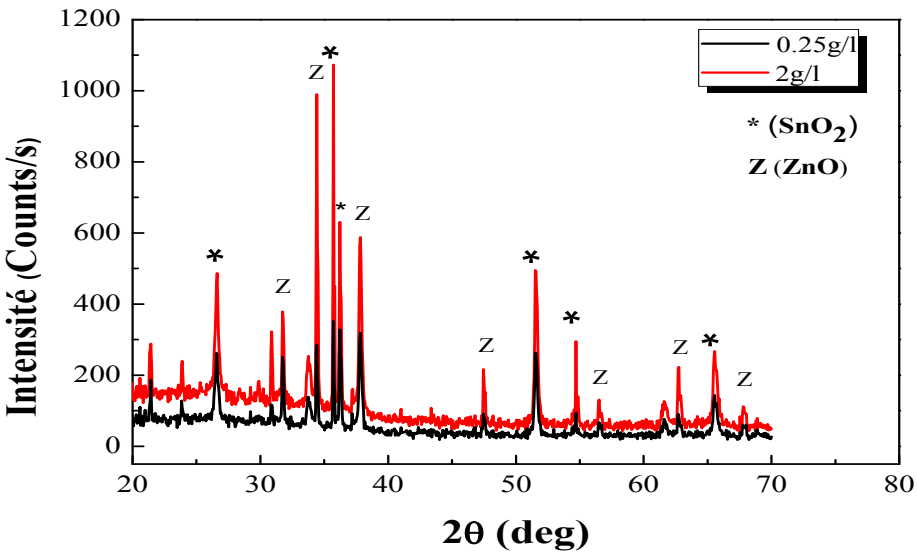


Figure III-24 : Spectres de rayons X des dépôts de ZnO obtenus par Voltampérométrie cyclique à différentes concentration de TiO_2.

Les spectres DRX des dépôts réalisés avec les deux concentrations (0.25g/l et 2g/l) de l'élément inséré TiO_2 (ZnO :TiO_2) ***(figure III-24)*** sont semblables à ceux des couches minces de ZnO pures déposées sur FTO. En effet on peut voir que nous obtenons toujours la phase hexagonale de type Wurtzite du ZnO selon le fichier (JCPDS 36-1451), en plus des pics importants de SnO_2 fiche (JCPDS 41-1445), et par conséquent aucun pic relatif à TiO_2, ce qui montre bien que ce dernier est inséré dans la matrice ZnO à travers les interstices des nanostructures formées. On constate que la raie (002) est très intense et les valeurs des coefficients de texture TC (002) de cette raie sont 1.495 pour la concentration de 0.25g/l de TiO_2 et 1.946 pour la concentration de 2 g/l révélant ainsi une direction préférentielle de la croissance selon l'axe cristallographique ***c*** tout comme dans les couches obtenues avec le dopage en Al^{3+}. Ici encore, on peut noter la présence de raies attribuées aux SnO_2 du substrat (FTO).

La taille des grains est évaluée à partir de la détermination de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie de diffraction (002) en utilisant l'expression de la formule de Scherrer comme précédemment. On note que la taille des grains de ZnO varie de 200 nm jusqu'à 400 nm pour les couches de ZnO sans insertion et jusqu'à 680 pour les couches avec insertion (ZnO :TiO_2).

On a rassemblé dans le tableau III-13 les principaux paramètres cristallographiques extraits des spectres de DRX des couches de ZnO obtenues avec insertion de TiO_2.

Tableau III-13 : Paramètres cristallographiques des couches de ZnO sans et avec insertion de TiO_2.

	TC			FWHM	Taille des grains	Paramètre de maille ***c***
	(100)	(002)	(101)			
(ZnO :0.25g/l TiO_2)	0.873	1.495	0.630	0.1217	575 nm	5.2069
(ZnO : 2g/l TiO_2)	0.585	1.946	0.468	0.1447	683 nm	5.2098

La également on peut voir que l'intensité du pic (002) augmente avec l'accroissement de la concentration de TiO_2 inséré. Les valeurs du paramètre de maille c déduite à partir de l'analyse DRX des films varient entre 0.52069 et 0.52098 nm. Elles sont légèrement supérieures à la valeur 0.51948 nm correspondant à la poudre ZnO selon les fiches JSPDS. D'une autre part, il y a un accroissement de la valeur de ce paramètre ***c*** avec l'augmentation du taux de TiO_2 inséré. Ce qui est probablement du à l'enchevêtrement des nanocristaux de la poudre de TiO_2 avec les nanoparticules de ZnO durant la phase de croissance de ces derniers.

D'une manière analogue à celle suivie pour les couches sans insertion ; nous avons réalisé une analyse de la composition chimique par EDX des couches obtenues avec insertion (ZnO :TiO_2). Nous reportons sur la ***figure III-25*** le spectre correspondant. On peut distinguer la présence de trois principaux pics sur le spectre caractérisant Zn, O et Ti confirmant la formation des oxydes ZnO et TiO_2. La présence des pics de Si et Sn est aussi relevée, ces derniers découlent de la composition du substrat (verre/FTO) utilisé. Si l'on considère que la majorité de l'oxygène correspond à celui entrant dans la composition de ZnO superficiel on peut voir que le rapport [Zn]/[O] est légèrement supérieur à 1. Ceci indique que le dépôt est légèrement excédentaire en zinc.

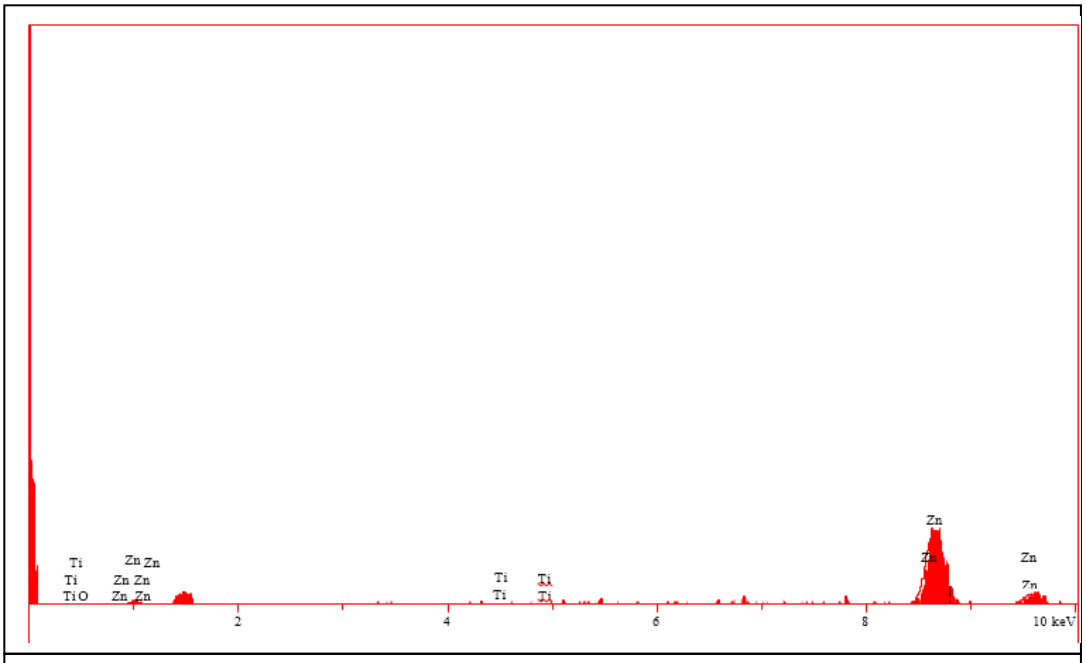


Figure III-25 : Analyse par EDX du film (ZnO : 2g/l TiO_2)

III.2.2.3 Caractérisation morphologique des couches de ZnO pures

L'analyse de l'aspect morphologique est effectuée avec de nouveaux dépôts de ZnO (comme nous l'avons déjà précisé) que nous allons comparer à ceux obtenus avec insertion de TiO_2. Ces dépôts montrent des morphologies assez claires comme c'est visualisé sur la ***figure III-26 (a,b,c)***. Avec un agrandissement de 7000 on peut voir une répartition assez dense de particules avec une symétrie hexagonale dont l'orientation de la croissance est effectuée d'une manière aléatoire. Avec un agrandissement poussé de 18000 X ces mêmes particules (***figure III-26 b)*** se présentent sous forme de nanobâtonnets (nanorods) qui se chevauchent et dont l'alignement n'est pas régulier certains sont perpendiculaires à la surface alors que la croissance d'autres est faite horizontalement. Néanmoins, on constate que la surface n'est pas totalement recouverte par ces nanobâtonnets de ZnO, à un niveau plus bas il existe des grains de forme moins allongées que les nanorods probablement des grains dont la croissance n'a pas été achevée. Sur Les micrographies **(b,c)** aux agrandissement de 18000 et 33000X nous avons pu estimer les diamètres de ces nanorods. Ils présentent des dimensions nanoparticulaires variables et assez importantes entre 430 et 190 nm.

La également nous avons couplé l'analyse EDX à la microscopie électronique et les spectres correspondants à ces micrographies sont reportées sur la ***figure III-27***.

On peut y voir un pic intense de Zn en plus des pics de l'étain Sn qui est le composé essentiel de notre substrat et ceux du verre de base (Si). La aussi on a un rapport [Zn]/[O] légèrement supérieur à 1. indiquant que le dépôt est légèrement excédentaire en zinc.

