

REPUBLIQUE ALGERIENNE DIMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTRE DE L'ENSENEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHARGE SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

THESE

Doctorat 3^{me} cycle

Option : Electrochimie des matériaux

Par:

BAKA Ouidad

Thème

Dopage électrochimique des oxydes métalliques : Applications aux photovoltaïques

Soutenue le: 16/02/2015

Devant le jury composé de:

Président :	L. Zerroual	Professeur	U. Sétif-1
Rapporteur :	A. Azizi	Professeur	U. Sétif-1
Examineurs :	F. Setifi	Professeur	U. Sétif-1
	F. Naamoune	Professeur	U. Sétif-1
	A. Merrouche	Professeur	U. M'Sila
	L. Telli	Professeur	U. M'Sila
Invités :	A. Dinia	Professeur	U. Strasbourg
	G. Schmerber	Ing. Rech.	CNRS Strasbourg

Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructures (LCIMN) de l'Université Sétif-1.

Je remercie tout d'abord Monsieur le Professeur Amor Azizi, directeur de laboratoire et mon directeur de thèse, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et travailler sur ce sujet. J'ai beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines, sa disponibilité et ses compétences scientifiques.

Je remercie Monsieur L. Zerroual, Professeur à l'Université Sétif-1, qui a accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie vivement Madame F. Setifi, Professeur à l'Université Sétif-1, d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs F. Naamoune, Professeur à l'Université Sétif-1, L. Telli et A. Merrouche, Professeurs à l'Université de M'Sila qui me font l'honneur de participer à ce jury.

Mes remerciements vont également à Messieurs A. Dinia, Professeur à l'Université de Strasbourg, et Guy Schmerber, Ingénieur de recherche à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) pour leurs collaborations, et leurs participations au jury comme membres invités.

Bien entendu, je n'ai pas réalisé ce travail seule, la recherche est en effet le fruit d'un travail d'équipe. Je voudrais donc remercier le plus sincèrement toutes les personnes qui m'ont permis de réaliser ce travail. Je citerai en premier Monsieur M. R. Khelladi et Madame L. Mentar, pour ces conseils pratiques concernant les expériences de l'électrochimie. Egalement, je remercie vivement Monsieur G. Schmerber pour son aide précieuse dans la caractérisation de nos dépôts. Mes remerciements vont aussi à tous mes collègues du Laboratoire LCIMN avec lesquels j'ai beaucoup discuté et plaisanté, je tiens à souligner leurs grandes qualités humaines qui ont fait de ces années de thèse des années inoubliables.

Merci à vous tous

Table de matières

Introduction générale	1
 <i>Chapitre I :Revue bibliographique</i>	
I. 1 Rappels théoriques de l'électrochimie	6
I. 1. 1 Electrode	6
I. 1. 2 Electrolyte	7
I. 2 Electrochimie des semi-conducteurs	9
I. 2. 1 Rappel sur l'interface semi-conducteur/vide	10
I. 2. 1. 1 Concentration de charges	10
I. 2. 1. 2 Notion de gap direct et de gap indirect	12
I. 2. 1. 3 Semi-conducteur intrinsèque	12
I. 2. 1. 4 Semi-conducteur extrinsèque.....	14
I. 2. 1. 5 Courant dans un semi-conducteur.....	16
I. 2. 2 Interface semi-conducteur/électrolyte	18
I. 2. 2. 1 Généralités	18
I. 2. 2. 2 Concentration de charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte	21
I. 2. 2. 3 Distribution du potentiel à l'interface semi-conducteur/électrolyte.....	23
I. 2. 2. 4 Capacité de la zone de charges d'espace	25
I. 2. 2. 5 Effet de la couche de Helmholtz et la constante diélectrique sur la relation de Mott-Schottky.....	26
I. 3 Notions d'électrodéposition	28
I. 3. 1 Influence de paramètres d'électrodéposition sur les dépôts	30
I. 4 Oxyde de zinc (ZnO)	31
I. 4. 1 Propriétés de ZnO	32
I. 4. 1. 1 Propriétés structurales.....	32
I. 4. 1. 2 Propriétés électriques	33

I. 4. 1. 3 Propriétés physiques	35
I. 4. 1. 4 Propriétés optiques et luminescences	35
I. 4. 2 Application du ZnO	36
I. 4. 2. 1 Oxyde Transparent Conducteur OTC	37
I. 4. 2. 2 Cellules photovoltaïques.....	37
I. 4. 2. 3 Diodes Electro-Luminescentes (DEL).....	40
I. 4. 2. 4 Capteurs de gaz	41
I. 4. 2. 5 Ferromagnétisme à température ambiante.....	42
I. 4. 3 Dopage de ZnO.....	43
I. 4. 3. 1 Les lacunes d'oxygène	43
I. 4. 3. 2 Le zinc interstitiel	43
I. 4. 3. 3 Le zinc en site oxygène.....	44
I. 4. 3. 4 Les dopants de ZnO	44
I. 4. 4 Effet du dopage sur les propriétés du ZnO	45
I. 4. 4. 1 Cinétique d'électrodéposition de ZnO.....	45
I. 4. 4. 2 Propriétés morphologiques	45
I. 4. 4. 3 Propriétés structurales.....	46
I. 4. 4. 4 Propriétés optiques.....	46
I. 4. 4. 5 Propriétés électriques	47
Références bibliographiques.....	49

Chapitre II: Dispositifs et techniques expérimentaux

II. 1 Principe et conditions de l'électrodéposition des oxydes	57
II. 2 Conditions d'élaboration	58
II. 3 Méthodes électrochimiques	60
II. 3. 1 Voltamétrie cyclique.....	60
II. 3. 2 Chronoampérométrie	61

II. 3. 3 Mesures de Mott-Schottky	63
II. 4 Techniques de caractérisations	64
II. 4. 1 Microscopie à force atomique (AFM)	64
II. 4. 2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	65
II. 4. 3 Diffraction des rayons X (DRX).....	68
II. 4. 4 Spectroscopie Ultraviolet-visible (UV-Vis)	70
II. 4. 5 Spectroscopie de photoluminescence (PL)	71
II. 4. 6 Mesures électriques (Méthode 4 pointes)	73
Références bibliographiques.....	75

Chapitre III: Elaboration des nanostructures de ZnO dopées en Al (AZO)

III. 1 Mécanisme de l'électrodéposition de ZnO.....	78
III. 2 Caractérisations électrochimiques	80
III. 2. 1 Etude par voltamétrie cyclique	80
III. 2. 2. 1 Stabilité du substrat	80
III. 2. 2. 2 Effet de la vitesse de balayage.....	83
III. 2. 2. 3 Effet de l'ion Al^{3+} sur la cinétique de l'électrodéposition de ZnO.....	84
III. 2. 2. 4 Vitesse de déposition	87
III. 2. 3 Transitoires du courant	88
III. 2. 4 Mesures de Mott-Schottky	89
III. 3 Conclusion	96
Références bibliographiques.....	98

Chapitre IV :Caractérisations des nanostructures de ZnO dopées en Al (AZO)

IV. 1 Caractérisation morphologique	102
IV. 1. 1 Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM).....	102

IV. 1. 2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage	105
IV. 2 Caractérisation structural par diffraction des rayons X.....	107
IV. 3 Caractérisations optiques	111
IV. 3. 1 Spectroscopie UV-Visible.....	111
IV. 3. 2 Photoluminescence.....	115
IV. 4 Caractérisations électriques	118
IV. 5 Conclusion.....	119
Références bibliographiques.....	121
Conclusion générale.....	124

Introduction générale

Actuellement, l'étude des propriétés des matériaux de tailles nanométriques ou nanostructurés, est au cœur des préoccupations de la communauté scientifique et industrielle. En effet, lorsque l'on diminue la taille d'un objet pour atteindre une taille nanométrique, les propriétés physico-chimiques de ces objets s'en trouvent modifiées. L'élaboration de micro- et nanosystèmes est également un enjeu capital au niveau industriel, où la course à la miniaturisation des systèmes fait rage.

Parmi ces nanomatériaux, les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCO) développent une combinaison étonnante de deux propriétés peu observée usuellement. Ils sont transparents dans la région du visible grâce à leurs gaps énergétiques supérieurs à 3 eV et leurs conductivités se rapprochent fortement de celle du métal quand ils sont dopés. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de cette grande famille des TCO. Dans cet objectif, notre choix est porté aux nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO). Ces oxydes présentent une importante largeur de bande interdite (3,37 eV) [1] fait de leurs des bons candidats pour des applications très diverses en optoélectronique et photonique comme la réalisation d'électrodes transparentes, de détecteurs ultra violet ou de diode laser émettant dans le bleu ou l'ultra violet. Le ZnO présente également des propriétés photovoltaïques pour la réalisation de cellules solaires ou de photopiles [2-4]. De plus, les propriétés de ZnO peuvent être contrôlées et améliorées par les différents paramètres de déposition et également par un choix judicieux d'un élément dopant. Plusieurs éléments ont été utilisés comme agent dopant tels que: Al, Ga, In, Cl, Ag ...etc [5-8].

L'élaboration des oxydes métalliques transparents à l'échelle nanométrique est par elle-même un vaste domaine de recherche physico-chimique. Il existe deux grands processus d'élaboration de ces oxydes: la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition). Ces techniques élégantes sont les plus utilisées mais elles nécessitent la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Il existe d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et plus accessibles que ces techniques classiques. En effet, depuis une vingtaine d'années, la croissance électrochimique de nanostructures d'oxydes métalliques est venue compléter les méthodes de fabrication classiques. Ce procédé d'élaboration de nanostructures par voie électrochimique est en plein développement car il est beaucoup plus simple que la CVD et la PVD. Elle présente également l'avantage d'une

grande souplesse d'utilisation aussi bien pour le dépôt en couche mince que pour la réalisation de nanostructures et conduit à la formation de structure de haute qualité. Dans cette perspective, la voie électrochimique a été choisie pour la synthèse de nos nanostructures.

Donc, l'objectif principal de ce travail est l'élaboration des nanostructures de ZnO non dopées et dopées en aluminium par l'électrodéposition ainsi que l'étude de l'influence du dopage sur les propriétés de ces nanostructures.

Cette thèse est organisée de la façon suivante:

Le premier chapitre est réservé à une revue bibliographique générale. La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation de quelques généralités sur les principes de base de l'électrochimie des semi-conducteurs et les notions de l'électrodéposition. La seconde partie est consacrée exclusivement sur le ZnO, les propriétés de ce matériau, quelques méthodes d'élaboration et les différents domaines d'application de ce matériau. Cette partie se termine par un bref aperçu de la diversité des résultats reportés sur l'effet du dopage en aluminium sur les propriétés des nanostructures de ZnO.

Le second chapitre est dédié entièrement aux différentes techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration des nanostructures de ZnO non dopées et dopées ainsi que les techniques mises en œuvre pour leurs caractérisations morphologiques, structurales, optiques et électriques.

Le troisième chapitre de cette thèse est consacré à l'étude de la cinétique d'électrodéposition des nanostructures de ZnO et d'AZO (ZnO dopé en Al), à l'élaboration de ces dépôts et à leur caractérisation électrochimique par les techniques: voltamétrie cyclique, chronoampérométrie, et les mesures Mott-Schottky.

Le dernier chapitre est consacré essentiellement à la caractérisation de ces nanostructures ainsi obtenus par différents technique à savoir la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Visible (UV-Vis), la photoluminescence (PL) et la méthode de quatre pointes pour les mesures des conductivités.

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de ce travail.

Références bibliographiques

- [1] L. Luo, Y.F. Zhang, S.S. Mao, L.W. Lin, *Sens. Actuators A*.127 (2006) 201.
- [2] T. Pauporté, D. Lincot, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 3345.
- [3] Y.R. Ryu, W.J. Kim, H.W. White, *J. Cryst. Growth*, 219 (2000) 419.
- [4] B.N. Illy, A.C. Cruickshank, S. Schumann, R.D. Campo, T.S. Jones, S. Heutz, M.A. McLachlan, D.W. McComb, D.J. Riley, M.P. Ryan, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 12949.
- [5] A.C. Aragonès, A. Palacios-Adrós, F. Caballero-Briones, F. Sanz, *Electrochim. Acta.*, 109 (2013) 117.
- [6] D. Zeng, Z. Yang, S. Wang, X. Ni, D. Ai, Q. Zhang, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 4075.
- [7] S. Khosravi-Gandomani, R. Yousefi, F. Jamali-Sheini, N. Ming Huang, *Ceram. Int.*, 40 (2014) 7957.
- [8] R. Yousefi, F. Jamali-Sheini, *Ceram. Int.*, 38 (2012) 5821.

Chapitre I:
Revue bibliographique

I. 1 Rappels théoriques de l'électrochimie	6
I. 1. 1 Electrode	6
I. 1. 2 Electrolyte	7
I. 2 Electrochimie des semi-conducteurs	9
I. 2. 1 Rappel sur l'interface semi-conducteur/vide	10
I. 2. 1. 1 Concentration de charges	10
I. 2. 1. 2 Notion de gap direct et de gap indirect	12
I. 2. 1. 3 Semi-conducteur intrinsèque	12
I. 2. 1. 4 Semi-conducteur extrinsèque.....	14
I. 2. 1. 5 Courant dans un semi-conducteur.....	16
I. 2. 2 Interface semi-conducteur/électrolyte	18
I. 2. 2. 1 Généralités	18
I. 2. 2. 2 Concentration de charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte.....	21
I. 2. 2. 3 Distribution du potentiel à l'interface semi-conducteur/électrolyte.....	23
I. 2. 2. 4 Capacité de la zone de charges d'espace	25
I. 2. 2. 5 Effet de la couche de Helmholtz et la constante diélectrique sur la relation de Mott-Schottky.....	26
I. 3 Notions d'électrodéposition	28

I. 3. 1 Influence de paramètres d'électrodéposition sur les dépôts	30
I. 4 Oxyde de zinc (ZnO)	31
I. 4. 1 Propriétés de ZnO	32
I. 4. 1. 1 Propriétés structurales.....	32
I. 4. 1. 2 Propriétés électriques.....	33
I. 4. 1. 3 Propriétés physiques	35
I. 4. 1. 4 Propriétés optiques et luminescences	35
I. 4. 2 Application du ZnO	36
I. 4. 2. 1 Oxyde Transparent Conducteur OTC.....	37
I. 4. 2. 2 Cellules photovoltaïques.....	37
I. 4. 2. 3 Diodes Electro-Luminescentes (DEL).....	40
I. 4. 2. 4 Capteurs de gaz	41
I. 4. 2. 5 Ferromagnétisme à température ambiante.....	42
I. 4. 3 Dopage de ZnO	43
I. 4. 3. 1 Les lacunes d'oxygène	43
I. 4. 3. 2 Le zinc interstitiel	43
I. 4. 3. 3 Le zinc en site oxygène.....	44
I. 4. 3. 4 Les dopants de ZnO	44
I. 4. 4 Effet du dopage sur les propriétés du ZnO	45
I. 4. 4. 1 Cinétique d'électrodéposition de ZnO.....	45
I. 4. 4. 2 Propriétés morphologiques	45
I. 4. 4. 3 Propriétés structurales.....	46
I. 4. 4. 4 Propriétés optiques.....	46
I. 4. 4. 5 Propriétés électriques.....	47
Références bibliographiques	49

Ce premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur l'oxyde de zinc dopé en Al. Ce chapitre est subdivisé en trois parties. Dans une première partie, nous rappelons des concepts de base de l'électrochimie, l'électrochimie des semi-conducteurs et les mécanismes de l'électrodéposition. La deuxième partie est consacrée au ZnO, une description de quelques-unes de ses propriétés structurales, physiques, électriques et optiques qui lui confèrent des aptitudes remarquables pour des utilisations très diversifiées. Nous expliciterons ensuite les différentes techniques employées pour l'élaboration de ce matériau et évoquerons les principaux champs d'applications de ZnO. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est axée sur la présentation de l'effet du dopage sur les propriétés des nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes.

I. 1 Rappels théoriques de l'électrochimie

Depuis plusieurs années et à nos jours, l'électrochimie a pris une place importante à l'échelle fondamentale qu'industrielle. A l'heure actuelle, il est possible de classer les applications industrielles de l'électrochimie en plusieurs catégories: électrosynthèse, traitement de surface, stockage et conversion de l'énergie, analyse quantitative et qualitative, environnement, corrosion et bio-électrochimie. Parmi ces applications, l'électrodéposition des oxydes métalliques a pu émerger et se faire une place non négligeable au sein de la communauté scientifique, du fait d'une part qu'elle est simple et économiquement intéressante et que, d'autre part, elle permet d'opérer à des très basses températures et dont les paramètres sont facilement contrôlables. Elle offre également la possibilité d'obtenir des dépôts épais à des durées d'opération record comparativement aux techniques physiques qui sont onéreuses et difficiles à mettre en œuvre. Dans les paragraphes suivants, on se propose de présenter quelques notions fondamentales de l'électrochimie et quelques rappels théoriques sur l'électrochimie des semi-conducteurs et les mécanismes de l'électrodéposition.

I. 1. 1 Electrode[1]

Une électrode à l'interface de laquelle se déroulent les phénomènes d'oxydations se comporte comme une anode alors que les réactions de réduction se déroulent à une cathode. Il existe ainsi deux types du courant à savoir un courant d'oxydation et un courant de réduction.

Les électrons et les trous peuvent diffuser de l'interface où ils sont produits vers l'intérieur selon le niveau de *Fermi* du semi-conducteur. Un courant d'oxydation ou courant anodique est compté par convention positivement. Il correspond à la diffusion des électrons lorsqu'ils sont majoritaires alors que l'on aura un courant cathodique dans le cas où se sont les trous majoritaires qui diffusent. C'est dire que le courant anodique se produit lorsqu'une oxydation a lieu à la surface de l'électrode. Le courant cathodique va correspondre au phénomène de réduction à la surface de l'électrode.

I. 1. 2 Electrolyte [2]

Dans une solution, on a une solvation des ions. Lors des interactions entre les différents ions de la solution et entre ces ions et l'électrode semi-conductrice, le principe de *Franc-Condon* s'applique car ces interactions s'accompagnent toujours d'un transfert d'électrons. Considérons à l'intérieur de l'électrolyte l'équilibre suivant:



Etant donné que:



Ox représente l'espèce oxydée (accepteur d'électrons).

Red représente l'espèce réduite (donneur d'électrons).

Mais pour permettre une comparaison entre les propriétés de l'électrolyte et les semi-conducteurs, nous parlons de niveaux d'énergie des ions plutôt que de potentiel chimique de l'électrolyte. La théorie de *Marcus*, appliquée par *Gerischer* à l'interface semi-conducteur-électrolyte rend bien compte de la structure énergétique d'une solution électrolytique. Le modèle proposé est présenté sur la figure I.1.

Dans cette analogie, l'espèce oxydée correspond aux orbitales inoccupées et l'espèce réduite aux orbitales pleines. Les énergies E_{ox} et E_{red} associées à ces espèces correspondent aux niveaux énergétiques où la probabilité $W(E)$ de présence d'un électron dans les orbitales de l'ion est maximale. Les fluctuations thermiques des dipôles du solvant font que la représentation de $W(E)$ se forme de deux gaussiennes centrées pour E_{ox} et E_{red} .

L'énergie moyenne nécessaire au transfert d'un électron d'une espèce vers l'autre est la différence entre E_{ox} et E_{red} , respectivement.

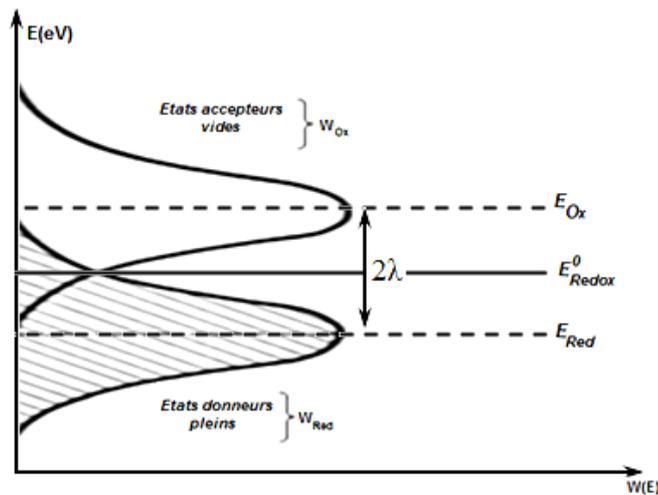


Figure 1.1: Distribution d'énergie des niveaux d'un couple rédox[2].

De ce fait il faut considérer deux niveaux d'énergie distincts E_{Ox} et E_{Red} correspondent respectivement à la forme oxydée et à la forme réduite, et dont l'écart (2λ) dépend de la nature de solvant (2λ vaut environ 1eV dans H_2O).

E_{Redox}^0 est l'énergie standard qui caractérise un couple rédox.

$$E_{Redox}^0 = \frac{1}{2}(E_{Ox} + E_{Red}) \quad (I.4)$$

D'une façon générale, le niveau de *Fermi* E_{Redox} d'un couple est donné par la relation de *Nernst* :

$$E_{Redox} = E_{Redox}^0 - KT \ln \left(\frac{Ox}{Red} \right) \quad (I.5)$$

A l'équilibre, lorsque les concentrations des deux espèces sont égales, nous s'assimilerons le niveau de *Fermi* à E_{Redox}^0 .

En effet, on ne peut pas mesurer directement le potentiel électrique de l'électrolyte. En pratique, on mesure le potentiel du semi-conducteur par rapport à une électrode de référence. En physique, le zéro de l'énergie est celui d'un électron dans le vide. En électrochimie, le zéro de l'énergie est le niveau de *Fermi* de l'électrode normale à hydrogène (ENH) sous les conditions standards. Il est cependant possible de corréler ces deux échelles :

- L'énergie de l'ENH est de -4.5 eV par rapport au niveau de vide.
- Nous utiliserons dans notre travail l'électrode au calomel saturé (ECS) dont le potentiel par rapport à l'ENH est de +0,244V.

E_{Redox}^0 est reliée au potentiel standard redox E_0 du couple redox en solution par la relation :

$$E_{Redox}^0 = -eE_0 + E_{f,ref}$$

$E_{f,ref}$, le niveau de *Fermi* de l'électrode de référence.

I. 2 Electrochimie des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique, intermédiaire entre celle des conducteurs ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et des isolants ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), varie dans une grande proportion sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau). Aux basses températures, les semi-conducteurs purs se conduisent comme des isolants. A des températures élevées, ou en présence d'impuretés ou de lumière, leur conductivité s'accroît fortement, pouvant même devenir comparable à celle des métaux.

Les propriétés électriques des semi-conducteurs sont expliquées actuellement par la théorie des bandes d'énergies. Ces dernières correspondent donc aux niveaux d'énergies qui sont interdits aux électrons des éléments ou des composés formant le matériau solide. La dernière bande remplie est appelée *bande de valence*, la bande immédiatement supérieure est la *bande de conduction*. La bande d'énergie comprise entre ces deux bandes est appelée *bande interdite* ou plus simplement *gap* avec E_v , E_c et E_g sont les énergies de ces bandes, donc c'est l'énergie du gap, E_g , qui détermine les propriétés de conduction du matériau (*Figure ci-dessous*) [3].

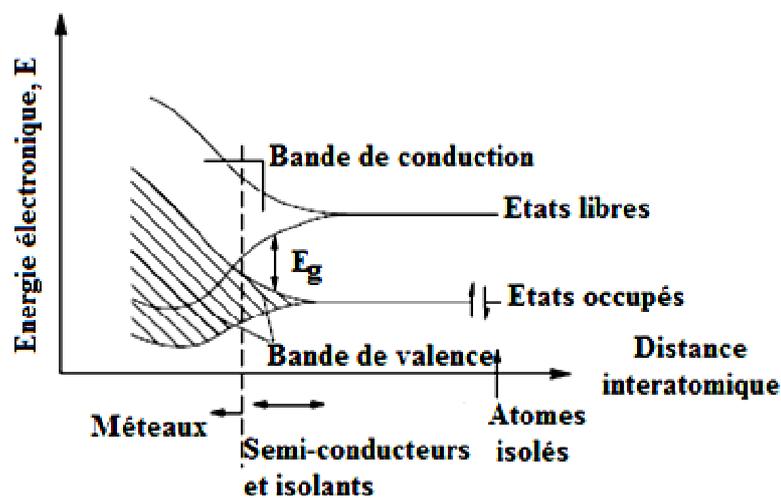


Figure I.2: Génération des bandes d'énergies dans un solide à partir des orbitales atomiques d'atome isolé [3].

I. 2. 1 Rappel sur l'interface semi-conducteur/vide[4]

I. 2. 1. 1 Concentration de charges

La distribution des électrons en fonction de l'énergie obéit à la statistique de *Fermi-Dirac*, c'est-à-dire que la probabilité d'occupation d'un niveau énergétique E par un électron peut être décrite par la fonction de *Fermi* $f(E)$:

$$f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/kT]} \quad (\text{I.6})$$

Où k est la constante de *Boltzmann* ($k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), T est la température absolue et E_F est le niveau de *Fermi*.

La figure I.3 nous montre qu'à la température du zéro absolu, tous les états d'énergie situés au-dessous du niveau de *Fermi* ($E < E_F$) sont occupés [$f(E) = 1$], alors que ceux situés au-dessus de ce niveau ($E > E_F$) sont vides [$f(E) = 0$]. Ainsi, le niveau de *Fermi* défini par $f(E_F) = 1/2$ représente la limite entre les états occupés et les états vides.

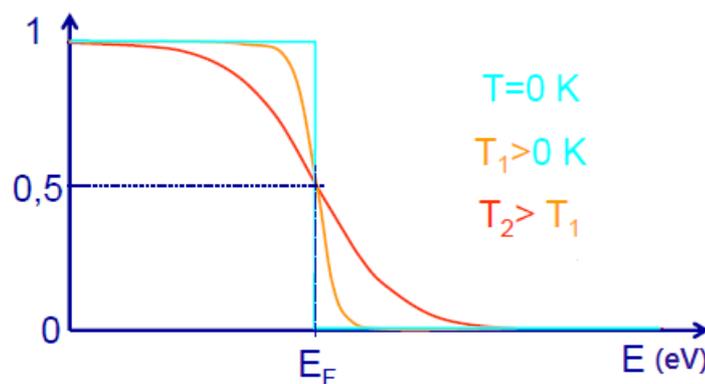


Figure I.3 : Représentation de la fonction de Fermi à différentes températures.

Par ailleurs, la densité d'états (par unité de volume) entre l'énergie E et $E+dE$ à l'intérieur de la bande de conduction est déterminée par l'expression :

$$g_n(E) = 4\pi [2m_n^*/h^2]^{1/2} [E - E_c]^{1/2} dE \quad (\text{I.7})$$

Où h est la constante de *Planck*, E_c est l'énergie du bord inférieur de la bande de conduction et m_n^* est la masse effective de l'électron.

Notons que $g(E)dE$ est une fonction parabolique de l'énergie. En toute rigueur, elle n'est valable qu'en bas de bande c'est à dire au voisinage de E_c . La fonction $g_n(E)$ est généralement très grande si bien que l'on peut appliquer les procédés mathématiques du calcul différentiel.

La concentration électronique dans la bande de conduction dépend de la fonction de *Fermi* et de la densité d'états. Elle est donnée par:

$$n = \int_{E_c}^{E_c'} g_n(E) f_n(E) dE \quad (\text{I.8})$$

Où E_c' est le niveau limite de la bande de conduction.

$$n = \int_{E_c}^{E_c'} \frac{4\pi(2m_n^*/h^2)^{3/2}(E-E_c)^{1/2}}{1+\exp[(E-E_F)/kT]} dE \quad (\text{I.9})$$

Dans le cas d'un semi-conducteur non dégénéré, caractérisé par une position du niveau de *Fermi* dans la bande interdite, et distant de la bande de conduction de plusieurs kT ($E_c-E_f > 2kT$), la fonction de *Fermi* peut se ramener à une simple distribution de *Boltzmann*.

$$f_n(E) = \exp[-(E - E_F)/kT] \quad (\text{I.10})$$

La concentration électronique peut alors s'écrire:

$$n = 4\pi(2m_n^*/h^2)^{3/2} \exp[-E_F/kT] \int_{E_c}^{E_c'} (E - E_c)^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE \quad (\text{I.11})$$

Du fait de la variation rapide de la fonction exponentielle, on peut remplacer la borne supérieure de l'intégrale par ∞ . En faisant apparaître E_c dans l'exponentielle, un changement de variable approprié nous permet de calculer facilement l'intégrale et enfin d'écrire la concentration électronique sous la forme:

$$n = N_c \exp[-(E_c - E_F)/kT] \quad (\text{I.12})$$

Où $N_c = (2/h^3)(2\pi m_n^*/kT)^{3/2}$ est la densité d'états équivalents dans la bande de conduction, elle présente en quelque sorte le nombre d'états utiles dans cette bande.

En utilisant la fonction de distribution et la densité d'états des trous dans la bande de valence:

$$f_p(E) = 1 - f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E_F - E)/kT]} \quad (\text{I.13})$$

$$g_p(E) = 4\pi[2m_p^*/h^2]^{3/2} [E_v - E]^{1/2} dE \quad (\text{I.14})$$

On peut facilement déterminer la concentration des trous dans la bande de valence E_v .

$$p = N_v \exp[-(E_F - E_v)/kT] \quad (\text{I.15})$$

Où $N_v = (2/h^3)(2\pi m_p^*/kT)^{3/2}$ est la densité d'états équivalents dans la bande de valence et m_p^* est la masse effective du trou.

I. 2. 1. 2 Notion de gap direct et gap indirect

L'essentiel des phénomènes électroniques (et optiques) concernent les électrons situés en bas de la bande de conduction et en haut de la bande de valence, c'est à dire aux zones caractérisées par le maximum de densité de porteurs. Le diagramme des bandes permet de classer les semi-conducteurs en deux catégories :

- **Les semi-conducteurs à gap direct:** le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont face à face. C'est le cas du ZnO (Figure 1.4a).
- **Les semi-conducteurs à gap indirect:** le maximum de la bande de valence n'est pas en face du minimum de la bande de conduction. C'est le cas du Silicium (Figure 1.4b) ou du Germanium.

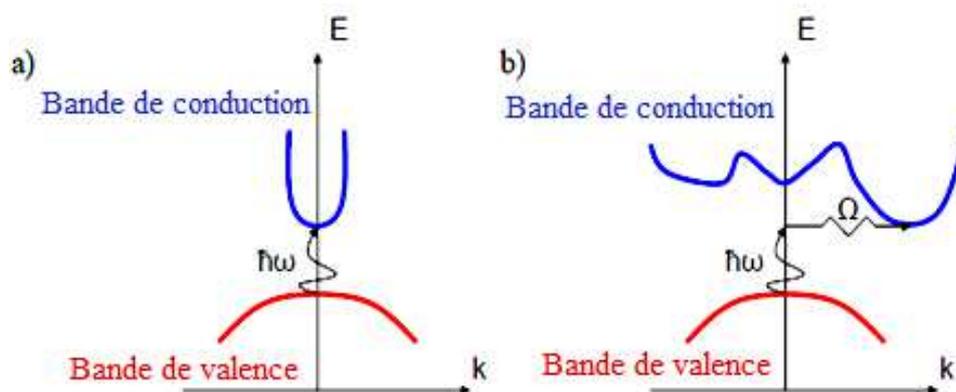


Figure 1.4: Allure du diagramme des bandes d'énergie: a) Gap direct, b) Gap indirect.

I. 2. 1. 3 Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsqu'il ne possède aucun défaut physique, ni défaut chimique : pas de lacunes, dislocations, impuretés, dans le réseau. Dans la pratique il subsiste toujours un certain nombre de défauts ou d'impuretés, et le semi-conducteur intrinsèque représente un cas limite idéal. La figure I.5 donne graphiquement le bilan électronique pour un semi-conducteur intrinsèque.

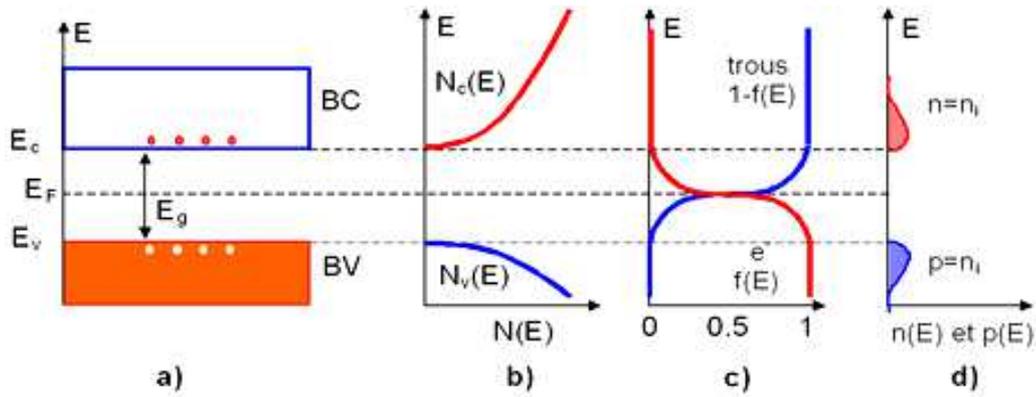


Figure I.5: Semi-conducteur intrinsèque. a) Diagramme des bandes d'énergie, b) Densités d'états énergétiques, c) Distributions de Fermi-Dirac, d) Densités énergétiques de porteurs.

Les relations I.12 et I.15 permettent de situer le niveau de *Fermi* dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque qui rappelons le est caractérisé par une égalité des concentrations de charges $n = p$.

$$N_c \exp[-(E_c - E_F)/kT] = N_v \exp[-(E_F - E_v)/kT] \quad (\text{I.16})$$

Ce qui donne:

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_v}{N_c} \quad (\text{I.17})$$

En fait on a:

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3kT}{4} \ln \frac{m_p^*}{m_n^*} \quad (\text{I.18})$$

Les masse effectives m_n^* et m_p^* sont égales dans les cas d'un semi-conducteur à gap indirect et différent d'une décade ($m_p^* = 10m_n^*$) pour un semi-conducteur à gap direct.

Il en résulte que le niveau de *Fermi* reste en générale très voisine du milieu du gap:

$$E_{Fi} = \frac{E_c + E_v}{2} \quad (\text{I.19})$$

La concentration intrinsèque des porteurs (électrons et trous) s'exprime par:

$$n_i = p_i = \sqrt{np} = \sqrt{N_c N_v} \exp - \frac{E_g}{2kT} \quad (\text{I.20})$$

On remarque qu'elle est intimement liée à la largeur de la bande interdite. Ainsi, les semi-conducteurs à large gap présentent une concentration intrinsèque relativement faible à la température ambiante.

I. 2. 1. 4 Semi-conducteur extrinsèque

Il est bien connu que les propriétés électroniques d'un semi-conducteur sont considérablement modifiées par la présence soit d'impuretés dues à une addition délibérée d'atomes étrangers (dopage) soit des défauts stœchiométriques ou du réseau cristallin (nœuds vides, interstices, cassures, etc.). Ces centres d'impuretés peuvent servir de sources complémentaires de charges. En effet dans un réseau d'atomes quadrivalents comme par exemple celui du Silicium, la substitution d'un atome pentavalent (ex: As) à un atome du réseau du Si crée l'excès d'un électron après que les quatre liaisons covalentes se soient établies avec les plus proches voisins. L'atome étranger (As) en s'ionisant et fournissant un électron est appelé *donneur*. De même la substitution d'un atome trivalent tel que le Bore à un atome de Si entraîne l'apparition d'un trou, c'est-à-dire qu'en acceptant un électron du réseau. L'atome étranger s'ionise en créant un trou dans la bande de valence. Il est dans ce cas appelé *accepteur*.

Un semi-conducteur de type n est défini par une densité de donneur N_D supérieur à celle des accepteurs N_A ($N_D > N_A$). En supposant que tous les donneurs accepteurs sont ionisés, l'équation d'électroneutralité s'écrit:

$$n + N_A = p + N_D \quad (\text{I.21})$$

Ce qui montre que les porteurs majoritaires sont les électrons et les porteurs minoritaires sont les trous. En négligeant ces derniers dans l'équation I.21, on peut accéder aux concentrations n et p, respectivement.

$$n = N_D - N_A \quad (\text{I.22})$$

$$p = \frac{n_i^2}{N_D - N_A} \quad (\text{I.23})$$

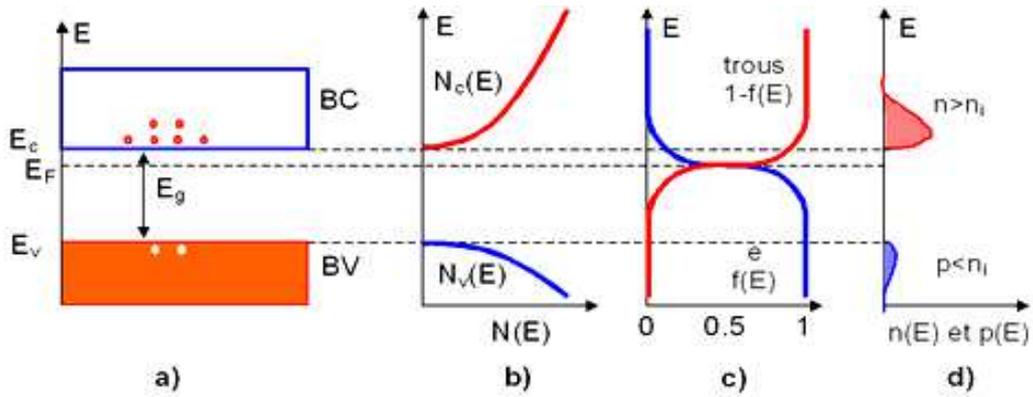


Figure I.6: Semi-conducteur dopé n. a) Diagramme des bandes d'énergie, b) Densités d'état énergétique, c) Distributions de Fermi-Dirac, d) Densités énergétiques de porteurs.

Si dans un semi-conducteur le taux d'accepteurs est supérieur à celui des donneurs ($N_A > N_D$), les porteurs deviennent les trous. Le semi-conducteur est alors de type p, les densités des porteurs sont données par:

$$p = N_A - N_D \tag{I.24}$$

$$n = \frac{p_i^2}{N_A - N_D} \tag{I.25}$$

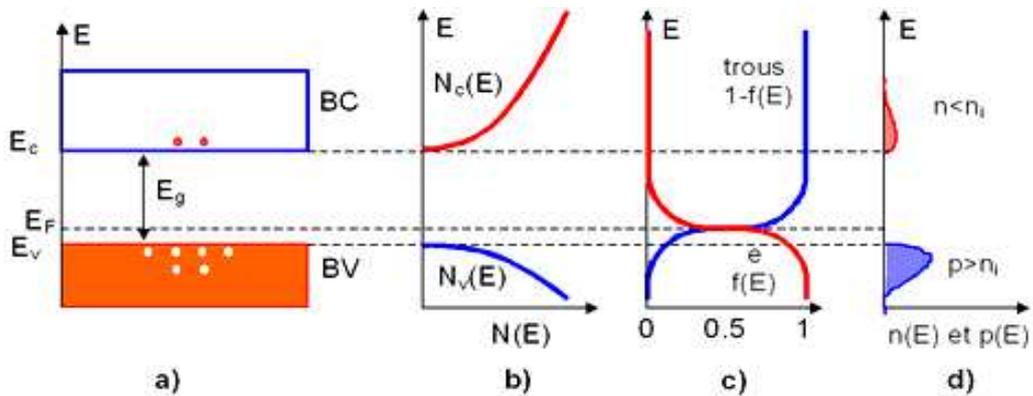


Figure I.7: Semi-conducteur type p. a) Diagramme des bandes d'énergie, b) Densités d'états énergétique, c) Distributions de Fermi-Dirac, d) Densités énergétiques de porteurs.

