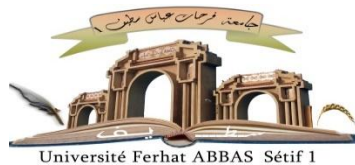


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Option : Electrochimie des Matériaux

Par

M^{me} : BOUZERARA Sara

THÈME

**Croissance électrochimique de nanostructures de ZnO aux propriétés
contrôlées**

Soutenue le 26./ 11./2025 devant le Jury:

M. FOU DI	Professeur	Université Ferhat Abbas Sétif-1	Président
L. MENTAR	Professeur	Université Ferhat Abbas Sétif-1	Directeur de thèse
Y. MESSAOUDI	M.C.A	Université Ferhat Abbas Sétif-1	Examineur
M.R. Khelladi	Professeur	Université M. E. B. E. I .B.B. A	Examineur
O. Baka	M.C.A	Univ. Kasdi Merbah, Ouargla	Examineur
L. TOUKEL	M.C.A	Université Ferhat Abbas Sétif-1	Invitée

REMERCIEMENT

Avant tout, je veux exprimer ma profonde gratitude à Allah, le Tout Puissant et le Miséricordieux, pour sa guidance et ses bénédictions. C'est grâce à lui que j'ai reçu la santé, l'énergie et la patience nécessaires pour surmonter les obstacles et achever cette thèse.

Le travail de thèse que j'ai eu l'opportunité de réaliser s'inscrit dans le cadre de ma formation doctorale au sein du Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructure (LCIMN), rattaché à l'Université Ferhat Abbas Sétif – 1. L'ensemble des recherches présentées dans ce manuscrit ont été menées sous la supervision du **Professeur Loubna MENTAR**, enseignante à l'Institut d'Optique et de Mécanique de Précision (IOMP) de la même université.

Sur un plan plus personnel, je suis profondément reconnaissant. Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont apporté leur contribution à l'élaboration de cette thèse dans un climat favorable et enrichissant. À travers ces quelques mots, je souhaite transmettre ma reconnaissance la plus profonde.

Mes remerciements vont tout d'abord au **Professeur Amor AZIZI**, enseignant à la Faculté des Sciences de l'Université Ferhat Abbas Sétif – 1 et directeur du laboratoire LCIMN, pour m'avoir permis d'intégrer son laboratoire. Je lui suis reconnaissant pour son soutien, tant sur le plan scientifique que personnel, pour ses conseils toujours bienveillants, ainsi que pour son écoute et son encouragement constants.

Je tiens aussi à manifester toute ma reconnaissance au **Pr. Loubna MENTAR**, qui m'a proposé un sujet de recherche stimulant et m'a accompagné avec engagement tout au long de ce parcours. Je la remercie chaleureusement pour la confiance qu'elle m'a témoignée, pour sa disponibilité, son encadrement rigoureux mais bienveillant, ainsi que pour les nombreuses discussions scientifiques qui ont enrichi ma réflexion. Sa générosité intellectuelle, son professionnalisme et ses qualités humaines ont été d'un grand soutien. Je lui adresse mes remerciements les plus sincères pour sa relecture attentive de ce manuscrit et pour les remarques constructives qu'elle a formulées, lesquelles ont grandement contribué à l'amélioration de ce travail.

Je souhaite exprimer ma gratitude la plus sincère à l'ensemble des membres du jury de thèse d'avoir accepté les examinateurs de ma soutenance de thèse.

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à mes chères collègues et amies **Ouïded, Meriem, Rania et Hala**. Merci pour les échanges enrichissants, qu'ils aient été

d'ordre scientifique ou simplement amicaux, et pour tous les moments de convivialité que nous avons partagés. Je vous souhaite à chacune une pleine réussite dans la poursuite de vos parcours respectifs.

Je n'oublie pas non plus les autres membres du laboratoire, **I. Y. BOUDERBALA** et **A. HERBADJI**, avec qui j'ai eu le plaisir de tisser des liens d'amitié sincères depuis notre intégration au LCIMN. Merci pour votre présence constante, votre esprit d'équipe, et l'aide précieuse que vous m'avez apportée tout au long de ce chemin.

Enfin, je souhaite exprimer toute ma gratitude à ma famille, pilier de mon équilibre et de mon accomplissement. Un merci tout particulier à mes chers parents, **Youcef** et **Zahiya**, ainsi qu'à mon mari **Aziz**, pour leur affection, leurs conseils avisés et leur soutien indéfectible, tant sur le plan moral que matériel, qui m'ont permis de poursuivre mes études et d'atteindre cet objectif. Je vous suis également reconnaissant pour la relecture et les corrections apportées lors de la rédaction de ce travail.

Je remercie de tout cœur mes frères **Imad**, **Ayoub** et **Abederahime**, mes belles-sœurs **Meriem** et **Maria**, ainsi que mes adorables enfants **Lokmen** et **Ghofrane**, pour leur patience, leur compréhension et leurs encouragements constants. Toute ma reconnaissance va également aux familles **Bouzerara** et **Boukhanoufa** pour leur appui, sans oublier ma nièce **Djouri** et **Djouairia**, dont la bienveillance m'a été précieuse.

À vous tous, je vous présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

Bouzerara Sara

TABLE DES MATIERE

Liste des figures	IV
Liste des tableaux.....	VIII
Liste des abréviations.....	IX
Liste des symboles	X
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Référence bibliographique :	4
Chapitre I : Revue bibliographique.....	5
I.1 Généralités sur l'oxyde de Zinc	5
I.2 Propriétés de ZnO	5
I.2.1 Propriétés structurales.....	5
I.2.2 Propriétés électriques	7
I.2.3 Propriétés optiques.....	9
I.2.4 Propriétés physiques	10
I.2.5 Structure de la bande électronique du ZnO.....	11
I.3 Application du ZnO	13
I.3.1 Diodes Electro-Luminescentes (DEL).....	13
I.3.2 Oxyde Transparent Conducteur (OTC).....	14
I.3.3 Cellule solaire	14
I.3.4 Détecteur de gaz.....	17
I.3.5 La spintronique	17
I.4 Différents nanomatériaux de ZnO	17
I.4.1 Les Matériaux nanostructures 1D	18
I.5 Différentes techniques de synthèse des nanostructures de ZnO	18
I.5.1 Synthèse des nanofils de ZnO.....	18
I.5.2 Dépôt électrochimique des nanofils de ZnO.....	19
I.5.2.1 Précurseur à base des ion nitrate (NO_3^-)	20
Références bibliographiques :	22
Chapitre II : Dispositifs et techniques expérimentaux	26
II.1 Dispositifs expérimentaux	26
II.1.1 Traitement de surface du substrat	26
II.1.2 Principe et appareillages	27
II.1.3 Condition de l'électrodéposition de ZnO.....	28
II.2 Techniques de caractérisation électrochimiques "in-situ"	28

II.2.1	La Voltampérométrie cyclique : définition et principe	29
II.2.2	La chronoampérométrie	30
II.2.3	Mesures de Mott -Schottky	32
II.2.4	Spectroscopie d'impédance électrochimique	33
II.2.5	Mesure de Photocourant	34
II.3	Techniques de caractérisation "ex-situ"	36
II.3.1	Analyse de la structure des dépôts par DRX	36
II.3.2	Spectroscopie UV-Visible	38
II.3.3	Microscopie à force atomique (AFM)	39
II.3.4	Microscopie Electronique à Balayage	41
	Références bibliographiques :	43
Chapitre III : Etude électrochimique des nanofils de ZnO et l'effet de temps de déposition ..		44
III.1	Mécanisme et principe de l'électrodéposition du ZnO	44
III.2	Etude par voltampérométrie cyclique	46
III.2.1	Stabilité du substrat	46
III.2.2	Etude de comportement du substrat en présence de Zn^{2+}	48
III.2.3	Effet de la vitesse de balayage	49
III.3	Etude de l'effet du temps d'électrodéposition sur les nanofils de ZnO	50
III.3.1	Mesures de Mott-Schottky	51
III.3.2	Mesures par impédance électrochimique	52
III.3.3	Mesures de photo-courant	54
III.3.4	Caractérisation structurale	56
III.3.5	Caractérisation optique	59
III.3.6	Caractérisations morphologiques	63
III.3.6.1	Topographie par microscopie AFM	63
III.3.6.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	67
III.4	Conclusion	69
	Références bibliographiques :	71
Chapitre IV : Effet de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO		72
IV.1	Elaboration des nanofils de ZnO (ITO /ZnO _{couche tampon} /nanofils de ZnO)	72
IV.2	Caractérisation des nanofils de ZnO (ITO/ ZnO _{couche tampon} / nanofils de ZnO)	73
IV.2.1	Caractérisation électrochimique (Mesures de Mott-Schottky)	73
IV.2.2	Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique	75
IV.2.3	Mesures de photocourant	78
IV.2.4	Caractérisation structurale	80

IV.2.5	Caractérisations optiques	84
IV.2.6	Caractérisations morphologiques.....	90
IV.2.6.1	Topographie par microscopie AFM	90
IV.2.6.2	Caractérisation par microscopie électronique à balayage	92
IV.3	Conclusion	94
	Références bibliographiques :	95
Chapitre V : Effet des différentes méthodes de l'électrodéposition des nanofils de ZnO		98
V.1	Elaboration des nanofils de ZnO par différentes méthodes	98
V.1.1	Électrodéposition pulse (PU) du ZnO.....	99
V.1.2	Chronopotentiométrie appliquée à la déposition des nanofils de ZnO	99
V.1.3	Étude chronoampérométrique de l'électrodéposition des nanofils de ZnO	99
V.1.4	Cyclage voltampérométrique (CY) pour la déposition des nanofils de ZnO.....	100
V.2	Caractérisation des nanofils de ZnO	101
V.2.1	Caractérisations électriques (Mesure de Mott-Schottky).....	101
V.2.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	103
V.2.3	Mesures de photocourant	104
V.2.4	Caractérisation structurale	106
V.2.5	Caractérisations optiques (UV-VIS)	108
V.2.6	Caractérisations morphologiques.....	110
V.2.6.1	Topographie par microscopie AFM	110
V.2.6.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	113
V.3	Conclusion	114
	Références bibliographiques :	116
CONCLUSION GÉNÉRALE.....		118

Liste des figures

Figure I-1 : a) et b) Forme naturelle de ZnO massif, c) Synthèse hydrothermal de ZnO [2]. ...	5
Figure I-2 : Représentation schématique des structures cristallines du ZnO.....	6
Figure I-3 : Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et O.....	6
Figure I-4 : Evolution de la mobilité du ZnO en fonction de la température de recuit [16].....	8
Figure I-5 : Evolution du photo-courant par rapport au temps d'une couche mince de ZnO déposé par ablation laser sur un substrat de verre [17].	9
Figure I-6 : Structure de bande d'énergie de ZnO massif dans la phase wurtzite [29].	12
Figure I-7 : a) Représentation de la BV en sous bandes A, B et C du au champ cristallin et l'interaction spin-orbite. b) Représentation schématique de 1 ^{re} zone de brillouin.	13
Figure I-8 : Schéma d'une cellule LED basée sur une couche de ZnO [37].	14
Figure I-9 : Schéma de la structure d'une cellule solaire Cu ₂ O/ZnO/ZnO:Al/ITO.	15
Figure I-10 : Niveaux d'énergie dans une jonction p-n et formation du courant sous éclaircissement [40].	15
Figure I-11 : Représentation schématique de différentes jonctions ; Hetero-jonction (Gauche), Homo-jonction (Milieu) et Jonction de Schottky (Droite).	16
Figure I-12 : Schéma d'une cellule solaire nanostructure à base des nanofils de ZnO.	16
Figure I-13 : Les quatre principales catégories de nanomatériaux : particules ultrafines (0D), nanofils et nanotubes (1D), revêtements épais (2D) et matériaux massifs nanostructurés (3D).	18
Figure I-14 : Image MEB de la coupe transverse des nanofils de ZnO [70].	20
Figure I-15 : Différentes étapes du mécanisme de formation de ZnO.....	21
Figure II-1 : Etapes utilisées pour le nettoyage des substrats.	26
Figure II-2 : Dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration de couche de ZnO nanofils...	27
Figure II-3 : Schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes.	28
Figure II-4 : Allure générale d'un voltampérogramme et ses grandeurs caractéristiques.	29
Figure II-5 : Courbe chronoampérométrique typique.	31
Figure II-6 : Courbes de Mott-Schottky des couches de : a) Pente positive (p-ZnO), b) Pente négative (n-ZnO).....	32
Figure II-7 : Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist.....	33
Figure II-8 : Circuit équivalent d'un système électrochimique.	34
Figure II-9 : Principe du système de mesure du photo-courant.	34

Figure II-10 : Interface semi-conducteur /électrolyte (type-n à gauche et type-p à droite) : a) et d) Avant contact, b) et e) Après contact, c) et f) Sous éclairage.	35
Figure II-11 : Plans cristallins en condition de Bragg.	36
Figure II-12 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau UV-Vis.....	38
Figure II-13 : Principe de microscope à force atomique.....	40
Figure II-14 : Les deux modes de fonctionnement de l'AFM.	40
Figure II-15 : Poire de diffusion des électrons (Gauche). Schéma d'un microscope électronique à balayage (Droite).....	41
Figure III-1 : Diagramme d'équilibre E-pH du Zinc en solution ($0.1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ Zn}^{2+}$) à 298°K (ligne continue) et 333°K (ligne brisée). a) et b) sont les limites de stabilité de l'eau pour l'O ₂ et l'H ₂ , respectivement [1].	44
Figure III-2 : Processus de déposition de ZnO à partir d'une solution nitrate ($\text{Zn (NO}_3)_2$). ...	45
Figure III-3 : Voltampérogramme cyclique de l'ITO immergé dans un électrolyte support (0.1 M de KCl) à pH= 6.5, $v_b = 20 \text{ mV/s}$ et $T= 70^\circ\text{C}$	47
Figure III-4 : Voltamperogramme du substrat d'ITO plongé dans une solution de 0.01 M de KCl + 0.001 M $\text{Zn (NO}_3)_2$ à pH = 6.5, $v_b = 20 \text{ mV/s}$ et $T= 70^\circ\text{C}$	48
Figure III-5 : Voltamogrammes de ZnO enregistrés à différentes vitesses de balayage.....	49
Figure III-6 : Variation du i_{pc} en fonction de $v^{1/2}$ pour l'électrodéposition de ZnO sur l'ITO. a) pour la réduction de nitrate ; b) pour la réduction du zinc métallique.	50
Figure III-7 : Courbe de Mott-Schottky de ZnO obtenues à différents temps de déposition sur l'ITO dans un électrolyte support de 1M de KNO_3 pour une fréquence de 0.2 KHz.	51
Figure III-8 : Diagrammes d'impédance des nanofils de ZnO obtenu à différents temps déposés sur l'ITO dans un électrolyte support de 1M de KNO_3 pour une fréquence de 0.2 KHz.	53
Figure III-9 : Comportement photoélectrochimique du nanofils de ZnO obtenue à différents temps de déposition sur l'ITO.....	55
Figure III-10 : Diffractogrammes de ZnO électrodéposées sur l'ITO à différents temps de déposition.	56
Figure III-11 : Variation de la taille moyenne des cristallites (D) et de la largeur à mi-hauteur (β).	59
Figure III-12 : Spectre de transmission optique des nanofils de ZnO obtenus à différents temps de déposition.	60
Figure III-13 : Mesure du gap optique par les tracés de Tauc des nanofils de ZnO obtenus à différent temps de déposition.	61

Figure III-14 : Images topographiques AFM 2D et 3D de ZnO déposées à différents temps de dépôt : a) 30 min, b) 40 min, c) 50 min, d) 60 min et e) 70 min.....	64
Figure III-15 : Evolution de la rugosité moyenne (RMS) des nanofils de ZnO en fonction de temps de déposition.....	66
Figure III-16 : Micrographies MEB des nanofils de ZnO élaborés à différents temps : a) 30 min, b) 40 min, c) 50 min, d) 60 min et e) 70 min.....	68
Figure IV-1 : Schéma de la structure des dépôts (ITO/ ZnO couche tampon / nanofils de ZnO)....	73
Figure IV-2 : Courbe des Mott-Schottky des nanofils de ZnO obtenues à différentes épaisseurs de couche tampon de ZnO déposé sur l'ITO.	74
Figure IV-3 : Diagrammes de Nyquist des nanofils de ZnO obtenu à différents épaisseurs de couche tampon de ZnO sur l'ITO.	76
Figure IV-4 : Le circuit électrique équivalent des nanofils de ZnO obtenue a différente épaisseur de la couche tampon ZnO.	77
Figure IV-5 : Courbes de photo courant des nanofils de ZnO obtenues à différentes épaisseurs de couche tampon de ZnO sur l'ITO.	79
Figure IV-6 : Diffractogrammes des nanofils de ZnO électrodéposées sur l'ITO à différentes épaisseurs de la couche tampons ZnO.	80
Figure IV-7 : Variation de la taille moyenne des cristallites (D) en fonction de la dislocation (δ).	82
Figure IV-8 : Courbes de la transmittance des nanofils de ZnO déposées à différentes épaisseurs de couche tampon de ZnO	85
Figure IV-9 : Les spectres d'absorbance des nanofils de ZnO préparées à différentes épaisseurs de la couche tampon de ZnO.	86
Figure IV-10 : Variation de l'énergie du gap optique (E_g) des dépôts des nanofils de ZnO obtenus à différentes épaisseurs de la couche tampon de ZnO.....	87
Figure IV-11 : La Variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ pour déterminer l'énergie d'Urbach (E_u).	88
Figure IV-12 : Images AFM 2D et 3D de ZnO déposées à différentes épaisseurs de la couche tampon de ZnO : a) 25 nm, b) 50 nm, c) 75 nm ,d) 100 nm	91
Figure IV-13 : Micrographies MEB des nanofils de ZnO élaborés à différentes épaisseurs de la couche tampon ZnO : a) 25 nm, b) 50 nm, c)75 nm, d) 100 nm.	92
Figure IV-14 : Processus de la croissance des nanofils NR de ZnO sur les couches tampons	93

Figure V-1 : Courbes des dépôts des nanofils de ZnO par différentes méthodes : pulse (PU), la chronopotentiométrie (CP), la chronoampérométrie (CA) et le cyclage voltammétrique (CY).	98
Figure V-2 : Courbe de Mott-Schottky des nanofils de ZnO obtenues par différentes méthodes de dépositions.	101
Figure V-3 : Diagrammes de Nyquist de ZnO obtenus par différentes méthode de déposition.	103
Figure V-4 : Photocourant des nanofils de ZnO obtenues par différentes méthodes.	105
Figure V-5 : Diffractogrammes des nanofils de ZnO obtenues sur l'ITO par différentes méthodes d'élaboration les indices des pics correspondent à la phase Wurtzite de ZnO. Les étoiles indiquent les pics d'ITO.	106
Figure V-6 : Spectre de transmission et absorbance optique des nanofils de ZnO obtenus par différentes méthodes de déposition.	109
Figure V-7 : Mesure du gap optique par la méthode de Tauc des dépôts des nanofils de ZnO obtenus par différente méthode de déposition.	110
Figure V-8 : Les images 2D et 3D des nanofils de ZnO obtenues à différentes méthodes d'élaboration : a) PU, b) CP, c) CA et d) CY.	112
Figure V-9 : Micrographies MEB des nanofils de ZnO élaborés par différentes méthodes : a) PU, b) CP, c) CA, et d) CY.	113

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Caractéristiques physiques du ZnO dans une structure de type wurtzite	11
Tableau II.1 : Compositions des électrolytes utilisés pour la déposition de nanostructures de ZnO.	28
Tableau III.1 : Conditions de déposition de la couche de ZnO.....	51
Tableau III.2 : Valeurs expérimentales de N_D des nanofils de ZnO.....	52
Tableau III.3 : Paramètres structuraux des nanofils de ZnO à différents temps de déposition.	58
Tableau III.4 : Les valeurs de l'énergie de gap (E_g) et l'indice de réfraction (n) des nanofils ZnO.	63
Tableau IV.1 : Paramètres d'électrodéposition des nanofils de ZnO.....	72
Tableau IV.2 : La densité de porteurs (N_D) et le potentiel de bande plate (E_{fb}) des nanofils de ZnO en fonction de l'épaisseur de la couche tampon.	75
Tableau IV.3 : Paramètres clés du circuit électrique équivalent pour les nanofils de ZnO déposés avec différentes épaisseurs de couche de ZnO.	77
Tableau IV.4: Quelques paramètres structuraux des nanofils de ZnO.....	81
Tableau IV.5 : Les valeurs de la densité, longueur de liaison Zn-O, déformation et contrainte des nanofils de ZnO déposés avec différentes épaisseurs de la couche de ZnO.....	84
Tableau IV.6 : Les valeurs de l'énergie de bande interdite (E_g) estimée et énergie d'Urbach (E_u) des nanofils de ZnO.	89
Tableau V.1: Quelques paramètres électriques des différentes couches des nanofils de ZnO.	102
Tableau V.2 : Les valeurs de la résistance de transferts de charge calculés pour des nanofils de ZnO obtenus à différente méthode d'élaboration.	104
Tableau V.3 : Paramètres structuraux calculés pour les nanofils de ZnO obtenus à différente méthode d'élaboration.	107

Liste des abréviations

BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
CBD	Dépôt en bain chimique
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
DRX	Diffraction des rayon X
ECD	Dépôt électrochimique
ITO	Oxyde d'étain dopé à l'indium
JCPDS	Joint commette on Powder diffraction standards
MEB	Microscope électrochimique à balayage
M-S	Mott-Schottkey
ENH	Electrode normale à hydrogéné
PC	Photo-courant
PEC	Photo électrochimique
PLD	Dépôt par laser pulsé
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
SC	Semi-conducteur
TCO	Oxyde transparent conducteur
UV	Ultra-violet
PU	Pulse
CP	Chronopotentiométrie
CA	Chronoampérométrie
CY	cyclage voltammétrique

Liste des symboles

a,c	Paramètres de maille
C	La capacitance
D	Taille moyenne des cristallites
d_(hkl)	Distance inter réticulaire et h,k,l sont les indices de Miller
E_{bp}	Le potentiel de la bande plate
E_C	Positions énergétiques de BC
E_f	Energie de Fermi
E_V	Positions énergétiques de BV
ε	Contraintes
ε₀	Permittivités du vide
hν	Energie du photon
n,p	Type de conductivité
N_D	Densité de porteurs de charge
ni	Indice de réfraction
θ	Angle de diffraction des rayon X
Q	Quantité de charge électrochimique
T	Transmittance
V	Volume de la maille
v	Vitesse
α	Coefficient d'absorption
β	Largeur à mi-hauteur
δ	Densité de dislocations

Introduction

Générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Au fil des dernières décennies, les progrès réalisés dans les domaines scientifique et industriel ont conduit à une miniaturisation progressive des dispositifs électroniques et électro-optiques. Cette tendance a largement contribué à l'émergence et à l'essor de domaines innovants tels que la nanoscience et la nanotechnologie. Ces avancées ont également stimulé la mise au point de nouvelles approches pour la synthèse de matériaux à l'échelle nanométrique, tout en améliorant continuellement les outils et méthodes de caractérisation.

L'intérêt pour les nanomatériaux a été amorcé dès 1959, lorsque Richard Feynman exprimait sa vision prospective en déclarant : « Je suis certain que si nous maîtrisons la structure de la matière à petite échelle, nous accèderons à un nombre beaucoup plus grand de propriétés de la matière. » Cette intuition a été progressivement confirmée par les progrès scientifiques et technologiques des décennies suivantes.

Les nanomatériaux possèdent des propriétés physiques nettement distinctes de celles des matériaux massifs en raison de leur petite taille. Leur caractéristique principale est que l'une de leurs dimensions est de l'ordre du nanomètre, et ils peuvent se présenter sous diverses formes : nanoparticules (0D), nanofils, nanorubans ou nanotubes (1D), ainsi que des couches minces nanométriques (2D). Dans ce contexte, une attention particulière a été portée aux nanostructures semi-conductrices unidimensionnelles (1D), comme les nanofils, en raison de leurs propriétés uniques et de leur potentiel dans de nombreuses applications technologiques et énergétiques [1].

Parmi les semi-conducteurs de type II-VI à large bande interdite, l'oxyde de zinc (ZnO) retient une attention croissante depuis les années 1970. Ce composé possède une bande interdite directe relativement large, de l'ordre de 3,37 eV [2], ainsi qu'une énergie de liaison excitonique notablement élevée, atteignant 60 eV à température ambiante [3,4]. Outre ces caractéristiques intrinsèques, le ZnO présente plusieurs atouts pratiques : il est disponible en abondance, non toxique, stable sur le plan chimique et économiquement avantageux. Ces propriétés en font un candidat idéal pour de nombreuses applications, notamment dans les secteurs de l'électronique et de l'optoélectronique .

Sous forme de couches minces, le ZnO est utilisé comme électrode transparente, transducteur piézoélectrique, guide d'onde optique ou détecteur de gaz. Sous forme de nanofils, ses applications potentielles s'étendent aux cellules photovoltaïques [5,6], aux lasers UV [7],

aux diodes électroluminescentes [8], aux nano générateurs piézoélectriques ainsi qu'à la photoélectrocatalyse [9,10].

Diverses approches ont été mises au point pour la synthèse des nanomatériaux, parmi lesquelles figurent les techniques conventionnelles telles que la déposition physique en phase vapeur (PVD) et la déposition chimique en phase vapeur (CVD). Bien que ces méthodes soient efficaces et largement utilisées, elles requièrent des équipements complexes et onéreux, ainsi que des conditions expérimentales strictes, notamment un vide poussé et des températures élevées. En revanche, le dépôt électrochimique s'impose comme une méthode alternative attrayante, grâce à ses nombreux avantages : traitement à basse température, contrôle précis de l'épaisseur des films, faible coût, et compatibilité avec les procédés industriels. Toutefois, la majorité des études portant sur l'électrodéposition du ZnO sont orientées vers des approches physiques, alors que les aspects chimiques des mécanismes de croissance restent encore peu explorés.

La compréhension des phénomènes de germination et des premiers stades de croissance constitue un enjeu fondamental pour maîtriser la qualité des couches électrodéposées. Par ailleurs, la plupart des recherches s'appuient sur l'utilisation d'ions nitrates ou d'oxygène dissous comme sources d'ions hydroxyles, nécessaires à la formation du ZnO.

Dans cette optique, cette thèse vise principalement à dresser une cartographie des paramètres et des conditions de dépôt susceptibles d'influencer la croissance des nanofils de ZnO par électrodéposition. Pour ce faire, des nanofils ont été synthétisés sur des substrats d'ITO en utilisant des électrolytes contenant des ions nitrate. L'étude porte notamment sur l'impact de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO, du temps de dépôt ainsi que de la méthode de synthèse, sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques des nanostructures obtenues.

Le présent travail de thèse est organisé en cinq chapitres, répartis comme suit :

- Chapitre 1 : Il est consacré à une introduction générale sur les propriétés physico-chimiques du ZnO, aux mécanismes électrochimiques intervenant dans la formation des nanofils, ainsi qu'à un aperçu des principales applications de ces nanostructures.
- Chapitre 2 : Ce chapitre décrit les différentes techniques expérimentales mises en œuvre pour la synthèse des nanofils de ZnO, ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées pour étudier leurs propriétés structurales, optiques, morphologiques et électriques.

- Chapitre 3 : Il porte sur l'étude électrochimique de l'influence du temps de dépôt sur la croissance et les propriétés des nanofils de ZnO.
- Chapitre 4 : Ce chapitre explore l'effet de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO sur les caractéristiques des nanostructures obtenues.
- Chapitre 5 : Une étude comparative est réalisée afin d'évaluer l'impact des différentes méthodes de dépôt sur les propriétés des nanofils de ZnO.

Enfin, une conclusion générale vient clore ce travail en synthétisant l'ensemble des résultats obtenus au fil des différentes étapes de l'étude. Elle met en évidence les contributions scientifiques majeures de ce travail, tout en soulignant les corrélations établies entre les conditions de dépôt et les propriétés des nanostructures de ZnO. Cette conclusion ouvre également des perspectives de recherche, en proposant plusieurs pistes d'exploration pour approfondir et optimiser davantage les performances des nanofils de ZnO dans des applications spécifiques.

Référence bibliographique :

- [1] T. Brouri, *Élaboration et Étude Des Propriétés Électriques Des Couches Minces et Des Nanofils de ZnO*, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, Paris, France, (2011).
- [2] O. Lupan, V. M. Guerin, I. M. Tiginyanu, V. V. Ursaki, L. Chow, H. Heinrich, and T. Pauporté, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 211(2010) 65.
- [3] S. Baruah and J. Dutta, *Science and Technology of Advanced Materials* 10 (2009) 013001.
- [4] S. Benramache, O. Belahssen, A. Arif, and A. Guettaf, *Optik* 125 (2014)1303.
- [5] J. Fang, H. Fan, H. Tian, and G. Dong, *Materials Characterization* 108 (2015) 51.
- [6] H.-N. Kim and J. H. Moon, *Current Applied Physics* 13 (2013)841.
- [7] J. Kim, J.-H. Ji, S.-W. Min, G.-H. Jo, M.-W. Jung, M.-J. Park, S.-K. Lee, and J.-H. Koh, *Ceramics International* 43(2017)3900.
- [8] C.-Y. Lee, J.-S. Huang, S.-H. Hsu, W.-F. Su, and C.-F. Lin, *Thin Solid Films* 518(2010) 6066.
- [9] M. Grätzel, *Nature* 414 (2001) 338.
- [10] R. T. Sapkal, S. S. Shinde, T. R. Waghmode, S. P. Govindwar, K. Y. Rajpure, and C. H. Bhosale, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 110 (2012) 15.

Chapitre I

Revue Bibliographique

Chapitre I : Revue bibliographique

Ce chapitre propose une revue succincte de la littérature consacrée à l'oxyde de zinc (ZnO), en mettant en lumière ses principales propriétés. Dans un second temps, ses domaines d'application seront explorés. Enfin, une attention particulière sera portée aux méthodes d'élaboration des nanofils de ZnO par techniques électrochimiques.

I.1 Généralités sur l'oxyde de Zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) fait partie des oxydes conducteurs transparents (TCO) et se distingue par son abondance naturelle et sa non-toxicité, ce qui en fait un matériau particulièrement attractif pour de nombreuses applications. Utilisé depuis longtemps dans des domaines variés comme les peintures, les toitures, les capteurs piézoélectriques ou encore les cosmétiques, le ZnO se présente naturellement sous forme de poudre ou de cristaux [1]. Il s'agit d'un semi-conducteur de type II-VI doté d'une large bande interdite directe. Sa transparence à l'état pur peut être altérée par la présence d'impuretés, comme le manganèse qui lui donne une coloration rouge. Il est non soluble dans l'eau, mais se dissout dans les acides et les alcools. Le ZnO possède une température de fusion élevée (>2250 K), une densité de 5675 kg/m^3 à 300 K, une enthalpie de formation de $6,5 \times 10^5 \text{ J/mol}$, ainsi qu'un module de cisaillement de 44 GPa.

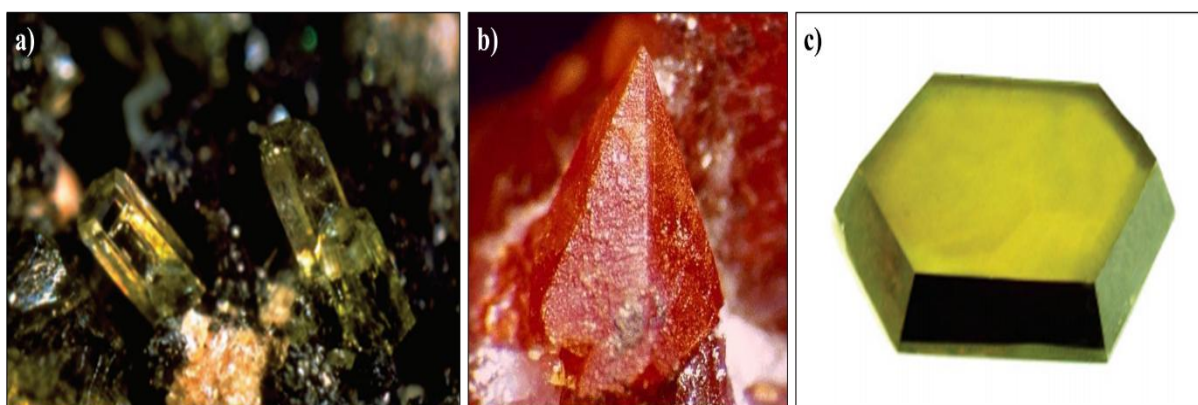


Figure I-1 : a) et b) Forme naturelle de ZnO massif, c) Synthèse hydrothermal de ZnO [2].

I.2 Propriétés de ZnO

I.2.1 Propriétés structurales

Le ZnO est un semi-conducteur binaire de type II-VI, naturellement présent sous la forme minérale appelée zincite. Il cristallise généralement selon une structure hexagonale

compacte de type wurtzite, appartenant à la classe cristalline 6 mm [3]. Toutefois, en fonction des conditions de croissance, ce matériau peut également adopter d'autres arrangements cristallins, tels que la structure cubique Zinc-Blende ou celle de type Rocksalt, comme illustré à la figure I.2.

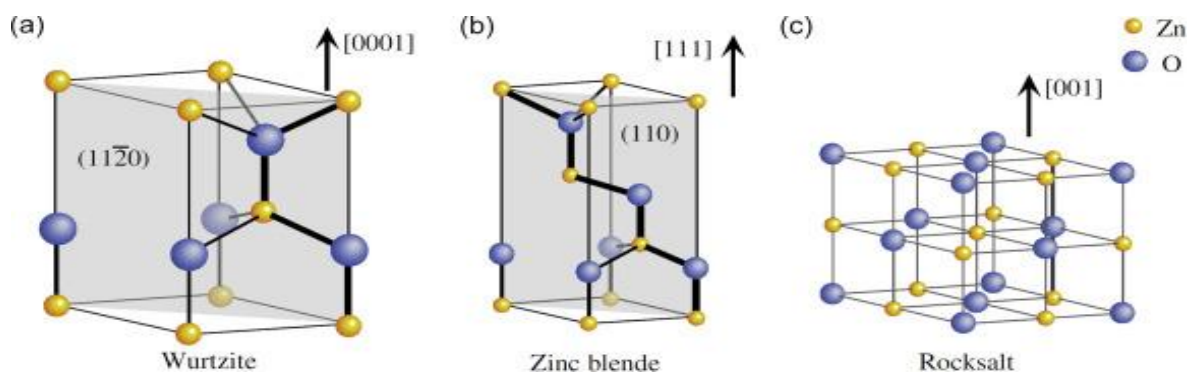


Figure I-2 : Représentation schématisée des structures cristallines du ZnO.

À température ambiante, la phase stable du ZnO est la phase wurtzite. La structure Zinc-Blende se forme uniquement sur des substrats cubiques, tandis que la structure Rocksalt n'émerge qu'à des pressions élevées [4].

La structure hexagonale de wurtzite est formée par un empilement de doubles couches compactes de zinc et d'oxygène le long de la direction [0002], également appelée axe c. Ses paramètres de maille sont : $a = 0,32496$ nm, $c = 0,52042$ nm, et un angle $\beta = 120^\circ$, comme illustré dans la figure I.3. Le rapport $c/a = 1,601$ est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale (1,633). Dans cette structure, chaque atome de zinc, situé en position tétraédrique, est entouré de quatre atomes d'oxygène, et vice versa. Cette coordination tétraédrique (coordination 4) est caractéristique des liaisons covalentes de type sp^3 .

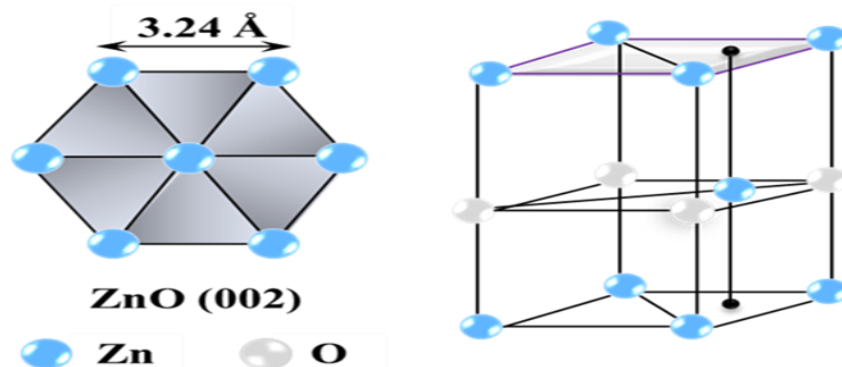


Figure I-3 : Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et O.

Les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent qu'environ 40 % du volume total du cristal [7], laissant des espaces vides d'un rayon de 0,95 Å. Dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès peuvent occuper ces espaces interstitiels. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières du ZnO, notamment sa semi-conductivité, sa photoluminescence ainsi que ses propriétés catalytiques et chimiques [8].

Les caractéristiques du ZnO dépendent étroitement des paramètres technologiques et des méthodes de fabrication utilisées. Il est bien établi que le procédé de synthèse influe de manière significative sur la qualité du matériau final. À titre d'exemple, la pulvérisation cathodique en radiofréquence permet d'obtenir des films de meilleure qualité que la pulvérisation en mode continu [9]. Par ailleurs, la géométrie du film influence la structure cristalline : une augmentation de l'épaisseur de 139 à 427 nm entraîne une croissance de la taille des cristallites, passant de 15 à 23 nm [10]. Le type de substrat est également déterminant ; un dépôt réalisé sur du Kapton révèle une orientation cristalline préférentielle selon l'axe c (002) plus marquée que sur des substrats en verre ou en silicium [11].

I.2.2 Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est habituellement un semi-conducteur de type n, présentant une large bande interdite directe d'environ 3,37 eV [12]. Cette énergie, appelée gap, correspond à l'énergie nécessaire pour exciter un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). La résistivité électrique du ZnO peut être ajustée par dopage, par exemple en introduisant des atomes de zinc supplémentaires dans les sites interstitiels ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces défauts agissent comme des donneurs d'électrons, réduisant ainsi la résistivité du matériau.

La résistivité du ZnO en couches minces varient généralement entre 10^{-4} et $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ [13], selon les paramètres de fabrication et les traitements thermiques. Ainsi, X. L. Xu et al. [14] ont observé que la résistivité du ZnO diminue de $2,38 \times 10^{-4}$ à $1,31 \Omega \cdot \text{cm}$ lorsque la température de déposition augmente jusqu'à 230 °C. Elle reste stable lorsqu'elle atteint les 320 °C, puis diminue lorsque la température atteint 440 °C pour atteindre $6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ à 440 °C. En revanche, T. K. Subramanyam et al. [15] ont trouvé que la résistivité passe de 34 à $6,9 \Omega \cdot \text{cm}$ lorsque la température est entre 215 °C et 390 °C, se stabilise autour de $9,6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ à des températures supérieures à 390 °C et jusqu'à 450 °C.

Un traitement thermique post-dépôt peut aussi affecter la résistivité électrique du ZnO. R. A. I. Asmar et al. ont montré que la résistivité varie de 0.016 à $13 \Omega \cdot \text{cm}$, puis atteint 10^9

$\Omega \cdot \text{cm}$ pour des températures de recuit post-dépôt de 270 °C, 550 °C et 750 °C respectivement. Ces variations sont attribuées à l'oxydation du ZnO en présence d'air durant le recuit. La résistivité du matériau dépend ainsi à la fois de la densité des porteurs libres et de leur mobilité. M. Bouderbala et al. [16] ont démontré que la mobilité des porteurs est influencée par la température de recuit in situ et par la taille des cristallites.

Lorsque la température augmente de 160 °C à 300 °C, la mobilité du ZnO passe d'environ 10 à 22 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, puis redescend à 19 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, tandis que la taille des cristallites diminue légèrement de 275 à 270 nm. Les auteurs attribuent cette variation de la mobilité à l'évolution de la taille des cristallites. En effet, une augmentation de cette taille réduit la densité des joints de grains, ce qui facilite la mobilité des porteurs de charge. À l'inverse, une diminution de la taille des cristallites accroît la diffusion des porteurs aux joints de grains, ce qui entraîne une baisse de leur mobilité [16].

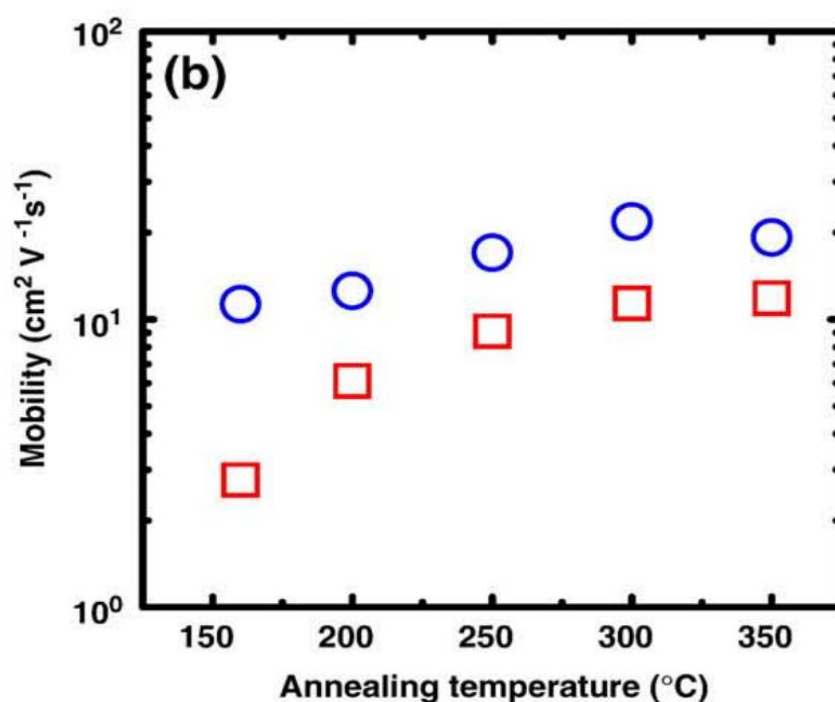


Figure I-4 : Evolution de la mobilité du ZnO en fonction de la température de recuit [16].

Ces résultats indiquent que la résistivité du ZnO en couches minces ne varie pas de manière linéaire avec la température de dépôt ou celle du recuit post-dépôt, en fonction des paramètres technologiques utilisés, ce qui souligne l'importance des données expérimentales. De plus, lorsqu'il est déposé sous forme de couche mince, la résistivité électrique de l'oxyde de zinc peut être influencée par son environnement. En présence d'oxygène, un phénomène d'adsorption et de désorption se produit à la surface du matériau. Les molécules d'oxygène (O_2)

présentes dans l'air se fixent sur la surface du ZnO, formant ainsi des ions oxygène négatifs (O_2^-). Ce processus engendre une région appauvrie en porteurs libres, ce qui réduit la conductivité à la surface du matériau [17].



En présence d'un éclairage, les trous photogénérés migrent vers la surface de la couche et neutralisent les ions oxygène négatifs, ce qui conduit à une augmentation de la conductivité de surface :



Où ν la fréquence du photon et h est la constante de Planck. À titre d'exemple, nous présentons dans la figure I.5 l'évolution du photocourant en fonction du temps pour un film mince de ZnO déposé sur substrat en verre, issue de la littérature [17].

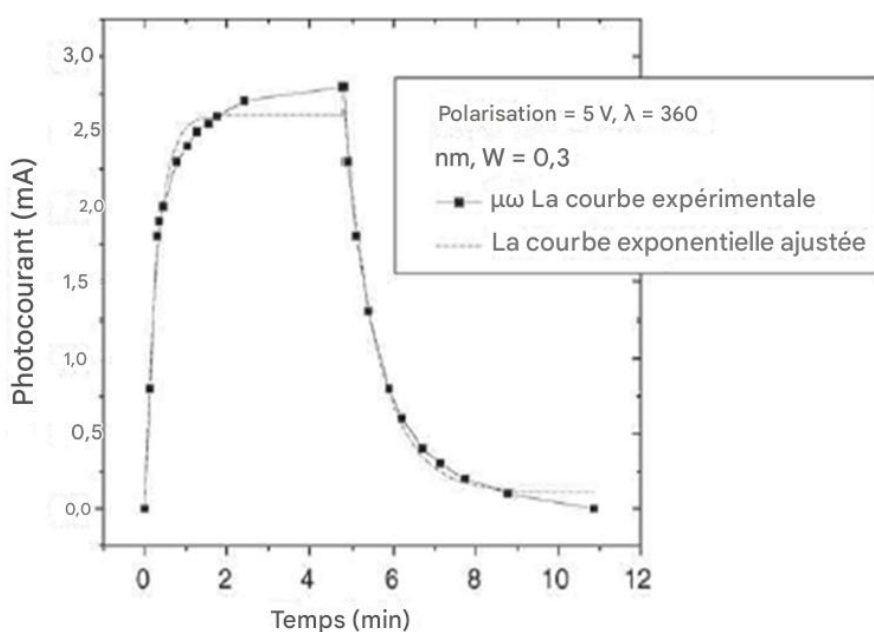


Figure I-5 : Evolution du photo-courant par rapport au temps d'une couche mince de ZnO déposé par ablation laser sur un substrat de verre [17].