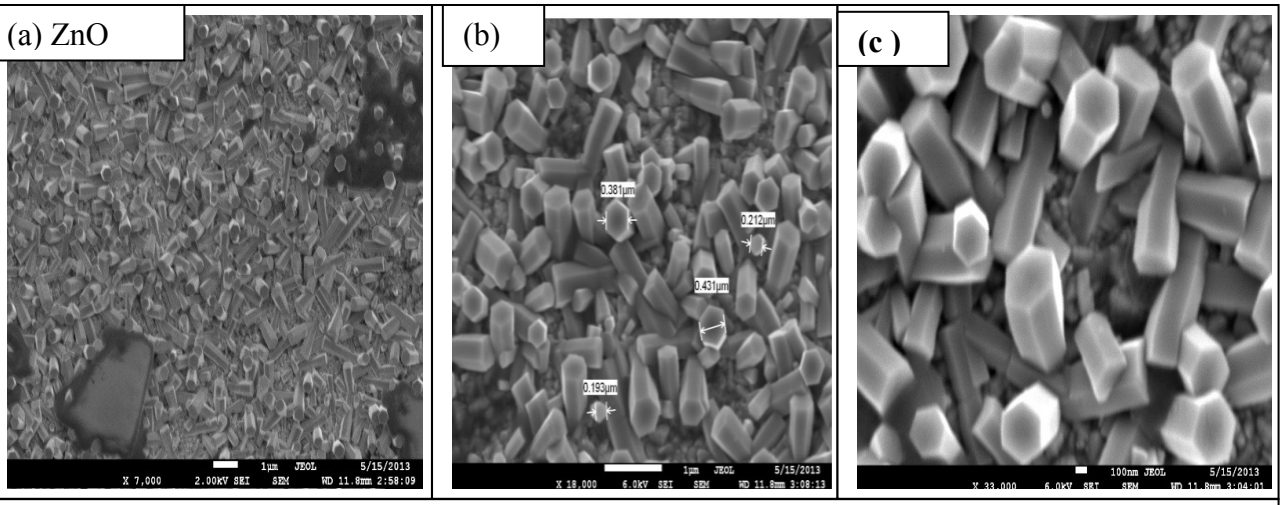


Figure III-26 (a,b,c) : Micrographies relatives à un film d'oxyde de zinc sur FTO préparé par voltampérométrie cyclique avec 100 cycles et Vb= 50mV/s à différents agrandissements : a)7000X ;,b) 18000 X ; c) 33000 X

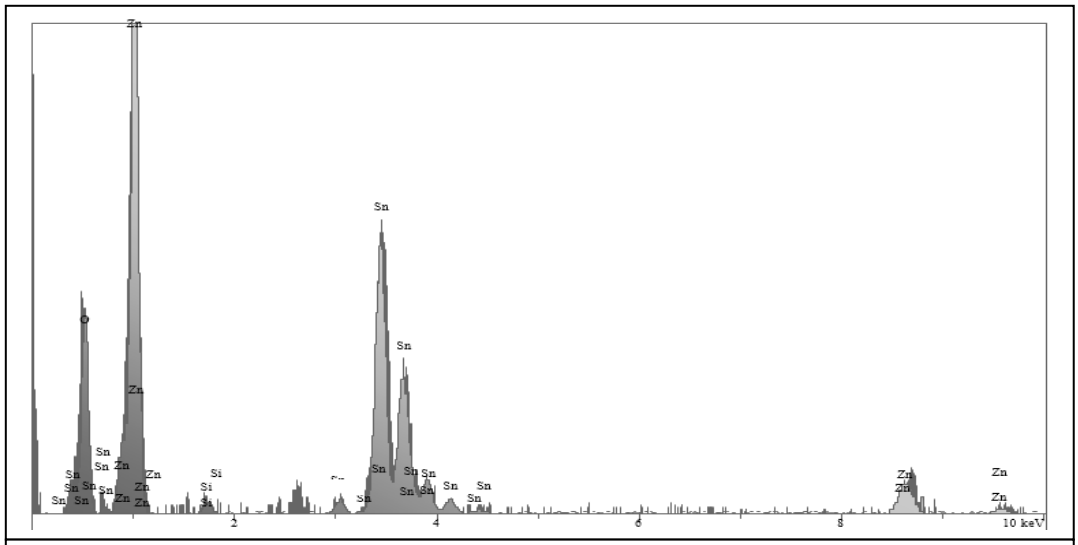


Figure III-27 : Analyse par EDX des micrographies de la figure (III.17).

III.2.2.4 Caractérisation morphologique des dépôts de ZnO avec insertion de TiO_2

Nous présentons seulement les micrographies relatives à l'insertion de TiO_2 avec les deux concentrations extrêmes utilisées : la plus petite 0,25g/l et la plus élevée 2g/l. Sur ***la figure III-28*** qui regroupe les micrographies relatives aux dépôts avec la concentration de 0,25g/l on peut voir avec le faible grossissement l'amas des particules de TiO_2 sur les cristallites de ZnO. Les différences entre les deux types de particules sont mieux visualisées avec un plus fort agrandissement (20000X). En effet on peut constater que ces cristallites se présentent en forme de regroupement de petits agrégats insérés directement sur les nanobâtonnets de ZnO. Avec un grossissement plus important (33000X) ces agrégats

affichent une forme de nanosphères dont les dimensions sont très petites devant celles des nanobâtonnets de ZnO tel qu'on peut le voir sur les micrographies ***c*** et ***d***.

La ***figure III-29 (a,b,c)*** rend compte de l'aspect morphologique des couches réalisées avec la plus grande concentration de l'élément d'insertion TiO_2 (2g/l) . Elle se manifeste par une germination sous forme dendritique propre au TiO_2 comme s'est visualisé sur la ***figure III-29 a***. Avec un grossissement plus important on peut constater que le surplus d'insertion de TiO_2 a affecté la croissance et la taille des particules de ZnO qui sont devenues plus compactes et plus petites. La micrographie ***(c)*** montre bien l'insertion de ces particules sphériques de TiO_2 entre et à l'intérieur des pores et des vides des nanobatonnets de ZnO.

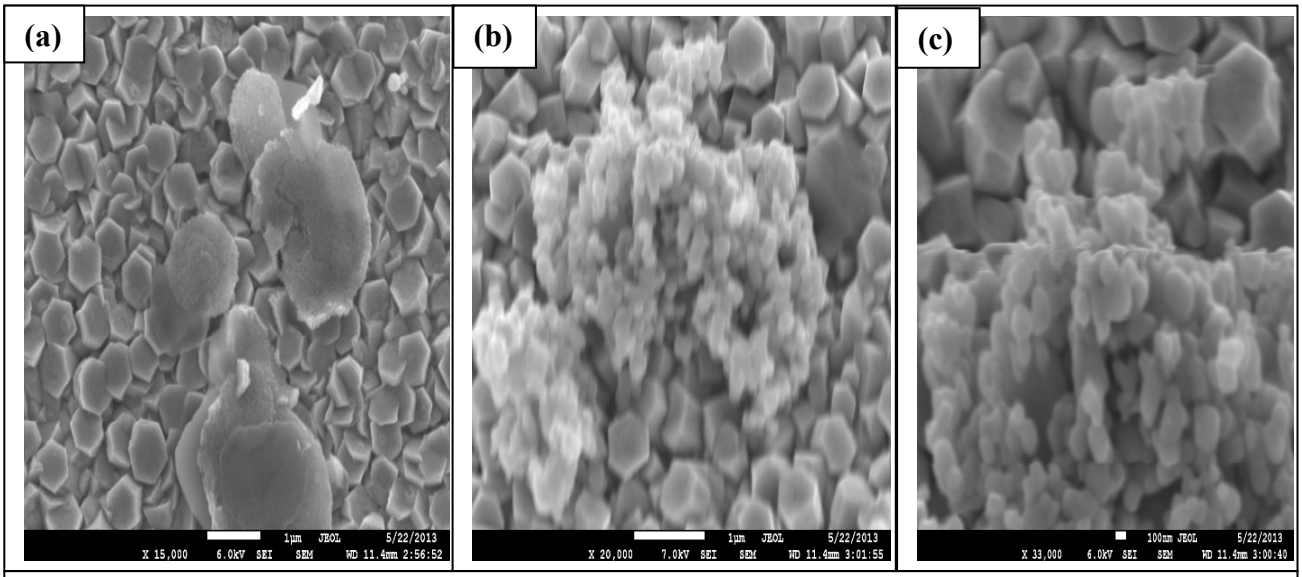


Figure III-28 (a,b,c) : Micrographies d'un film TiO_2/ZnO sur FTO préparé par voltampérométrie cyclique de vitesse 50mV/s avec une concentration de 0.25 g/l à différents grossissements : a) à 15000 X ; b) à 20000 X ; c) à 33000 X

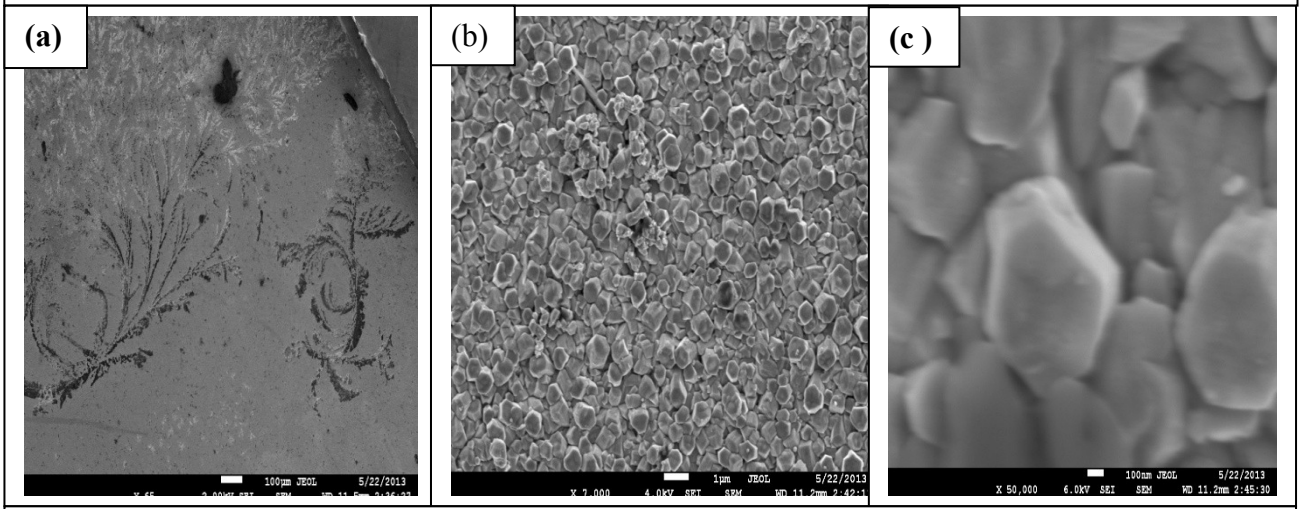


Figure III-29 (a,b,c) : Micrographies d'un film TiO_2/ZnO sur FTO préparé par voltampérométrie cyclique de vitesse 50mV/s avec une concentration de 2g/l à différents grossissements: a) à 65 ; b) à 7000 ; c) à 50000 .

III.2.3.1 Caractérisation photoélectrochimique des dépôts de ZnO purs

Puisque nos électrodes préparées sont des semi-conducteurs prédestinés pour les cellules photovoltaïques, il est impératif et fortement utile d'étudier leurs comportements électrochimiques sous illumination. Dans ce qui suit nous procédons comparativement avec les deux techniques, la voltampérométrie et la chronoampérométrie pour l'obtention des réponses photoélectrochimiques à l'obscurité et sous illumination de nos films (***figure III-30(a,b)***).

Les photocourants potentiostatiques sont illustrés dans la ***figure III-30(a)***. On y retrouve à la fois les réponses relatives au comportement de nos couches à l'obscurité et sous illumination UV à l'aide d'une lampe UV dont la longueur d'onde est de 365nm. Les réponses relatives à un tel comportement présentent des intensités de photocourants très importantes en plus du phénomène ondulatoire assez marqué qui peut s'expliquer par la nature des nanostructures obtenues et le déplacement des électrons à travers ce genre de structure.

Notons que le choix du potentiel appliqué a été effectué à la base de la connaissance des potentiel de déplétion (appauvrissement interfacial en électrons) de nos dépôts évalués dans une étude antérieure par F.Rahal [109].Avant d'effectuer ces tests nous avons situé les deux oxydes dans ces zones de déplétion pour nous assurer de la nature du photocourant et de l'éventuelle photo activité de ces derniers.