Le niveau de Fermi d'un semi-conducteur extrinsèque, non dégénéré, peut être déterminé à partir des équations I.12 et I.15 en prenant $n = N_D - N_A$ et $p = N_A - N_D$, ce qui donne:

Pour le type n:

$$E_{Fn} = E_c - kT \ln \frac{N_c}{N_D - N_A} \tag{I.26}$$

Et pour le type p:

$$E_{Fp} = E_v + kT \ln \frac{N_v}{N_A - N_D} \quad (\text{I.27})$$

On remarque que plus le semi-conducteur est fortement dopé et plus le niveau de *Fermi* se rapproche de la bande des porteurs majoritaires (*Figure I.5 et I.6*). En particulier quand le taux de dopage devient égal à la densité d'états équivalents, le semi-conducteur devient dégénéré et on aura alors:

Pour un semi-conducteur de type n:

$$N_D - N_A = N_c \Rightarrow E_{Fn} = E_c \quad (\text{I.28})$$

Pour un semi-conducteur de type p:

$$N_A - N_D = N_v \Rightarrow E_{Fp} = E_v \quad (\text{I.29})$$

Il faut tenir compte du fait que ces relations sont déduites des équations I.12 et I.15 développées dans l'approximation de *Boltzmann* et que cette distribution n'est plus vérifiée pour un semi-conducteur dégénéré est la statistique de *Fermi-Dirac* est alors plus adapté. Toutefois les relations (I.28, I.29) sont rapprochées car le taux de dopage nécessaire à la dégénérescence d'un semi-conducteur est de l'ordre de sa densité d'états équivalents.

En posant $e\Phi_i = E_F - E_{Fi}$ où e désigne la charge élémentaire et E_{Fi} est le niveau de *Fermi* d'un semi-conducteur intrinsèque de concentration n_i , les concentrations n et p peuvent s'écrire:

$$n = n_i \exp(e\Phi_i/kT) \quad (\text{I.30})$$

$$p = p_i \exp(-e\Phi_i/kT) \quad (\text{I.31})$$

$$\text{Avec } n_i = p_i = N_c \exp[-(E_c - E_{Fi})/kT] = N_v \exp[(E_v - E_{Fi})/kT]$$

En prenant $n = N_D - N_A$ et $p = N_A - N_D$, il devient:

$$\text{Pour le type n: } e\Phi_i = kT \ln \frac{N_D - N_A}{n_i} \quad (\text{I.32})$$

$$\text{Pour le type p: } e\Phi_i = -kT \ln \frac{N_A - N_D}{p_i} \quad (\text{I.33})$$

I. 2. 1. 5 Courant d'un semi-conducteur

Le déplacement des porteurs de charges sous l'action d'une force provoque un courant dont la nature dépend de l'origine de la force. Le courant est dit de conduction ou de diffusion quand la force est issue respectivement d'un champ électrique ou d'un

gradient de concentration. Le courant de conduction est composé de celui dû aux électrons et de celui dû aux trous et peut être donné par la loi d'Ohm locale:

$$\vec{J}_c = \vec{J}_n + \vec{J}_p = \sigma \vec{E} \quad (\text{I.34})$$

Où $\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p$ est appelé la conductivité électrique du matériau, μ_n et μ_p représentent respectivement la mobilité des électrons et des trous. Notons que les mobilités mesurent la plus ou la moins grande aptitude des porteurs à se déplacer sous l'action d'un champ électrique, elles sont reliées au temps de relaxation τ par les relations:

$$\mu_n = \left| \frac{e\tau_n}{m_n^*} \right|, \mu_p = \left| \frac{e\tau_p}{m_p^*} \right| \quad (\text{I.35})$$

On remarque que la mobilité des électrons est beaucoup plus importante que celle des trous à cause de la différence des temps de relaxation, lesquels sont beaucoup plus importants pour les électrons ($\tau_n > \tau_p$) et cela en raison de la nature liante ou anti-liante respectivement des fonctions d'onde électrique des trous et des électrons.

Dans le but d'uniformiser leur distribution spatiale, les porteurs de charges se déplacent (diffusent) dans les trois directions de l'espace. Le flux des porteurs est proportionnel à leur gradient de concentration (*1^{ère} loi de Fick*). Ce déplacement de charge crée un courant électronique donné par:

$$\vec{J}_D = \vec{J}_{Dn} + \vec{J}_{Dp} = e(D_n \vec{\nabla}_n - D_p \vec{\nabla}_p) \quad (\text{I.36})$$

Où $\vec{\nabla}_n$, $\vec{\nabla}_p$ et D_n , D_p représentent respectivement les gradients de concentrations dans l'espace et les constantes de diffusion des électrons et des trous.

Notons que les constantes de diffusion sont analogues aux mobilités mais dans le cas d'un déplacement dû à un gradient de concentration, elles peuvent être reliées par la relation d'*Einstein*.

$$\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{D_p}{\mu_p} = \frac{kT}{e} \quad (\text{I.37})$$

Ainsi le courant total dans un semi-conducteur soumis à un effet de champ électrique et de gradient de concentration est donné par la résultante de deux courants:

$$\vec{J}_T = \underbrace{\mu_n [en\vec{E} + kT\vec{\nabla}_n]}_{\vec{J}_n} + \underbrace{\mu_p [ep\vec{E} - kT\vec{\nabla}_p]}_{\vec{J}_p} \quad (\text{I.38})$$

Un autre type de courant (courant de déplacement) apparaît en régime alternatif à très haute fréquence, il est donné par:

$$\vec{J}_d = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{I.39})$$

Où \vec{D} représente le vecteur de déplacement relié au champ électrique \vec{E} par $\vec{D} = \epsilon_x \vec{E}$ où ϵ_x est la constante diélectrique du semi-conducteur.

Dans le cas d'un champ électrique de la forme:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i\omega t) \quad (\text{I.40})$$

Le courant de déplacement s'écrit:

$$\vec{J}_d = i\epsilon_x \omega \vec{E}_0 \exp(i\omega t) \quad (\text{I.41})$$

La très grande différence de valeur entre la constante diélectrique relative (ϵ_r) et celle du vide ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), donne en vertu de la relation $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ une très faible valeur de $\epsilon \approx 10^{-10}$. Ainsi le courant de déplacement (*Equation I.41*) ne devient important que dans le domaine des fréquences du GHz, sinon il est négligeable.

I. 2. 2 L'interface semi-conducteur/électrolyte[4]

I. 2.2.1 Généralités

Lors du contact d'un semi-conducteur avec un électrolyte, le système évolue vers une situation d'équilibre définie par l'égalisation des niveaux de *Fermi* des deux phases. Cela provoque un transfert d'électrons dont le sens est conditionné par la position relative des niveaux de *Fermi* (donc par les énergies de *Fermi*) de chaque phase par rapport au vide. La conséquence de ce transfert est la séparation des charges de signes contraires et l'apparition de couches ou zones de charges de part et d'autre de l'interface. Un tel phénomène suppose une absence totale de l'adsorption de charge (ions de la solution) à la surface du semi-conducteur. On distingue deux types de zones [5-7]; situées du côté de l'électrolyte à savoir la couche d'*Helmholtz* et la couche de *Gouy-Chapmann*[8,9], et celle située du côté du semi-conducteur, c'est-à-dire la région de charge d'espace (*Figure I.8*).

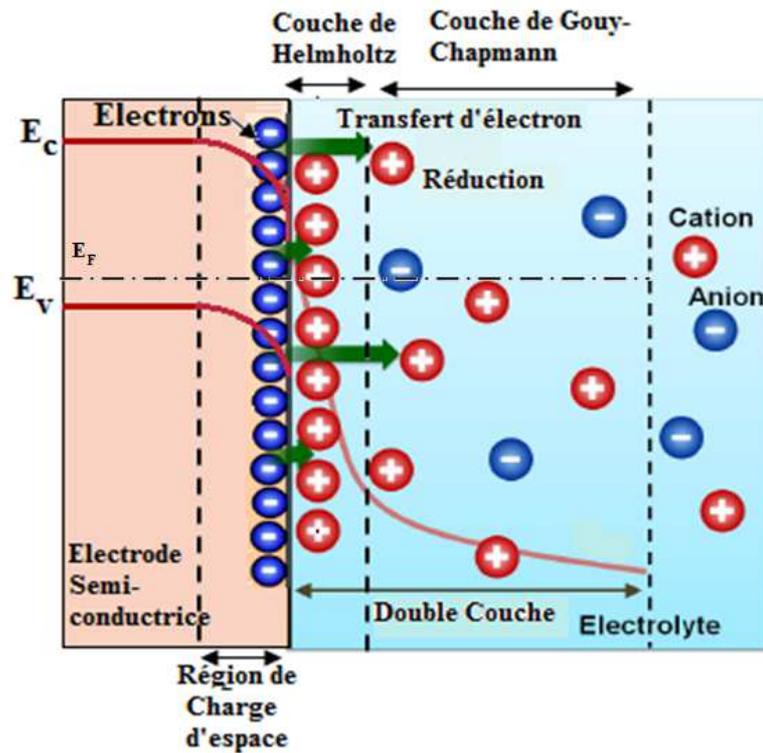


Figure I.8: Représentation du contact semi-conducteur/électrolyte avec les différentes régions.

Pour des solutions concentrées ($C \geq 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$), la contribution de la couche de Gouy-Chapmann peut être négligée [7,8,10]. La couche de Helmholtz est constituée de deux régions chargées différemment (polarités opposées) et séparées par une distance d_H de l'ordre de grandeur d'un diamètre moléculaire (de 3 à 5 Å environ). Une telle structure peut être assimilée à un condensateur plan représenté par une capacité C_H indépendante du potentiel [11,12]:

$$C_H = \frac{\epsilon_0 \epsilon_H}{d_H} \quad (\text{I.42})$$

Où ϵ_0 et ϵ_H sont respectivement les constantes diélectriques du vide et de la couche de Helmholtz. Quant à la zone de charge d'espace, sa nature dépend du sens de transfert des électrons et par des énergies des niveaux de Fermi des deux phases. Trois situations peuvent se présenter:

- a) $E_{Fsc} < E_{Felec}$: le niveau de Fermi de l'électrolyte étant situé plus bas que celui du semi-conducteur, le transfert d'électrons se fera du semi-conducteur vers l'électrolyte. Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, les ions donneur N_{D+} ne sont plus compensés par des charges négatives contrairement à la situation d'équilibre électronique existant dans la région neutre du semi-conducteur. Il apparaît donc au voisinage de la surface

une zone de charge d'espace positive appelée *zone de déplétion* ou *d'appauvrissement*. L'ancrage des bords de bandes au niveau de la surface provoque une courbure des bandes vers le haut due au fait que la distance bande de conduction-niveau de *Fermi* est plus grande au voisinage de l'interface que dans la région neutre du semi-conducteur (*Figure I.9a₁*). Pour le semi-conducteur de type p, le transfert d'électrons provoque une accumulation de charges positives au voisinage de la surface, d'où l'apparition d'une zone de charge d'espace positive très peu étalée appelée *zone d'accumulation*. Comme précédemment, cette zone de charge d'espace est accompagnée d'une courbure des bandes vers le haut (*Figure I.9a₂*). Dans ses conditions, le niveau de *Fermi* n'est plus strictement dans la bande interdite mais traverse la bande de valence laquelle est enrichie en porteurs majoritaires; le semi-conducteur est alors dans une situation de dégénérescence.

- b) $E_{Fsc} > E_{Féle}$:** Contrairement au cas précédent, le transfert d'électrons se fait de l'électrolyte vers le semi-conducteur. Pour un semi-conducteur de type n, ce transfert provoque une accumulation de charges négatives au voisinage de la surface d'où une zone de charges d'espace négative très peu étalée et une courbure des bandes vers le bas (*Figure I.9b₁*). Dans ce cas, le niveau de *Fermi* traverse la bande de conduction et le semi-conducteur se trouve en situation de dégénérescence. Le semi-conducteur de type p se trouve dans une situation de déplétion due au fait que les électrons qui proviennent de l'électrolyte se recombinent avec les trous. Une zone de déplétion chargée négativement (*Figure I.9b₂*) est alors créée par les charges négatives N_A qui ne sont plus compensées par les trous. Dans ce cas, la courbure des bandes est orientée vers le bas (*Figure I.9b₂*).
- c) $E_{Fsc} = E_{Féle}$:** L'égalisation des niveaux de *Fermi* provoque un équilibre thermodynamique du système sans transfert d'électrons donc sans création de zone de charges d'espace. Quel que soit le type de semi conductivité, le semi-conducteur se trouve en situation de bandes plates (pas de courbure).

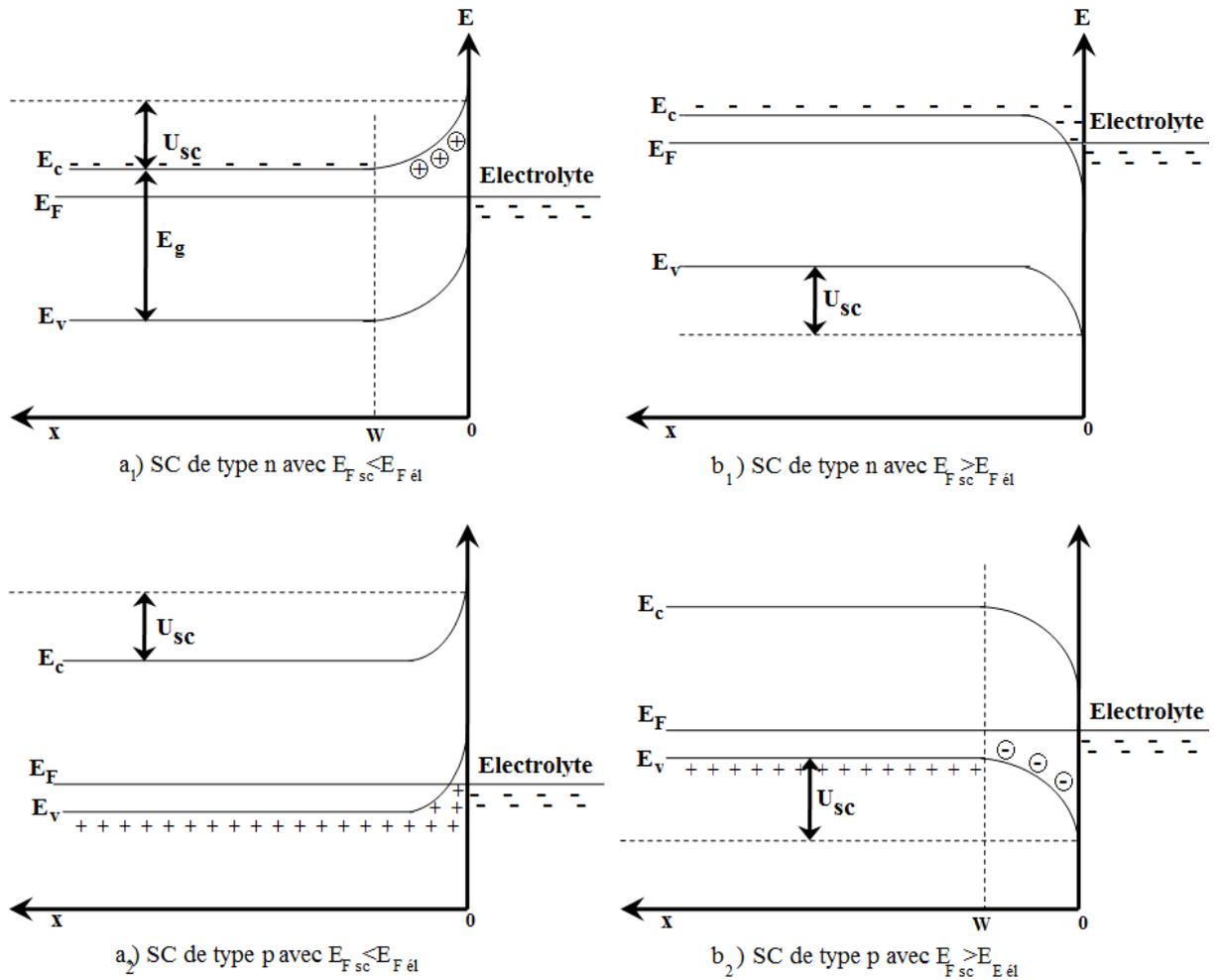


Figure 1.9: Représentation schématique de la courbure de bandes lors d'un contact semi-conducteur/ électrolyte.

I. 2. 2. 2 Concentration de charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte

En raisonde la courbure des bandes discutée;précédemment, les écarts énergétiques entre les bandes de conduction et de valence et le niveau de *Fermi* ($\Delta E_{FC} = E_c - E_v$ et $\Delta E_{FV} = E_v - E_c$) ne sont pas constants mais varient avec la distance qui sépare la surface du cœur du semi-conducteur. En d'autres termes, en situation de déplétion, les différences ΔE_{FC} deviennent respectivement positives et négatives à la surface. Le niveau de *Fermi* étant fixe ($E_F = Cte$) quelle que soit la courbure, ce sont donc les énergies des bandes de conduction et de valence (E_c et E_v) qui varient avec la distance x vis-à-vis de la surface. Dans ces conditions, les concentrations de charges deviennent variables en fonction de la distance x :

$$n(x) = N_c \exp[(E_c(x) - E_F)/kT] \tag{I.43}$$

$$p(x) = N_v \exp[(E_F - E_v(x))/kT] \tag{I.44}$$

Ces équations appliquées au volume du semi-conducteur où la variation de E_c et E_v est nulle, donnent les concentrations de charges en volume qui sont constantes:

$$n_b = N_c \exp[(E_{cb} - E_F)/kT] \quad (I.45)$$

$$p_b = N_v \exp[(E_F - E_{vb})/kT] \quad (I.46)$$

Où E_{cb} et E_{vb} représentent respectivement les énergies des bandes de conduction et de valence au sein du semi-conducteur. La combinaison des équations I.43-I.46, montre que la variation des concentrations de charges peut être reliée finalement à celle entre les énergies des bandes à la distance x et l'énergie de ces bandes au cœur du semi-conducteur.

$$n(x) = n_b \exp[-(E_c(x) - E_{cb})/kT] \quad (I.47)$$

$$p(x) = p_b \exp[-(E_{vb} - E_v(x))/kT] \quad (I.48)$$

L'extension de l'étude des semi-conducteurs en milieu électrochimique a nécessité un changement d'unité dans l'échelle des énergies. Contrairement aux physiciens du solide habitués à la notion d'énergie E en eV, les électrochimistes utilisent plutôt le potentiel U en Volts. En effet ces deux unités sont très simplement reliées par $E = +eU$, ce qui nous donne

Pour les concentrations de charges exprimées en fonction du potentiel:

$$n(x) = n_b \exp[e(U(x) - U_b)/kT] \quad (I.49)$$

$$p(x) = p_b \exp[-e(U(x) - U_b)/kT] \quad (I.50)$$

A la surface $x = 0$, le potentiel $U(0)$ est égal au potentiel de surface U_s , U_b désignant le potentiel en volume (*Bulk*). Dans ce cas, les concentrations superficielles n_s , p_s peuvent être reliées à la chute de potentiel dans le semi-conducteur laquelle est définie par:

$$U_{sc} = U_b - U_s.$$

$$n_s = n_b \exp[-eU_{sc}/kT] \quad (I.51)$$

$$p_s = p_b \exp[eU_{sc}/kT] \quad (I.52)$$

Dans le cas où la polarisation crée une région de déplétion, U_{sc} est positif et les relations exponentielles provoquent une croissance et décroissance très respectivement des concentrations p_s et n_s de sorte qu'on peut se trouver en situation d'inversion ($p_s > n_s$) surtout si le semi-conducteur est à faible bande interdite.

I. 2. 2. 3 Distribution du potentiel à l'interface semi-conducteur/électrolyte

La présence de la zone de charges d'espace U_{sc} et de la couche d'*Helmholtz* implique que la distribution du potentiel concerne ces deux zones.

$$U_{sc/él} = U_{sc} + U_H \quad (I.53)$$

Où $U_{sc} = U_H - U_s$ et $U_H = U_s - U_{él}$ sont respectivement les différences de potentiel entre le cœur et la surface du semi-conducteur (U_{sc}) et entre cette surface et l'électrolyte U_H .

La détermination de la distribution totale $U_{sc/él}$ en fonction de celle relative à la zone de charges d'espace U_{sc} exige la détermination de U_H en fonction de U_{sc} . Cette détermination peut être effectuée à partir de la résolution unidimensionnelle de l'équation de Poisson [13,15]:

$$\frac{d^2U(x)}{dx^2} = \frac{\rho(x)}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (I.54)$$

Où ε_0 est la permittivité du vide, ε est la constante diélectrique et $\rho(x)$ la densité de charges à la position x donnée par [14,15]:

$$\rho(x) = e[-n(x) + p(x) + N_D(x) - N_A(x)] \quad (I.55)$$

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, caractérisé par $N_D \gg N_A$ et $n(x) \gg p(x)$ et auquel s'applique ce développement mathématique, la densité de charges devient fonction uniquement de la concentration en électrons $n(x)$ et en donneurs N_D . D'autre part, les niveaux donneurs sont généralement proches des bords réels de la bande de conduction. Dans ces conditions, dès que la température s'élève, ces niveaux s'ionisent en fournissant des électrons dans la bande de conduction. Cela entraîne l'hypothèse qu'à la température ambiante, tous les donneurs sont ionisés. Par conséquent, N_D est égale à la concentration d'équilibre au sein du semi-conducteur $N_D = n_b$. Ce qui donne pour l'équation I.55:

$$\rho(x) = -eN_D(1 - \exp[U(x) - U_b]/kT) \quad (I.56)$$

L'équation de *Poisson* devient alors:

$$\frac{d^2U(x)}{dx^2} = \frac{-eN_D}{\varepsilon\varepsilon_0} (1 - \exp[U(x) - U_b]/kT) \quad (I.57)$$

En utilisant l'identité:

$$\int \frac{d}{dx} \left(\frac{dU}{dx} \right)^2 dx = 2 \int \frac{d^2U}{dx^2} \frac{dU}{dx} dx \quad (I.58)$$

Qui nous donne

$$\left(\frac{dU}{dx}\right)^2 = 2 \int \frac{d^2U}{dx^2} dU \quad (\text{I.59})$$

L'intégration de l'équation I.57 nous permet d'écrire:

$$\left(\frac{dU}{dx}\right)^2 = \frac{2eN_c}{\varepsilon\varepsilon_0} \left\{ U_b - U(x) - \frac{kT}{e} \left[1 - \exp \frac{e}{kT} (U(x) - U_b) \right] \right\} \quad (\text{I.60})$$

La constante d'intégration a été obtenue en admettant que l'électroneutralité est vérifiée au sein du semi-conducteur c'est-à-dire au-delà de la région de charge d'espace ($U = U_b \Rightarrow dU/dx = 0$).

A la surface $x = 0$ et en tenant compte de l'approximation de *Boltzmann*, on peut écrire $\exp(-e U_{sc}/kT) = 1 - eU_{sc}/kT$. Le champ électrique superficiel E_s ainsi que la quantité de charge Q_{sc} dans la zone de charges d'espace alors être déduits de l'équation I.3:

$$E_s = \frac{Q_{sc}}{\varepsilon\varepsilon_0} = \left[\frac{dU}{dx}\right]_{x=0} = \left[\frac{2eN_D}{\varepsilon\varepsilon_0}\right]^{1/2} \left[U_{sc} - \frac{kT}{e}\right]^{1/2} \quad (\text{I.61})$$

$$Q_{sc} = \varepsilon\varepsilon_0 E_{sc} = [2\varepsilon\varepsilon_0 e N_D]^{1/2} \left[U_{sc} - \frac{kT}{e}\right]^{1/2} \quad (\text{I.62})$$

Une charge identique en valeur absolue mais de signe contraire se trouve localisée dans la couche de *Helmholtz*.

$$Q_{sc} = |Q_H| = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{dU}{dx} \quad (\text{I.63})$$

Or la chute de potentiel est linéaire dans la couche de *Helmholtz* car nous avons admis qu'il n'y a pas d'adsorption.

$$\frac{dU}{dx} = cste = \frac{U_H}{d_H} \quad (\text{I.64})$$

Cette relation indique que le gradient de potentiel est constant, ce qui donne:

$$U_H = \frac{d_H}{\varepsilon_0 \varepsilon_H} Q_{sc} = \frac{d_H}{\varepsilon_0 \varepsilon_H} [2\varepsilon\varepsilon_0 N_D]^{1/2} \left[U_{sc} - \frac{kT}{e}\right]^{1/2} \quad (\text{I.65})$$

Cette relation donne la chute de potentiel dans la couche de *Helmholtz* en fonction de celle dans la zone de charge d'espace. Ainsi, la distribution totale à l'interface semi-conducteur/électrolyte est donnée par:

$$U_{sc/\text{él}} = U_{sc} \frac{d_H}{\varepsilon_0 \varepsilon_H} [2\varepsilon\varepsilon_0 N_D]^{1/2} \left[U_{sc} - \frac{kT}{e}\right]^{1/2} \quad (\text{I.66})$$

Dans le cas d'un semi-conducteur faiblement dopé, l'écart entre les chutes de potentiel U_{sc} et U_H étant très important, on peut négliger la contribution de la couche d'*Helmholtz* vis-à-vis de celle de la zone de charges d'espace. Lorsque le dopage devient important, l'épaisseur de cette dernière diminue fortement et peut devenir du même ordre de grandeur que celle de la couche d'*Helmholtz*. Dans ces conditions, la chute de potentiel est importante des deux côtés de l'interface.

I. 2. 2. 4 Capacité de la zone de charges d'espace

En assimilant la zone de charges d'espace à un condensateur plan d'une épaisseur W_{sc} la capacité C_{sc} de cette zone peut être déduite de la charge Q_{sc} à partir de la relation $Q = CU$. La variation de la capacité en fonction du potentiel U_{sc} induit sa détermination par différentiation (capacité différentielle).

$$C_{sc} = \frac{dQ_{sc}}{dU_{sc}} \quad (I.67)$$

Un calcul différentiel simple permet à partir de l'équation (I.62) d'accéder à la capacité C_{sc} .

$$C_{sc} = \left[\frac{\epsilon\epsilon_0 e N_D}{2} \right]^{1/2} \left[U_{sc} - \frac{kT}{e} \right]^{1/2} \quad (I.68)$$

En faisant apparaître le potentiel de bandes plates par la relation:

$$U_{bp} = U - U_{sc} \quad (I.69)$$

Où U est le potentiel de polarisation appliqué, la capacité peut être donnée sous une forme plus commode:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_{sc} q N_D} \left[U - U_{bp} - \frac{kT}{e} \right] \quad (I.70)$$

C'est la relation de Mott-Schottky [16,17], laquelle physiquement traduit le comportement de la zone de charges d'espace soumise à une polarisation U . Son épaisseur, déduite de la relation $C_{sc} = \epsilon\epsilon_0/W_{sc}$ est également contrôlée par la polarisation.

$$W_{sc} = \left[\frac{2\epsilon\epsilon_0}{e N_D} \right]^{1/2} \left[U - U_{bp} - \frac{kT}{e} \right]^{1/2} \quad (I.71)$$

La représentation de $1/C^2$ en fonction du potentiel de polarisation U donne une droite dont la pente permet de déterminer la concentration des donneurs N_D pour une constante diélectrique ϵ connue. L'ordonnée à l'origine permet, à un facteur près, de remonter au potentiel de bandes plates.

$$U_{bp} = U_{(1/c^2=0)} + \frac{kT}{e} \quad (\text{I.72})$$

Les paramètres N_D et U_{bp} sont d'une grande importance pour la caractérisation électrique du semi-conducteur car à travers U_{bp} on peut déterminer, pour chaque potentiel de polarisation, la chute de potentiel dans la zone de charges d'espace U_{sc} et par conséquent toutes les grandeurs qui en dérivent. La connaissance de N_D et celle de U_{bp} permet en outre de positionner le niveau de *Fermi* et les bords inférieur et supérieur respectivement de la bande de conduction et de valence pour une énergie de bandes interdite ΔE_g connue.

$$E_F^{bp} = -eU_{bp} \quad (\text{I.73})$$

$$E = E_c^{bp} = -eU_{bp} - kT \ln \frac{N_D}{N_c} \quad (\text{I.74})$$

$$E_{v'} = E_v^{bp} = E_{c'} - \Delta E_g \quad (\text{I.75})$$

La détermination de la distribution du potentiel et le calcul de la capacité préétablis sont relatifs à un semi-conducteur de type n en contact avec un électrolyte. Pour un semi-conducteur de type p un calcul analogue nous permet de remonter au potentiel à l'interface et à la capacité de la zone de charges d'espace C_{sc} .

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 q N_A} \left[-U + U_{bp} - \frac{kT}{e} \right] \quad (\text{I.76})$$

où N_A est la densité d'accepteurs.

Sous sa forme générale qui permet de traduire les deux types de semi-conductivité, la relation de *Mott-Schottky* peut s'écrire comme suit:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 q N_q} \left[-U + U_{bp} - \frac{kT}{e} \right] \quad (\text{I.77})$$

Où $q = e$ et $N_q = N_D$ pour un semi-conducteur de type n.

$q = e$ et $N_q = N_A$ pour un semi-conducteur de type p.

I. 2. 2. 5 Effet de la couche de Helmholtz et la constante diélectrique sur la relation de Mott-Schottky

La relation de *Mott-Schottky* que nous venons d'établir décrit une jonction de *Schottky* parfaitement idéale. L'extension de cette relation aux cas des films passifs, hautement dopés, doit être faite en tenant compte de la contribution de la couche de *Helmholtz* et de la variation de la constante diélectrique ε en fonction de la fréquence.

Dans le cas d'une diode de Schottky idéale, la chute de potentiel produite par une polarisation extérieure s'exerce dans la zone de charges d'espace. Cela signifie que la capacité de cette zone est beaucoup plus faible que celle de la couche de *Helmholtz*. Si le niveau de dopage est élevé, comme c'est le cas des films passifs, cette hypothèse n'est plus vérifiée et la contribution de la couche de *Helmholtz* doit être prise en considération. Les zones de charges d'espace et de *Helmholtz* définies précédemment comme étant des condensateurs de capacité respectives C_{sc} et C_H peuvent être représentées par une capacité équivalente C , leur position en série fait que C peut être reliée à C_{sc} et C_H par [10,15]:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_H} \quad (I.78)$$

Notons que C représente la capacité totale mesurée lors d'une polarisation U . De Gryset *al.* [18] donnent l'équation de *Mott-Schottky* en intégrant la capacité de la couche de *Helmholtz*.

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{1}{C_H^2} + \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 q N_q} \left[-U + U_{bp} - \frac{kT}{e} \right] \quad (I.79)$$

Cette relation montre que la variation linéaire en fonction du potentiel ainsi que la pente sont conservées. Seul un déplacement du potentiel de bandes plates dû à la contribution de C_H est enregistré.

$$U_{bp} = U_{(1/C^2=0)} + \frac{kT}{e} - \frac{\varepsilon \varepsilon_0 N_q}{2C_H^2} \quad (I.80)$$

On remarque que plus le taux de dopage est élevé et plus le déplacement est accentué. Ce déplacement se fera vers des valeurs plus anodiques ou plus cathodiques selon que le semi-conducteur est de type n ou p.

La variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence $\varepsilon(f)$ [17,18] implique une variation de la capacité C à travers la relation $C = \varepsilon \varepsilon_0(f)/W_{sc}$ c'est à dire que les mesures de la capacité effectuées à deux fréquences, f_1 et f_2 , par exemple donnent des valeurs de capacité différentes. La différence $C = C(f_1) - C(f_2)$ est d'autant plus marquée que l'écart entre les fréquences est important. Physiquement, le comportement ainsi que l'épaisseur des zones de charges d'espace ne sont pas effectués par l'effet de la fréquence. Seule la réponse capacité varie car elle doit intégrer d'autres facteurs réactionnels et effets de relaxations diélectriques dont la constante de temps de leur réaction est du même ordre de grandeur que l'inverse de la fréquence. Ainsi d'une fréquence f_1 à une fréquence f_2 ($f_1 > f_2$), de nouvelles réactions non mises en évidence à f_1 , contribuent à la réponse obtenue à f_2 .

Afin de court-circuiter tous les états lents et en particulier les états de surface incapables de suivre un signal haute fréquence, la plupart des mesures sont effectuées à haute fréquence $f \gg 1 \text{ Hz}$. L'épaisseur W_{sc} étant indépendante de la fréquence, elle peut s'écrire en fonction de la constante diélectrique statique $\epsilon(0)$.

$$W_{sc} = \left[\frac{2\epsilon\epsilon(0)}{qN_q} \right]^{1/2} \left[U - U_{bp} - \frac{kT}{e} \right]^{1/2} \quad (\text{I.81})$$

La combinaison des équations (1) et (2) nous permet d'établir la relation de *Mott-Schottky* en fonction du potentiel U et la fréquence f du signal via la constante diélectrique $\epsilon(f)$.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_H^2} + \frac{2\epsilon(0)}{\epsilon^2(0)\epsilon_0 q N_q} \left[U - U_{bp} - \frac{kT}{e} \right] \quad (\text{I.82})$$

On remarque que la variation linéaire ainsi que le potentiel de bandes plates ne sont pas affectés par la variation de la constante diélectrique $\epsilon(f)$. La pente, qui à $\epsilon = \text{cte}$ donnait la densité de dopage N_q subit des modifications en fonction de la fréquence d'étude. La valeur exacte de la densité de dopage doit passer par la connaissance de la valeur de la constante diélectrique à la fréquence d'étude. Ainsi si la valeur de cette dernière est ignorée, il est plus logique de raisonner en terme de ϵN_q .

I. 3 Notions d'électrodéposition

L'électrodéposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode: potentiostatique, intensiostatique et ce en mode pulsé ou continu. Plusieurs types de milieux sont envisageables (aqueux, organique, sel fondu...), mais de manière courante il s'agit d'environnements aqueux. L'électrolyte est par définition le milieu d'immersion de l'électrode contenant l'espèce à oxyder ou à réduire.

Les processus de l'électrocristallisation impliquent un certain nombre d'étapes élémentaires [19,20] illustrées dans la figure I.10:

- Les ions plus ou moins solvatés diffusent depuis le sein de la solution jusqu'à l'électrode où ils se déchargent.
- Les ions qui se déchargent s'adsorbent sur un plan d'atomes et forment des adatoms
- Les adatoms diffusent sur la surface du substrat vers un site privilégié de croissance où se forment des germes à partir desquels le cristal va croître.
- Enfin, le développement des caractéristiques morphologiques cristallines du dépôt en est la dernière.

A partir des germes coniques ou hémisphériques, la croissance peut se faire dans les trois directions de l'espace. Ce type de croissance est dite tridimensionnel (3D). Une croissance bidimensionnelle (2D) se fait latéralement par incorporation des atomes à la périphérie des centres de croissance qui évoluent indépendamment les uns des autres. Deux centres voisins peuvent coalescer d'où leur recouvrement. La croissance dendritique est une croissance en une dimension (1D).

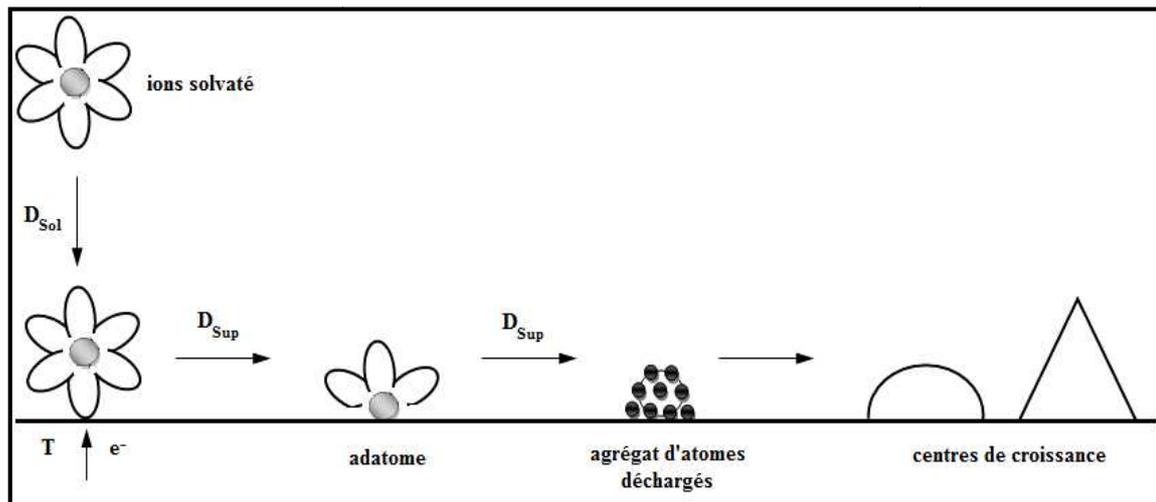


Figure 1.10: Quelques étapes du processus d'électrocrystallisation d'un métal sur un substrat.

D_{sol} : Diffusion dans la solution.

D_{sup} : Diffusion superficielle.

T : Transfert de charge.

Dans la plus part des cas, la croissance du métal incorporé dans un site privilégié ne pourra se faire qu'après une étape préalable de nucléation [21]. La nucléation désigne un ensemble de processus conduisant à la formation d'une nouvelle phase solide et stable. Le mécanisme de la croissance des premiers germes formés est entièrement déterminé par les propriétés thermodynamiques et cinétiques de l'électrocrystallisation. Les théories récentes dont nous disposons dérivent d'hypothèses simplifiées consacrées à la nucléation en phase homogène. L'adaptation au cas de l'électrocrystallisation consiste à remplacer le concept de sursaturation par une grandeur physique mesurable qui est la surtension et de considérer son aspect hétérogène. Il existe trois principaux types de surtension[22,23]:

- *La surtension de concentration* qui résulte de l'appauvrissement et donc de l'activité des cations situés aux voisinages immédiats de l'électrode. Elle peut résulter de la dissociation lente des cations lorsque ces derniers sont complexés.
- *La surtension ohmique* qui inclut la résistance de la solution et la résistance d'un film susceptible de se former sur la surface de l'électrode et qui n'est pas perturbée par l'agitation. La surtension ohmique qui tient compte seulement de la résistance de la solution peut être négligée lorsque la solution est très conductrice.
- *La surtension d'activation* qui résulte de la barrière énergétique que doit franchir un cation lors du passage à travers la double couche jusqu'à sa décharge et de son incorporation dans le réseau de la nouvelle phase en formation. Elle comporte aussi la surtension de cristallisation qui se produit lorsque le mécanisme de nucléation intervient dans la cinétique du processus global.