I.2.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc ont été étudiées par diverses techniques : absorption optique, transmission, réflexion, photoluminescence et détermination de la bande interdite (gap optique). Le ZnO est un matériau transparent dont l'indice de réfraction en volume est de l'ordre de 2 [18]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son

coefficient d'absorption varient selon les conditions de dépôt. Selon les auteurs, l'indice de réfraction varie généralement entre 1,90 et 2,20 [19]. Une meilleure stœchiométrie du ZnO entraîne une diminution du coefficient d'absorption et une augmentation de l'énergie de la bande interdite [20].

Le ZnO dopé est un oxyde conducteur transparent utilisé dans des applications de luminescence. Lorsqu'il est excité par un faisceau lumineux à haute énergie ou un bombardement électronique, il émet des photons, créant ainsi un phénomène de luminescence. La photoluminescence peut varier en fonction des conditions de dépôt, avec des émissions allant de l'ultraviolet proche (350 nm) au visible, notamment une émission verte autour de 550 nm. Dans les couches minces stœchiométriques, cette émission visible est généralement attribuée à des défauts profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [21]. L'analyse de la photoluminescence, notamment dans la région visible, peut fournir des informations cruciales sur la pureté et la qualité cristalline du matériau. Shibata et al. [22] ont démontré que cette technique est précieuse pour évaluer ces propriétés.

La luminescence étant directement liée au dopage, elle trouve des applications dans plusieurs dispositifs optoélectroniques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation et l'éclairage. Ces dernières années, l'émission lumineuse des films de ZnO a attiré une attention croissante en raison de son efficacité lumineuse élevée, de son comportement non ohmique et de sa forte énergie de liaison excitonique (~ 60 meV), supérieure à celle du ZnS (~ 20 meV) et du GaN (~ 21 meV) [23]. De plus, contrairement à ces deux matériaux, le ZnO peut être fabriqué à des températures plus basses.

Dans le cadre des recherches en photoluminescence, l'objectif est de développer un matériau capable d'émettre dans l'ultraviolet par une transition entre la bande de conduction et la bande de valence. La majorité des chercheurs associent le centre d'émission UV à une transition excitonique [24], tandis que certains suggèrent que l'émission verte provient de défauts intrinsèques, tels que les lacunes d'oxygène ou les atomes de zinc interstitiels [25].

I.2.4 Propriétés physiques

Le tableau I.1 présente quelques propriétés physiques de l'oxyde de zinc. Ces valeurs, extraites des travaux de U. Özgür [26] et S.J. Pearton [27], peuvent varier selon les méthodes et les conditions de synthèse.

Tableau I.1 : Caractéristiques physiques du ZnO dans une structure de type wurtzite

Propriétés physiques	Valeurs
Masse Volumique	5.606 g.cm ²
Masse moléculaire	81.38 g.mol ⁻¹
Température de fusion	1975 C°
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0.24×m _e
Polarisation spontanée de long de l'axe c	-0.057/-0.047 C.m ⁻²
Constante diélectrique statique (pour une polarisation)	≈ 8.66
Conductivité thermique	≈ 1.1 W.cm ⁻¹ . K ⁻¹

I.2.5 Structure de la bande électronique du ZnO

Le ZnO est un semi-conducteur avec une large bande interdite directe de 3,34 eV, située dans la gamme de l'ultraviolet. Il possède également une énergie de liaison excitonique élevée de 60 meV, bien supérieure à celle des autres semi-conducteurs de types II-VI et III-N. Cette caractéristique permet l'excitation des excitons à température ambiante et à des densités élevées. Ces propriétés font du ZnO un matériau particulièrement adapté pour les dispositifs optoélectroniques opérant dans les gammes bleu et ultraviolet [28].

Pour rappel, les configurations électroniques de l'oxygène et du zinc sont les suivantes :

O : 1s² 2s² 2p⁴

Zn : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s²

Dans le semi-conducteur ZnO, les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, tandis que les états 4s du zinc constituent la bande de conduction. Cette structure de bande est essentielle pour optimiser l'utilisation du matériau. Des études théoriques, notamment avec la méthode de densité locale (LDA) et correction d'auto-interaction, prédisent un gap d'environ 3,77 eV, proche des valeurs expérimentales (3,4 eV) [29]. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ de l'espace réciproque ($k = 0$), confirmant que ZnO possède un gap direct. Sur la figure I.6, les dix premières bandes

correspondent aux niveaux Zn-3d, les six suivantes aux niveaux O-2p, et les bandes de conduction sont localisées sur les atomes de zinc et liées aux niveaux Zn-4s [26].

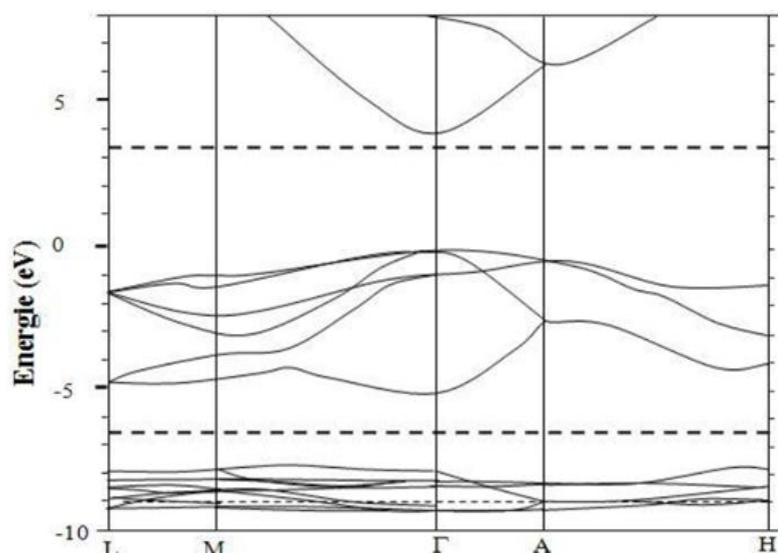


Figure I-6 : Structure de bande d'énergie de ZnO massif dans la phase wurtzite [29].

Dans la bande de valence, les six niveaux associés aux anions O^{2-} se divisent principalement en trois sous-bandes, désignées A, B et C. Cette division résulte du champ cristallin uniaxial propre à la structure wurtzite, ainsi que du couplage spin-orbite (voir figure I.7). Les sous-bandes A et C présentent une symétrie Γ_7 , tandis que la sous-bande B affiche une symétrie Γ_9 . Cependant, l'agencement exact de cet éclatement reste un sujet de débat [26]. En ce qui concerne les transitions, celles entre la sous-bande A de la bande de valence et la bande de conduction sont autorisées pour les photons polarisés perpendiculairement à l'axe C (polarisation S), tandis que les transitions entre les sous-bandes B et C et la bande de conduction sont permises pour toutes les polarisations (S et P). Ces transitions sont également influencées de manière significative par la contrainte résiduelle [30].

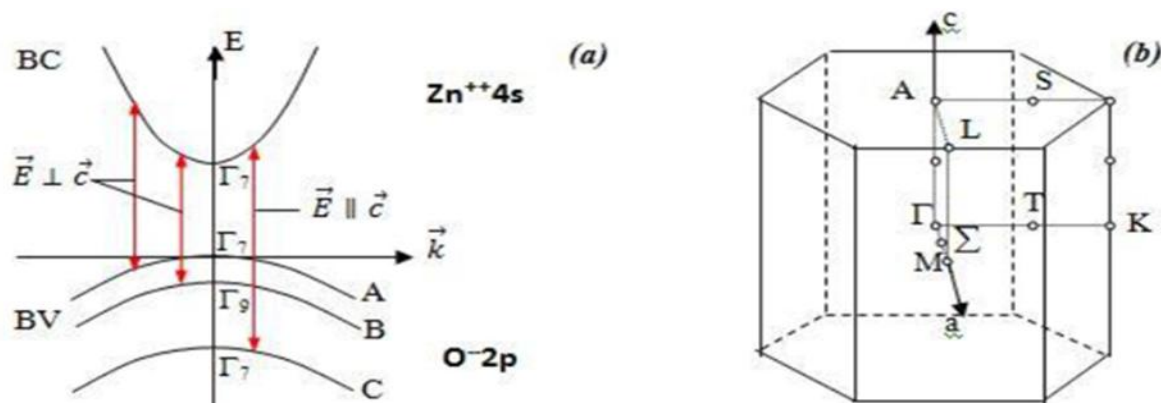


Figure I-7 : **a)** Représentation de la BV en sous bandes A, B et C du au champ cristallin et l'interaction spin-orbite. **b)** Représentation schématique de 1^{re} zone de brillouin.

I.3 Application du ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau d'une grande pertinence en raison de ses propriétés structurales, optiques et électriques exceptionnelles. Il est largement utilisé dans des secteurs variés, allant de la catalyse aux varistances (résistances variables) en passant par les crèmes solaires. Plus récemment, ce matériau a attiré une attention particulière dans les domaines émergents de l'optoélectronique et de la spintronique. Dans ce qui suit, nous explorerons les principales applications potentielles de l'oxyde de zinc.

I.3.1 Diodes Electro-Luminescentes (DEL)

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau prometteur pour les diodes électroluminescentes (LED) en raison de sa large bande interdite ($\sim 3,74$ eV), permettant la fabrication de diodes dans la gamme ultraviolette. Bao et al. [31] ont fabriqué une LED à base des nanofils de ZnO dispersés sur une couche de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) sur un substrat de silicium. Une autre LED à base de ZnO co-dopé (N:In) a été réalisée sur un substrat monocristallin de GaAs [32]. Konenkamp et al. [33] ont conçu une diode électroluminescente hybride p-n avec des nanobâtonnets de ZnO comme matériau de type n et du PEDOT:PSS comme matériau de type p, produisant une émission à 383 nm avec des pics secondaires à 340 nm, 640 nm et 740 nm, et un seuil de polarisation de 3 V [34]. L'émission laser a été observée pour la première fois sur des nanobâtonnets de ZnO déposés sur des substrats en verre ou en SnO₂ dopé au fluor (FTO) [35] et sur silicium [36]. L'efficacité de l'émission laser UV était comparable à celle des nanofils déposés sur substrat Al₂O₃ après traitement thermique.

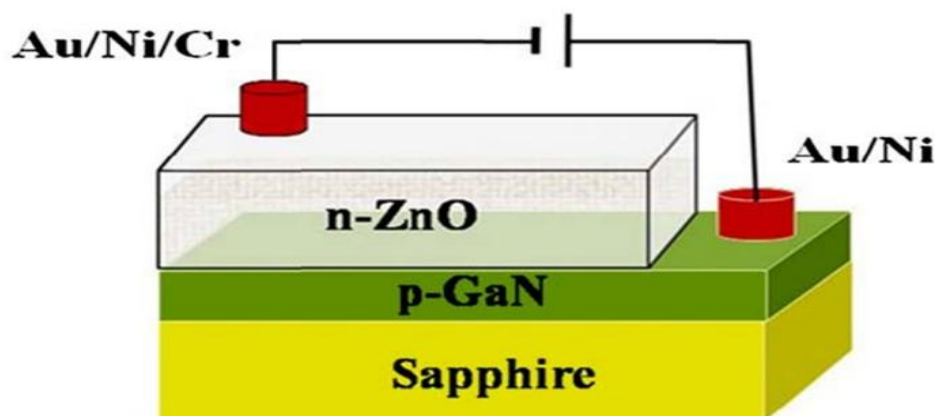


Figure I-8 : Schéma d'une cellule LED basée sur une couche de ZnO [37].

I.3.2 Oxyde Transparent Conducteur (OTC)

L'oxyde de zinc fait partie des oxydes transparents conducteurs (OTC), une famille qui inclut également des matériaux tels que l'ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), FTO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$), $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{ZnO}:\text{F}$, et Cd_2SnO_4 [38]. Le développement de matériaux combinant transparence optique et bonne conductivité électrique constitue un défi majeur. Le facteur de qualité Q d'un film OTC est le rapport entre sa conductivité électrique et son absorbance optique dans le visible. Selon les calculs de Gordon [39], les matériaux avec les meilleurs facteurs de qualité sont le ZnO dopé au fluor ($\text{ZnO}:\text{F}$) et le Cd_2SnO_4 , avec des valeurs de $7 \Omega^{-1}$, suivis du ZnO dopé à l'aluminium ($\text{ZnO}:\text{Al}$) et de l'ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), avec des valeurs respectives de $5 \Omega^{-1}$ et $4 \Omega^{-1}$.

I.3.3 Cellule solaire

Les cellules solaires sont des dispositifs semi-conducteurs qui convertissent l'énergie solaire en électricité via l'effet photovoltaïque. Ce processus repose sur l'absorption des photons, dont l'énergie est utilisée pour exciter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, créant ainsi des porteurs libres. Actuellement, la majorité des cellules solaires sont fabriquées à partir de silicium. Dans ces dispositifs, le ZnO peut jouer divers rôles : comme couche transparente conductrice, couche réflectrice, ou encore barrière contre les courants de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur, comme montré dans la figure I.9.

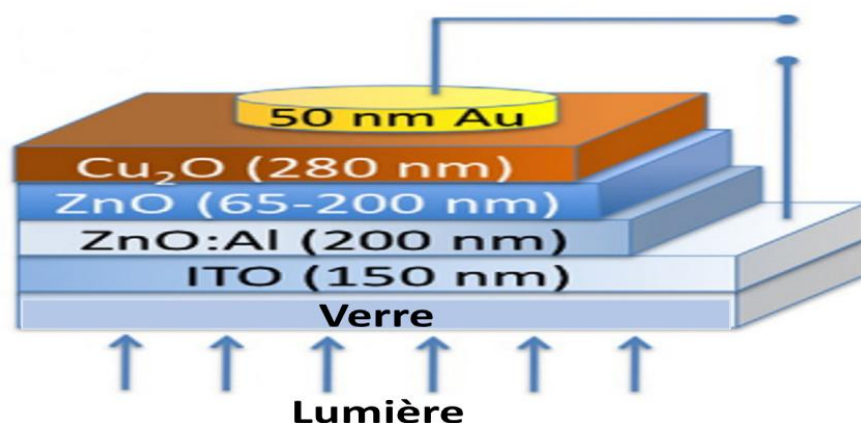


Figure I-9 : Schéma de la structure d'une cellule solaire $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{ZnO:Al}/\text{ITO}$.

Lorsqu'une cellule est exposée à la lumière, les photons ayant une énergie égale ou supérieure à celle de la bande interdite transmettent leur énergie aux électrons, qui sont excités de la bande de valence vers la bande de conduction, créant ainsi des trous. Ces paires électron-trou (voir figure I.10) se déplacent sous l'influence d'un champ interne. Si une tension est appliquée aux bornes de la cellule, un courant est généré par le mouvement des électrons de la zone n vers les trous dans la zone p, via un circuit externe. Ce processus correspond à la conversion de la lumière en énergie électrique.

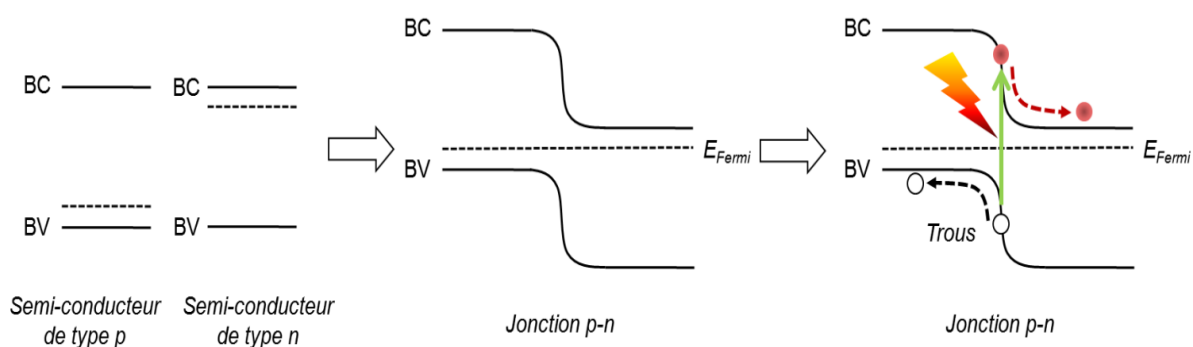


Figure I-10 : Niveaux d'énergie dans une jonction p-n et formation du courant sous éclairage [40].

La conversion photovoltaïque utilise une couche absorbante qui transforme la lumière en paires électron-trou. Ces porteurs sont collectés à travers une jonction formée à la surface de cette couche. Trois types de jonctions sont possibles : une homojonction (figure I.11a) typique du silicium, une hétérojonction entre deux semi-conducteurs différents (figure I.11b) [42], ou une jonction Schottky entre métal et semi-conducteur (figure I.11c) [43].

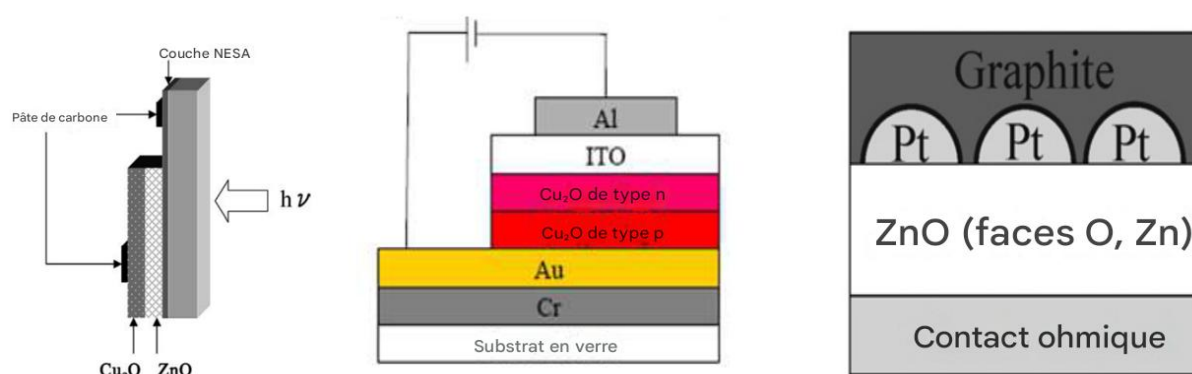


Figure I-11 : Représentation schématique de différentes jonctions ; Hétéro-jonction (Gauche), Homo-jonction (Milieu) et Jonction de Schottky (Droite).

La figure montre l'utilisation de deux couches de ZnO : une couche intrinsèque (non dopée) qui sert d'isolant pour éviter les courants de fuite, et une couche dopée à l'aluminium qui assure la transparence et la conductivité, jouant ainsi le rôle de TCO (Transparent Conductive Oxide). Une couche tampon, comme le CdS, plus épaisse, peut remplacer la couche de ZnO intrinsèque. De plus, un réseau vertical de nanofils de ZnO peut être utilisé comme structure de base (Figure I.12), avec des études montrant que l'augmentation de la taille des nanofils de ZnO améliore le rendement des cellules solaires [44].

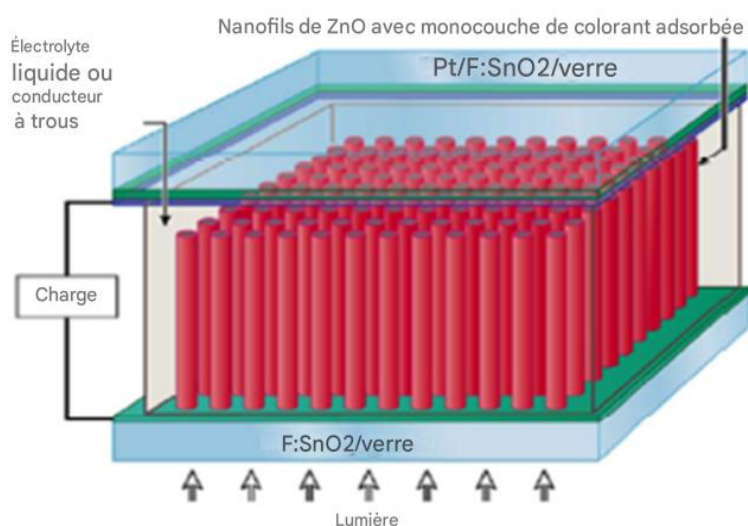


Figure I-12 : Schéma d'une cellule solaire nanostructure à base des nanofils de ZnO.

I.3.4 Détecteur de gaz

Les capteurs de gaz à semi-conducteurs, notamment ceux à base de ZnO, sont utilisés pour détecter des gaz en mesurant la résistance électrique, sensible à la composition de l'atmosphère environnante [45]. Les nanostructures de ZnO, grâce à leur haute sensibilité dans divers environnements chimiques et thermiques, sont largement employées dans ces capteurs. Le processus de détection repose sur l'interaction du ZnO avec l'oxygène libre, modifiant ses propriétés électroniques. L'adsorption de molécules comme NO₂ retire des électrons de la surface, ce qui diminue la conductivité, tandis que la réduction de molécules comme H₂ accroît la conductivité. Wang et al. [46] ont amélioré un capteur de H₂ avec de la pulvérisation de Pd sur des nanofils de ZnO. D'autres capteurs, comme ceux dopés au cobalt ou recouverts de platine, ont aussi été développés pour détecter le H₂, le CO et l'O₂ [47, 48]. Le dopage au cobalt améliore la photoconductivité, tandis que l'adsorption d'O₂ diminue la concentration d'électrons et la photoconductivité.

I.3.5 La spintronique

La spintronique tire parti de l'impact du spin sur la conduction électrique, un domaine né après les recherches sur les métaux ferromagnétiques et développé après la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988, utilisée dans la lecture des disques durs. Ce phénomène quantique, observé dans des structures de films minces composées de couches ferromagnétiques et non magnétiques, se traduit par une diminution de la résistance sous l'application d'un champ magnétique externe. Les matériaux fortement polarisés en spin sont obtenus par dopage d'oxydes semi-conducteurs non magnétiques avec des ions magnétiques, créant des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), comme le TiO₂ ou le ZnO dopé au cobalt. Ce dopage permet des transitions ferromagnétiques à température ambiante [49], ouvrant la voie à des dispositifs spintroniques tels que les transistors à effet de champ magnétique.

I.4 Différents nanomatériaux de ZnO

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles (figure I.13) :

- **Dimension 0** : Nanoparticules dispersées, aléatoires ou organisées, composées de quelques dizaines à milliers d'atomes, comme les cristaux colloïdaux ou les fluides magnétiques.
- **Dimension 1** : Nanofils ou nanotubes, où la dimension nanométrique concerne le diamètre.

- **Dimension 2** : Couches minces déposées sur un substrat, comme les revêtements épais par projection plasma ou électrochimie.
- **Dimension 3** : Matériaux compacts, tels que les céramiques ou métaux nanostructurés.

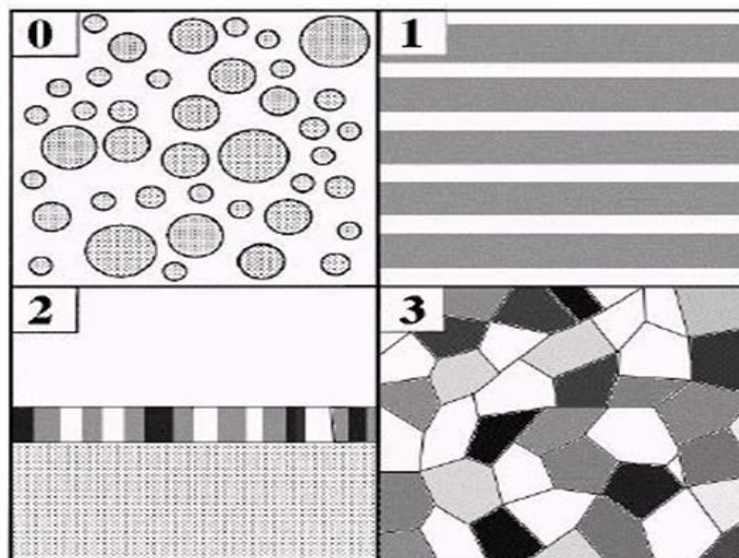


Figure I-13 : Les quatre principales catégories de nanomatériaux : particules ultrafines (0D), nanofils et nanotubes (1D), revêtements épais (2D) et matériaux massifs nanostructurés (3D).

Parmi ces structures à base de différentes dimensions, ce travail se concentre uniquement sur les nanofils 1D. Il est donc important de définir les diverses nanostructures relevant de cette catégorie.

I.4.1 Les Matériaux nanostructures 1D

Depuis la découverte des nanotubes de carbone par Iijima [50], les nanostructures 1D, telles que les nanofils, ont généré un intérêt croissant en raison de leurs propriétés distinctives. Leur grande surface spécifique, le transport direct de charge sans joints de grains et une meilleure séparation des charges les rendent idéales pour les applications électroniques et optoélectroniques. Les nanofils de ZnO, en particulier, sont prometteurs pour les cellules photovoltaïques grâce à leur large bande interdite (3,35 eV) et leur énergie de liaison excitonique (60 meV) [51,52].

I.5 Différentes techniques de synthèse des nanostructures de ZnO

I.5.1 Synthèse des nanofils de ZnO

Au cours de la dernière décennie, la fabrication des nanofils de ZnO a fait l'objet de nombreux travaux, avec diverses techniques de synthèse développées. La recherche sur ces

nanosstructures 1D a progressé rapidement en raison de leurs propriétés exceptionnelles. Les nanofils de ZnO sont devenus essentiels dans la nanotechnologie, en concurrence avec les nanotubes de carbone et les nanofils de silicium [53]. Les méthodes de synthèse se divisent en deux grandes catégories : en phase vapeur et en solution [54].

Les techniques en phase vapeur, comme le PVD, le CVD, l'épitanie organométallique (OMCVD) et le dépôt par ablation laser pulsée (PLD), nécessitent des températures élevées, ce qui limite leur accessibilité et leur coût. En revanche, les méthodes en solution, opérant à des températures inférieures à 100 °C, sont plus économiques et adaptées à la production à grande échelle sur des substrats sensibles à la chaleur [55-56]. Parmi les techniques en phase vapeur, on peut citer : le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [57], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) suivi de la condensation [58], l'épitanie organométallique en phase vapeur (OMCVD) [59], et le dépôt par ablation laser pulsée (PLD) [60], entre autres. Ces techniques sont basées sur la création de sites de germination suivie de la croissance du ZnO. Les propriétés des nanofils sont fortement influencées par des facteurs de croissance comme par exemple la nature des précurseurs, le pH, la température et la durée du dépôt.[61-64].

Les méthodes électrochimiques, telles que l'électrodéposition, sont devenues populaires car elles permettent un meilleur contrôle sur les dimensions des nanofils et offrent un rapport surface/volume plus élevé. Ces techniques utilisent un champ électrique pour déposer des nanofils sur des substrats conducteurs. L'électrodéposition est simple, reproductible et adaptée à une production industrielle à grande échelle. Néanmoins, la maîtrise des dimensions des nanofils obtenus reste un défi. Des facteurs comme la nature du substrat, les précurseurs de zinc et l'électrolyte influencent la croissance des nanofils [51, 65].

L'électrodéposition présente plusieurs avantages : une répartition électronique homogène sur le substrat, un bon contact électrique avec le substrat conducteur et un contrôle précis de la quantité de matière déposée, en suivant la densité de charge échangée [66]. Ces atouts font de l'électrodéposition la méthode de dépôt la plus prometteuse pour la synthèse de nanofils de ZnO.

I.5.2 Dépôt électrochimique des nanofils de ZnO

L'électrodéposition (ECD) est une méthode de dépôt peu coûteuse, permettant d'obtenir des nanofils de ZnO selon les conditions de synthèse adoptées (voir Figure I.14). Les nanofils ainsi obtenus ont montré un fort potentiel pour diverses applications, notamment dans les

cellules photovoltaïques nanostructurées [67], les diodes électroluminescentes hybrides [68], et les systèmes microfluidiques [69].

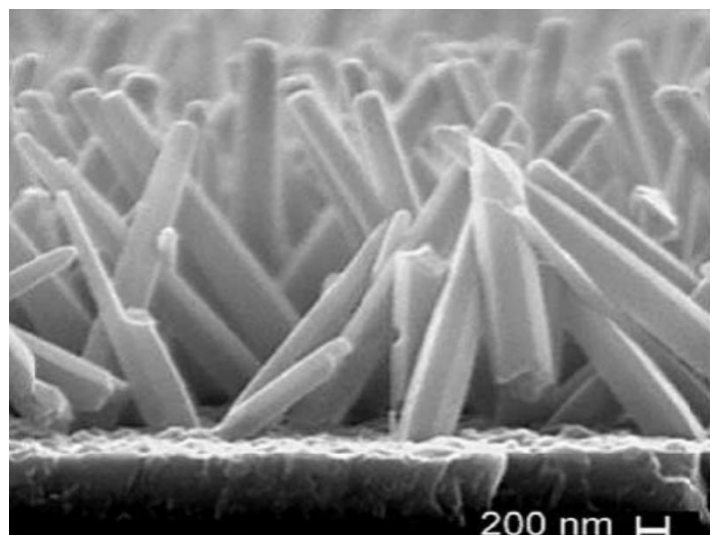
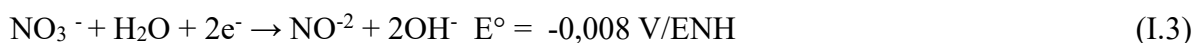


Figure I-14 : Image MEB de la coupe transverse des nanofils de ZnO [70].

Divers procédés électrochimiques ont été développés pour l'électrodéposition du ZnO. La majorité d'entre eux partagent un principe commun : la génération d'ions OH^- à partir de la réduction cathodique de précurseurs tels que les nitrates (NO_3^-), l'oxygène moléculaire (O_2) ou le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Ces méthodes présentent plusieurs avantages en matière de respect de l'environnement, de coût de production, et de facilité de mise en œuvre à grande échelle. Dans ce contexte, nous avons focalisé notre attention sur les précurseurs contenant des ions nitrates.

I.5.2.1 Précurseur à base des ion nitrate (NO_3^-)

Les ions nitrates (NO_3^-) peuvent être utilisés comme source d'ions Zn^{2+} et OH^- . Le nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) joue ce double rôle, et la réaction de formation des ions OH^- s'écrit comme suit :



L'usage des nitrates est simple et avantageux, car il évite l'emploi de gaz (O_2), et permet d'obtenir des films de ZnO bien cristallisés dans la structure wurzite. Toutefois, la réaction génère également des ions nitrite (NO_2^-), qui s'accumulent dans la solution, provoquant une instabilité du bain et du dépôt. Des études ont montré que le potentiel appliqué a un effet

significatif sur l'orientation de croissance [71]. Par ailleurs, la concentration en $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ influence la formation et la morphologie du ZnO. À faible concentration, des nanostructures hiérarchiques sont obtenues, tandis qu'à forte concentration, de nouvelles morphologies en forme de cônes apparaissent [72]. Zhang et al. [73] ont ainsi électrodéposé du ZnO à un potentiel de $-1,3 \text{ V/ECS}$ et à une température de 0°C , suivi d'un recuit à 250°C . Ils ont obtenu des cristaux à structure hexagonale de type wurzite, orientés selon l'axe c, présentant une transmittance optique élevée dans le visible ($> 90\%$) et une bande interdite de $3,37 \text{ eV}$. Enfin, une étude du mécanisme d'électrodéposition de couches minces de ZnO à partir d'une solution aqueuse de nitrate de zinc, réalisée à l'aide d'une électrode à disque rotatif, a montré que la réaction est limitée par une cinétique de transfert de charge lente [74].

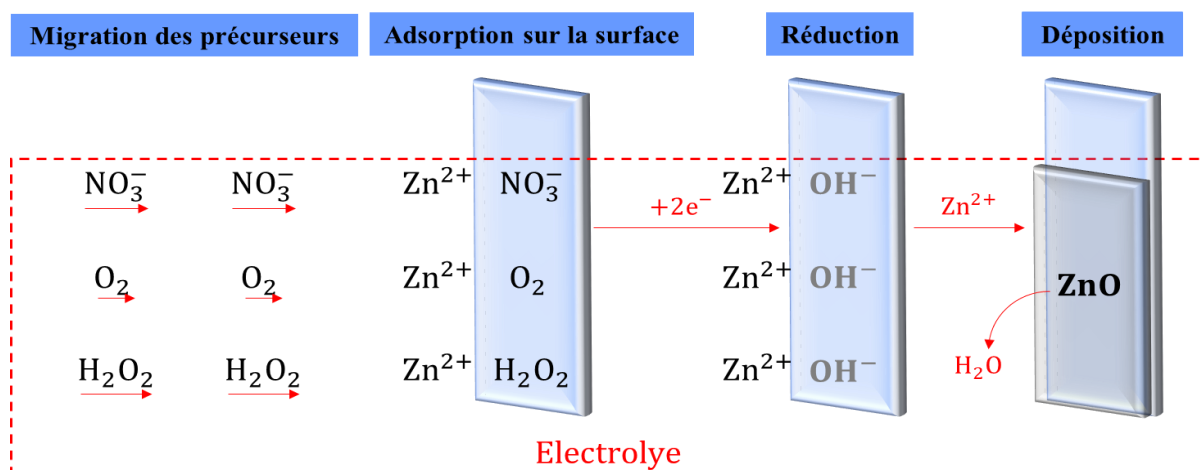


Figure I-15 : Différentes étapes du mécanisme de formation de ZnO.

Références bibliographiques :

- [1] M. Alavi and M. Ashengroph, Expert Review of Anti-Infective Therapy 22 (2024) 253.
- [2] A.Taabouche and A. Bouabellou, Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films de ZnO obtenus par ablation laser (2010).
- [3] V. Schmidt, H. Riel, S. Senz, S. Karg, W. Riess, and U. Gösele, Small 2 (2006)85 .
- [4] N. Baranov, P. S. Sokolov, and V. L. Solozhenko, Crystals 12 (2022)744.
- [5] Y. Li, C. Liao, and S. C. Tjong, International Journal of Molecular Sciences 21 (2020) 8836.
- [6] D. Guan, Processing, microstructure and mechanical behavior of bulk nanostructured Mg alloy (Doctoral dissertation, University of Sheffield) (2016).
- [7] A.Boughelout, Elaboration et Caractérisation de Couches Minces d'oxyde de Zinc Dopées Aux Métaux Pour Des Applications Photovoltaïques et En Détection de Gaz, Thèse de Doctorat (2019).
- [8] R. Kumar and S. K. Mishra, in Ceramic Science and Engineering (Elsevier, 2022), pp. 263–294.
- [9] B. C. Bussell, P. N. Gibson, J. Lawton, P. Couture, M. K. Sharpe, J. England, S. J. Hinder, V. Stolojan, S. A. Thornley, and M. A. Baker, Surface and Coatings Technology 442(2022)128402.
- [10] E. Ş. Tüzemen, S. Eker, H. Kavak, and R. Esen, Applied Surface Science 255(2009)6195.
- [11] P. Prepelita, R. Medianu, B. Sbarcea, F. Garoi, and M. Filipescu, Applied Surface Science 256(2010) 1807.
- [12] P. Kumari, A. Srivastava, R. K. Sharma, D. Sharma, and S. K. Srivastava, in Nanomaterials for Innovative Energy Systems and Devices, edited by Z. H. Khan (Springer Nature Singapore, Singapore, 2022), pp. 173–241.
- [13] A.Faramawy, H. Elsayed, C. Scian, and G. Mattei, Ceramics 5 (2022)1128.
- [14] X.-L. Xu, X. Chen, P.-H. Yang, J.-Y. Liu, and X.-K. Hao, Asian Pacific Journal of Tropical Medicine 6(2013) 921
- [15] T. K. Subramanyam, B. S. Naidu, and S. Uthanna, Optical Materials 13(1999)239.
- [16] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, M. Adnane, T. Sahraoui, and M. Zerdali, Thin Solid Films 517 (2009) 1572.
- [17] B. Yuan, X. J. Zheng, Y. Q. Chen, B. Yang, and T. Zhang, Solid-State Electronics 55(2011) 49.

- [18] A.Sangeetha, S. Jaya Seeli, K. P. Bhuvana, M. A. Kader, and S. K. Nayak, *J Sol-Gel Sci Technol* 91(2019) 261.
- [19] T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen, and R. Closset, *Materials* 15 (2022)8883.
- [20] Y. AOOUN, Conception et Développement d'un Four Solaire Pour l'élaboration Des Oxydes Métalliques-Caractérisation Des Oxydes, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2016).
- [21] Z. L. Wang, *Adv Funct Materials* 18 (2008)3553.
- [22] H. Shibata, M. Watanabe, M. Sakai, K. Oka, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Matsubara, K. Sakurai, H. Tampo, K. Nakahara, and S. Niki, *Phys. Stat. Sol. (c)* 1(2004) 872-875.
- [23] M. HAFSA, Synthèse Des Nanostructures de ZnO Par Voix Chimique et Leur Application Dans l'environnement, Thèse de Doctorat, université ibn khaldoun-tiaret,(2021)
- [24] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* 287(2000) 1019.
- [25] V. Gurylev and T. P. Perng, *Journal of the European Ceramic Society* 41 (2021)4977.
- [26] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *Journal of Applied Physics* 98 (2005)041301.
- [27] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, *Progress in Materials Science* 50 (2005) 293.
- [28] T. Karim, Elaboration de photocatalyseurs à base de ZnO et ZnO supportés sur (HAP) hydroxyapatite. (2020).
- [29] W. Körner and C. Elsässer, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 205315
- [30] N. Kaur and S. K. Sharma, *Current Applied Physics* 16 (2016)231.
- [31] J. Bao, M. A. Zimmler, F. Capasso, X. Wang, and Z. F. Ren, *Nano Lett.* 6 (2006) 1719.
- [32] G. T. Du, W. F. Liu, J. M. Bian, L. Z. Hu, H. W. Liang, X. S. Wang, A. M. Liu, and T. P. Yang, *Applied Physics Letters* 89 (2006).
- [33] W. Ouyang, F. Teng, J. He, and X. Fang, *Adv Funct Materials* 29(2019)1807672.
- [34] R. Könenkamp, R. C. Word, and M. Godinez, *Nano Lett.* 5 (2005)2005.
- [35] S. Amara, Caractérisation Optique et Structurale Des Couches Minces d'oxydes Complexes Pour Applications Photoniques, Thèse de Doctorat, (2018).

- [36] T. Cossuet, Problématique de La Polarité Dans Les Nanofils de ZnO Localisés, et Hétérostructures Reliées Pour l'opto-Électronique, Thèse de Doctorat, Université Grenoble Alpes, (2018).
- [37] D. Kim, J. Yi, and H. Kim, in *Oxide-Based Materials and Devices* (SPIE, 2010), pp. 91–99.
- [38] A. Balhamri, A. Deraoui, Y. Bahou, M. Rattal, A. Mouhsen, M. Harmouchi, A. Tabyaoui, and E. M. Oualim, *International Journal of Thin Films Science and Technology* 4 (2015) 205.
- [39] R. G. Gordon, *MRS Bulletin* 25 (2000) 52-57.
- [40] C. Magne, Optimisation de couches d'oxyde nano-structurées pour applications aux cellules solaires à colorant (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI) (2012).
- [41] L. Wang and M. Tao, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) H248.
- [42] J. Katayama, K. Ito, M. Matsuoka, and J. Tamaki, *Journal of Applied Electrochemistry* 34 (2004) 687.
- [43] R. Yatskiv, J. Grym, K. Zdansky, K. Peskova, *Carbon* 50 (2012) 3928-3933.
- [44] L. Li, G. Meng, H. Wang, T. Zhai, X. Fang, U. K. Gautam, X. Fang, Y. Bando, and D. Golberg, *Chem. Commun.* 47 (2011) 8247.
- [45] M. Debliquy, *Capteurs de gaz à semi-conducteurs*. Ed. Techniques Ingénieur. (2006).
- [46] H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearton, and J. Lin, *Applied Physics Letters* 86 (2005) 243503.
- [47] L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, L. F. Voss, S. J. Pearton, H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, J. Jun, and J. Lin, *Applied Physics Letters* 87 (2005) 222106.
- [48] M. Yang, D. Wang, L. Peng, Q. Zhao, Y. Lin, and X. Wei, *Sensors and Actuators B: Chemical* 117 (2006) 80.
- [49] A. Fouchet, Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalts préparés par ablation laser pulser (Doctoral dissertation, Université de Caen). (2006).
- [50] S. Iijima, *Nature*, 56 (1999) 354.
- [51] J. Elias, R. Tena-Zaera, and C. Lévy-Clément, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8553.
- [52] C. Karam, élaboration et caractérisation des structures coeur-coquille à base de nanofils de zno pour des applications photovoltaïques (Doctoral dissertation, Univ. Montpellier). (2017).
- [53] J. Cui, *Materials Characterization* 64 (2012) 43.

- [54] L. Li, S. Pan, X. Dou, Y. Zhu, X. Huang, Y. Yang, G. Li, and L. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 111(2007) 7288.
- [55] G.-C. Yi, C. Wang, and W. I. Park, *Semicond. Sci. Technol.* 20, S22 (2005).
- [56] L. Vayssieres, *Advanced Materials* 15 (2003) 464.
- [57] S. C.Lyu, Y. Zhang, C.J. Lee, H.Ruh, H. J.Lee, *Chemistry of materials*, 15(2003) 3294-3299.
- [58] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, and H.-J. Choi, *Adv. Funct. Mater.* 12 (2002) 323.
- [59] W. I. Park, D. H. Kim, S.-W. Jung, and G.-C. Yi, *Applied Physics Letters* 80 (2002) 4232.
- [60] Y. Zhang, R. E. Russo, and S. S. Mao, *Applied Physics Letters* 87 (2005) 043106.
- [61] L. Vayssieres, K. Keis, S.-E. Lindquist, and A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 3350.
- [62] Z.Qiu, K. S. Wong, M.Wu, W. Lin, H. Xu. *Applied physics letters*, 84 (2004)2739-2741.
- [63] S. Yamabi and H. Imai, *J. Mater. Chem.* 12 (2002)3773.
- [64] K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway, and P. O'Brien, *J. Mater. Chem.* 14 (2004)2575.
- [65] R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, C. Bekeny, T. Voss, I. Mora-Seró, and J. Bisquert, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008)16318.
- [66] I.Mora-Seró, F. Fabregat-Santiago, B. Denier, J. Bisquert, R. Tena-Zaera, J. Elias, and C. Lévy-Clément, *Applied Physics Letters* 89 (2006) 203117.
- [67] H. Makhlof, O. Messaoudi, A. Souissi, I. Ben Assaker, M. Oueslati, M. Bechelany, and R. Chtourou, *Mater. Res. Express* 2 (2015) 095002.
- [68] R. Könenkamp, R. C. Word, and M. Godinez, *Nano Lett.* 5(2005) 2005.
- [69] C. Badre, T. Pauporté, M. Turmine, and D. Lincot, *Nanotechnology* 18 (2007) 365705.
- [70] R. Tena-Zaera, M. A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, and C. Lévy-Clément, *Comptes Rendus. Chimie* 9 (2005) 717.
- [71] M. R. Khelladi, L. Mentar, M. Boubatra, and A. Azizi, *Materials Letters* 67 (2012)331.
- [72] Xue, S. Qianqian, J. Zheng, W. Liang, and X. Liu, *Materials Letters* 125 (2014)99.
- [73] L.Zhang, Z. Chen, Y. Tang, and Z. Jia, *Thin Solid Films* 492 (2005)24.
- [74] T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, and H. Minoura, *Thin Solid Films* 451 (2004)166.

Chapitre II

Dispositifs Expérimentaux
Et Techniques de
Caractérisation

Chapitre II : Dispositifs et techniques expérimentaux

Ce chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation des nanofils de ZnO déposés sur un substrat d'ITO par la technique potentiostatique. Nous y présentons les paramètres de dépôt mis en œuvre, suivis d'un aperçu des méthodes expérimentales utilisées. La voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie ont été appliquées pour étudier la cinétique et les mécanismes liés à l'électrodéposition. Pour évaluer les propriétés électriques, morphologiques, structurales et optiques des nanofils, nous avons eu recours à différentes techniques : mesures électrochimiques (courbes de Mott-Schottky, spectroscopie d'impédance électrochimique, photocourant), microscopie à force atomique (AFM), microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie UV-Visible.