A l'obscurité le photocourant décroît assez rapidement d'une manière symétrique jusqu' au rétablissement de l'équilibre de l'électrode. Les résultats précédents coïncident bien avec ceux de H. Chettah et col. [77].

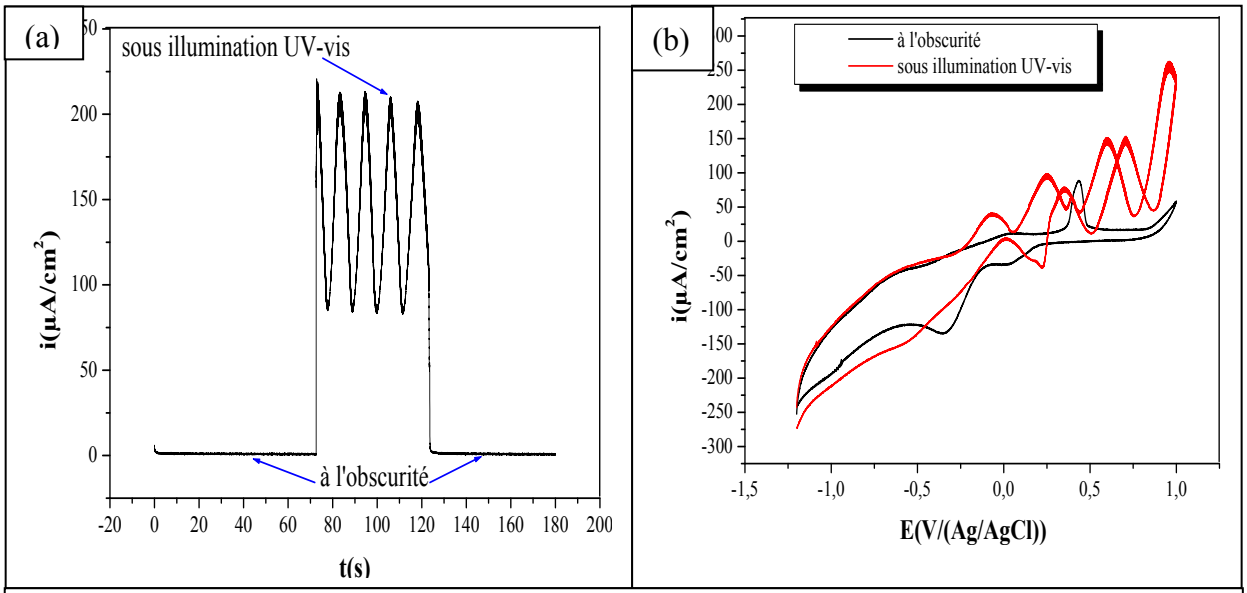


Figure III-30 (a,b) : Comportement photoélectrochimique du film d'oxyde de zinc sur FTO dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M obtenus par chronoampérométrie et par voltampérométrie cyclique à vitesse 50mV/s.

L'influence de l'insertion des particules de TiO_2 est assez visible sur la photo électroactivité de nos dépôts, en effet, on a pu constater que sous excitation lumineuse nos films démontrent leur capacité à générer des photocourants plus importants par rapport aux films purs notamment avec la concentration la plus élevée comme on peut le voir sur la ***figure III-31 (a,b,c,d)***. L'effet est très net aussi bien pour les photocourants obtenus par voie potentiostatique que ceux obtenus par voltamperométrie pour la concentration massique de 2g/l en ***figure III-31a***. Ces photocourants atteignent l'ordre de 600 µA/cm² avec les deux techniques, cette valeur n'a jamais été observée avec les dépôts dopés avec de l'aluminium. Par ailleurs on peut voir sur la courbe (a) de la même figure que ces photocourants sont deux fois plus importants que les valeurs des photocourants générées par les films purs. Sur la courbe ***III.31c*** globale on constate que les intensités des photocourants générés selon la voie potentiostatique augmentent proportionnellement avec l'accroissement de la concentration des particules insérées.

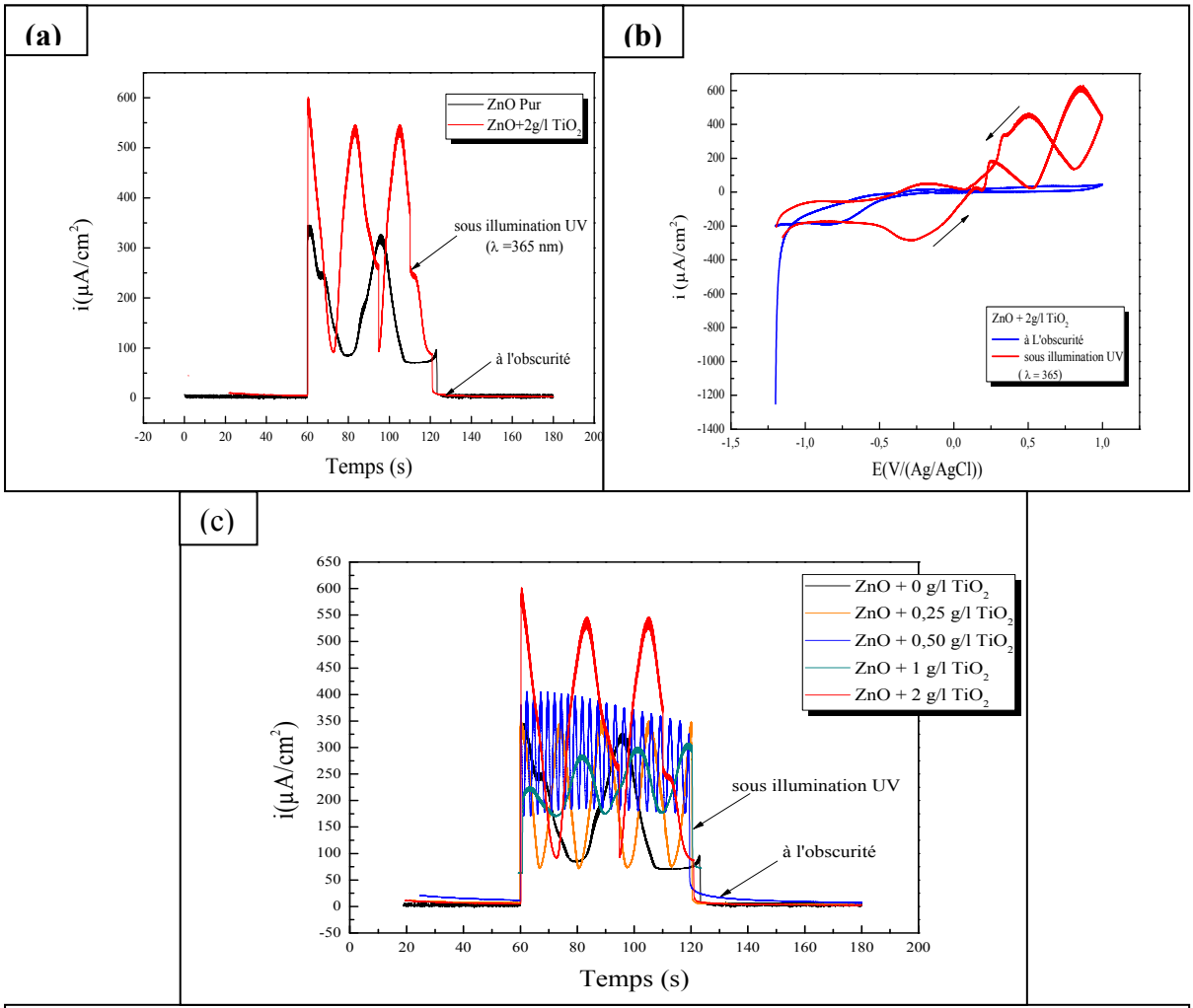


Figure III-31 (a,b) : Influence de l'insertion sur les photocourants des dépôts de ZnO :a) photocourant potentiostatique de ZnO avec TiO_2=2g/l ; b) photocourant voltampérométrique ,c)courbe globale.

de longueur d'onde supérieure à son gap ceci donne lieu à la création de paires électron- trou à l'endroit où il y a lieu l'absorption du rayonnement .Cette région superficielle n'est plus en équilibre thermodynamique avec la matrice intérieure de l'oxyde. En conséquence la vitesse de création des paires électron-trou est directement liée à l'intensité lumineuse ainsi que les vitesses de diffusion vers l'intérieur de la matrice et la recombinaison de ces espèces conduit à un état stationnaire qui est rompu lors du court circuit. Et nous constatons que le rétablissement de cet équilibre est accompagné d'un photocourant assez important dans nos dépôts. Nous pensons que cette augmentation est due à la structure composite de deux semi-conducteurs (sensible à la lumière UV), moins poreuse et plus compacte de la couche qui facilite ainsi la mobilité des électrons et augmente la conductivité électrique. Notons que ce photocourant est anodique ce qui nous confirme que nos films sont des semiconducteurs de type n avec ou sans insertion.

On peut expliquer l'évolution du photocourant par la combinaison d'une conductivité électronique meilleure dans le ZnO associée à l'existence d'une grande surface d'absorption dans le TiO_2 qui est sous forme d'une poudre nanométrique s'insérant entre les nanorods de ZnO ce qui implique que le photocourant généré de ces films est égale à la somme des photocourants généré par le ZnO et celui généré par le TiO_2.

Ces résultats préliminaires sont très prometteurs quand à l'usage de ces oxydes dans le domaine du photovoltaïque en général et particulièrement comme photoanodes dans les cellules solaires sensibilisées par les colorants.

III.2.4 Caractérisation optique des films de ZnO sans et avec insertion de TiO_2

La connaissance des propriétés optiques de nos dépôts s'avère être utile pour la détermination finale du rôle et de la fonction de nos couches utilisées en tant qu'anodes dans les CSSC. En effet, il est important de connaitre leur capacité d'absorption de la lumière UV-Vis et donc la quantification de leur transmission optique et de voir l'effet de l'insertion de la poudre nanométrique de TiO_2 sur ces propriétés comme nous l'avons vu avec les photocourants. En plus nous savons que la nanostructuration de nos dépôts va certainement conduire à la modification de leurs paramètres optiques.

III.2.4.1 Caractérisation optique des films de ZnO purs : effet de la vitesse de balayage :

La détermination de la largeur de la bande interdite E_g (gap optique) et celle de la transmission des films sont les deux propriétés fondamentales qui nous intéressent. La ***figure III-32(a,b)*** montre la variation de la transmittance et de l'absorbance dans le domaine UV-Visible ($300nm \leq \lambda \leq 800nm$) en fonction de la longueur d'onde pour les films de ZnO électrodéposés sur FTO par voltamperométrie cyclique à différentes vitesses de balayage.