II. 3. 1 Influence de paramètres d'électrodéposition sur les dépôts

Plusieurs approches empiriques ont essayé de corréler les propriétés finales aux conditions d'élaboration, la réaction de déposition électrolytique et la qualité du dépôt final dépendent essentiellement de l'action exercée par la modification des divers paramètres, tel que:

- Le potentiel ou la densité du courant imposé à la cathode: dans le cas où les phénomènes de transfert de masse n'interviennent pas, nous pouvons nous attendre, aux fortes surtensions à une augmentation de la concentration en adions à la surface. Ceci faciliterait la germination et affinerait la taille de grains. De façon générale, il est considéré que la taille des grains est contrôlée par les processus de nucléation/croissance, en d'autres termes par la surtension imposée[24]. L'utilisation d'une surtension élevée permettrait d'obtenir des dépôts de surface lisses, et permettrait aussi d'affiner la taille de grain en augmentant la vitesse de nucléation.

- La température d'électrolyse: la température peut également jouer un rôle important sur les propriétés structurales de dépôts, puisque de façon générale les facteurs qui favorisent la diffusion superficielle vont conduire à une augmentation de la taille de grain [25].

- La nature du métal à déposer: des dépôts à forte taille de grains sont obtenus pour des métaux ayant des points de fusion peu élevés et inversement les faibles tailles de grains sont obtenues pour des métaux présentant des points de fusion élevés.

- La nature du substrat et son état de surface: Selon Bergstresser *et al.* [26], les défauts structuraux (taille de grains, macles, ...) sont accentués par le transport de masse à la surface de cathode. La rugosité de surface peut être faible si le substrat ne présente pas de défauts, si l'électrolyte est de grande pureté et si la surtension est faible. La morphologie peut changer avec l'épaisseur du dépôt.

- Les additifs organiques ou minéraux: Plusieurs travaux rapportent que la taille de grain et la microstructure sont affectées par l'adsorption d'espèces qui inhiberaient la croissance des films. Watanabe [27], a montré que l'inhibition est due à la présence à la surface de l'électrode d'espèces (molécules, atomes ou ions) qui s'adsorbent sur certains sites, entravent les processus cathodiques et déterminent la microstructure des dépôts. Les inhibiteurs pourraient être les différents anions de l'électrolyte (Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{NH}_2\text{SO}_4^{2-}$, ...) ou des espèces organiques (additifs).

I. 4Oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO) est actuellement au centre de très nombreuses études et publications [28] grâce à ses propriétés tout à fait remarquables qui en font un matériau recherché dans des domaines d'application extrêmement divers (électronique, optique, optoélectronique, conversion photovoltaïque, catalyse, pharmacie, cosmétique). Le ZnO est un semi-conducteur de type n à large bande interdite, autour de 3,37 eV [29] qui lui permet d'être transparent au spectre solaire dans le visible. De plus, il possède une énergie de liaison excitonique de l'ordre de 60 meV [30] ce qui en fait un bon candidat pour des dispositifs émissifs.

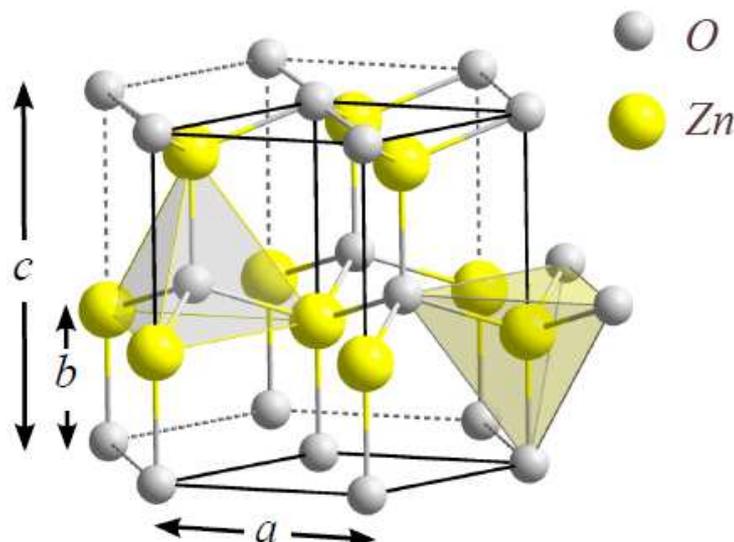


Figure I.11: Structure cristalline de ZnO (Wurtzite).

I.4. 1 Propriétés de ZnO

I.4. 1. 1 Propriétés structurales

L'essentiel des matériaux II-VI cristallisent sous forme Rocksalt, Zinc de type blende ou bien encore hexagonale (Wurtzite). Dans ce dernier cas, chaque anion est entouré de 4 cations disposés aux coins d'un tétraèdre, et vice versa. Ce type de coordination tétraédrique est caractéristique d'une nature de liaison de type covalente, mais on trouve aussi un caractère de liaison de type ionique substantiel qui implique une augmentation du gap par rapport à ce qu'on pourrait attendre d'un matériau présentant uniquement des liaisons covalentes [31].

Dans le cas de ZnO, l'ionicté réside à la limite entre un semi-conducteur de type covalent et ionique. Le ZnO peut donc partager les structures wurtzite, zinc blende ou bien encore Rocksalt comme présenté sur la figure I.12. Dans des conditions ambiantes, seule la phase wurtzite est thermodynamiquement stable. En effectuant une croissance à partir d'un substrat possédant une géométrie cubique, on peut stabiliser le ZnO en phase Zinc blende. Pour stabiliser le ZnO sous forme Rocksalt, il faut effectuer une croissance à pression relativement élevée [31].

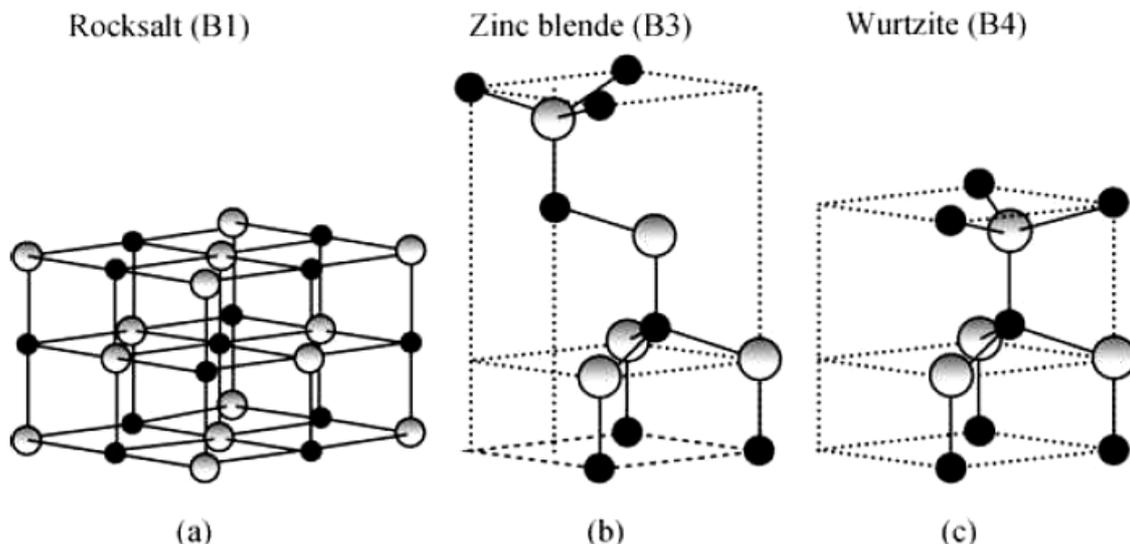


Figure I.12: Possibles structures cristallines de ZnO: (a) Rocksalt, (b) Zinc blende et (c) wurtzite. Les sphères grises représentent des atomes de zinc, alors que les sphères noires des atomes d'oxygène [31].

La structure wurtzite possède une cellule de base avec deux paramètres de maille a et c qui présentent un ratio $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$, dans le cas parfait. Expérimentalement, la valeur de ce ratio est inférieure à celle du cas idéal, comme c'est le cas pour GaN, pour ce matériau il a été postulé que si ce n'était pas le cas, cela mènerait à la formation d'une phase Zinc blende [32].

La structure Wurtzite est constituée de deux sous réseaux hexagonaux s'interpénétrant, chacun constitué d'un type d'atomes, déplacés l'un par rapport à l'autre d'un rapport de $3/8$ (dans le cas idéal) selon l'axe c . Du fait de l'absence de plan d'inversion perpendiculaire à l'axe c dans le ZnO de type Wurtzite, on se retrouve avec un matériau de type polaire, c'est-à-dire qu'on se retrouve soit avec des atomes de zinc en surface, soit avec des atomes d'oxygène. Il est important de différencier ces deux cas du fait des charges de polarisation [31]. Les paramètres de maille dépendent de différents facteurs, à savoir la concentration en électrons libres, la présence de défauts et d'impuretés, la présence de contraintes et la température.

I. 4. 1. 2 Propriétés électriques

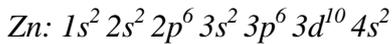
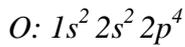
Le ZnO est un semi-conducteur du groupe II-IV qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [33]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 2,88 eV et 3,45 eV [34]. Il est possible de modifier largement les propriétés du ZnO par dopage:

- Soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [35];
- Soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F⁻, Cl⁻) [36,37].

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [38]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent. En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi-conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus

peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³) [34], permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm) [39].

On rappelle que la structure électronique de l'oxygène et de zinc a ces configurations suivantes :



Les états $2p$ de l'oxygène forment la bande de valence et les états $4s$ du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Donc pour former une liaison ionique, l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale $4s$ à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital $2p$ pleine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante:



La figure I.13 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états $2p$ de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états $4s$ du Zinc.

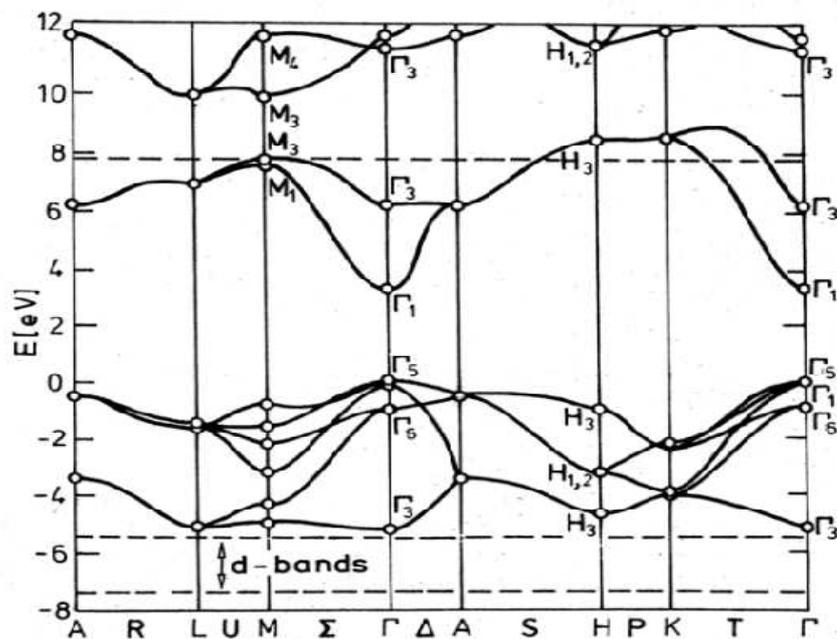


Figure I.13: Structure de bande mesurée pour l'oxyde de zinc en symétrie Wurtzite [40].

Cette figure indique que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point Γ . Quant à ces propriétés de conduction, le ZnO stœchiométrique est isolant

mais il devient dégénéré de type n suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en position interstitielle.

I. 4. 1. 3 Propriétés physiques

Le tableau I.1 rassemble des différentes propriétés physiques de ZnO. Un autre avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques et très abondants sur terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production.

Tableau I.1: Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme Wurtzite [41,42].

Propriété	valeur
Paramètres de maille à 300°K	
a_0	0.32495 nm
c_0	0.52069 nm
c_0/a_0	1.602 (1.633 pour la structure hexagonale idéal)
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)	$a_0: 5,6 \times 10^{-6}$, $c_0: 3,0 \times 10^{-6}$
Constante diélectrique statique	8,656
Indice de réfraction	2,008 - 2.029
Energie de la bande interdite	3,4 eV (direct)
Concentration des porteurs intrinsèques	$< 10^6$ cm ⁻³
Energie de liaison de l'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. 4. 1. 4 Propriétés optiques et luminescences

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [43]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [44]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [45,46]. Le ZnO dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits OTC (*transparent conductiveoxide : TCO*). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, le ZnO émet des photons; ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées: elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stoechiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [47]. Shibata *et al.* [48] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [49] et de plus, le ZnO peut être préparé à une plus basse température que ces deux autres matériaux.

Le but des recherches en photoluminescence est d'obtenir un matériau pouvant émettre dans l'ultraviolet par suite de transitions entre la bande de conduction et la bande de valence. La plupart des auteurs ont indiqué que le centre d'émission UV pourrait être une transition d'excitation [50,51]. D'autres auteurs ont supposé que l'émission verte est provoquée par différents défauts intrinsèques dans le film de ZnO tels que les lacunes d'oxygène ou le zinc interstitiel [52,53].

I. 4. 2 Application du ZnO

L'oxyde de zinc peut être élaboré par différentes méthodes physiques et chimiques tels que: le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [54], le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [55], l'ablation laser [56] et la pulvérisation cathodique [57] etc. Ces méthodes permettent de faire des dépôts de bonne qualité mais elles nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien des équipements. Cependant d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées récemment: la méthode sol-gel [58,59], le procédé de spray pyrolysis [60], et enfin la méthode électrochimique [61]. Cette dernière méthode a été développée entre autre par Izaki et Omi [62] ainsi que Lincot *et al.* à la fin des années 1990 [63-65].

Les domaines d'applications de ZnO sont extrêmement variés. Le ZnO est déjà utilisé dans certains domaines comme la catalyse, les varistances (résistances variables) ou les crèmes de protection solaire, mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés de ZnO paraissent les plus prometteuses. Dans ce qui suit, nous citons quelques-unes de ses principales applications.

I. 4. 2. 1 Oxyde Transparent Conducteur (OTC)

L'oxyde de zinc est un matériau qui fait partie de la famille des OTC. De nombreux matériaux sont actuellement utilisés comme OTC, nous citons: In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$ (FTO), ZnO, ZnO:Al, ZnO:F, Cd_2SnO_4 , SnO_2 ...etc [66]. L'obtention de tels matériaux présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique constitue un enjeu industriel important. Le facteur de qualité Q d'un film mince OTC peut être défini comme le rapport entre la conductivité électrique et l'absorbance optique dans le visible. Gordon [67], a calculé les facteurs de qualité des OTC les plus utilisés, les résultats montrent que le ZnO dopé fluore (ZnO:F) et le Cd_2SnO_4 présentent la plus grande valeur de $7 \Omega^{-1}$, suivi du ZnO dopé aluminium (ZnO:Al) avec un facteur de $5 \Omega^{-1}$ puis l'oxyde d'indium dopé étain ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) avec un facteur de $4 \Omega^{-1}$.

I. 4. 2. 2 Cellules photovoltaïques

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

bande de conduction. Actuellement, la plupart des cellules solaires sont réalisées à partir de Silicium. Dans une cellule photovoltaïque, une couche mince de ZnO sert de contact transparent ou de couche réfléchissante ou encore sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact de la cellule comme le montre l'exemple suivant (Figure I.14).

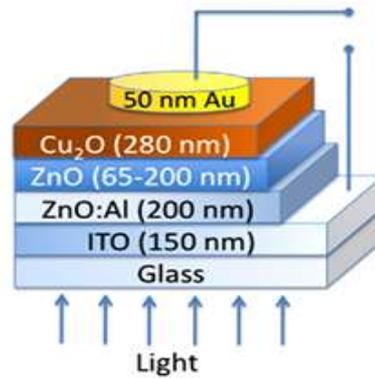


Figure I.14: Schéma de la structure d'une cellule solaire [68].

Lorsque la cellule est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes puis chacun fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et laisse un trou capable de se mouvoir engendrant une paire électron-trou (Figure I.15). Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p à travers la connexion extérieure donnant naissance à une différence de potentiel. Donc sous éclairage, les photons vont générer des paires électrons trous et donner un courant électrique mesurable. C'est la conversion énergie lumineuse-électricité.

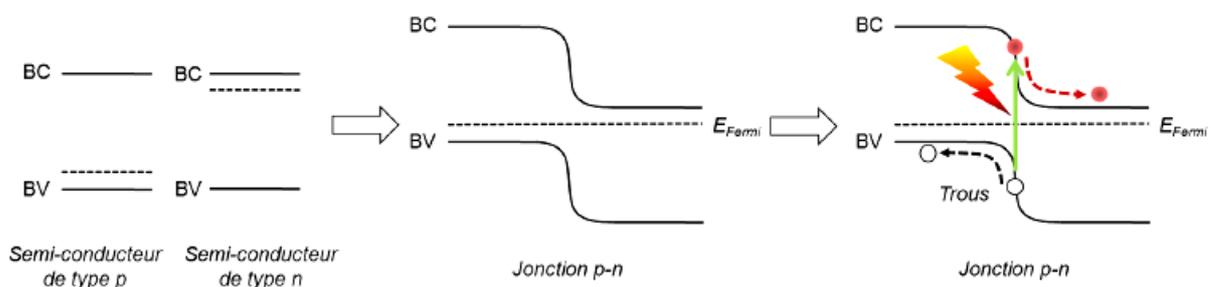


Figure I.15: Niveaux d'énergie dans une jonction p-n et formation du courant sous éclairage [69].

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électrons trous. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une

jonction à la surface de cette couche absorbante. Cette jonction peut être soit une homojonction (*Figure I.16a*)[70], c'est le cas de la filière classique silicium, soit une hétérojonction (*Figure I.16b*)[71], c'est-à-dire une jonction avec deux semi-conducteurs différents, soit une jonction Schottky (*Figure I.16c*)[72], c'est-à-dire un contact métal-semi-conducteur.

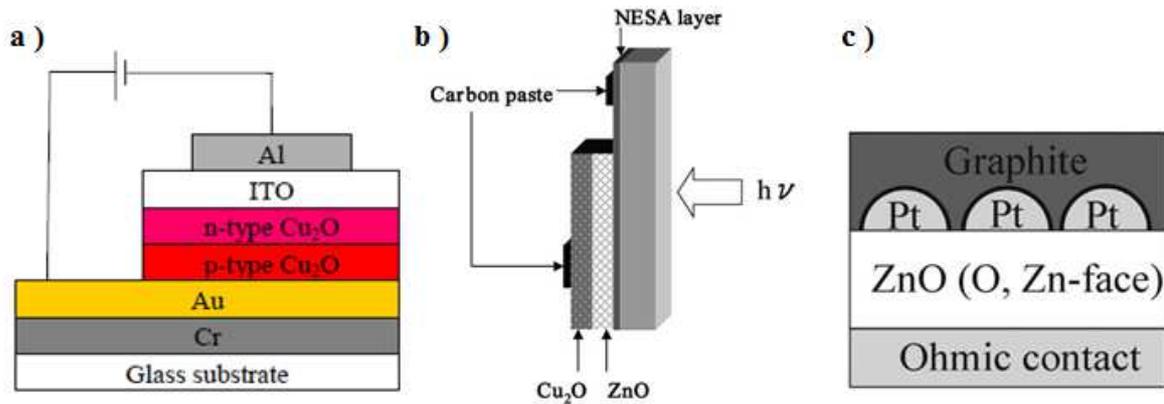


Figure I.16: Représentation schématique de différents types de jonctions: a) Homojonction, b) Hétérojonction et c) Jonction de Schottky.

Cette figure nous permet de constater que deux couches de ZnO sont utilisées, une pure et l'autre dopée à l'aluminium. La couche de ZnO intrinsèque, donc non-conductrice, évite tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur. Cette couche pourrait être évitée si on dépose une couche tampon (CdS par exemple) plus épaisse. Quant à la couche dopée, elle sert de contact transparent, car pour qu'elle soit utilisable dans une telle structure, la couche de ZnO doit être simultanément transparente et conductrice c'est-à-dire un OTC.

Une récente étude [73] a montré que l'utilisation du ZnO en surface et sous certaine condition peut également améliorer l'efficacité de la cellule solaire. Les auteurs montrent en effet que selon le mode d'élaboration, le ZnO peut faire apparaître une surface plus ou moins rugueuse. La rugosité est un élément important pour la réalisation de cellules solaires. En effet, plus la surface de la cellule est rugueuse, plus la lumière peut se diffuser dans le matériau (*Figure I.17*). Ceci a pour conséquence d'allonger le parcours des photons et d'augmenter les chances d'absorber la lumière pour libérer des porteurs de charge. La rugosité du ZnO dépend de ses paramètres technologiques de dépôt et il est dans ce cas important de les contrôler.

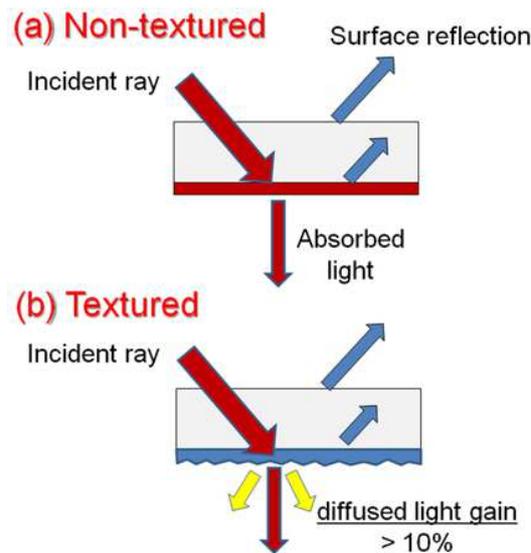


Figure I.17: Influence de la rugosité de la surface de couche sur l'absorption de la lumière [73].

I. 4. 2. 3 Diodes Electro-Luminescentes (DEL)

Une diode électro-luminescente (LED: Light-Emitting Diode) est un composant optoélectronique transformant l'électricité en lumière. La grande force des DELs est due au fait qu'elles permettent de produire de la lumière avec une très faible tension (quelques volts) et un très bon rendement lumière/énergie, elles ne chauffent presque pas et ont une très longue durée de vie.

Les DELs ont envahi le marché de l'éclairage, que ce soit par la lumière rouge, jaune, bleu ou blanche. Le facteur clé pour une efficacité maximale est la génération et l'extraction de la lumière. Les DELs classiques sont fabriqués à base d'une jonction p-n constituée de deux couches de GaN, une dopée n et l'autre dopée p, le tout déposé sur silicium ou saphir. Afin d'améliorer la génération de la lumière, le ZnO en couche mince est introduit [74]. Son utilisation réduit considérablement les dislocations dans le GaN. Ainsi, les DELs classiques dont les dislocations limitent la luminosité et la durée de vie de la diode se voit changer avec un dépôt d'une couche mince de ZnO. Les diodes obtenues sont plus brillantes ce qui augmente leur efficacités et leur durée de vie.

Nous montrons dans la Figure I.18 une telle hétérostructure élaborée par Alvi *et al.* [75]. Les auteurs ont étudié l'effet du recuit dans l'argon, l'air, l'oxygène et l'azote sur les performances électroluminescentes de cette diode. Il a été observé que le recuit sous l'azote et l'oxygène a fortement affecté les émissions vertes, jaunes, orange, et rouge de nanotubes de ZnO. L'intensité des émissions verte, jaune, orange et rouge ont été augmenté

progressivement après le recuit dans l'air et l'oxygène, et elles ont diminué dans l'argon. Par contre lorsque la structure est recuite sous azote, l'émission rouge dans la gamme 690-750 nm a été augmentée et diminuée dans la gamme 620-690 nm en comparant avec l'échantillon non recuite. Cette étude nous permet de constater que l'existence des défauts dans les niveaux profonds produite des émissions rouge dans le ZnO.

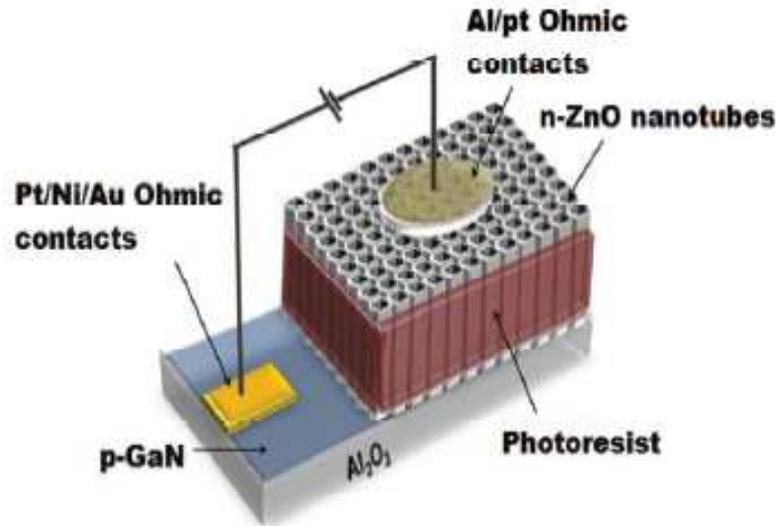


Figure I.18: Représentation schématique d'une Diode Electro-Luminescente à base de ZnO [75].

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

I. 4. 2. 4 Capteurs de gaz

Les oxydes métalliques tels que SnO_2 [76], In_2O_3 [76] ou ZnO [77] sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnement. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO , hydrocarbures, H_2 ...) va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique 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. On citera à titre d'exemple quelques références bibliographiques relatives à l'utilisation de couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote [78] ou du monoxyde de carbone [79,80].

I. 4. 2. 5 Ferromagnétisme à température ambiante

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 (Figure I.19)[81]. Si la possibilité de fabriquer des structures ferromagnétiques à température ambiante était concrétisée, cela pourrait ouvrir la voie à de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique avec, comme possibles applications des transistors à effet de champ magnétique.

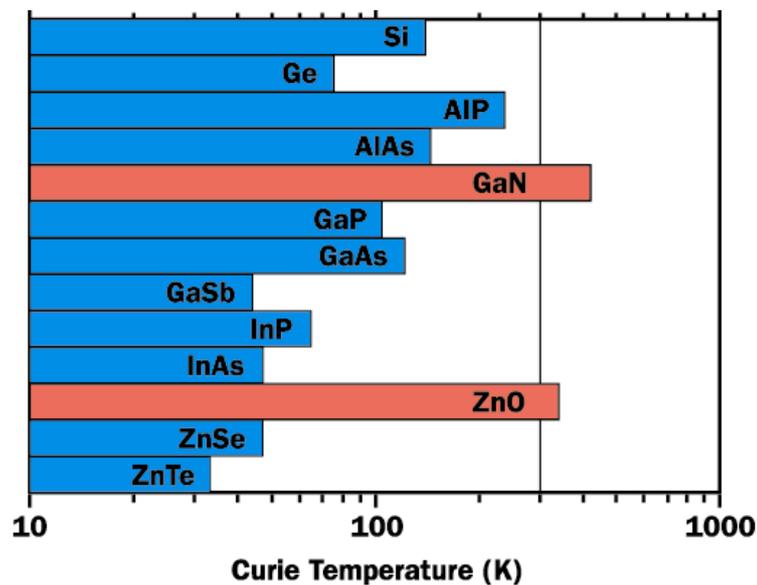


Figure I.19: Température de Curie calculée pour différents semi-conducteurs avec un dopage 5% de Mn et de 3.5×10^{20} trous cm^{-3} [81].

Du point de vue théorique, la compréhension des mécanismes responsables du ferromagnétisme dans les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) a été beaucoup avancée par Dietlet *al.* [81], publié en 2000, où les auteurs présentent un modèle théorique pour expliquer le ferromagnétisme dans GaMnAs puis étendent ce modèle aux autres semi-conducteurs. La figure I.18 montre la température de Curie prédit par ce modèle pour un certain nombre de semi-conducteurs magnétiques dilués. Le modèle prédit pour GaMnN et ZnMnO une température de Curie supérieure à la température ambiante, ce qui a motivé les études récentes sur ces matériaux. Toutefois, le semi-conducteur dilué magnétique le plus étudié est actuellement le GaMnAs. Les propriétés de transport tunnel de ce semi-conducteur ainsi qu'une introduction au magnétisme dans les semi-conducteurs sont données par Mattana [82].

I. 4. 3 Dopage de ZnO

Avant de parler de dopage de l'oxyde de zinc par des éléments étrognés, il faut noter que cet oxyde possède des défauts dans sa structure, comme: *les lacunes d'oxygènes, le zinc interstitiel et le zinc en site oxygène*(Figure I.20).

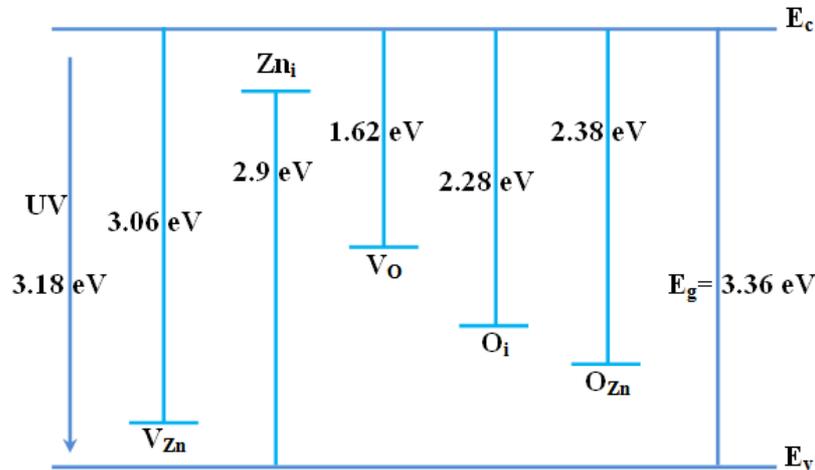


Figure I.20: Bande interdite de ZnO avec les différents niveaux de défauts[83].

I. 4. 3. 1 Les lacunes d'oxygène

La lacune d'oxygène (V_O) est un des défauts ponctuels intrinsèques la plus courante dans le ZnO [84]. On la trouve sous deux formes stables à l'équilibre thermodynamique, V_O^0 et V_O^{2+} qui forment des niveaux donneurs dans la bande interdite respectivement à 0.18 eV et 0.87 eV de la bande de valence. Toutefois, il s'agit de niveaux profonds qui ne devraient donc pas participer à la conduction de type n [85], contrairement à ce qu'on peut trouver régulièrement dans la littérature.

I. 4. 3. 2 Le zinc interstitiel

Il existe deux sites possibles pour le zinc interstitiel (Zn_i) dans ZnO, un site octaédrique et un site tétraédrique. Mais, en s'intéressant à des considérations de taille, on s'attend à ce que seul le site octaédrique soit stable [86]. En effet, dans le cas du site tétraédrique, la distance entre l'atome de zinc et son plus proche voisin est de $\sim 0.8 d_0$ (avec d_0 la longueur de la liaison Zn-O selon l'axe c); alors que dans le cas du site octaédrique cette longueur vaut $\sim 1.07 d_0$. De plus, il a été montré que Zn_i en site octaédrique est stable et qu'en site tétraédrique il se situe à 0.9 eV au-dessus et relaxe spontanément vers un site octaédrique [84, 87].

De plus, le zinc interstitiel est un défaut ayant une énergie de formation importante [84] surtout lorsque le niveau de *Fermi* est proche du minimum de la bande de conduction, on s'attend donc à avoir une faible concentration en Zn_i dans un matériau de type n. Pourtant, le fait que seul Zn_i^{2+} soit stable en fait un donneur peu profond avec une énergie d'ionisation de 30 ± 5 meV [88]. Il pourra donc participer à la conduction de type n, bien que au vu de son énergie de formation, il ne puisse l'expliquer à lui seul. Il est à noter de plus que Zn_i possède une énergie d'activation de diffusion faible, 0.57 eV d'après Janotti *et al.* [84], ce qui le rend mobile à partir de 220 K et fait qu'on a de grande chance de le trouver sous forme de complexe avec d'autres défauts ou impuretés.

I. 4. 3. 3 Le zinc en site oxygène

Le zinc en site oxygène (Zn_O) est stable sous sa forme doublement ionisée dans ZnO; mais l'énergie de formation de ce défaut est parmi les plus importantes de celles des défauts ponctuels intrinsèques. Elle est donnée supérieure à 6 eV quel que soient les conditions de croissance pour un matériau de type n [84]. On peut donc dire, en première approximation, que Zn_O ne participe pas à la conduction de type n dans ZnO.

I. 4. 3. 4 Les dopants de ZnO

Généralement la conductivité électrique de type *n* de ZnO est facilement obtenue par le dopage avec les éléments du groupe IIIA (Al, Ga, In, etc) comme substituant de zinc, ou par les éléments du groupe VIIA (F, Br, etc) comme substituant de l'oxygène [89]. 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 $10^{20} cm^{-3}$ a été obtenue pour ZnO dopé Al et ZnO dopé Ga [90]. Le ZnO de type "*n*" a été aussi réalisé en utilisant le co-dopage par les éléments du groupe IIIA et du groupe VIIA (F, In). Peu de travaux sur le ZnO dopé F sont rapportés dans la littérature. Cependant, le F est un élément adéquat du a 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 [89]. Les éléments du groupe IA et du groupe VA sont des candidats pour le dopage, mais certains d'entre eux forment des niveaux accepteurs profonds et par conséquent ne sont pas utiles [89]. Le co-dopage de ZnO pour obtenir une conductivité électrique de type "*p*" a été

aussi proposé [89]. Les calculs ont prévu que l'azote (N) est un bon candidat pour les dopants de type p dans ZnO [91].

I. 4. 4 Effet du dopage sur les propriétés du ZnO

I. 4. 4. 1 Cinétique d'électrodéposition

Plusieurs auteurs ont utilisé l'électrodéposition pour élaborer des nanostructures de ZnO dopé par différents ions métalliques. En fait, tous ces auteurs ont un point commun qui est l'effet catalytique des ions métalliques sur la réaction de réduction des précurseurs oxygénés[92-94]. Lupan *et al.*[93,94] ont publié deux travaux en 2011 sur l'électrodéposition de ZnO, le premier dopé en Cd et le deuxième en Cu. Ils ont constaté que les ions dopants accélèrent la réduction de précurseur oxygéné.

Une autre étude électrochimique a été faite par Kemel *et al.*[95] concernant l'élaboration des nanostructures de ZnO non dopées et dopées en Al à partir d'un bain nitrate. Les voltamogrammes obtenues montrent que, dans les deux cas, l'augmentation du courant cathodique est provoquée par la réduction des ions nitrates. En effet, la présence des ions Al^{3+} facilite la réduction des nitrates, ceci est en accord avec la formation de l'hydroxyde d'aluminium qui est thermodynamiquement plus favorable que celui de l'hydroxyde de zinc [96].

I. 4. 4. 2 Propriétés morphologiques

L'état de surface des couches minces est une donnée importante dans la compréhension de quelques propriétés telle que la morphologie, la rugosité et la taille moyenne des cristallites. Le contrôle de la forme des nanostructures est d'une importance capitale pour des applications en nanotechnologie. La morphologie des nanostructures de ZnO dépend des conditions d'élaboration (température, concentration, temps de déposition, éléments dopants, etc.). Les techniques de caractérisation les plus utilisées par les chercheurs pour identifier la morphologie et les formes des cristallites sont la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Ding *et al.*[97] ont été utilisés l'AFM pour caractériser la surface des nanostructures de ZnO et de ZnO: Al. Ils ont remarqué que les films de ZnO:Al préparés par la technique de la pulvérisation magnétron présentent une morphologie colonnaire avec une diminution de la taille des cristallites et une augmentation de la rugosité lorsque le taux de dopage augmente.

D'autre part, Znaidiet al. [98] ont élaboré des couches minces de ZnO et d'AZO par la méthode de sol-gel. Une diminution de la rugosité a été observée lorsque le taux de dopage en Al est augmenté de 0 jusqu'à 2 at.%. Un comportement similaire est observé par Tsayet al. [99], en dopant le ZnO par le Sn.

A-Juárez et al. [100] ont effectué une comparaison entre les couches minces de ZnO non dopées et co-dopées en Al-F. Les résultats de l'AFM montrent que les échantillons dopés deviennent moins rugueux par rapport à ceux non dopés.

Par ailleurs, des couches minces de ZnO non dopées et dopées par différents ions métalliques ont été obtenues par la déposition électrochimique. Différentes morphologies de ZnO, tels que les nano-plaques, les nanoparticules, ainsi que des films denses peuvent être obtenus par le dopage en Cu^{2+} , In^{3+} et Al^{3+} , respectivement [101]. Il est évident que les ions dopants ont donné un grand effet sur la morphologie des couches minces de ZnO.

I. 4. 4. 3 Propriétés structurales

Zi-qiang et al. [102] ont montré que les couches AZO présentent une structure hexagonale wurtzite de ZnO et une croissance préférentielle suivant l'axe cristallographique c. L'augmentation du taux de dopage en Al détériore la cristallinité des films. Également, un décalage de la position de 2θ vers les angles les plus petites est observé. Cela est confirmé par Mess et al. [103]. Par contre, Kim et al. [104] ont remarqué que la position du pic (002) se déplace vers les grands angles en comparant aux films de ZnO non dopés avec une diminution de la taille des cristallites. Cette évolution est en accord avec les mesures effectuées par Fuet al. et Takci et al. [105, 106].

Le traitement thermique est un facteur déterminant, c'est-à-dire le choix judicieux de la température de recuit améliore les propriétés structurales de la couche. Certains auteurs [105, 107] ont joué sur la température de recuit, ils ont remarqué que l'augmentation de la température de recuit améliore la cristallinité des couches d'AZO. Xue et al. [108] ont montré qu'à partir de la température 750 °C la cristallinité se détériore.

I. 4. 4. 4 Propriétés optiques

L'effet du dopage en Al sur les propriétés optiques des nanostructures de ZnO a été étudié par Mazilu et al. [109]. Dans la région visible, ils concluent que la transmission et le gap optique augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'Al avec la diminution de la réflectance. Srinet et al. [110] ont étudié l'effet des ions Al sur les couches minces de ZnO par la méthode dite la décomposition thermique. Ils concluent que la bande optique

calculée par les spectres d'absorption se déplace vers le bleu, ce phénomène est attribué à l'augmentation de la concentration des porteurs de charges (Effet de Burstein-Moss). Autre étude montre que l'augmentation de taux de dopage en Al affecte la transmission des couches minces de ZnO [111].