II.1 Dispositifs expérimentaux

II.1.1 Traitement de surface du substrat

La fabrication des couches minces de ZnO a été réalisée sur des substrats en verre recouverts d'oxyde d'indium-étain (ITO). Avant le dépôt, une étape de nettoyage rigoureuse a été effectuée afin d'éliminer toute impureté ou imperfection de surface. Cette préparation minutieuse est essentielle pour favoriser la nucléation homogène du ZnO sur l'ITO, garantir une bonne adhérence et obtenir un dépôt uniforme. Le processus de traitement spécifique consiste, tout d'abord, à immerger les substrats (ITO) pendant 15 minutes dans un bain à ultrasons contenant de l'acétone (CH_3COCH_3), puis dans du méthanol (CH_3OH) [1]. Après chaque passage dans un solvant, les substrats (ITO) sont rincés à l'eau distillée et, finalement, séchés à l'air libre, comme indiqué à la figure II.1.

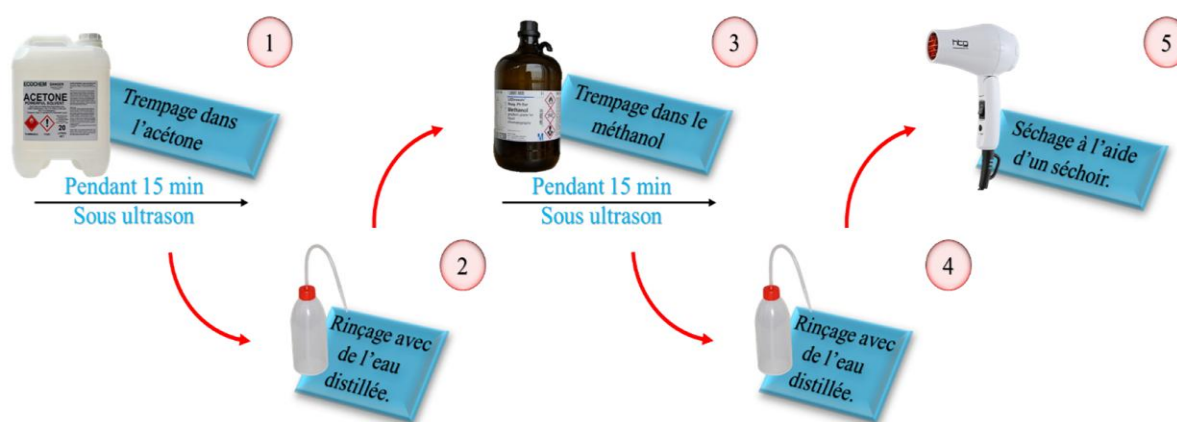


Figure II-1 : Etapes utilisées pour le nettoyage des substrats.

II.1.2 Principe et appareillages

Les dépôts électrochimiques de ZnO sur les substrats d'ITO ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat/galvanostat PGZ 340, contrôlé par ordinateur via le logiciel VoltaMaster, qui permet l'acquisition et l'analyse des données expérimentales. Le dispositif comprend une cellule électrochimique en verre PYREX à double paroi pour maintenir une température stable durant les expériences. D'une capacité de 100 ml, cette cellule contient l'électrolyte et accueille trois électrodes connectées à l'appareil, comme représenté dans la figure II.2.

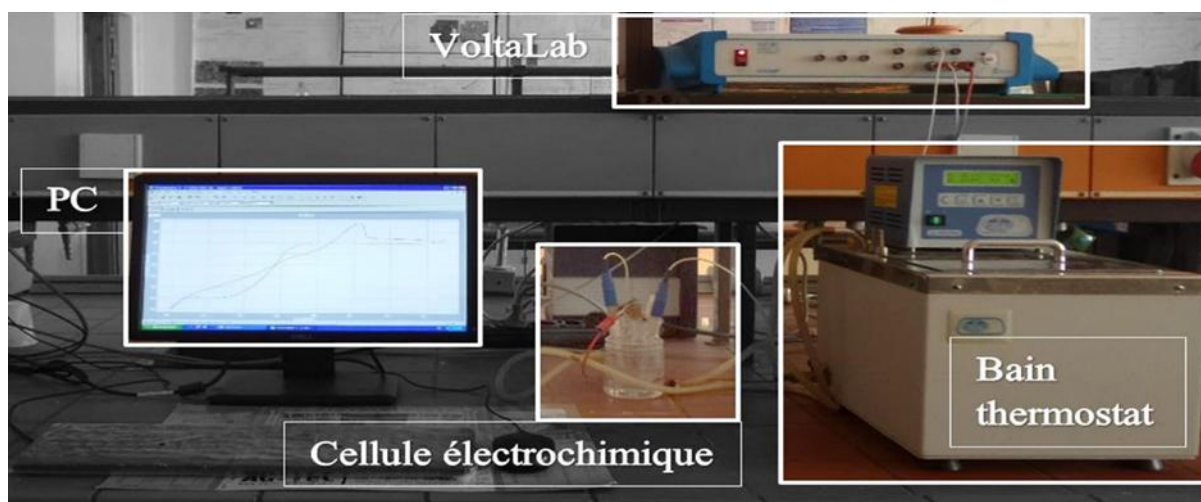


Figure II-2 : Dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration de couche de ZnO nanofils.

- ❖ **Les électrodes utilisées :** Elles sont reliées au potentiostat/galvanostat. Il est alors possible d'appliquer soit l'intensité du courant entre l'électrode de travail et la contre électrode, soit une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le dispositif électrochimique généralement utilisé est schématisé dans la figure II.3.



- **Electrode de référence :** Electrode au calomel saturé (ECS : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$), elle mesure le potentiel appliqué à l'électrode de travail.



- **La contre électrode (électrode auxiliaire) :** Il s'agit d'une électrode en platine pur (99 %), d'une surface de 1 cm^2 , qui assure la circulation du courant dans le circuit électrochimique et sa mesure précise.



- **L'électrode de travail (ET) :** Les substrats sont en verre recouvert d'une couche conductrice (ITO : Indium Tin Oxide) avec une surface de $1 \times 2 \text{ cm}^2$ et une résistance qui varie entre 10 et $20 \Omega/\text{cm}^2$.

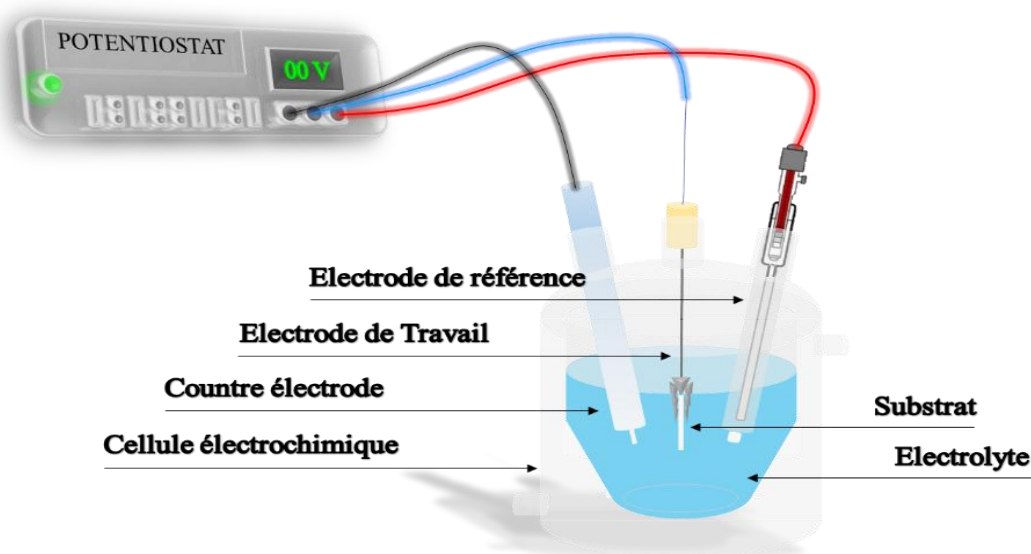






Figure II-3 : Schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes.

II.1.3 Condition de l'électrodéposition de ZnO

Les couches mince de ZnO ont été déposées par voie électrochimique à partir d'un bain contenant 10^{-3} M de nitrate de zinc $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ et 0,1 M de KCl.

Tableau II.1 : Compositions des électrolytes utilisés pour la déposition de nanostructures de ZnO.

Composition du bain		$[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 10^{-3} \text{ M}$	+		$[\text{KCl}] = 0.1 \text{ M}$
					
Condition expérimentale	Température = 70°C ; pH = 6.5 ; E = −1 V/ECS				

II.2 Techniques de caractérisation électrochimiques "in-situ"

Un processus électrochimique peut être analysé en appliquant différentes sollicitations en courant ou en potentiel au système étudié. La réponse obtenue, plus ou moins facile à interpréter, dépendra étroitement du type de contrainte imposée. Plusieurs techniques électrochimiques sont disponibles à cet effet. Elles permettent non seulement d'examiner les mécanismes réactionnels impliqués lors de l'électrodéposition, mais aussi de contrôler et d'optimiser la formation du dépôt.

II.2.1 La Voltampérométrie cyclique : définition et principe

La voltampérométrie cyclique est une méthode électroanalytique qui mesure le courant généré par la réduction ou l'oxydation de composés en solution, sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes précises. Elle permet d'identifier et de quantifier une grande variété de composés [2], tout en analysant les réactions chimiques impliquées. Cette technique est particulièrement adaptée pour étudier la réversibilité des transferts électroniques, car elle permet de tracer les courbes d'oxydation et de réduction sur le même voltampérogramme. La forme générale de ces voltampérogrammes et les principales valeurs caractéristiques sont montrées dans la figure II.4.

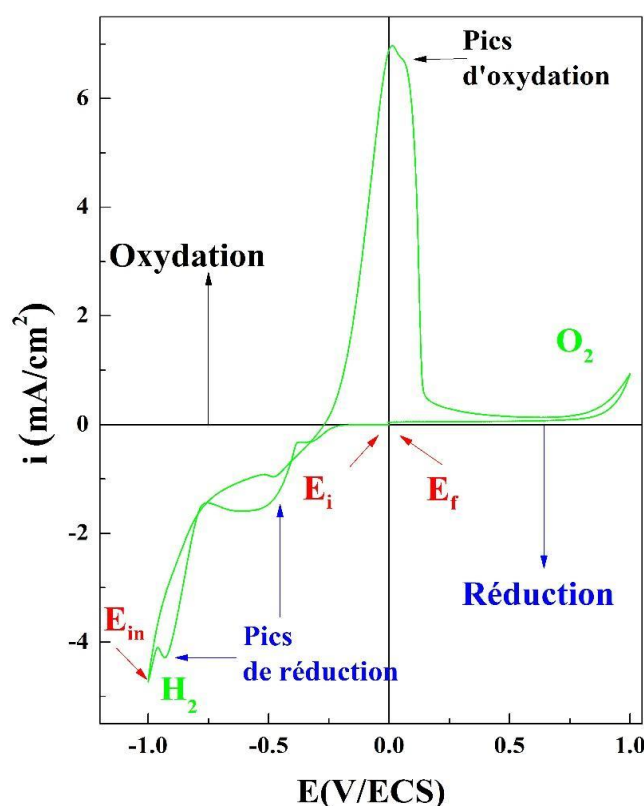


Figure II-4 : Allure générale d'un voltampérogramme et ses grandeurs caractéristiques.

Avec :

- Le potentiel initial de démarrage (E_i) : Il correspond généralement au potentiel du système lorsque l'intensité est nulle ($i = 0 \text{ A/cm}^2$), c'est-à-dire au moment où le substrat entre en contact avec l'électrolyte sans courant appliqué

- Le potentiel d'inversion (E_{in}) : Il s'agit de la valeur limite à laquelle le balayage du potentiel est inversé. Dans notre cas, c'est la borne cathodique, choisie pour restreindre certaines réactions électrochimiques indésirables.
- Le potentiel final (E_f) : Représente la borne anodique du balayage. Il peut coïncider avec le potentiel de départ ou en différer, selon le protocole expérimental.

❖ Expressions mathématiques du courant et du potentiel des pics :

Les premières formulations analytiques du courant et du potentiel de pic en voltampérométrie cyclique ont été proposées par Randles et Sevcik pour les systèmes électrochimiques rapides (réversibles) lors d'un balayage en potentiel dans le sens direct. Pour les systèmes plus lents, Dellahay a apporté des expressions adaptées. Les travaux fondamentaux de Nicholson et Shain [3] ont ensuite permis d'établir des relations générales décrivant les profils expérimentaux obtenus en voltampérométrie cyclique. Ces relations ont été par la suite étendues aux systèmes semi-rapides (quasi-réversibles) par Matsuda et Ayabe [4]. Le courant de pic I_p dépend de la nature du système étudié et s'exprime différemment selon le régime cinétique :

- $I_p = 0.269 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2}$ pour un système rapide (réversible).
- $I_p = 0.269 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot K_s \cdot v^{1/2}$ pour un système semi-rapide (quasi-réversible).
- $I_p = 0.269 \cdot A \cdot n(\alpha n^{1/2}) \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2}$ pour un système lent (irréversible).

Où K_s est la constante de vitesse de transfert, α est le coefficient de transfert, D est le coefficient de diffusion (cm^2/s), C est la concentration de l'espèce électroactive (mol/cm^3), v est la vitesse de balayage (V/s), A est la surface de l'électrode (cm^2) et n est le nombre d'électrons transférés.

II.2.2 La chronoampérométrie

Cette technique consiste à imposer un potentiel pendant un temps t et à enregistrer le courant résultant en fonction du temps. Elle présente un intérêt primordial dans le cas des processus avec formation d'une nouvelle phase lors des dépôts, permettant ainsi de mettre clairement en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, les chronoampérogrammes réalisés à une électrode plane correspondent à une variation du courant en fonction de $t^{-1/2}$, donnée par l'équation de Cottrell [5] :

$$i = nFC \left(\frac{D_0}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (\text{II. 1})$$

Où n est le nombre d'électrons échangés, F est la constante de Faraday (96500 C/mol), C est la concentration en solution de l'espèce, et D_0 est le coefficient de diffusion. Le graphe ainsi obtenu est appelé transitoire courant-temps, comme illustré à la figure II.5.

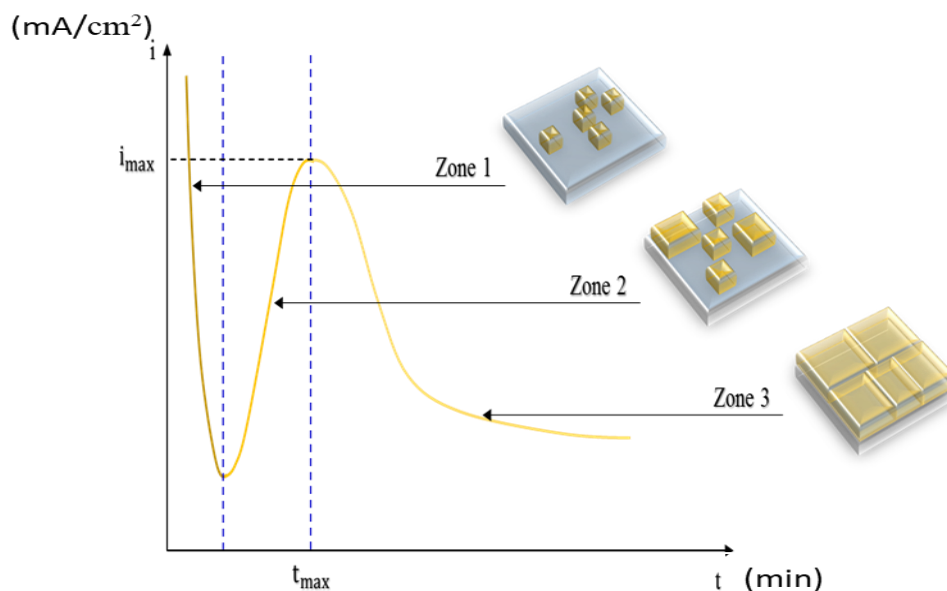


Figure II-5 : Courbe chronoampérométrique typique.

Le tracé caractéristique peut être divisé en trois intervalles de temps [6] :

- **La zone 1 :** Le courant augmente brusquement avant la double couche électrique et la formation des premiers germes de dépôt.
- **La zone 2 :** Dans le deuxième intervalle, le courant augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale. Cette augmentation est causée par la croissance des germes existants, ainsi que par la formation de germes supplémentaires.
- **La zone 3 :** Le troisième intervalle est marqué par une réduction du courant, observée lorsque les zones de diffusion autour des germes se superposent et que les centres de croissance se touchent. Cette baisse du courant résulte d'une diminution de la surface active de l'électrode de travail, ainsi que d'une diminution de la concentration des espèces électroactives à la surface de l'électrode.

Il convient de noter qu'en comparaison avec la voltampérométrie cyclique, l'utilisation de la chronoampérométrie présente un intérêt majeur. En effet, dans le cas des processus avec formation d'une nouvelle phase, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, elle permet de mettre clairement en évidence, à l'aide des modèles théoriques, les phénomènes transitoires de nucléation, puis de croissance cristalline.

II.2.3 Mesures de Mott -Schottky

Le changement de $1/C^2$ en fonction du potentiel appliqué permet de déterminer le potentiel de bande plate (qui correspond au minimum de la bande de conduction en l'absence de charge d'espace) et la concentration des porteurs de charge des nanostructures de ZnO, grâce à la relation de Mott–Schottky. [7] :

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

$$\text{SC de type p : } \frac{1}{C_{sc}^2} = -\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 q A^2 N_A} \left((E - E_{bp}) + \frac{kT}{q} \right) \quad (\text{II. 3})$$

Ou C_{sc} est la capacité interrassiale, ϵ est la constante dialectique ($\epsilon=8.5$ pour le ZnO) [8], ϵ_0 est la primitivité du vide (8.85×10^{-14} F/cm), q est la charge d'électron (1.6×10^{-19} C), N_D est la densité de porteurs de charges (dans notre cas se sont les électrons), E le potentiel appliqué à travers la région de charge d'espace de ZnO, A est la surface d'électrode (≈ 1 cm²), E_{fb} est le potentiel de la bande plate de semi-conducteur dans le milieu étudié.

La pente de la courbe de Mott-Schottky est inversement proportionnelle à la concentration des porteurs de charge du semi-conducteur ($\text{pente} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 q A^2 N_D}$), et l'extrapolation de la partie linéaire de cette courbe à $1/C_{sc}^2 = 0$ sur l'axe des potentiels donne la valeur du potentiel de la bande plate. Ainsi, cette pente permet de déterminer le type de SC, selon qu'elle soit positive (type p) ou négative (type n), comme le montre la figure II.6.

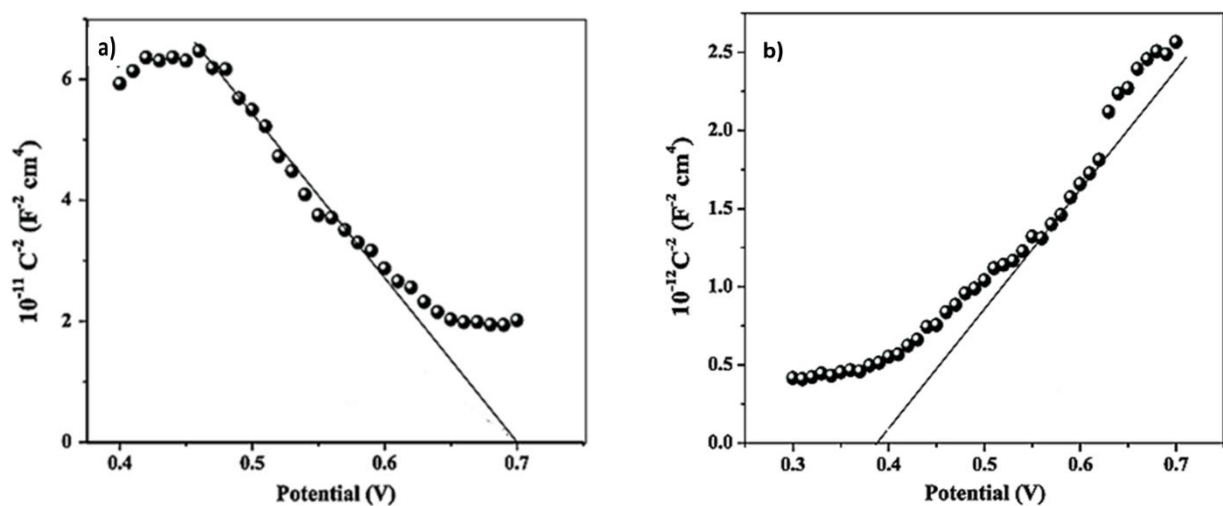


Figure II-6 : Courbes de Mott-Schottky des couches de : **a)** Pente positive (p-ZnO), **b)** Pente négative (n-ZnO).

II.2.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique qui permet d'analyser un système électrochimique en appliquant une faible perturbation sinusoïdale de tension (ou de courant) autour d'un point de fonctionnement, puis en mesurant la réponse en courant (ou en potentiel). L'analyse de l'amplitude et du déphasage entre les signaux d'entrée et de sortie permet de déterminer l'impédance complexe Z . Le module $|Z|$ et la phase fournissent des informations sur les propriétés électrochimiques du système à travers une large gamme de fréquences, notamment la résistance au transfert de charge (R_{ct}), la résistance de l'électrolyte (R_s) et la capacité de la double couche (C).

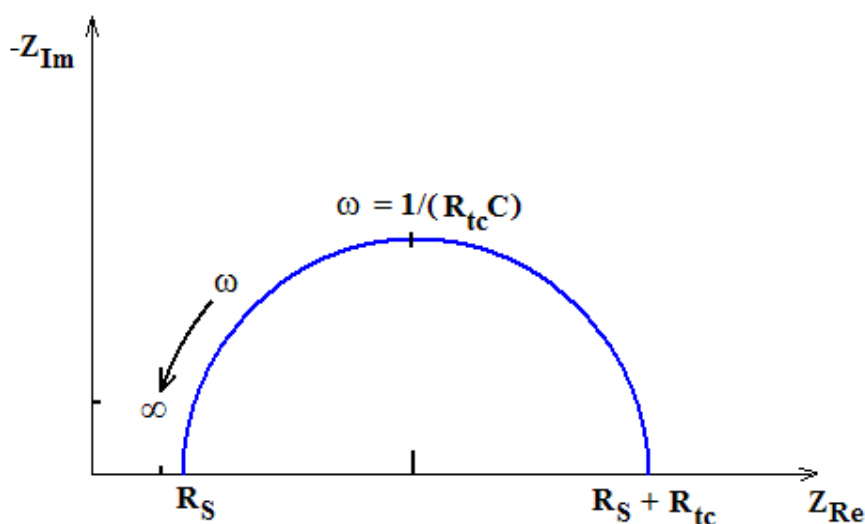


Figure II-7 : Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist.

Dans le cas des nanofils de ZnO, la structure particulière de ces réseaux rend difficile l'utilisation de méthodes classiques, comme l'effet Hall, en raison de la difficulté de créer des contacts électriques précis. En revanche, l'établissement d'une interface nanofils/électrolyte permet d'appliquer efficacement la SIE.

Les phénomènes électrochimiques observés à cette interface sont modélisés à l'aide de circuits équivalents composés de résistances, capacités et autres éléments, chacun représentant un processus physique spécifique (transfert de charge, double couche, diffusion, etc.). Ces modèles sont utilisés pour ajuster les courbes expérimentales et extraire les paramètres caractéristiques du système étudié.

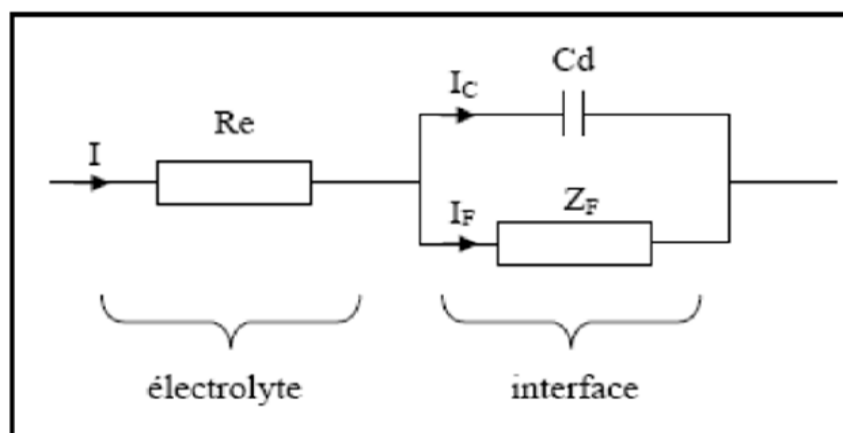


Figure II-8 : Circuit équivalent d'un système électrochimique.

II.2.5 Mesure de Photocourant

La caractérisation du photocourant est réalisée à l'aide d'un dispositif comprenant une source lumineuse, un hacheur de lumière manuel (permettant une interruption périodique de l'éclairage), une cellule électrochimique à trois électrodes, ainsi qu'un potentiostat/galvanostat assurant le contrôle du potentiel appliqué et de la vitesse de balayage.

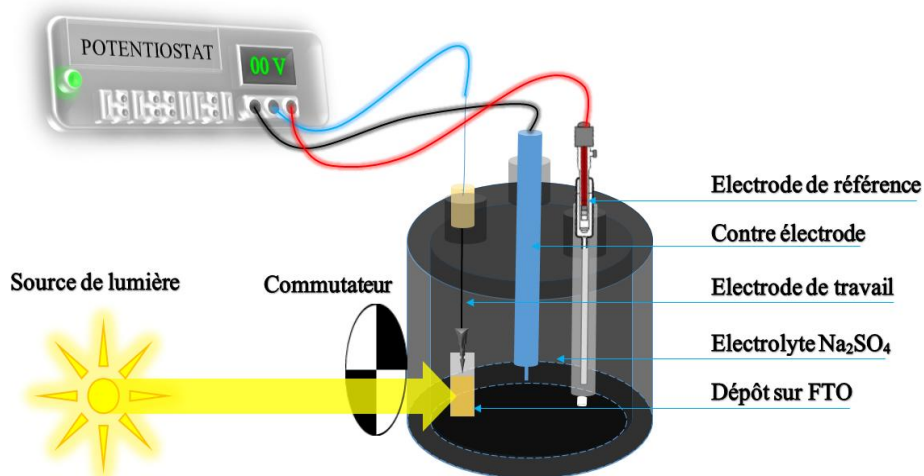


Figure II-9 : Principe du système de mesure du photo-courant.

➤ Mécanisme

Lors du contact de la couche semi-conductrice avec la solution, une zone de déplétion se forme à la surface de l'électrode. En raison du faible transport des porteurs de charge, le courant est très faible (courant d'obscurité). Lorsque l'électrode est éclairée, des paires électron-trou sont générées et séparées dans la zone de charge d'espace, ce qui induit un photo-courant.

L'amplitude de ce courant dépend des propriétés du dépôt, du potentiel appliqué et de la composition de la solution.

Dans un semi-conducteur de type-n en circuit ouvert, le niveau de Fermi est généralement plus élevé que le potentiel d'oxydo-réduction de l'électrolyte (voir figure II.9a). Les électrons sont ainsi transférés de l'électrode vers la solution, ce qui forme une région de charge d'espace positive à la surface du SC (voir figure II.9b). Lorsque l'interface est éclairée par une lumière dont l'énergie dépasse la bande interdite du matériau, les photons sont absorbés, générant des paires électron-trou. Ces paires formées au-delà de la région de charge d'espace se recombinent rapidement, dégageant de la chaleur. En revanche, les paires électron-trou formées dans la région de charge d'espace sont séparées : les trous se déplacent vers la solution et les électrons vers le semi-conducteur (voir figure II.9c). Par conséquent, le semi-conducteur de type-n génère un photo-courant anodique.

Le comportement d'un semi-conducteur de type P diffère de celui du type n. Dans ce cas, la zone de déplétion porte une charge négative. Lorsqu'il est exposé à la lumière, les trous migrent vers le semi-conducteur tandis que les électrons se dirigent vers l'électrolyte, entraînant ainsi la génération d'un photocourant cathodique (voir figure II.9d-f) [9].

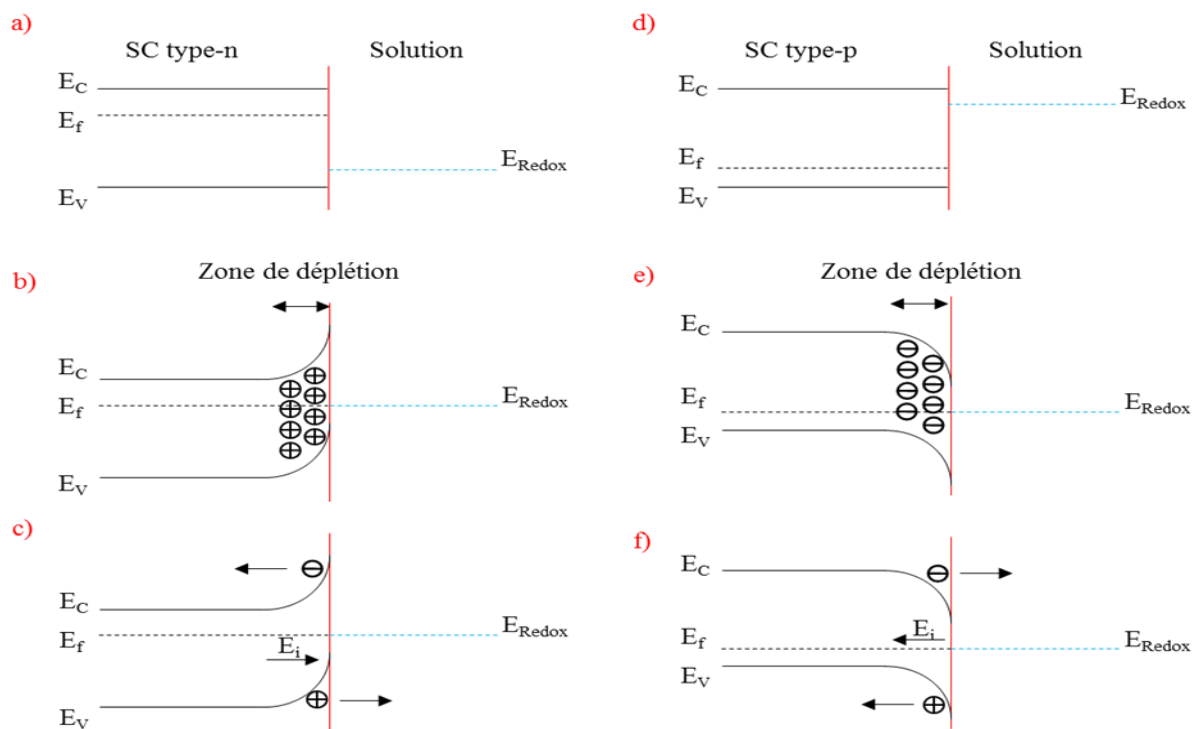


Figure II-10 : Interface semi-conducteur /électrolyte (type-n à gauche et type-p à droite) : **a)** et **d)** Avant contact, **b)** et **e)** Après contact, **c)** et **f)** Sous éclairage.

II.3 Techniques de caractérisation "ex-situ"

II.3.1 Analyse de la structure des dépôts par DRX

La diffraction des rayons X est une technique utilisée pour étudier la structure cristalline des couches déposées, déterminer la taille des cristallites, mesurer les paramètres de la maille et analyser les contraintes internes présentes dans les dépôts.

❖ Principe des mesures de diffraction des rayons X

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé vers un matériau polycristallin, une partie de celui-ci est réfléchi par certains plans atomiques cristallins (voir figure II.10).

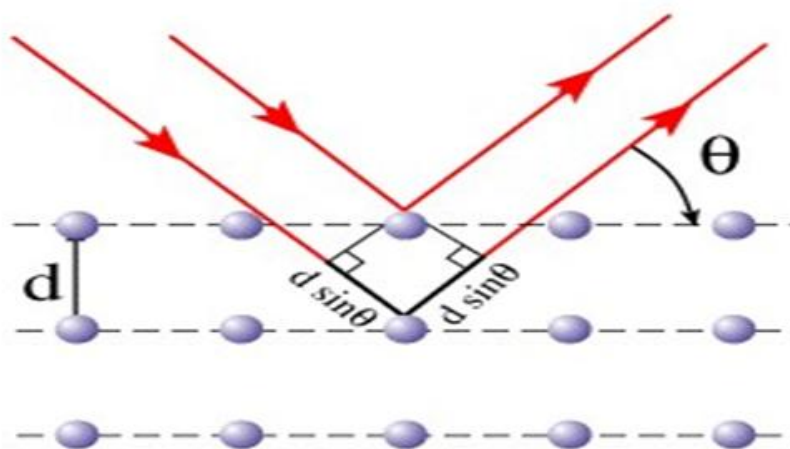


Figure II-11 : Plans cristallins en condition de Bragg.

La condition de diffraction des rayons X est donnée par la loi de Bragg [10] :

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II. 4})$$

Où $d_{(hkl)}$ est la distance inter-réticulaire correspond à la distance entre les plans cristallins définis par les indices de Miller (hkl), tandis que θ représente l'angle formé entre le faisceau incident et les plans diffractants du matériau. L'ordre de diffraction est indiqué par n , et λ désigne la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Le diffractogramme, obtenu lors de la diffraction des rayons X, enregistre l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle 2θ , ce qui permet d'examiner les propriétés structurales et microstructurales de l'échantillon, y compris la structure cristalline, la taille des cristallites, les paramètres de la maille, ainsi que les contraintes internes et la texture [11].

Les positions angulaires des pics de diffraction sont directement liées aux paramètres du réseau cristallin, ce qui permet d'identifier les différentes phases cristallisées présentes dans l'échantillon. Les positions et intensités des pics des matériaux les plus courants sont stockées dans des bases de données comme le JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Comparer un diffractogramme expérimental avec ces bases permet d'identifier les phases présentes dans l'échantillon et de les indexer. La taille des cristallites peut être déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction et en appliquant la relation de Scherrer [12] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II. 5})$$

Où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X, D est la taille des cristallites (en nm), β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radians (FWHM : Full Width at Half Maximum), θ est l'angle de diffraction.

Il est couramment accepté que la comparaison entre les données du JCPDS et les résultats expérimentaux permet de déterminer les paramètres de la maille cristalline. En effet, chaque angle de diffraction est associé à un plan atomique défini par les indices de Miller (hkl) et à une distance inter-réticulaire d_{hkl} , calculée à l'aide de la formule de Bragg. Pour un composé comme le ZnO, de structure hexagonale, la distance d_{hkl} liée aux indices (hkl) est en rapport avec les paramètres de la maille a et c par la relation suivante [12] :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{II. 6})$$

Les paramètres de la maille sont définis par les équations suivantes [12]:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{II. 7})$$

$$c = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} a \quad (\text{II. 8})$$

Les contraintes exercées sur un matériau se traduisent par un déplacement des pics de diffraction sur les diffractogrammes. Pour déterminer ces contraintes en utilisant la diffraction des rayons X, on mesure les déformations induites dans les pics de diffraction et on calcule les contraintes à l'aide de l'équation suivante [12] :

$$\varepsilon (\%) = \frac{\Delta d}{d_0} \times 100 = \frac{d - d_0}{d_0} \times 100 \quad (\text{II. 9})$$

Où d_0 est la distance inter-réticulaire dans l'état non déformé, d est la distance inter-réticulaire dans l'état déformé, σ est la contrainte appliquée, et E est le module de Young du matériau.

II.3.2 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse optique non destructive qui repose sur la transition d'un électron d'un atome ou d'une molécule de l'état fondamental à un état excité, sous l'effet d'une excitation par une onde électromagnétique. Le spectrophotomètre fonctionne avec une source composée de deux lampes émettant un continuum de rayonnement sur toute la gamme des longueurs d'onde UV-Visible. Un monochromateur permet de sélectionner une longueur d'onde précise, réalisant ainsi un balayage de la gamme de longueurs d'onde en déplaçant le monochromateur.

Le faisceau de photons de la longueur d'onde choisie traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis passe à travers l'échantillon et la référence. Finalement, un amplificateur compare l'intensité transmise à celle d'émission [13].

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 illustré par le schéma de la figure II.11.

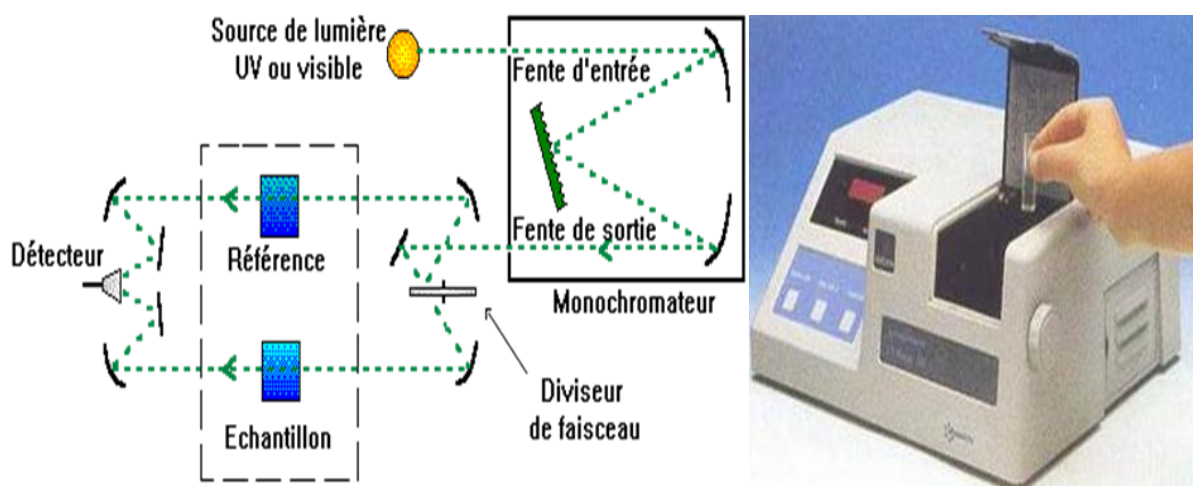


Figure II-12 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau UV-Vis.

Les coefficients d'absorption (α) peuvent être déterminés à partir du spectre de transmission du dépôt et d'extinction (k) du matériau peuvent être déterminés en appliquant la loi de Beer-Lambert, ou relation de Bouguer-Lambert-Beer. Cette loi relie l'intensité de la

lumière transmise à la matière et permet de calculer ces coefficients en fonction de l'épaisseur du matériau et de l'intensité de la lumière incidente et transmise [14] :

$$T = e - \alpha d \quad (\text{II. 10})$$

Si la transmittance T est exprimée en pourcentage, les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \text{ et } K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II. 11})$$

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

Il est important de noter que ce calcul considère que $(100 - T)$ représente l'absorption de la couche, tandis qu'en réalité, une partie de la lumière incidente est réfléchiée et non absorbée ni transmise. Cette approximation devient moins précise lorsque l'épaisseur de la couche est faible. Il est donc essentiel de faire attention lors de la comparaison des valeurs de α pour des couches de différentes épaisseurs. Dans le cas de forte absorption, comme pour les oxydes conducteurs transparents (TCO), α peut être exprimé en fonction du gap optique (E_g) selon l'équation suivante [15] :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II. 12})$$

Où A est une constante, E_g (en eV) est le gap optique, $h\nu$ (en 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 $E = h\nu$ avec $h\nu = 12400 \lambda \text{ (Å)}$. En extrapolant la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de (E_g).

II.3.3 Microscopie à force atomique (AFM)

L'AFM est une technique non destructive permettant d'analyser la topographie des surfaces d'échantillons à l'échelle nanométrique. Elle fournit des informations détaillées sur la morphologie de la surface sous forme d'images en 2D ou 3D, ainsi que sur la rugosité de la surface. Le principe repose sur un balayage de la surface de l'échantillon par une pointe fixée au bout d'un levier flexible. Ce système de pointe et levier peut se déplacer dans les directions X, Y et Z. Lorsque la pointe entre en interaction avec la surface, des forces de type Van der Waals, électrostatiques ou magnétiques provoquent une déflexion du levier. Cette déflexion est mesurée à l'aide d'un faisceau laser projeté sur l'extrémité du levier, puis réfléchi vers un photodétecteur. Ce mécanisme permet de quantifier la déflexion et d'obtenir des informations très précises sur la surface analysée. [16].

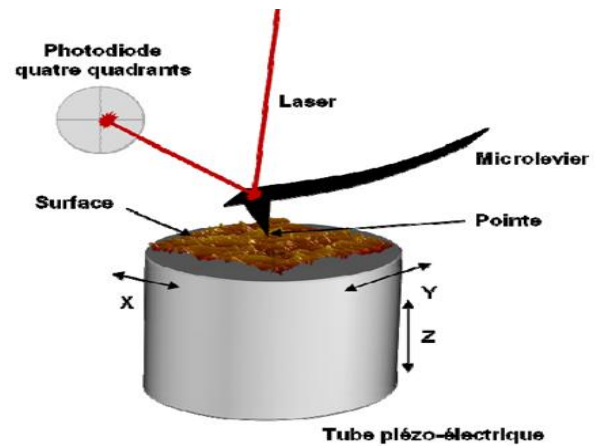
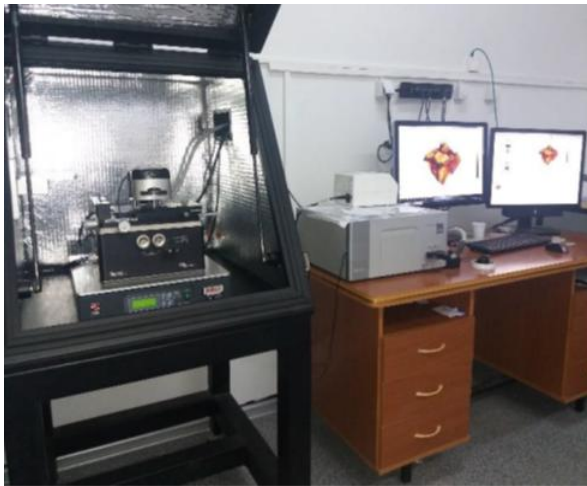


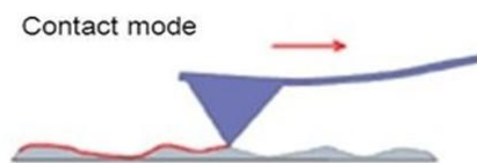
Figure II-13 : Principe de microscope à force atomique.

❖ Le fonctionnement de l'AFM [17]

L'AFM fonctionne principalement selon deux modes :

- **Mode contact** : La pointe du levier applique une pression sur l'échantillon, créant une force répulsive entre les électrons de l'échantillon et ceux de la pointe. La hauteur de l'échantillon est ajustée pour maintenir cette interaction constante, permettant ainsi de mesurer la variation de la surface.
- **Mode non-contact** : La distance entre la pointe et l'échantillon est maintenue entre 50 et 150 Å. Les forces attractives entre la pointe et la surface entraînent une micro-réplulsion, qui suit la topographie de l'échantillon et est proportionnelle à la déflexion du levier.

1. Contact mode



2. Non-contact mode

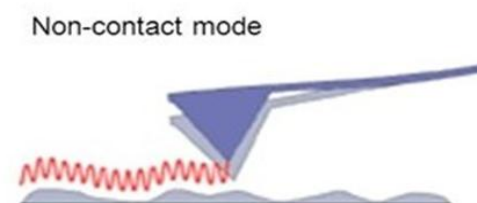


Figure II-14 : Les deux modes de fonctionnement de l'AFM.

Les images de surface sont obtenues par les déplacements horizontaux et verticaux de la pointe par rapport à l'échantillon. En mode non-contact, l'AFM génère des images en détectant la déflexion du levier, avec une raideur constante pendant tout le balayage [18], cette analyse a été effectuée par AFM (PicoScan 5.3 from molecular imaging). Intégrés dans laboratoire de chimie ingénierie moléculaire et nanostructure.

II.3.4 Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'observer la morphologie d'un objet en utilisant l'interaction entre des électrons et la matière. Elle génère des images de haute résolution de la surface des échantillons, dévoilant des structures à l'échelle nanométrique. Le principe repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons, lesquels pénètrent dans le matériau et subissent des interactions élastiques et inélastiques. Ces interactions produisent des particules et des rayonnements qui sont ensuite détectés, fournissant des informations sur l'objet analysé.