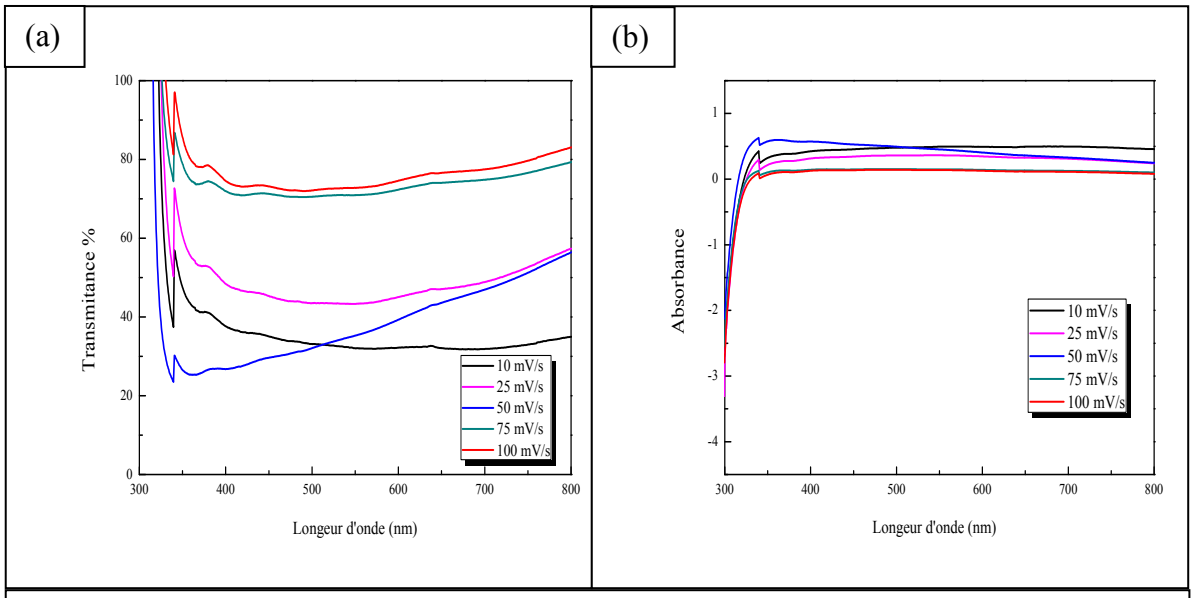


Figure III-32 (a,b): Effet de la vitesse de balayage sur les réponses optiques des couches de ZnO pur. a) Courbes de transmitances, b) Courbes d'absorbances.

On peut observer une forte absorbance pour les films notamment dans l'intervalle compris entre $300<\lambda<400nm$ due à l'excitation et la migration des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. L'oxyde de zinc est connu comme étant un excellent absorbant des rayons UV. On constate au-delà de 400nm une stabilité dans la valeur de l'absorbance et ceci pour toutes les vitesses utilisées avec toutefois des valeurs plus fortes pour les faibles vitesses de balayage 10 et 25 mV/s. Concernant les transmitances, l'effet de la vitesse est plus prononcé comme on peut le constater sur la ***figure III-32 (a)*** les valeurs des transmitances varient de 40% jusqu'à des valeurs maximales de 80%, elles sont plus importantes pour les dépôts obtenus avec les grandes vitesses de balayage 75 et 100 et plus faibles 40%pour les dépôts obtenus avec les faibles vitesses de balayage comme 10 mV/s. L'absorbance et la transmittance étant directement inverses ceci est bien justifié par les courbes en ***III-32 b***. Notons que la vitesse de balayage de 50 mV/s présente des écarts de

comportement par rapport à 100 et 75 avec de faibles valeurs de transmitance alors que tous les dépôts avec insertion ont été réalisés avec cette vitesse ce qui justifie les valeurs obtenues avec la présence de l'insertion

III.2.4.2 Caractérisation optique des couches minces de ZnO avec insertion : effet de la concentration :

L'insertion de TiO_2 lors de la croissance des films de ZnO se traduit également sur les propriétés optiques en particulier les transmitances des dépôts. Ceci est bien illustré sur la ***figure III-33*** où sont regroupés les spectres de transmittances s'étalant sur une gamme de 300 à 800 nm et correspondants à des films de ZnO pur et ceux de ZnO avec insertion de TiO_2 à différentes concentrations.

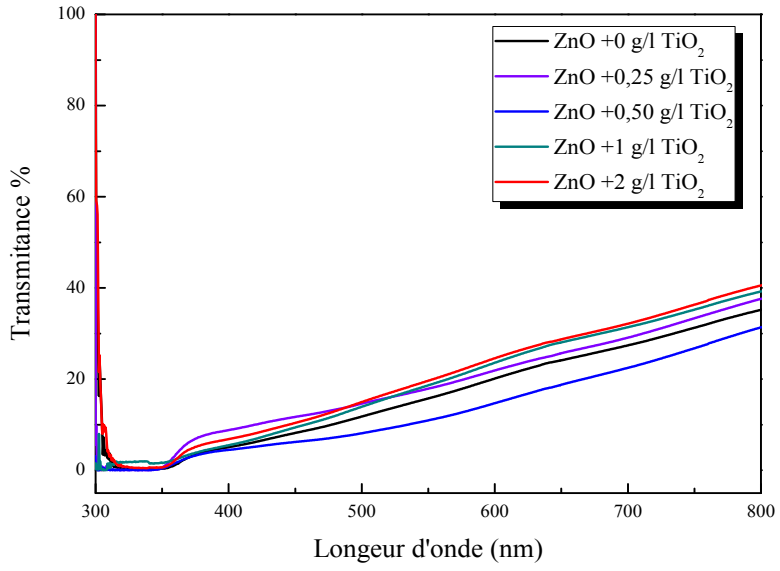


Figure III-33 : Influence de la concentration de TiO_2 inséré sur la transmittance des films de ZnO obtenus par voltampérométrie cyclique à 50 mV /s.

Nous tenons à préciser que ces résultats correspondent aux essais effectués avec la vitesse de balayage de 50mV/s que nous avons choisi pour l'élaboration des dépôts. Dans le domaine de l'UV on remarque une région de forte absorption, cette région correspond à l'absorption fondamentale (λ<400nm) due aux transitions électroniques interbandes. Dans la région de transparence située entre 400 et 800 nm de faibles valeurs de transmissions variant entre 20 % et 45% sont observées. Par conséquent notre intérêt se porte uniquement à l'effet de la concentration de l'élément inséré sans trop considérer la valeur de la transmittance elle-même. On peut donc voir sur la ***figure III-33***

que les couches minces de ZnO ayant subies l'insertion à différentes concentrations présentent des valeurs de transmitances meilleures que celle des films de ZnO purs. Ces valeurs semblent être proportionnelles à l'augmentation de la concentration des particules de TiO_2 d'une manière générale.

III.2.4.3 Détermination du gap optique :

L'exploitation des courbes de transmittances nous permet d'estimer les valeurs de gap de nos dépôts déterminées toujours selon le modèle graphique proposé par Tauc qui relie la valeur Eg au coefficient d'absorption (α) comme précédemment, les courbes correspondantes sont affichées sur la ***figure III-34*** et les valeurs extrapolées sont regroupées dans le tableau III-14 et représentées graphiquement dans la ***figure III-34***.

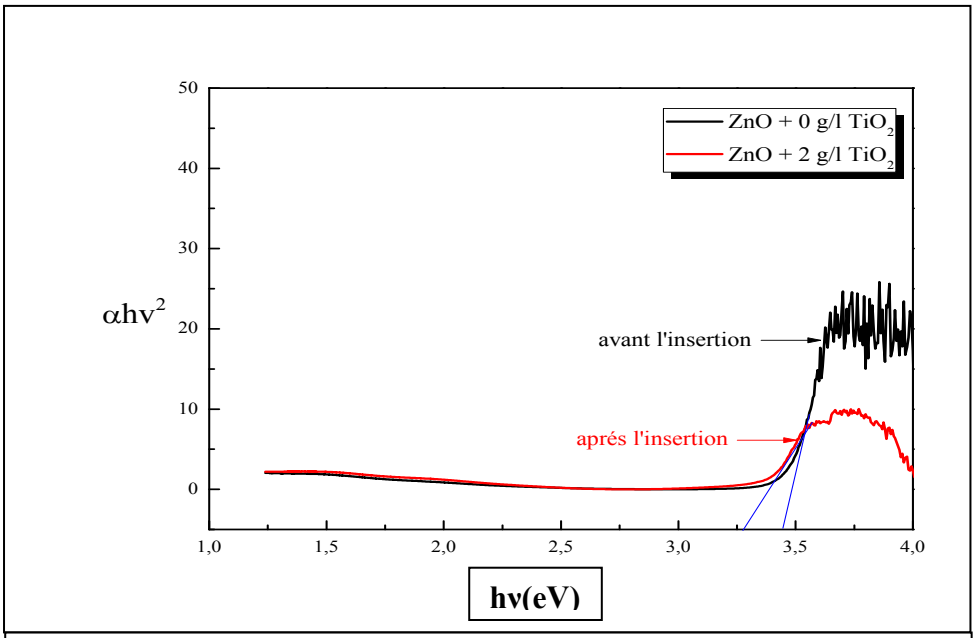


Figure III-34 : Estimation du gap de films de ZnO selon la méthode de Tauc.

Tableau III-14 Variation du gap en fonction de la concentration massique du TiO_2.

Echantillon	Gap optique (eV)
ZnO + 0 g/l TiO_2	3,45
ZnO + 0.25 g/l TiO_2	3,42
ZnO + 0.5 g/l TiO_2	3,40
ZnO + 1 g/l TiO_2	3,39
ZnO + 2 g/l TiO_2	3,25

De ce tableau et de la ***figure III-34*** il ressort que l'insertion conduit à la réduction progressive du gap et ceci avec l'augmentation de la concentration des nanoparticules de TiO_2. En effet, cette diminution du gap dans l'intervalle 0 g/l – 2 g/l de TiO_2 inséré est causée par l'augmentation de la concentration des électrons libres.

On peut donc voir à priori que l'insertion de TiO_2 affecte positivement les dépôts en conduisant à une performance dans les valeurs des transmittances et à des gap plus faibles facilitant ainsi le transfert électronique à l'intérieur de la matrice des films et même à l'interface semiconducteur/électrolyte. De telles propriétés rendent favorable l'usage de ces dépôts comme TCO et surtout leur permettent de concourir avec le TiO_2 dans la fabrication des photoanodes utilisés dans les CSSC. On peut constater que ces résultats viennent renforcer ceux des photocourants.

III.2.5 Résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique :

Nous complétons l'investigation des propriétés de nos dépôts avec et sans insertion de TiO_2 avec l'analyse par spectroscopie d'impédance tout comme il a été fait pour le dopage d'Al^{3+} afin d'en tirer certains paramètres électriques qui ajouterons un plus aux caractéristiques physiques et optiques précédentes. D'un autre côté, nous l'avons réalisé sous obscurité et sous illumination dans le but de vérifier la photo-électro activité de nos semi-conducteurs qui a été mise en évidence dans l'étude photoélectrochimique.