Selon les études théoriques et expérimentales, ZnO possède des propriétés de photoluminescence (PL) dans les régions UV-visible. L'émission UV ou l'émission excitonique à 380 nm est due à la recombinaison de paire électron-trou, tandis que les émissions dans la partie du visible sont dues aux défauts de ZnO. L'origine de chaque position de la bande PL de ZnO, est déterminée par Djurisic *et al.* [112].

I. 4. 4. 5 Propriétés électriques

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type *n*. Il est possible de modifier la résistivité électrique de ZnO par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons, et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [113].

Les valeurs de la résistivité électrique de ZnO en couche mince se situent dans une gamme de 10^{-4} - $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ [114-116]. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres technologiques et en particulier du dopage en éléments étrangers.

Han *et al.* [39] ont élaboré des couches minces de ZnO non dopées et dopées en Al par électrodéposition à partir d'un bain nitrate. Ils ont montré que la résistance du ZnO diminue jusqu'à $13.8 \Omega \cdot \text{cm}$ avec l'augmentation du rapport initial de $\text{Al}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ à 0.001, puis elle augmente brusquement. Ces auteurs attribuent cette augmentation à la formation de Al_2O_3 , qui est connu comme un bon isolant, avec le ZnO. La résistivité minimale du ZnO dopé en Al est de $8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

Une autre étude a été faite par Benhaoua *et al.* [111], ils ont préparés des couches minces de ZnO dopées en Al par la méthode de pulvérisation à ultrason. Dans cette étude la résistivité diminue de 20 à $5.26 \Omega \cdot \text{cm}$ avec l'augmentation de l'Al de 0 à 3 at.% puis elle augmente pour atteindre $7.11 \Omega \cdot \text{cm}$ à 3,5 at.% d'Al. La diminution de la résistivité des films est expliquée par le déplacement des électrons [117] qui sont libérés par les ions donneurs Al^{3+} en provoquant une augmentation de la densité de porteur de charges. Au-delà de 3 at.%, l'augmentation de la résistivité électrique avec le taux de dopage est expliquée

par l'augmentation des potentiels de barrière, parce que les atomes introduits sont séparés dans les joints de grains, cette interprétation est en accord avec celles mentionnée dans la littérature [118-120].

Références bibliographiques

- [1] K. Tomkouani, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, (2011).
- [2] D. Gningue, Thèse de Doctorat, Université Paris 6, France (1988).
- [3] A.W. Bott, "*Electrochemistry of Semiconductors*". *Curr.Separ.*, 17 (1998) 87.
- [4] D. Gassama, Thèse de Doctorat, Université Cheikh AntaDiop de Dakar (2003).
- [5] S. R. Morrison, "*Electrochemistry at Semiconductor and oxidized metal electrodes*", Ch 2, Plenum Press New York and London (1984).
- [6] S, R, Morrison, "*The Chemical Physics of Surfaces*". Plenum Press New York, USA (1977).
- [7] A. J. Bard et L. R. Faulkner, "*Electrochimie: Principes, Méthodes et Applications*", Ed Masson, Paris, France (1983).
- [8] J. O. M. Bockris et A. K. N. Reddy, dans "*Modern Electrochemistry*" ,Vol. 2, Plenum Press New York (1977).
- [9] H.D. Hurwitz, "*Propriétés Electriques des Interfaces Chargées*", p. 58. Ed. Masson Paris, France (1978).
- [10] H. Gerischer. *Electrochim.Acta*.35 (1990)1677.
- [11] Y. V. Pleskov. dans "*Comprehensive Treatise of Electrochemistry*", Vol.1,p. 291. Plenum Press, New York (1980).
- [12] R. Memming, dans "*Comprehensive Treatise of Electrochemistry*", Vol.7, p. 529, Plenum Press, New York (1983).
- [13] C. Kittel, "*Physique de l'état solide*", 5^{ème} Edition, Collection Dunod Université, Paris, France (1983).
- [14] S.M. Sze, "*Physics of semiconductor devices*", Wily (1969).
- [15] H. Gerischer, dans "*Physical Chemistry an Advanced Treaty*", Vol. IXA, p. 477, Ed.H.Eyring. Academic Press New York (1970).
- [16] N.F. Mott, *Proc. Roy. Soc.*, A171 (1939) 27.
- [17] W. Schottky. *Z. Phys.*, 113 (1839) 367; 118 (1942) 539.
- [18] R. De Gryse, W. P. Gomes, F. Cardon, J. Vennik, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 11.

- [19] B. Scharikfer, G. Hills, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 879.
- [20] I. Bimagrhra, Thèse de Doctorat, Université Aix-Marseille I, France (1991).
- [21] M. Fouletier, J. B. Mathieu, P. Noual, *"Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie"*, éd. Pluralis, France (1980).
- [22] H. Fischer, *"Elektrokristallisation von Metallen"*, Springer Verlag-Berlin, (1954).
- [23] F. Mansfeld, *Corrosion-Nace*, 32 (1976) 143.
- [24] R. Winand, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1091.
- [25] H. Natter, R. Hempelmann, *Electrochim. Acta*. 49 (2003) 51.
- [26] T. R. Bergstresser, H. D. Merchant, *Proc. TMS Fall Meet.*(1995) 115.
- [27] T. Watanabe, *Nano-Plating Microstructure Control: Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure*. Elsevier UK (2004).
- [28] R.E.Marotti, D. N. Guerra, *Sol.Energ.Mat.Sol.C.*, 82 (2004) 85.
- [29] M. Mazilu, N. Tigau, V. Musat, *Opt. Mater.*, 34 (2012) 1833.
- [30] G.C. Yi, C. Wang, W.I. Park, *Semicond.Sci. Techno.*, 20 (2005) 22.
- [31] H. Morkoç, Ü. Özgür. *"Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology"*. Wiley-VCH, Weinheim (2009).
- [32] J. H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano, C. Wetzel. *"Properties, Processing and Applications of Gallium Nitride and Related Semiconductors"*, No.23. Institution of Electrical Engineers, USA (1999).
- [33] V. Srikant, D.R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83 (1998) 5447.
- [34] A.C. Aragonès, A. Palacios-Adrós, F. Caballero-Briones, F. Sanz, *Electrochim.Acta*, 109 (2013) 117.
- [35] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019.
- [36] R. Yousefi, A.K. Zak, M.R. Mahmoudian, *J. Solid State Chem.*, 184 (2011) 2678.
- [37] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, F. Yakuphanoglu, *Appl.Surf. Sci.*, 255 (2008) 2353.
- [38] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, 386 (2001) 267.
- [39] X. Han, K. Han, M. Tao, *ECS.Trans.*, 25 (2010) 93.

- [40] R.A. Powell, W.E. Spicer, J.C. McMenamin, Phys. Rev. B, 6 (1972) 3056.
- [41] Z.M. Wang, "Design of solution-grown ZnO nanostructures". Chapter book in "Lectures notes on Nanoscale Science and Technology"V7, "Towards Functional Nanostructures", Ed, Springer Books (2008).
- [42] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P.Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, M.F. Chisholm, T. Steiner, Mater. Today, 7 (2004) 34.
- [43] Handbook of Optics, 2nd edition, Vol. 2, McGraw-Hill, (1994).
- [44] T.K. Subramanyam, B.S. Naidu, S. Uthanna. Cryst. Res. Technol., 35 (2000)1193.
- [45] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) 3518.
- [46] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys, 31(1998) L71.
- [47] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, J. Xu, Nucl. Instrum.Methods.Phys. Res., B169 (2000) 59.
- [48] H. Shibata, M. Watanabe, M. Sakai, K. Oka, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Matsubara, K. Sakurai, H. Tampo, K. Nakahara, S. Niki, 11thInternational Conference on II-VI Compounds (II-VI 2003), Proceedings, (2004) 872.
- [49] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, App. Phys. Lett., 79 (2001) 943.
- [50] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, Solid State Commun., 103 (1997) 459.
- [51] G. Changxin, F. Zhuxi, S. Chaoshu, Chin. Phys. Lett., 16 (1999) 146.
- [52] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D.R. Tallant, J.A. Voiget, App. Phys. Lett, 68 (1996) 403.
- [53] M. Lu, A. H. Kitai, P. Mascher, J. Lumin., 54 (1992) 35.
- [54] J.D. Ye, S.L. Gu, F. Qin, S.M. Zhu, S.M. Liu, X. Zhou, W. Liu, L.Q. Hu, R. Zhang, Y. Shi, Y.D. Zheng, Y.D. Ye, Appl.Phys. A, 81 (2005) 809.
- [55] Y. Zhou, P.J. Kelly, A. Postill, O. Abu-Zeid, A.A. Alnajjar, Thin Solid Films, 447 (2004) 33.
- [56] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, Thin solid films, 366 (2000) 107.
- [57] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.J. Zhang, Opt. Mater., 26 (2004) 23.

- [58] A. Verma, F. Khan, D. Kumar, M. Kar, B.C. Chakravarty, S.N. Singh, M. Husain, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 2649.
- [59] F. Xian, K. Miao, X. Bai, Y. Ji, F. Chen, X. Li, *Optik.*, 124 (2013) 4876.
- [60] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, *Mater. Lett.*, 57 (2002) 573.
- [61] M.R. Khelladi, L. Mentar, M. Boubatra, A. Azizi, *Mater. Lett.*, 67 (2012) 331.
- [62] M. Izaki, T. Omi, *Appl. Phys. Lett.*, 68 (1996) 2439.
- [63] T. Pauporté, D. Lincot, *Electrochim. Acta.*, 45 (2000) 3345.
- [64] S. Peulon, D. Lincot, *Adv. Mater.*, 8 (1996) 166.
- [65] S. Peulon, D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 864.
- [66] K. Daoudi, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, France (2003).
- [67] R.G. Gordon, *MRS Bulletin*, "*Transparent Conducting Oxides*", 25 (2000) 53.
- [68] S. Jeong, S.H. Song, K. Nagaich, S.A. Campbell, E.S. Aydil, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 6613.
- [69] C. Magne, Thèse de Doctorat, Université de Pierre et Marie Curie, France (2012).
- [70] L. Wang, M. Tao, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10(2007)H248.
- [71] J. Katayama, K. Ito, M. Matsuoka, J. Tamaki, *J. Appl. Electrochem.*, 34 (2004) 687.
- [72] R. Yatskiv, J. Grym, K. Zdansky, K. Piksova, *Carbon*, 50 (2012) 3928.
- [73] D. Kim, H. Kim, "*Self-textured transparent conductive oxide film improves efficiency of solar cells*", *Proc. of SPIE*, 7603 (2010) 76030G.
- [74] T. Fukuda, C. Yokoyama, H. Yamane, F. Orito, D. Ehrentraut, Y. Kagamitani, Y. Mikawa, K. Maeda, T. Ono, T. Ishiguro, H. Ito, S. Kawabata, "*Semiconductor Oxides for UV Opto-Electronics, Surface acoustics and Spintronics*" SOXESS Workshop on ZnO and related compounds Gallipoli (Lecce), Italy 28th September – 1st October 2005.
- [75] N. H Alvi, K.Hasan, O. Nur, M. Willander, *Nanoscale Research Lett.*, 6 (2011) 130.
- [76] K. Soulantika, L. Erades, M. Sauvan, F. Senocq, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Adv. Funct. Mater.*, 13(2003) 553.
- [77] M.C. Jeong, B.Y. Oh, O.H. Nam, T. Kim, J.M. Myoung, *Nanotechnology*, 17 (2006)526.

- [78] J.A. Rodriguez, T. Jirsak, J. Dvorak, S. Sambasivan, D. Fischer, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 319.
- [79] J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres, *Nanotechnology*, 17 (2006) 4995.
- [80] Z.L. Wang, *Adv. Mater.*, 15 (2003) 432.
- [81] T.Diehl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert D. Ferrand, *Science*, 287 (2000) 1019.
- [82] R. Mattana. Thèse de Doctorat, Université Paris XI Orsay, France (2003).
- [83] B. X. Lin, Z. X. Fu, Y. B. Jia, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001) 943.
- [84] A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Phys. Review B.*, 76 (2007) 165202.
- [85] H. Morkoç, Ü. Özgür. *"Zinc Oxide:Fundamentals, Materials and Device Technology"*.Wiley-VCH, Weinheim, (2009).
- [86] A. Janotti, C.G. Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.*, 72 (2009) 126501.
- [87] A. Janotti, C.G. Van de Walle, *J. Cryst.Growth*, 287 (2006) 58.
- [88] D.C. Look, J.W. Hemsky, J.R. Sizelove,*Phys. Rev.Lett.*, 82(1999) 2552.
- [89] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V.Avrutin,S.J.Cho, H.Morkoc, *J. Appl. Phys.*, 98 (2005) 041301.
- [90] M. Lorenz, E. Kaidashev, H. V. Wenckstern, V. Riede, C. Bundesmann, D. Spemann, *Solid-State Electron*, 47 (2003) 2205.
- [91] A. Kobayashi, O.F. Sankey, J.D. Dow, *Phys. Rev. B.*, 28(1983) 946.
- [92] N. Ogawa, R. Kikuchi, A. Nakamura, H. Aizawa, S. Ikeda. *Anal. Sci.*,9 (1993) 847.
- [93] O. Lupan, T. Pauporté, T.L. Bahers, I. Ciofini, B. Viana, *J. Phys. Chem. C.*, 115 (2011) 14548.
- [94] O. Lupan, T. Pauporté, B. Viana, P. Aschehoug, *Electrochim.Acta*, 56 (2011) 10543.
- [95] M. Kemell, F. Dartigues, M. Ritala, M. Leskela, *Thin Solid Films*, 434 (2003) 20.
- [96] R.M. Smith, A.E. Martell, *"NIST Critically Selected Stability Constants for Metal Complexes Database"*, Version 4.0, (1997).
- [97] J.J. Ding, S.Y. Ma, H.X. Chen, X.F. Shi, T.T. Zhou, L.M. Mao, *Phys. B*, 404 (2009) 2439.

- [98] L. Znaidi, T. Touam, D. Vrel, N. Souded, S.B. Yahia, O. Brinza, A. Fischer, A. Boudrioua, *Coatings*, 3 (2013) 126.
- [99] C.Y. Tsay, H. C. Cheng, Y.T. Tung, W.H. Tuan, C.K. Lin, *Thin Solid Films*, 517 (2008) 1032.
- [100] D.C. A-Juárez, G. T-Delgado, S. J-Sandoval, O. J-Sandoval, R. C-Pérez, *Sol. Energy.Mater.Sol. Cells.*, 82 (2004) 35.
- [101] D. Chu, S. Li, *J. Glass.Ceram+*, 2 (2012) 13.
- [102] X. Zi-qiang, D. Hong, L. Yan, C. Hang, *Mat.Sci. Semicon.Proc.*, 9 (2006) 132.
- [103] J. Mass, P. Bhattacharya, R. S. Katiyar.*Mater.Sci. Eng. B*, 103 (2003) 9.
- [104] K.H. Kim, K.C. Park, D.Y. Ma.*J.Appl. Phys.* 81 (1997) 7764.
- [105] Q. Fu, S.Hao, B.Shen, X. Duan, H. Na, *Res. Chem. Inter. Med.*,39 (2013) 527.
- [106] D. K. Takci, E. S. Tuzemen, K. Kara, S. Yilmaz, R. Esen, O. Baglayan, *J Mater Sci: Mater Electron*, 25 (2014) 2078.
- [107] R. Chandramohan, T.A. Vijayan, S. Arumugam, H.B. Ramalingam, V. Dhanasekaran, K. Sundaram, T. Mahalingam, *Mater. Sci. Eng. B.*, 176 (2011) 152.
- [108] S.W. Xue, X.T. Zu, W.L. Zhou, H.X. Deng, X. Xiang, L. Zhang, H. Deng. *J. Alloys.Comp.*, 448 (2008) 21.
- [109] M. Mazilu, N. Tigau, V. Musat, *Opt. mater.*, 34 (2014)1833.
- [110] G. Srinet, R. Kumar, V. Sajal, *Ceram.Int.*, 40 (2014) 4025.
- [111] B. Benhaoua, A. Rahal, S. Benramache, *Superlattice.Microst.*, 68 (2014) 38.
- [112] A.B. Djuriscic, A.M.C. Ng, X.Y. Chen, *Prog.Quant. Electron.*, 34 (2010) 191.
- [113] A. Moustaghfir, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, France (2006).
- [114] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, *Mater. Sci. Semicon.Proc.* 4 (2001) 617.
- [115] T.K. Subramanyam, B.S. Naidu, S. Uthanna, *Opt. Mat.*, 13 (1999) 239.
- [116] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Maily, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, *Thin. Solid.Films*, 473 (2005) 49.
- [117] A. Mosbah, M.S. Aida, *J. Alloys Comp.*, 515 (2012) 149.

[118] S. Rahmane, M.A. Djouadi, M.S. Aida, N. Barreau, B. Abdallah, N. HadjZoubir, *Thin Solid Films*, 519 (2010) 5.

[119] C. Zhang, *J. Phys. Chem. Solids*, 71 (2010) 364.

[120] A. Hafdallah, F. Yanineb, M.S. Aida, N. Attaf, *J. Alloys Comp.*, 509 (2011) 7267.

Chapitre II:*Dispositifs et techniques expérimentaux*

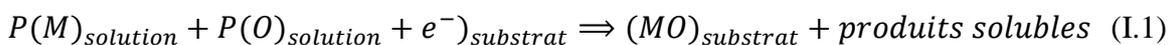
II. 1 Principe et conditions d'électrodéposition des oxydes	57
II. 2 Conditions d'élaboration	58
II. 3 Méthodes électrochimiques	60
II. 3. 1 Voltamétrie cyclique	60
II. 3. 2 Chronoampérométrie	61
II. 3. 3 Mesures de Mott-Schottky	63
II. 4 Techniques de caractérisations	64
II. 4. 1 Microscopie à force atomique (AFM)	64
II. 4. 2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	65
II. 4. 3 Diffraction des rayons X (DRX)	68
II. 4. 4 Spectroscopie Ultraviolet-visible (UV-Vis)	70
II. 4. 5 Spectroscopie de photoluminescence (PL)	71
II. 4. 6 Mesures électriques (Méthode 4 pointes)	73
Références bibliographiques	75

Ce chapitre est consacré à la fabrication et aux caractérisations de nanostructures de ZnO non dopées et dopées en Al notés dans le texte AZO.

Les nanostructures de ZnO ont été déposées sur notre substrat de FTO à différentes concentrations en Al³⁺ par la méthode potentiostatique. Nous en rappelons dans un premier temps brièvement le principe de l'électrodéposition des oxydes métalliques et les conditions d'élaboration de nos dépôts. Puis on passe en revue les différentes techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation utilisées au cours de ce travail de thèse: la *voltampérométrie cyclique* et la *chronoampérométrie* ont été utilisées pour étudier la cinétique et les mécanismes réactionnels de l'électrodéposition de nanostructures de ZnO. Pour l'étude des propriétés morphologiques, structurales, optiques et électriques nous avons utilisé la *microscopie à force atomique (AFM)*, la *microscopie électronique à balayage (MEB)*, la *diffraction des rayons X (DRX)*, la *spectroscopie UV-Visible (UV-Vis)*, la *spectroscopie Photoluminescence (PL)* et la *méthode 4 pointes*, respectivement.

II. 1 Principe et conditions d'électrodéposition des oxydes

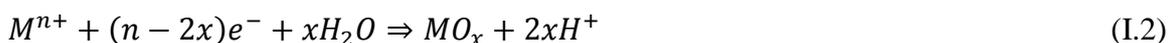
Le mécanisme de l'électrodéposition de l'oxyde diffère de celui d'un métal simple. La réaction totale simplifiée de la formation de l'oxyde par l'électrodéposition cathodique peut être donnée comme suit [1]:



Avec P (M): précurseur de métal et P (O): précurseur de l'oxygène. Ces derniers doivent être dissous dans une solution.

Le mécanisme d'électrodéposition cathodique d'oxyde peut être divisé en deux catégories différentes:

- Premier cas: le précurseur du couple oxydo-réducteur est l'espèce du métal, comme c'est illustré dans la réaction suivante:



La préparation cathodique de Cu₂O, un semi-conducteur de type-p, à partir de Cu²⁺ est un exemple de cette méthodologie [2].

Le précurseur du métal peut être aussi une espèce complexe LM (L: ligand):



Généralement L est un peroxyde et LM est le peroxyde de l'espèce. L'électrosynthèse de WO₃ [3], IrO₂ [4] et MoO₃ [5] est un exemple dans cette catégorie.

- Deuxième cas; le précurseur redox est le précurseur de l'oxygène (noté AO). Plusieurs précurseurs ont été utilisés tels que O_2 [6, 7], NO_3^- [8, 9] et H_2O_2 [10, 11]:



En présence de l'espèce métallique dissoute dans la solution et par l'augmentation locale du pH à la surface de l'électrode, les ions métalliques précipitent directement sur la surface de l'électrode comme un oxyde ou un hydroxyde et forment aussi un film qui couvre l'électrode.



A partir des considérations précédentes, on peut affirmer que l'électrodéposition des nanostructures d'oxydes mixtes peut être facilitée simplement en mélangeant les précurseurs dans le bain de dépôt [1].

II. 2 Conditions d'élaboration

Le montage expérimental que nous avons utilisés (*Figure II.1*) est constitué d'une cellule électrochimique à trois électrodes reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat (PGZ340, Radiometer Analytical). Les électrodes que nous avons utilisées sont les suivantes:

- *Electrode de travail (E_T):* Nous avons choisi le verre conducteur (SnO_2 dopé en Fluor: FTO) comme électrode de travail. Ces substrats sont transparents à la lumière, ce qui facilite leurs utilisation dans les mesures optiques. Le substrat FTO est placé à 1 cm de l'électrode de référence.
- *Electrode de référence (E_R):* c'est une Electrode au Calomel Saturé (ECS), dont le potentiel par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène (ENH) à 25 °C est + 0.244 V.
- *Contre électrode (C_E):* c'est une électrode de platine disposée en parallèle avec l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes du courant.



Figure II.1: Montage électrochimique à trois électrodes.

L'électrodéposition de ZnO non dopé et dopé a été effectuée dans une cellule électrochimique de 150 ml contenant 0.1 M du nitrate de zinc $[Zn(NO_3)_2]$ et du nitrate d'aluminium $[Al_2(NO_3)_3]$ à différentes concentrations en ions Al^{3+} variant entre 0,05 et 5 mM (Tableau II.1). Le nitrate de potassium $[KNO_3]$ à une concentration de 1 M a été ajouté dans la solution comme électrolyte support pour assurer une bonne conductivité électrique. La température d'électrolyte a été maintenue à 70 °C pendant l'électrodéposition dans un bain thermostat. Une plaque de verre couvert d'une couche d'FTO de résistance carrée de $20 \Omega/cm^2$ a été utilisée comme substrat. Avant d'entamer le processus d'électrodéposition, nos substrats sont systématiquement nettoyés par ultrason avec de l'acétone et de l'éthanol durant 15 minutes. Les substrats sont ensuite sortis du bain, est rincés abondamment par l'eau distillée avant d'être placés dans une solution d'acide nitrique à 45 % [12] sous ultrason aussi pendant 2 min (pour activer la surface du substrat) et finalement ils sont séchés à l'air. Ces étapes sont très importantes pour l'obtention des dépôts de bonne qualité car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées.

Tableau II.1: Compositions des électrolytes utilisés pour l'électrodéposition de ZnO non dopé et dopé en Al.

Echantillons	[Zn(NO ₃) ₂] (M)	[Al(NO ₃) ₃] (mM)	[KNO ₃] (M)	pH
AZO0	0.1	0.00	01	6.5
AZO1		0.05		5.6
AZO2		0.10		5.0
AZO3		0,50		4.6
AZO4		5.00		3.9

II. 3 Méthodes électrochimiques

Un processus électrochimique peut être mis en évidence en soumettant le système à toutes sortes de contraintes en courant ou en potentiel. La réponse de celui-ci sera plus ou moins aisément exploitable et dépendra fortement de la contrainte imposée. Nous allons au cours de cette section présenter un certain nombre de techniques électrochimiques. Elles peuvent être utilisées autant pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un processus d'électrodéposition que pour la formation du dépôt lui-même.

II. 3. 1 Voltamétrie cyclique

Cette méthode consiste en un balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposée. On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode/électrolyte. Elle offre également la possibilité d'identifier les différentes espèces adsorbées et les produits intermédiaires. Les courbes présentant la variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel est appelé voltamogramme (*Figure II.2*). Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique et de courant anodique lorsque celui-ci est positif.

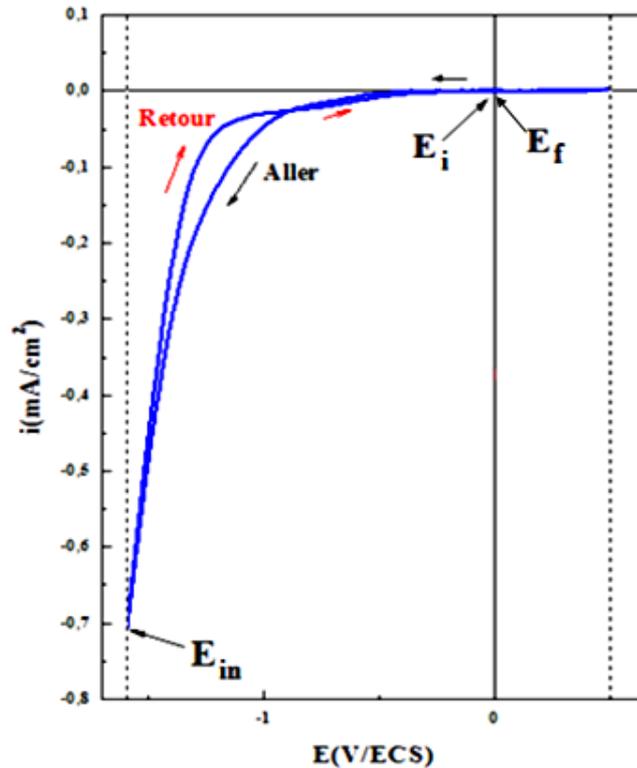


Figure II.2: Allure typique d'un voltampérogramme cyclique de ZnO.

D'une manière plus générale, un voltamogramme est caractérisé par les paramètres suivants:

- La vitesse de balayage v_b (mV/s).
- Le potentiel E_i initial de démarrage du balayage en potentiel et qui est le plus souvent le potentiel d'abandon du substrat en contact de l'électrolyte (potentiel du système à $i = 0 \text{ A/cm}^2$).
- Le potentiel d'inversion E_{in} , qui est la borne où le balayage est inversé (dans notre cas est la limite cathodique). Il permet de limiter les réactions électrochimiques.
- Le potentiel final E_f (ou limite anodique), il peut être égal ou différent du potentiel d'abandon.

II. 3. 2 Chronoampérométrie

Par rapport à la voltamétrie cyclique, l'utilisation de la chronoampérométrie présente un intérêt capital dans le cas de processus complexes avec formation d'une nouvelle phase. Elle trouve donc ses applications dans l'étude de la formation électrochimique de dépôts semi-conducteurs. Elle permet alors de mettre en évidence quantitativement les phénomènes transitoires de nucléation, puis de croissance cristalline et ce grâce à des modèles théoriques maintenant bien établis [13].

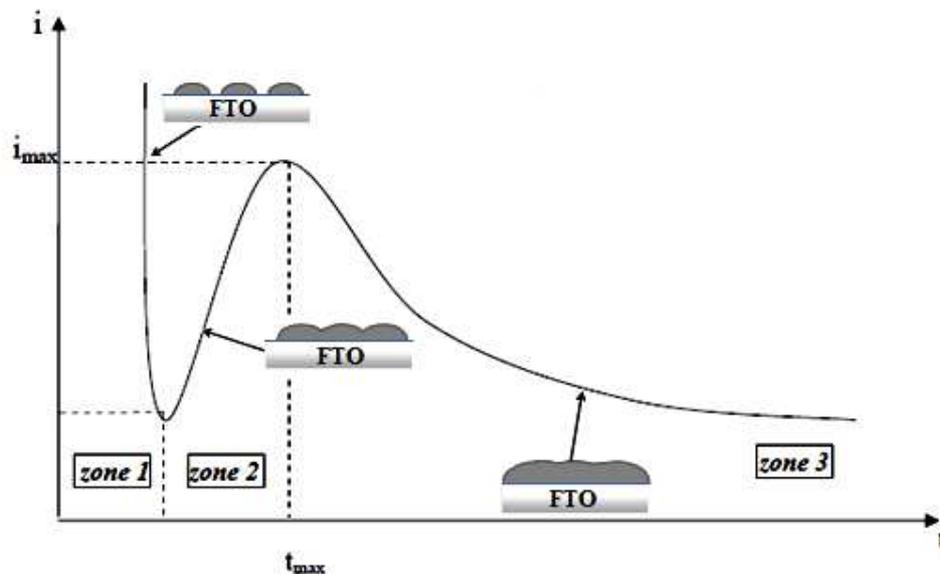


Figure II.3: Courbe chronoampérométrique typique.

Cette courbe typique peut être divisée en trois zones de temps [14]:

- Au début, dans la première zone, le courant augmente brusquement avant de chuter. Ce courant correspond à celui de la charge de la double couche et la formation des premiers germes.
- Dans la seconde zone, une augmentation du courant est observée. Cet accroissement est dû à la croissance des germes indépendants auquel vient s'ajouter le développement de nouveaux germes.
- La troisième zone se traduit par une baisse du courant qui est observée lorsque les zones de diffusion autour des germes se chevauchent et lorsque les centres de croissance empiètent les uns sur les autres. Cette diminution du courant est due à une baisse de la surface effective de l'électrode de travail mais également à une baisse de la concentration en espèces électroactives à la surface de l'électrode.

Si l'allure des courbes est identique, certaines différences apparaissent au niveau de la durée des différents intervalles de temps et des intensités obtenues. Une comparaison plus approfondie a donc été mise en œuvre afin d'identifier ces variations pouvant apparaître suivant les différents paramètres envisagés (électrolyte, potentiel, substrat).

II. 3. 3 Mesure de Mott-Schottky

La variation de $1/C^2$ en fonction du potentiel appliqué permet de déterminer le potentiel de bande plate (assimilable au minimum de la bande de conduction en absence de charge d'espace) et la concentration des porteurs de charge des nanostructures de ZnO et d'AZO grâce à la relation de Mott Schottky [15]:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_D A^2} \left(E - E_{bp} - \frac{kT}{q} \right) \quad (\text{II.6})$$

Où C_{sc} est la capacité interraticale, q est la charge d'électron ($1.6 \times 10^{-19} \text{C}$), ϵ est la constante diélectrique ($\epsilon = 8.5$ pour le ZnO) [16], ϵ_0 est la permittivité du vide ($8.85 \times 10^{-14} \text{F/cm}$), N_D est la densité de porteurs de charges (dans notre cas se sont les électrons), A est la surface d'électrode ($\approx 1 \text{ cm}^2$), E est le potentiel appliqué à travers la région de charge d'espace de ZnO, E_{fb} est le potentiel de la bande plate du semi-conducteur dans le milieu étudié. La pente de la courbe de Mott-Schottky est inversement proportionnelle à la concentration des porteurs de charges de cette courbe du semi-conducteur ($\text{pente} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_D A^2}$), et l'extrapolation à $1/C_{sc}^2 = 0$ de la partie linéaire sur l'axe des potentiel donne la valeur du potentiel de la bande plate. Ainsi, cette pente permet d'obtenir le type de semi-conducteur selon qu'elle est positive (type n) ou négative (type p), comme le montre la figure II.4.

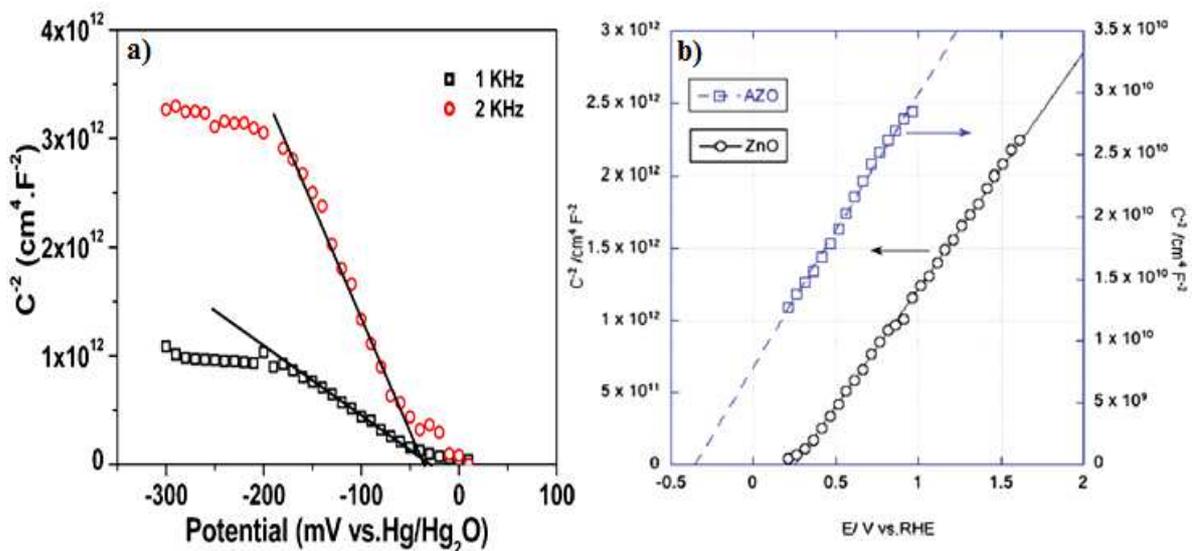


Figure II.4: Courbes de Mott-Schottky: a) Cu_2O (type p) [17], b) ZnO et d'AZO (type n) [18].

II. 4 Techniques de caractérisations

II. 4. 1 Microscopie à force atomique (AFM)

La caractérisation par AFM constituée une méthode non destructive d'analyse de la topographie d'un échantillon donné. De là, on peut avoir des renseignements complémentaires par rapport aux techniques microscopiques comme la morphologie de la surface par des vues 2D ou 3D et aussi la rugosité de la surface analysée.

Le mode de fonctionnement de l'AFM repose essentiellement sur le balayage de la surface de l'échantillon par une pointe fixée sur le bras d'un levier flexible. Le système pointe-levier peut être déplacé suivant les directions X, Y et Z. Sous l'action de forces de types *Van der Waals*, électrostatique, magnétique, chimique ...etc, le levier peut être défléchi. Afin de mesurer la déflexion du levier, une diode laser est utilisée. Le faisceau Laser émergeant de la diode est focalisé sur l'extrémité du levier puis il est réfléchi vers le photo-détecteur. De ce fait, la déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi [19].

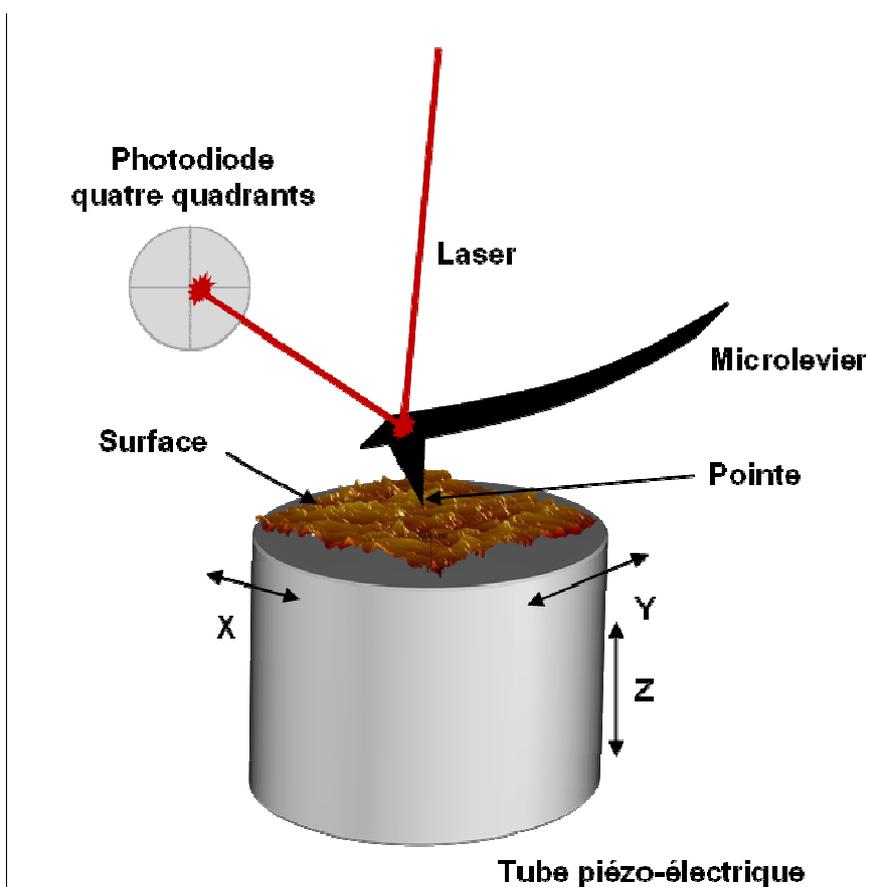


Figure II.5: Principe d'un microscope à force atomique.

- **Le fonctionnement d'un AFM [20-21]**

Dans cette partie nous allons présenter les deux modes principaux de fonctionnement d'un AFM:

Mode contact: Dans le mode contact, le levier muni de la pointe détectrice appuie sur l'échantillon en analyse. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée car il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans ce cas, l'interaction faible entre l'échantillon et la pointe est maintenue constante en changeant la hauteur de l'échantillon dans l'appareil. La variation de la hauteur donne la hauteur de la surface à l'endroit étudié.

Mode non-contact: Ce mode est analogue au mode contact, mais en fixant la distance pointe-échantillon de 50 à 150 Å. Dans ce cas, on utilise aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe.

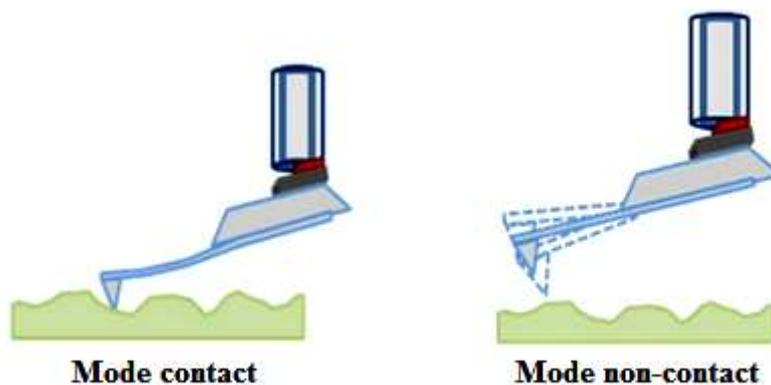


Figure II.6: Illustration des modes de fonctionnement de l'AFM

Lorsqu'une surface est balayée, les atomes en bout de pointe et les atomes à la surface de l'échantillon interagissent par apparition de micro-répulsion. Cette force de répulsion (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions...) qui respecte parfaitement la topographie de l'échantillon est proportionnelle à la déflexion du levier. Les images de la surface sont ainsi obtenues par des déplacements horizontaux et verticaux de la pointe par rapport à l'échantillon. En mode sans contact, les images de l'AFM sont obtenues par la détection de la déflexion du levier de raideur fixe en tout point au cours du balayage surfacique [22].