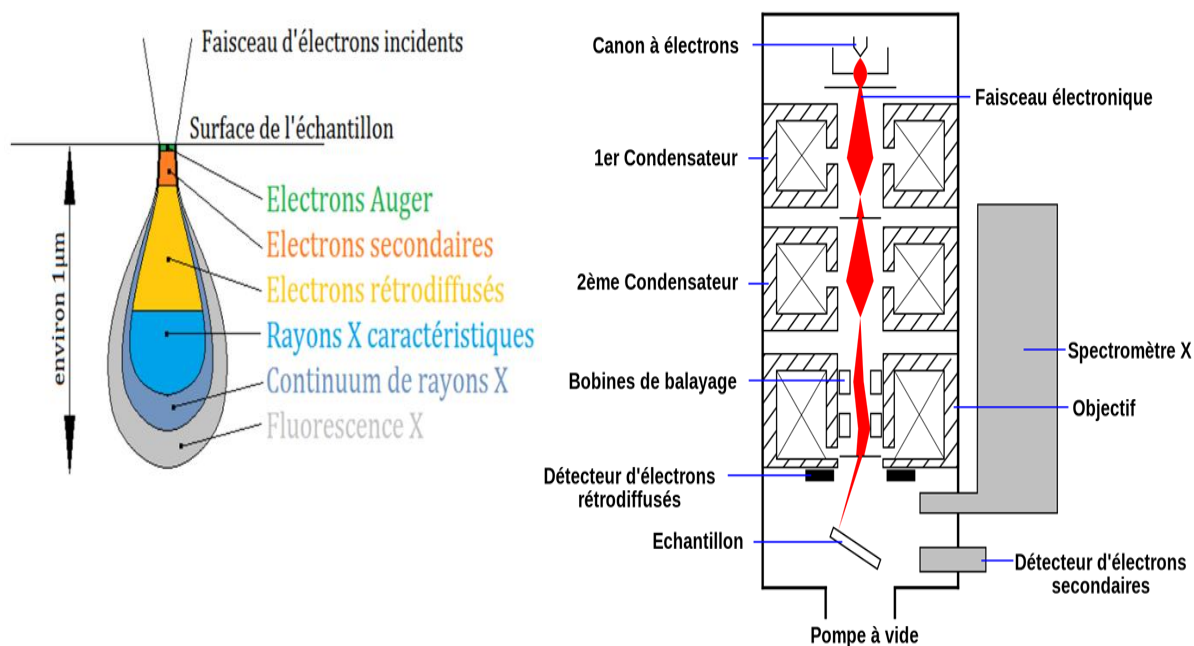


Figure II-15 : Poire de diffusion des électrons (Gauche). Schéma d'un microscope électronique à balayage (Droite).

Les électrons secondaires, produits par l'interaction inélastique des électrons incidents avec les électrons orbitaux des éléments chimiques de l'échantillon, possèdent une énergie de quelques électronvolts. Seuls ceux émis à proximité de la surface de l'échantillon (environ 100 Å) sont détectés, ce qui permet d'analyser la topographie de l'échantillon. Les électrons

rétrodiffusés, quant à eux, résultent principalement d'interactions élastiques, ont une énergie proche de celle des électrons incidents et proviennent de profondeurs comprises entre 0,1 et 1 μm . Lorsqu'un électron primaire interagit avec un électron interne de l'atome, cela peut provoquer son éjection, entraînant la désexcitation de l'atome par émission de rayons X ou d'électrons Auger. Ces émissions sont utilisées en microanalyse X et en spectrométrie Auger pour analyser la composition chimique et la quantité des éléments présents dans l'échantillon [19].

Un microscope Jeol 7001-F a été utilisé dans cette thèse pour analyser les surfaces. Il est équipé d'un canon à électrons à émission de champ, qui produit un faisceau d'électrons offrant une brillance améliorée de 100 à 1000 fois par rapport aux sources classiques, telles que les sources thermoélectroniques. La colonne électronique comprend des condensateurs agissant comme des lentilles électromagnétiques, permettant de focaliser le faisceau sur la zone d'intérêt. Des bobines sont utilisées pour corriger l'astigmatisme du faisceau. Le microscope est également doté d'un porte-échantillon qui permet de déplacer l'échantillon dans les trois directions de l'espace, offrant ainsi une grande flexibilité pour l'analyse.

Références bibliographiques :

- [1] Y. Zhai, H. Fan, Q. Li, and W. Yan, *Applied Surface Science* 258 (2012) 3232.
- [2] B. BOUZIDI, *Dépôt Par Electrodeposition et Caracterisation de Materiaux Destines a La Fabrication de Cellules Photovoltaïques à Base de Couches Minces*, Thèse de Doctorat, (2018).
- [3] R. S. Nicholson and Irving. Shain, *Anal. Chem.* 36 (1964) 706.
- [4] H. Matsuda, Y. Ayabe. *Z. Elektrochemie*, 59 (1955) 494-503.
- [5] M. R. Tolosa, J. Orozco-Messana, A. N. C. Lima, R. Camaratta, M. Pascual, and M. A. Hernandez-Fenollosa, *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011) E107.
- [6] M. Paunovic and M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition* (John Wiley & Sons, 2006).
- [7] A.C. Aragonès, A. Palacios-Adrós, F. Caballero-Briones, and F. Sanz, *Electrochimica Acta* 109 (2013) 117.
- [8] D. Pradhan, S. K. Mohapatra, S. Tymen, M. Misra, and K. T. Leung, *Materials Express* 1 (2011) 59.
- [9] F. Biccari, C. Malerba, and A. Mittiga, *Defects and Doping in Cu₂O: General Properties and Applications*, Thèse de Doctorat, University of Rome Rome, Italy, (2010).
- [10] J.-P. Eberhart, *Analyse Structurale et Chimique Des Matériaux* (1997).
- [11] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu, and T. Z. Fahidy, *Journal of Physics D: Applied Physics* 31 (1998) L71.
- [12] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials* (1974).
- [13] J. J. Shea, *IEEE Electrical Insulation Magazine* 14 (1998) 42.
- [14] C. S. Williams, Orvillia. Bechlund, *A short course for Engineers and Scientists*. (1972).
- [15] T. Güngör and H. Tolunay, *Journal of Non-Crystalline Solids* 282 (2001) 197.
- [16] S. Chelouche, *Propriétés Des Fenêtres Optiques ZnO : Al Pour Cellules Solaires En Couches Minces à Base de CIGS*, Thèse de Doctorat, (2018).
- [17] D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L. M. Peter, and J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry* (Elsevier, 2001).
- [18] B. Scharifker and G. Hills, *Electrochimica Acta* 28 (1983) 879.
- [19] H. PAQUETON and J. RUSTE, *Techniques de l'ingénieur. Analyse et Caractérisation* (2006).

Chapitre III

Etude électrochimique
des nanofils de ZnO et
l'effet de temps de
déposition

Chapitre III : Etude électrochimique des nanofils de ZnO et l'effet de temps de déposition

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord les résultats relatifs à l'élaboration de l'oxyde de zinc (ZnO) par voie électrochimique, notamment à travers l'utilisation de la voltampérométrie cyclique pour étudier les mécanismes électrochimiques. Ensuite, nous exposerons et interpréterons les principaux résultats obtenus concernant l'effet du temps de dépôt sur la croissance des nanofils de ZnO.

III.1 Mécanisme et principe de l'électrodéposition du ZnO

Pour déterminer les conditions optimales de croissance des nanofils de ZnO par électrodéposition, il est utile de se référer au diagramme potentiel-pH (diagramme de Pourbaix) du système Zn-H₂O. Ce diagramme, établi par Otain et collaborateurs [1], a été réalisé pour une concentration de 0,1 M en ions Zn²⁺, à deux températures : 298 K et 333 K. Comme illustré dans la figure III.1.

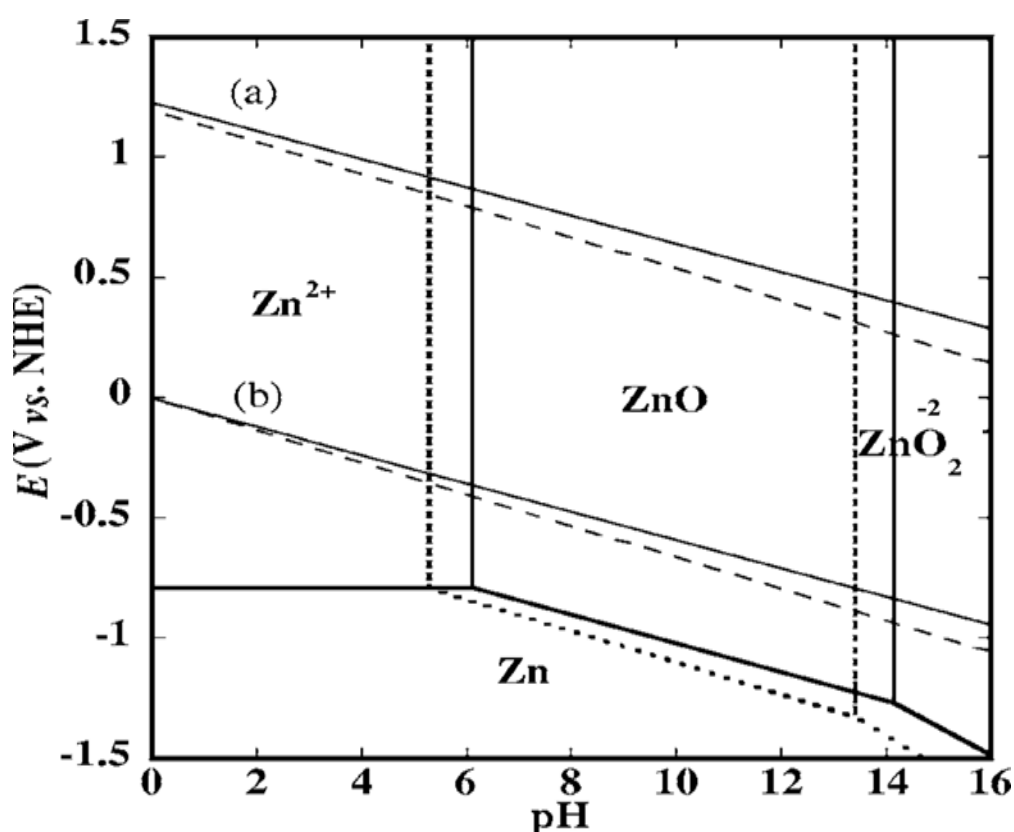


Figure III-1 : Diagramme d'équilibre E-pH du Zinc en solution (0.1 mol.dm⁻³ Zn²⁺) à 298°K (ligne continue) et 333°K (ligne brisée). **a)** et **b)** sont les limites de stabilité de l'eau pour l'O₂ et l'H₂, respectivement [1].

Le domaine de stabilité thermodynamique du ZnO s'étend à des valeurs de pH supérieures à 6,1 à 298 K, et à des pH au-dessus de 5,28 à 333 K. Ceci indique que la déposition du ZnO est possible à des pH acides lorsque la température est assez élevée.

Dans une solution de nitrate de zinc (voir figure III.2) et en se basant sur le diagramme E-pH, les principales espèces présentes sont les ions Zn^{2+} , le précipité $\text{Zn}(\text{OH})_2$, et le zinc métallique (Zn). Une température élevée favorise la formation d'hydroxydes à l'interface électrode/électrolyte, due à la réduction des ions nitrates [2] :

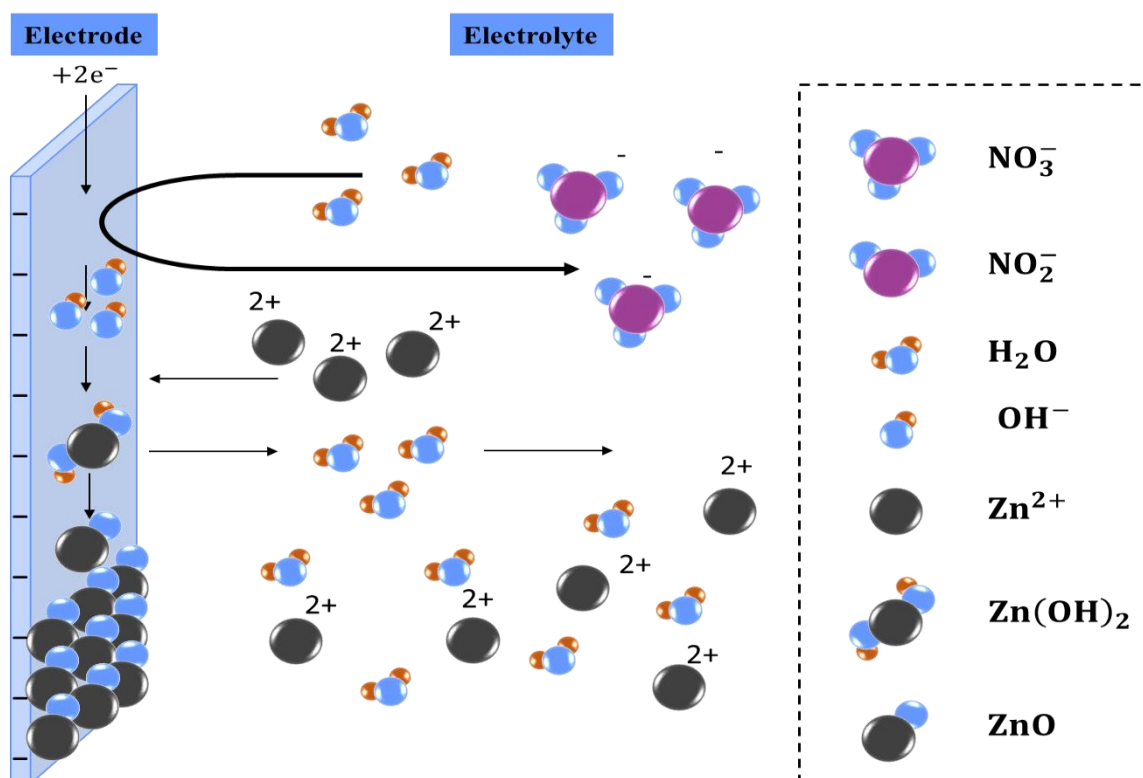


Figure III-2 : Processus de déposition de ZnO à partir d'une solution nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$).

Le pH initial de la solution est proche de la neutralité (environ 6 dans notre étude). Toutefois, la formation d'hydroxydes (OH^-) à l'interface entraîne une élévation du pH local, qui peut atteindre des valeurs jusqu'à 10. [3,4]. Les ions Zn^{2+} présents se diffusent ensuite vers l'électrode et réagissent avec les ions hydroxydes pour former du $\text{Zn}(\text{OH})_2$, selon la réaction suivante :



Si la température est suffisamment élevée, le $(\text{OH})_2$ se déshydrate pour former du ZnO :



Selon Pauporté et Jirka [5], cette déshydratation est cinétiquement lente à température ambiante. Bien que, d'un point de vue thermodynamique, le ZnO soit plus stable que le $\text{Zn}(\text{OH})_2$ à toutes les températures, il est nécessaire d'atteindre des températures $> 35^\circ\text{C}$ pour que cette transformation se produise de manière rapide et quantitative. À ces températures, le ZnO formé avec une meilleure qualité et un faible nombre de défauts structuraux [6].

III.2 Etude par voltampérométrie cyclique

Les résultats de l'analyse voltampérométrique obtenus au cours de nos expériences sont présentés sous forme de voltampérogrammes, représentant l'évolution de l'intensité du courant i en fonction du potentiel appliqué E . Ces courbes permettent de définir la plage de potentiels optimale pour réaliser le dépôt, ainsi que l'intensité du courant associée, tout en évaluant la faisabilité de la réaction électrochimique.

III.2.1 Stabilité du substrat

Pour bien comprendre les caractéristiques spécifiques du processus d'électrodéposition du ZnO, il est essentiel de réaliser, dans un premier temps, un voltampérogramme de référence, également appelé essai à blanc, comme illustré dans la figure III.3. Ce voltampérogramme est obtenu à partir d'une solution ne contenant pas les espèces à déposer, c'est-à-dire en l'absence d'ions Zn^{2+} . Cette étape est primordiale pour analyser l'influence de l'électrolyte et comprendre le rôle des réactions électrochimiques, notamment la réduction des protons, sur le substrat utilisé.

L'objectif de cette analyse est de mieux cerner la fenêtre d'électroactivité de l'électrolyte support et d'identifier les éventuelles réactions parasites susceptibles de se produire. Elle permet également de recueillir des informations précieuses sur le mécanisme des réactions électrochimiques en jeu et sur leur interaction avec le substrat.

La figure III.3 présente le voltampérogramme enregistré pour un substrat en l'ITO immergé dans une solution de KCl 0,1 M, ajustée à un pH de 6,5, sans ions Zn^{2+} . L'analyse a été effectuée dans une plage de potentiel allant de +1,2 à -1,6 V/ECS, avec une vitesse de balayage de 20 mV/s à une température de 70°C . Ce voltammogramme sert à caractériser le comportement électrochimique du substrat et de l'électrolyte support, en l'absence de l'espèce métallique à déposer.

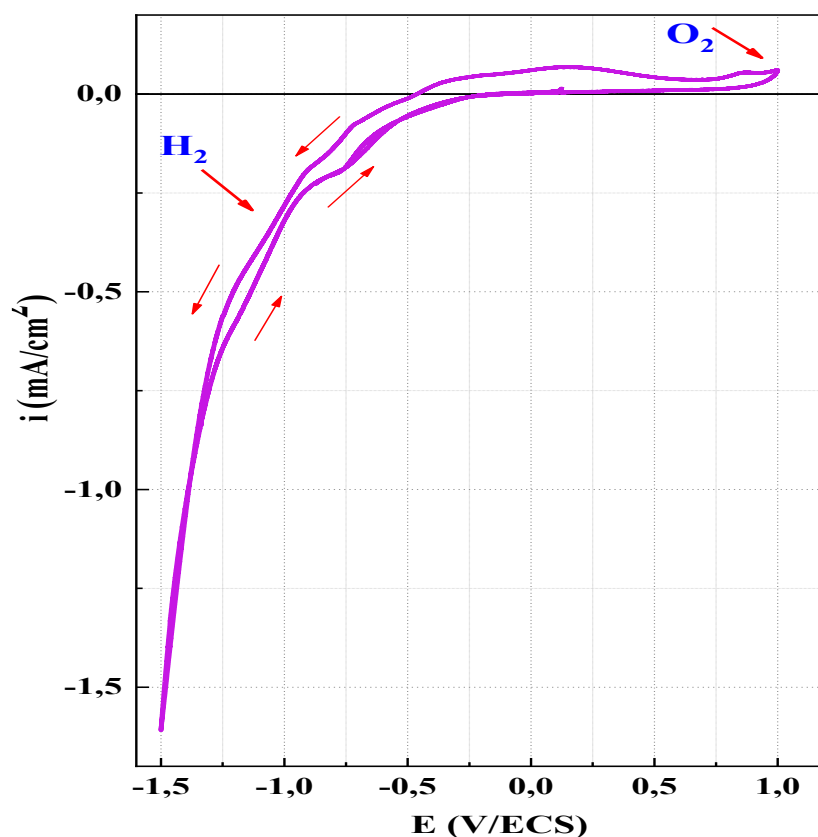


Figure III-3 : Voltampérogramme cyclique de l'ITO immergé dans un électrolyte support (0.1 M de KCl) à pH= 6.5, $v_b = 20$ mV/s et $T = 70^\circ\text{C}$.

Le voltammogramme obtenu révèle que le substrat d'ITO demeure électrochimiquement stable dans une large fenêtre de potentiel allant d'environ +1.2 à -1,6 V, ce qui confirme l'absence de réactions faradiques intrinsèques en l'absence d'ions métalliques dans la solution. Aux potentiels négatifs, l'augmentation brusque du courant traduit la réduction des protons H^+ selon la réaction :



Cette réduction conduit à l'évolution d'hydrogène (H_2). À l'opposé, aux potentiels positifs, la croissance du courant correspond à l'oxydation de l'eau, décrite par la réaction :



Le dégagement d'oxygène confirme l'oxydation de l'eau et la stabilité des courbes montre que l'ITO ne se corrode pas, ce qui rend la fenêtre de potentiel adaptée l'électrodéposition de ZnO.

III.2.2 Etude de comportement du substrat en présence de Zn^{2+}

La figure III.4 illustre un voltammogramme obtenu sur un substrat d'ITO après l'ajout de 10^{-3} M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Ce voltammogramme a été enregistré dans une plage de potentiel allant de $-0,2$ à $-1,5$ V/ECS, Avec un balayage à une vitesse de 20 mV/s et une température de 70°C .

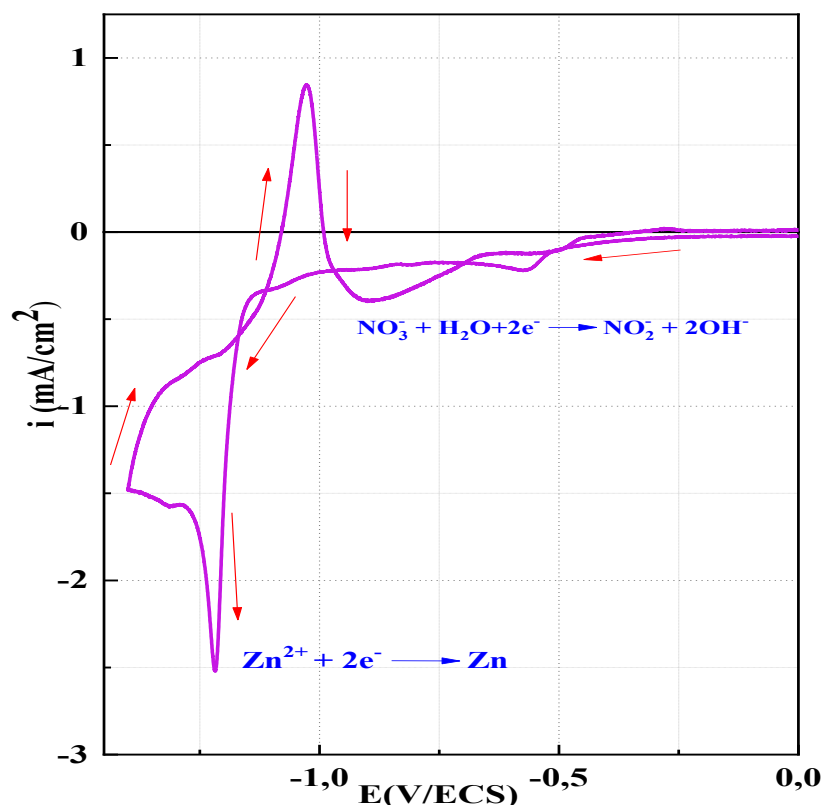


Figure III-4 : Voltamperogramme du substrat d'ITO plongé dans une solution de 0.01 M de KCl + 0.001 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ à pH = 6.5, $v_b = 20$ mV/s et $T = 70^\circ\text{C}$.

Sur ce voltampérogramme, on observe clairement deux pics de réduction :

- **Le premier pic cathodique**, apparaissant lors du balayage aller, est attribué à la réduction des ions nitrate (NO_3^-) en ions nitrite (NO_2^-), avec formation d'ions hydroxydes (OH^-). Ce processus débute à un potentiel d'environ $-0,5$ V/ECS, conformément à l'équation (III.1).
- **Le second pic cathodique**, également observé lors du balayage aller, correspond à la réduction des ions Zn^{2+} en zinc métallique (Zn). Ce phénomène se produit à un potentiel d'environ $-1,2$ V/ECS, selon la réaction suivante :



Par ailleurs, les ions hydroxydes (OH^-) réagissent avec les ions Zn^{2+} pour former l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$, à un potentiel d'environ $-0,7$ V/ECS. Thermodynamiquement instable, cet hydroxyde se transforme en oxyde de zinc (ZnO) par déshydratation à température élevée, selon la réaction globale suivante :



Un croisement entre les branches cathodique et anodique est observé à un potentiel de $-1,3$ V/ECS dans la région du balayage retour. Ce croisement signale la formation d'une nouvelle phase, caractérisée par un processus de nucléation et de croissance [8]. Par la suite, on note une augmentation significative du courant anodique à un potentiel de $-1,1$ V/ECS, associée à la dissolution du zinc déposé lors du balayage aller et retour.

III.2.3 Effet de la vitesse de balayage

Il est crucial de comprendre le processus réactionnel et d'identifier les étapes limitantes de la formation du ZnO dans un milieu contenant des ions nitrate. La figure III.5 présente les voltammogrammes cycliques obtenus pour la formation du ZnO avec différentes vitesses de balayage (v_b) : 20, 40, 60, 80, 100 et 120 mV/s.

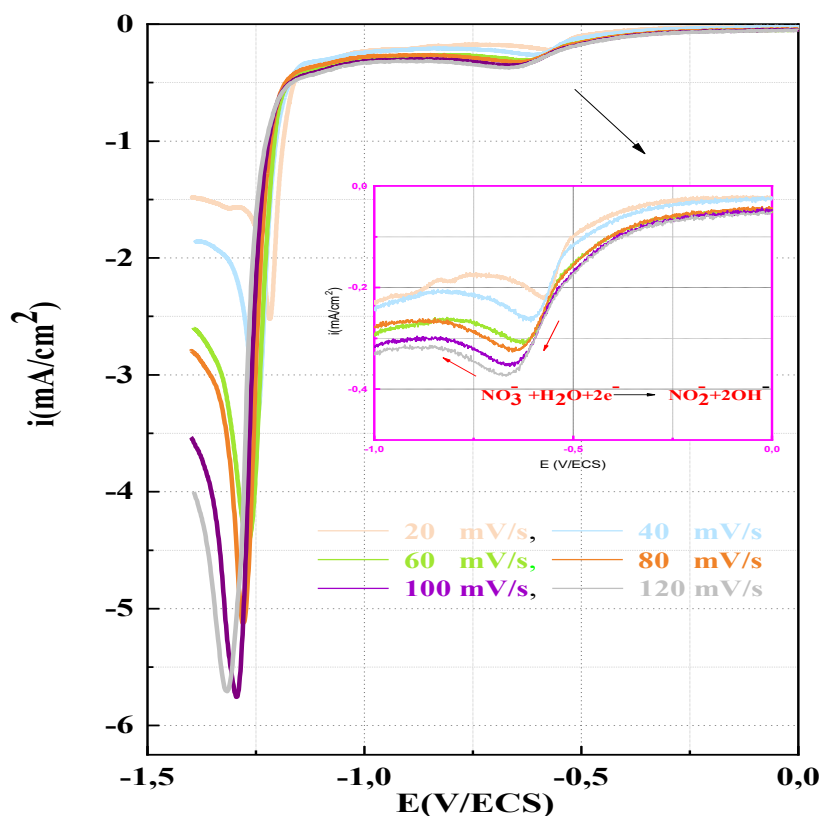


Figure III-5 : Voltammogrammes de ZnO enregistrés à différentes vitesses de balayage.

Il est observé sur cette figure que le potentiel de réduction se déplace vers des valeurs plus négatives à mesure que la vitesse de balayage augmente. De plus, à une vitesse de balayage élevée, la densité du courant associée à la réduction du nitrate diminue. Cela suggère que l'augmentation de la vitesse de balayage pourrait limiter la formation des produits réactionnels, ce qui affecterait la cinétique de la déposition.

La figure III.6 illustre la variation de l'intensité du courant de pic (i_{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$). La courbe, qui présente une forme concave orientée vers l'axe des vitesses, indique que la réduction du zinc métallique est régie par un transfert de charge couplé à une réaction chimique.

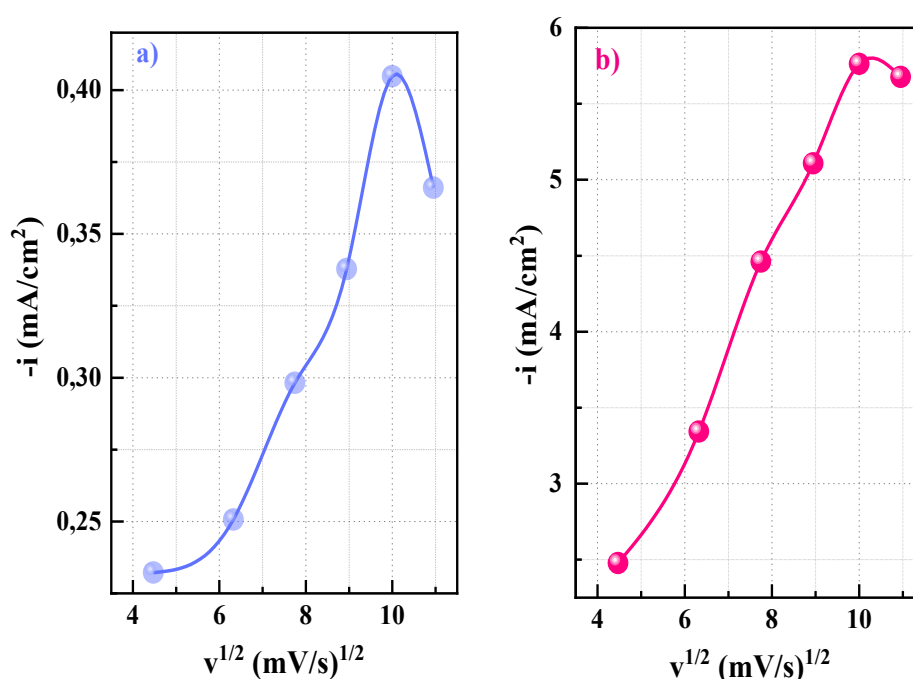


Figure III-6 : Variation du i_{pc} en fonction de $v^{1/2}$ pour l'électrodéposition de ZnO sur l'ITO.

a) pour la réduction de nitrate ; **b)** pour la réduction du zinc métallique.

III.3 Etude de l'effet du temps d'électrodéposition sur les nanofils de ZnO

Pour étudier l'impact du temps de déposition sur les propriétés des nanofils de ZnO, nous avons préparé cinq échantillons avec des temps de déposition variant entre 30 et 70 minutes. L'électrodéposition des nanofils a été réalisée dans une cellule électrochimique de 150 ml, équipée de trois électrodes et contrôlée par le logiciel VoltaMaster 4, en mode chronoampérométrie. Avant le dépôt, les substrats ont été soigneusement nettoyés selon la procédure standard. La température durant le processus de déposition a été maintenue à 70 °C. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.1 : Conditions de déposition de la couche de ZnO.

Echantillon	Composition du Bain	Température	Le pwotential	Ph
30 min	$[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 10^{-3} \text{ M}$ $\text{KCl} = 0.1 \text{ M}$	70 °C	-1 V/ECS	6.5

III.3.1 Mesures de Mott-Schottky

Pour déterminer la densité des porteurs de charge (N_D), le potentiel de bande plate (E_{fb}), ainsi que le type de semi-conducteur (n ou p), nous avons utilisé la relation de Mott-Schottky. Cette méthode repose sur la formation d'une barrière de Schottky à l'interface entre le matériau semi-conducteur et un électrolyte [9,10]. La figure III.6 illustre les variations ($1/C^2$) en fonction du potentiel appliqué pour des nanofils de ZnO synthétisés avec des temps de déposition compris entre 30 et 70 minutes. Ces mesures ont été effectuées dans un électrolyte constitué de 1 M KNO_3 , avec une fréquence fixée à 0.2 KHz et une amplitude fixée à 10 mV.

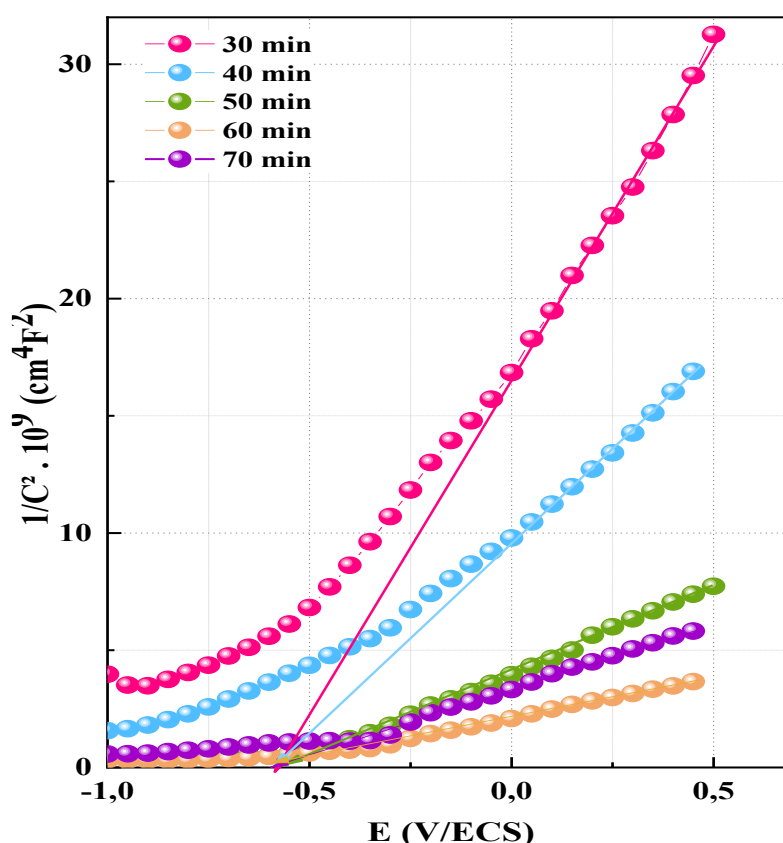


Figure III-7 : Courbe de Mott-Schottky de ZnO obtenues à différents temps de déposition sur l'ITO dans un électrolyte support de 1M de KNO_3 pour une fréquence de 0.2 KHz.

La figure montre que tous les échantillons présentent une allure similaire, avec une pente négative dans la partie linéaire des courbes dans la zone de déplétion. Cela confirme que toutes les couches minces ont une conductivité de type n, leur comportement dépendant du temps de déposition. Cette conductivité est attribuée à des défauts natifs, tels que le zinc interstitiel (Zn_i) et/ou les lacunes d'oxygène (V_o) [11,12]. L'extrapolation de la partie linéaire des courbes de Mott-Schottky permet de déterminer E_{fb} qui est estimé à -0,563 V/ECS pour tous les échantillons. Cette valeur cathodique est cohérente avec celles rapportées dans la littérature [13]. Un potentiel de E_{fb} négatif entraîne une plus grande courbure des bandes, ce qui favorise un photocourant plus intense ainsi qu'un déclenchement à un potentiel plus faible [14].

La densité des porteurs de charge donneurs (N_D) a été calculée à partir de la pente des parties linéaires des courbes de Mott-Schottky. Les valeurs expérimentales obtenues, en fonction du temps de déposition, sont regroupées dans le tableau III.2. Ces valeurs indiquent une concentration en porteurs de charge (N_D) supérieure à 10^{21} cm^{-3} , et ceci est en accord avec la littérature [14]. La densité de porteurs de charge (N_D) augmente de $0.312 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ à $9,22 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ lorsque le temps de déposition passe de 30 à 60 minutes. Cette augmentation est attribuée à la génération de défauts, qui améliorent les propriétés électriques de l'oxyde de Zinc en favorisant la formation de trous dans la bande de valence [15]. Au-delà de 60 minutes, une diminution de la concentration des porteurs de charge (N_D) est observée, atteignant $2.99 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ pour un temps de déposition de 70 minutes. Cela suggère que le temps de déposition optimal pour la croissance des nanofils de ZnO est de 60 minutes.

Tableau III.2 : Valeurs expérimentales de N_D des nanofils de ZnO.

Le temps (min)	30	40	50	60	70
$N_D \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	0.312×10^{21}	0.807×10^{21}	2.44×10^{21}	9.22×10^{21}	2.99×10^{21}

III.3.2 Mesures par impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été utilisée pour caractériser les dépôts des nanofils de ZnO, offrant des informations complémentaires sur les paramètres électriques déjà réalisées. L'étude a été menée à l'aide d'un dispositif électrochimique à trois électrodes, dans une solution aqueuse contenant 1 M de KNO_3 , avec des mesures effectuées à

une fréquence de 0,2 kHz. La figure III.8 présente les diagrammes de Nyquist obtenus pour l'interface dépôt/électrolyte, en fonction de différents temps de dépôt allant de 30 à 70 minutes.

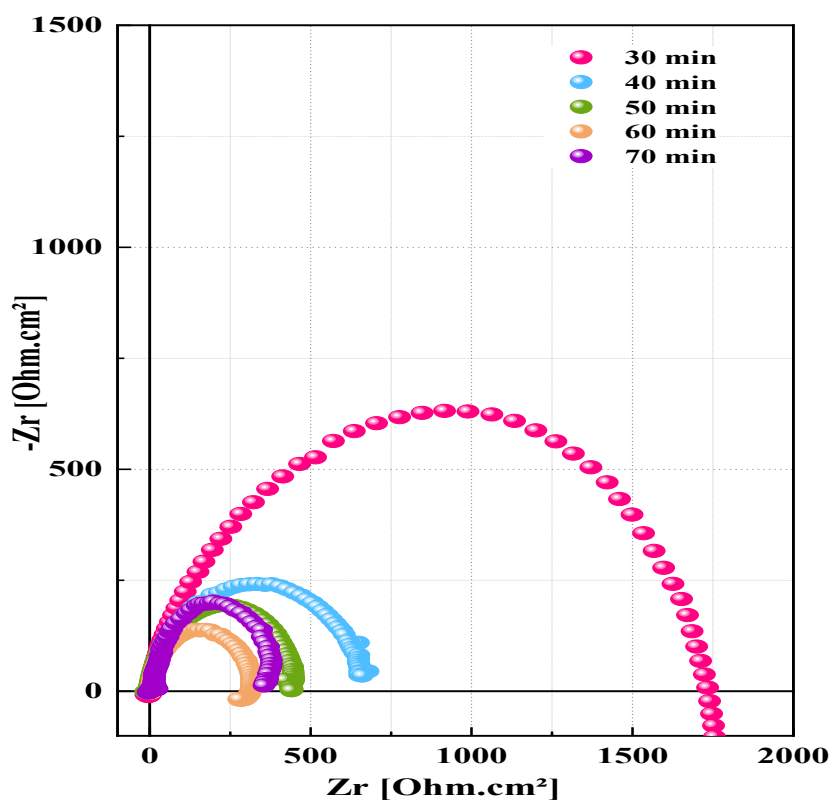


Figure III-8 : Diagrammes d'impédance des nanofils de ZnO obtenus à différents temps déposés sur l'ITO dans un électrolyte support de 1M de KNO₃ pour une fréquence de 0.2 KHz.

La figure étudiée présente un graphe caractérisé par une seule boucle capacitive sous forme d'un demi-cercle, située dans la région de haute fréquence (HF). Ce type de diagramme est typique d'un phénomène de transfert de charge à l'interface dépôt/électrolyte. Le transfert de charge observé est de nature purement électronique, et sa localisation dans la région des hautes fréquences indique qu'il s'agit d'un processus rapide. Il est bien connu que la résistance au transfert de charge, notée (R_{ct}), est directement proportionnelle au diamètre du demi-cercle observé dans ce type de diagramme d'impédance [16].

Ainsi, plus le diamètre du demi-cercle est petit, plus la résistance de transfert de charge (R_{ct}) est faible, traduisant une meilleure capacité de transfert de charge (R_{ct}) à travers l'interface. En analysant la figure III.8, il est évident que le diamètre du demi-cercle diminue lorsque le temps de déposition augmente de 30 à 70 min. Ce comportement est particulièrement marqué pour une couche des nanofils de ZnO déposée pendant 60 min, où le diamètre du demi-

cercle est le plus petit. Cela correspond à une faible résistance de transfert de charge (R_{ct}), qui reflète une conductivité élevée du matériau déposé [17, 18].

Cette observation conduit à une conclusion importante : l'augmentation du temps de déposition contribue à améliorer le transfert de charge à l'interface ZnO/électrolyte. En d'autres termes, les électrons peuvent être transférés plus facilement de la surface des nanofils de ZnO vers l'électrolyte (1 M de KNO_3) lorsque le temps de déposition est optimisé. Cette amélioration de la conductivité électronique pour une durée de déposition de 60 minutes est confirmée par les résultats de Mott-Schottky, qui montrent une concentration en porteurs de charge élevée, estimée à $9.22 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$. Ainsi, le temps de déposition joue un rôle clé dans l'amélioration des propriétés électriques des nanofils de ZnO, en influençant directement la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et par conséquent, la conductivité du matériau.

III.3.3 Mesures de photo-courant

Les nanofils de ZnO, connus pour leurs propriétés semi-conductrices, présentent un grand intérêt pour des applications dans les cellules photovoltaïques. Afin de mieux comprendre leur potentiel, il est crucial d'étudier leur comportement électrochimique sous illumination. Ainsi, dans cette section, nous présentons les résultats des tests de détection de photo-courant des nanofils de ZnO, réalisés en conditions d'illumination et d'obscurité. Les mesures de photo-courant ont été effectuées dans le but de déterminer le type de conduction des nanofils de ZnO.

La figure III.9 illustre les réponses en photo courant des nanofils de ZnO, obtenues à différents temps de déposition (de 30 minutes à 70 minutes), dans un électrolyte support composé de 1M de KNO_3 et sous un potentiel appliqué de 1 V/ECS. Les tests ont été réalisés dans deux conditions : en obscurité et sous illumination, en utilisant une lampe UV émettant à une longueur d'onde de 365 nm.

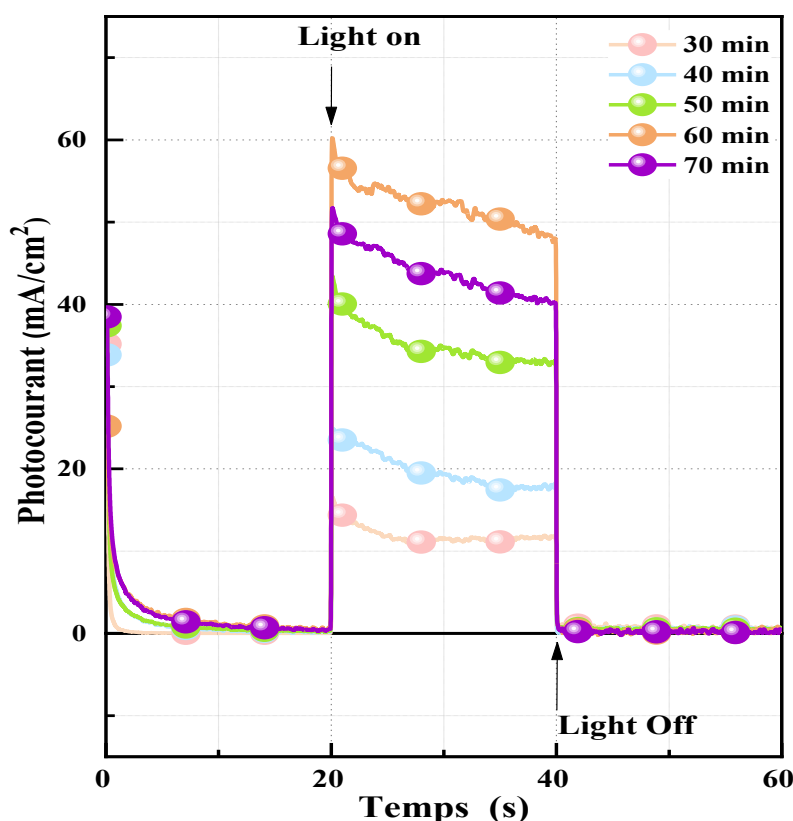


Figure III-9 : Comportement photoélectrochimique du nanofils de ZnO obtenue à différents temps de déposition sur l'ITO.

Nous constatons sur cette figure qu'en l'absence d'illumination (dans l'obscurité), la réponse en photocourant diminue jusqu'à zéro. Cependant, sous illumination, le photocourant est rapidement généré et augmente de manière significative dans tous les échantillons étudiés. Ce comportement est attendu, car lorsqu'un semi-conducteur est exposé à une source lumineuse dont les photons possèdent une énergie supérieure à son gap énergétique, des paires électron-trou se forment dans la région où le rayonnement est absorbé. Cette région superficielle du matériau quitte alors l'état d'équilibre thermodynamique par rapport à la matrice interne de l'oxyde.

L'intensité lumineuse joue un rôle clé en augmentant la vitesse de création des paires électron-trou, tandis que leur diffusion vers l'intérieur de la matrice, ainsi que leur recombinaison, déterminent un état stationnaire.

De plus, la réponse en photocourant montre un courant anodique, ce qui indique une conduction de type n. Dans ce cas, la région de déplétion est chargée positivement, entraînant le déplacement des électrons vers la couche de ZnO, tandis que les trous migrent vers l'électrolyte. Ce résultat est en accord avec les analyses réalisées à partir des courbes de Mott-

Schottky (M-S) mentionnées dans laboratoire de chimie ingénieur moléculaire et nanostructure [19].

Par ailleurs, nous observons une augmentation de l'activité photoélectrochimique avec le temps de déposition. Cette activité atteint un maximum de $60,20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour la couche composée des nanofils de ZnO déposée pendant 60 minutes. Cette amélioration est attribuée à plusieurs facteurs, notamment :

- Une augmentation du nombre de porteurs de charge générés,
- Une réduction des défauts structuraux dans le matériau,
- Une amélioration de la microstructure globale, notamment par une augmentation de la taille des cristallites.