III.2.5.1 Résultats de l'impédancemétrie relative à ZnO sous obscurité :

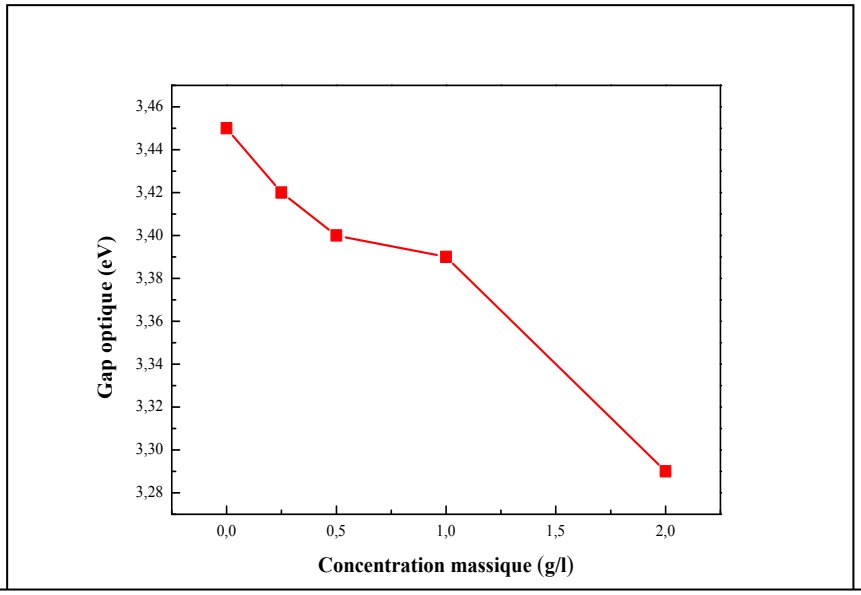


Figure III-35 : Variation du gap optique en fonction de la concentration des particules de TiO_2 insérées dans les films de ZnO.

Cette étude a été menée avec le même dispositif électrochimique à trois électrodes dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M, sous obscurité totale. La ***figure III-35*** montre les spectres d'impédances des dépôts de ZnO sans et avec insertion de TiO_2 sous forme de diagrammes de Nyquist tracés au potentiel de déplétion (appauvrissement électronique) de l'électrode d'oxyde de zinc et dans le domaine de fréquence entre 100 KHz et 10 mHz avec une amplitude de 10mV.

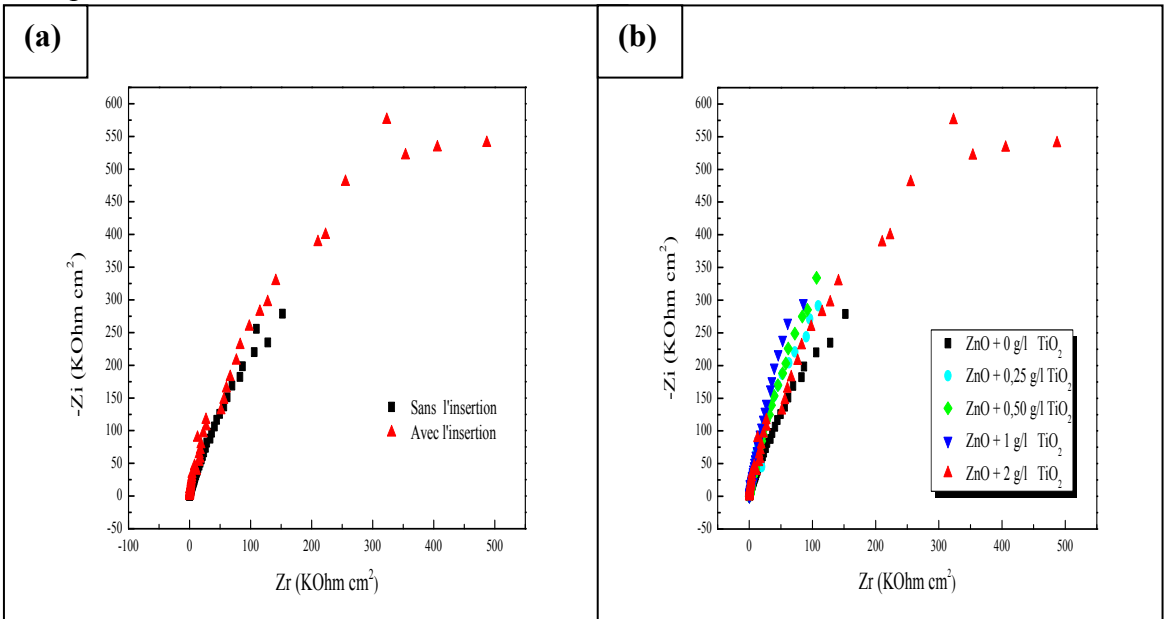


Figure III-36 : Diagrammes d'impédancesrelatifs aux dépôts de ZnO réalisés dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.5M à l'obscurité sous des fréquences entre 100KHz et 10mHz.

a)Spectres sans et avec insertion 2g/l. b) Spectres à différentes concentrations de TiO_2.

Ces diagrammes affichent un arc de cercle traduisant le transfert de charge purement électronique. Leur exploitation nous permet d'estimer les paramètres électriques de nos dépôts, à savoir : la valeur de la résistance de l'électrolyte R_e obtenue à hautes fréquences par l'extrapolation de l'arc du cercle jusqu'à l'axe des réels, la valeur de la résistance de transfert de charge R_{tc} extrapolée aux faibles fréquences et la capacité de la double couche C_d qui est déduite à partir des valeurs de f_c et de R_{tc}. Ces paramètres électrochimiques essentiels sont rassemblés dans le tableau III-15.

Tableau III-15 : Paramètres électrochimiques des différents films d'oxydes sous obscurité.

Echantillon	**R_e ($\Omega.cm^2$)**	**R_{tc} ($M\ \Omega.cm^2$)**	**C_d ($\mu F/cm^2$)**
ZnO + 0 g/l TiO_2	473,70	1,17	4,29
ZnO + 0,25 g/l TiO_2	202,17	1,13	1,73
ZnO + 0,50 g/l TiO_2	181,40	2,78	1,80
ZnO + 1g/l TiO_2	383,80	2,99	0,37

A partir de ces résultats on peut remarquer la différence importante entre les valeurs de transfert de charge du matériau et celle de l'électrolyte : l'une est exprimée en $Ohm.cm^2$ et l'autre en $MOhm.cm^2$ dénotant ainsi la grande conductivité de l'électrolyte par rapport à notre matériau qui est un semiconducteur. En plus une décroissance dans les valeurs de la résistance de l'électrolyte et la capacité de la double couche avec l'augmentation de la concentration des particules de TiO_2 insérées est observée ce qui montre que l'insertion des nanoparticules de TiO_2 participe à l'accroissement de la conductivité de l'électrolyte beaucoup plus dans ce cas. Par ailleurs l'effet de la concentration ne se manifeste qu'au-delà de la valeur de 0,5g/l.

III.2.5.2 Résultats de l'impédance électrochimique sous illumination :

D'une manière analogue et en utilisant les mêmes conditions opératoires nous avons enregistré les diagrammes d'impédances des dépôts d'oxydes sous illumination à l'aide d'une lampe UV de longueur d'onde 365nm. Les diagrammes de Nyquist correspondants obtenus avec les dépôts purs sans et avec insertion de TiO_2 tracés toujours au potentiel de déplétion de l'oxyde sont montrés sur la ***figure III-37 (a,b)***. La différence observée pour les dépôts sans insertion et avec insertion à la concentration maximale de TiO_2 sont affichés en Figure III-

36.b alors que l'évolution des différentes réponses avec l'accroissement de la concentration sont sur la ***figure III-37.a***

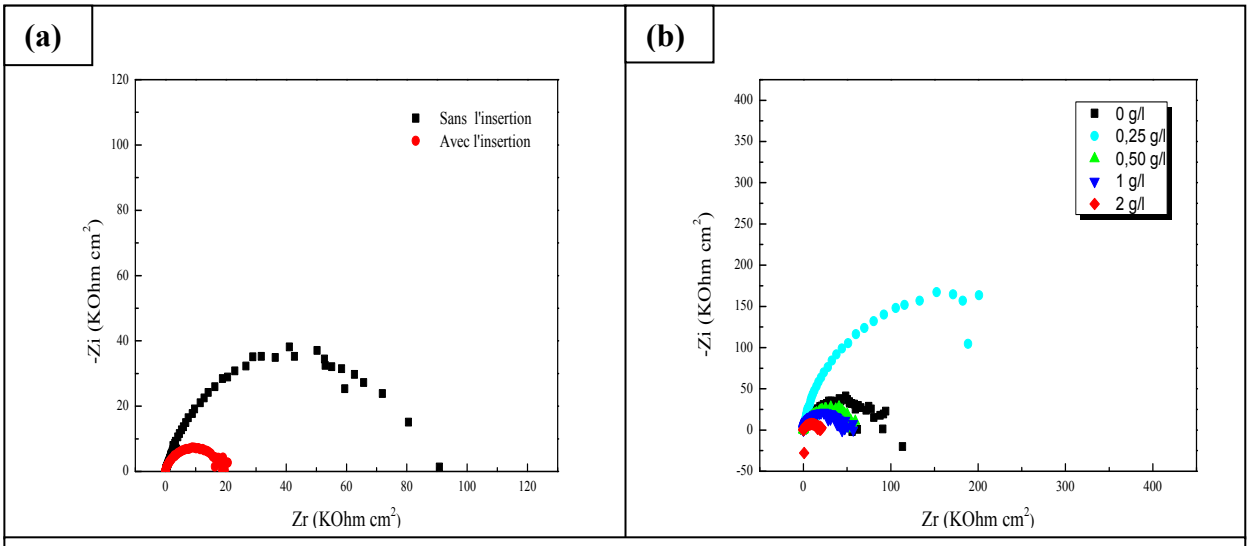


Figure III-37 (a,b) : Diagrammes d'impédances relatifs aux dépôts de ZnO en présence de TiO_2 tracés en milieu $K_2SO_4$0,5M sous illumination UV (λ =365 nm).

a)Spectres sans et avec insertion 2g/l. b) Spectres à différentes concentrations deTiO_2.

Ces diagrammes se caractérisent par des boucles (demi-cercles) plus marquées comparativement à celles obtenues à l'obscurité montrant qu'on a toujours affaire à un processus à l'électrode régi par un transfert de charge purement électronique. En présence des ajouts de TiO_2 insérés ces boucles deviennent plus importantes ce qui se traduit sur les valeurs des résistances de transfert de charge et des capacités différentielles des électrodes. Les valeurs des paramètres électrochimiques extrapolées à partir de ces courbes sont aussi regroupées dans le tableau III-16.

Table III-16 : Valeurs des paramètres électrochimiques des différents films d'oxydes sous illumination UV.