II. 4. 2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage, est une technique utilisée dans l'analyse des matériaux. Elle permet d'analyser la morphologie de la surface et la composition

chimique de la plupart des matériaux solides. Cette technique a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) et donne des vues qualitatives des surfaces d'une grande utilité. En revanche, la mesure absolue des dimensions dans le sens de l'épaisseur nécessite l'analyse d'une section de l'échantillon [23].

- **Principe de la microscopie électronique à balayage**

Le schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour Scanning Electron Microscopy) est illustré à l'aide de la figure II.7.

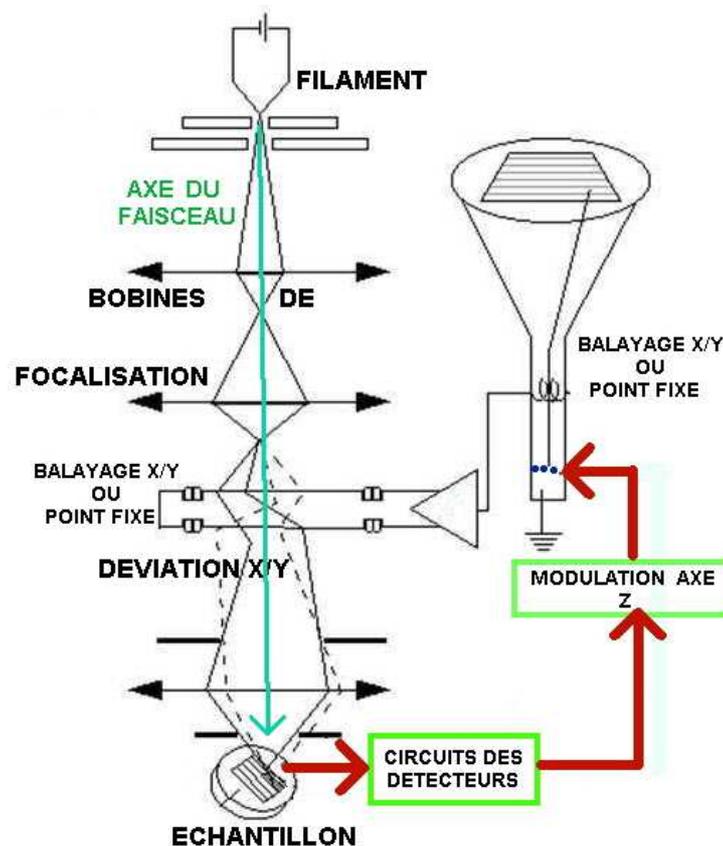


Figure II.7: Principe du microscope électronique à balayage (MEB).

Un faisceau d'électrons qui varie de 1 à 40 keV est balayé à la surface de l'échantillon à analyser. En chaque point, les électrons secondaires ou rétrodiffusés qui s'échappent de l'échantillon sont détectés. L'image est formée sur un écran image en balayage synchrone avec le balayage sur l'échantillon. Le volume d'interaction entre le faisceau d'électrons primaires et l'échantillon a la forme d'une poire (Figure II.8) dont les dimensions dépendent de l'énergie des électrons incidents et du matériau analysé. Typiquement, la profondeur totale de la poire est de l'ordre de 0.2 μm et la largeur

maximale de l'ordre de $0.1 \mu\text{m}$. Les électrons secondaires sont émis au voisinage de la surface et sont le résultat d'interactions entre les électrons primaires et les électrons des atomes de la cible. L'énergie des électrons secondaires est donc très inférieure à l'énergie des électrons incidents. Les électrons rétrodiffusés sont émis dans un volume plus éloigné de la surface. Ils sont le résultat d'interactions entre les électrons primaires et les noyaux des atomes de la cible et ont une énergie proche de celle des électrons primaires.

Le grandissement s'obtient en changeant les dimensions de la zone balayée. Le contraste de l'image observée provient pour l'essentiel des différences de relief qui existent sur l'échantillon dont trois composants entrent en jeu:

1. L'effet de l'angle d'inclinaison de la surface de l'échantillon avec la direction du faisceau incident. L'émission des électrons secondaires augmente lorsque cet angle diminue.
2. L'effet d'ombrage: le détecteur, monté latéralement sur le microscope, est dans une position telle que toutes les parties de l'échantillon ne le "voient" pas sous la même incidence. Le détecteur peut "voir" dans les trous ou derrière les arêtes, mais dans ce cas l'intensité reçue au détecteur est plus faible; les régions cachées au détecteur paraissent donc plus sombres.
3. L'effet de pointe: l'émission secondaire est plus intense sur les pointes ou sur les arêtes fines.

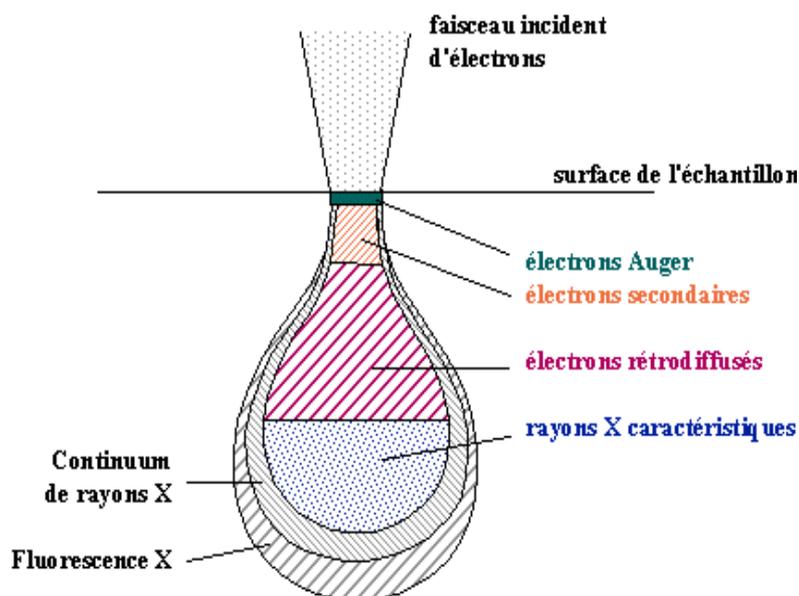


Figure II.8: Poire de diffusion.

II. 4. 3 Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de la diffraction des rayons X permet de déterminer principalement la structure cristalline des couches déposées, la taille des cristallites, les paramètres de maille et les contraintes internes exercées sur les dépôts.

- **Principe des mesures de diffraction des rayons X**

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par certains plans atomiques cristallins (*Figure II.9*).

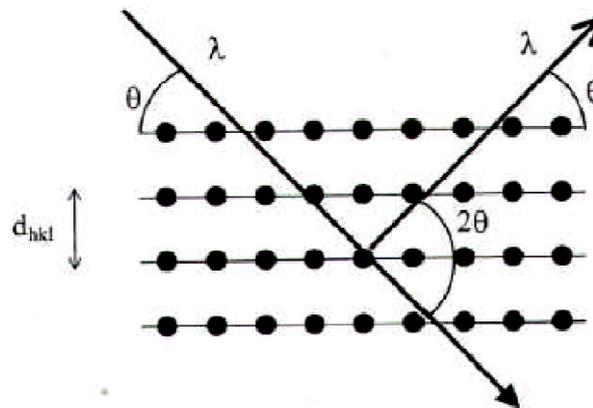


Figure II.9: Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

La condition de diffraction des rayons X est donnée par la loi de *Bragg* [23]:

$$2d_{(hkl)} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.7})$$

Où d_{hkl} est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h k l), θ est l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et λ est la longueur d'onde des photons X, incidents.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau incident. Le dépouillement du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales d'un échantillon telles que la structure cristalline, la taille des cristallites, les paramètres de maille, les contraintes et la texture [24].

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin, ce qui permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Les positions angulaires et les intensités des raies de diffraction X de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et répertoriées dans des bases de données (JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards). La

comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet d'identifier la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon et de l'indexer.

La taille moyenne des cristallites des dépôts est déterminé à partir de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction, en utilisant la relation de *Scherrer* [25]:

$$D = 0,9 \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.8})$$

Où D est la taille des cristallites (nm), λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X, θ est l'angle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (FWHM: *Full width at half maximum*).

Il est admis que la comparaison entre les fiches JCPDS et l'enregistrement expérimental permet aussi de déterminer les paramètres de maille. En effet, à chaque angle de diffraction correspond des plans atomiques (hkl) de distance interréticulaire d_{hkl} donnée par la formule de *Bragg*. Dans le cas du composé ZnO de structure hexagonale, la distance d_{hkl} qui correspond aux indices h, k et l est reliée aux paramètres de la maille a et c par la relation suivante [25]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{II.9})$$

Les paramètres de maille sont donnés par les équations suivantes [25]:

$$a = d \left(\sqrt{h^2 k^2 l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2} \right) \quad (\text{II.10})$$

$$c = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} a \quad (\text{II.11})$$

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La détermination des contraintes par la technique de la diffraction se fait comme pour la plupart des autres méthodes par la mesure des déformations et le calcul des contraintes à partir de l'équation suivante [25]:

$$\varepsilon(\%) = \frac{\Delta d}{d_0} \times 100 = \frac{d-d_0}{d_0} \times 100 \quad (\text{II.12})$$

Où d_0 est la distance interréticulaire initiale dans l'état non déformé et d est la distance interréticulaire dans l'état déformé.

II. 4. 4 Spectroscopie Ultraviolet-visible (UV-Vis)

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 du 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 de 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 [26].

Les courbes de transmission et d'absorption des nanostructures étudiées sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, UV-Vis dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la figure II.10.

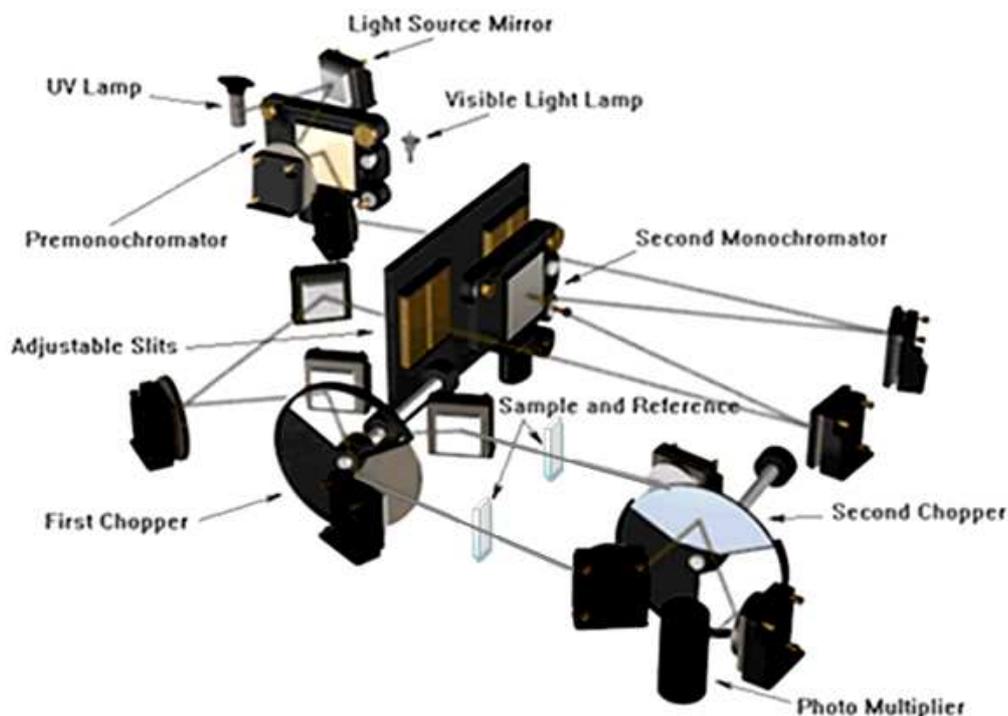


Figure II.10: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

A partir du spectre de transmission du dépôt, on peut calculer les coefficients d'absorption α et d'extinction k du matériau qui la constitue en utilisant la relation de *Bouguer-Lambert-Beer*, ou souvent appelée tout simplement la loi de *Beer-Lambert* [27]:

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.13})$$

Si on exprime la transmittance T , en %, les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \text{ et } k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II.14})$$

où d est l'épaisseur du film et T étant la transmittance.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que $(100-T)$ est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais elle est réfléchiée. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer α pour des épaisseurs de couche très différentes.

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du TCO (oxyde Conducteur Transparent), α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [28]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II.15})$$

A est une constante, E_g (eV) est le gap optique, $h\nu$ (eV) est l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie, on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E=h\nu$ (sachant que $h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$) et que l'on extrapole la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g .

II. 4. 5 Spectroscopie photoluminescence (PL)

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une méthode très intéressante pour la détermination des propriétés semi-conductrices des matériaux tels que: la largeur de bande interdite (le gap), les niveaux d'impuretés et les mécanismes de relaxation des porteurs de charges dans le matériau.

- **Principe de la photoluminescence [29]**

La photoluminescence est le moyen par lequel les électrons émettent de la lumière lorsqu'ils se trouvent dans des états excités en énergie et tendent à revenir vers leur état initial (*Figure II.11*). Dans la pratique, on excite un matériau avec de la lumière dont l'énergie est supérieure au band-gap du matériau et on observe le rayonnement émis par le

matériau. Une fois les électrons présents dans leur état excité, ils tendent à retourner vers leur état initial en perdant de l'énergie. Ils peuvent le faire de deux manières différentes :

- *Par transition non-radiative*: les électrons perdent de l'énergie en interagissant avec le réseau cristallin (création de phonons).
- *Par transition radiative*: les électrons perdent de l'énergie en émettant des photons dont l'énergie est égale à la différence entre le niveau initial et le niveau final.

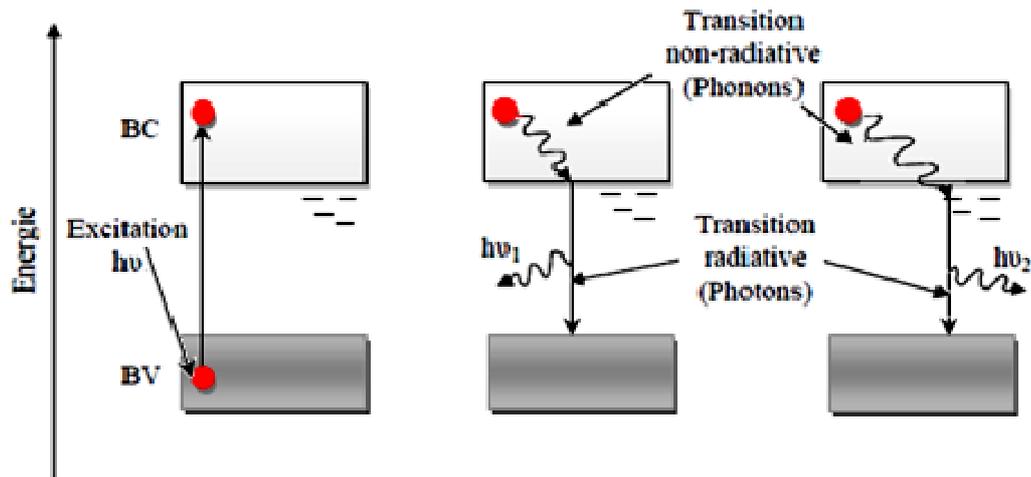


Figure II.11: Schéma du principe de spectroscopie photoluminescence [29].

La majeure partie du rayonnement émis provient généralement de la transition directe BC-BV, par suite l'énergie des photons émis correspond à la valeur du gap. La présence de niveaux énergétiques situés dans le gap électronique va induire des relaxations d'énergie plus faibles, c'est-à-dire une émission de photon de plus basse énergie. Le but des expériences de photoluminescence est de déterminer la présence de défauts dans le cristal et essayer de déterminer leur nature, ceux-ci pouvant influencer de manière importante les propriétés électriques et optiques du système.

- **Dispositif expérimental**

Les éléments de base d'un montage expérimental de spectroscopie de PL consistent en une source optique d'excitation, un spectromètre et un détecteur. Un montage typique est représenté sur la figure II.12. Le choix de la longueur d'onde utilisée en photoluminescence est très important et dépend du gap du matériau étudié. Dans notre étude, nous avons utilisé un laser Hélium-Cadmium émettant à une longueur d'onde de 325 nm (laser UV), cette énergie est légèrement supérieure à l'énergie du band-gap de ZnO (367 nm).

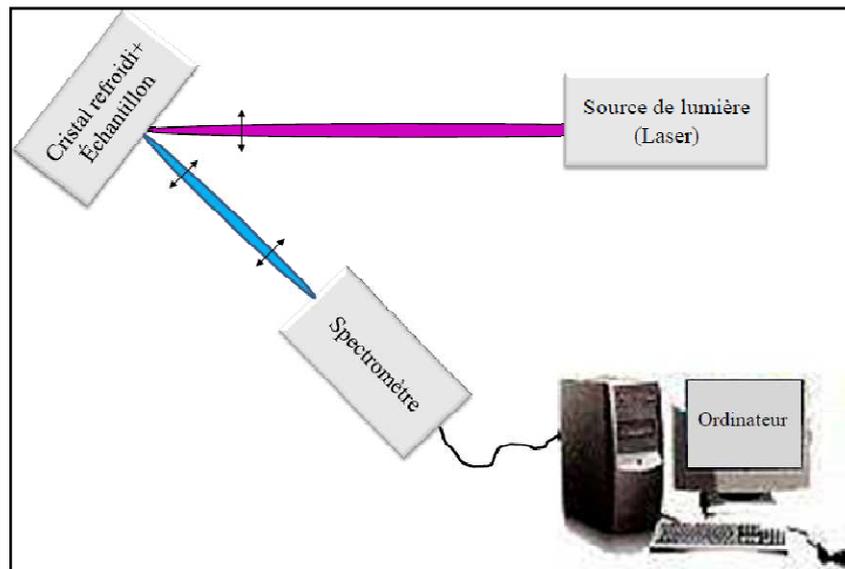


Figure II.12: Schéma de principe d'une expérience de spectroscopie photoluminescence.

L'échantillon est placé sous le microscope, le dépôt est irradié avec une lumière laser. Les électrons du matériau se trouvent alors excités. Il s'ensuit plusieurs étapes de désexcitation qui peuvent conduire à l'émission de photons. Lorsque les électrons du matériau se désexcitent ils émettent des photons, le rayonnement est alors analysé. La géométrie utilisée pour l'étude de la photoluminescence est telle que seul le rayonnement émis perpendiculairement à la surface du dépôt est analysé.

II. 4. 6 Mesures électriques (Méthode 4 pointes)

La méthode des quatre pointes est utilisable aussi bien pour un matériau épais que pour une couche mince. C'est une technique qui s'applique très bien pour des couches implantées en surface d'un substrat. Elle permet de mesurer rapidement la résistivité de tous types de semi-conducteurs et de métaux.

Pour mettre en œuvre la technique de résistivité par la méthode des quatre pointes, on applique quatre pointes métalliques (généralement en alliage de tungstène) alignées sur la surface du spécimen (*Figure II.13*). Les deux pointes externes (1 et 4) servent à l'injection d'un courant I . Quant aux pointes (2 et 3), elles sont utilisées pour la prise de la chute de potentiel. Notons que l'écart "S", entre les différentes pointes, est en général fixé à 4 mm.

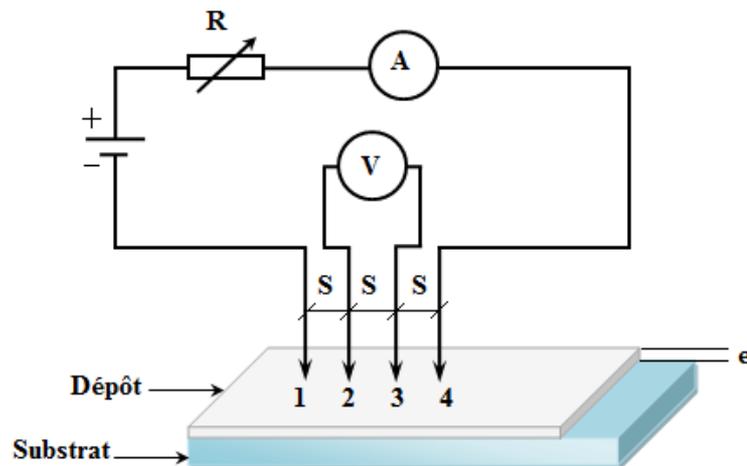


Figure II.13: Dispositif de mesures électriques 4 pointes.

Dans ce cas (*i.e.* pointes alignées et équidistantes de s), la conductivité σ (ou la résistivité ρ) est donnée par la relation suivante:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = 0.22 \left(\frac{1}{V} \right) \frac{1}{e} \quad (\text{II.16})$$

Où e est l'épaisseur de la couche conductrice du spécimen en cm, I est le courant en A.cm^{-2} , V est la tension en volts, ρ est la résistivité en $\Omega.\text{cm}$ et σ est la conductivité en $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ou en S.cm^{-1} . Et finalement d'après le théorème de superposition, la résistance R carrée (R_{sq} en Ω) vaut donc:

$$R_{\text{sq}} = \frac{\rho}{e} \quad (\text{II.17})$$

Et alors [30]:

$$R_{\text{sq}} = \frac{\pi}{\ln 2} \left(\frac{V}{I} \right) = 4.53 \frac{V}{I} \quad (\text{II.18})$$

Références bibliographiques

- [1] T. Pauporté, A. Goux, A. Kahn-Harari, N. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, D. Lincot, *J. Phys. Chem. Sol.*, 64 (2003) 1737.
- [2] D. Tench, L. F. Warren, *J. Electrochem., Soc.*, 130 (1983) 869.
- [3] T. Pauporté, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) C539.
- [4] K. Yamanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30 (1991) 1285.
- [5] S. Gourgaud, D. Elliot, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 102.
- [6] T. Pauporté, D. Lincot, *Appl. Phys. Lett.*, 75 (1999) 3817.
- [7] T. Pauporté, R. Cortès, M. Froment, B. Beaumont, D. Lincot, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 4702.
- [8] C. Natarajan, G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 1547.
- [9] T. Pauporté, D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) C310.
- [10] T. Pauporté, D. Lincot, *J. Electroanal. Chem.*, 517 (2001) 54.
- [11] J. Kragten, *"Atlas of Metal-Ligand Equilibria in Aqueous Solution"*, Wiley, New York, USA, (1978).
- [12] S. Haller, J. Rousset, G. Renou, D. Lincot, *EPJ Photovoltaics*, 20401 (2011) 2.
- [13] J.A. Harrison, H.R. Thirsk. *"The Fundamentals of Metal Deposition"*, Dans "Electroanalytical Chemistry", A.J. Bard, V5. Marcel Dekker, USA (1971).
- [14] M. Paunovic, M. Schlesinger, *"Fundamentals of Electrochemical Deposition"*, Wiley Interscience publication, New York, USA (1998).
- [15] A.C. Aragonès, A. Palacios-Adrós, F. Caballero-Briones, F. Sanz, *Electrochim. Acta.*, 109 (2013) 117.
- [16] D. Pradhan, S.K. Mohapatra, S. Tymen, M. Misra, K. T. Leung, *Mater. Express.*, 1 (2011) 1.
- [17] M. Li, W. Wu, K. Liu, G. Hu, H. Xu, *Electrochim Acta.*, 71 (2012) 100.
- [18] A. Paracchino, N. Mathews, T. Hisatomi, M. Stefik, S. David Tilley, M. Grotz, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 8673.

- [19] S. Decossas, Thèse de Doctorat. Université Grenoble 1 (Joseph Fourier), France (2001).
- [20] L. Breuil, Thèse de Doctorat, Université de Lille-Flandres-Artois, France (2000).
- [21] H-Q. Li, "*The common AFM modes*", (1997).
- [22] M. Zitouni, Thèse de Doctorat, Université de Batna, Algérie (2011).
- [23] J. P. Eberhart, "*Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*", Edition Dunod, Paris, France (1997).
- [24] F. Ng-Cheng-Chin, M. Rosliwn, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D Appl. Phys., 31 (1998) L71.
- [25] H.P. Klug, L.E. Alexander; "*X-ray Diffraction Procedures for Polycrystallite and Amorphous Materials*", 2nd edition. John Wiley & Sons, New York, USA (1974).
- [26] F.A. Settle, "*Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*", Edit. Prentice Hall, USA (1997).
- [27] Ch. S. Wiliams and O. Becklund, "*A short Course for Engineers and Scientists*", John Wiley & Sons (1972).
- [28] T. Gungor, H. Tolunay., J. Non-Cryst. Solids., 282 (2001) 197.
- [29] K. Laurent, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, France (2008).
- [30] F.M. Smits, Bell System Technical Journal, 34 (1958) 711.

Chapitre III:*Elaboration des nanostructures de ZnO dopées en Al (AZO)*

III. 1 Mécanisme de l'électrodéposition de ZnO	78
III. 2 Caractérisations électrochimiques	80
III. 2. 1 Etude par voltamétrie cyclique	80
III. 2. 2. 1 Stabilité du substrat	80
III. 2. 2. 2 Effet de la vitesse de balayage.....	83
III. 2. 2. 3 Effet de l'ion Al^{3+} sur la cinétique de l'électrodéposition de ZnO.....	84
III. 2. 2. 4 Vitesse de déposition.....	87
III. 2. 3 Transitoires du courant	88
III. 2. 4 Mesures de Mott-Schottky	89
I. 3 Conclusion	96
Références bibliographiques	98

Cette partie est consacrée à la préparation des nanostructures de ZnO sur un verre conducteur qui est le FTO par l'électrodéposition. Celle-ci est largement utilisée dans le domaine des couches minces vu les nombreux avantages qu'elle offre par rapport aux autres méthodes plus sophistiquées et plus coûteuses.

III. 1 Mécanisme de l'électrodéposition du ZnO

Afin de déterminer les conditions d'élaboration des nanostructures du ZnO par voie électrochimique, nous présenterons tout d'abord le diagramme de *Pourbaix* (Potentiel-pH) pour le système Zn-H₂O. Ce diagramme a été construit par Otani *et al.* [1] pour une concentration de 0.1 M de Zn²⁺ et à deux températures différentes 298 et 333 K, respectivement. Le résultat est montré dans la figure III.1. D'après ce diagramme, le domaine du pH dans laquelle le ZnO est thermodynamiquement stable se trouve au-dessus de 6.1 pour une température égale à 298 K et au-dessus de 5.28 pour une température égale à 333 K. Ceci indique que la déposition du ZnO est possible à des pH acides lorsque la température est assez élevée.

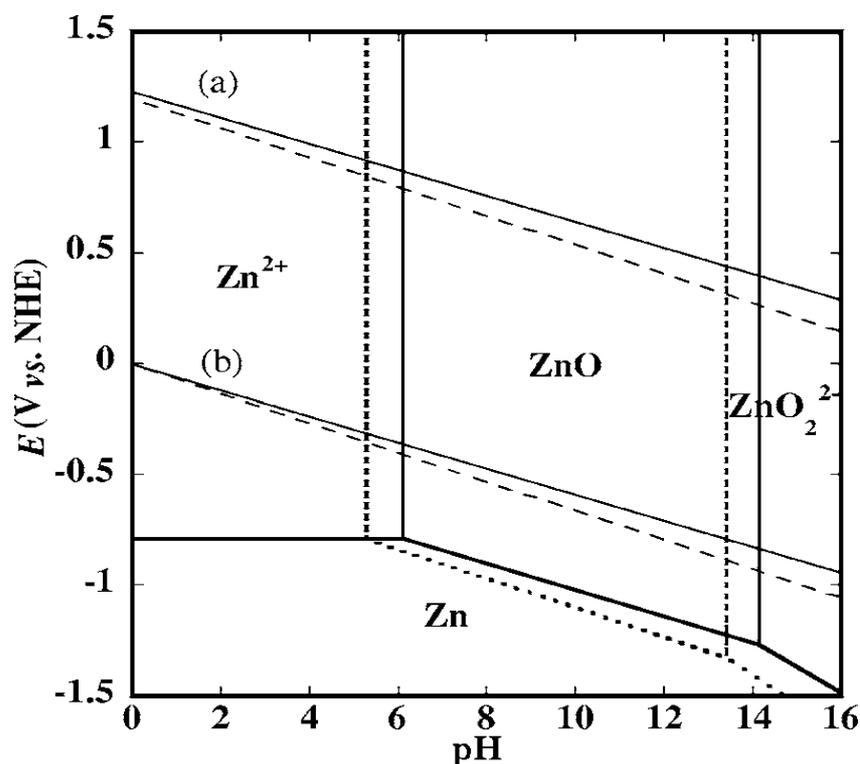


Figure III.1: Diagramme d'équilibre E-pH du zinc en solution (0,1 mol.dm⁻³ Zn²⁺) à 298 (ligne continue) et 333 K (ligne brisée). a) et b) sont les limites de stabilité de l'eau pour l'O₂ et l'H₂, respectivement [1].

Dans une solution de nitrate de zinc (*Figure III.2*) et selon ce dernier diagramme E-pH, nous pouvons conclure que les principales espèces présentes dans ce diagramme sont: Zn^{2+} , $Zn(OH)_2$ et Zn. L'augmentation de la température de la déposition favorise la formation des hydroxydes à l'interface électrode/électrolyte, ces hydroxydes se produisent par la réduction du nitrate selon la réaction suivante[2]:

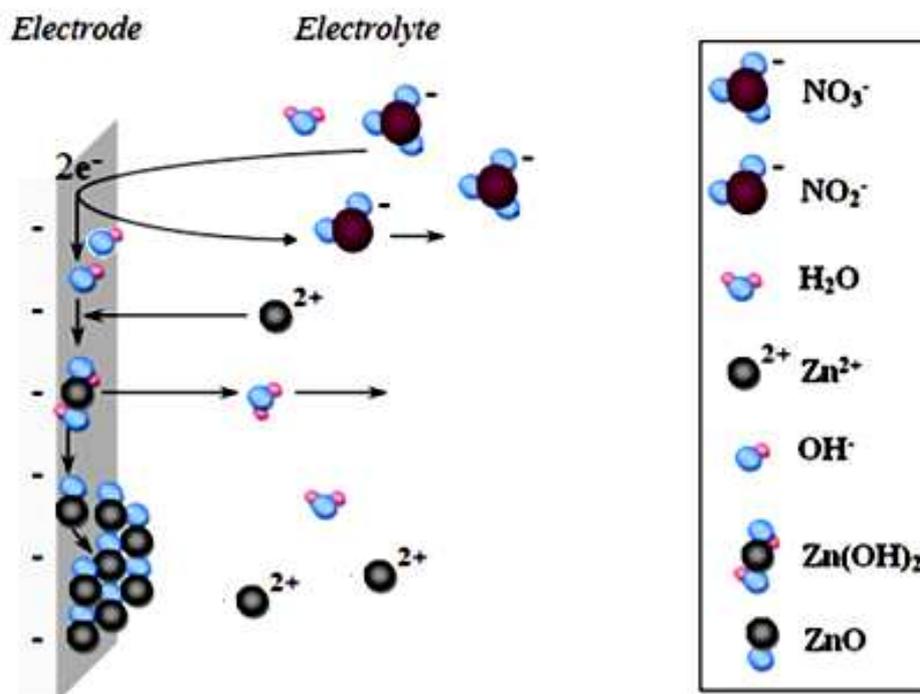


Figure III.2: Processus de l'électrodéposition de ZnO à partir d'une solution nitrate ($Zn(NO_3)_2$).

Le pH de départ de la solution étant relativement neutre (dans notre cas $pH \sim 6$), mais la présence de ces hydroxydes (OH^-) augmente le pH local au niveau du substrat jusqu'à 10[3,4]. Ensuite, les ions Zn^{2+} qui sont présents dans la solution se diffusent vers l'électrode et réagissent avec les ions OH^- pour former les $Zn(OH)_2$ suivant la réaction:



Si la température est suffisamment élevée, cet hydroxyde se déshydrate pour former de ZnO de la manière suivante:



Pauporté et Jirka[5] ont montré que, cinétiquement, cette déshydratation est très lente à température ambiante (autour de $25\text{ }^\circ\text{C}$). Néanmoins, même si d'un point de vue

thermodynamique le ZnO est plus stable que le Zn(OH)₂ quelle que soit la température, il est nécessaire de travailler à des températures supérieures à 35 °C pour avoir une déshydratation rapide, quantitative et donnant un ZnO possédant peu de défauts [6].

III. 2 Caractérisations électrochimiques

III. 2. 1 Etude par voltamétrie cyclique

Les voltampérogrammes de la solution électrolytique nous permettent de déterminer les potentiels d'oxydoréduction des différents couples présents dans la solution et par suite de déterminer la faisabilité de la réaction, ainsi que les plages potentiellement utilisables pour effectuer le dépôt.

III. 2. 2. 1 Stabilité du substrat

Afin de mieux appréhender les particularités de l'électrodéposition du ZnO et d'AZO, il est nécessaire de faire des essais à blanc, c'est-à-dire à partir d'une solution ne contenant pas les espèces à déposer, pour comprendre l'influence de l'électrolyte support et de la décharge du proton sur le substrat. Cette étude permet de déterminer également le domaine d'électroactivité et accéder aux informations sur le mécanisme des réactions électrochimiques étudiées n'interfèrent pas avec des réactions parasites provenant de l'électrolyte.

La figure III.3 montre le voltampérogramme du notre substrat FTO immergé dans un électrolyte support contenant 1 M KNO₃ à pH ≈ 7, sur un domaine de potentiel compris entre 1 et -1,7 V avec une vitesse de balayage $v_b = 20$ mV/s et à température de 70 °C.

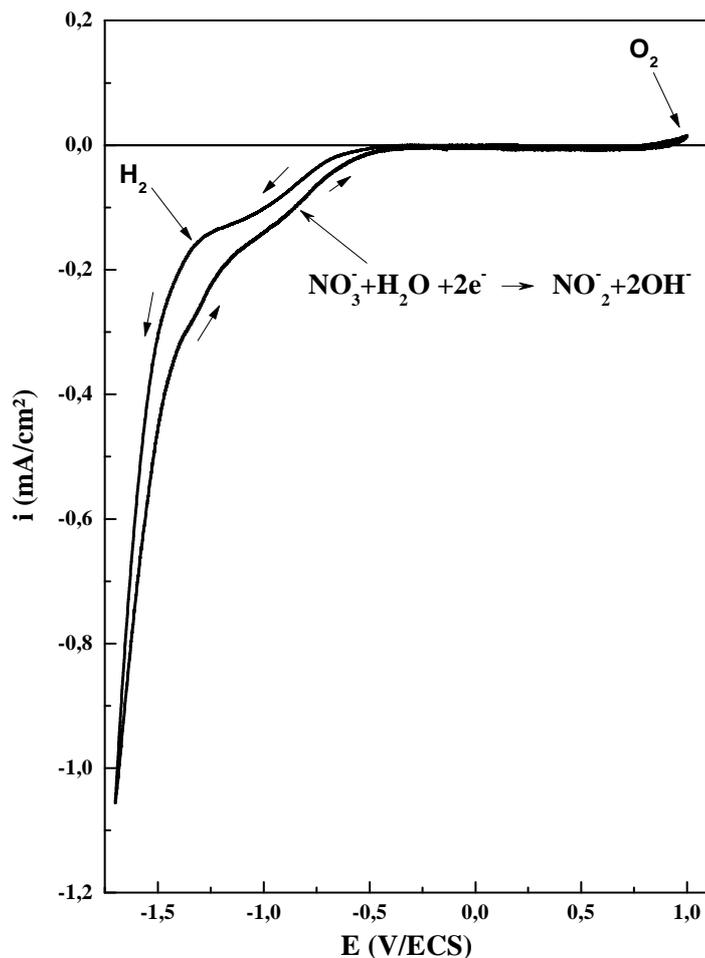


Figure III.3: Voltamogramme cyclique d'une électrode de FTO plongée dans un électrolyte support contenant 1M K(NO₃), $v_b = 20$ mV/s et $T = 70$ °C.

Durant le balayage aller, on observe une augmentation du courant cathodique à partir de -0,55 V attribué à la réaction de réduction d'ion nitrate (NO_3^-) en ion nitrite pour former les hydroxydes (OH^-) au niveau de la surface de l'électrode selon la réaction (III.1). Cette réaction suivie par une chute brutale du courant cathodique correspondant au dégagement d'hydrogène autour de -1 V, ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition en milieu aqueux [7]. Au balayage retour, seulement la réaction de dégagement d'oxygène a été observée à un potentiel d'environ 0,85 V.

La figure III.4 montre un voltamogramme cyclique typique d'une électrode FTO plongée dans un bain de nitrate contenant 1M KNO₃ et 0,1M Zn(NO₃)₂. Ce voltamogramme a été réalisé dans un domaine de potentiel varié entre 0,2 et -1,5 V avec une vitesse de balayage de 20 mV/s et à une température fixée à 70 °C. Il est bien évident que la courbe présente un pic cathodique au alentour de -0,75 V durant le balayage aller,

correspond à la réduction des ions nitrate (Equation III.1) suivi par une chute brutale du courant à partir de -1 V qui est attribué à la réaction de dégagement d'hydrogène. Dans ce domaine, on ne peut pas voir le pic de réduction des ions Zn^{2+} en Zn métallique car il est masqué par la réaction de dégagement d' H_2 . Au cours du balayage retour, on observe que le courant anodique est négligeable, ceci indique que le dépôt de ZnO déjà formé sur le substrat est beaucoup plus stable. Cette observation est en bon accord avec les études antérieures réalisées sur l'électrodéposition de ZnO sur un substrat semi-conducteur [8,9]. Il est possible de noter ici la présence d'un croisement de la branche cathodique et la branche anodique, ceci est typique de la formation d'une nouvelle phase, impliquant une nucléation suivie d'une croissance limitée par la diffusion [10].