III.3.4 Caractérisation structurale

La technique de diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour étudier les propriétés structurales des nanofils de ZnO. La figure III.10 présente les spectres DRX des nanofils de ZnO obtenus pour différents temps de déposition, variant de 30 à 70 minutes.

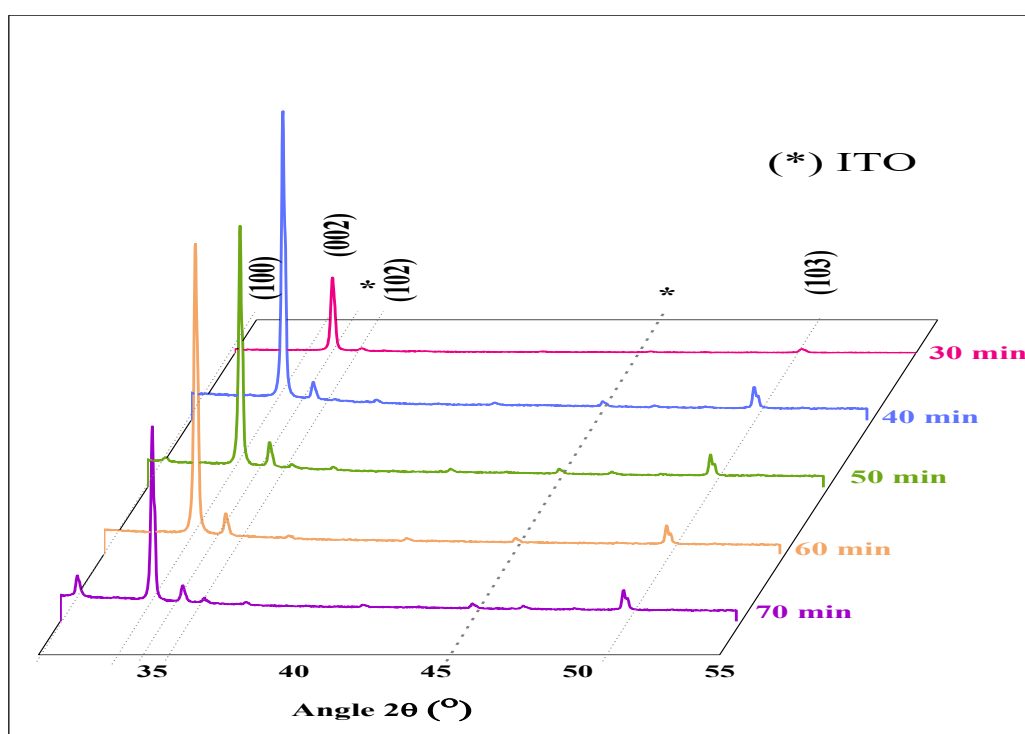


Figure III-10 : Diffractogrammes de ZnO électrodéposés sur l'ITO à différents temps de déposition.

Les pics de diffraction obtenus dans cette figure sont intégralement indexés en se basant sur les phases du ZnO (JCPDS no. 36-1451), à structure hexagonale wurtzite. Les pics correspondant au (ITO) sont marqués par des étoiles (*) [20]. Cela confirme que tous les échantillons de nanofils de ZnO étudiés ne présentent aucune autre phase que celles du ZnO. Il est important de noter que le pic (002) est significativement intense que les autres pics ((100), (102) et (103)) dans nos diagrammes de diffraction des rayons X (DRX). Cela indique que les nanofils de ZnO sont fortement orientés selon l'axe C. La vitesse de croissance dans la direction perpendiculaire à la face (002) est donc plus élevée que celle correspondant aux autres directions de croissance [21]. De plus, on observe une augmentation de l'intensité du pic (002) lorsque le temps de déposition passe de 30 à 60 minutes. Cette observation suggère que la cristallinité des nanofils de ZnO s'améliore avec l'allongement du temps de déposition.

L'analyse DRX a également permis d'estimer plusieurs paramètres structuraux importants, notamment les constantes du réseau cristallin a et c et la distance inter réticulaire (d_{hkl}) par la relation Suivante [12] :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{III. 8})$$

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{III. 9})$$

$$c = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} a \quad (\text{III. 10})$$

Également La taille des cristallites et le volume de la maille (V) a été Calculé par la relation suivante :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III. 11})$$

$$V = \sqrt{3}/2 \times a^2 \times c \quad (\text{III. 12})$$

Ces paramètres ont été déterminés à partir de la position du pic (002) correspondant à la structure hexagonale des nanofils de ZnO obtenus. Les valeurs de ces paramètres sont présentées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Paramètres structuraux des nanofils de ZnO à différents temps de déposition.

Temps (min)	β (°)	a (Å°)	C (Å°)	d (Å°)	V (Å° ³)	D (nm)	δ (line/nm- ²) x10 ⁻⁴	E (10 ⁻⁴)
30	0.1760	3.1890	5.1728	2.5864	45.558	45.201	4.894	7.577
40	0.1606	3.2075	5.2035	2.6017	46.361	51.795	3.727	6.689
50	0.1569	3.2085	5.2051	2.6025	46.404	53.014	3.558	6.536
60	0.1567	3.2087	5.2053	2.6027	46.416	53.048	3.553	6.531
70	0.1649	3.2074	5.2032	2.6016	46.356	50.443	3.930	6.856

D'après les résultats présentés dans le tableau ci-dessus, nous constatons que les valeurs des paramètres de maille cristalline a et c obtenues à partir des diffractogrammes diffèrent de celles du ZnO massif ($a=0.324$ nm et $c=0.520$ nm [22]). Cet écart peut être attribué à plusieurs facteurs :

- Le désaccord paramétrique : une différence entre les paramètres de maille a et c du substrat et ceux du dépôt de ZnO, provoquant des contraintes au niveau de l'interface.
- Les défauts cristallins supplémentaires : tels que les lacunes, les dislocations (δ) ou les interstitiels dans la structure cristalline du dépôt [23].
- Les contraintes résiduelles (ϵ) : engendrées par les conditions spécifiques de la méthode d'élaboration utilisée, comme l'électrodéposition [24].

En outre, une diminution progressive de la largeur à mi-hauteur (β) des pics de diffraction est observée avec l'augmentation du temps de dépôt. Cela met en évidence des modifications microstructurales importantes dans les nanofils de ZnO. Ces changements traduisent une amélioration de l'organisation cristalline, ainsi qu'une réduction des défauts structuraux. Les tailles moyennes des cristallites (D) ont été calculées à partir des largeurs à mi-hauteur (β) en utilisant la relation de Scherrer [25].

Dans la Figure III.11, nous avons rapporté la variation de la taille moyenne des cristallites et de la largeur à mi-hauteur (β) (FWHM, Full Width at Half Maximum) en fonction du temps

de déposition. L'augmentation de la taille moyenne des cristallites (D) et la diminution de la FWHM (β) au fur et à mesure que le temps de déposition augmente traduisent une amélioration progressive de la cristallinité du matériau. Un temps de déposition plus long favorise une croissance prolongée des cristallites, ce qui conduit à une organisation plus régulière du réseau cristallin et à une réduction des défauts structuraux, tels que les dislocations (δ) et les lacunes. Cette diminution de la FWHM (β) reflète également une réduction des contraintes internes (ε) dans le réseau, résultat d'une meilleure relaxation structurelle et d'une diffusion accrue des atomes vers des sites énergétiquement favorables.

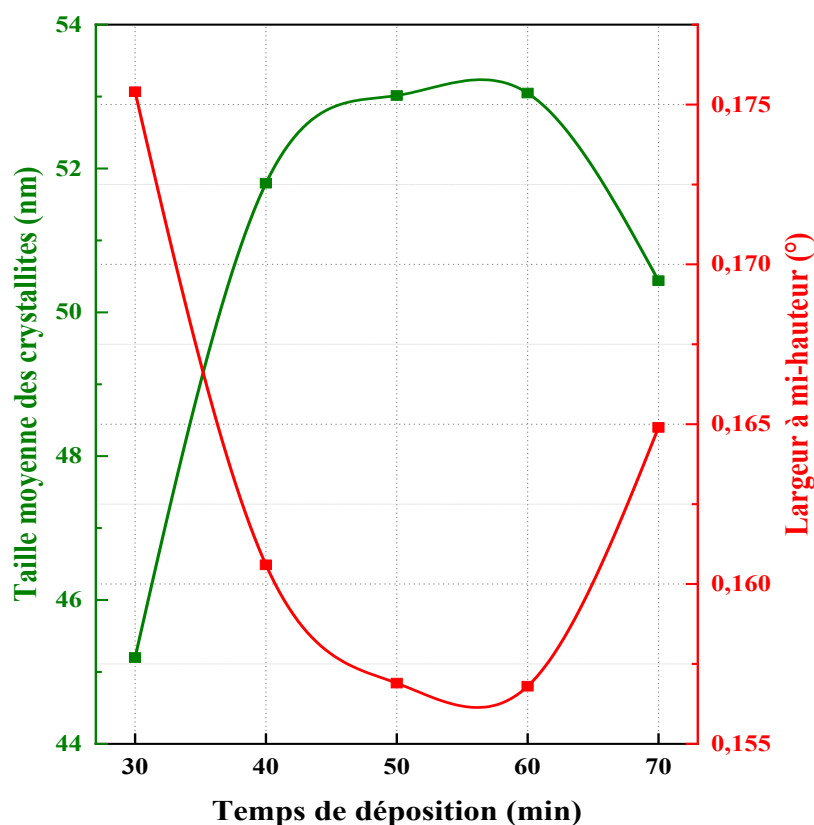


Figure III-11 : Variation de la taille moyenne des cristallites (D) et de la largeur à mi-hauteur (β).

III.3.5 Caractérisation optique

Comme mentionné dans le premier chapitre, l'oxyde de zinc (ZnO) possède des propriétés optiques remarquables qui le rendent particulièrement adapté à diverses applications technologiques. Parmi ces propriétés, les plus significatives sont la transmission optique et le gap énergétique E_g (ou gap optique).

Dans le cadre de cette étude, les propriétés optiques des nanofils de ZnO ont été analysées en utilisant un substrat en ITO, réputé pour sa transparence dans le domaine optique. Les mesures ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, couvrant une plage spectrale de 250 à 1100 nm. Les spectres de transmittance obtenus pour des nanofils de ZnO élaborés à différents temps de déposition sont présentés dans la figure III.12.

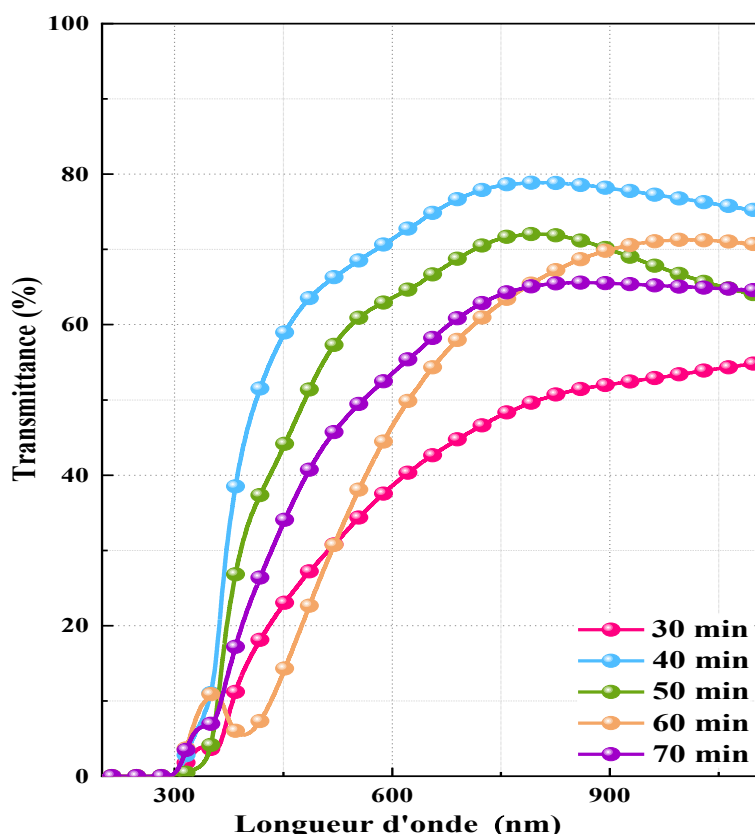


Figure III-12 : Spectre de transmission optique des nanofils de ZnO obtenus à différents temps de déposition.

Cette étude met en évidence l'effet du temps de déposition sur la transmission optique des nanofils de ZnO. Une augmentation du temps de déposition entraîne une variation notable des spectres, traduisant une modification de l'épaisseur des nanofils, ce qui influence directement leurs propriétés optiques. Ces résultats sont essentiels pour ajuster les conditions de déposition et optimiser les performances des nanostructures de ZnO dans des applications spécifiques. La transmission optique dans le domaine spectral UV-visible est un indicateur clé de la qualité des couches déposées, en particulier pour les applications nécessitant des matériaux conducteurs transparents. Une transmission élevée est essentielle dans le visible (400 nm - 800 nm) et le proche infrarouge pour maximiser l'efficacité optique, notamment dans les dispositifs photovoltaïques et les fenêtres optiques.

L'analyse des spectres révèle que leur forme générale demeure inchangée, quel que soit le temps de déposition appliqué. Toutefois, la transmission dans le visible reste élevée, et augmente progressivement avec la durée de déposition. Cette évolution peut être attribuée à une croissance plus homogène des nanofils de ZnO, qui améliore la transparence globale. Ce comportement confirme que ces couches sont de bons candidats comme OCT, particulièrement adaptées aux fenêtres des cellules solaires, où une transparence élevée est essentielle pour permettre un passage efficace de la lumière tout en assurant une conductivité électrique. Enfin, une chute abrupte de la transmission dans le proche ultraviolet, observée autour de 360 nm, correspond au seuil d'absorption du ZnO. Ce seuil reflète l'énergie de bande interdite du matériau, qui absorbe efficacement dans l'UV tout en restant transparent dans le visible. Cette propriété, combinée à une transparence élevée, confirme le potentiel des nanofils de ZnO comme matériau performant pour des applications optoélectroniques. Afin d'estimer l'énergie de gap optique (E_g) des nanofils de ZnO, nous avons utilisé la formule de Tauc [26]. En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$, puis en extrapolant la courbe $(\alpha h\nu)^2 = 0$, nous déduisons la valeur de (E_g) comme la montre sur la figure III.13.

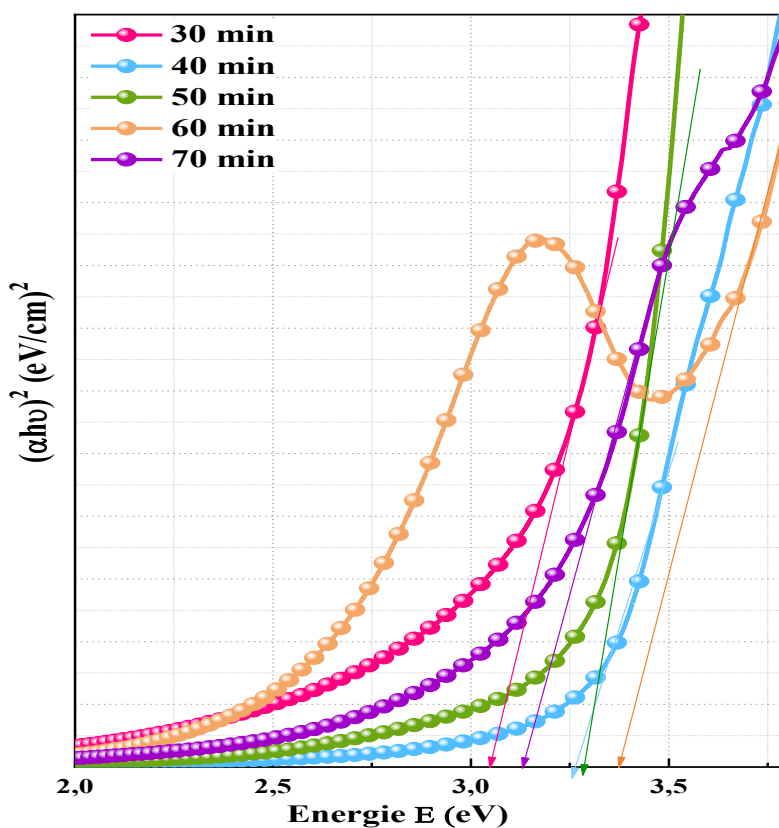


Figure III-13 : Mesure du gap optique par les tracés de Tauc des nanofils de ZnO obtenus à différents temps de déposition.

Sur cette figure, nous observons une variation notable de l'énergie du gap optique (E_g). Celle-ci augmente de 3,12 eV à 3,43 eV lorsque le temps de déposition passe de 30 à 60 minutes. Cependant, au-delà de cette durée, pour un temps de déposition de 70 minutes, l'énergie de gap (E_g) diminue à 3,14 eV. Cette augmentation de l'énergie de gap (E_g) en fonction du temps de déposition peut être attribuée à l'effet Burstein-Moss [27, 28], un phénomène largement documenté dans la littérature. En effet, plusieurs auteurs [29, 30] ont rapporté un décalage vers le bleu pour les nanofils de ZnO, témoignant de l'influence de cet effet.

Le décalage de Moss-Burstein est principalement causé par une augmentation de la concentration des porteurs de charge (N_D) dans la structure semi-conductrice. Par ailleurs, plusieurs facteurs contribuent à ce phénomène, notamment : l'épaisseur du dépôt, la taille moyenne des cristallites (D), les paramètres structuraux et les déformations du réseau, la concentration en porteurs de charge, ainsi que la présence de défauts structuraux et électroniques [31].

Enfin, la diminution de l'énergie de gap (E_g) observée pour un temps de déposition de 70 minutes pourrait être expliquée par une augmentation des défauts structuraux ou une relaxation des contraintes dans le réseau cristallin, réduisant ainsi l'effet Burstein-Moss. Ces observations soulignent l'importance de contrôler précisément les paramètres de déposition pour optimiser les propriétés optoélectroniques des nanostructures de ZnO.

L'indice de réfraction (n) est une propriété optique essentielle des matériaux semi-conducteurs, qui dépend de la densité atomique et des masses atomiques de leurs éléments constitutifs. Cette propriété fournit des informations sur la transparence d'un matériau face au rayonnement spectral incident. Plusieurs relations empiriques et semi-empiriques ont été développées pour lier l'indice de réfraction à l'énergie de la bande interdite. Selon le modèle proposé par Hervé et Vandamme, une relation mathématique peut être établie entre l'indice de réfraction n et l'énergie de la bande interdite optique, où $\alpha_0 = 13,6$ eV et $\beta_0 = 3,4$ eV [32].

$$n^2 = 1 + \left(\frac{\alpha_0}{\beta_0 + E_g} \right)^2 \quad (\text{III. 13})$$

Tableau III.4 : Les valeurs de l'énergie de gap (E_g) et l'indice de réfraction (n) des nanofils ZnO.

Le temps (min)	Energie de gap (eV)	Indice de réfraction
30	3.12	2.29
40	3.26	2.26
50	3.29	2.24
60	3.43	2.22
70	3.14	2.28

La diminution de l'indice de réfraction (n) observée au cours du processus est étroitement liée à l'augmentation progressive de l'énergie de gap (E_g) en fonction du temps de déposition. Ce phénomène peut être attribué à une densification accrue de la couche déposée, qui influence directement ses propriétés optiques.

En effet, une densité plus élevée entraîne une absorption lumineuse plus importante, ce qui modifie les interactions entre la lumière et le matériau. Par conséquent, cette augmentation de l'absorption contribue à une réduction de l'indice de réfraction. Ce comportement souligne l'importance des paramètres de déposition dans le contrôle des propriétés optiques des couches minces et peut jouer un rôle crucial dans l'optimisation des matériaux pour des applications spécifiques, notamment dans les domaines du photovoltaïque et du photonique.

III.3.6 Caractérisations morphologiques

III.3.6.1 Topographie par microscopie AFM

Le changement de croissance préférentielle dans les nanofils de ZnO représente une modification de leur texturation, influençant directement la géométrie des grains qui les composent. Ainsi, l'étude de la morphologie de la surface de nos échantillons devient essentielle. L'analyse par microscopie à force atomique (AFM) s'avère particulièrement adaptée pour examiner la rugosité de la surface, l'homogénéité ainsi que la forme des grains des nanofils de ZnO.

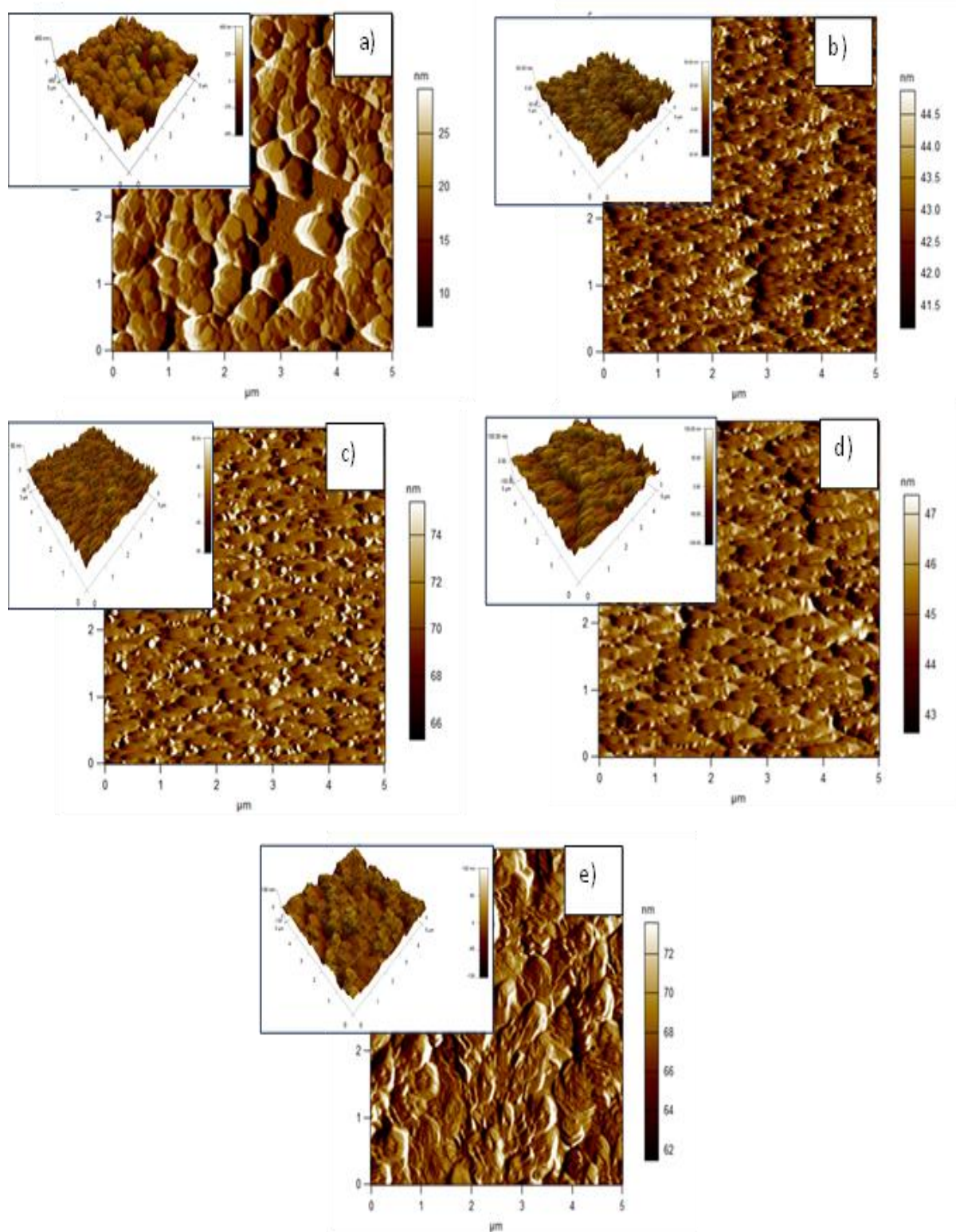


Figure III-14 : Images topographiques AFM 2D et 3D de ZnO déposées à différents temps de dépôt : **a)** 30 min, **b)** 40 min, **c)** 50 min, **d)** 60 min et **e)** 70 min.

La figure III.14 présente des images AFM en 2D et 3D de ZnO déposés sur un substrat d'ITO, à différents temps de déposition allant de 30 à 70 minutes. Une observation attentive révèle que la forme et la taille des grains des nanofils sont fortement influencées par le temps de déposition. À mesure que le temps de dépôt augmente, la topographie des nanofils de ZnO devient de plus en plus homogène et compacte, exhibant une morphologie granulaire. Les grains se répartissent uniformément sur l'ensemble de la surface du substrat pour les échantillons déposés entre 30 et 60 minutes. Ce phénomène indique que la croissance des nanofils de ZnO est relativement bien contrôlée dans cette plage de temps, avec une formation stable des structures.

Cependant, lorsque le temps de déposition dépasse 60 minutes (par exemple, à 70 minutes), une dégradation de la morphologie est observée. Celle-ci se caractérise par une diminution de la taille des grains et une déformation des nanofils de ZnO. Cela pourrait suggérer qu'à des temps de déposition plus longs, la nucléation et la croissance des nanofils de ZnO sont perturbées, probablement en raison de la sursaturation du milieu ou de la formation d'autres structures indésirables.

En complément de cette analyse morphologique, la figure III.15 illustre l'évolution de la rugosité moyenne (RMS) des surfaces des nanofils de ZnO en fonction du temps de déposition. L'analyse approfondie des données met en évidence une variation notable de la rugosité de surface des nanofils de ZnO en fonction du temps de déposition. Cette rugosité moyenne (RMS) peut soit augmenter, soit diminuer, selon la densité, la taille et la distribution des grains au cours de la croissance. Cela démontre que le temps de déposition joue un rôle crucial dans le contrôle de la morphologie des dépôts. Une optimisation adéquate de ce paramètre est donc indispensable pour produire des nanostructures dotées d'une surface suffisamment homogène et lisse, adaptées à des applications optiques ou électroniques spécifiques.

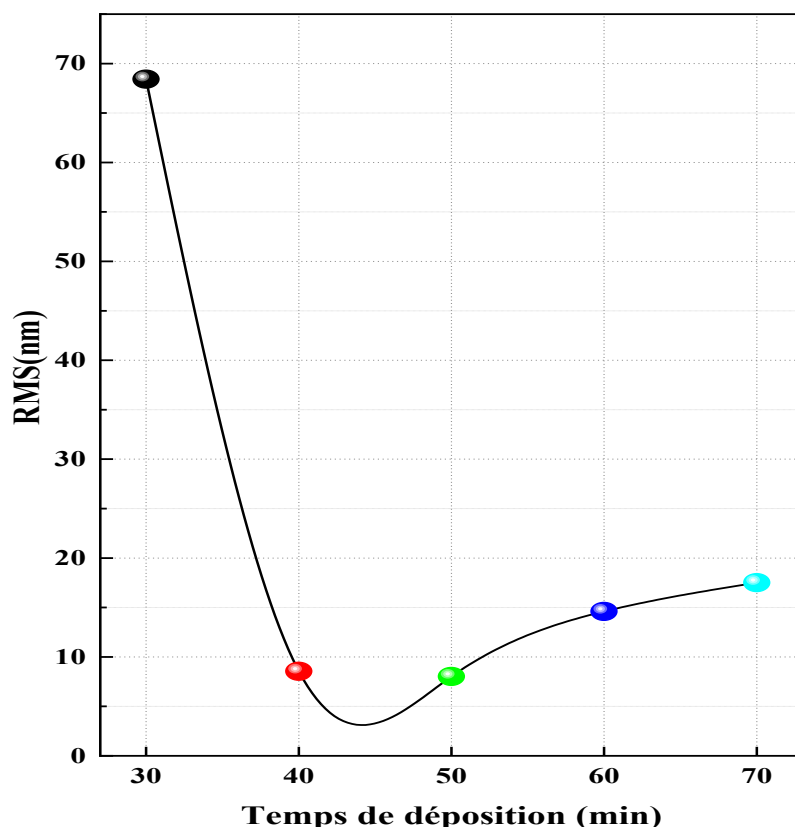


Figure III-15 : Evolution de la rugosité moyenne (RMS) des nanofils de ZnO en fonction de temps de déposition.

Les résultats représentés dans la figure III.15 révèlent une corrélation directe entre la rugosité de surface (RMS) et la transmittance mesurée dans la région UV-Visible. La topographie de surface des nanofils de ZnO a un effet déterminant sur leur capacité à transmettre la lumière. En effet, une surface plus lisse limite la diffusion et la réflexion parasites de la lumière incidente, ce qui se traduit par une augmentation de la transmittance globale du matériau. Ainsi, les nanofils dotés d'une faible rugosité sont mieux adaptés aux dispositifs optoélectroniques, tels que les cellules solaires, les photodétecteurs ou les capteurs transparents.

Cette tendance est confirmée par nos résultats expérimentaux : une diminution significative de la rugosité moyenne, passant de 68,43 nm à 17,51 nm, s'accompagne d'une hausse notable de la transmittance, de 50,42 % à 65,24 %. Cette amélioration suggère que la réduction de la rugosité limite efficacement les pertes optiques causées par la diffusion de la lumière sur des irrégularités de surface [33]. Par conséquent, la modulation du temps de déposition permet non seulement d'ajuster la texture de la surface mais aussi d'optimiser les performances optiques des nanofils de ZnO.

Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que des dépositions plus longues favorisent une croissance plus ordonnée des cristallites, menant à une coalescence progressive des grains. Cela se traduit par une surface plus uniforme, avec moins de discontinuités et de défauts. Ainsi, en contrôlant précisément le temps de dépôt, il est possible d'améliorer simultanément la qualité structurale et optique des nanofils, ce qui est essentiel pour leur intégration dans des dispositifs performants et à haut rendement.

III.3.6.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse morphologique des nanofils de ZnO a été effectuée pour évaluer l'influence du temps de déposition sur leur structure. Les résultats obtenus révèlent des morphologies nettement définies, comme illustré par la figure III.16.

L'analyse des images révèle que la taille et la forme des grains de ZnO sont fortement influencées par le temps de déposition. Les nanofils de ZnO présentent des surfaces continues et exemptes de défauts, ce qui empêche tout contact direct entre le substrat et les contacts électriques. Ces observations indiquent que des structures de ZnO uniformes, denses et bien orientées ont été déposées sur le substrat. La croissance des tiges de ZnO aux sites de nucléation se poursuit avec l'augmentation du temps de déposition, comme en témoigne la morphologie des nanostructures. Au fur et à mesure de l'augmentation du temps de déposition, de 0 à 70 minutes, on observe une transition notable vers des grains plus grands et plus compacts recouvrant uniformément le substrat. Ce phénomène peut être expliqué par la diffusion des atomes au sein des plus petits grains, qui fusionnent pour former des grains de plus grande taille [34]. Ce mécanisme, connu sous le nom de coalescence intergranulaire, entraîne une réduction des limites entre les grains et une surface globalement plus lisse du film mince.

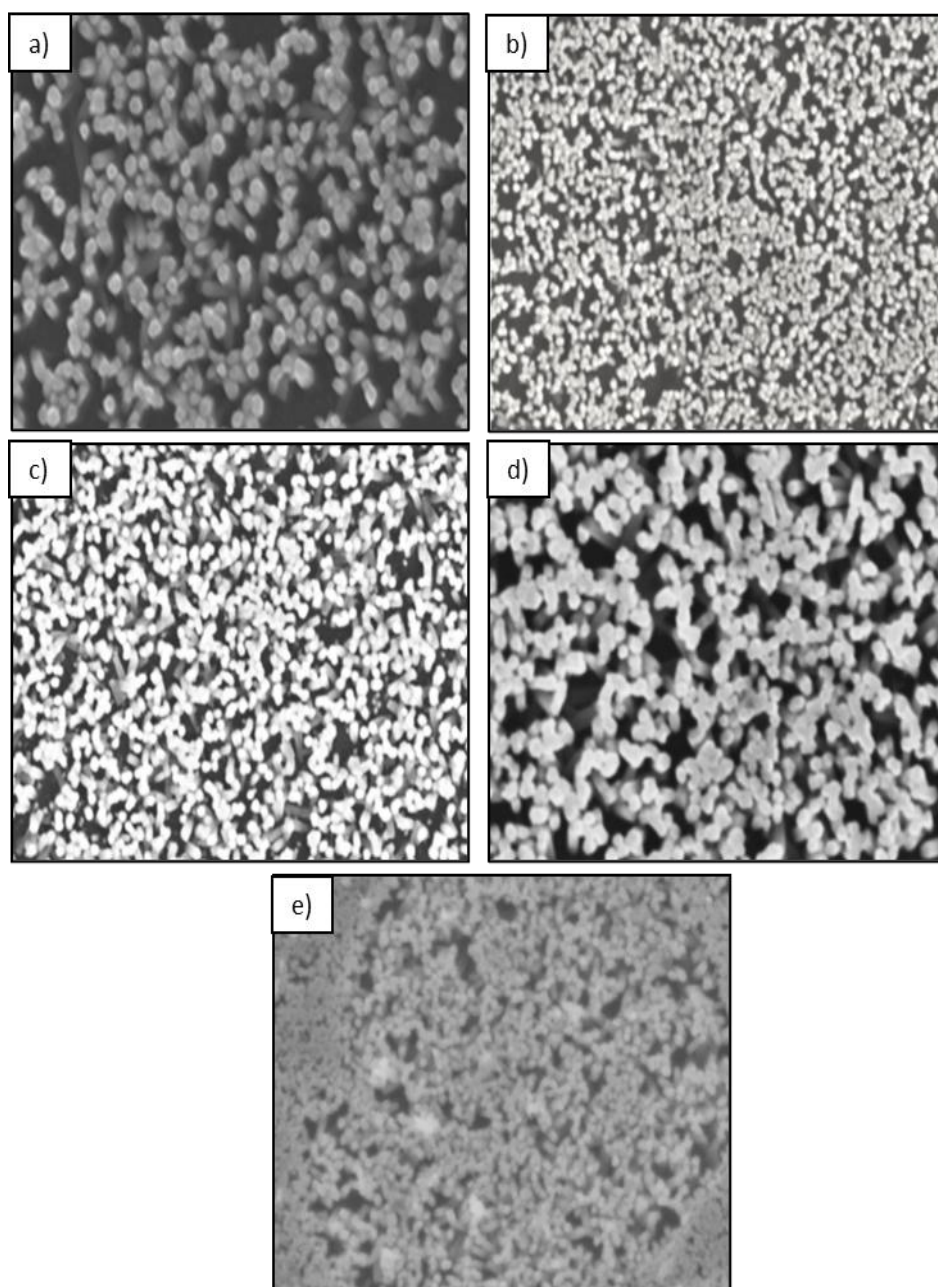


Figure III-16 : Micrographies MEB des nanofils de ZnO élaborés à différents temps : **a)** 30 min, **b)** 40 min, **c)** 50 min, **d)** 60 min et **e)** 70 min.

L'augmentation de la taille des grains traduit une meilleure organisation cristalline et reflète une amélioration progressive de la qualité du cristal avec la durée de croissance. Parmi les échantillons étudiés, celui déposé pendant 60 minutes se distingue par la formation de grains hexagonaux bien agrégés et une structure plus compacte. Cette configuration résulte de l'expansion des nanofils alignés induite par les processus de nucléation et de croissance cristalline. Ce phénomène peut être attribué à la maturation d'Ostwald [35], un processus

thermodynamique qui favorise la croissance des cristaux de plus grande taille au détriment des plus petits, par diffusion et redistribution des matériaux.

Parallèlement, la cinétique de croissance des différents plans cristallins joue un rôle déterminant. Les plans à énergie de surface plus élevée, comme le plan (002), présentent des taux de croissance plus rapides, ce qui favorise leur prédominance dans la morphologie finale. Les plans à croissance plus lente finissent par dominer la structure cristalline, conduisant à la formation de nanofils unidimensionnels (1D) [36]. Ce processus se traduit également par une variation de la largeur des nanofils le long de leur longueur.

Enfin, une période de réaction prolongée favorise la consommation des espèces de zinc présentes en solution, ce qui intensifie la densité des structures déposées. Cependant, il est important de noter que la durée optimale pour obtenir une morphologie cristalline optimale est de 60 minutes, comme l'indiquent la compacité des grains, leur alignement et la qualité structurale observée. Cette durée permet de maximiser l'équilibre entre la croissance cristalline et la consommation des espèces dans le bain électrolytique, garantissant ainsi des propriétés structurales et morphologiques supérieures.

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la formation électrochimique du ZnO sur un substrat d'ITO et analysé l'effet du temps de déposition sur la cinétique de l'électrodéposition. Les résultats obtenus permettent de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Une augmentation de la concentration des porteurs de charge (N_D) a été observée, contribuant à l'amélioration des propriétés électriques.
- ✓ Une activité photo-électrochimique notable a été mesurée, avec une intensité de photocourant atteignant $60,20 \mu A/cm^2$.
- ✓ La diminution de la résistance au transfert de charge (R_{ct}) est liée à l'augmentation de la conductivité du matériau.
- ✓ Une augmentation de la taille moyenne des cristallites (D) a été constatée, ce qui a conduit à une amélioration de la qualité cristalline.
- ✓ La transmittance et l'énergie de gap (E_g) ont augmenté, accompagnées d'une diminution significative de l'indice de réfraction (n).
- ✓ Les analyses AFM ont révélé que la variation du temps de déposition influence la topographie et la rugosité (RMS) des dépôts de ZnO.

- ✓ L'analyse morphologique montre que le temps de déposition joue un rôle clé dans l'évolution de la structure des nanofils de ZnO, influençant la taille des grains, leur compacité et leur orientation. Une durée de 60 minutes semble optimale, permettant d'obtenir des nanostructures denses, uniformes et bien cristallisées, caractéristiques d'une croissance contrôlée et efficace.

Références bibliographiques :

- [1] S. Otani, J. Katayama, H. Umemoto, and M. Matsuoka, *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (2006) C551.
- [2] M. Izaki and T. Omi, *Applied Physics Letters* 68 (1996) 2439.
- [3] T. Pauporté and D. Lincot, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 517, 54 (2001).
- [4] J. Lee, S. C. Nam, and Y. Tak, *Korean J. Chem. Eng.* 22 (2005) 161.
- [5] T. Pauporté and I. Jirka, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 7558.
- [6] T. Pauporté, E. Jouanno, F. Pellé, B. Viana, and P. Aschehoug, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 10422.
- [7] E. B. Chubenko, A. A. Klyshko, V. P. Bondarenko, and M. Balucani, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 4031.
- [8] R. K. Pandey, S. N. Sahu, and S. Chandra, *Handbook of Semiconductor Electrodeposition* (CRC Press, 2017).
- [9] J. Rousset, E. Saucedo, and D. Lincot, *Chem. Mater.* 21 (2009) 534.
- [10] I. Mora-Seró, F. Fabregat-Santiago, B. Denier, J. Bisquert, R. Tena-Zaera, J. Elias, and C. Lévy-Clément, *Applied Physics Letters* 89 (2006).
- [11] K.-K. Kim, H.-S. Kim, D.-K. Hwang, J.-H. Lim, and S.-J. Park, *Applied Physics Letters* 83(2003)63.
- [12] B. K. Sharma and N. Khare, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 465402.
- [13] O. Baka, A. Azizi, S. Velumani, G. Schmerber, and A. Dinia, *J Mater Sci: Mater Electron* 25 (2014) 1761.
- [14] C. Yilmaz and U. Unal, *Applied Surface Science* 368 (2016) 456
- [15] W. Wang, D. Wu, Q. Zhang, L. Wang, and M. Tao, *Journal of Applied Physics* 107(2010).
- [16] K. P. Musselman, A. Marin, A. Wisnet, C. Scheu, J. L. MacManus-Driscoll, and L. Schmidt-Mende, *Adv Funct Materials* 21 (2011) 573.
- [17] N. Sobti, A. Bensouici, F. Coloma, C. Untiedt, and S. Achour, *J Nanopart Res* 16 (2014) 2577.
- [18] S. Thiagarajan, T. H. Tsai, and S.-M. Chen, *International Journal of Electrochemical Science* 6 (2011) 2235.
- [19] A. M. Holi, Z. Zainal, Z. A. Talib, H.-N. Lim, C.-C. Yap, S.-K. Chang, and A. K. Ayal, *Optik* 127(2016) 11111.

- [20] T. T. Ngo, S. Chavhan, I. Kosta, O. Miguel, H.-J. Grande, and R. Tena-Zaera, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 2836.
- [21] A. Mezy, J. C. Tedenac, D. Ravot, S. Suwanboon, C. Gerardin, B. Pichon, D. Tichit, T. Bretnon, and P. Lefebvre, in *Matériaux 2006* (2006).
- [22] P. Muthukumar, T. M. Selvakumari, C. Rangasami, and S. Ganesan, *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)* 8 (2013).
- [23] L.-Y. Chen, W.-H. Chen, J.-J. Wang, F. C.-N. Hong, and Y.-K. Su, *Applied Physics Letters* 85(2004) 5628.
- [24] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* 58 (1998)14102.
- [25] M. Dhanam, R. R. Prabhu, and P. K. Manoj, *Materials Chemistry and Physics* 107 (2008)289.
- [26] K. Bedoud, R. Graine, and H. Merabet, *International Journal of Scientific Research & Engineering Technology (IJSET)*, 7(1) (2019) 20-23.
- [27] E. Hammarberg, A. Prodi-Schwab, and C. Feldmann, *Journal of Colloid and Interface Science* 334 (2009)29.
- [28] C. G. Jin, T. Yu, Z. F. Wu, F. Wang, M. Z. Wu, Y. Y. Wang, Y. M. Yu, L. J. Zhuge, and X. M. Wu, *Appl. Phys. A* 106 (2012) 961.
- [29] M. Wang, K. E. Lee, S. H. Hahn, E. J. Kim, S. Kim, J. S. Chung, E. W. Shin, and C. Park, *Materials Letters* 61(2007) 1118.
- [30] H. W. Lee, S. P. Lau, Y. G. Wang, K. Y. Tse, H. H. Hng, and B. K. Tay, *Journal of Crystal Growth* 268 (2004)596.
- [31] K. CHEBBAH, *Etude Des Propriétés Microstructurales et Optoélectroniques Des Couches Minces Nanostructurées d'oxyde de Zinc Dopés Co et Co-Dopés N-Mn Elaboré Par Voie Chimique*, Thèse de Doctorat, Université de Mustapha Stambouli, Mascara, Algérie, (2021).
- [32] P. Hervé and L. K. J. Vandamme, *Infrared Physics & Technology* 35(1994) 609.
- [33] I. G. Dimitrov, A. O. Dikovska, P. A. Atanasov, T. R. Stoyanov, and T. Vasilev, *J. Phys.: Conf. Ser.* 113 (2008) 012044.
- [34] K.-S. Shin, H. Jo, H.-J. Shin, W. M. Choi, J.-Y. Choi, and S.-W. Kim, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 13032.
- [35] T. L. Sounart, J. Liu, J. A. Voigt, M. Huo, E. D. Spörke, and B. McKenzie, *J. Am. Chem. Soc.* 129(2007)15786.
- [36] P. Colson, A. Schrijnemakers, B. Vertruyen, C. Henrist, and R. Cloots, *J. Mater. Chem.* 22(2012)17086.

Chapitre IV

Effet de l'épaisseur de la
couche tampon de ZnO

Chapitre IV : Effet de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO

Dans ce chapitre, nous avons rapporté la préparation des nanofils de ZnO sur un substrat d'ITO couvert d'une couche tampons de ZnO (ITO /ZnO_(couche tampon) / nanofils de ZnO) par la technique de l'électrodéposition pour réaliser une étude sur l'effet de différentes épaisseur de la couche tampons de ZnO qui varie entre 25 à 100 nm sur les propriétés électrochimiques, structurales, morphologiques et optiques des dépôts de ZnO, en utilisant des diverses techniques de caractérisations. Les différents résultats ainsi obtenus ont été discutés et corrélés en détail.

IV.1 Elaboration des nanofils de ZnO (ITO /ZnO_{couche tampon}/nanofils de ZnO)

L'électrodéposition des nanofils de ZnO a été réalisée dans une cellule électrochimique de 150 ml de volume avec trois électrodes contrôlées par le logiciel VoltaMaster 4. Avant le dépôt, les substrats ont été bien nettoyés selon la procédure habituelle. Pendant le processus de dépôt, la température est fixée à 70°C. Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.1 : Paramètres d'électrodéposition des nanofils de ZnO.