Echantillon	**R_e (Ω.cm²)**	**R_{tc} (K Ω.cm²)**	**C_d (µF/cm²)**
ZnO + 0 g/l TiO_2	147,00	55,20	14,33
ZnO + 0,25 g/l TiO_2	130,90	61,91	8,14
ZnO + 0,50 g/l TiO_2	99,21	63,43	7,93
ZnO + 01 g/l TiO_2	34,00	45,34	4,42
ZnO + 2 g/l TiO_2	3,67	18,69	8,51

On remarque que les valeurs des résistances d'électrolytes diminuent systématiquement et proportionnellement avec l'augmentation de la concentration des nanoparticules de TiO_2 qui ont aussi probablement été excités par la lumière augmentant beaucoup la conductivité de l'électrolyte aussi bien que celle des oxydes lors de leur croissance. Les capacités différentielles des électrodes diminuent elles aussi en fonction de l'augmentation de l'élément inséré.

Nous constatons également que les valeurs de résistances de transfert de charge ont été sérieusement altérées surtout avec les concentrations élevées de 1 et 2g/l. En traduisant ces valeurs en conductivités électriques on constate qu'elles ont augmenté d'un facteur de 100 sous illumination; ce qui encore une fois démontre la performance des propriétés des dépôts avec insertion en présence d'excitation lumineuse.

Et si l'on considère l'évolution de la valeur de la résistance de transfert de charge avec la concentration représenté sur la ***figure III-37*** on constate un passage par une valeur maximale pour la concentration moyenne.

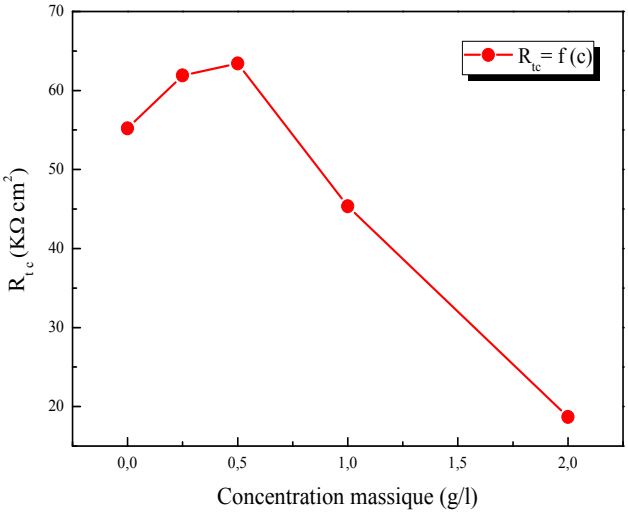


Figure III-38: Variation de la résistance de transfert de charge en fonction de la concentration de TiO_2 inséré, sous illumination UV (λ =365 nm).

III.2.6 Détermination du potentiel des bandes plates :

Le potentiel des bandes plates est une caractéristique très importante de la jonction (SC/E ou SC1/SC2), il dépend en fait de la nature de l'électrolyte et de celle du semiconducteur. Sa détermination est parfois cruciale pour le bon fonctionnement des cellules solaires. Il sépare le domaine du régime de déplétion de celui du régime d'accumulation

comme il permet la compréhension des cinétiques de transfert de charge et des mécanismes se produisant à l'interface semiconducteur/ électrolyte.

La valeur de potentiel des bandes plates est généralement estimée à partir de la représentation de Mott-Schottky donnant la variation de l'inverse carré de la capacité de la charge d'espace en fonction de potentiel selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 N_d S^2}(V - V_{BP})$$

C ; ξ; ξ_0 ;N_d ;S ;V_{BP} sont respectivement: la capacitance ; constante diélectrique du semi-conducteur; permittivité de vide; densité de donneur; surface de l'électrode et potentiel des bandes plates. Ces valeurs sont obtenues à partir de l'étude par SIE.

En effet la détermination de la valeur du potentiel des bandes plates se fait par l'extrapolation du graphe à $1/C^2 = 0$. La pente de la droite peut même permettre une estimation de la densité de donneurs N_d. La ***figure III-39(a,b)*** illustre les graphes de Mott-Schottky pour les films d'oxydes FTO/ZnO sans et avec insertion de TiO_2 à 2g/l dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M.

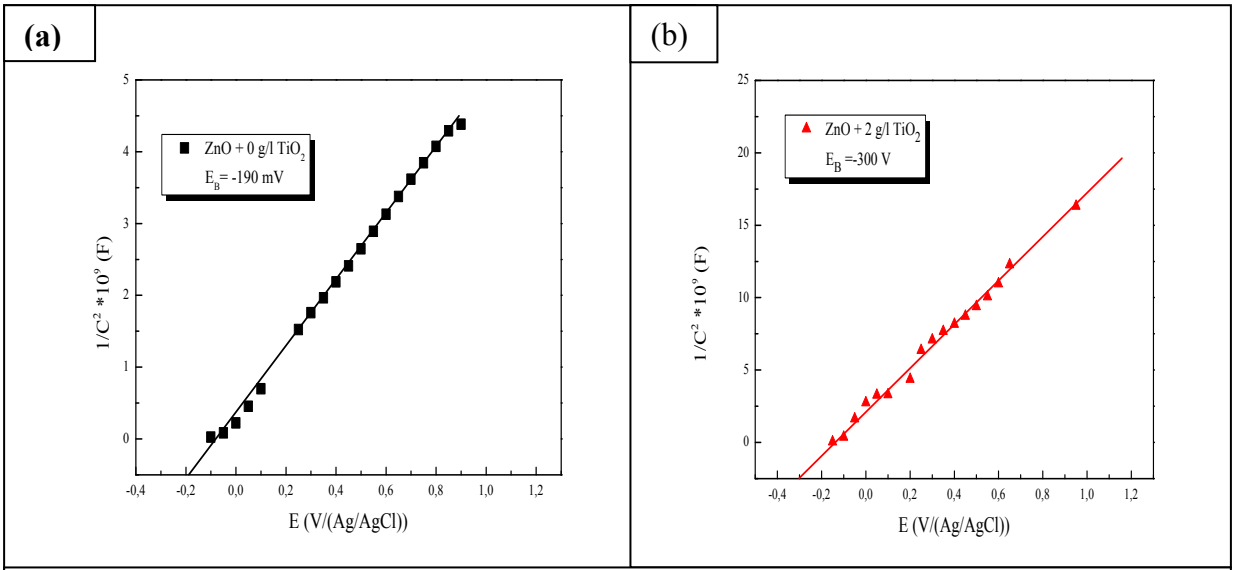


Figure III-39(a, b): Graphes de Mott-Schottky pour ZnO sur FTO dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.5M. a)ZnO pur,b) ZnO avec insertion de TiO_2 =2g/l.

de potentiel de bande plate obtenue pour les films d'oxyde de zinc est de -200mV/Ag/AgCl, et pour le film obtenu avec insertion à une concentration 2g/l de TiO_2 elle est de 300mV/Ag/AgCl, on constate que la valeur du potentiel des films obtenu avec insertion est plus négative que celle de ZnO pur.

Au terme de cette seconde partie de dopage, nous pouvons dire que l'insertion des nanoparticules de TiO_2 a conduit à une évolution importante des diverses propriétés de ZnO. En effet sur le plan structurel et morphologique, elle a favorisé une meilleure compacité des films et un affinement de structure, alors que sur le plan optique on a constaté une diminution du gap et une amélioration de la transmittance avec l'accroissement de la concentration en plus d'un très bon comportement photoélectrochimique.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Par ce travail nous nous étions fixés un certain nombre d'objectifs. Le premier consiste en l'optimisation des conditions d'élaboration des couches transparentes et conductrices de ZnO et AZO (Al :ZnO) et la maitrise de leur préparation par réduction électrochimique. Le second objectif concerne la caractérisation comparative physique, optique et photoélectrochimique de ces dernières. Un autre objectif consiste en l'étude de l'influence de l'agitation sur les propriétés de ces couches. L'investigation de l'insertion de nanoparticules de TiO_2 lors de la croissance des dépôts de ZnO et l'étude des modifications de leurs diverses propriétés physiques, optiques, électriques induites par l'effet de cette insertion est un autre but réalisé tout le long de cette thèse. Ces dépôts étant destinés pour un usage ultérieur dans les CSSC (cellules solaires sensibilisées par des colorants).

Nous avons donc réalisé des dépôts de ZnO et AZO sur substrat verre conducteur par la voltampérométrie cyclique récurrente qui est une technique plutôt analytique que préparatoire. Les couches ainsi obtenues sont stables, adhérentes et homogènes évoluant morphologiquement en fonction des paramètres du dépôt. La cinétique d'électrodéposition a été discuté et il a été établit que la croissance de ces dernières s'effectue selon un mécanisme de type E-C (Electrochimique chimique).

La caractérisation structurale par DRX de ces dépôts a confirmé l'obtention de la phase Wurtzite avec une structure hexagonale orientée préférentiellement selon le plan (002). L'étude morphologique par MEB a montré qu'ils présentent des nanostructures sous formes de nanobatonnêts plus ou moins alignés et qui se chevauchent entre une croissance perpendiculaire à la surface et une autre s'effectuant horizontalement.

Les mesures de densités optiques réalisées par UV-Visible ont permis d'estimer leurs transmitances. Et il a été montré que les films obtenus avec la vitesse de balayage 100 mV/s affichent une meilleure transparence comparativement aux autres et les taux de transmissions s'élèvent jusqu'à 80%.

Ces films ont montré leur capacité à générer d'importants photocourants sous excitation lumineuse par une lampe UV à une longueur d'onde de 365 nm.

Le dopage par les ions Aluminium s'est révélé être très influent sur la morphologie des couches obtenues et par conséquent sur leur propriétés structurales, optiques et électriques.

En somme, il a été constaté que les films dopés à l'aluminium (Al^{3+}) affichent une meilleure transparence que celle des films non dopés et que les taux de transmissions vont de 35 % jusqu'à 75%. La concentration optimale donnant le meilleur taux de transmission optique qui est 75% est le 8% en ion dopant pour les films obtenus sous agitation.

L'évolution du Gap optique de ces oxydes avec la concentration du dopant s'effectue dans le sens de la diminution avec l'accroissement de la concentration des porteurs libres.

La microscopie électronique à balayage (MEB) montre un affinement de structure des cristallites avec l'augmentation de la concentration de l'élément dopant (Al^{+3}). Avec l'agitation effectuée lors du dépôt les nanostructures obtenues présentent une structure hexagonale creuse convertissant les nanobâtonnets en nanotubes et ceci à partir de 6% d'ions (Al^{+3}) avec des tailles proches à la concentration de 8%. Les couches minces de ZnO et AZO ayant subie la convection mécanique (agitation) sont plus compactes que celles obtenues sans agitation.

L'analyse par AFM (spectroscopie à force atomique) des films d'oxydes dopés montre un arrangement morphologique spécifique et une croissance des grains selon un axe longitudinale. Les valeurs de rugosités de surface moyennes évoluent dans le sens de la décroissance avec l'augmentation de la concentration du dopant, ce qui confirme bien les valeurs élevées des transmittances optiques observées.