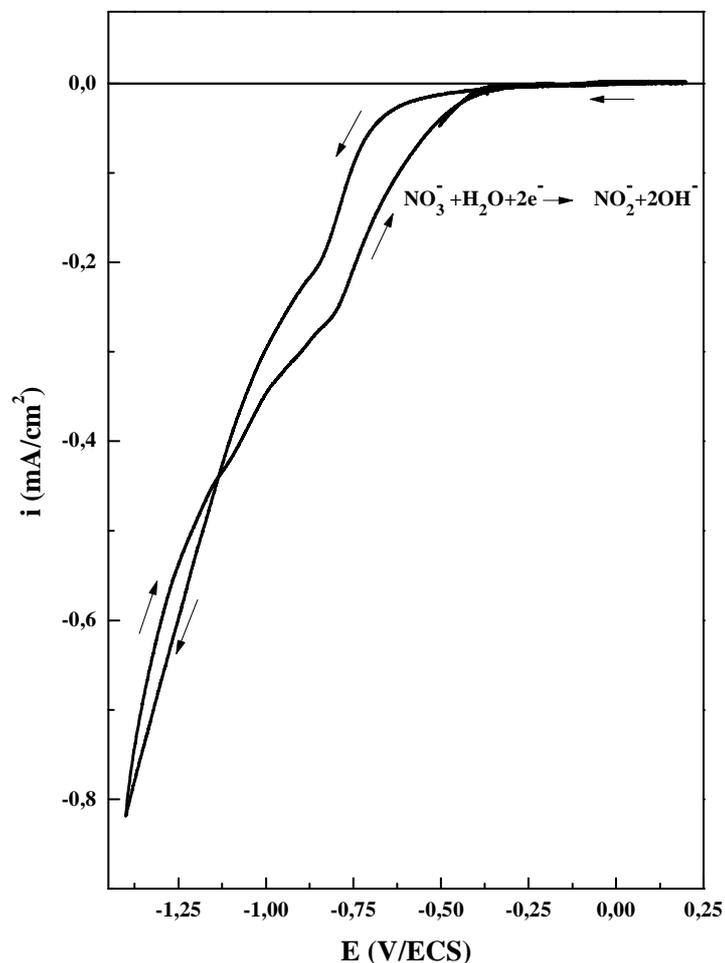


Figure III.4: Voltamogramme cyclique d'une électrode de FTO plongée dans un électrolyte contenant 1M $K(NO_3)$ + 0.1M $Zn(NO_3)_2$ à une vitesse de balayage $v_b=20$ mV/s et $T=70$ °C.

III. 2. 2. 2 Effet de la vitesse de balayage

Le suivi de l'étude cinétique de l'électrodéposition du ZnO est un moyen important qui nous permet de définir les étapes limitantes et le processus réactionnel de la formation de cet oxyde dans un milieu nitrate. Pour cela, nous avons réalisé une étude par voltamétrie cyclique à différentes vitesses de balayage v_b : 25, 50, 75, 100 et 125 mV/s. Les voltamogrammes cycliques obtenus sont présentés sur la figure III.5. En effet, on observe clairement que le potentiel de la réduction des ions nitrates se déplace vers des valeurs plus négatives avec l'augmentation du v_b . Par ailleurs, on constate que plus la vitesse de balayage imposée est importante, plus la densité du courant de la formation des hydroxydes à partir de réduction du nitrate est diminué.

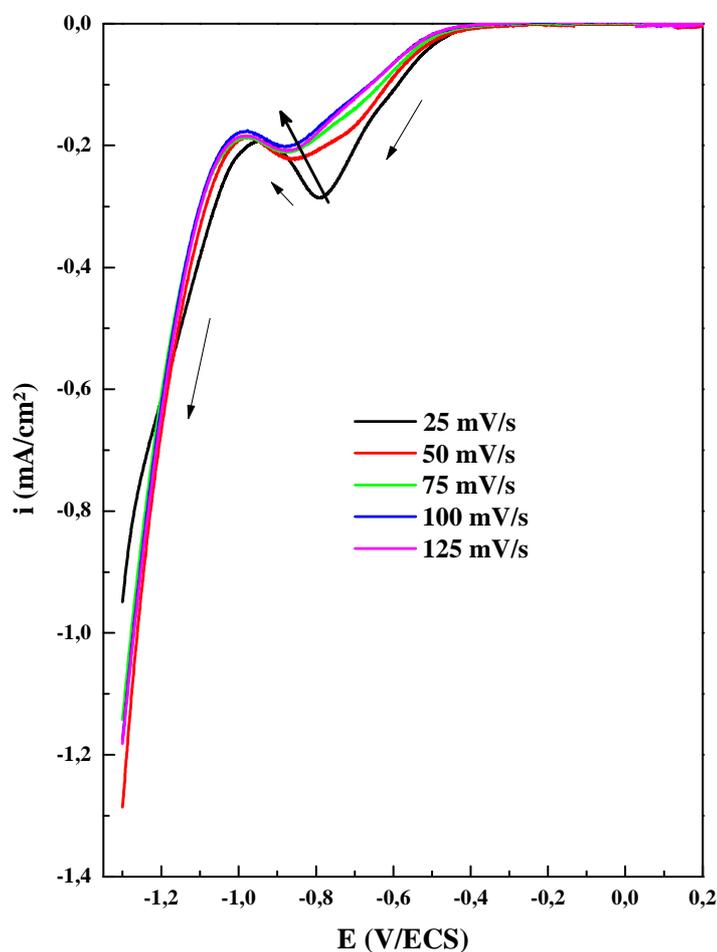


Figure III.5: Voltamogrammes cycliques d'une électrode de FTO lors de l'électrodéposition du ZnO à différentes vitesses de balayage.

Le tracé de la racine carré de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) en fonction de l'intensité du courant de pic cathodique (i_{pc}) donne une courbe de concavité tournée vers l'axe des

vitesse de balayage (Figure III.6). Selon les critères d'analyses, ceci implique que le processus à l'électrode est régi par un transfert de charge associé à une réaction chimique. Conformément à nos résultats ceci concerne les réactions précitées (Réaction III.1 et III.3 respectivement).

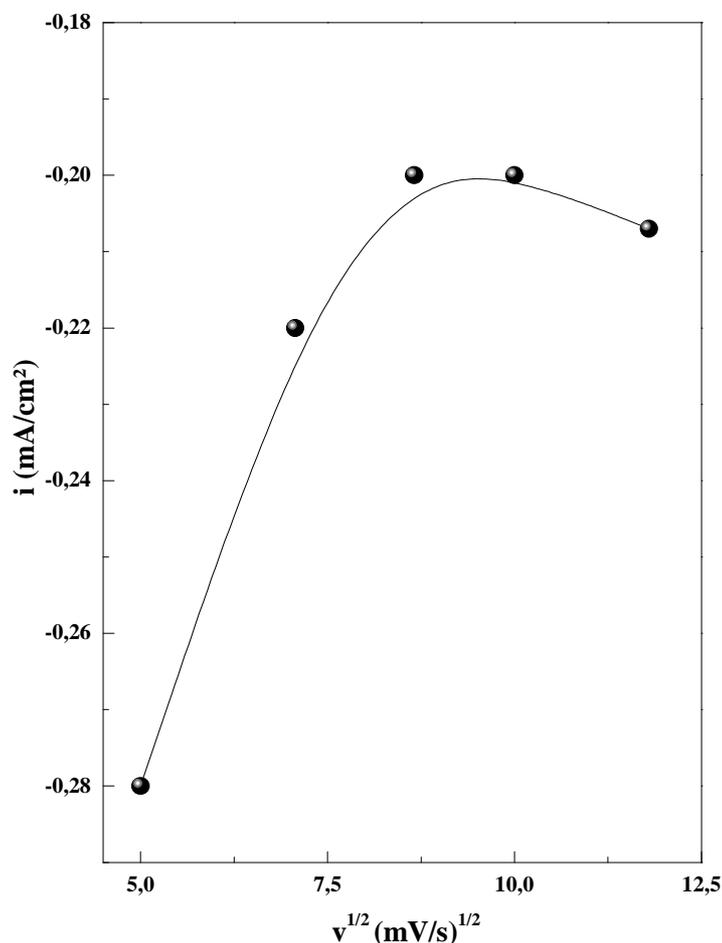


Figure III.6: Variation de l'intensité du pic cathodique (i_{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) pour l'électrodéposition de ZnO sur FTO.

III. 2. 2. 3 Effet des ions Al^{3+} sur la cinétique de l'électrodéposition de ZnO

La connaissance des propriétés de défauts qui peuvent être donneurs ou accepteurs est d'intérêt essentiel dans le dopage des nanostructures des oxydes et en particulier l'oxyde de zinc. Le dopage de ZnO par l'Al, l'In ou le Ga a fait l'objet de plusieurs recherches; en particulier l'obtention de l'AZO (ZnO dopé par Al) en couches minces [11-13]. Le dopage de ZnO par les éléments de la troisième colonne du tableau périodique prend beaucoup d'ampleur dans les cellules solaires parce que de telles cellules peuvent avoir une excellente réponse. Donc pour mieux comprendre l'influence des ions Al^{3+} sur la

cinétique de l'électrodéposition de ZnO, nous avons d'abord effectué une série de voltammogrammes à différentes concentrations de nitrate d'Al. Le tableau suivant représente les différentes concentrations d'Al utilisées pendant cette étude.

Tableau III.1: Différentes concentrations d'Al utilisées pour l'électrodéposition des nanostructures d'AZO.

Echantillons	Concentration d'Al (mM)
AZO0	0.00
AZO1	0.05
AZO2	0.10
AZO3	0.50
AZO4	5.00

Les voltammogrammes présentés dans la figure III.7 montrent le comportement du substrat FTO dans une solution de nitrate contenant 0,1M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et 1M KNO_3 avec différentes concentrations du dopant (0, 0.05, 0.1, 0.5 et 5 mM). Si la solution électrolytique contenant les ions Al^{3+} , une réaction similaire peut être produite à la surface d'électrode comme suit [13]:



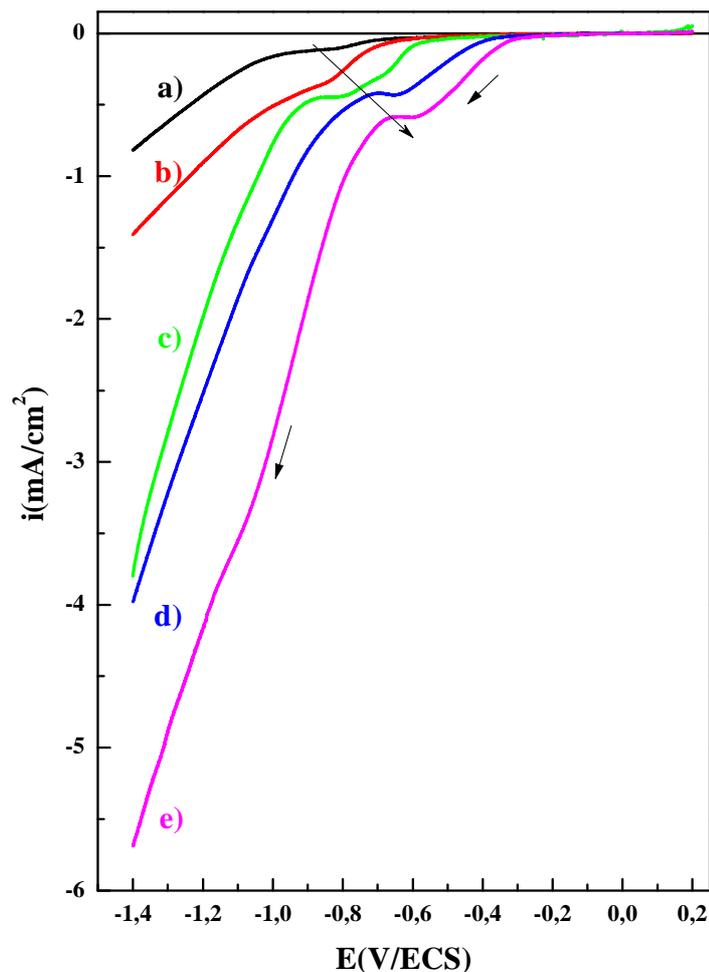


Figure III.7: Voltampérogrammes cycliques d'une électrode de FTO dans un bain contenant 1M $K(NO_3)$, 0,1M $Zn(NO_3)_2$ et différentes concentrations de $Al(NO_3)_3$: a) 0, b) 0.05, c) 0.1, d) 0.5 et e) 5 mM. Vitesse de balayage $v_b = 20$ mV/s et $T = 70$ °C.

Il est clair que l'intensité du courant de la réduction des ions nitrates augmente considérablement avec l'augmentation de la concentration des ions Al^{3+} en solution de - 0.11 pour le ZnO non dopé à -0.58 mA/cm² pour le ZnO dopé à 5 mM. On peut aussi remarquer un décalage du pic de réduction du nitrate vers les potentiels les plus positives. Ces résultats permettent de conclure que les ions d'Al accélèrent la réduction du nitrate sur le FTO, car la nitrate est difficile à la réduire directement sur la cathode à cause de la répulsion électrostatique entre le nitrate et la cathode [14]. Ce phénomène a été observé fréquemment dans la littérature. Cox *et al.*[15] ont rapporté que la réduction d'ions nitrate est catalysée par les ions Zr(IV) et La(III), qui sont adsorbés sur la surface d'électrode. D'autres études ont été également menées sur le dopage de ZnO par le Cadmium[16] et le Cuivre[17] à partir d'un bain chlorure et en présence de l'oxygène moléculaire. Ils ont

constaté que l'ajout de l'un de ces éléments à l'électrolyte joue un rôle catalytique sur la réaction (accélère la réduction de l'oxygène) de réduction de l'oxygène.

III. 2. 2. 4 Vitesse de déposition

A partir des courbes voltamétriques (*Figure III.7*), il est évident que la présence des ions Al^{3+} dans l'électrolyte influence le milieu réactionnel et doit provoquer l'augmentation de la vitesse de déposition des nanostructures de ZnO. La variation du courant de la réduction du nitrate et la vitesse de déposition des échantillons de ZnO électrodéposés à différentes concentrations d' Al^{3+} sont présentées dans la figure III.8.

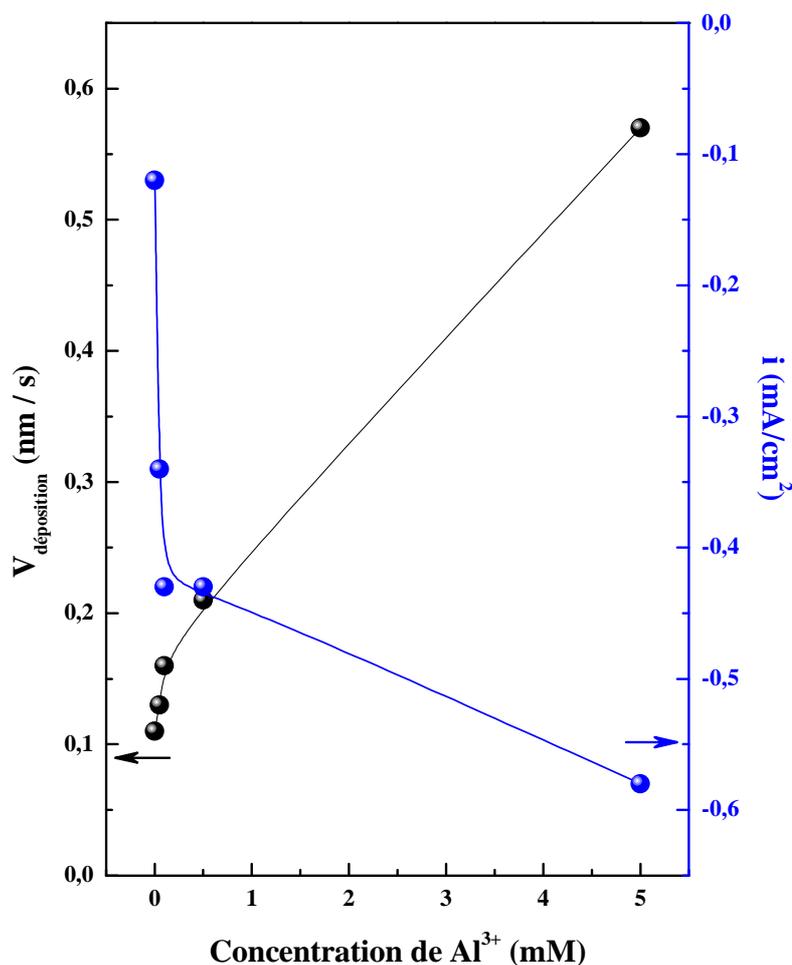


Figure III.8: Vitesse de déposition de ZnO et courant cathodique de la réduction du nitrate en fonction de la concentration d'Al.

Il est clair que le courant cathodique augmente considérablement de -0.11 à -0.43 mA/cm^2 lorsque la concentration d' Al^{3+} augmente de 0 à 0.1 mM. Mais pour des concentrations d'Al plus élevées (> 0.5 mM), le courant continue à augmenter lentement. Cette augmentation a été déjà expliquée précédemment par l'effet catalytique des ions

Al^{3+} sur la réduction du nitrate [18]. Plus important, une nette augmentation de la vitesse de déposition des nanostructures de ZnO est observée lorsque la concentration des ions Al^{3+} augmente dans l'électrolyte. Thomas *et al.* [19] ont observé une augmentation semblable de densité du courant suivi par un accroissement de la vitesse de croissance des nanofils de ZnO dopé en Ag. Egalement, un comportement similaire a été observé par Lupan [16] en dopant le ZnO par le Cd.

III. 2. 3 Transitoires du courant

Dans cette étude, les nanostructures de ZnO non dopés et dopés en différentes concentrations des ions Al^{3+} ont été élaborées en mode potentiostatique en imposant un potentiel appliqué de -1.7 V entre l'électrode de travail qui est le (FTO) et l'électrode de référence (ECS), pendant une durée de 8 secondes. La température de l'électrolyte a été maintenue à 70 °C. Le choix du potentiel de dépôt a été fait à partir des expériences de voltampérométrie cyclique. La figure III.9 présente les courbes chronoampérométriques enregistrés durant l'électrodéposition des nanostructures de ZnO et d'AZO. Cette figure indique que les transitoires obtenus ont une allure identique et cela en absence et en présence des ions Al^{3+} . Egalement, elle présente une réponse typique du courant transitoire d'un processus électrochimique de croissance tridimensionnelle [20-22].

Au début, dans les premiers instants de la déposition, le courant diminue brusquement. Ce courant correspond à celui de la charge de la double couche à l'interface FTO/électrolyte et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes sur les sites actifs de la surface. Puis le courant croît pour atteindre un maximum i_{max} pendant un temps égal à t_{max} , cette partie correspond à la croissance des germes de ZnO [23]. Ensuite, le courant décroît jusqu'à une limite qui est imposée par la diffusion des ions à travers la solution vers la surface de l'électrode.

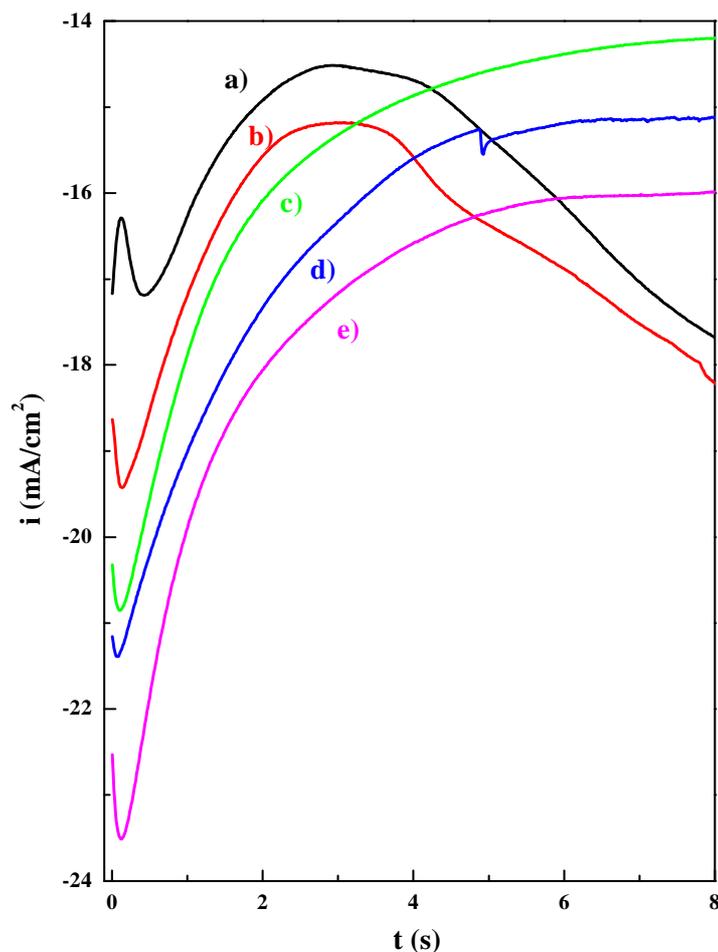


Figure III.9: Courbes chronoampérométriques typiques obtenue pendant l'électrodéposition de ZnO à différentes concentrations de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: a) 0, b) 0.05, c) 0.1, d) 0.5 et e) 5 mM. Le potentiel de dépôt est fixé à -1.7 V/ECS et $T = 70^\circ\text{C}$.

Ainsi, on peut noter que la densité du courant augmente d'une façon proportionnelle avec la concentration des ions Al^{3+} introduite dans l'électrolyte. Ceci est attribué à l'augmentation de la vitesse de déposition en présence d'ion dopant, comme cela a déjà été signalé dans la partie précédente.

III. 2. 4 Mesures de Mott-Schottky (M-S)

Pour nos dépôts, nous avons appliqué la relation de Mott-Schottky, qui est couramment utilisée pour les condensateurs plans, afin de déterminer la densité de porteurs de charge N_D , le potentiel de bande plate E_{bp} , et l'épaisseur de la zone de charge d'espace W à l'interface AZO/électrolyte. La figure III.10 présente les courbes de Mott-Schottky des nanostructures de ZnO et d'AZO obtenues à différentes concentrations d'Al et dans un électrolyte support de 1 M KNO_3 ; la fréquence et l'amplitude sont fixées à 0.2 KHz et 10

mV/ECS, respectivement. Il est clair que la pente de la partie linéaire des courbes de la capacitance en fonction du potentiel appliqué dans la zone de déplétion est positive, ceci indique bien que tous les échantillons sont des semi-conducteurs de type n. L'origine de la conductivité de type n dans l'échantillon de ZnO non dopé est probablement due aux défauts d'origine (Native) tels que le zinc interstitiel (Zn_i) et/ou les lacunes d'oxygène (V_O) [24,25]. Également, une conductivité de type n peut être obtenue par le dopage de ZnO avec les éléments du groupe III [11, 26, 27]. L'utilisation de l'Al comme agent dopant permet d'améliorer les propriétés électriques de ZnO, il augmente la concentration des porteurs de charges de cet oxyde par l'occupation des sites substitutionnels du Zinc (Al_{Zn}) [28].

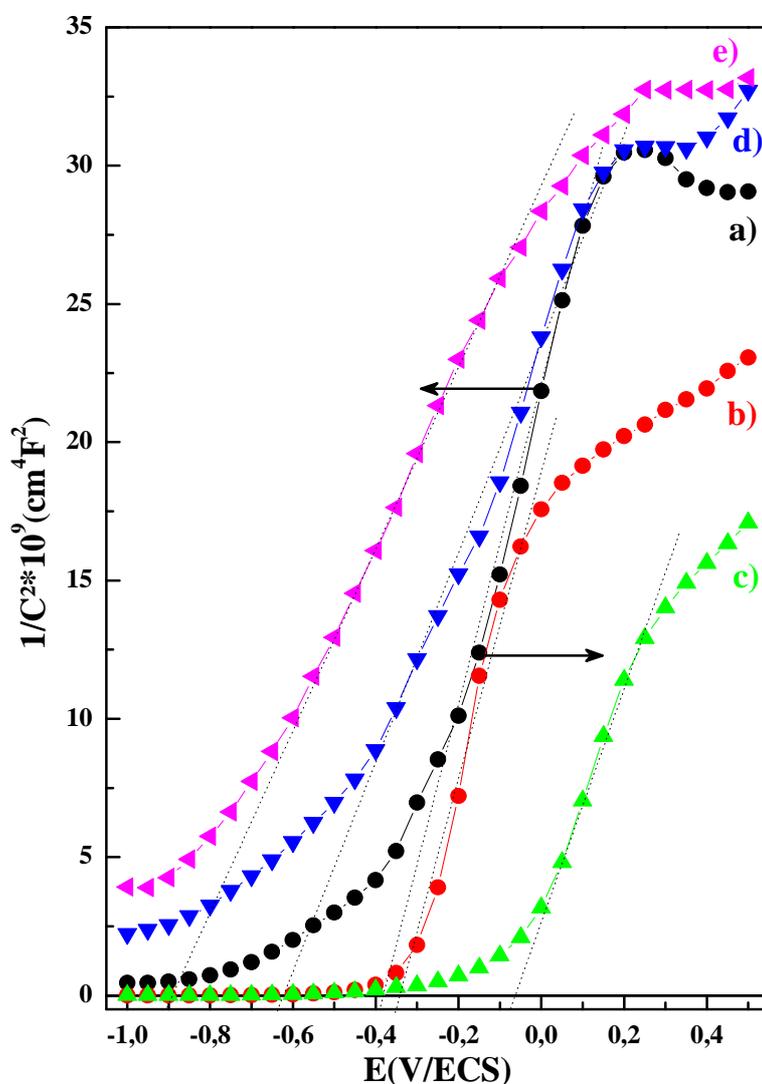


Figure III.10: Courbes de Mott-Schottky des nanostructures de ZnO électrodéposées à différentes concentrations de $Al(NO_3)_3$: a) 0, b) 0.05, c) 0.1, d) 0.5 et e) 5 mM, sur FTO en contact avec une solution aqueuse de 1M KNO_3 pour une fréquence de 0.2 KHz.

Par comparaison avec la courbe de ZnO non dopé, il est clair que l'introduction des ions dopants (Al^{3+}) dans les nanostructures de ZnO provoque un décalage des courbes vers les valeurs des potentiels les plus positifs à une concentration comprise entre 0.05 et 0.1 mM et un décalage vers les valeurs les plus négatifs pour des concentrations supérieures à 0.5 mM.

En effet, la détermination de la valeur du potentiel de bandes plates E_{bp} se fait par extrapolation de la partielinéaire des courbes de Mott-Schottky à $1/C^2 = 0$ ($E_{bp} = E + \frac{KT}{q}$). A partir de la pente de la droite on peut estimer la densité des porteurs donneurs N_D ($pente = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0qN_D}$). Les valeurs de E_{bp} et de N_D calculées à différentes concentrations des ions Al^{3+} sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.2: Valeurs expérimentales de E_{bp} et de N_D obtenues à différentes concentrations de nitrate d'aluminium.

Echantillons	Concentration d'Al (mM)	E_{bp} (V/ECS)	N_D (cm ⁻³)
AZO0	0.00	-0,426	$3,11 \times 10^{20}$
AZO1	0.05	-0,369	$3,91 \times 10^{20}$
AZO2	0.10	-0,124	$4,17 \times 10^{20}$
AZO3	0.50	-0,645	$4,29 \times 10^{20}$
AZO4	5.00	-0,956	5.56×10^{20}

Tout d'abord, nous avons calculé le potentiel de la bande plate et la concentration des porteurs de charges de l'échantillon ZnO non dopé qui a été utilisée comme échantillon référence. Les valeurs de E_{bp} et de N_D obtenues sont respectivement -0.42 V et $3,11 \times 10^{20}$ cm⁻³. Il est important de noter que cette valeur de N_D est en bon accord avec la littérature [11, 29]. Cependant, la valeur de E_{bp} obtenue est un peu différente de celle indiqué dans la littérature [29]. Ainsi, on constate que la présence des ions dopants dans la structure de ZnO peut fortement changer les valeurs de la bande plate de -0,124 à -0,956 V/ECS. Pareillement, nous avons observé que la concentration des porteurs de charge augmente de 3.11×10^{20} à 5.56×10^{20} cm⁻³ avec l'augmentation de la concentration de l'Al, en accord également avec les travaux de la littérature [30, 31] pour le ZnO dopé en Al. Ceci

pourrait s'expliquer par l'augmentation de la quantité des ions donneurs Al^{3+} incorporés dans les sites substitutionnels ou interstitiels de Zn^{2+} [32]. De plus, cette incorporation permet d'augmenter significativement la conductivité électrique des nanostructures de ZnO.

Dans la suite de cette étude, en utilisant la valeur du potentiel de la bande plate pour calculer les énergies des bandes (bande de valence et bande de conduction) à l'interface AZO/électrolyte selon la formule suivante [33]:

$$E_{V, s} = E_{C, s} - E_g \quad (III.5)$$

La bande interdite E_g de ZnO est connue ($E_g = 3.3 \text{ eV}$) [34] et l'énergie de la bande de conduction à l'interface du semi-conducteur $E_{C, s}$ peut être calculée selon l'équation:

$$E_{C, s} = qE_{fb} + KT \ln \frac{N_C}{N_D} \quad (III.6)$$

Où N_D est la concentration des porteurs de charges pour les donneurs et N_C est la densité effective d'états de la bande de conduction (pour le ZnO: $N_C = 3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) [35].

La figure III.11 donne la correspondance entre l'échelle d'énergie utilisée en physique des solides et l'échelle d'énergie utilisée en électrochimie. Le potentiel Rédox d'électrolyte (Electrolyte support 1 M KNO_3) employé dans cette étude est [36]:

$$E_{(NO_3^- / NO_2^-)}^0 = -0.240 \text{ V/ECSou } E_{(NO_3^- / NO_2^-)}^0 = +0.001 \text{ V/ENH}.$$

Ce potentiel permet de situer le niveau d'énergie E_0 , qui lui correspond, dans la solution à partir de la formule suivante :

$$E_{F, \text{Redox}}(\text{eV}) = -qE_{(NO_3^- / NO_2^-)}^0 - 4.5 \quad (III.7)$$

La valeur de - 4.5 eV représente le niveau énergétique de ENH par rapport à l'énergie de l'électron dans le vide (Figure III.11). $E_{(NO_3^- / NO_2^-)}^0$ est mesuré en Volt par rapport à ENH , soit +0.001 V ce qui donne à E_0 la valeur de -4.501 eV (Figure III.12a).

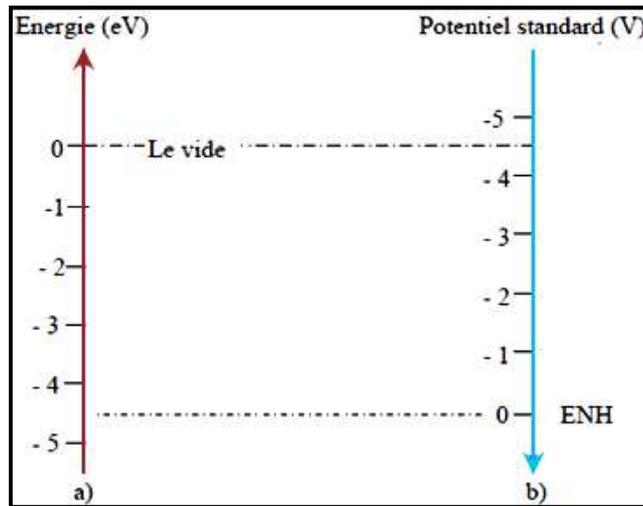


Figure III.11: Correspondance entre les deux échelles d'énergie: **a)** Dans le solide (Référence: électron immobile dans le vide), **b)** Dans l'électrolyte (Référence: ENH).

L'épaisseur de la zone de charge d'espace (W) est aussi calculé à partir de l'équation suivante:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 E_{fb}}{qN_D}} \quad (\text{III.8})$$

Où q est la charge élémentaire, et ε est la constante diélectrique de ZnO, ε_0 est la permittivité de vide et N_D est la densité des porteurs pour les donneurs. Ainsi, les valeurs expérimentales de quelques paramètres physiques calculés sont résumées dans le tableau suivant:

Tableau III. 3: Valeurs expérimentales de quelques paramètres physiques.

Concentration d'Al (mM)	E_{bp} (V/ENH)	E_c (eV)	E_v (eV)	W (Å)	U_{bs} (eV)
0.00	-0.220	-4.28	-7.58	1.13	0.22
0.05	-0.198	-4.30	-7.60	0.94	0.20
0.10	-0.127	-4.37	-7.67	0.53	0.13
0.50	-0.404	-4.09	-7.39	1.18	0.41
5.00	-0.715	-3.87	-7.08	1.27	0.63

Ces paramètres permettent de présenter le diagramme énergétique de bandes correspondant à l'interface ZnO couple redox NO_3^- / NO_2^- . La figure III.12a donne par la suite une représentation énergétique de toutes les grandeurs définies ci-dessus dans le cas de ZnO ainsi que le niveau du couple NO_3^- / NO_2^- avant le contact avec l'électrolyte support. Le niveau de *Fermi* du ZnO sera situé au-dessus de niveau de *Fermi* intrinsèque E_{Fi} (ZnO est un semi-conducteur de type n).

Si le niveau de *Fermi* dans le semi-conducteur et le niveau E_0 du couple redox n'ont pas la même énergie, le système sera hors équilibre: on aura un transfert de charges spontané, jusqu'à ce que la situation d'équilibre soit atteinte. Dans le cas de ZnO, le niveau de *Fermi* s'éloigne de la bande de conduction pour constituer avec E_0 un seul niveau de *Fermi* à l'équilibre représentant une distribution statistique des électrons. L'éloignement du niveau de *Fermi* se traduit par une courbure des bandes en surface vers le haut. Ce comportement se traduit par un vidage de la bande de conduction de semi-conducteur vers l'électrolyte donc une zone de déplétion est créée (zone de charge d'espace chargée positivement); de l'autre côté, côté de l'électrolyte support, une zone de charge négative se développe (Figure III.12b). Il apparaît donc pour les électrons une barrière de potentiel "vue de côté de l'électrolyte". La hauteur de cette barrière de potentiel de Schottky U_{sb} est donnée par la différence entre le potentiel électrochimique de la solution E_e et l'affinité électronique χ [37]:

$$U_{bs} = E_e - \chi \quad (III.9)$$

Les valeurs calculées de U_{bs} sont reportées dans le tableau III.3.

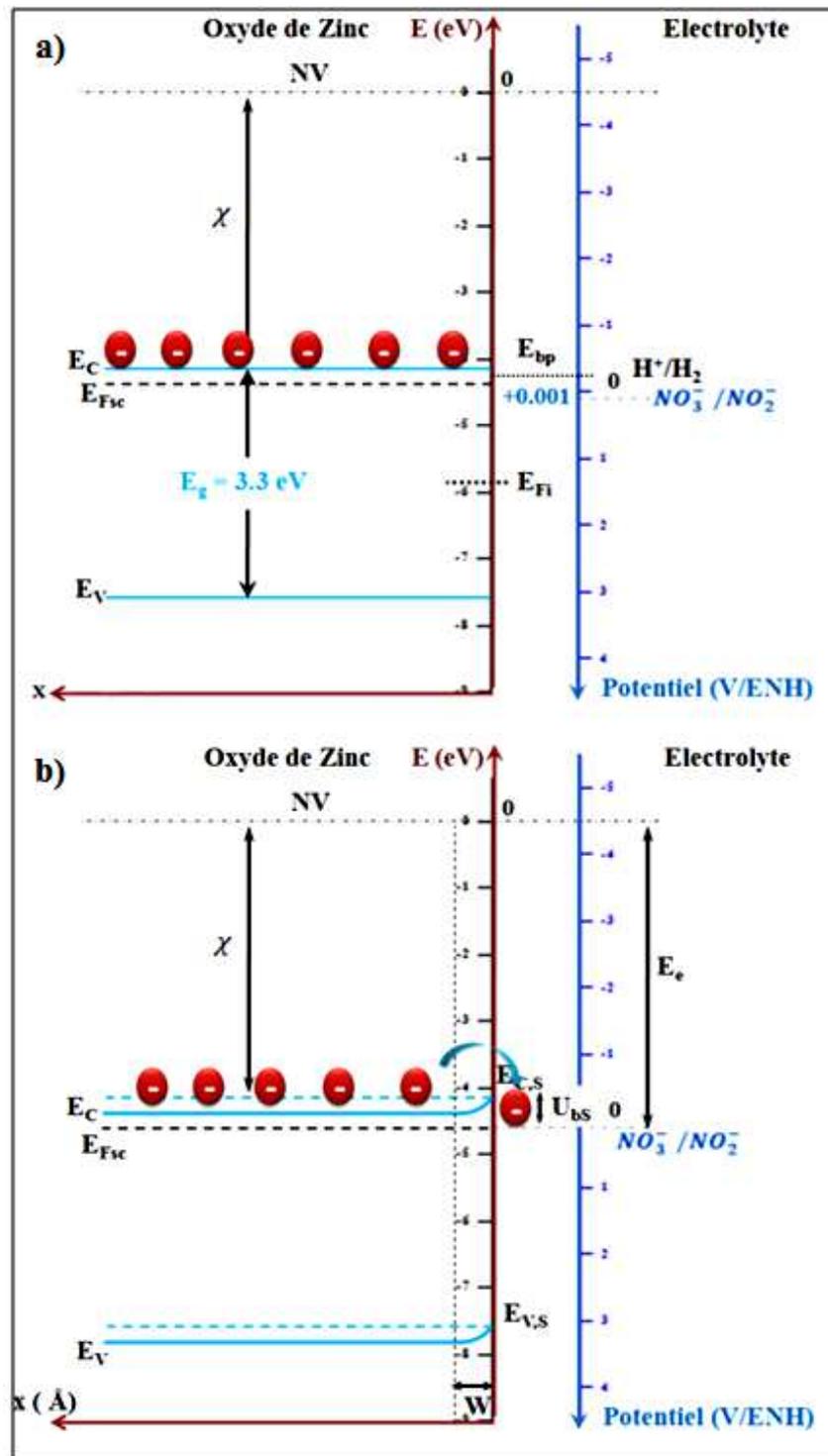


Figure III.12: a) Schéma énergétique des bandes du ZnO et niveau Redox du couple $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$, b) Diagramme de bande correspondant à l'équilibre de l'électrode ZnO dans une solution de 1 M KNO_3 .

Ensuite, nous avons étudié l'effet de la présence de l'aluminium dans la maille de ZnO sur la barrière de Schottky et l'épaisseur de la zone de charge d'espace. D'après les résultats rassemblés dans le tableau III.3, on peut remarquer que les valeurs de la barrière

de Schottky et de l'épaisseur de la zone de charge d'espace sont reliées directement à la bande plate. On note également que l'épaisseur de la zone de charge d'espace du ZnO non dopé est de 1.13 Å. Cette valeur diminue à 0.53 Å pour l'échantillon de ZnO dopé en 0.1 mM d'Al, puis augmente en augmentant la concentration du dopant. La diminution de cette zone est expliquée par l'augmentation de la densité des porteurs donneurs dans le semi-conducteur [38].

III. 3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet du dopage en Al sur la cinétique de l'électrodéposition des nanostructures de ZnO réalisées sur un substrat de FTO. Ces caractérisations électrochimiques ont été également suivies par des mesures de Mott-Schottky.