Les nanofils de ZnO par (CA)	Couche tampon par (CC)
Temps : 30 min	25 nm, 50 nm, 75 nm, 100 nm
[Zn(NO ₃) ₂] = 10 ⁻³ M ; [KCl] = 0.1 M ; T = 70°C ; E = -1 V/ECS ; pH = 6.5	

La chronocoulométrie est utilisée pour déposer des couches tampons de ZnO avec un contrôle précis de l'épaisseur, en se basant sur les lois de Faraday qui relie la charge électrique transférée à la masse déposée. En appliquant un potentiel constant et en suivant la charge cumulée, cette méthode permet une déposition uniforme et reproductible. La charge nécessaire pour obtenir des épaisseurs spécifiques (25, 50, 75 et 100 nm) est calculée à partir de la formule de Faraday. Le dépôt est réalisé à -1,0 V vs. SCE dans une solution aqueuse de Zn(NO₃)₂ (10⁻³ M) et KCl (0,1 M), à pH 6,5 et à 70 °C. La procédure consiste à préparer une solution identique pour chaque échantillon, appliquer le potentiel jusqu'à atteindre la charge souhaitée, puis rincer et sécher les échantillons avant caractérisation.

L'épaisseur (e) des couches tampons de ZnO déposées a été estimée à partir de la quantité de charge électrochimique donnée par la loi de Faraday [1] :

$$e = \frac{QM}{nFA\rho} \quad (\text{IV. 1})$$

Où M est la masse molaire, Q est la quantité de charge déposée calculée en intégrant chaque chronoampérogramme, n est le nombre d'électrons transférés par mole, F est la constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$), ρ est la densité spécifique et A est la surface de la couche déposée.

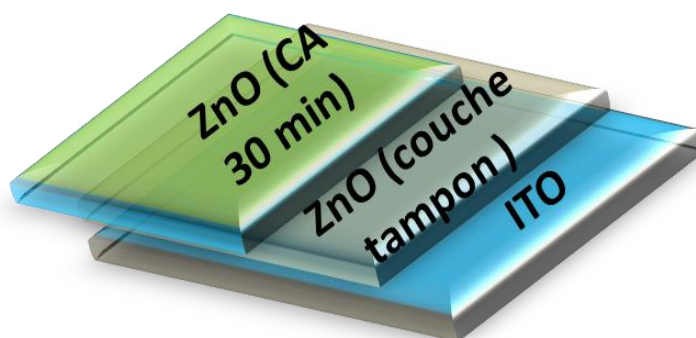


Figure IV-1 : Schéma de la structure des dépôts (ITO/ ZnO couche tampon / nanofils de ZnO).

IV.2 Caractérisation des nanofils de ZnO (ITO/ ZnO couche tampon/ nanofils de ZnO)

IV.2.1 Caractérisation électrochimique (Mesures de Mott-Schottky)

Afin de déterminer le nombre de porteur de charge (N_D) et le potentiel de bande plate (E_{fb}) et de connaître le type de conductivité, nous avons faits des mesures de Mott-Schottky qui sont basées sur la formation de barrière de Schottky entre le matériau semi-conducteur et l'électrolyte [2-3]. La figure IV.2 présente les variations de l'inverse du carré de la capacité en fonction du potentiel appliqué (tracé de Mott-Schottky) des nanofils de ZnO obtenues à différentes épaisseurs de la couche tampon de ZnO de 25 à 100 nm et dans un électrolyte support de 1M de KNO_3 .

L'analyse de la figure IV.2 montre que la pente positive de la région linéaire des courbes de Mott-Schottky dans la zone de déplétion indique clairement que tous les échantillons sont des semi-conducteurs de type n. Ce type de conductivité est probablement liée à des défauts intrinsèques du ZnO, comme les atomes de zinc interstitiels (Zn_i) ou les lacunes d'oxygène (V_o) [4,5]. Le potentiel de bande plate (E_{fb}) est déterminé par extrapolation de la partie linéaire

à $1/C^2 = 0$. À partir de la pente de cette droite, on peut estimer la densité des porteurs de charge donneurs (N_D).

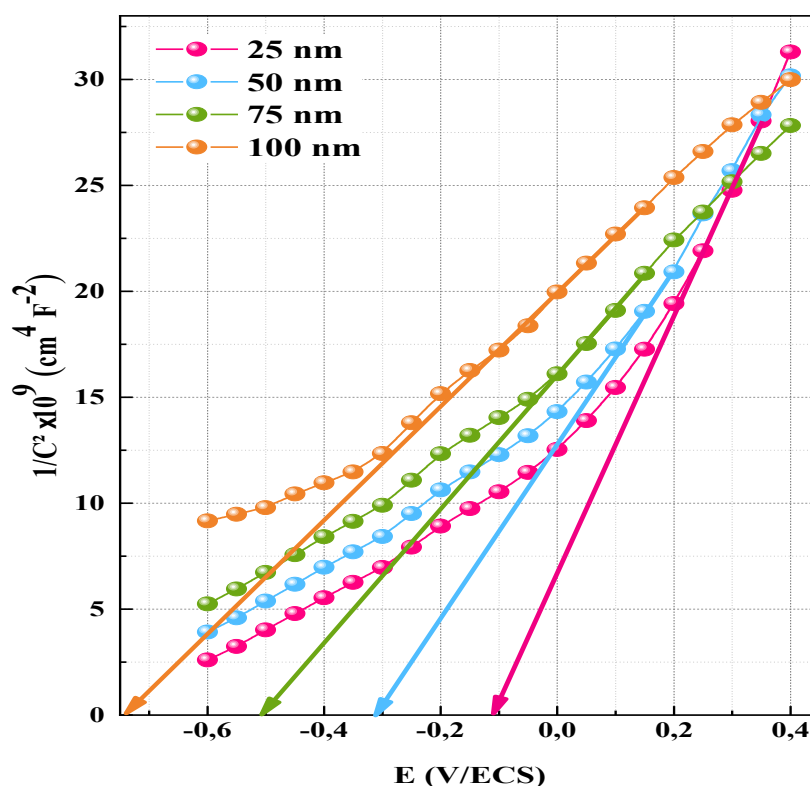


Figure IV-2 : Courbe des Mott-Schottky des nanofils de ZnO obtenues à différentes épaisseurs de couche tampon de ZnO déposé sur l'ITO.

Les valeurs expérimentales de la densité des porteurs de charge (N_D) et le potentiel de bande plate (E_{fb}) obtenus à différentes épaisseurs de la couche tampon de ZnO sont rassemblées dans le tableau IV.2. D'après ces valeurs, il est clair d'observer que la densité des porteurs de charge (N_D) pour tous les échantillons est de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} , ces valeurs sont comparables aux valeurs rapportées dans le littérature [6,7] mais supérieures à celles rapportées par D. Rekha et al. pour les films de ZnO (10^{16} cm^{-3}) [8]. La densité de porteurs de charge (N_D) augmente de 3.39 à $9.25 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ lorsque l'épaisseur de la couche tampon allant de 25 à 100 nm. Cette augmentation est due aux défauts qui permettent d'améliorer les propriétés électriques de ces oxydes par la formation ou création des trous dans sa bande de valence [9].

Le potentiel de bande plate (E_{fb}) peut être converti en Fermi niveau d'énergie (E_F) en utilisant les équations suivantes [10]. :

$$E_{fb}(ENH) = -E_F(eV) + V_H(V) - 4.5 \quad (IV.2)$$

$$V_H(V) = 0.059(8.5 - pH) \quad (IV.3)$$

Ou V_H est le potentiel de la couche de Holmholtz et (E_{fb}) qui est le potentiel de la bande plate par rapport à l'ENH est obtenue en utilisant la relation suivante [11,12] :

$$E_{fb}(ENH) = E_{fb}(ECS) + 0.244 \quad (IV.4)$$

Ou $E_{fb}(ECS)$ est le potentiel de la bande plate déterminé expérimentalement par rapport à l'électrode de référence (ECS). Un électrolyte support de 0.1 M KNO_3 est utilisé comme électrolyte support dont le $pH = 6.5$.

Tableau IV.2 : La densité de porteurs (N_D) et le potentiel de bande plate (E_{fb}) des nanofils de ZnO en fonction de l'épaisseur de la couche tampon.

Epaisseur (nm)	N_D (cm ⁻³)	E_{fb} (V/ECS)	E_{fb} (V/ENH)	E_F (eV)
25	3.39×10^{20}	-0,153	0.08	-4.451
50	5.95×10^{20}	-0.311	-0.07	-4.294
75	6.96×10^{20}	-0,532	-0.291	-4.072
100	9.25×10^{20}	-0,767	-0.526	-3.837

L'énergies estimées du niveau de fermi pour le ZnO déposé à différent épaisseurs de la couche tampon du ZnO étaient respectivement de -4.451, 4.294, -4.72 et -3.837 eV. Les niveaux réels de fermi de ces échantillons peuvent diffèrent légèrement des valeurs estimées à partir des courbes de Mott-Schottky.

IV.2.2 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin d'étudier le transfert de charge à l'interface entre les nanofils de ZnO et l'électrolyte ainsi que le processus de séparation des charges photogénérées, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est utilisée. La figure IV.3 montre les diagrammes de Nyquist des ZnO nanofils . Il est connu que le rayon de l'arc reflète l'efficacité du transfert de charge à l'interface nanofils /électrolyte.

Comme le montre la figure, le rayon de l'arc des ZnO nanofils diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de ZnO utilisée comme couche tampon, selon

l'ordre : ZnO (25 nm) > ZnO (50 nm) > ZnO (75 nm) > ZnO (100 nm). Cela indique que le ZnO (25 nm) présente une résistance plus élevée par rapport aux autres nanofils de ZnO. La diminution du rayon de l'arc avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon de 25 nm à 100 nm est relativement moins prononcée par rapport aux autres nanofils de ZnO, ce qui suggère une séparation efficace des paires électron-trou photo générées et un transfert de charge interfacial rapide [13].

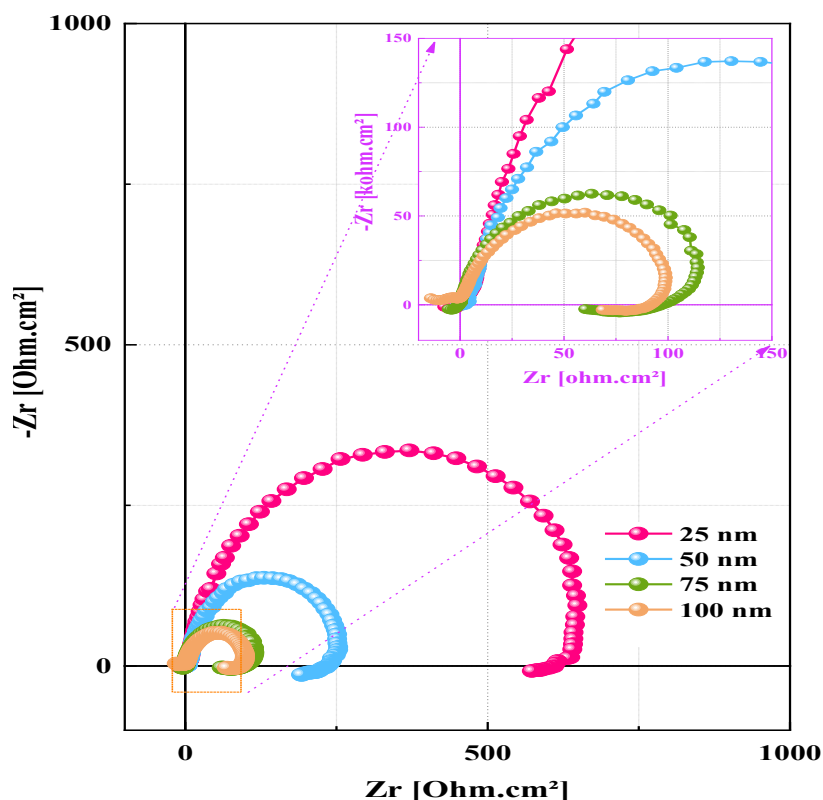


Figure IV-3 : Diagrammes de Nyquist des nanofils de ZnO obtenus à différentes épaisseurs de couche tampon de ZnO sur l'ITO.

Afin d'extraire les paramètres électriques clés (présentés dans le Tableau IV.3), les données de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été ajustées à un circuit équivalent, représenté dans l'encadré de la Figure IV.3 [14]. Dans ce modèle, (R_s) correspond à la résistance de la solution, (R_{ct}) à la résistance de transfert de charge à l'interface électrode-électrolyte, et (C_{dl}) à la capacité de double couche, modélisée par un élément de phase constante (CPE). La résistance de solution (R_s), déterminée à partir de l'interception de l'arc de cercle avec l'axe des impédances réelles (Z_r), reste constante pour l'ensemble des échantillons, ce qui témoigne d'une conductivité stable du ZnO.

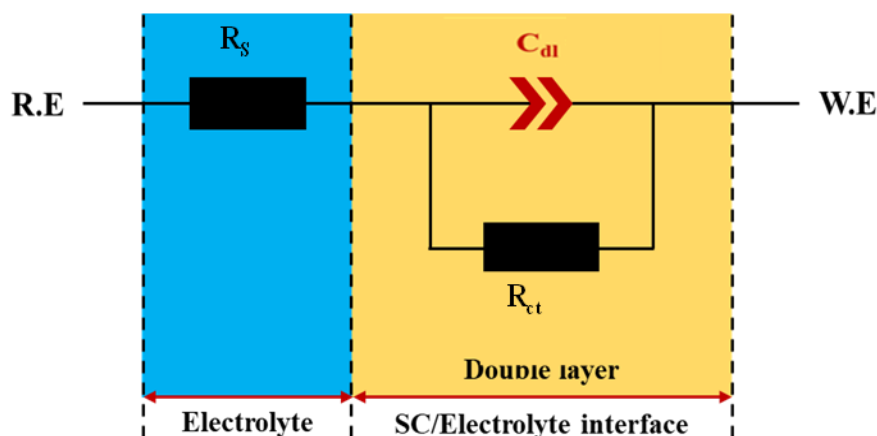


Figure IV-4 : Le circuit électrique équivalent des nanofils de ZnO obtenue a différente épaisseur de la couche tampon ZnO.

La résistance de transfert de charge (R_{ct}) a été déduite du diamètre de l'arc dans le diagramme de Nyquist, cette dernière étant directement proportionnelle à (R_{ct}) dans la zone des hautes fréquences. Un diamètre plus petit indique donc une résistance de transfert (R_{ct}) plus faible. Les résultats montrent une diminution progressive de résistance de transfert de charge (R_{ct}), passant de $627,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $101,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ lorsque l'épaisseur du film de ZnO augmente de 25 nm à 100 nm, ce qui met en évidence une amélioration de la conductivité avec l'augmentation de l'épaisseur.

Tableau IV.3 : Paramètres clés du circuit électrique équivalent pour les nanofils de ZnO déposés avec différentes épaisseurs de couche de ZnO.

L'épaisseurs (nm)	R_s (Ohm.cm ²)	R_{ct} (Ohm.cm ²)	C_{dl} (μF/cm ²)
25	7.72	627.7	59.33
50	8.12	243.7	65.88
75	8.31	114.1	88.15
100	7.13	101.2	92.57

Pour la couche de ZnO d'une épaisseur de 100 nm, la résistance de transfert de charge (R_{ct}) atteint sa valeur minimale, ce qui signifie une efficacité de transfert de charge maximale, correspondant à une capacité élevée de $92,57 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Une résistance de transfert de charge

(R_{ct}) plus faible implique une réduction de la recombinaison des charges et une amélioration du transport des électrons à travers le film [15].

Des études antérieures ont rapporté qu'une augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) suggère un film plus poreux, tandis qu'une diminution indique une structure plus compacte [16,17]. Cette compacité accrue est corrélée à une meilleure conductivité, ce qui est en outre confirmé par la forte concentration de donneurs estimée à partir des analyses de Mott-Schottky.

IV.2.3 Mesures de photocourant

La photo courante est une analyse qui permet de fournir des informations sur le comportement électrochimique des nanofils de ZnO dans l'obscurité et sous illumination. Afin d'étudier la photo génération et la séparation des paires électron-trous. La figure IV .5 présente les réponses de photo courant des nanofils de ZnO obtenues à différentes épaisseurs de la couche tampon de ZnO de 25 à 100 nm et dans un électrolyte support de 1M de KNO_3 et un potentiel appliqué (1V/ECS), sous et sans illumination (on) et (off) en utilisant une lampe UV dont la longueur d'onde de 365 nm.

D'après la figure IV.5, nous observons généralement que tous les échantillons présente un photo courant stable et reproductible, on remarque aussi que dans l'obscurité (sans illumination) il n'ait pas de réponse de photo courant (courant est zéro), mais lorsque la lumière est allumer (sous illumination) la réponse de photo courant augmente rapidement dans tous les échantillons, ainsi on note que le courant généré c'est un courant anodique c'est à dire la déplétion sera chargée positivement et que les électrons vont se déplacer vers la couche alors que les trous vont se déplacer vers l'électrolyte indiquant une conduction de type n [18], Ces résultats confirment les analyse obtenues dans Mott-Schottky .

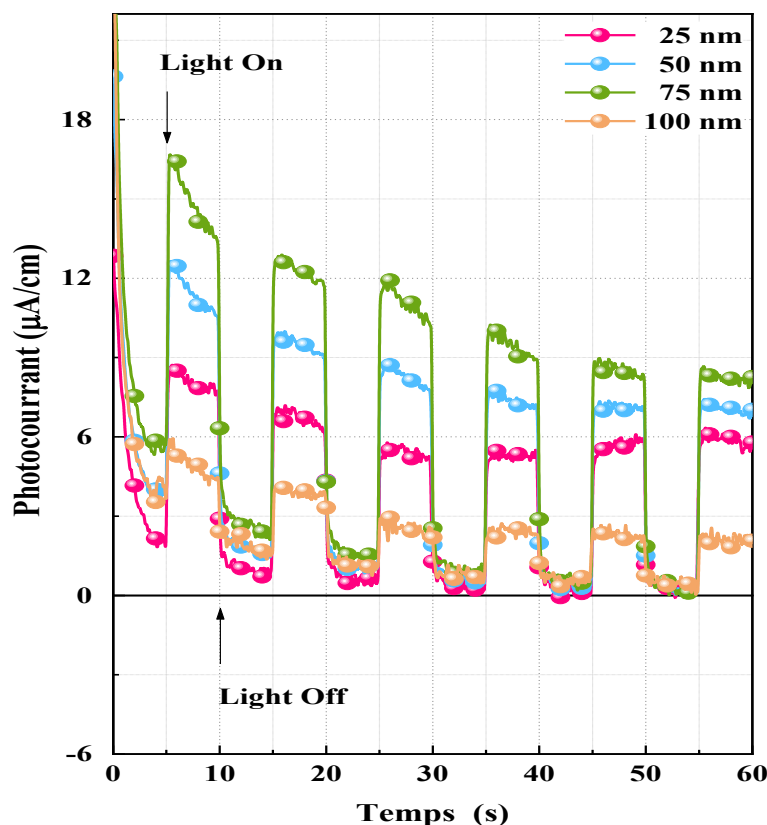


Figure IV-5 : Courbes de photo courant des nanofils de ZnO obtenues à différentes épaisseurs de couche tampon de ZnO sur l'ITO.

Les cycles lumière allumée/éteinte montrent une bonne stabilité et une excellente répétabilité des réponses photoélectriques. Cependant, une diminution de la photo-réponse est observée pour une épaisseur de couche tampon de 100 nm. Cette baisse peut être attribuée à une suggestion de la morphologie des nanofils de ZnO .

Les nanofils de ZnO interagissent avec l'oxygène atmosphérique via les défauts de surface, entraînant une diminution de la conductivité en l'absence de lumière. Sous irradiation UV, l'excitation des électrons entraîne la génération de paires électron-trou, ce qui augmente la photoconductivité. Toutefois, lorsque les nanofils sont plus épais, des phénomènes tels que la recombinaison des porteurs de charge et la présence accrue de pièges de surface peuvent accroître la résistance et limiter la performance.

Néanmoins, une couche tampon plus épaisse peut également avoir un effet bénéfique en améliorant la réponse photoélectrique. Elle permet une augmentation de la densité des porteurs de charge ainsi qu'un meilleur rapport surface/volume, favorisant ainsi la séparation et le transport efficace des charges photo générées.

IV.2.4 Caractérisation structurale

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) des nanofils de ZnO révèlent uniquement la présence des pics caractéristiques du ZnO et de l'ITO, ce qui confirme la pureté des échantillons obtenus sans traitement de recuit. Un pic intense correspondant au plan (002) est observé, traduisant une forte orientation préférentielle le long de l'axe c. Cette orientation suggère une croissance perpendiculaire au substrat. En revanche, les autres plans cristallins tels que (100), (101), (102) et (103) sont peu intenses, indiquant qu'ils sont faiblement exprimés.

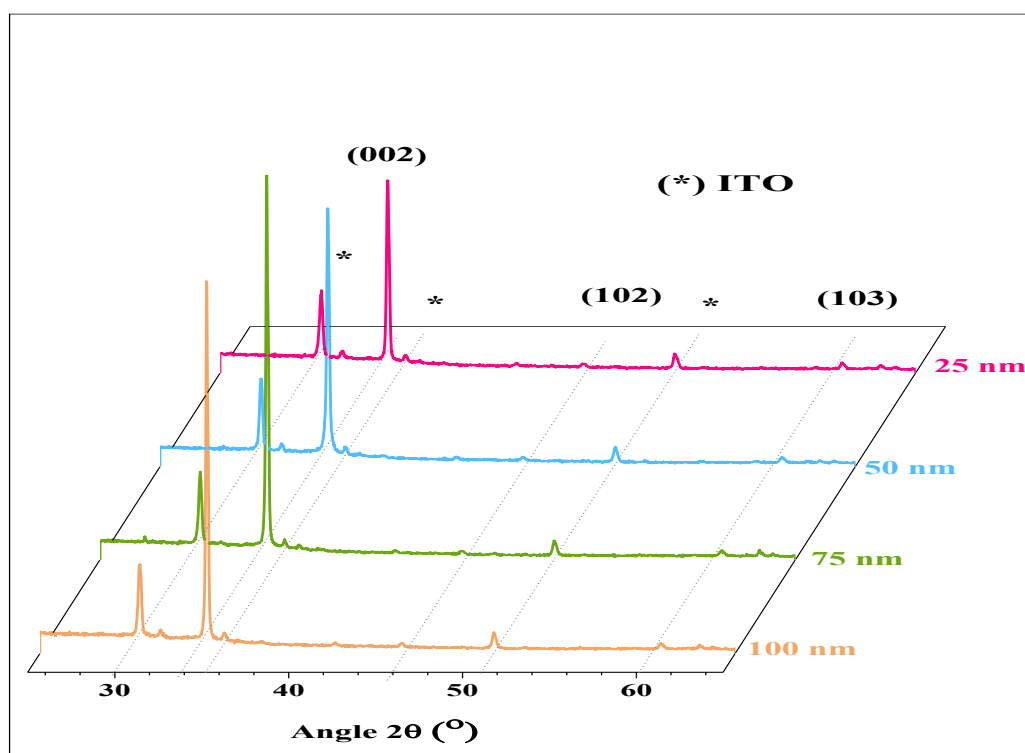


Figure IV-6 : Diffractogrammes des nanofils de ZnO électrodéposés sur l'ITO à différentes épaisseurs de la couche tampons ZnO.

Les diffractogrammes de rayons X montrent l'absence de pics supplémentaires liés à d'autres phases ou impuretés, indiquant que tous les dépôts obtenus sont polycristallins, exempts d'impuretés, et présentent une structure wurtzite caractéristique du ZnO. Il est également à noter que le pic (002) est nettement plus intense que les pics (102) et (103), ce qui révèle une forte orientation préférentielle des nanofils de ZnO selon l'axe c. Cela suggère une vitesse de croissance plus rapide dans la direction perpendiculaire au plan (002). Par ailleurs,

l'intensité du pic (002) augmente avec l'épaisseur de la couche tampon, confirmant l'influence de celle-ci sur l'orientation cristallographique des nanofils.

L'analyse de DRX permis aussi d'estimer la taille moyenne des cristallites (D), le taux de contraintes (ϵ) et la dislocation (δ) à partir de la position du pic (002) de la structure hexagonale des nanofils de ZnO obtenus à partir de ces relations [19,20]. Les valeurs de ces paramètres ont été reportées dans le tableau suivant :

Tableau IV.4: Quelques paramètres structuraux des nanofils de ZnO.

L'épaisseurs (nm)	2 θ (°)	β (°)	a (Å°)	c (Å°)	D (nm)	V (Å ³)	δ (line/nm- 2) x10 ⁻⁴	ϵ (10 ⁻⁴)
25	34.657	0.175	3.2234	5.172	47.44	46.542	4.441	7.305
50	34.648	0.163	3.2287	5.173	50.93	46.706	3.855	6.805
75	34.599	0.150	3.2301	5.181	55.41	46.813	3.257	6.255
100	34.593	0.146	3.2304	5.182	56.69	46.828	3.110	6.113

D'après ces tableaux on peut remarquer généralement :

- La taille moyenne des cristallites (D) augmente de 47,44 à 56,69 nm avec l'accroissement de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO, passant de 25 à 100 nm. Cette évolution suit la tendance générale selon laquelle une diminution du taux de croissance favorise la formation de cristallites de plus grande taille.
- L'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO entraîne une diminution de la FWHM (β) indiquant une meilleure cristallinité et une taille de grain plus grande des nanofils de ZnO. Cette amélioration est liée à une réduction des défauts, des contraintes internes (ϵ), de la densité de dislocations (δ) et à une meilleure répartition des tailles de grains, comme l'ont également observé Kumar et al. Dans des films minces de ZnO préparés par sol-gel [21].

- La densité de déformation (δ) qui inversement proportionnelle à la taille des cristallites augmente automatiquement, ou nous avons obtenues (3.11×10^{14} lines/nm²) pour la grande valeur de la taillé des cristallites (D) obtenues par la couche 100 nm (Figure IV.7) et les valeurs des paramètres cristallographiques calculées sont très proches aux valeurs standards de l'oxyde de zinc avec certaines différences aux contraintes (ϵ) liées à l'épaisseur de la couche tampon déposé ainsi qui à la présence d'impuretés [22].

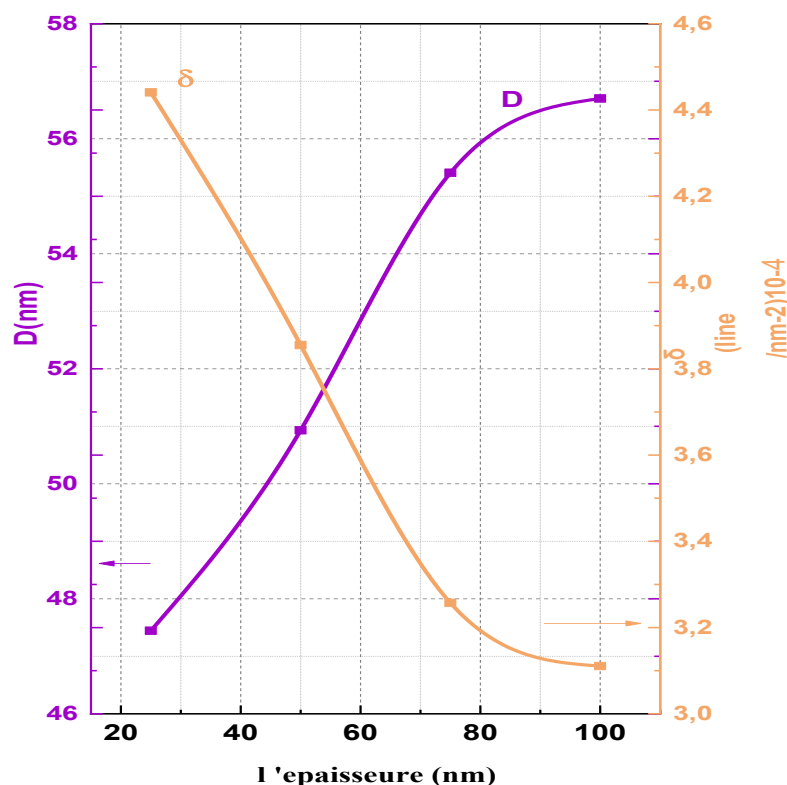


Figure IV-7 : Variation de la taille moyenne des cristallites (D) en fonction de la dislocation (δ).

Une quelque paramètre clé dans l'étude des nanofils de ZnO a été étude dans le DRX et sont regrouper dans le tableau IV.5

- La densité des nanofils de ZnO est calculée par utilisation de l'équation suivante [23] :

$$\rho = \frac{1.6609 \times M \times n}{a^2 \times c \times \sqrt{\frac{3}{4}}} \quad (\text{IV. 5})$$

Nous remarquons que la densité des nanofils de ZnO, qui influence de manière significative, les propriétés globales des structures, diminue malgré l'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon. Ce comportement ne peut être attribué à une réduction de la

densité de nucléation, car le faible désaccord de maille entre le ZnO et l'ITO n'engendre pas de contraintes cristallines limitantes.

- La longueur de la liaison Zn-O dans la direction C est également calculée à partir des constantes de maille en utilisant la formule suivante [24] :

$$L = \left(\left(\frac{1}{3} \right) \left(\frac{a^2}{c^2} \right) + \frac{1}{4} \right) c \quad (\text{IV. 6})$$

D'après les résultats illustres dans le tableau IV.5, nous observons que l'augmentation de l'épaisseur de la couche de graines de ZnO entraîne une augmentation de la longueur de liaison Zn-O (L) dans la direction c, ce qui confirme les résultats précédents.

Une tendance générale observée dans les matériaux nanostructures est la suivante : une contrainte de compression le long de l'axe c est observée lorsque les constantes de maille sont inférieures à la valeur standard du matériau massif, ce qui est associé à une contrainte de traction. En revanche, une contrainte de traction le long de l'axe c se développe dans les nanostructures présentant des constantes de maille supérieures à celles du ZnO massif, ce qui est lié à une contrainte de compression.

- La constante de réseau c permet d'évaluer la déformation uniforme moyenne (e_c) dans le réseau le long de l'axe c, perpendiculaire au substrat d'ITO / ZnO [25].

$$e_c(\%) = \frac{c_{\text{ZnO}} - c_0}{c_0} \times 100 \quad (\text{IV. 7})$$

où c_{ZnO} est le paramètre de maille de la cellule hexagonale contrainte des nanofils de ZnO, calculé à partir du pic (002) de diffraction des rayons X, et c_0 est le paramètre de maille non contraint du ZnO massif sans contrainte ($c_0 = 5,20661 \text{ \AA}$ [JCPDS n° 36-1451]).

Des valeurs négatives de la déformation indiquent que les nanofils de ZnO sont soumis à une contrainte de compression, entraînant une réduction du paramètre de maille dans la direction de l'axe c. Cette contrainte de compression résulte d'une force de traction agissant dans le plan latéral des nanofils de ZnO. On observe que la contrainte de compression le long de l'axe c diminue progressivement, passant de -0,65 % à -0,48 % lorsque l'épaisseur de la couche de ZnO (seed layer) augmente de 25 nm à 100 nm. Par conséquent, une contrainte de traction se développe dans la direction latérale durant la croissance des nanofils, ce qui influence l'état de contrainte global du réseau cristallin [26].

- En utilisant les constantes du réseau c obtenues, pour calculer le contrainte (σ) dans les nanofils de ZnO en appliquant le modèle de déformation pour les cristaux à réseau hexagonal, donné par l'équation suivante [27] :

$$\sigma_c = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{2C_{13}} \times e_c = -232,81 \times e_c (\text{GPa}) \quad (\text{IV.8})$$

Où c_{ij} sont les constantes d'élasticité ($C_{11} = 208,8$ GPa, $C_{12} = 119,7$ GPa, $C_{13} = 104,2$ GPa, $C_{33} = 213,8$ GPa). [28]

L'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO entraîne une diminution de la contrainte (σ_c), due à l'allongement de la liaison Zn–O. Effectivement dans cette étude, les nanofils de ZnO présentent une contrainte intrinsèque de type traction, liée à la déformation compressive générée pendant le dépôt. L'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO permet de réduire cette contrainte, tout en améliorant la qualité cristalline de nanofils. En effet, une couche tampon plus épaisse favorise une meilleure organisation structurale et une diminution des défauts cristallins. Ainsi, les résultats confirment que le contrôle de l'épaisseur de la couche tampon est un levier efficace pour optimiser les propriétés mécaniques et structurales des nanofils de ZnO.

Tableau IV.5 : Les valeurs de la densité, longueur de liaison Zn-O, déformation et contrainte des nanofils de ZnO déposés avec différentes épaisseurs de la couche de ZnO.

L'épaisseurs (nm)	L(A°)	e_c	Stress σ (GPa)	ρ (g/cm ³)
25	1.9626	-0.657	1.5295	5.8101
50	1.965	-0.634	1.476	5.7879
75	1.9665	-0.4937	1.1493	5.7766
100	1.9667	-0.4803	1.1181	5.7747

IV.2.5 Caractérisations optiques

Afin de voir l'effet de l'épaisseur des couche tampons de ZnO (25, 50, 75 et 100 nm) sur les propriétés optiques des nanofils de ZnO, nous avons effectué des mesures de l'absorbance et de la transmittance des couches minces séparément en utilisant un spectrophotomètre UV-VIS-PIR dans une gamme spectrale allant de 200 nm jusqu'à 1100 nm.

Les spectres de la transmittance des couches minces obtenues à différentes épaisseurs de la couche tampon sont représentés dans la figure IV.8.

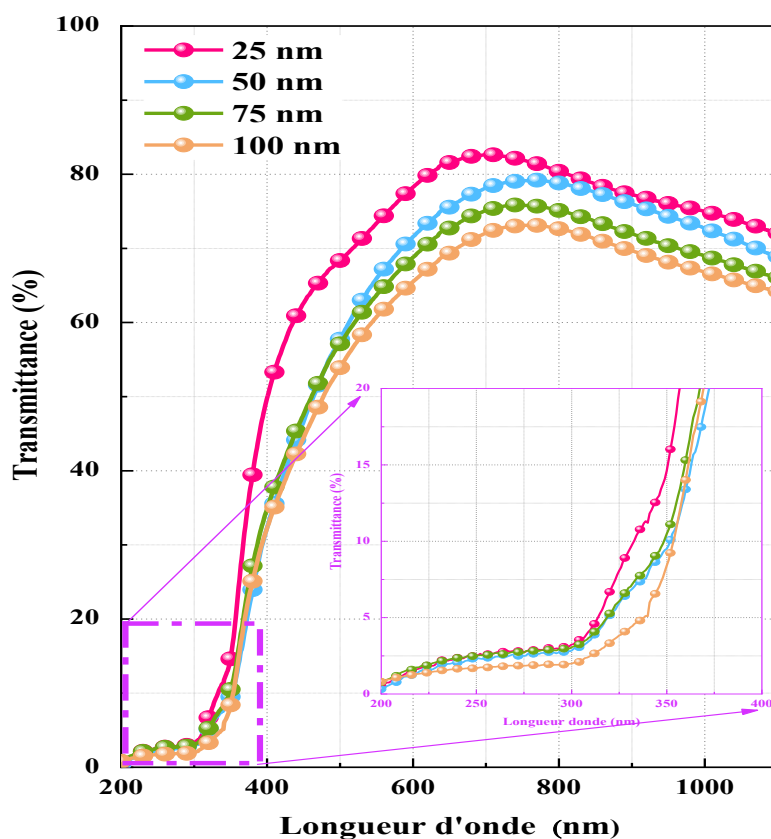


Figure IV-8 : Courbes de la transmittance des nanofils de ZnO déposées à différentes épaisseurs de couche tampon de ZnO .

A partir des spectres de la transmittance des nanofils de ZnO déposées à différentes épaisseurs de couche tampon ZnO nous pouvons constater que la forme de l'ensemble des spectres présente une allure identique. Nous remarquons aussi que tous les échantillons montrent une forte transmission élevée. Ceci montre que les nanofils de ZnO déposés à différentes épaisseurs de la couche tampon sont un bon candidat comme OCT. Il est clair que la transmittance change et diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO (de 25 à 100 nm), en raison de l'absorption accrue des photons liée à une densité atomique plus élevée, à la diffusion de la lumière provoquée par la rugosité de surface, ainsi qu'à la présence de défauts tels que les lacunes d'oxygène, les interstitiels de zinc et les contraintes internes [29,30]. Par ailleurs, cette augmentation d'épaisseur s'accompagne d'un décalage vers le rouge du bord d'absorption, traduisant une élévation de la concentration en porteurs de charge, comme l'ont également rapporté Bouderbala et al. [31].

La figure IV.9 montre l'absorbance des échantillons. Nous observons une forte absorbance des couches pour les longueurs d'ondes inférieures à 350 nm due à la transition électronique inter-bande entre la bande de valence et la bande de conduction. L'apparition d'un pic à 349.2 nm peut être expliquée par la présence des défauts ponctuels dans la structure cristalline de ZnO et la transition de la bande interdite du ZnO, où une concentration accrue de précurseur de zinc est reliée à une densité de porteur de charge plus élevée, augmentant ainsi l'absorbance au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche tampon augmente [32].

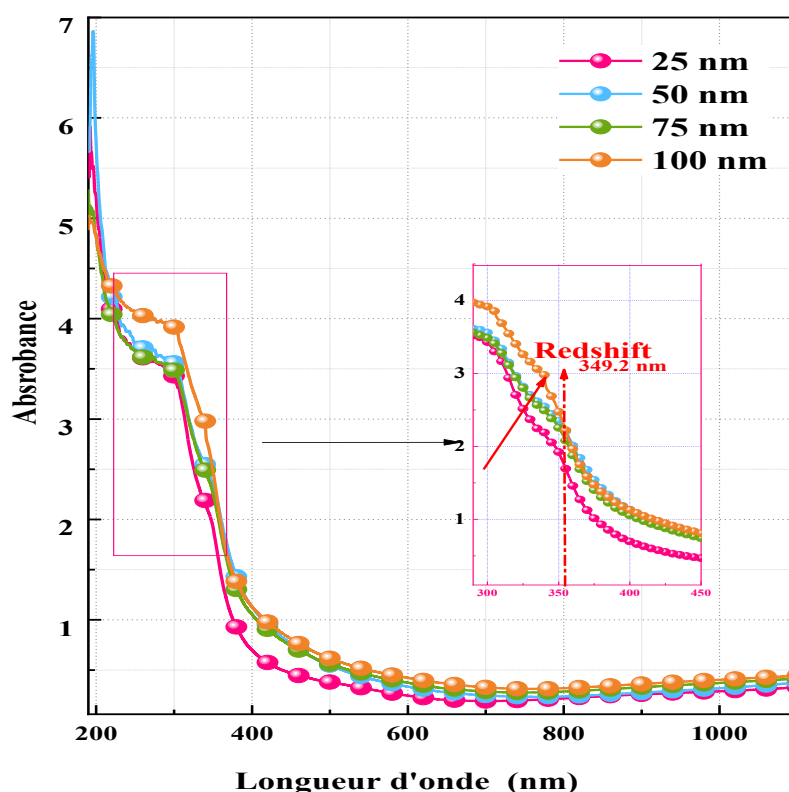


Figure IV-9 : Les spectres d'absorbance des nanofils de ZnO préparées à différentes épaisseurs de la couche tampon de ZnO.

Notons aussi que l'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon induit un décalage du bord de l'absorbance vers le rouge qui est associé à l'augmentation de nombre de porteur de charge (N_D) comme nous l'avons trouvé précédemment. Ce phénomène peut être expliqué par l'introduction des états telle qu'une bande supplémentaire apparaît à l'intérieur de la bande interdite, c'est l'effet de re-normalisation (effet BGN pour band gap re-normalization ou band gap narrowing) [33].

Pour estimer l'énergie de la bande interdite optique (E_g) de ce semi-conducteur et étudier l'influence de l'épaisseur de la couche tampon sur ce paramètre, nous avons tracé les courbes de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$, exprimée par la relation de Tauc pour un semi-conducteur à gap direct. Cette méthode nous a permis de déterminer cette bande interdite [34,35]. La figure IV.10 présente la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour les nanofils de ZnO obtenus à différentes épaisseurs de couche tampon. La partie linéaire de ces courbes confirme la nature de transition directe (direct band gap) pour tous les échantillons [36]. L'extrapolation de la partie linéaire de ces courbes de Tauc à l'axe des abscisses, où $(\alpha h\nu)^2 = 0$, nous a permis de déterminer l'énergie de la bande interdite optique (E_g).

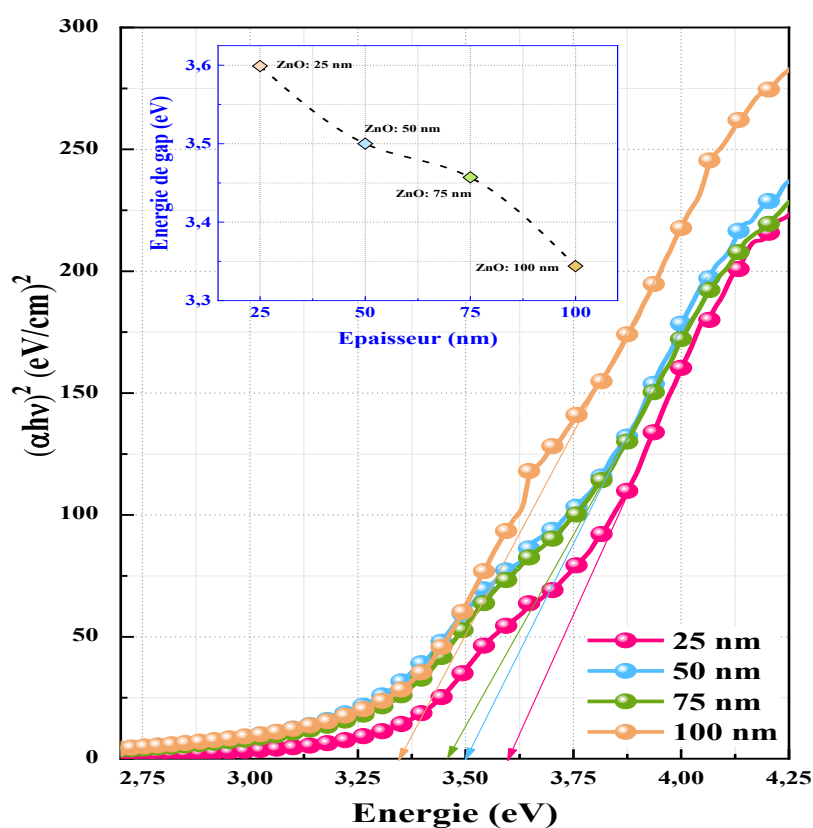


Figure IV-10 : Variation de l'énergie du gap optique (E_g) des dépôts des nanofils de ZnO obtenus à différentes épaisseurs de la couche tampon de ZnO.

À partir de cette figure, nous avons pu estimer les valeurs de l'énergie de bande interdite (E_g) pour les couches de ZnO à 3,61, 3,50, 3,40 et 3,34 eV respectivement. Ces valeurs sont proches de celles du ZnO massif et comparables à celles obtenues par d'autres auteurs [37]. Ces performances sont très intéressantes et font du ZnO un matériau attractif pour d'éventuelles applications dans des cellules solaires nanostructures. [38]. Nous remarquons également que la dépendance de l'énergie de gap optique (E_g) en fonction de l'épaisseur de la couche tampon

est influencée par la cristallinité et le nombre de porteurs de charges (N_D), ces paramètres étant eux-mêmes influencés par cette épaisseur [39]. Nous constatons une faible valeur de l'énergie de gap (E_g) accompagné par une grande taille de cristallite (D), comme rapporté dans des études précédentes. Ceci s'explique par l'effet de confinement quantique dans les couches minces ou dans les nanostructures de ces semi-conducteurs. [40,41].

L'énergie d'Urbach (E_u) représente l'énergie des états localisés formés dans la bande interdite, selon l'hypothèse d'Urbach. L'expression du coefficient d'absorption selon la loi d'Urbach est donnée par l'équation suivante [42,43] :

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{h\nu}{E_u}} \quad (\text{IV. 9})$$

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \quad (\text{IV. 10})$$

En traçant $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$, nous pouvons déterminer la valeur de l' E_u , comme l'indique la figure IV.11.