La caractérisation par SIE (spectroscopie d'impédance électrochimique) a permis de mettre en évidence le caractère plus conducteur des dépôts à la fois dopés et non dopés. Notons que le photocourant généré correspondant à la couche dopé 8% dépasse les 300 $\mu A/cm^2$.

Ces caractéristiques montrent que les oxydes dopés obtenus sous agitation présentent de meilleures performances que les films non dopés et en font de bons candidats pour un usage ultérieur comme TCO dans les cellules solaires sensibilisées par les colorants.

L'insertion de nanoparticules de TiO_2 a affecté positivement nos dépôts en améliorant les différentes propriétés des couches obtenues particulièrement l'insertion de 2 g/l qui a conduit à d'importants photocourants et une meilleure transmittance comparativement aux autres concentrations. Une diminution dans les valeurs de Gap optique a été également induite par l'effet de l'insertion.

Les valeurs de résistances de transfert de charges estimées par l'exploitation des diagrammes d'impédance électrochimique nous renseignent sur la bonne conductivité des films. Ce qui confirme que l'effet de l'insertion s'est répercuté positivement sur les paramètres électriques aussi bien que les paramètres optiques.

La microscopie à balayage électronique a montré que l'insertion de TiO_2 a conduit la également à un affinement de taille des nanorods de ZnO et une plus grande compacité du fait du remplissage des vides par les cristallites de TiO_2 se présentant sous formes d'orbicules sphériques très petites devant les nanobatonnêts (nanorods)de ZnO.

Globalement on a pu constater que les films obtenus en présence d'insertion de TiO_2 présentent d'excellentes propriétés électriques et optiques avec d'intéressantes caractéristiques morphologiques et structurelles.

L'ensemble de ces résultats témoigne du fait que nous avons pu réaliser des nanostructures de ZnO avec de bonnes et intéressantes propriétés qui en plus ont été améliorées avec le dopage par Al^{3+} et l'insertion de TiO_2 , ce qui s'avère prometteur quant à la possibilité d'éventuelles applications de ces dernières dans le domaine du photovoltaique particulièrement en tant que photoanodes dans les CSSC.

Une des perspectives pour la suite de ce travail réside dans le fait de pouvoir contrôler la taille de ces nanostructures par l'usage de concentrations bien définies en élément dopant tout en essayant de trouver un bon compromis entre les propriétés optiques et électriques pour assurer une bonne conductivité et une meilleure transparence.

Relation de Calcul du coefficient de texture

$$TC = \frac{\frac{I(hkl)}{I0(hkl)}}{N-1\Sigma\frac{I(hkl)}{I0(hkl)}}$$

L' effet de type Burstein-Moss :

L'effet Burstein-Moss est un effet très connu dans le milieu des semi-conducteurs, il a pour conséquence une forte augmentation de la concentration d'électrons dans la bande de conduction (Figure I). Il en résulte une augmentation de la valeur du BG observée pour ZnO. Cette augmentation de la valeur du BG est proportionnelle à la concentration en électrons dans la bande de conduction. Cette explication n'a pas été retenue dans notre cas, car nous pensons que l'effet Burstein-Moss implique l'augmentation du BG seulement, et non l'apparition d'un nouveau pic.

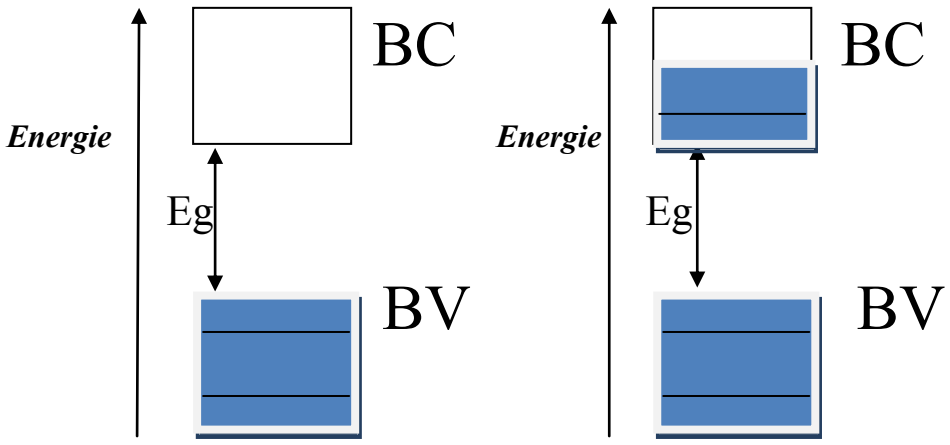


Figure I : Schéma illustrant l'effet Burstein-Moss dans un semi-conducteur.

Relation de calcul de l'indice de refraction :

$$n = \frac{3}{\sqrt{Eg/20}} - 20$$

n :l'indice de refraction

Eg :l'energie de gap

Références bibliographiques

1] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J.Cho, H. Morkoc¸ Materials and Devices, AIP,2005.

[2] K. Laurent, Thèse doctorat Université Paris-Est, juillet 2008.

[3] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig,

D. Schneider et H. Kalt. physica status solidi (b) 247.6, p. 1424 , (avr. 2010).

[4] C. Klingshirn. physica status solidi (b) 244.9, p. 3027 ,(sept. 2007).

[5] Nomura, K., Ohta, H., Takagi, A., Kamiya, T., Hirano, M., & Hosono, H. Nature, 432(7016), 488, (2004).

[6] Kim, H., Pique, A., Horwitz, J. S., Mattoussi, H., Murata, H., Kafafi, Z. H., & Chrisey, D. B. Applied physics letters, 74(23), 3444, (1999).

[7] Minami,T. New n-type transparent conducting oxides. Mrs Bulletin,25(08), 38. (2000).

[8] www.scopus.com. consulté le 10/08/2013.

[9] Brown, H.E. J. Phys. Chem. Solids, 15 , (1960).

[10] Chuang, R. W., Wu, R. X., Lai, L. W., & Lee, C. T. Applied physics letters, 91(23), 231113, (2007).

[11] Chen, Y., Bagnall, D., & Yao, T. Materials Science and Engineering: B, 75(2), 190, (2000).

[12] Ye, Z., Ma, D, He, J., Huang, J., Zhao, B., Luo, X., & Xu, Z. Journal of crystal growth, 256(1), 78, (2003).

[13] Park, S. M., Ikegami, T., & Ebihara, K. Japanese journal of applied physics, 44(11R), 8027, (2005).

[14] K. H. Hellwege and O. Madelung, Landolt-Börnstein New Serie, Group III, 17a (Springer, Berlin, 1982).

[15] Pauporté, T., Lincot, D., Viana, B., & Pellé, F. Applied Physics Letters, 89(23), 233112, (2006).

[16] Soumahoro, I., Schmerber, G., Douayar, A., Colis, S., Abd-Lefdil, M., Hassanain, N, Dinia, A. Journal of Applied Physics, 109(3), 033708, (2011).

[17] Douayar, A., Abd-Lefdil, M., Nouneh, K., Prieto, P., Diaz, R., Fedorchuk, A. O., & Kityk, I. V. Applied Physics B, 110(3), 419, (2013).

[18] (Baud, P.; Brusset, J. Joussot-Dubien; Lamure, J.; eds.). Volume 5," Journal of Chemical Education 39, N 12 655, (1962).

[19] Minami. T, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, Japanese Journal of. Applied Physics, 25 776,(1986).

[20] Erginsoy .C, Physical Review 79, p.1013, (1950).

[21] Conwell .E and V. F. Weisskopf, Physical Review 77, p.388,(1950).

[22] Wolfe M C.., N. Holonyak, and G. E. Stillman, , New Jersey 07632,(1989).

[23] Ellmer .K, Journal of Physics D: Applied Physics 34, p.3097,(2001).

[24] Chopra .K. L., S. Major, and D. K. Pandya, Thin Solid Films 102, p.1, (1983).

[25] Chen, S. J., Liu, Y. C., Jiang, H., Lu, Y. M., Zhang, J. Y., Shen, D. Z., & Fan, X. W. Journal of crystal growth, 285(1), 24, (2005).

[26] Ben Ayadi Z., L. El Mir, K. Djessas, S. Alaya , Thin Solid Films 517 , 6305-(2009).

[27]http://wwwens.uqac.ca/chimie/Chimie_physique/Chapitres/chap_6.htm consulrté le 14/04/2014.

[28]Monjoy Sreemany, Suchitra Sen,Materials Chemistary and Physics 83 169,(2004).

[29] Xue .S.W, X.T. Zu, W.G. Zheng, H.X. Deng, X. Xiang;, Physica B 381, 209,(2006).

[30] Chakrabarti, S., Das, D., Ganguli, D., & Chaudhuri, S. Thin Solid Films, 441(1), 228,(2003).

[31] Qing Hua Li, Deliang Zhu, Wenjun Liu, Yi Liu, Xiao Cui Ma ; Applied surface science 254,2922,(2008).

[32] Bond, Geoffrey C., et al. *Catalysis Reviews* 42.3 323(2000).

[33] Davidson. J. M, C. H. Lawrie, and K. Sohail. Ind. Eng. Chem. Res. 34, 2981(1995).

[33] Gordillo. G, and C. Calderon, Adv. Mat. Sci & Tech, 70, 223(1997).

[34] Rubin, T. R., Calvert, J. G., Rankin, G. T., & MacNevin, W.Journal of the American Chemical Society, 75(12), 2850,(1953).

[35] Markham .M.C, M.C.Hanan, S.W. Evans., J.Am.Chem.Soc, 76, 82(1954).

[36] Yoshiki .H, K.Hashimoto, A.Fujishima, J.Elctrochem.Soc., 142 , (1995).

[37] Yasua Iida, AIST Today, 3, (2003).

[38] Pacholski, C., Kornowski, A., & Weller, H. Angewandte Chemie International Edition, 41(7), 1188, (2002).

[39] Baoquan. Sun, and Henning Sirringhaus." *Journal of the American Chemical Society* 128.50 16231, (2006).

[40] Nishio, K., Isshiki, T., Kitano, M., & Shiojiri, M. Philosophical Magazine A, 76(4), 889, (1997).

[41] Nyffenegger, R. M., Craft, B., Shaaban, M., Gorer, S., Erley, G., & Penner, R. M. Chemistry of materials, 10(4), 1120, (1998).

[42] Mora-Seró, I., Fabregat-Santiago, F., Denier, B., Bisquert, J., Tena-Zaera, R., Elias, J., & Lévy-Clément, C. Applied physics letters, 89(20), 203117, (2006).

[43] Peulon, S., & Lincot, D. Advanced Materials, 8(2), 166, (1996).

[44] Zheng, M. J., Zhang, L. D., Li, G. H., & Shen, W. Z. Chemical Physics Letters, 363(1), 123, (2002).

[45] Canava, B., & Lincot, D. Journal of applied electrochemistry, 30(6), 711 (2000).