Les résultats les plus marquants de cette partie sont les suivants:

- L'étude de la stabilité du substrat FTO dans un électrolyte support par la voltamétrie cyclique nous a permis de visualiser la gamme du potentiel correspondante à l'évolution d'H₂ et d'O₂.
- L'étude de la cinétique de l'électrodéposition de ZnO à partir d'une solution nitrate nous a permis de déterminer le domaine du potentiel de chaque élément (la réduction du nitrate, la formation de l'oxyde, le dégagement de l'H₂); en effet, la déposition de ZnO commence à partir -0.7 V.
- Le processus de l'électrodéposition de ZnO est régi par un transfert de charge lié à une réaction chimique.
- La comparaison des courbes voltampérométriques obtenues à différentes concentrations d'Al montre que les ions Al³⁺ ont un effet catalytique sur la réaction de réduction du nitrate, ainsi que sur la réaction de formation de ZnO.
- L'influence du dopant sur la vitesse de déposition de ZnO montre que l'augmentation de la concentration de l'Al conduit à une augmentation du courant cathodique, ainsi qu'une augmentation de la vitesse de déposition.
- Les mesures Mott-Schottky ont permis de déterminer le potentiel de la bande plate ainsi que les densités de donneurs N_D .
- Le potentiel de la bande plate est largement modifié avec l'augmentation de la concentration du dopant (Al).

- Le calcul de la densité des porteurs de charges et de l'épaisseur de la zone de charge d'espace a permis de confirmer l'augmentation de la conductivité des dépôts de ZnO avec le dopage en Al.

Références bibliographiques

- [1] S. Otani, J. Katayama, H. Umemoto, M. Matsuoka, J. Electrochem. Soc., 153(2006) C551.
- [2] M. Izaki, T. Omi., Appl. Phys. Lett., 68 (1996) 2439.
- [3] T. Pauporté, D. Lincot, J. Electroanal. Chem., 517 (2001) 54.
- [4] J. Lee, S.C. Nam, Y. Tak. Korean, J. Chem., 22 (2005) 161.
- [5] T. Pauporté, I. Jirka, Electrochim. Acta., 54 (2009) 7558.
- [6] T. Pauporté, E. Jouanno, F. Pellé, B. Viana, P. Aschehoug, J. Phys. Chem. C., 113 (2009) 10422.
- [7] E.B. Chubenko, A.A. Klyshko, V.P. Bondarenko, M. Balucani, Electrochim. Acta., 56 (2011) 4031.
- [8] T. Mahalingam, V.S. John, M. Raja, Y.K. Su, P.J. Sebastian, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 88 (2005) 227.
- [9] O. Lupan, V.M. Guerin, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, L. Chow, H. Heinrich, T. Pauporte, J. Photochem. Photobio.A: Chem., 211 (2010) 65.
- [10] R.K. Pandey, S.N. Sahu, S. Chandra, *"Handbook of Semiconductor Electrodeposition"*, Marcel Dekker Inc., New York, (1996).
- [11] A.C. Aragonès, A. Palacios-Adrós, F. Caballero-Briones, F. Sanz, Electrochim. Acta., 109 (2013) 117.
- [12] M. Kemell, F. Dartigues, M. Ritala, M. Leskela, Thin Solid Films, 434 (2003) 20.
- [13] X. Han, K. Han, M. Tao, ECS Transactions., 25 (2010) 93.
- [14] M. Sima, L. Enculescu, M. Sima, E. Vasile, T. Visan, Surf. Interface Anal., 40 (2008) 561.
- [15] J.A. Cox, A. Brajter, Electrochim. Acta., 24 (1979) 517.
- [16] O. Lupan, T. Pauporté, T.L. Bahers, I. Ciofini, B. Viana, J. Phys. Chem., C, 115 (2011) 14548.
- [17] O. Lupan, T. Pauporté, B. Viana, P. Aschehoug, Electrochim. Acta., 56 (2011) 10543.

- [18] T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, H. Minoura, *Thin Solid Films*, 451 (2004) 166.
- [19] M.A. Thomas, W.W. Sun, J.B. Cui, *J. Phys. Chem. C.*, 116 (2012) 6383.
- [20] R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, et al., *"Electrocrystallisation in Instrumental Methods in Electrochemistry"*, Ellis Horwood, Chichester, Cha.9 (1987).
- [21] L. Heerman, A. Tarallo, *J. Electroanal. Chem.*, 470 (1999) 70.
- [22] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta.*, 28 (1983) 879.
- [23] T. Pauporte, D. Lincot, *Electrochim. Acta.*, 45 (2000) 3345.
- [24] K.K. Kim, H.S. Kim, D.K. Hwang, *J. J. App. Phys. Lett.*, 83 (2003) 63.
- [25] B.K. Sharma, N. Khare, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43 (2010) 465402.
- [26] A.S. Gonçalves, M.S. Goes, F. Fabregat-Santiago, T. Moehl, M. R. Davolos, J. Bisquert, S. Yanagida, A. F. Nogueira, P. R. Bueno, *Electrochim. Acta.*, 56 (2011) 6503.
- [27] D. Zeng, Z. Yang, S. Wang, X. Ni, D. Ai, Q. Zhang, *Electrochim. Acta.*, 56 (2011) 4075.
- [28] Z.B. Bahşi, M. H. Aslan, M. Ozer, A. Y. Oral, *Cryst. Res. Technol.* 44 (2009) 961.
- [29] M.R. Khelladi, L. Mentar, A. Beniaiche, L. Makhloufi, A. Azizi, *J Mater Sci: Mater Electron.*, 24 (2013) 153.
- [30] C.H. Huang, H.L. Cheng, W.E. Chang, M.S. Wong, *J. Electrochem. Soc.*, 158, (2011) H510.
- [31] H. Wang, M.H. Xu, J.W. Xu, M.F. Ren, L. Yang, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 21, (2010) 589.
- [32] S.S. Lin, J.L. Hung, P. Sajgalik, *Surf. Coat. Technol.*, 185 (2004) 254.
- [33] M.R. Khelladi, Thèse de Doctorat de l'Université Sétif-1, Algérie (2012).
- [34] V. Srikant, D. R. Clarke, *J. Appl. Phys.*, 83 (1998) 5447.
- [35] A. Paracchino, N. Mathews, T. Hisatomi, M. Stefiik, S. David Tilley, M. Gratzel, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 8673.
- [36] T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, H. Minoura, *Thin Solid Films*, 451-452 (2004) 166.

[37] S.M Sze, J. Wiley et Sons, "*Physics of Semi-conductors Devices*", 2^{ème} Edition, New York, USA (1981).

[38] R.J. D. Miller, R. Memming, "*Fundamentals in Photoelectrochemistry*" in "*Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion*", by: M. D. Archer, A. J Nozik, Vol. 3, USA (2008).

Chapitre IV:*Caractérisations des nanostructures de ZnO dopées en Al (AZO)*

IV. 1 Caractérisation morphologique	102
IV. 1. 1 Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)	102
IV. 1. 2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage	105
IV. 2 Caractérisation structural par diffraction des rayons X	107
IV. 3 Caractérisations optiques	111
IV. 3. 1 Spectroscopie UV-Visible	111
IV. 3. 2 Photoluminescence	115
IV. 4 Caractérisations électriques	118
IV. 5 Conclusion	119
Références bibliographiques	121

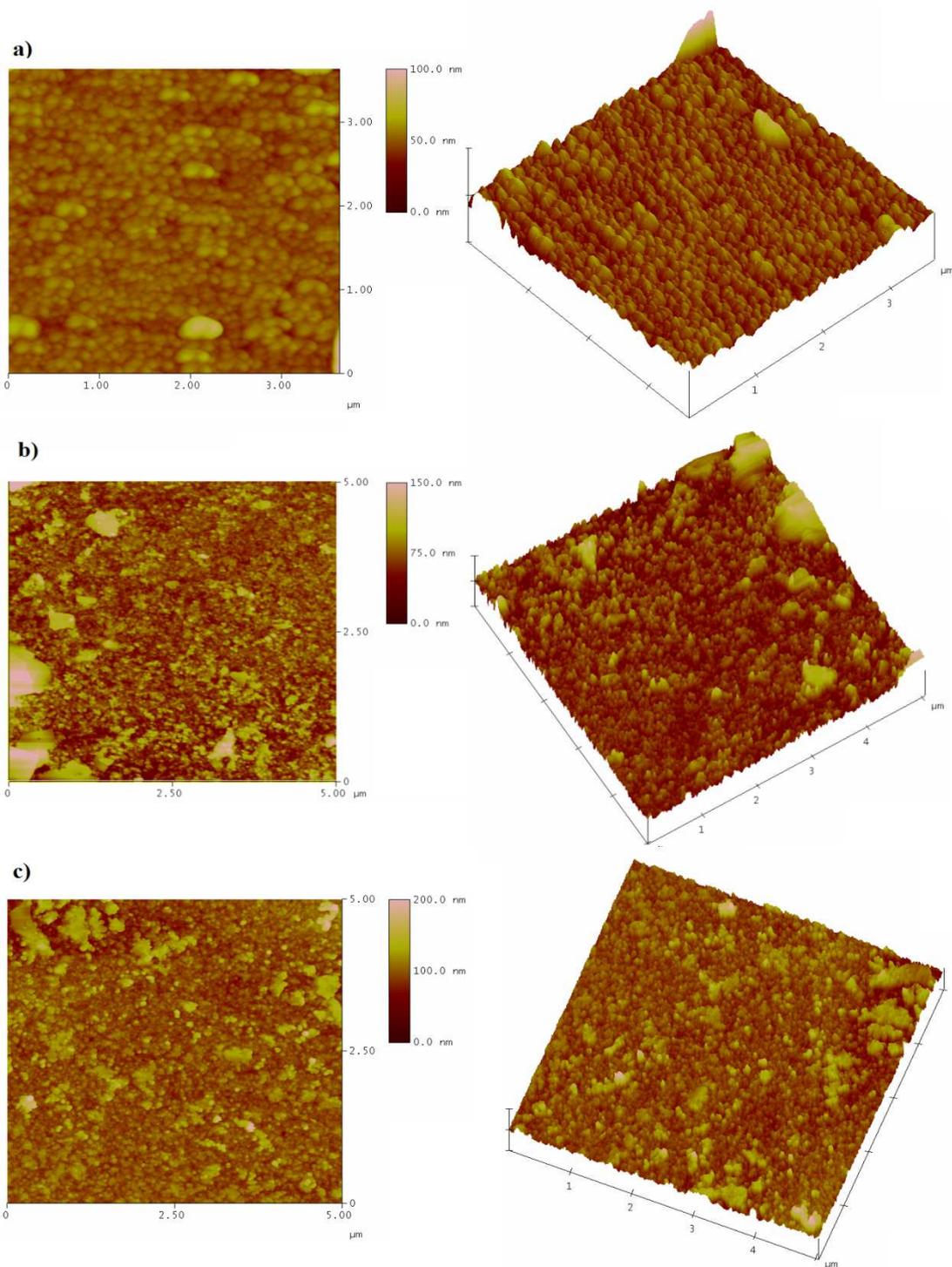
Pour étudier l'influence du dopage en Al sur les propriétés des nanostructures de ZnO électrodéposées sur un de FTO, nous avons effectué une série de caractérisations. La morphologie obtenue avant et après le dopage a été étudiée par microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (MEB); la structure cristalline, la taille moyenne des cristallites et les paramètres de maille ont été déterminés par la diffraction des rayons X (DRX). Les propriétés optiques ont été relevées par spectroscopie UV-Visible et par photoluminescence (PL). Enfin, la méthode 4 pointes a été utilisée pour déterminer la conductivité des échantillons. Les différents échantillons étudiés sont électrodéposés sur FTO à un potentiel cathodique de -1.7 V/ECS à 70 °C et à un temps de 10 s.

Les analyses AFM, DRX, et PL ont été réalisées à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), UMR 7504 CNRS de l'Université de Strasbourg, France.

IV. 1 Caractérisations morphologiques

IV. 1. 1 Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)

La figure IV.1 montre les images AFM 2D et 3D des nanostructures de ZnO non dopées et dopées (AZO) à différentes concentrations en ions Al^{3+} . Pour des ZnO non dopés, les images de la figure IV.1a révèlent des nanostructures homogènes, compacte avec une morphologie granulaire. Les gains sont répartis uniformément sur toute la surface du substrat. Par contre, les images des dépôts obtenues après dopage présentent une morphologie totalement différente à celle du ZnO. À des concentrations inférieures à 0.1 mM du nitrate d'aluminium (Figure IV.1b-c), on remarque l'apparition de grains de plus petite taille avec une densité plus importante à celui observé dans le cas de ZnO non dopé. Également, il est important de noter que l'augmentation de la concentration d'Al jusqu'à 5 mM a conduit à un changement notable de la topographie du dépôt (Figure IV.1e).



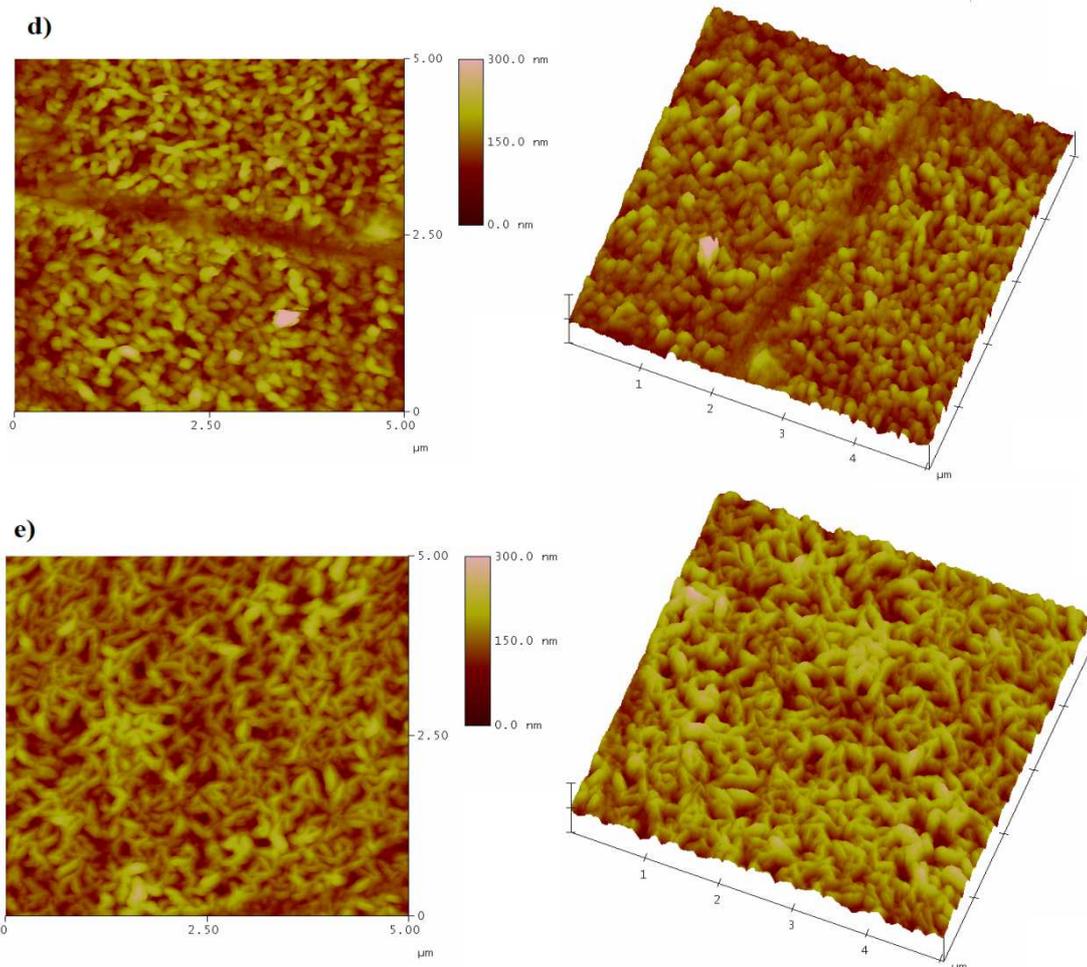


Figure IV.1: Images AFM 2D et 3D des nanostructures de ZnO dopées à différentes concentrations d' Al^{3+} : a) 0.0, b) 0.05, c) 0.1, d) 0.5, et e) 5 mM. Le potentiel et la température de déposition sont fixés à -1.7 V et $70^{\circ}C$, respectivement.

Dans le but de comparer la topographie des nanostructures de ZnO électrodéposées à différentes concentrations d'Al, nous avons mesuré leurs rugosités. Les valeurs de la rugosité moyenne quadratique d'une surface connue par l'abréviation anglaise "Root Mean Square" (RMS), sont montrées sur la courbe de la figure IV.2. D'après cette figure, il est clair que la rugosité de la surface des dépôts est affectée par le dopage en Al. Elle est plus faible pour l'échantillon de ZnO non dopé avec un RMS de seulement 5 nm. Ainsi, on observe que l'augmentation de la concentration du dopant augmente aussi la valeur de la rugosité jusqu'à 34 nm pour 0,5 mM d'Al. Après cette valeur, la rugosité diminue en augmentant la concentration d'Al.

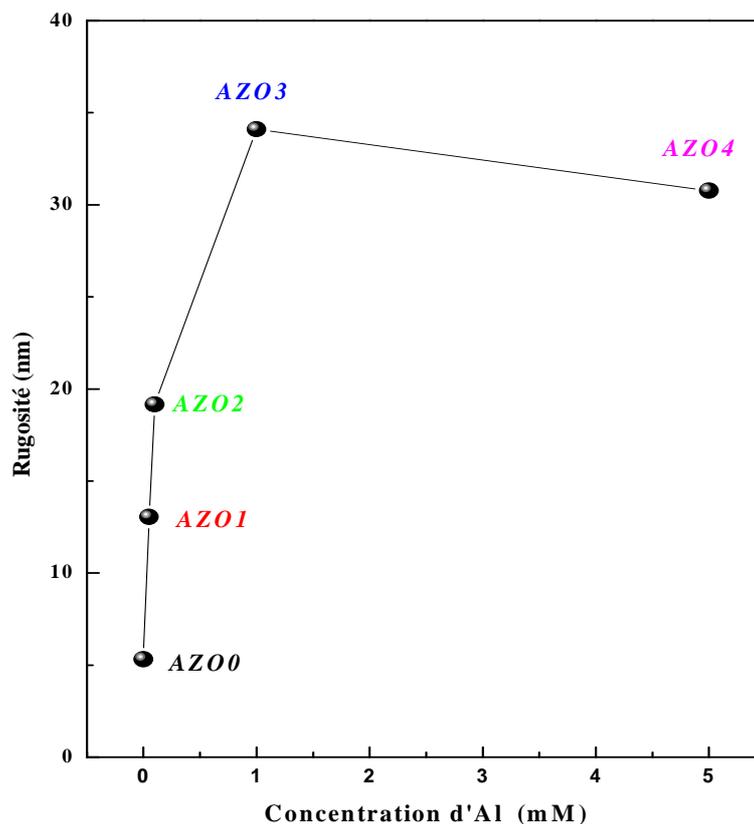


Figure IV.2: Variation de la rugosité moyenne (RMS) des nanostructures de ZnO dopées à différentes concentrations d'Al : 0, 0.05, 0.1, 0.5 et 5 mM.

Nous constatons qualitativement que la rugosité de la surface augmente avec le dopage. Le dopage en Al a donc une influence sur la morphologie et sur la rugosité des nanostructures de ZnO.

IV. 1. 2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

L'aspect de la surface des dépôts a été étudié également par microscopie électronique à balayage (MEB). Les dépôts réalisés en présence de différentes concentrations d'Al sur un substrat de FTO ont été observés et les images obtenues sont présentées sur la Figure IV.3. D'après ces images, il semble clairement que la morphologie des nanostructures de ZnO est fortement dépendant de la concentration du dopant. On remarque que la surface du substrat pour le dépôt de ZnO non dopé (Figure IV.1a) est entièrement couverte par des grains de formesphérique distribués uniformément sur la surface du substrat. Ce résultat est en excellent accord avec les images AFM (Figure IV.1a). Les images des échantillons c) et d) montrent une morphologie granulaire avec des grains de petites tailles en comparaison avec l'échantillon de ZnO non dopé. On peut noter aussi que la distribution du dépôt sur la surface du substrat n'est pas homogène.

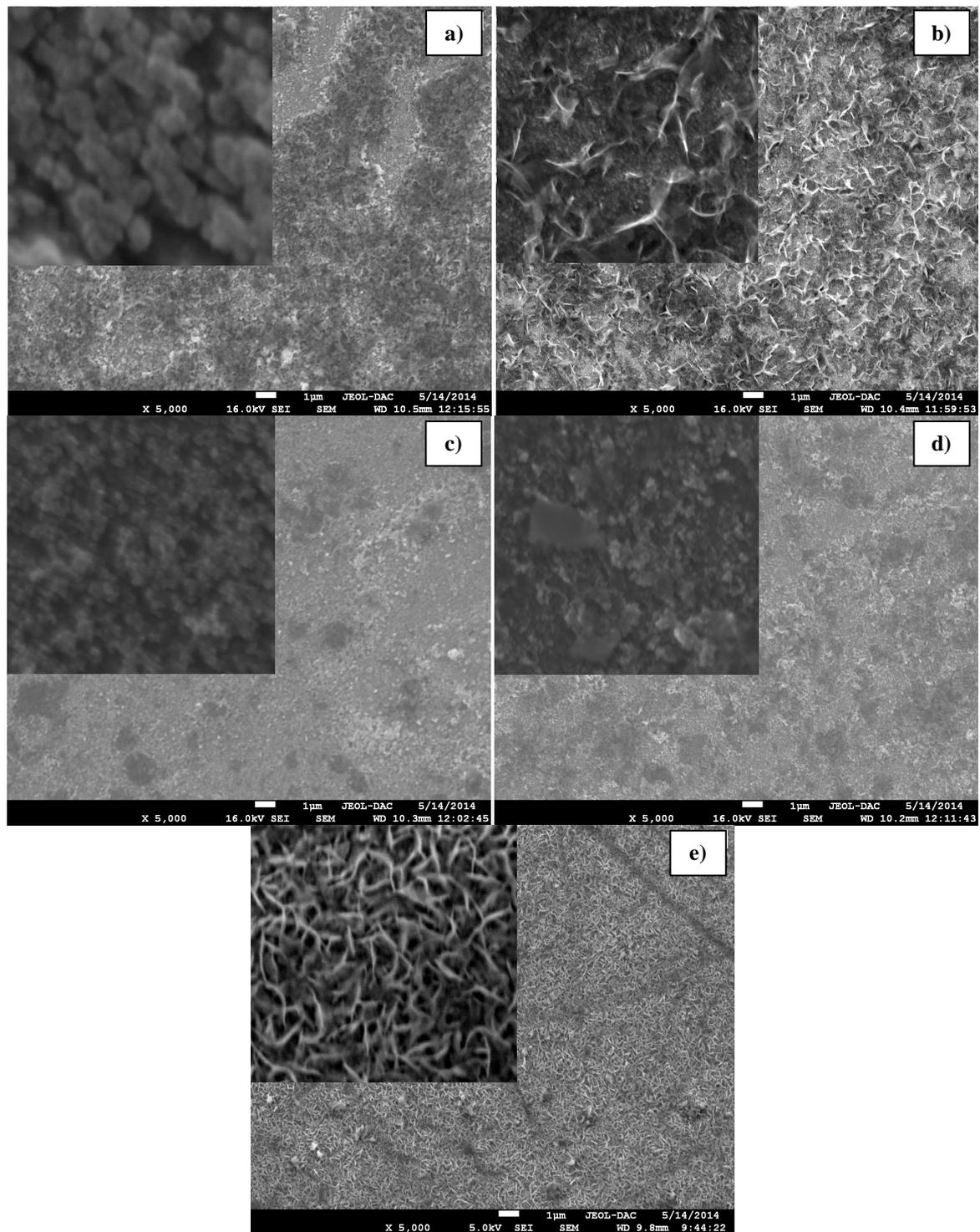


Figure IV.3 : Images MEB des nanostructures de ZnO électrodéposées sur FTO à un potentiel constant de -1.7 V pendant 10 s à différentes concentrations de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: a) 0.0, b) 0.05, c) 0.1, d) 0.5 et e) 5 mM.

La diminution de la taille des grains lors de l'électrodéposition des nanostructures de ZnO à différentes concentrations d'Al peut être expliquée par l'augmentation de la vitesse de déposition qui est proportionnelle au courant cathodique (§Figure III.8). Plusieurs

auteurs ont démontrés que l'augmentation du courant cathodique a conduit à une diminution de la taille des grains de ZnO [1-3]. Hu *et al.*[4] ont considéré également que la réduction de la taille des grains est liée à deux raisons possibles:

- 1) L'augmentation du nombre de germes conduit à la formation de petits grains au cours de l'incorporation du dopant dans le matériau.
- 2) La perturbation de la croissance des grains dues à la différence de rayon ionique entre le zinc et l'aluminium.

Pour l'échantillon b) et e), il est clair que la microstructure granulaire est totalement remplacée par une morphologie en feuillet orientés perpendiculairement au substrat. Ceci en accord avec les résultats menés par plusieurs auteurs en dopant le ZnO par une concentration élevée d'Al à partir d'un bain nitrate [5-7].

D'après les résultats obtenus par AFM et MEB, on peut conclure que l'incorporation des ions Al^{3+} dans la structure de ZnO conduit à des changements importants de la taille des grains, la rugosité et la morphologie de la surface du dépôt. Afin de mieux comprendre ces changements, une analyse structurale s'avère nécessaire.

IV. 2 Caractérisation structural par diffraction des rayons X

Afin d'identifier les propriétés structurales de nanostructures de ZnO non dopées et dopées avec différentes concentrations du nitrate d'aluminium dans l'électrolyte (de 0 à 5 mM), la technique de diffraction de rayons X (DRX) a été utilisée. Les diagrammes DRX de ces nanostructures sont présentés à la figure IV.4. Les pics de diffractogrammes marqués par des étoiles correspondent à la phase tetragonale de $SnO_2:F$ (FTO). L'identification des pics sur le diagramme DRX montre que les nanostructures de ZnO non dopé se cristallisent selon la phase hexagonale de type Würtzite. Egalement, il est important de noter que le pic (002) est plus intense par rapport aux autres pics: (100), (101), (102), (110), (200) et (112) présents dans nos diagrammes. Ceci indique clairement que les nanostructures sont fortement orientées selon l'axe *c*. La vitesse de croissance suivant la direction perpendiculaire à la face (002) est donc plus élevée que celle correspondant aux autres directions de croissance [8]. On peut noter aussi qu'aucun pic supplémentaire correspondant aux autres impuretés n'a été observé.

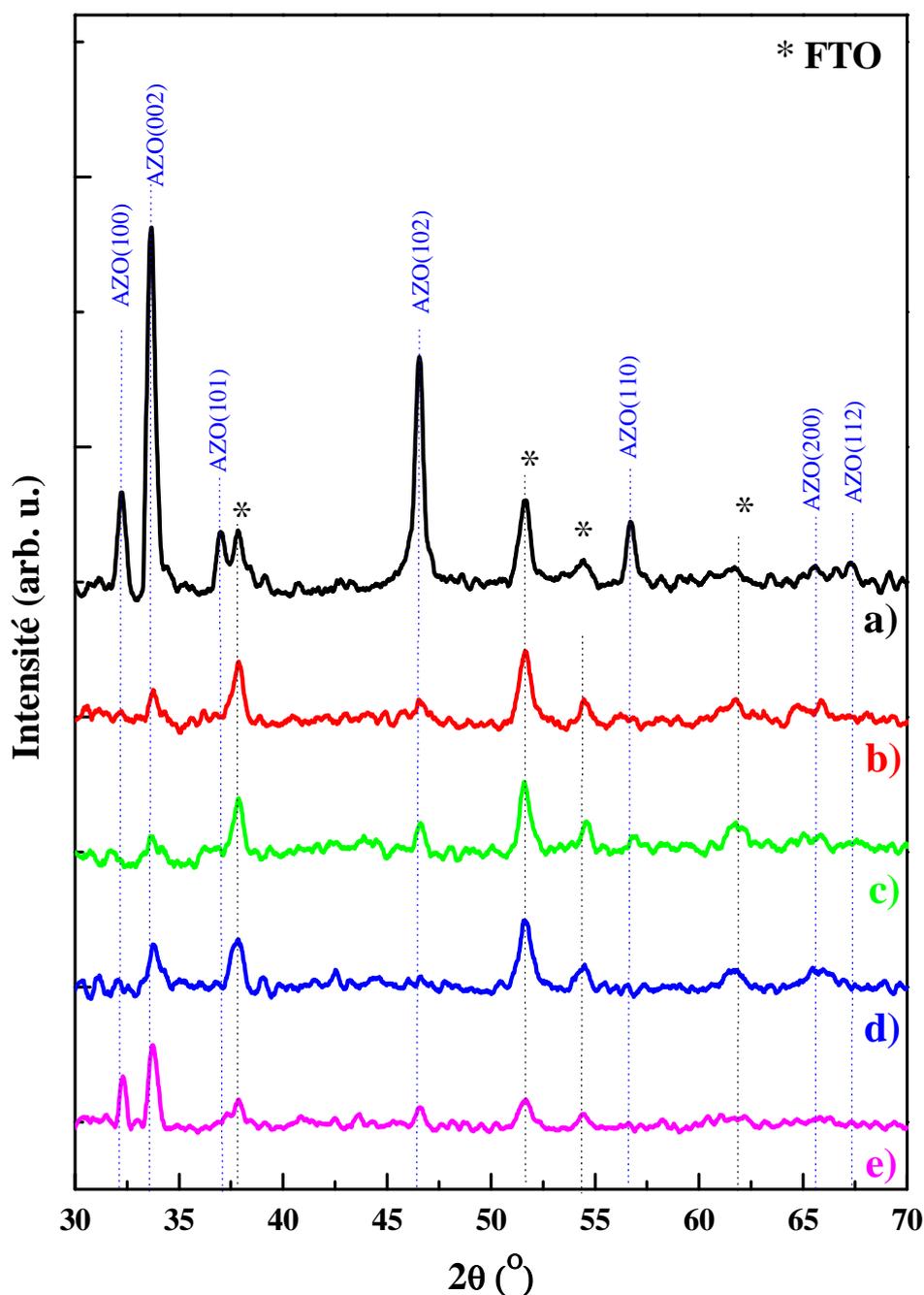


Figure IV.4: Diffractogrammes des nanostructures de ZnO et d'AZO électrodéposées sur FTO à différentes concentrations des ions Al^{3+} : a) 0, b) 0.05, c) 0.1, d) 0.5 et e) 5 mM. $T=70^{\circ}C$.

En présence des ions Al^{3+} , on remarque que les diagrammes d'AZO sont analogues à ceux de ZnO cristallisant dans la structure hexagonale de type wurtzite avec une orientation préférentielle suivant la direction (002). Egalement, aucun pics relatifs aux impuretés tels que : les hydroxydes d'Al, l'oxyde d'Al (Al_2O_3) ou l'Al (dans la limite de la détection de diffraction des rayons X). On constate aussi que l'intensité du pic (002) des

nanostructures d'AZO est diminuée lors du dopage. Cette diminution indiquant que la cristallinité des nanostructures se détériore avec l'ajout des ions Al^{3+} . Egalement, les positions des pics (002) se déplacent vers les grands angles au fur et à mesure que la concentration d'Al incorporée dans le réseau de ZnO augmente. Le décalage de ces pics est attribué à la substitution des ions Zn^{2+} par les ions Al^{3+} dans la structure hexagonale [9-11].

Les paramètres a et c , le volume de la maille (V) et la taille moyennes des cristallites (D) déterminés à partir de la position du pic (002) de la structure hexagonale de tous les dépôts sont rassemblés dans le tableau IV.1. Le volume de la maille hexagonale de ZnO non dopée et dopée à différentes concentrations d'Al a été calculé par la relation suivante [12]:

$$V = 0.886 \times a^2 \times c \quad (IV.1)$$

Tableau IV.1: Paramètres structuraux calculés pour les nanostructures de ZnO non dopé et dopé en Al.

Echantillons	2θ (°)	β	d (Å)	c (Å)	a (Å)	V (Å ³)	D (nm)	ϵ (%)
AZO0	33.66	0.4510	2.660	5.320	3.258	48.9	36.08	0.169
AZO1	33.73	0.5785	2.655	5.310	3.251	48.6	28.70	0.216
AZO2	33.73	0.6230	2.655	5.310	3.254	48.7	26.65	0.233
AZO3	33.73	0.6937	2.655	5.310	3.249	48.5	23.93	0.259
AZO4	33.75	0.5275	2.653	5.307	3.249	48.5	31.47	0.197

En première vue, on peut remarquer que les valeurs des paramètres de maille a et c extraites des diffractogrammes sont supérieures à celle observée classiquement pour ZnO non dopé ($a = 3.249$ Å et $c = 5.207$ Å) [13]. Cette différence est significative, elle peut être due à plusieurs facteurs à savoir:

- La différence des paramètres de maille entre le substrat et le dépôt de ZnO (désaccord paramétrique),
- La présence d'impuretés dans la structure cristalline du dépôt [14],
- La présence de contraintes liées à la méthode électrochimique [15].

D'après le tableau IV.1, on montre un décroissement des paramètres a et c des échantillons AZO en comparaison à ceux de ZnO non dopé, cette diminution est due à l'insertion de l'Al dans le réseau de ZnO dans les sites substitutionnels du Zn [16,17].

Comme le rayon ionique des ions Al^{+3} (0.53 \AA) est inférieur à celui des ions Zn^{+2} (0.74 \AA) [16], l'insertion de l'ion Al^{+3} introduit une contraction dans le réseau par un décroissement du volume de la maille de ZnO [18]; en accord avec les valeurs trouvées dans le Tableau IV.1.

D'autre part, une augmentation de la largeur à mi-hauteur est observée quand la concentration d'Al augmente. Ceci met en évidence des modifications microstructurales de ces nanostructures en présence des impuretés d'Al. A partir de ces largeurs à mi-hauteurs, les tailles moyennes des cristallites (D) ont été estimées par l'utilisation de la relation classique de Scherrer:

$$D = 0,9 \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{IV.2})$$

Où D est la taille moyenne des cristallites (nm), λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X ($\lambda_{\text{Cu}}=1.5406$), θ est l'angle de diffraction et β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (FWHM: *Full width at half maximum*).

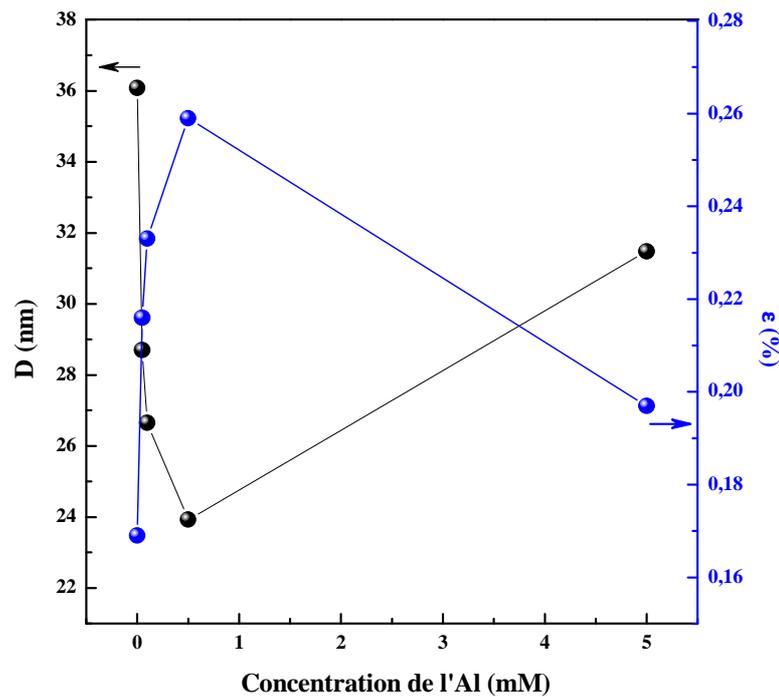


Figure IV.5: Variation de taille moyenne des cristallites et de la contrainte dans les dépôts obtenus à différentes concentrations d'Al (de 0 à 5 mM).

Dans la Figure IV.5 nous avons rapporté la variation de la taille moyenne des cristallites et de la contrainte en fonction de la concentration d'Al. D'après cette dernière figure, la taille des cristallites des nanostructures de ZnO diminue pour une concentration comprise entre 0 à 0.5 mM d'Al puis elle augmente; dans cette région, il a été observé que

les valeurs des contraintes sont augmentées. Ceci montre clairement que l'incorporation d'Al en substituant le Zn dans la matrice de ZnO affecte la structure cristalline [16].

D'après les analyses structurales, nous confirmons donc l'obtention des nanostructures d'oxyde de zinc de type wurtzite avec l'incorporation des ions Al^{3+} dans les sites substitutionnels des ions Zn^{2+} . Ainsi, l'incorporation de l'Al dans la maille de ZnO conduit à une détérioration nette de la cristallinité.

IV. 3 Caractérisations optiques

Dans cette partie, nous allons étudier deux propriétés optiques qui sont la transmission optique et la photoluminescence obtenues à température ambiante. Ces techniques sont en principe complémentaires et peuvent nous donner une idée claire de la structure de bande des nanostructures, nous permettant ainsi d'éclaircir les origines physiques de quelques propriétés optiques de ZnO non dopé et dopé en Al.

IV. 3.1 Spectroscopie UV-Visible

Les mesures optiques des dépôts de ZnO et d'AZO ont été réalisées à température ambiante sur un spectrophotomètre UV-visible UV 2401 PC type SHIMADZU dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 300 à 800 nm. Les spectres de la transmission optique des échantillons avec différentes concentrations d'ion Al^{3+} de 0 à 5 mM sont présentés dans la figure IV.6. La forme de l'ensemble des spectres est identique quel que soit la concentration d'Al utilisée. Nous constatons aussi que les échantillons présentent une transmission élevée (>80 %, selon la concentration du dopant) dans le domaine visible. Ceci montre que le dépôt de ZnO est donc un bon candidat comme oxyde transparent et conducteur (CTO) pour les applications dans les fenêtres des cellules solaires.