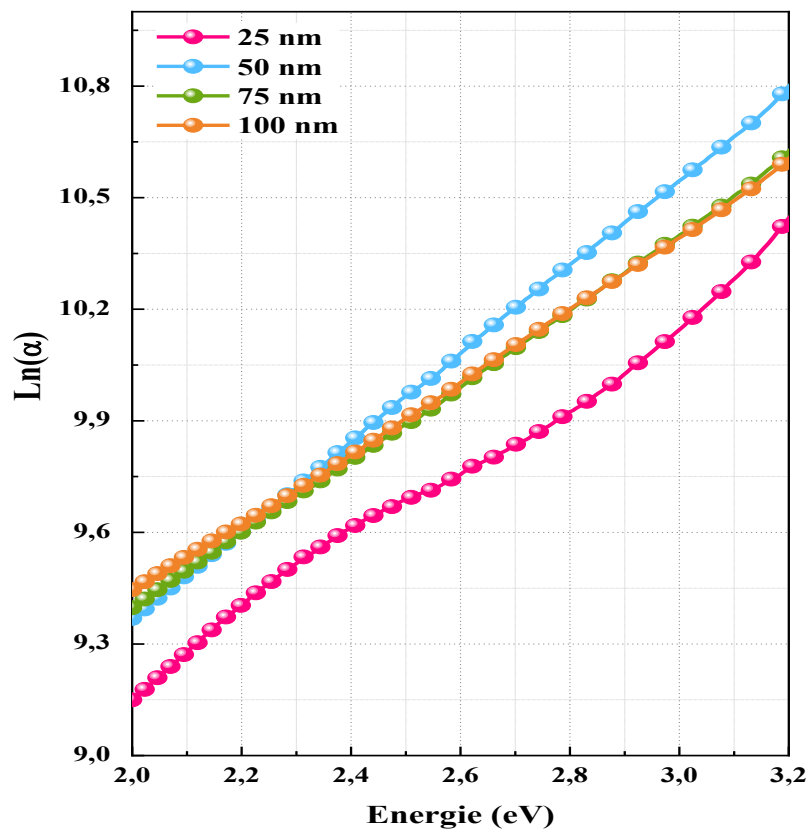


Figure IV-11 : La Variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ pour déterminer l'énergie d'Urbach (E_u).

Le calcul des valeurs de l'énergie d'Urbach (E_u) est inversement lié à l'énergie de la bande interdite (E_g), les valeurs calculées se situent dans l'intervalle entre 703,1 et 996,5 meV, comme le montre le tableau ci-dessous.

Tableau IV.6 : Les valeurs de l'énergie de bande interdite (E_g) estimée et énergie d'Urbach (E_u) des nanofils de ZnO.

L'épaisseurs de ZnO (nm)	E_g (eV)	E_u (meV)
25	3.61	703.1
50	3.5	728.2
75	3.46	864.7
100	3.34	996.5

À partir de ces résultats, une augmentation est observée dans l'énergie d'Urbach (E_u) mettant en évidence l'influence de l'épaisseur de la couche tampon sur la génération de défauts dans le réseau cristallin du ZnO. En effet, la couche tampon agit comme un facteur clé modifiant la structure électronique du matériau par l'introduction de désordres structuraux. L'énergie d'Urbach (E_u), qui caractérise l'étendue des états localisés dans la bande interdite en lien avec le désordre du matériau, est particulièrement sensible à la présence de défauts ou d'impuretés [44,45]. Une augmentation de cette énergie est généralement interprétée comme une élévation du niveau de désordre structural ou chimique. Dans le cas présent, une corrélation entre l'augmentation de l'énergie d'Urbach (E_u) et la taille moyenne des cristallites (D) suggère une transition de phase, ou une réorganisation de la structure électronique du ZnO.

Il convient également de noter que l'augmentation de l'énergie d'Urbach (E_u) peut résulter de modifications dans la cristallinité du matériau. À titre d'exemple, des études sur les films minces de NiO ont montré que (E_u) croît avec la taille des cristallites (D), traduisant une amélioration de la cristallinité [31]. Un comportement similaire pourrait être envisagé dans le cas du ZnO étudié, où la croissance des cristaux induite par l'épaisseur de la couche tampon peut modifier les propriétés optiques via une réorganisation des niveaux d'énergie.

Par ailleurs, la présence d'états de défauts, notamment ceux situés dans la région sub-bande interdite, peut entraîner une réduction apparente de la largeur de E_g . Ces défauts

introduisent des niveaux d'énergie dans la bande interdite, formant ainsi des queues d'absorption visibles dans les spectres optiques. Ce phénomène est confirmé dans cette étude par les variations de E_U , qui reflètent la densité et la nature des états localisés liés aux désordres structuraux et aux défauts.

IV.2.6 Caractérisations morphologiques

IV.2.6.1 Topographie par microscopie AFM

La topographie de surface d'une zone de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ des nanofils de ZnO a été observée par microscopie à force atomique (AFM) en mode tapping. Les valeurs de la rugosité quadratique moyennent (RMS) des nanofils de ZnO, croissant sur des substrats d'ITO ensemencés avec des couches tampon de ZnO de différentes épaisseurs, ont été obtenues via le logiciel AR (PicoScan 5.3) à partir des images 2D-3D (Figure IV.12). Il est clair d'observer la différence de taille des particules et leur distribution pour chaque échantillon.

La rugosité RMS des nanofils de ZnO augmente progressivement avec des valeurs de 33,737, 50,964 et 70,509 nm lorsque l'épaisseur de la couche tampon de ZnO augmente respectivement à 25, 50 et 75 nm. Cependant, une diminution subséquente de la rugosité (RMS), soit 22,633 nm, est observée pour une couche tampons de ZnO plus épaisse (100 nm).

Il est à noter également que la taille des particules des nanofils de ZnO observée par AFM est différente de la taille moyenne des grains (D) calculée à partir des spectres de diffraction des rayons X (XRD). Les valeurs de rugosité de surface (RMS) des nanofils de ZnO sont plus élevées que celles rapportées dans la littérature [46]. La combinaison d'une rugosité de surface (RMS) élevée et d'une bonne conductivité pour les nanofils ZnO en fait un candidat attrayant pour les cellules solaires nanostructurées. De plus, il est connu que les capteurs à gaz à base de ZnO sont fortement dépendants de la rugosité du ZnO (RMS). L'augmentation de la surface spécifique résultant de l'augmentation de la rugosité des nanofils de ZnO (RMS) rend ces derniers adaptés pour les capteurs de détection de gaz [47].

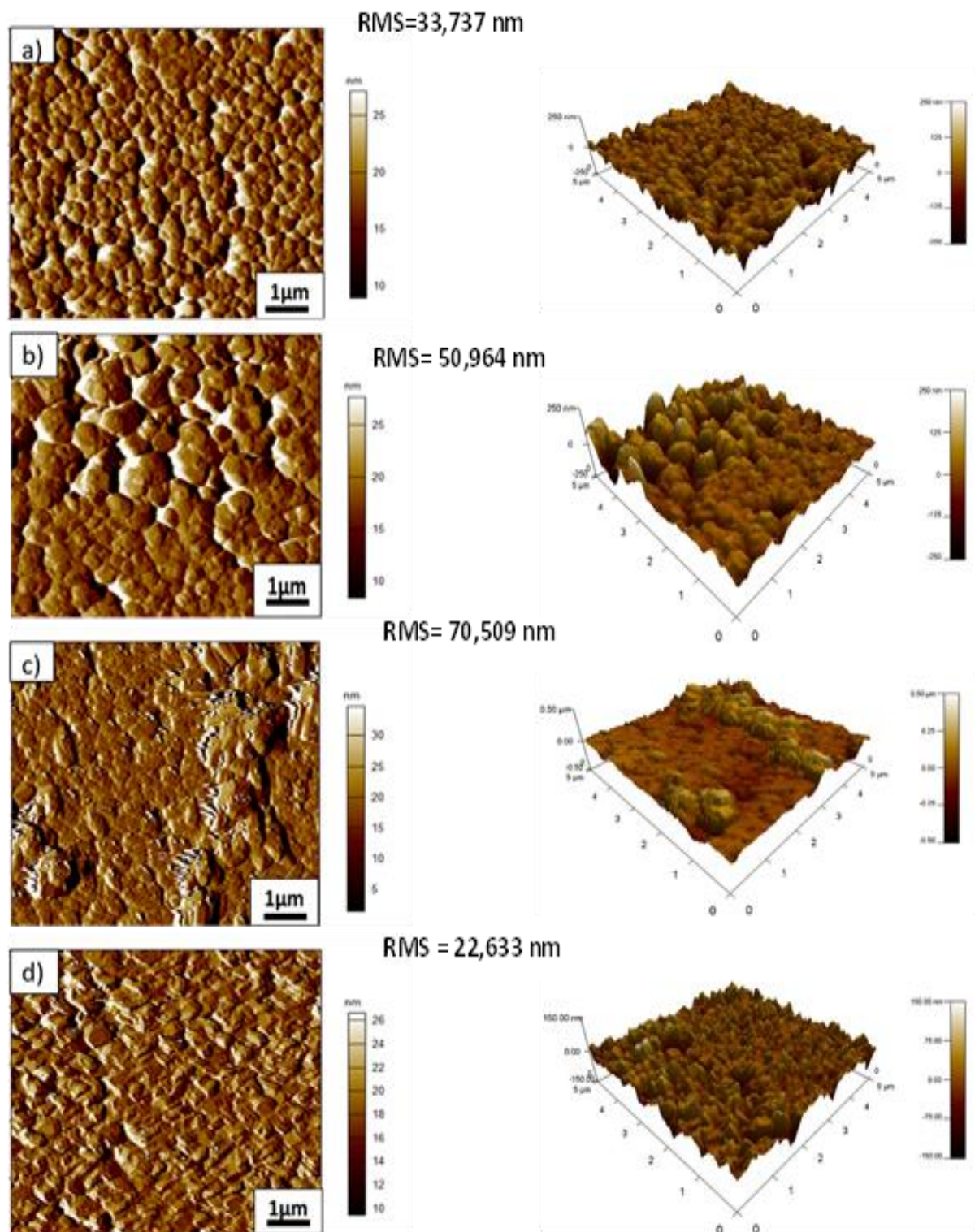


Figure IV-12 : Images AFM 2D et 3D de ZnO déposées à différentes épaisseurs de la couche tampon de ZnO : a) 25 nm, b) 50 nm, c) 75 nm ,d) 100 nm .

IV.2.6.2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

L'étude de la surface des dépôts de nanofils de ZnO a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les dépôts, effectués sur un substrat d'ITO en présence de couches tampons de ZnO de différentes épaisseurs, ont révélé des observations significatives, présentées dans la Figure IV.13

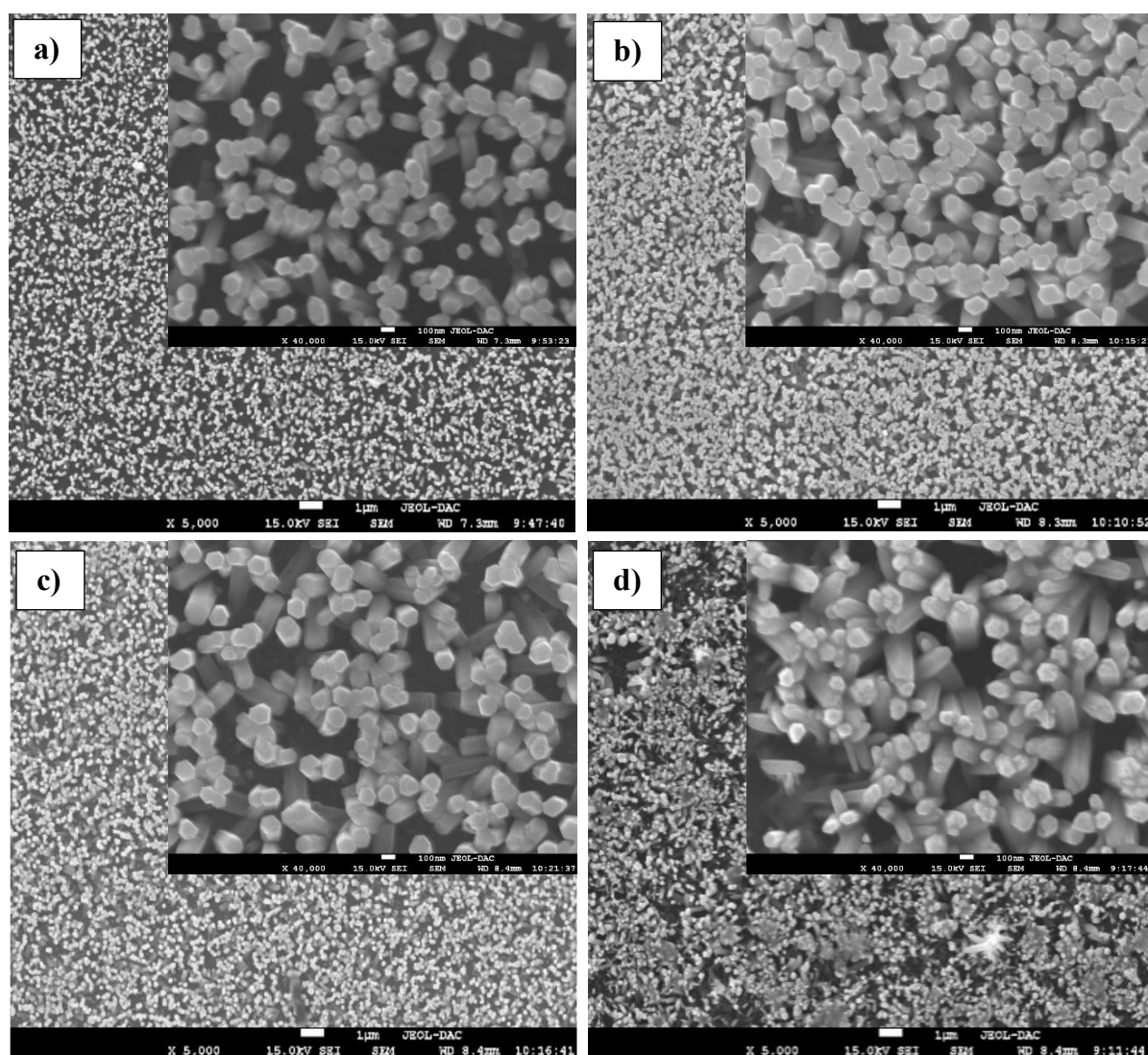


Figure IV-13 : Micrographies MEB des nanofils de ZnO élaborés à différentes épaisseurs de la couche tampon ZnO : a) 25 nm, b) 50 nm, c) 75 nm, d) 100 nm.

Les images obtenues montrent clairement que la morphologie des nanofils de ZnO est fortement dépendante de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO. Tous les dépôts observés présentent des nanofils uniformes, bien répartis, couvrant entièrement la surface du substrat. Aucun défaut n'a été détecté à la surface des dépôts, ce qui témoigne de la haute qualité des nanofils de ZnO.

L'analyse MEB a mis en évidence la perpendicularité des nanofils de forme hexagonale, suggérant une croissance préférentielle selon l'axe c par rapport au substrat. Une observation détaillée révèle que la taille et l'orientation des nanofils de ZnO sont sensibles à l'épaisseur de la couche tampon de ZnO [48]. Une augmentation de l'épaisseur de la couche tampon de 25 à 75 nm entraîne une augmentation de la densité, de l'homogénéité et de la distribution des nanofils. Ces résultats corroborent ceux obtenus par diffraction des rayons X (DRX), indiquant une meilleure organisation cristalline avec des couches tampons plus épaisses (75 nm). La croissance préférentielle le long de l'axe c, associée à une densité et une homogénéité accrue avec l'épaisseur de la couche tampon, indique une optimisation des conditions de dépôt pour obtenir des nanofils de haute qualité.

Il est également notable que le phénomène de coalescence (regroupement de plusieurs nanofils en un seul nanofil) est plus prononcé avec des épaisseurs de couches tampons plus importantes (100 nm). La croissance accrue de la taille et de la densité des nanofils de ZnO peut être interprétée par une évolution multidirectionnelle, à la fois latérale et longitudinale, facilitant la diffusion des ions Zn^{2+} et des molécules de H_2O_2 entre la surface des nanofils et les points de nucléation les plus élevés en présence d'une couche tampon de ZnO de 100 nm. [49] Ces résultats mettent en évidence le rôle crucial de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO dans la détermination des propriétés morphologiques des nanofils de ZnO.

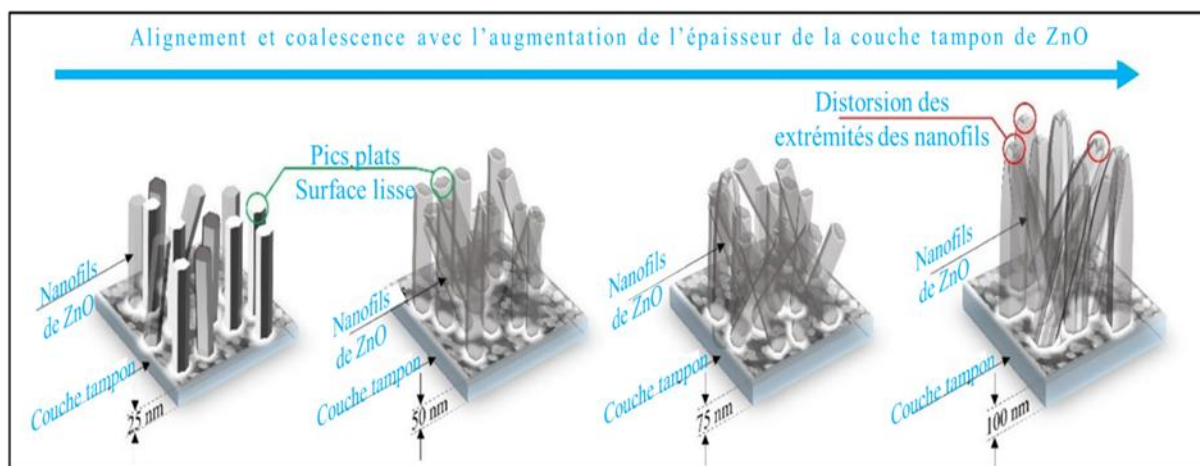


Figure IV-14 : Processus de la croissance des nanofils NR de ZnO sur les couches tampons

La forme des nanofils de ZnO devient plus rugueuse et plus inclinée à la surface supérieure, avec des fissures aux extrémités des nanofils comme le montre la figure IV.14. Le diamètre des nanofils de ZnO a été observé en augmentation (96,683 nm, 127,762 nm, 165,098 nm) avec

l'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO (25 nm, 50 nm, 75 nm, respectivement), ce qui est attribué à l'augmentation de la taille des grains de la couche tampon avec son épaisseur.

IV.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons déposé des couches à base de ZnO sur un substrat d'ITO par voie électrochimique et étudié l'effet de l'épaisseur de la couche tampon sur les différentes propriétés. D'après les résultats obtenus, nous avons montré que le changement de l'épaisseur de la couche tampon influence considérablement les différentes propriétés du ZnO

- ✓ Augmentation de la densité des porteurs de charge (N_D) et de la photo-réponse.
- ✓ Diminution de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) due à l'augmentation de la conductivité.
- ✓ L'augmentation de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO améliore la cristallinité, réduit les défauts et les contraintes internes (ϵ), et augmente la taille des cristallites (D), et la longueur de la liaison Zn–O (L).
- ✓ Le spectre UV-Vis indique un redshift de la bande interdite (E_g) de 3.63 eV à 3.34 eV, traduisant une augmentation de la densité des porteurs de charge (N_D) liée à la diminution des défauts et des contraintes (σ_c).
- ✓ L'énergie d'Urbach (E_u) augmente avec l'épaisseur de la couche, suggérant un désordre optique croissant.
- ✓ La rugosité des ZnO nanofils (RMS) dépend de l'épaisseur de la couche tampon, influençant leur morphologie. Une rugosité élevée améliore leur potentiel pour les cellules solaires et les capteurs de gaz.
- ✓ L'analyse MEB montre que l'épaisseur de la couche tampon de ZnO influence fortement la morphologie et la qualité cristalline des nanofils, avec une optimisation notable à 75 nm, idéale pour les applications optoélectroniques.

Références bibliographiques :

- [1] I.Y. Bouderbala, A. Herbadji, L. Mentar, and A. Azizi, *Solid State Sciences* 83 (2018) 161.
- [2] J. Rousset, E. Saucedo, and D. Lincot, *Chem. Mater.* 21 (2009) 534.
- [3] I. Mora-Seró, F. Fabregat-Santiago, B. Denier, J. Bisquert, R. Tena-Zaera, J. Elias, and C. Lévy-Clément, *Applied Physics Letters* 89 (2006).
- [4] K.-K. Kim, H.-S. Kim, D.-K. Hwang, J.-H. Lim, and S.-J. Park, *Applied Physics Letters* 83(2003) 63.
- [5] B. K. Sharma and N. Khare, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 465402.
- [6] A.C. Aragonès, A. Palacios-Padrós, F. Caballero-Briones, and F. Sanz, *Electrochimica Acta* 109 (2013) 117.
- [7] M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Beniaiche, L. Makhoulfi, and A. Azizi, *J Mater Sci: Mater Electron* 24 (2013) 153.
- [8] R. Dom, H. G. Kim, and P. H. Borse, *CrystEngComm* 16 (2014) 2432.
- [9] W. Wang, D. Wu, Q. Zhang, L. Wang, and M. Tao, *Journal of Applied Physics* 107 (2010).
- [10] A. J. Nozik, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 29 (1978) 189.
- [11] Y. Xu and M. A. A. Schoonen, *American Mineralogist* 85 (2000) 543.
- [12] X. Qi, G. She, X. Huang, T. Zhang, H. Wang, L. Mu, and W. Shi, *Nanoscale* 6 (2014) 3182.
- [13] M. A. Desai, V. Sharma, M. Prasad, G. Gund, S. Jadkar, and S. D. Sartale, *J Mater Sci* 56 (2021) 8627.
- [14] G. Friesen, M. E. Özsar, and E. D. Dunlop, *Thin Solid Films* 361 (2000) 303.
- [15] X. Yu, X. Tang, J. Li, J. Zhang, S. Kou, J. Zhao, and B. Yao, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) D999.
- [16] X.-M. Song, J.-M. Wu, M.-Z. Tang, B. Qi, and M. Yan, *J. Phys. Chem. C* 112(2008)19484.
- [17] Z. Zhang, Y. Yuan, Y. Fang, L. Liang, H. Ding, G. Shi, and L. Jin, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 610 (2007)179.
- [18] A. Henni, A. Merrouche, L. Telli, A. Azizi, and R. Nechache, *Materials Science in Semiconductor Processing* 31 (2015) 380.
- [19] R. Mariappan, M. Ragavendar, and V. Ponnuswamy, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7337.

- [20] M. Dhanam, R. R. Prabhu, and P. K. Manoj, *Materials Chemistry and Physics* 107 (2008)289.
- [21] V. Kumar, N. Singh, R. M. Mehra, A. Kapoor, L. P. Purohit, and H. C. Swart, *Thin Solid Films* 539 (2013) 161.
- [22] A. Runa, H. Bala, Y. Wang, J. Chen, B. Zhang, H. Li, W. Fu, X. Wang, G. Sun, and J. Cao, *Applied Physics Letters* 105 (2014).
- [23] M. R. Islam, M. Rahman, S. F. U. Farhad, and J. Podder, *Surfaces and Interfaces* 16 (2019)120.
- [24] L. Glasser, *J. Chem. Educ.* 88 (2011) 581.
- [25] T. Terasako, S. Obara, S. Sakaya, M. Tanaka, R. Fukuoka, M. Yagi, J. Nomoto, and T. Yamamoto, *Thin Solid Films* 669 (2019) 141.
- [26] K. Al-Heuseen and M. K. Alquran, *Int. J. Nanomater. Chem* 3 (2017) 27.
- [27] C. Wu and J. Jean, *Int J Ceramic Engine & Sci* 1(2019) 155.
- [28] A. R. Shugurov and A. V. Panin, *Tech. Phys.* 65 (2020) 1881.
- [29] P. Singh, A. Kumar, and D. Kaur, *Journal of Crystal Growth* 306 (2007) 303.
- [30] A. F. Abdulrahman, A. A. Barzinjy, S. M. Hamad, and M. A. Almessiere, *ACS Omega* 6 (2021) 31605.
- [31] I. Y. Bouderbala, A. Guessoum, S. Rabhi, O. Bouhlassa, and I.-E. Bouras, *Appl. Phys. A* 130 (2024)205.
- [32] K. S. Song. *Phys. der Kondens. Mater.* 3 (1965)217.
- [33] L. Bergerot. Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble Alpes, France, (2015)
- [34] K. Ghezali, L. Mentar, B. Boudine, and A. Azizi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 794 (2017) 212.
- [35] A.S. Hassanien, K. A. Aly, H. I. Elsaeedy, and A. Alqahtani, *Appl. Phys. A* 128 (2022) 1021.
- [36] S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj, M. Subramanian, and R. Jayavel, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008) 035505.
- [37] Chander, R., and Raychaudhuri, A. K, *Solid State Communications*, 145 (2008) 81-85.
- [38] K. S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu, E. Enache-Pommer, J. E. Boercker, C. B. Carter, U. R. Kortshagen, D. J. Norris, and E. S. Aydil, *Nano Lett.* 7 (2007) 1793.
- [39] J. P. Enríquez and X. Mathew, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 76 (2003) 313

- [40] A. Zarkov, A. Stanulis, L. Mikoliunaite, A. N. Salak, and A. Kareiva, *Thin Solid Films* 649 (2018)219.
- [41] F. Gu, S. F. Wang, M. K. Lü, G. J. Zhou, D. Xu, and D. R. Yuan, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004)8119.
- [42] A. El-Denglawey, K. A. Aly, A. Dahshan, and A. S. Hassanien, *ECS Journal of Solid-State Science and Technology* 11 (2022) 044006.
- [43] A.S. Hassanien, I. Sharma, and P. Sharma, *Physica Scripta* 98 (2023)045911.
- [44] Y. Cahyono, F. D. Muttaqin, and U. Maslakah, in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 196 (2017) 012038.
- [45] A.S. Hassanien, A. A. Akl, and I. M. E. Redaf, *Emergent Mater.* 6 (2023) 943.
- [46] S. Henn, G. Dornberg, A. Müller, C. Bundesmann, F. Frost, C. Sturm, and M. Grundmann, *Thin Solid Films* 794 (2024) 140290.
- [47] S. Witkowski, *Acta Physica Polonica: A* 134 (2018).
- [48] C. Kim, B. H. Kong, H. K. Cho, D. J. Park, and J. Y. Lee, *Nanotechnology* 18 (2006) 015603.
- [49] W. Lee, S. K. Min, V. Dhas, S. B. Ogale, and S.-H. Han, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 103.

Chapitre V

Effet des différentes
méthodes de
l'électrodéposition des
nanofils de ZnO

Chapitre V : Effet des différentes méthodes de l'électrodéposition des nanofils de ZnO

Ce chapitre présente l'étude de différentes méthodes de déposition pour l'élaboration de couches des nanofils de ZnO, notamment la déposition pulse (PU), la chronopotentiométrie (CP) la chronoampérométrie (CA), et le cyclage voltammétrique (CY) électrochimique. Les couches obtenues ont été ensuite caractérisées sur les plans électrochimique, structural, morphologique et optique, afin d'évaluer l'influence de chaque technique sur les propriétés des nanofils de ZnO.

V.1 Elaboration des nanofils de ZnO par différentes méthodes

Afin d'optimiser les propriétés des nanofils de ZnO, nous avons utilisé quatre méthodes électrochimiques distinctes : pulse (PU), la chronopotentiométrie (CP), la chronoampérométrie (CA) et le cyclage voltammétrique (CY). La déposition en utilisant ces méthodes a été effectué en utilisant une solution contenant 10^{-3} M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et 10^{-1} M de KCl, avec un pH de 6,5 et la température de la solution a été maintenue à 70°C (Voir figure V.1).

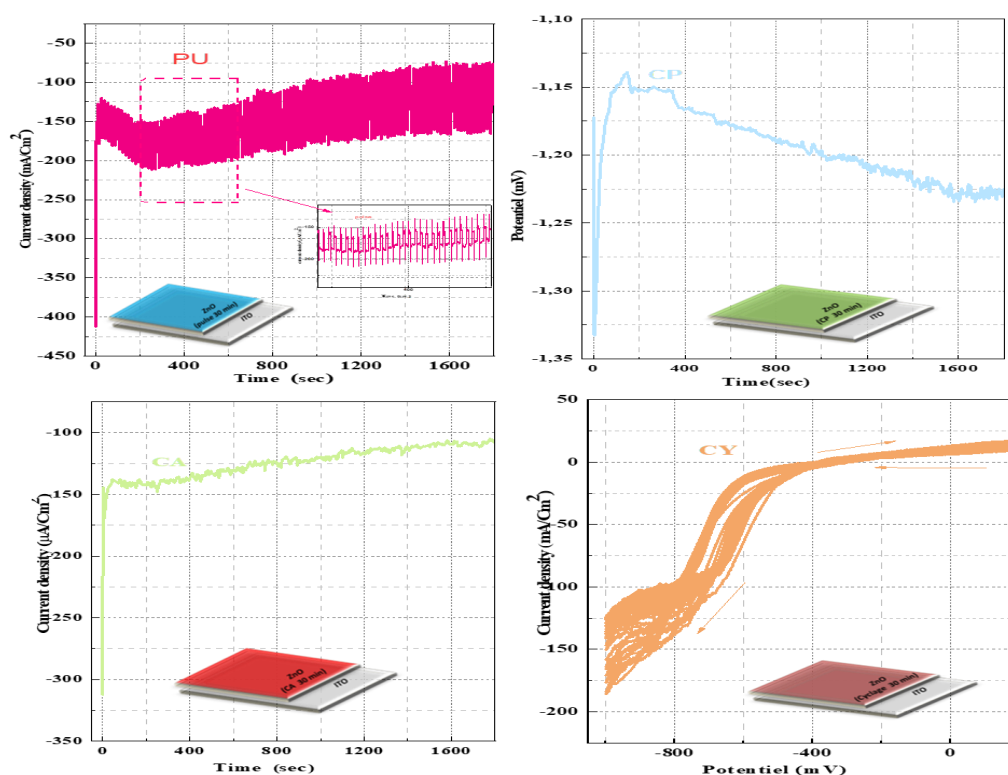


Figure V-1 : Courbes des dépôts des nanofils de ZnO par différentes méthodes : pulse (PU), la chronopotentiométrie (CP), la chronoampérométrie (CA) et le cyclage voltammétrique (CY).

V.1.1 Électrodéposition pulse (PU) du ZnO

L'électrodéposition pulsée (PU) est une méthode efficace pour contrôler la croissance des nanostructures de ZnO. Elle alterne une phase cathodique à -1 V/ECS, favorisant le dépôt, et une phase de repos à +0,23 V/ECS, permettant la relaxation du système. La densité de courant diminue d'abord rapidement, puis augmente progressivement jusqu'à -0,2 mA/cm², indiquant une intensification du dépôt. Durant la phase de repos, le courant chute à 0 mA/cm², favorisant la diffusion ionique et la stabilisation de la couche déposée [1]. Cette alternance entre phases actives et phases de repos permet une redistribution homogène des espèces ioniques à chaque cycle, ce qui contribue à améliorer l'uniformité, la structuration et la qualité morphologique du ZnO déposé. Les variations cycliques observées du potentiel et de la densité de courant (figure V.1a) illustrent l'efficacité de cette méthode pour l'élaboration de nanostructures de ZnO présentant des propriétés optiques, électriques et morphologiques optimisées.

V.1.2 Chronopotentiométrie appliquée à la déposition des nanofils de ZnO

La chronopotentiométrie, (CP) technique galvanostatique appliquant un courant constant, a été utilisée pour l'électrodéposition des nanofils de ZnO sur substrat d'ITO à -1,17 mA/cm², 70 °C pendant 1800 s. Le chronopotentiogramme(CP) indique une croissance 3D par électrocristallisation [2]. La réduction des nitrates en nitrites génère des ions OH⁻, qui réagissent avec Zn²⁺ pour former ZnO. Après environ 10 s, un minimum de potentiel marque la nucléation, suivi d'une augmentation traduisant une croissance régulière. La stabilisation du potentiel témoigne d'un dépôt homogène, favorable à des films de ZnO de haute qualité [3].

V.1.3 Étude chronoampérométrique de l'électrodéposition des nanofils de ZnO .

L'électrodéposition du ZnO sur un substrat en verre recouvert d'ITO a été étudiée par chronoampérométrie (CA). La courbe courant-temps ($i-t$), présentée dans la figure V.1.c, révèle plusieurs étapes caractéristiques du processus de dépôt. Au début de l'électrolyse, une chute rapide du courant cathodique est observée, passant de -11 à -7,5 mA/cm² en seulement 7 secondes. Cette diminution initiale correspond à la charge de la double couche électrique à l'interface ITO/électrolyte et au temps nécessaire à la formation des premiers germes de ZnO sur les sites actifs de la surface conductrice. Par la suite, une augmentation progressive du courant est enregistrée, atteignant un maximum ($i_{\max} = -17,24$ mA/cm²) au temps $t_{\max} = 53$ secondes. Cette phase traduit une croissance rapide des germes, menant à la formation d'un

film continu de ZnO. Ce comportement est en accord avec les résultats de Lincot et al. [4], qui décrivent une dynamique similaire lors de l'électrodéposition de ZnO.

Après ce pic, le courant diminue progressivement avec une pente plus faible. Cette phase correspond à une réduction du taux de croissance du dépôt, liée à la saturation des sites actifs et à l'élargissement de la surface électro activé. Des observations comparables ont été rapportées par Rudolph et al. [5], lors de dépôts de couches minces.

En fin de processus, le courant se stabilise, indiquant que le système atteint un équilibre entre la croissance du dépôt et les limitations dues à la diffusion ionique dans l'électrolyte.

V.1.4 Cyclage voltampérométrique (CY) pour la déposition des nanofils de ZnO

La méthode du cyclage voltampérométrique (CY) appliquée à l'électrodéposition des nanofils de ZnO repose sur l'application répétée de cycles de potentiel, permettant un contrôle précis de la nucléation et de la croissance des nanostructures. Ce procédé favorise une croissance progressive et homogène, essentielle pour obtenir des nanofils uniformes et bien définis.

Les voltampérogrammes sont enregistrés dans une plage de potentiel allant de -200 mV à -1000 mV, suivie d'un retour rapide à +200 mV, avec un total de 30 cycles. Ces paramètres ont été sélectionnés sur la base de résultats expérimentaux antérieurs, et les dépôts sont réalisés à une température de 70 °C avec une vitesse de balayage de 20 mV/s, conditions optimales pour une croissance régulière du ZnO.

Le mécanisme électrochimique sous-jacent suit une séquence de type électrochimique-chimique (EC). Dans un premier temps, les ions nitrates (NO_3^-) contenus dans l'électrolyte sont réduits électrochimiquement sous l'effet d'un potentiel négatif, générant des ions hydroxydes (OH^-). Ces derniers réagissent ensuite avec les ions Zn^{2+} en solution pour former de l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Dans un second temps, cet hydroxyde se transforme en ZnO par déshydratation, un processus pouvant être thermique ou chimique [6]. Cette étape finale aboutit à la formation des nanofils de ZnO, présentant des propriétés cristallines et optoélectroniques bien définies, adaptées aux applications dans les domaines de la photonique, de la détection ou du photovoltaïque.

V.2 Caractérisation des nanofils de ZnO

V.2.1 Caractérisations électriques (Mesure de Mott-Schottky)

Pour caractériser les propriétés électroniques des nanofils de ZnO élaborés par différentes méthodes d'électrodéposition, des mesures de Mott-Schottky ont été réalisées dans une cellule électrochimique à trois électrodes. Les échantillons de ZnO préparés ont été utilisés comme électrode de travail, tandis qu'une plaque de platine servait de contre-électrode et une électrode au calomel saturé était employée comme électrode de référence. Les mesures ont été effectuées dans une solution contenant 1 M de KNO_3 , connectée à un potentiostat VoltaLab (PG301), avec une fréquence et une amplitude fixée respectivement à 0,2 kHz et 10 mV.

La variation de l'inverse carré de la capacitance la capacitance ($1/C^2$) en fonction du potentiel appliqué (E) est représentée dans la figure V.2.

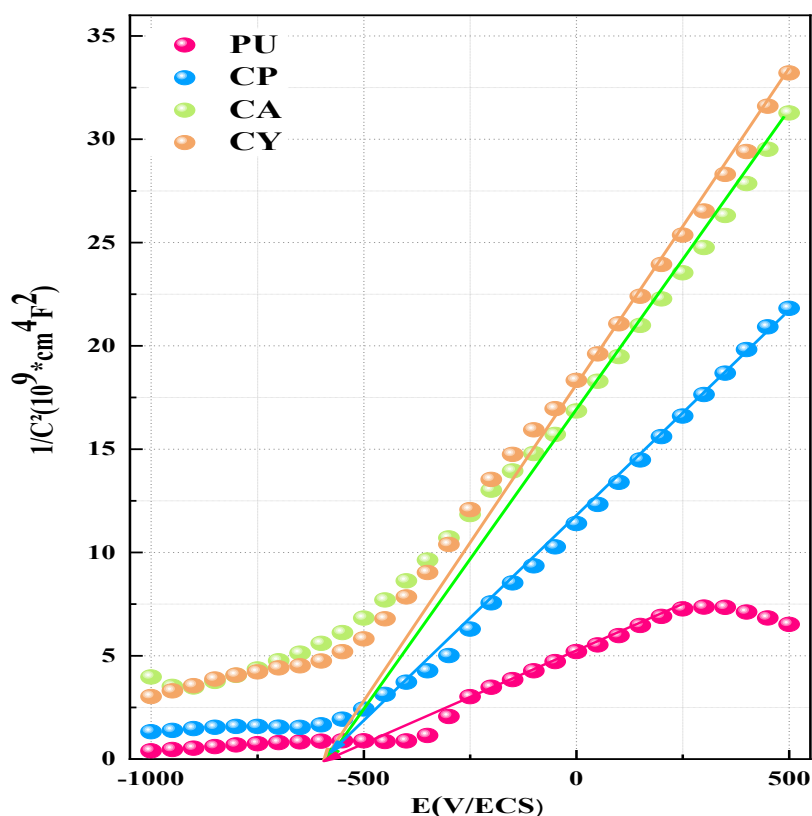


Figure V-2 : Courbe de Mott-Schottky des nanofils de ZnO obtenus par différentes méthodes de dépôts

L'analyse des courbes de Mott-Schottky obtenues a permis de confirmer que tous les échantillons étudiés présentent une conductivité de type n, comme l'indique la pente positive des droites. Cette observation concerne les nanofils de ZnO obtenus par les différentes

techniques d'électrodéposition explorées, notamment la méthode Pulse (PU), la chrono-voltammétrie ampérométrie (CP), la chronopotentiométrie (CA) et le cyclage (CY). Le potentiel de la bande plate (E_{fb}) est obtenu en extrapolant les droites à $1/C^2=0$, selon la relation $(E-E_{fb} - KT/q)$. Par ailleurs, la densité des donneurs (N_D) est déterminée à partir de la pente des segments linéaires des courbes de Mott-Schottky.

Les résultats obtenus pour le potentiel de bande plate (E_{fb}) et la concentration des porteurs de charge (N_D) des nanofils de ZnO sont regroupés dans le tableau V.1. D'après ces valeurs nous montrons que la densité des porteurs de charge (N_D) pour l'ensemble des échantillons se situe autour de 10^{20}cm^{-3} , ce qui est en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [7,8]. Cependant, on observe que la méthode de déposition utilisée influence de manière significative cette densité (N_D). Notamment, la méthode de (PU) génère une densité de porteurs (N_D) bien plus élevée, atteignant $18.8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, par rapport aux autres méthodes étudiées. Cette différence peut s'expliquer par les particularités des mécanismes de dépôt associés à chaque méthode, qui impactent directement les propriétés structurales et électroniques des couches de ZnO.

Les potentiels (E_{fb}) déterminés à partir des courbes M-S étaient de -0.845, -0,707, -0,563 et -0,678 (V/ECS) pour les méthodes PU, CP, CA et CY respectivement. L'épaisseur de la zone de charge d'espace (W) est aussi calculée à partir de l'équation suivante [9] :

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 E_{fb}}{qN_D}} \quad (\text{V. 1})$$

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 le donneur.

Tableau V.1: Quelques paramètres électriques des différentes couches des nanofils de ZnO.

La méthode	$N_D (\text{Cm}^{-3})$	$E_{fb} (\text{V/ECS})$	$W (\text{nm})$
PU	$18,8 \times 10^{20}$	-0.845	0.65
CP	$5,74 \times 10^{20}$	-0. 707	1.07
CA	3.12×10^{20}	-0.563	1.2
CY	$8 ,11 \times 10^{20}$	-0.678	0.866

Les différentes valeurs de charge d'espace (W) montrent une différence dans la résolution ou dans la finesse des caractéristiques du matériau selon la méthode utilisée. Une valeur plus faible de charge d'espace (W) comme celle obtenue par (PU) indique une meilleure qualité ou une meilleure précision dans la caractérisation, tandis qu'une valeur plus élevée peut suggérer des effets de défauts, de traitements ou d'interférences dans l'échantillon [10].

V.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les spectroscopies d'impédance des nanofils de ZnO électro déposé sur le substrat d'ITO à différentes méthodes ont été effectuées dans une solution aqueuse de 1 M de KNO_3 à une fréquence de 0.2 KHz. L'interprétation des diagrammes de Nyquist présentés dans la figure V.3 révèle des informations cruciales sur les propriétés électrochimiques des nanofils de ZnO en fonction de la méthode de déposition. À des fréquences élevées, des demi-cercles apparaissent sur les diagrammes, représentant la réponse électrochimique caractéristique des systèmes où se produit un transfert d'électrons entre l'électrode et l'électrolyte. Cette réponse est caractéristique de la diffusion des espèces redox électro actives [11].

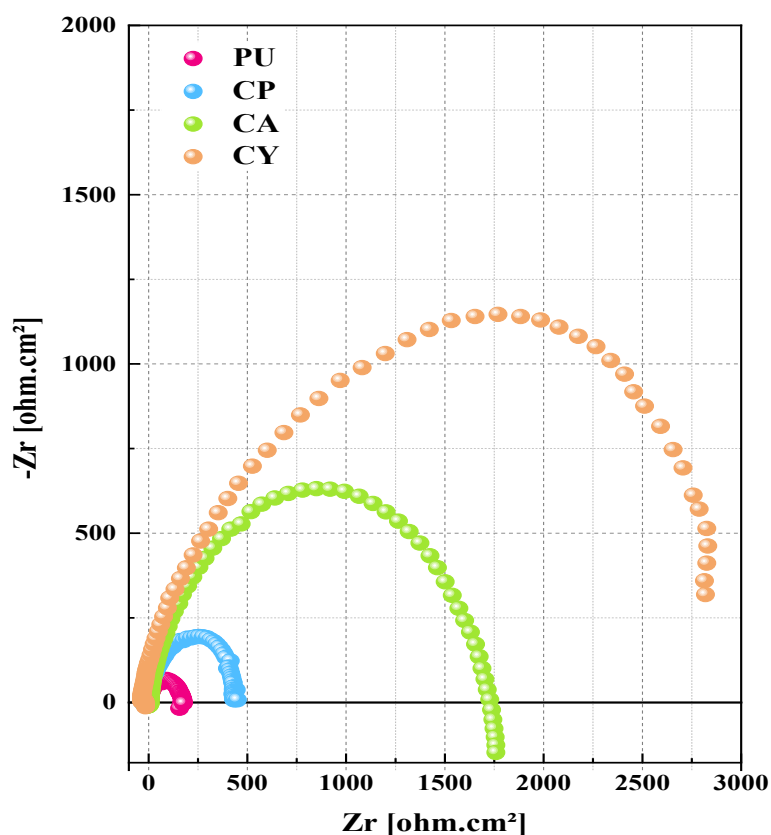


Figure V-3 : Diagrammes de Nyquist de ZnO obtenus par différentes méthodes de déposition.

Le diamètre de ce demi-cercle est directement lié à la résistance de transfert de charge (R_{ct}), un paramètre clé indiquant la capacité du matériau à conduire le courant à l'interface électrode/électrolyte. Plus ce diamètre est petit, plus la résistance est faible et la conductivité du matériau est élevée. En analysant les résultats, on observe que le diamètre du demi-cercle est réduit pour les nanofils de ZnO déposés par la méthode de (PU) ce qui suggère que la résistance de transfert de charge (R_{ct}) est plus faible pour ces échantillons. Cette diminution de la résistance (R_{ct}) est le signe d'une conductivité électrique plus élevée [12], ce qui implique que la méthode de (PU) favorise une meilleure connectivité entre les particules de nanofils, réduisant les défauts cristallins et améliorant le transport des électrons.

Tableau V.2 : Les valeurs de la résistance de transferts de charge calculés pour des nanofils de ZnO obtenus à différente méthode d'élaboration.