[46] Limmer, S. J., Kulp, E. A., & Switzer, J. A.Langmuir, 22(25), 10535, (2006).

[47] Vayssieres, L., Keis, K., Hagfeldt, A., & Lindquist, S. E. Chemistry of Materials, 13(12), 4395, (2001).

[48] Konan, K. F., Hartiti, B., AKA, B., Ridah, A., Dakhsi, K., Arba, Y., & Thevenin, P. Afrique Science, 6(1), 29-37, (2010).

[49] Douayar, A., Prieto, P., Schmerber, G., Nouneh, K., Diaz, R., Chaki, I, & Abd-Lefdil, M.. The European Physical Journal Applied Physics, 61(01), 10304, (2013).

[50]Amrani, B., et al. Solid state communications 137.7 ,395, (2006).

[51]Palimar, S., Bangera, K. V., & Shivakumar, G. K. Applied Nanoscience, 3(6), 549, (2013).

[52] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, CompteRendu Chimie, 9 717, (2006).

[53] Qin .Y, X.D. Wang and Z.L. Wang, Nature, 451 809,(2008).

[54] Wang X., J. Song, J. Liu, Z.L. Wang, Science, 316, 102,(2007).

[55] Klingshirn .C, A Europeen Journal of Chemical Physical And Physical Chemistry, 8 ,782,(2007).

[56] Wang, J. X., Sun, X. W., Yang, Y., Huang, H., Lee, Y. C., Tan, O. K., & Vayssieres, L. Nanotechnology, 17(19), 4995, (2006).

[57] Wang, X., Song, J., Liu, J., & Wang, Z. L. Science, 316(5821), 102, (2007).

[58] Ding .F, Z. Fu, and Q. Qin, Electrochemical and Solid-State Letters, 2 418 (1999).

[59] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., & Ferrand, D.Science, 287(5455), 1019, (2000).

[60] Jin, Z. C., Hamberg, I., & Granqvist, C. G. Journal of applied physics, 64(10), 5117, (1988).

[61] Kaidashev, E. M., Lorenz, M., Von Wenckstern, H., Rahm, A., Semmelhack, H. C., Han, K. H. & Grundmann, M..Applied Physics Letters, 82(22), 3901, (2003).

[62] Shannon, R. T. Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography, 32(5), 751, (1976).

[64] Shivakumar, G. K., Bangera, K. V., & Palimar, S. Applied Nanoscience, 3(6), 549, (2013).

[65] Kim, J., Kimura, T., & Yamaguchi, T.Journal of materials science, 24(1), 213, (1989).

[66] Palimar, S., Bangera, K. V., & Shivakumar, G. K. Semiconductors, 46(12), 1545, (2012).

[67] A. Tallec, Electrochimie organique: Synthèse et mécanismes, Edit. Masson, Paris (1985).

[68] Nicholson S,R. I. Shain, Anal. Chem. 36, 706, (1964)

[69] H. Matsuda, Y. Ayabe, Z. Electrochem. 59, (1955)

[70] J. Wang, Analytical electrochemistry, 3ème Edit, Edit. Wiley-VCH (2006).

[71] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, «Electrochemistry: Principles, methods and applications» Oxford University Press Inc, New York (1993).

[72] J. H. Moore, N. D. Spencer, «Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry» Publication d'institut de physique, Lyon (2001).

[73] T. L. Alford, L. C. Feldman, J. W. Mayer, «Fundamentals of Nanoscale Film Analysis» Springer (2007).

[74] Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, Edit. Frank A. Settle, Edit. Prentice Hall, U.S.A (1997).

[75] Elias. J, Lévy-clément. C, Bechelany, M, et al. Hollow Urchin-like ZnO thin Films by Electrochemical Deposition. Advanced Materials, vol. 22, N 14, 1607, (2010).

[76] Elias. J , **Tena-Zaera .R , Lévy-Clément .C,** *J. Phys. Chem. C*, *112* (15), 5736, (**2008)**

[77] H.Chettah, D. Abdi, Thin Solid Films, 537 119, (2013).

[78] Lee. J, H. Varela, S. Uhm, Y. Tak, Electrochemistry Communication, 2, 646, (2000).

[79] Muydler.J. V, M. Pourbaix, Rapport Technique, 48 Cebelcor (1957).

[80] Peulon .S, D. Lincot, Journal of the Electrochemical Society 145 , (1998).

[81] Pauporté .Th, D. Lincot, Journal of Electroanaytical Chemistry, 54 (2001).

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

[83] Goux. A, T. Pauporté, ,J. Chivot, D. Lincot, Electrochim. Acta 50,(2005).

[84] Rebien .M, W. Henrion, M. Bar, Ch-H.Fischer, Appl. Phys. Lett ; 80,(2002).

[85] Keis. K., E. Magnusson, H. Lindström, S.E. Lindquist and A. Hagfeldt, Sol. Energ Mater. Sol Cell. 51, (2002).

[86]. Zhitomirsky, L. Gal-or, A. Kohn, H. W. Hennicke, J. Materials Science, 30, (1995).

[87] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00-036-1451.

[88] Desgreniers .S, Physical Review B, 58, 14102 (1998).

[89] Chen .L.Y, W.H. Chen, J.J. Wang, F.C.N. Hong, Y.K. Su, Applied Physics Letters, 855, (2004).

[90] Ali Yıldırım. M, Aytunç Ates . Opt. Commun. 283, 1370 (2010).

[91] Gong .H, J.Q. Hu, J.H. Wang, C.H. Ong, F.R. Zhu, Sensores and Actuators B, 115 247, (2006).

[92] L.F. Xu, Y. Guo, Q. Liao, J.P. Zhang, D.S. Xu, Journal of Physical Chemistry B, 109 13519, (2005).

[93] Xu Zi-qiang. Deng Hong. Li Yan, Cheng Hang, Materials Science in Semiconductor Processing 9 ,132, (2006).

[94] Tang .W and D.C. Cameron. Thin Solid Films, 238, 83(1994).

[95] Li .C , M. Furuta, T. Matsuda, T. Hiramatsu, H. Furuta, T. Hirao, Thin Solid Films 517,3265, (2009).

[96] Venkatachalam. S, Y. Iida, Yoshinori Kanno, Superlattices and Microstructures 44, 127, (2008).

[97] Neiderhofer. A, P. Nesladek, H.D. Männling, K. Moto, S. Veprek and M. Jille, Surf. Coat. Technol, 173, 120, (1999).

[98] Kim .S.S and B. T. Lee, Thin Solid Films 446, 307, (2004).

[99] Risbud. A. S, N. A. Spaldin, Z. Q. Chen, S. Stemmer and R. Seshadri, Phys. Rev. B., 68, 205202, (2003

[100] Chao Xu, Lixin Cao, Ge Su, Wei Liu, Xiaofei Qu, Yaqin Yu, Journal of Alloys and Compounds 497, 373, (2010).

[101] Lee H.J, Jeong S.Y, Cho C.R, et Park C.H, Applied Physics Letters, 81 (21), 4020, (2002).

[102] Zhuge .L.J, X.M. Wu, Z.F. Wu, X.M. Yang, X.M. Chen, Q. Chen, Materials Chemistry and Physics 120, 480, (2010).

[103] Canava, B., & Lincot, D. Journal of applied electrochemistry, 30(6), 711, (2000).

[104] Douayar, A., Prieto, P., Schmerber, G., Nouneh, K., Diaz, R., Chaki, I, & Abd-Lefdil, M. The European Physical Journal Applied Physics, 61(01), 10304, (2013).

[105] Zhang .Q, C.S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, Adv. Mater. 21,4087, (2009).

[106] T. Pauporté, , Wang (Eds.), Springer, 77,(2009).

[107] JCPDS, file 99-101-1056, SnO2,. 2003 .

[108] Li, W. J., Shi, E. W., Zhong, W. Z., & Yin, Z. W. *Journal of crystal growth*, *203*(1), 186, (1999).

[109] F. Rahal, thèse de Magister , Université Setif 1 Algerie,(2009).

Résumé:

Dans le but de développer et améliorer les performances des photoanodes pour les CSSC, nous avons élaboré des couches semi-transparentes et semi-conductrices d'oxydes ZnO purs et dopés ZnO :Al et ZnO :TiO_2 sur verre conducteur FTO par voltampérométrie cyclique. Ces dépôts exhibent tous une structure correspondant à la phase hexagonale Wurtzite et se présentent sous forme de nanobâtonnets et des nanotubes assez ordonnés pour toutes les couches pures et dopées de ZnO et orbiculaires pour le TiO_2 dans le ZnO. Le dopage de ZnO conduit à une diminution de la taille des grains et une nette différence de comportement spectroscopique (analyse par UV-Visible) entre les films purs et dopés dans les valeurs de gap et de transmittance. L'analyse par SIE confirme que le dopage et l'insertion augmentent la conductivité électrique des films de ZnO. Ces films génèrent des photocourants assez importants sous illumination.

Abstract:

the objective to develop and to improve the CSSC photoanodes performances , we have elaborated semitransparent and semi-conductive layers of: ZnO, ZnO:Al and ZnO:TiO_2 on FTO glassy conductive substrate by cyclic voltamperometry. All deposits exhibit a Wurtzite hexagonal phase for ZnO structure and well aligned nanorods/nanotubes morphologies for doped and undoped ZnO layers and an orbicular spherical form for TiO_2 in the bulk of ZnO. Aluminium doping effect decrease grain size and lead to an obviously different spectroscopic behavior (UV-Visible Analysis) between pure and composite films in the gap values and the transmittance which are quite high. The EIS analysis confirms the increasing of conductivity and that these deposits are n-type semiconductor (flat band potential). These deposits generate significant photocurrents under illumination.

ملخص:

من أجل تحقيق المهبط الضوئي المستعمل في الخلايا الشمسية المحسسة بالأصباغ، قمنا بإعداد و تطوير طبقات شبه شفافة ناقلة من أكسيد الزنك النقي و المحسن بالالمنيوم وأكسيد التيتانيوم على زجاج ناقل من نوع FTO بتقنية الفولت أمبيرومتري.التحاليل المجهرية لهذه الترسبات ذات البنية النانومترية: الكروية بالنسبة TiO_2 و الخيطية ا لأكثر انتظاما الخاصة بطبقات أكسيد الزنك النقي والمحسن. أظهر التحليل البنيوي لأكسيد الزنك بنية سداسية Wurtzite. التحسين بالالمنيوم أدى إلى تقليص أبعاد جزيء أكسيد الزنك . التحليل بواسطة الأشعة فوق البنفسجية المرئية تظهر فرق واضح في السلوك الطيفي بين الطبقات الرقيقة النقية و المحسنة المتمثلة في قيمة الشريط المانع، السماحية و كذا الامتصاص مرتفعة جدا. تحليل EIS يؤكد أن هذه الترسبات هي أشباه النواقل من نوع N ((potentiel des bandes plates).عموما هذه الترسبات ذات أهمية كهروضوئية تحت الأشعة فوق البنفسجية المرئية و الغير المرئية.