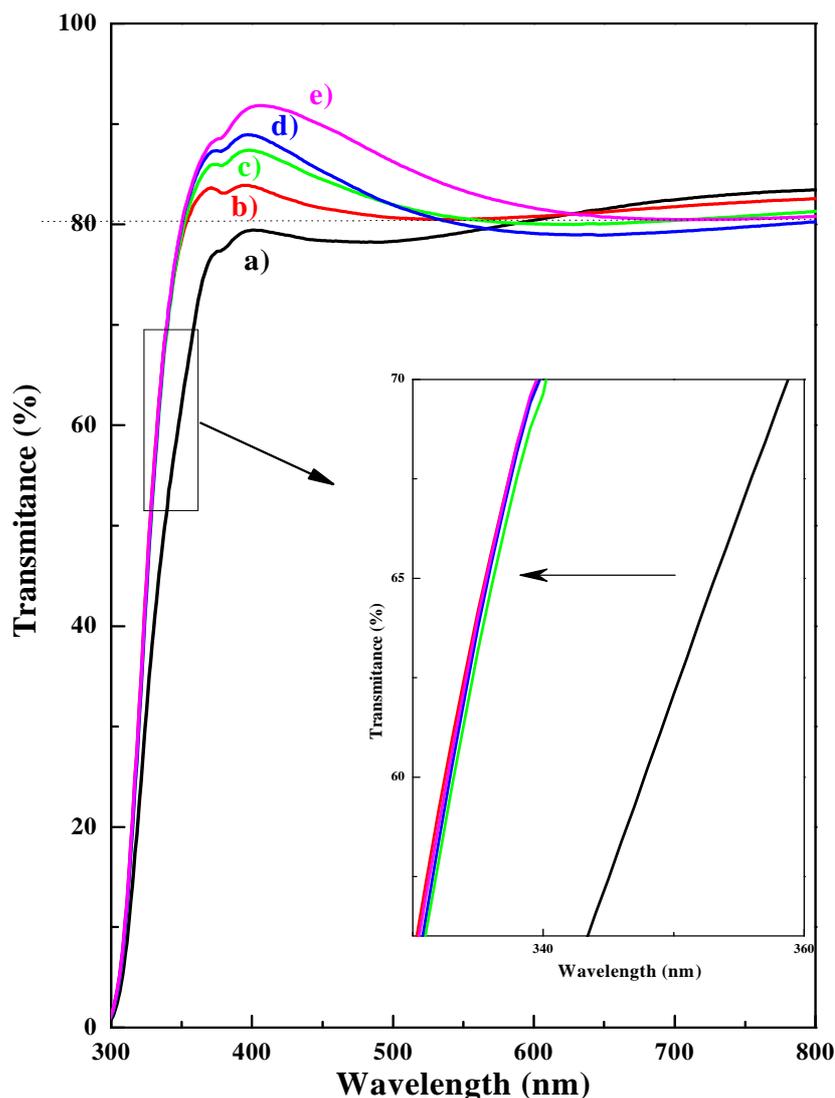


Figure III.6: Spectres de transmission optique des nanostructures de ZnO électrodéposées à différentes concentrations d'Al: a) 0, b) 0.05, c) 0.1, d) 0.5 et e) 5 mM.

La comparaison entre l'ensemble des courbes de la transmission optique des nanostructures de ZnO non dopées et dopées en Al montre une nette augmentation de la transmission avec la concentration des ions Al^{3+} dans le domaine du visible. Ce résultat vient confirmer que le dopage en Al induit une modification de la structure ou de la surface des dépôts de ZnO (§ AFM, MEB et DRX). Notons également que l'augmentation de la concentration du dopant induit un décalage du bord de l'absorption vers le bleu (*le zoom de la figure IV.6*). Ce dernier phénomène s'est expliqué par l'effet de *Moss-Burstein*; le décalage de l'absorption vers le bleu est associé à l'élévation de la concentration des porteurs de charge qui bloquent les états les plus bas de la bande de conduction [19].

Afin d'estimer l'énergie du gap optique E_g des nanostructures de ZnO et d'AZO, les courbes caractéristiques de Tauc $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv (Equation II.15) ont été tracées dans la figure IV.7, où α est le coefficient d'absorption et hv est l'énergie de photon.

La valeur du gap optique E_g est déterminée en extrapolant la partie linéaire de la courbe de $(\alpha hv)^2$ vers l'axe (x) jusqu'à $(\alpha hv)^2=0$, comme s'indiqué sur la figure IV.7A. On obtient ainsi une valeur de 3.22eV pour le ZnO non dopé. Cette valeur est relativement inférieure à celle de ZnO massif (3.37eV). La faible valeur du gap (E_g) peut être due à la plus grande densité des états de donneurs près de la bande de conduction, déterminée par les lacunes d'oxygène[20].

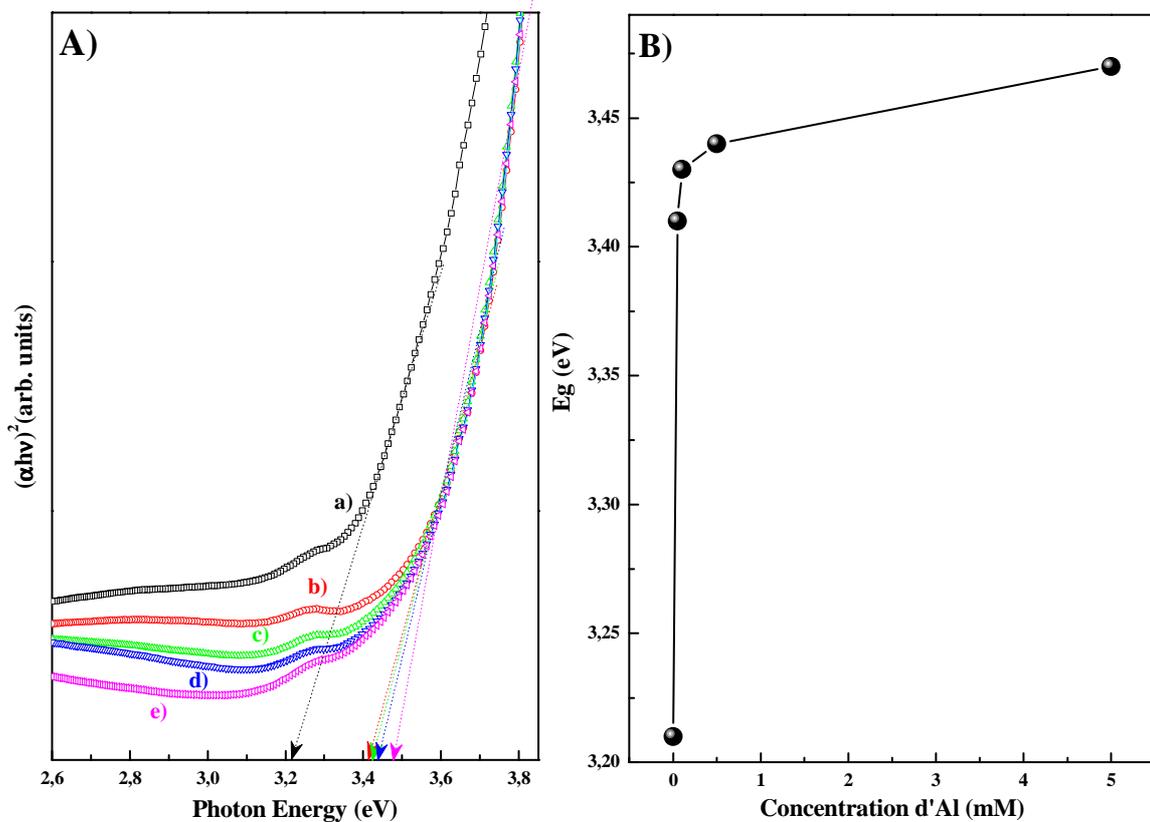


Figure IV.7 : A) Tracé de Tauc, B) Variation de l'énergie du gap optique en fonction du dopage en Al: a) 0, b) 0.05, c) 0.1, d) 0.5 et e) 5 mM.

La figure IV.7B présente la variation de l'énergie du gap optique E_g en fonction de la concentration du dopant (Al). Cette figure montre une augmentation notable de l'énergie du gap optique qui passe de 3.22 à 3.47 eV lorsque la concentration d'Al croît de 0 à 5 mM. Cette augmentation de l'énergie du gap de ZnO dopés en Al est expliquée par l'effet de Burstein-Moss [21-23] (Figure IV.8). Par conséquent, la bande optique de ZnO dopé (AZO) est plus large que celle de ZnO non dopé. Ce phénomène a été observé par plusieurs auteurs, ou ils ont montrés l'existence d'un décalage vers le bleu des bords

d'absorption de ZnO dopé [24-26]. En outre, le décalage de *Moss-Burstein* peut contribuer dans plusieurs paramètres, tels que: l'épaisseur du film, la taille des cristallites, les paramètres structuraux et la déformation du réseau, la concentration de porteurs de charge et la présence de défauts [27].

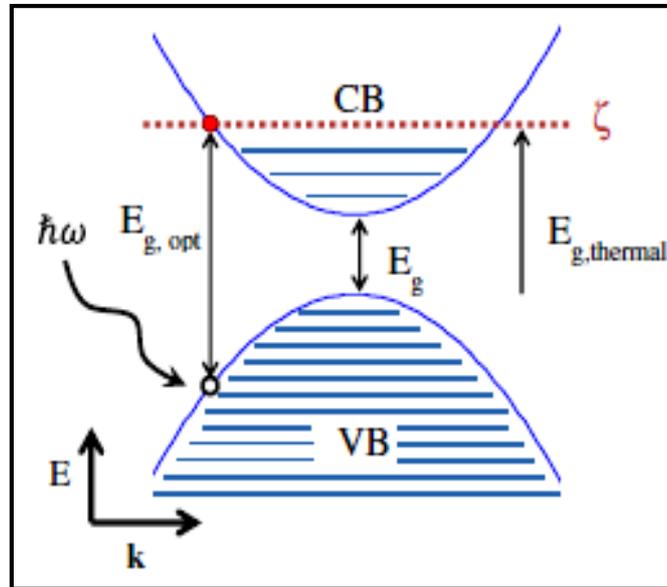


Figure IV.8: Schéma illustrant l'effet Burstein-Moss dans un semi-conducteur[28].

Selon l'effet de *Moss-Burstein*, le gap optique doit augmenter avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charge [29, 30].

$$(\Delta E_g = f(N_D^{3/2}))$$

$$\text{Avec } \Delta E_g = \frac{h^2}{2m_{vc}} (3\pi^2 N_D)^{2/3} \quad (\text{IV.3})$$

Où ΔE_g est l'écart entre le gap optique du semi-conducteur dopé et non dopé, m_{vc} est la masse effective réduite, h est la constante de *Planck* et N_D est la concentration des porteurs de charges.

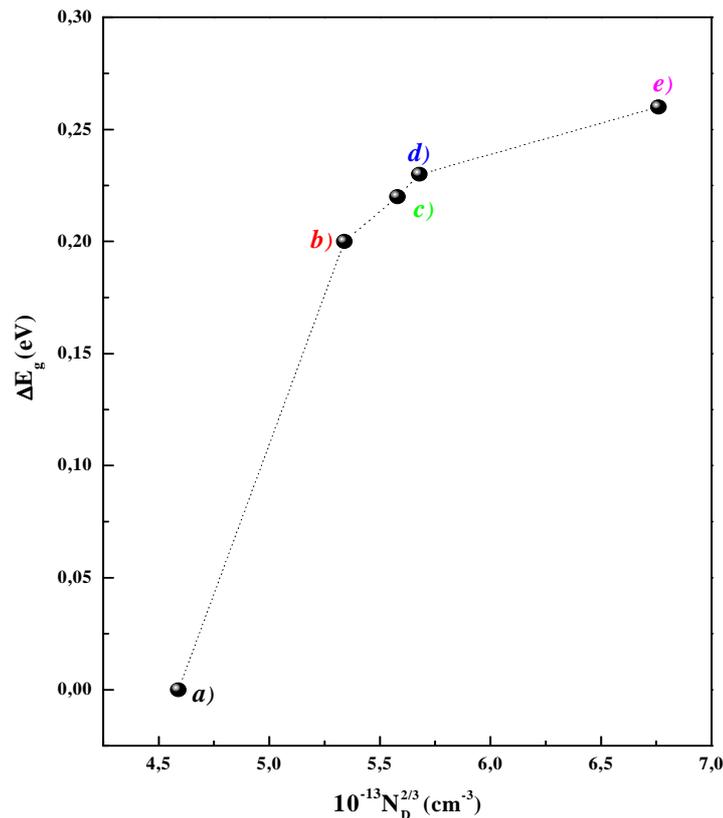


Figure IV.9: Représentation du décalage de la bande interdite ΔE_g en fonction de $N_D^{2/3}$ des nanostructures de ZnO dopées à différentes concentrations d'Al : a) 0, b) 0.05, c) 0.1, d) 0.5 et e) 5 mM.

La représentation de du décalage de la bande interdite ΔE_g en fonction de $N_D^{2/3}$ est montrée sur figure IV.9. Cette courbe indique clairement que l'évolution du gap optique est proportionnelle avec les porteurs de charge. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Aragonès et al. lors de l'électrodéposition des couches minces de ZnO dopées en Al sur un substrat d'ITO [5].

IV. 3. 2 Photoluminescence

L'étude de la photoluminescence (PL) de ZnO est intéressante du fait qu'elle peut fournir des informations sur les niveaux des impuretés et les défauts dans le matériau. Le spectre de PL se compose de différentes bandes avec des longueurs d'onde qui correspondent aux différentes transitions lumineuses dues aux différents niveaux d'énergies qui sont associés aux défauts intrinsèques et aux impuretés extrinsèques dans le ZnO (V_O , Zn_i ainsi que les niveaux créés par le dopage).

Dans cette étude, les mesures ont été faites sur des nanostructures de ZnO et d'AZO dans une gamme de longueur d'onde allant de 300 à 700 nm. La figure IV.10 montre

l'évolution du spectre de photoluminescence et l'énergie du photon en fonction de la concentration des ions Al^{3+} introduite dans les nanostructures de ZnO.

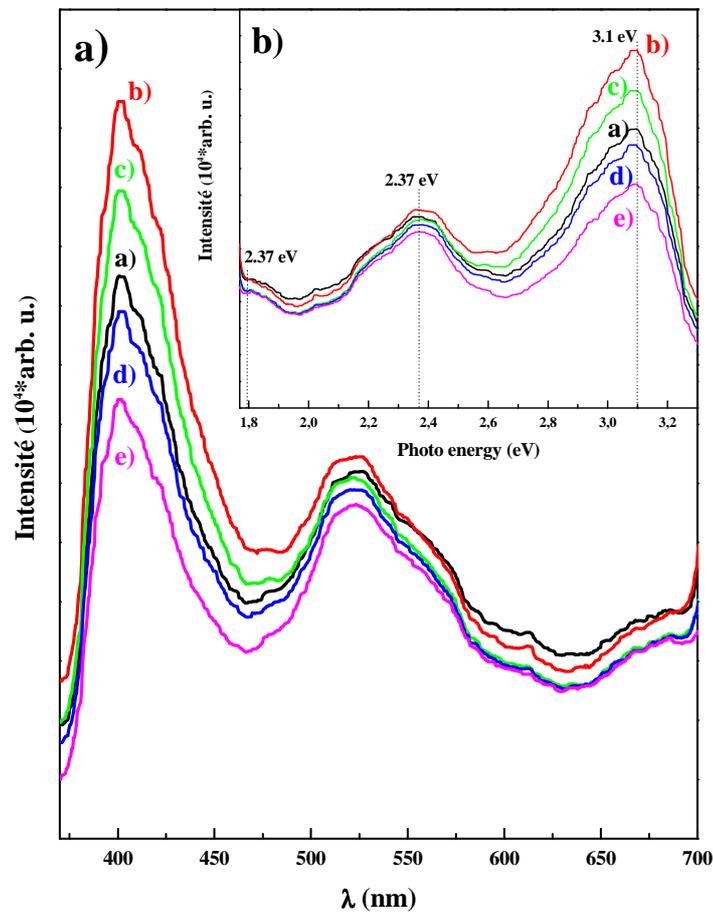


Figure IV.10: a) Spectres de photoluminescence, b) énergie du photon des nanostructures de ZnO électrodéposées à différentes concentrations d'Al: a) 0, b) 0.05, c) 0.1, d) 0.5 et e) 5 mM.

Les spectres de photoluminescence obtenus sur les nanostructures de ZnO dopées à différents concentrations d'Al présentent la même allure, constituée de trois régions principales d'émission. La forte bande de luminescence observée à environ 400 nm (3.1 eV) dans le domaine UV correspond à l'émission excitonique [31-34] où la transition bande à bande (énergie de gap de ZnO). Elle nous fournit des informations sur la qualité cristalline de nos films observée précédemment par la diffraction aux rayons X. Les deux autres émissions, dans le bleu-vert, à environ 520 nm (2.38 eV) et dans le rouge à 680 nm (1.82 eV), sont des caractéristiques de l'émission de ZnO dans ses régions. Les origines de ces émissions ont été discutées par différents auteurs. La plupart d'entre eux attribuent ces mêmes émissions aux défauts cristallins dans la couche et aux centres d'activation [35, 36]. Pour d'autres auteurs, les origines de ces émissions ont également été attribuées à la

recombinaison d'électron-phonon, à la déformation du réseau de la maille, aux lacunes d'oxygène et aux interstices du zinc introduits pendant la croissance des échantillons [37-39].

D'après les résultats obtenus, nous avons constaté que le dopage en Al laisse toujours apparaître trois émissions dans les dépôts de ZnO. En effet, le dopage a un effet sur l'intensité des transitions, c.-à-d. l'accroissement de la concentration du dopant induit à une diminution de l'intensité des émissions. Ceci est traduit par la détérioration de la structure cristalline qui a été observé précédemment par DRX.

Pour mieux connaître les émissions de la région UV, nous avons choisi de ne présenter que la région UV du spectre de l'échantillon dopée à 0.05 mM d'Al (Figure IV.11). Ce spectre est alors déconvolué à l'aide de fonctions de type gaussienne, ce qui permet d'isoler les différents types d'émission.

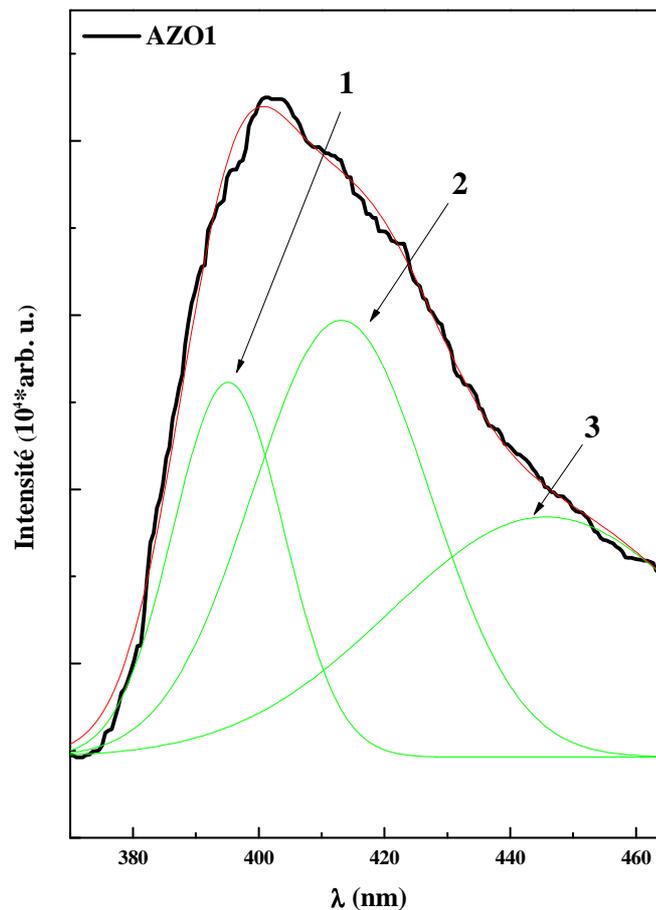


Figure IV.11: Déconvolution de la région UV du spectre PL pour une concentration d'Al de 0.05 mM.

La déconvolution du spectre illustré sur la figure IV.11 présente trois différents pics et chacun présente un mécanisme d'émission différent. Les caractéristiques des différents pics obtenus par déconvolution du spectre expérimental sont présentées dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2: Caractéristiques des différentes émissions observées en photoluminescence pour l'échantillon AZO1 (0.05 mM d'Al).

N° pic	Centre (nm)	Centre (eV)	Intensité (a.u)
1	394	3.15	72201
2	413	3.00	79429
3	445	2.78	65708

Comme prévu, les deux émissions centrées à 3.15 et à 3.00 eV sont attribuées à la transition bande à bande et aux émissions excitoniques. L'émission observé à 2.78 eV peut être attribué au groupe alanol où l'atome de l'aluminium est liée au groupe hydroxyde OH ($=Al-OH$) [40].

IV. 4 Caractérisations électriques

Les propriétés électriques des nanostructures de ZnO et d'AZO telles que la résistivité électrique et la conductivité sont déterminées à l'aide d'un dispositif de mesure quatre pointes à température ambiante (§ Chapitre II). La mesure consiste à alimenter l'échantillon par une source de courant constante et à mesurer la différence de potentiel qui en découle. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.3. Ces résultats confirment bien une amélioration de la conductivité de ZnO dopé en Al.

Tableau IV.3: Estimation des propriétés électrique des nanostructures de ZnO dopées en Al.

Concentration d'Al (mM)	ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	σ (S/cm)
0.00	1.01×10^{-2}	0.99×10^2
0.05	1.02×10^{-2}	0.98×10^2
0.10	0.91×10^{-2}	1.09×10^2
0.50	0.80×10^{-2}	1.24×10^2
5.00	132.7×10^{-2}	0.75×10^{-2}

Une augmentation significative de la conductivité a été observée pour les nanostructures de ZnO dopées en Al de 0 à 0.5 mM. Cette augmentation peut être expliquée par l'augmentation du nombre de porteurs de charge (électrons) provenant des ions donneurs Al^{3+} incorporés dans les sites substitutionnels des cations Zn^{2+} ou interstitiels du réseau de ZnO, qui peut être décrit en appliquant la notation Kröger-Vink [41] :



Par conséquent le niveau de Fermi se rapproche du bas de la bande de conduction [42]. L'accroissement de la concentration en Al (>0.5 mM) produit une diminution de conductivité, ce qui est probablement dû à une diminution dans la mobilité des porteurs résultant de l'excès du dopant. Plusieurs auteurs [43,44] ont montré que la résistivité des couches de ZnO:Al diminue lorsque la concentration en aluminium augmente ; ceci jusqu'à un seuil après lequel du ZnO:Al devient plus résistif à cause de la formation aux joints de grains du Al_2O_3 qui bloque la conductivité (isolant).

IV. 5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons vu que le dopage par l'Al a un grand effet sur les différentes propriétés des nanostructures de l'oxyde de zinc obtenues par électrodéposition sur un substrat de FTO.

Les résultats les plus marquants sont les suivants:

- Les caractérisations morphologiques des dépôts de ZnO et d'AZO ont été réalisées par AFM et MEB. Les résultats expérimentaux à partir d'images AFM montrent que le dopage en Al entraîne une surface de couche rugueuse. Un changement notable de la topographie des dépôts est observé quand la concentration du dopant croît. Les grains varient d'une forme sphérique avec une distribution homogène sur la surface à une forme feuillet avec une répartition presque homogène.
- L'analyse par diffraction des rayons X a montré que tous les échantillons de ZnO et d'AZO ont une structure hexagonale de type wurtzite présentant une orientation préférentielle le long de la direction (002). L'augmentation de la concentration d'Al a conduit à une diminution de la taille moyenne des cristallites, ainsi qu'une détérioration très marquée de la cristallinité. Les résultats obtenus par DRX confirment bien la substitution de l'ion Zn^{2+} par l'ion Al^{3+} dans le réseau cristallin du ZnO.
- Les caractérisations optiques ont montré que nos échantillons ont une forte transmission, de l'ordre de 85 % dans le domaine visible. Selon les différentes concentrations du dopant, les valeurs du gap optique augmentent de 3.22 à 3.47 eV. Les spectres de photoluminescence ont révélé aussi que la présence de trois domaines d'émission pour tous les échantillons de ZnO non dopés et dopés. L'intensité de ces émissions est réduite en augmentant la concentration du dopant.

Enfin, les mesures de résistivité obtenues par la méthode quatre pointes ont montré que la meilleure valeur de la résistivité électrique est d'environ $0.8 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ obtenu pour les nanostructures de ZnO dopé par Al avec une concentration de 0.5 mM.

Références bibliographiques

- [1] A. Fujita, A. Ashida, A. Nakahira, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 33 (2007) 1301.
- [2] A. Ashida, A. Fujita, Y. Shim, K. Wakita, A. Nakahira, Thin Solid Films, 517 (2008) 1461.
- [3] M. Izaki, T. Omi, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) L53.
- [4] J. Hu, R. G. Gordon, J. Appl. Phys. 72 (1992) 5381.
- [5] A. C. Aragonès, A. Palacios-Adrós, F. Caballero-Briones, F. Sanz, Electrochim. Acta., 109 (2013) 117.
- [6] D. Chu, S. Li, J. Glass Ceram+, 2 (2012) 13.
- [7] Y-Ch. Liang, Ceram.Int., 38 (2012) 119.
- [8] A. Mezy, J-C. Tedenac, D. Ravot, S. Suwanboon, C. Gerardin, B. Pichon, D. Tichit, T. Bretagnon, P. Lefebvre, Materiaux, Dijon, France, (2006).
- [9] K. H. Kim, K. C. Park, D. Y. Ma, J. Appl. Phys., 81 (1997) 7764.
- [10] S.C. Navale, V. Ravi, S. Mulla, S. W. Gosavi, S. K. Kulkarni, Sensor. Actuator., B126 (2007) 382.
- [11] H. Kin, A. Pique, JS Horwitz, H. Murata, Z.H. Kafafi, C.M. Gilmore, D.B. Chresey, Thin Solid Films, 377-378 (2000) 798.
- [12] B. D. Cullity, S. R. Stock, "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [13] "International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File", JCPDS File N° 00-036-1451.
- [14] L.Y. Chen, W.H. Chen, J.J. Wang, F.C.N. Hong, Y.K. Su, App.Phys. Lett., 85 (2004) 5628.
- [15] S. Desgreniers, Phys. Rev., B, 58 (1998) 14102.
- [16] D. Fang, K. Lin, T. Xue, C. Cui, X. Chen, P. Yao, H. Li, J. Alloy. Comp., 589 (2014) 346.
- [17] M. Ahmad, E. Ahmed, Y. Zhang, N. R. Khalid, J. Xu, M. Ullah, Z. Hong, Curr. App. Phys., 13 (2013) 697.

- [18] C. Suryanarayana, M. G. Norton, *"X-ray Diffraction: A Practical Approach"*, Plenum Press, New York, (1998).
- [19] X. Zi-Qiang, D. Hong, L. Yan, C. Hang, *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 9 (2006) 132.
- [20] G.G. Rusu, M. Gîrtan, M. Rusu, *Superlattice Microst.*, 42 (2007) 116.
- [21] E. Hammarberg, A.P. Schwab, C. Feldmann, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 334 (2009) 29.
- [22] N. Ito, Y. Sato, P.K. Song, A. Kaijio, K. Inoue, Y. Shigesato, *Thin Solid Films*, 496 (2006) 99.
- [23] C.G. Jin, T. Yu, Z.F. Wu, F. Wang, M.Z. Wu, Y.Y. Wang, Y.M. Yu, L.J. Zhuge, X.M. Wu, *Appl. Phys A.*, 106 (2012) 961.
- [24] M. Wang, K. E. Lee, S. H. Hahn, E. J. Kim, S. Kim, J. S. Chung, E. W. Shin, C. Park, *Mater. Lett.*, 61 (2007) 1118.
- [25] S-Y. Kuo, W-C. Chen, F.-I. Lai, C-P Cheng, H-C. Kuo, S-C. Wang, W-F. Hsieh, *J. Cryst. Growth.*, 287 (2006) 78.
- [26] H.W. Lee, S.P. Lau, Y.G. Wang, K.Y. Tse, H.H. Hng, B.K. Tay, *J. Cryst. Growth.*, 268 (2004) 596.
- [27] M.A. Majeed Khan, M. Wasi Khan, Mansour. Alhoshan, M.S. AlSalhi, A.S. Aldwayyan, , *App. Phys. A. Rapid. Commun.*, 100 (2010) 45.
- [28] Z. M. Gibbs, A. LaLonde, G. J. Snyder, *J. Phys.*, 15 (2013) 075020.
- [29] R.J. Hong, X. Jiang, B. Szyszka, V. Sittinger, A.P. Flug, *App. Surf. Sci.*, 207 (2003) 341.
- [30] E. Hammarberg, A.P. Schwab, C. Feldmann, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 334 (2009) 29. *App. Surf. Sci.*, 255 (2009) 8907.
- [31] E.A. Davis, N.F. Mott, *Philos. Mag.* 22 (1970) 903.
- [32] D. Weissenberger, M. Durrschnabel, D. Gerthsen, F. Pérez-Willard, A. Reiser, G.M. Prinz, M. Feneberg, K. Thonke, R. Sauer, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 132110.
- [33] W.I. Park, Y.H. Jun, S.W. Jung, G.-C. Yi, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 964.
- [34] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, *Phys. Rev. B*, 57 (1998) 12151
- [35] K. Vanheusden, C. Seager, W. Warren, D. Tallant, J. Voigt, *Appl. Phys. Lett.*, 68 (1996) 403.

- [36] B. Jin, H. Woo, S. Im, S. Bae, S. Lee, *Appl. Surf. Sci.*, 169/170 (2001) 521.
- [37] K. Vanheusden, W. Warren, C. Seager, D. Tallant, J. Voigt, *J. Appl. Phys.*, 79 (1996) 7983.
- [38] J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, O. Cregut, G. Schmerber, P. Gilliot, B. H'onerlage, C. Ulhaq-Bouillet, J. L. Rehspringer, C. Leuvrey, S. Colis, A. Slaoui, A. Dinia, *Microelectr J*, 40 (2009) 239.
- [39] J. Lim, K. Shin, H.W. Kim, C. Lee, *J. Lumin.*, 109 (2004) 181.
- [40] M. Ruckschloss, Th. Wirschem, H. Tamura, G. Ruhl, J. Oswald, S. Veprek, *J. Lumin.*, 63 (1995) 279.
- [41] F. Kröger, H.Vink, *Solid. State. Phys.*, 3 (1956) 307.
- [42] Y. Natsume, H. Sakata, *Thin Solid Films*,372 (2000) 30.
- [43] Z. B. Ayadi, L. El mir K. Djessas, S. Alaya, *Mater. Sc. Eng. C*,28 (2008) 613.
- [44] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar. *Afr.Sci.*,02 (2006) 245.

Conclusion générale

Ce présent travail a porté essentiellement sur l'électrodéposition et la caractérisation des nanostructures de l'oxyde de zinc non dopées (ZnO) et dopées (AZO) par différentes concentrations d'Al sur un substrat semi-conducteur de FTO. Le choix s'est porté sur l'Al qui permet, selon la littérature, d'améliorer les propriétés électriques des dépôts élaborés.

La caractérisation électrochimique par voltamétrie cyclique nous a permis de déterminer la gamme du potentiel correspondante à la formation de ZnO. Egalement, l'étude cinétique montre que la réaction de formation des nanostructures de ZnO est régie par un transfert de charge associé à une réaction chimique. Les voltamogrammes obtenus lors de l'électrodéposition de ZnO à différentes concentrations d'Al montrent une augmentation notable du courant cathodique avec un décalage du potentiel vers les valeurs les plus positives. Ce comportement est attribué à l'effet catalytique des ions Al^{3+} sur la réduction du nitrate ainsi que sur la déposition des nanostructures de ZnO. Ce phénomène est confirmé par un accroissement notable de la vitesse de déposition.

Les mesures effectuées par la technique de Mott-Schottky ont montré que tous les échantillons présentent une conductivité de type n. Ces mesures ont permis aussi d'extraire plusieurs paramètres caractéristiques aux semi-conducteurs tels que: le potentiel de la bande plate, l'épaisseur de la zone de charge d'espace ainsi que la densité des porteurs de charges. Ainsi, il a été démontré que l'incorporation des ions Al^{3+} dans le réseau cristallin de ZnO réduit considérablement l'épaisseur de la zone de charge d'espace ce qui conduit à une augmentation notable de la densité des porteurs de charges et fait varier le potentiel de la bande plate.

Les caractérisations morphologiques menées par AFM et MEB ont révélé que le dépôt de ZnO est composé de grains sous forme sphérique avec une distribution homogène sur toute la surface du substrat. L'introduction des ions Al^{3+} dans le réseau de ZnO conduit à un changement notable de la topographie. La forme des grains change et passe d'une forme sphérique à une forme feuillet lors de l'augmentation de la concentration des ions Al^{3+} de 0 à 5 mM.

L'analyse structurale menée par diffraction des rayons X nous a permis de montrer que les dépôts de ZnO et d'AZO se cristallisent dans la structure hexagonale de type Wurtzite avec une orientation préférentielle selon l'axe-c. Lorsque la concentration du

dopant augmente, un décalage du pic (002) vers les grands angles est observé avec une diminution de son intensité. Ces résultats confirment bien la substitution des ions Al par les ions Zn dans le réseau cristallin de ZnO. Egalement, ce dopage induit une détérioration notable de la cristallinité des dépôts. Enfin, une estimation de la valeur des tailles moyennes des cristallites a montré que ces valeurs variées entre 36 et 23 nm lorsque le taux de dopage augmente.

La caractérisation optique par spectroscopie UV-visible a montré que les dépôts sont transparents à 85 % dans la région visible; un déplacement vers le bleu est remarquable à la limite d'absorption de ZnO avec l'augmentation de la concentration de l'Al. Les valeurs du gap optique des nanostructures de ZnO et d'AZO sont aussi déterminées, elles croient avec le dopage sous l'effet de phénomène de Moss-Burstein. D'autre part, l'effet du dopage en Al sur les propriétés optiques a été étudié par la photoluminescence (PL). Les spectres PL ont révélé trois domaines d'émission pour tous les échantillons de ZnO non dopés et dopés. L'intensité de ces émissions est réduite en augmentant la concentration du dopant.

Enfin, les mesures électriques obtenues par la méthode quatre pointes ont montré qu'un dopage en Al améliore la conductivité électrique. Ceci confirme les résultats obtenus par les mesures de Mott-Schottky. La meilleure valeur de la résistivité électrique est d'environ $8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ obtenue pour le dépôt de ZnO dopé à 0.5 mM d'Al. Nous avons noté par ailleurs une importante augmentation de la résistivité électrique lorsque la concentration de l'Al augmente jusqu'à 5 mM.

Les résultats obtenus au cours de ce travail et les conclusions que l'on a pu en tirer sont bien loin de mettre un point final à cette étude. Il y a encore beaucoup de zones d'ombre qui justifient une poursuite de recherche dans ce domaine.

Résumé

Des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) non dopées et dopées en différentes concentrations ont été fabriquées par la voie électrochimique. Les nanostructures ont été électrodéposées par polarisation cathodique sur un substrat d'oxyde d'étain dopé au Fluor (FTO). L'étude de la cinétique de l'électrodéposition du ZnO par la voltamétrie cyclique a montré que l'introduction des ions Al^{3+} dans le bain électrolytique accélère la réaction de la formation des nanostructures. L'étude par chronoampérométrie a permis d'identifier les mécanismes de l'électrodéposition ainsi que d'élaborer les dépôts de ZnO. Les mesures de Mott-Schottky ont montré que les dépôts présentent une conductivité de type n avec une augmentation de la concentration des porteurs de charges quand le dopage en Al croît. La caractérisation morphologique des échantillons par la microscopie à force atomique (AFM) et électronique à balayage (MEB) montre une modification notable de la topographie avec une augmentation de la rugosité lors du dopage. L'analyse par la diffraction des rayons X (DRX) a montré que tous les échantillons ont une structure hexagonale de type Wurtzite et présentent une orientation préférentielle selon l'axe c. Egalement, le dopage en Al détériore la cristallinité des dépôts. Les propriétés optiques indiquent que la transmission de tous les échantillons est élevée et le gap optique augmente après le dopage de 3.22 à 3.47 eV. Les spectres PL nous a permis de déterminer les propriétés d'émission des dépôts. Les mesures électriques ont montré que le dopage du ZnO en Al améliore la conductivité électrique des dépôts.

Mots clés: Electrodeposition, Nanostructures, ZnO, Dopage, Morphologie, Structure.

Abstract

Doped and undoped ZnO nanostructures with different concentrations of Al were prepared by electrochemical deposition. The nanostructures were electrodeposited by cathodic polarization on a fluorine doped tin oxide substrate (FTO). From the cyclic voltammetry study, the kinetics of electrodeposited ZnO showed that introducing Al^{3+} ions into the electrolyte accelerates the reaction of the formation of the nanostructures. The study by chronoamperometry identified the mechanisms of the electrodeposition and the preparation of the films. The Schottky-Mott measures showed that the films have an n-type conductivity with an increase in the carrier concentration when the Al doping increase. The morphological characterization of the samples by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron (SEM) showed a significant change of the topography with an increase in roughness during doping. X-ray diffraction (XRD) showed that all the samples are hexagonal Wurtzite structures and a preferred orientation along the c-axis. Also, the Al doping deteriorates the films crystallinity. The optical properties indicate that the transmission of all the samples is high and the optical band gap increases after doping from 3.22 to 3.47 eV. The PL spectra were used to determine the emission properties of the films. Electrical measurements showed that the doping of ZnO improves the electrical conductivity of the films.

Keywords: Electrodeposition, Nanostructures, ZnO, Doping, Morphology, Structure.

ملخص

في هذا العمل قمنا بتحضير شرائح أكسيد الزنك ZnO و تطعيمها بعدة تراكيز من الالومنيوم بواسطة التموضع الكهروكيميائي الشرائح حضرت بالاستقطاب الكاثودي على دعامة من أكسيد القصدير المطعم بالفليور (FTO). الدراسة الحركية للتموضع الكهروكيميائي أظهرت أن اضافة الالومنيوم تعمل على تحفيز معادلة تشكل الهياكل النانوية. دراسة التيار الانتقالي سمحت لنا بتشكيل هذه الشرائح الرقيقة و معرفة آلية تكونها. أظهرت قياسات موت-شوتكي أن الشرائح الرقيقة لها ناقلية من نوع n وهي تزداد مع زيادة تركيز المنشطات. أظهرت الخصائص المورفولوجية التي أجريت بواسطة مجهر القوة الذرية (AFM) والماسح الإلكتروني (SEM) أن إضافة المنشطات أدى إلى تغيير كبير في تضاريس العينات مع زيادة في خشونتتها. أظهر التحليل البنوي أن جميع العينات هي هياكل سداسية الشكل من نوع ويرتزيت موجهة على طول المحور c مع تدهور في تبلور الأفلام أثناء زيادة تركيز المنشطات. تشير الخصائص البصرية إلى أن نفاذية الضوء عالية بالنسبة لكل العينات مع زيادة في الفجوة البصرية أثناء التطعيم من 3.22 إلى 3.47 إلكترون فولت. أيضا قمنا باستخدام المطياف الضوئي (PL) لتحديد خصائص الانبعاثات من الأفلام. أظهرت القياسات الكهربائية أن تطعيم أكسيد الزنك بالالومنيوم أدى إلى تحسين الناقلية الكهربائية للأفلام.

الكلمات المفتاحية: التموضع الكهروكيميائي، الهياكل النانوية، أكسيد الزنك، التطعيم، المورفولوجية، البنية،