La méthode	PU	CP	CA	CY
Rct (Ohm. Cm²)	161	435	1711	2819

Les résultats obtenus par l'impédance sont cohérents avec les valeurs de la concentration des porteurs de charge estimées à partir des courbes de Mott-Schottky, où une concentration plus élevée de porteurs de charge (N_D) a été mesurée pour les nanofils de ZnO par rapport aux résultats obtenus par (PU).

V.2.3 Mesures de photocourant

Pour étudier les mécanismes potentiels d'amélioration de la photo-réactivité, les photocourants des nanofils de ZnO ont été mesurés à un potentiel appliqué de 1V (par rapport à ECS). La figure V.3 présente les réponses en photo-courant des nanofils de ZnO, obtenues à partir de différentes méthodes de préparation, dans un électrolyte de soutien de 1M de KNO₃, sous illumination (ON) et sans illumination (OFF), en utilisant une lampe UV ayant une longueur d'onde de 365 nm.

Dans la figure V.4, les courbes de photocourant montrent des comportements distincts entre les conditions d'illumination et d'obscurité. En l'absence de lumière (obscurité), le photocourant anodique est pratiquement nul, indiquant qu'aucune excitation photoélectronique ne se produit. En revanche, sous illumination, un photocourant anodique significatif apparaît,

ce qui suggère que les électrons excités (porteurs minoritaires) sont générés et se diffusent à la surface de l'électrode, où ils participent activement à la réaction électrochimique se produisant à l'interface électrode/solution [13]. Ce phénomène est typique des nanofils de ZnO de type n, qui montrent une génération de photocourant anodique marquée en raison de la capacité des électrons à se déplacer rapidement dans la structure [14]. Il est également intéressant de souligner que les réseaux de ZnO obtenus par la méthode de (PU) génèrent un photocourant bien plus élevé ($i = 25,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) comparativement à ceux fabriqués par d'autres techniques comme le (CP), la (CA) ou (CY) (i respectivement de 15,35, 12,23 et $5,43 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Cette différence significative dans la réponse au photocourant pour les nanofils de ZnO fabriqués par (PU) indique une génération plus efficace des électrons et des trous photo-excités, ainsi qu'une séparation plus efficace de ces porteurs.

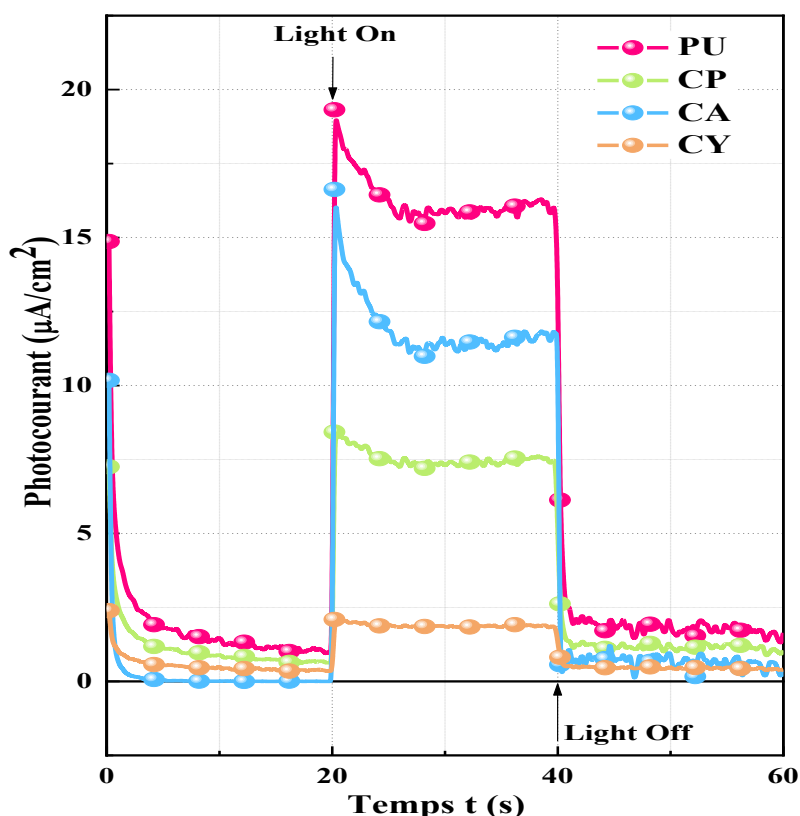


Figure V-4 : Photocourant des nanofils de ZnO obtenues par différentes méthodes.

En effet, dans les structures en nanofils, la mobilité des électrons est facilitée, ce qui permet une séparation plus efficace des paires électron-trou et améliore ainsi la conductivité électrique, comme l'indiquent les résultats des mesures de capacité de Moot-Schottky [15]. Cette meilleure séparation des porteurs et leur mobilité accrue expliquent pourquoi les réseaux de ZnO obtenus par la méthode (PU) présentent un photocourant plus élevé.

V.2.4 Caractérisation structurale

Afin d'identifier les phases présentes dans les différents échantillons, nous avons réalisé des analyses par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre XPERT-PRO (40 mA, 45 kV) en géométrie de Bragg-Brentano (2θ), sur une plage allant de 30° à 65° .

Les diffractogrammes des nanofils de ZnO sont présentés dans la figure V.5. Les pics indiqués par des étoiles correspondent à la phase tétragonale du substrat d'ITO. Les diffractogrammes obtenus pour les de ZnO élaborés par différentes méthodes mettent en évidence plusieurs pics caractéristiques situés aux angles $2\theta = 31,75^\circ, 34,48^\circ, 36,19^\circ, 45,66^\circ$ et $60,72^\circ$. Ces pics correspondent respectivement aux réflexions des plans cristallographiques (100), (002), (101), (102) et (103), caractéristiques de la structure hexagonale de type wurtzite, typique du ZnO

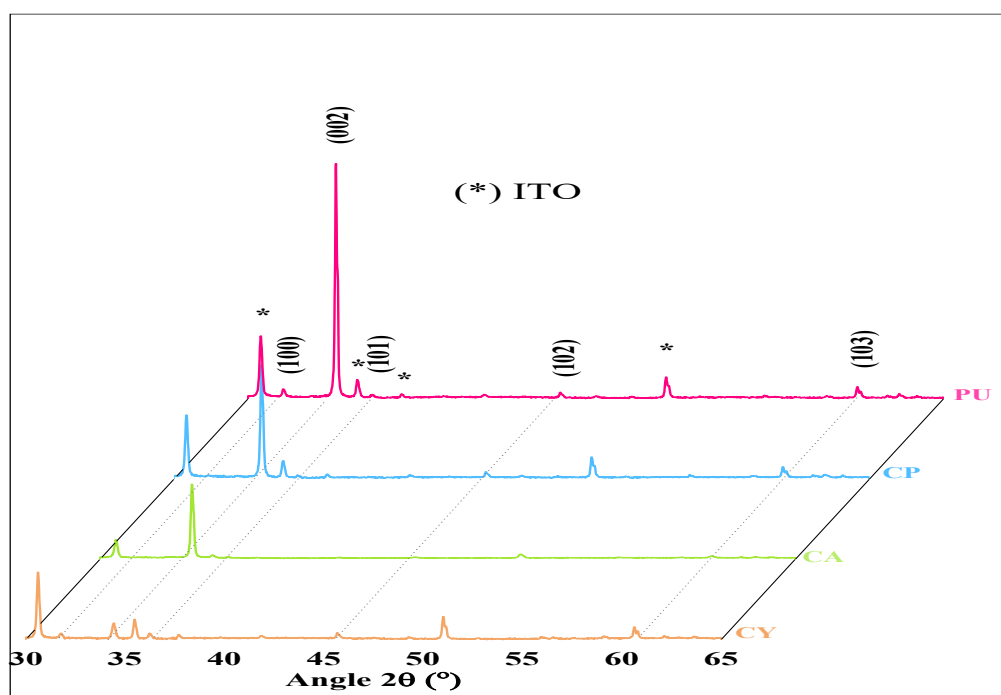


Figure V-5 : Diffractogrammes des nanofils de ZnO obtenus sur l'ITO par différentes méthodes d'élaboration les indices des pics correspondent à la phase Wurtzite de ZnO. Les étoiles indiquent les pics d'ITO.

Les diffractogrammes obtenus pour les nanofils de ZnO élaborés par différentes méthodes mettent en évidence plusieurs pics caractéristiques situés aux angles $2\theta = 31,75^\circ, 34,48^\circ, 36,19^\circ, 45,66^\circ$ et $60,72^\circ$. Ces pics correspondent respectivement aux réflexions des

plans cristallographiques (100), (002), (101), (102) et (103), caractéristiques de la structure hexagonale de type wurtzite, typique du ZnO. Parmi ces pics, celui associé au plan (002) présente une intensité nettement supérieure à celle des autres. Cette dominance du pic (002) indique une forte orientation des nanofils selon l'axe c, lequel est perpendiculaire à la surface du substrat utilisé pour la croissance [16].

En outre, aucun pic de diffraction supplémentaire n'a été détecté en dehors de ceux attribués au ZnO, ce qui démontre l'absence de phases secondaires ou d'impuretés dans les échantillons analysés. L'intensité relative des pics varie en fonction de la méthode de déposition utilisée. Notamment, le pic (002) enregistré pour les échantillons obtenus par la méthode de déposition (PU) est plus intense que celui des échantillons préparés par les méthodes (CP), (CA) ou par (CY). Cette observation suggère que la méthode (PU) favorise une meilleure cristallinité et une orientation cristalline plus marquée par rapport aux autres techniques.

Afin de mieux comprendre l'influence des différentes méthodes d'élaboration sur la structure cristalline des nanofils de ZnO, plusieurs paramètres structuraux ont été calculés. Ces paramètres incluent la taille des cristallites (D), la distance interarticulaire (d), les paramètres de maille (a et c), ainsi que la densité de déformation (δ) et la contrainte résiduelle (ε). Les valeurs de ces paramètres ont été déterminées à partir de l'analyse de la largeur à mi-hauteur du pic FWHM (β) mesurée pour le pic de diffraction correspondant au plan (002). Le tableau V.3 présente les paramètres cristallographiques des nanofils selon des différentes méthodes.

Tableau V.3 : Paramètres structuraux calculés pour les nanofils de ZnO obtenus à différente méthode d'élaboration.

Méthodes	β (°)	d (Å°)	c (Å°)	a (Å°)	D (nm)	V (Å° ³)	δ (ligne/nm ⁻²) x 10 ⁻⁴	ε (10 ⁻⁴)
PU	0.159	2.601	5.202	3.164	52.0162	45.114	3.696	6.664
CP	0.174	2.603	5.206	3.167	47.4161	46.265	4.448	7.311
CA	0.176	2.586	5.173	3.189	45.2012	45.588	4.895	7.577
CY	0.202	2.602	5.204	3.166	41.3791	46.218	5.840	8.406

A partir du tableau V.3, nous avons remarqué que la méthode de déposition influe considérablement sur tous les paramètres cristallographiques :

- Taille moyenne des cristallites (D) : Elle indique que les nanofils de ZnO préparés par la méthode de (PU) ont une taille de cristallites plus grande (52,0160 nm) comparée aux méthodes de déposition par (CP), (CA) et (CY), dont les tailles sont respectivement de 46,079 nm, 47,4160 nm et 41,3793 nm. Cela peut être attribué à la différence d'énergie et de conditions de dépôt entre ces techniques, qui influencent la nucléation et la croissance des cristallites.
- Densité de déformation (δ) : La densité de déformation, qui est inversement proportionnelle à la taille des cristallites, suit effectivement la tendance attendue. Plus la taille des cristallites est grande, plus la densité de déformation est faible [17]. La valeur la plus basse pour la méthode (PU) 3,6959 lignes/nm² est cohérente avec la taille des cristallites la plus grande obtenue par cette méthode. Cela suggère que les nanofils de ZnO déposés par (PU) ont moins de défauts structuraux comparés à ceux obtenus par les autres méthodes.
- Contraintes (ε) et Impuretés : Les contraintes calculées sont proches des valeurs standard pour le ZnO, mais certaines différences peuvent être dues à la méthode de déposition utilisée ainsi qu'à la présence d'impuretés [18]. La méthode de déposition affecte non seulement la taille des cristallites (D), mais aussi la distribution des défauts et des contraintes internes, qui peuvent être amplifiées par l'intégration d'impuretés ou la variation des conditions expérimentales.

V.2.5 Caractérisations optiques (UV-VIS)

Cette étude porte sur deux paramètres optiques essentiels : la transmittance et le gap optique des nanofils de ZnO. Nous avons examiné l'influence des variations des méthodes de déposition sur ces paramètres. Les spectres de transmission optique ont été enregistrés à température ambiante dans une gamme spectrale comprise entre 200 nm et 800 nm. La figure V.6 présente les courbes de transmission optique des nanofils de ZnO électrodéposés sur l'ITO en utilisant quatre méthodes électrochimiques différentes : (PU), (CP), (CA) et (CY).

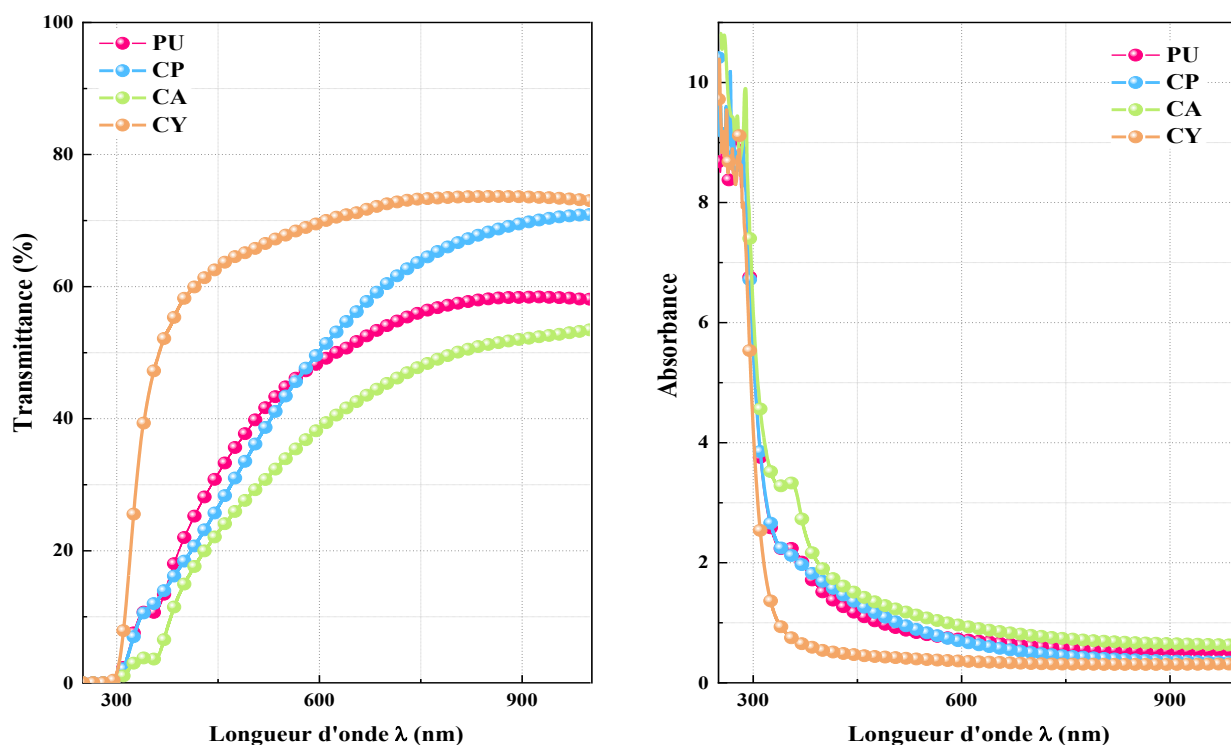


Figure V-6 : Spectre de transmission et absorbance optique des nanofils de ZnO obtenus par différentes méthodes de dépôt.

Tous les échantillons étudiés présentent une transmission optique moyenne $T > 70\%$ dans le domaine du visible, ce qui témoigne de leur potentiel pour des applications nécessitant des matériaux transparents, comme les dispositifs optoélectroniques. La transmission optique est influencée par la méthode de dépôt, qui agit sur la taille des grains (D) et la rugosité de la surface (RMS) des films obtenus. La transmission optique élevée des dépôts obtenus par la méthode de (CY) peut être attribuée à la réduction de la diffusion de la lumière. Cela résulte directement de la diminution de la taille des grains (D) et de la rugosité de la surface (RMS) [19]. En effet, selon une transmission moyenne maximale de 74 % obtenue grâce à cette méthode est associée à la plus faible rugosité (RMS) mesurée, soit est 1,45 nm.

Pour estimer l'énergie du gap optique (E_g) d'un semi-conducteur et analyser l'influence des méthodes de dépôt sur ce paramètre, nous avons utilisé la relation de Tauc [20,21]. La figure V.7 illustre la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les nanofils de ZnO obtenus par différentes méthodes de dépôt. La partie linéaire de ces courbes confirme qu'il s'agit d'une transition de type direct (direct band gap) pour tous les échantillons analysés [22].

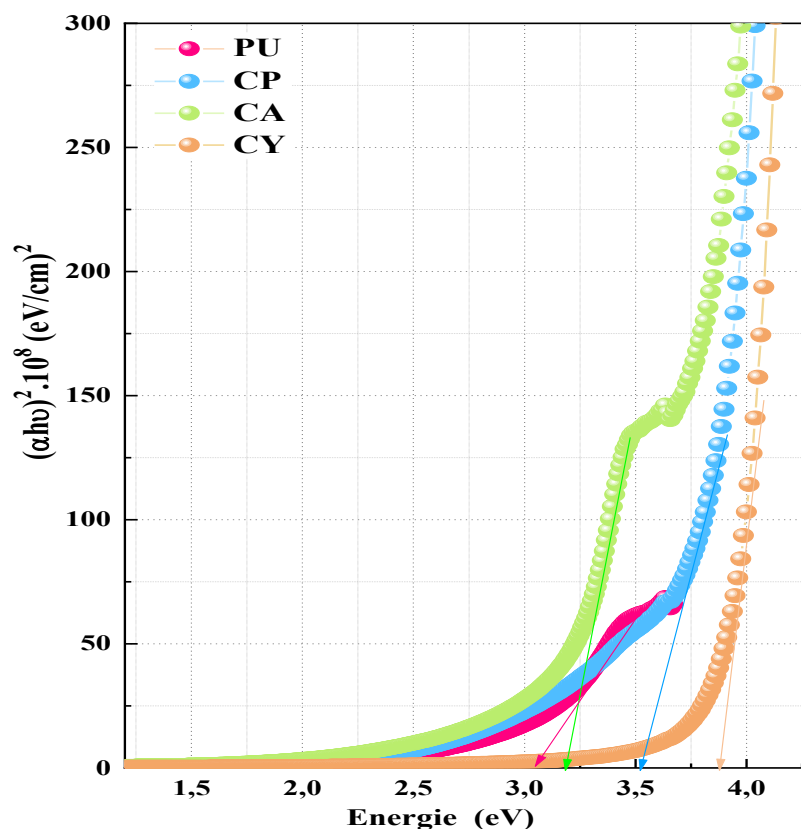


Figure V-7 : Mesure du gap optique par la méthode de Tauc des dépôts des nanofils de ZnO obtenus par différente méthode de déposition.

Les valeurs de l'énergie de gap optique (E_g) des couches de ZnO obtenues par les méthodes (PU), (CP), (CA) et (CY) sont respectivement de 3,07, 3,54, 3,21 et 3,87 eV, proches de celles du ZnO massif et cohérentes avec la littérature [23]. Ces résultats confirment le potentiel du ZnO pour les cellules solaires nanostructurées, grâce à ses bonnes propriétés optiques [24]. La variation du gap selon la méthode de dépôt est liée à la cristallinité (D) et à la densité de porteurs (N_D), influencées par la technique employée [25]. Des gaps plus faibles sont généralement associés à des cristallites (D) plus grandes, un effet attribué au confinement quantique dans les nanostructures [26,27].

V.2.6 Caractérisations morphologiques

V.2.6.1 Topographie par microscopie AFM

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de caractérisation puissante permettant d'étudier avec précision la morphologie de surface ainsi que la rugosité des matériaux à l'échelle nanométrique. La Figure V.8 présente les images AFM en deux dimensions (2D) et en trois dimensions (3D) obtenues pour les différents des nanofils de ZnO.

Ces réseaux ont été élaborés à l'aide de méthodes de croissance variées sur un substrat conducteur ITO (Indium Tin Oxide).

L'analyse des images AFM des nanofils de ZnO, obtenus par différentes méthodes d'élaboration, révèle une influence significative des conditions de croissance sur la topographie et la rugosité de surface des dépôts. En particulier, les méthodes (PU), (CP) et (CA) montrent des structures présentant une morphologie hexagonale caractéristique, typique des nanofils de ZnO. Ces structures sont distribuées de manière homogène sur la surface du substrat, ce qui suggère une faible influence du paramètre de maille du substrat d'ITO.

Une telle homogénéité peut être attribuée à des liaisons interatomiques plus fortes entre les atomes de ZnO ainsi qu'à une bonne adhésion des nanofils au substrat, favorisant une croissance organisée et régulière. En revanche, les images AFM obtenues pour les échantillons élaborés par la méthode de (CY) mettent en évidence une répartition uniforme des grains sur l'ensemble de la surface du substrat [28]. Cette distribution, bien qu'homogène, semble directement influencée par le paramètre de maille du substrat d'ITO, indiquant que cette méthode modifie les interactions à l'interface substrat-dépôt, impactant ainsi la formation et l'alignement des nanofils.

Pour mieux comparer ces résultats, la rugosité de surface a été mesurée pour chaque méthode. Les analyses montrent que la rugosité des dépôts obtenus par la méthode de (CY) est significativement plus faible que celle des dépôts obtenus par les méthodes (PU), (CP) et (CA). Cela démontre que le choix de la méthode d'élaboration joue un rôle déterminant dans le contrôle de la morphologie et de la rugosité des nanofil de ZnO .

Ces variations topographiques peuvent avoir un impact important sur les propriétés fonctionnelles des nanofils, en particulier pour des applications dans les domaines de l'optoélectronique, de la photocatalyse et des capteurs de ZnO.

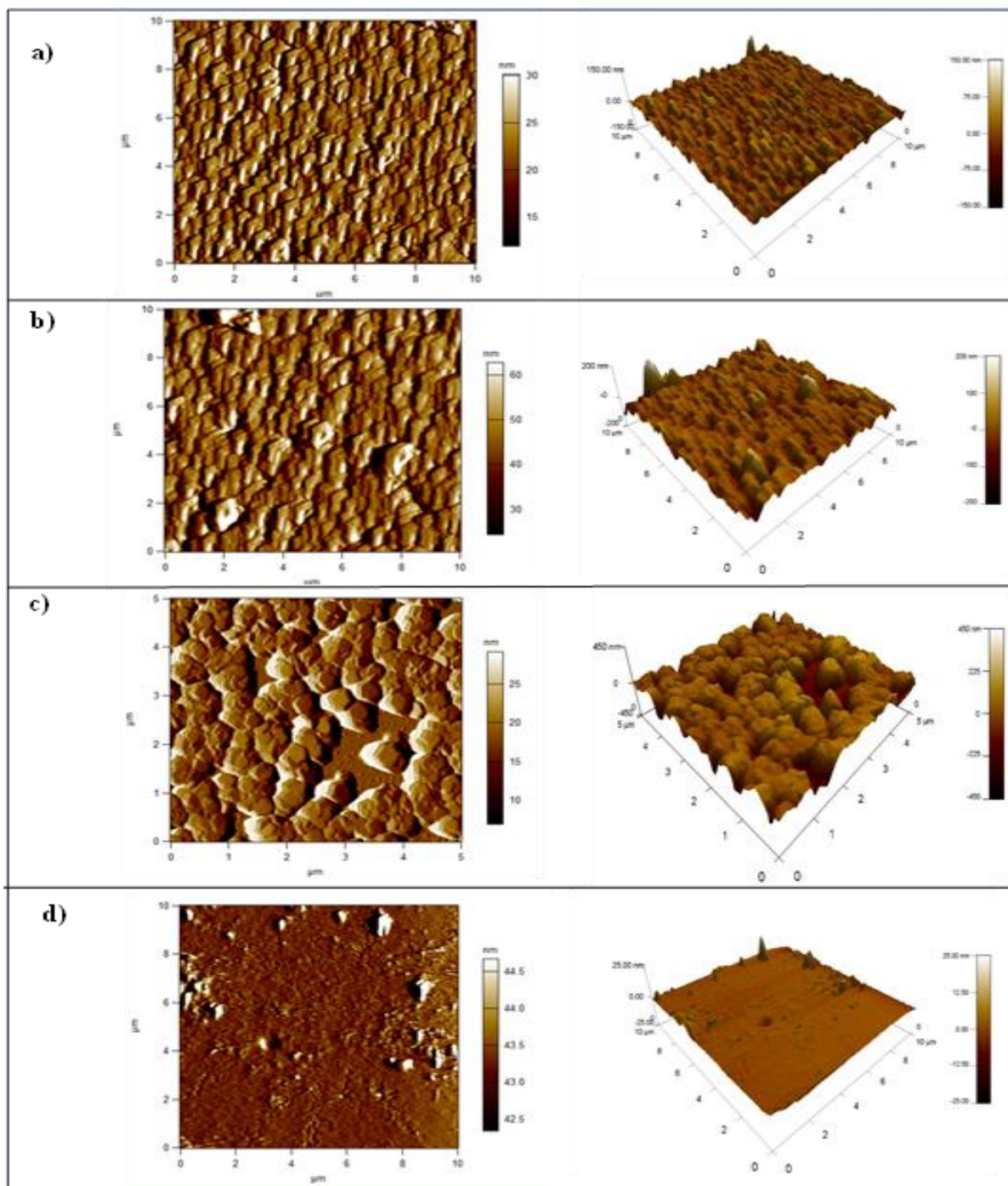


Figure V-8 : Les images 2D et 3D des nanofils de ZnO obtenues à différentes méthodes d'élaboration : a) PU, b) CP, c) CA et d) CY.

V.2.6.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Il est essentiel d'étudier la morphologie des dépôts et d'évaluer les modifications induites par les variations des méthodes d'électrodéposition. À cette fin, la microscopie électronique à balayage (MEB) a été employée pour analyser ces changements morphologiques. La figure V.9 présente une série d'images obtenues par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) des nanofils de ZnO formés à partir de différentes méthodes de dépôt, à savoir (PU), (CP), (CA) et (CY).

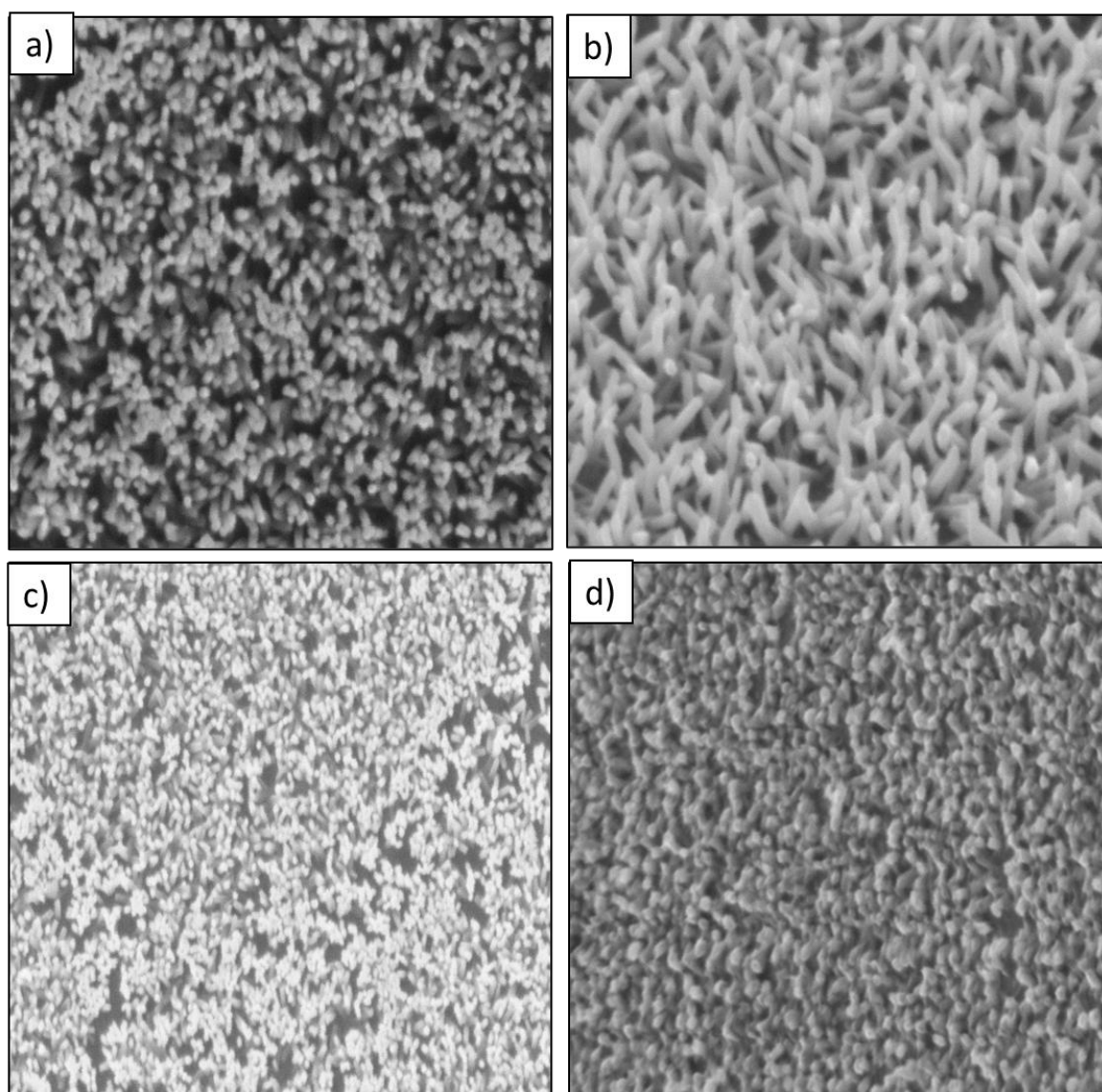


Figure V-9 : Micrographies MEB des nanofils de ZnO élaborés par différentes méthodes : **a)** PU, **b)** CP, **c)** CA, et **d)** CY.

Lors de l'examen visuel de ces images, il est tout d'abord observer que la morphologie des nanofils de ZnO varie en fonction de la méthode de déposition utilisée, ce qui reflète l'influence significative des conditions de dépôt sur la structure des nanofils. Cependant, une constante intéressante est la répartition homogène des nanofils sur toute la surface des substrats, indépendamment de la méthode de fabrication. Cela suggère que, bien que la morphologie des nanofils change, chaque méthode assure un dépôt uniforme sur les substrats, ce qui est essentiel pour de nombreuses applications pratiques.

En particulier, les nanofils de ZnO obtenus par la méthode de (PU) montrent une organisation remarquable. La morphologie est nette, avec une forte densité de graines bien orientées, formant un réseau cohérent des nanofils de ZnO. Cette caractéristique est synonyme d'une meilleure qualité du dépôt, probablement en raison d'une cristallisation plus précise et d'une orientation plus favorable des nanofils, ce qui pourrait améliorer leurs propriétés physiques et optiques pour diverses applications. En revanche, les nanofils formés par les autres méthodes, telles que (CP), (CA) et le (CY), présentent des caractéristiques morphologiques moins distinctes et de qualité inférieure.

Ces dépôts semblent moins bien définis, avec des structures moins ordonnées et une clarté visuelle réduite comparée aux nanofils produits par la méthode (PU). Cette différence de qualité morphologique indique que la méthode (PU) favorise une meilleure organisation et une meilleure orientation des nanofils, ce qui peut être crucial pour des applications nécessitant des structures de ZnO bien définies. En revanche, les méthodes (CA), (CP) et (CY), bien qu'elles permettent également la formation de nanofils de ZnO, semblent moins efficaces pour obtenir des réseaux aussi bien structurés. Cela suggère que, pour des applications où la qualité des nanofils est primordiale, la méthode (PU) serait préférée en raison de sa capacité à produire des réseaux de ZnO d'une qualité supérieure [29].

V.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que le changement de la méthode de déposition avait un grand effet sur les différentes propriétés des couches d'oxyde de Zinc obtenu par l'électrodéposition sur un substrat d'ITO.

L'étude de l'effet de différente méthode de déposition montre :

- ✓ Une augmentation de la concentration de porteur de charge (N_D) et de la conductivité électrique dans le dépoté préparés par la méthode de (PU) par rapport aux autres méthodes.

- ✓ Le dépôt obtenu par la méthode de (PU) montre une activité photoélectrochimique important avec une intensité de la photo courant de $25.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.
- ✓ L'analyse de DRX montre une structure cristalline de type wurtzite avec une augmentation de la taille de cristallinité (D) dans la méthode de (PU).
- ✓ Les propriétés optiques sont influencées par la méthode de déposition dont la transmittance la plus élevée est obtenue par la méthode de (CY).
- ✓ L'analyse AFM met en évidence l'influence cruciale de la méthode de croissance sur la morphologie et la rugosité (RMS) des nanofils de ZnO.
- ✓ L'étude morphologique par MEB révèle que la méthode d'électrodéposition (PU) permet d'obtenir des nanofils de ZnO mieux organisés, plus denses et plus homogènes que les autres méthodes. Cette supériorité morphologique rend la méthode (PU) particulièrement adaptée aux applications nécessitant des nanostructures de haute qualité.

Références bibliographiques :

- [1] M. Lakhdari and F. Habelhames, *J Mater Sci: Mater Electron* 30(2019) 6107.
- [2] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, and B. Scharifker, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 138 (1982) 225.
- [3] R. Salazar, C. Lévy-Clément, and V. Ivanova, *Electrochimica Acta* 78 (2012) 547.
- [4] T. Pauporté and D. Lincot, *Electrochimica Acta* 45 (2000)3345.
- [5] M. Rudolph, T. Loewenstein, E. Arndt, Y. Zimmermann, A. Neudeck, and D. Schlottwein, *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009)3313.
- [6] B. Abderrahmane, A. Djamila, and M. Aicha, *Materials Science in Semiconductor Processing* 27 (2014) 877.
- [7] C. Aragonès, A. Palacios-Adrós, F. Caballero-Briones, and F. Sanz, *Electrochimica Acta* 109 (2013) 117
- [8] M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Beniaiche, L. Makhoulfi, and A. Azizi, *J Mater Sci: Mater Electron* 24 (2013)153.
- [9] R. Beranek, *Advances in Physical Chemistry* 2011(2011) 786759.
- [10] R. J. D. Miller and R. Memming, in *Series on Photoconversion of Solar Energy* (PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 2008), pp. 39–145.
- [11] A. S. ELmezayyen, S. Guan, F. M. Reicha, I. M. El-Sherbiny, and C. Xu, *Journal of Physics D: Applied Physics* 48 (2015)175502.
- [12] S. Thiagarajan, T. H. Tsai, and S.-M. Chen, *International Journal of Electrochemical Science* 6 (2011) 2235.
- [13] N. Fathy and M. Ichimura, *Journal of Crystal Growth* 294 (2006)191.
- [14] F. Habelhames, B. Nessark, and M. Girtan, *Materials Science in Semiconductor Processing* 13 (2010) 141.
- [15] X. Gan and D. Lei, *Coordination Chemistry Reviews* 469 (2022) 214665.
- [16] C. V. Manzano, O. Caballero-Calero, S. Hormeño, M. Penedo, M. Luna, and M. S. Martín-González, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 1502.
- [17] M. A. Yıldırım and A. Ateş, *Optics Communications* 283 (2010) 1370.
- [18] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 14102.
- [19] J. Yoo, J. Lee, S. Kim, K. Yoon, I. J. Park, S. K. Dhungel, B. Karunakaran, D. Mangalaraj, and J. Yi, *Thin Solid Films* 480 (2005)213.

- [20] J. Klein, L. Kampermann, B. Mockenhaupt, M. Behrens, J. Strunk, and G. Bacher, *Adv Funct Materials* 33 (2023) 2304523.
- [21] P. R. Jubu, O. Adedokun, C. Mbakaan, A. Nathan-Abutu, E. Danladi, J. N. Tsaviv, P. I. Kyesmen, A. T. Adepoju, F. Aungwa, and Y. Yusof, Available at SSRN 5049714 .
- [22] S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj, M. Subramanian, and R. Jayavel, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008) 035505.
- [23] R. Chander and A. K. Raychaudhuri, *Solid State Communications* 145 (2008) 81.
- [24] K. S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu, E. Enache-Pommer, J. E. Boercker, C. B. Carter, U. R. Kortshagen, D. J. Norris, and E. S. Aydil, *Nano Lett.* 7 (2007) 1793.
- [25] M. S. Aida and S. Abed, *Elaboration et etude des proprietes optiques non lineaires des couches minces de ZnO dopees par Nickel, Fer et Bismuth* (2012).
- [26] A. Zarkov, A. Stanulis, L. Mikoliunaite, A. N. Salak, and A. Kareiva, *Thin Solid Films* 649 (2018) 219.
- [27] F. Gu, S. F. Wang, M. K. Lü, G. J. Zhou, D. Xu, and D. R. Yuan, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 8119.
- [28] A.B. Moghaddam, T. Nazari, J. Badraghi, and M. Kazemzad, *International Journal of Electrochemical Science* 4 (2009) 247.
- [29] M. Lakhdari, F. Habelhames, B. Nessark, M. Girtan, H. Derbal-Habak, Y. Bonnassieux, D. Tondelier, and J. M. Nunzi, *The European Physical Journal Applied Physics* 84 (2018) 30102.

Conclusion

Générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif principal de cette thèse a été d'élaborer et d'optimiser des nanofils d'oxyde de zinc (ZnO) par électrodéposition sur un substrat conducteur en l'ITO, en vue d'améliorer leurs propriétés pour des applications dans les domaines optoélectroniques tels que le photovoltaïque, les capteurs ou encore la photocatalyse. Pour cela, trois paramètres fondamentaux ont été étudiés de manière systématique : le temps de dépôt, l'épaisseur de la couche tampon de ZnO et la méthode d'électrodéposition.

L'étude électrochimique, basée sur la voltamétrie cyclique, a permis d'identifier une fenêtre de potentiel favorable à la formation des nanofils de ZnO. L'analyse des mécanismes réactionnels a montré que la croissance s'effectue via un transfert de charge couplé à une réaction chimique, soulignant le rôle essentiel de la cinétique électrochimique dans le processus d'élaboration.

Les mesures de Mott-Schottky ont révélé que tous les échantillons présentent une conductivité de type n, avec une densité de porteurs de charge de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} . Cette concentration a été observée comme croissante avec l'augmentation du temps de dépôt, de l'épaisseur de la couche tampon et selon la méthode d'élaboration utilisée. Ces résultats indiquent une meilleure dopabilité naturelle du ZnO dans ces conditions, contribuant à une amélioration significative des propriétés électroniques.

Les analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique ont mis en évidence une réduction de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) lorsque les paramètres de croissance sont optimisés. Cette diminution traduit une augmentation de la conductivité électrique des nanofils. Les conditions les plus favorables un temps de dépôt de 60 minutes, une couche tampon de 100 nm, et l'utilisation de la méthode pulsée (PU) ont permis d'atteindre les valeurs de conductivité les plus élevées.

Sous irradiation UV, une réponse photoélectrochimique significative a été observée, en cohérence avec la nature n-type du ZnO. Les valeurs les plus élevées de photocourant ont été atteintes dans les mêmes conditions optimales, avec un maximum de $31,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour un temps de 60 minutes, $5,95 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour une couche de 75 nm et $25,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en méthode PU.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) a révélé la formation systématique de la phase wurtzite hexagonale, avec une orientation cristallographique préférentielle selon le plan (002). La taille moyenne des cristallites augmente avec les trois paramètres étudiés, signe d'une meilleure organisation cristalline et d'une réduction des défauts

structuraux. Ces observations sont en accord avec les propriétés optiques et électriques précédemment mentionnées.

Sur le plan optique, les mesures ont mis en évidence un gap énergétique moyen de 3,7 eV, influencé par la cristallinité et la densité de porteurs de charge. Les variations observées de l'énergie de gap confirment l'interdépendance entre la structure cristalline et les propriétés électroniques du ZnO.

Enfin, les analyses morphologiques par microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (MEB) ont montré une structuration plus homogène des nanofils et une diminution significative de la rugosité de surface lorsque les conditions de croissance sont optimisées. La taille des grains, leur densité et leur organisation évoluent également de manière cohérente avec les autres propriétés mesurées.

En synthèse, les résultats obtenus démontrent que les meilleures performances globales des nanofils de ZnO sont atteintes pour un temps de dépôt de 60 minutes, une épaisseur de couche tampon de 75 nm, et l'utilisation de la méthode d'électrodéposition pulsée (PU). Dans ces conditions, les nanostructures présentent une conductivité élevée, une bonne cristallinité, un alignement morphologique optimisé, ainsi qu'une réponse photoélectrochimique importante.

Ce travail a ainsi permis de proposer une méthodologie d'élaboration électrochimique fiable et reproductible pour obtenir des nanofils de ZnO à propriétés contrôlées. Les résultats obtenus ouvrent des perspectives intéressantes pour le développement de dispositifs fonctionnels dans des domaines à fort enjeu technologique tels que les énergies renouvelables, les systèmes de détection avancée et la remédiation environnementale par photocatalyse.

.

Abstract

In the context of the energy transition, this thesis contributes to the development of high-efficiency, low-cost, and environmentally friendly photovoltaic materials. Zinc oxide (ZnO) was selected for its remarkable properties, including optical transparency, electrical conductivity, chemical stability, and ecological compatibility. The study focuses on optimizing the properties of ZnO thin films deposited on ITO substrates using a nitrate-based bath. The influence of several parameters; namely the thickness of the seed layer, deposition time, and deposition method; on the nucleation and growth of ZnO structures was analyzed. Structural (XRD), morphological (SEM), optical (UV-Vis), and electrical characterizations were carried out. The results indicate that the best performance is achieved with a 75 nm seed layer, 60 minutes of deposition, and the pulsed deposition method, representing a promising step forward in the fabrication of efficient and sustainable ZnO faced devices.

Keywords: Nanostructure, Electrodeposition, Seed layer, ZnO, Mott-Schottky.

Résumé

Dans un contexte de transition énergétique, cette thèse s'inscrit dans le développement de matériaux photovoltaïques à haut rendement, à faible coût et respectueux de l'environnement. L'oxyde de zinc (ZnO) a été retenu pour ses propriétés remarquables : transparence optique, conductivité électrique, stabilité chimique et compatibilité écologique. L'étude porte sur l'optimisation des propriétés des couches minces de ZnO élaborées sur substrats d'ITO, à partir d'un bain de nitrate. L'influence de plusieurs paramètres notamment l'épaisseur de la couche tampon, le temps de déposition et la méthode de dépôt sur la nucléation et la croissance des structures de ZnO a été analysée sur la nucléation et la croissance du ZnO. Des caractérisations structurales (DRX), morphologiques (MEB), optiques (UV-Vis) et électriques ont été menées. Les résultats indiquent que les meilleures performances sont obtenues avec une couche tampon de 75 nm, une déposition de 60 minutes et la méthode de dépôt pulsé, constituant ainsi une avancée prometteuse pour la fabrication de dispositifs à base de ZnO efficaces et durables.

Mots clés : Nanostructure, Electrodeposition, Couche tampon, ZnO, Mott-Shottkey

مخلص

في سياق الانتقال الطاقوي، تساهم هذه الرسالة في تطوير مواد ضوئية ذات كفاءة عالية وتكلفة منخفضة وصديقة للبيئة. تم اختيار أكسيد الزنك (ZnO) لخصائصه الرائعة، بما في ذلك الشفافية البصرية، والموصلية الكهربائية، والاستقرار الكيميائي، والتوافق البيئي. تركز الدراسة على تحسين خصائص أغشية ZnO الرقيقة المودعة على ركائز ITO باستخدام حمام قائم على النترات. تم تحليل تأثير عدة عوامل، وهي سمك طبقة العازل، ووقت الترسيب، وطريقة الترسيب، على التفاعل والنمو لبنى ZnO. تم إجراء التوصيفات الهيكلية (XRD)، والشكلية (SEM)، والبصرية (UV-Vis)، والكهربائية. تشير النتائج إلى أن أفضل أداء يتم تحقيقه باستخدام طبقة عازل بسمك 75 نانومتر، و60 دقيقة من الترسيب، وطريقة الترسيب النبضي، مما يمثل خطوة واعدة في تصنيع الأجهزة القائمة على ZnO فعالة ومستدامة.

الكلمات المفتاحية: مركبات نانوية، الترسيب الكهربائي، الطبقة العازلة، أكسيد الزنك، موت-شوتكي.