



Mémoire de Master

Présenté par :

- M^{elle} Chikh Cylia
- M^{elle} Taliouine Yousra

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Analytique.

Thème :

Etude des propriétés des couches minces de ZnO
dopées avec le cuivre et l'aluminium

Soutenu le : 27 /10 /2020

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} Isaadi Hamida	Chimie	Présidente
M ^{me} Ait Braham Leila	Chimie	Examinatrice
M ^{me} Ait Ahmed Nadia	Chimie	Encadreur
M ^{me} Aliouane Nabila	Génie des procédés	Co-encadreur

Remerciement :

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

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

Nous remercions également adressées à M^{me} aliouane Nabila.

On tient à remercier M^{me} Isaadi Hamida d'avoir accepté de présider notre jury de ce mémoire. Merci également à M^{me} Ait Braham Leila d'avoir accepté d'examiner notre travail.

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

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

Dédicace :

Je dédie ce travail à toutes les personnes qui me sont chères :

A ma mère et mon père ;

A mes sœurs ;

A mon grand-père ;

A toute ma famille ;

Tous mes amis ;

A ma binôme YOUSRA et toute sa famille ;

A tous les gens qui m'ont aidé

Et

A toute la promotion master 2 chimie analytique

CYLIA

Dédicace :

« Louange à Allah, le seul et unique »

Je dédie ce travail à toutes les personnes qui me sont chères :

A la mémoire de mon père ;

A ma mère pour son soutien ;

A mes grands parents ;

A mes frères et sœurs ;

A toute ma famille et mes chères amies

Et

A ma binôme CYLIA et toute sa famille

Yousra

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

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1.Introduction.....	3
I.2.Les propriétés de l'oxyde de zinc	
I.2.1.Les propriétés physico-chimiques.....	3
I.2.2.Les propriétés cristallographiques.....	3
I.2.3.Les propriétés électriques.....	5
I.2.4.Les propriétés optiques.....	6
I.2.5.Les propriétés chimiques et catalytiques.....	7
I.3.Les différentes formes de couche mince de ZnO.....	7
I.4.Les techniques d'élaboration de ZnO.....	8
I.4.1.Les méthodes physiques (PVD).....	8
I.4.1.1.Dépôt par évaporation thermique.....	9
I.4.1.2.La pulvérisation cathodique.....	9
I.4.1.3.Ablation Laser.....	10
I.4.2.Les méthodes chimiques(CVD).....	10
I.4.2.1.Dépôt chimique en phase vapeur.....	10
I.4.2.2.Sol gel.....	11
I.4.2.3.Spray pyrolyse.....	11
I.4.2.4.L'électrodéposition.....	12
I.5.Le dopage.....	13
I.5.1.Dopage de type n.....	13
I.5.2.Dopage de type p.....	14
I.6.Dopage de ZnO.....	14
I.6.1.Dopage de ZnO par l'Aluminium (Al).....	15
I.6.2.Dopage de ZnO par le cuivre (Cu).....	15
I.7.Application de l'oxyde de zinc.....	16

Chapitre II: Techniques expérimentales

II.1.Dispositifs expérimental.....	18
II.1.1.Cellule électrochimique.....	18
II.1.2.Electrodes	
II.1.2.1.Electrode de travail.....	18
II.1.2.2.Electrode de référence.....	19
II.1.2.3.Contre électrode.....	19
II.2.Appareillage et montage.....	20
II.3.Milieu électrolytique.....	21
II.4.Définition d'une couche mince.....	21
II.5.Techniques électrochimiques d'élaboration des couches minces.....	22
II.5.1. Voltampérométrie.....	22
II.5.1.1.La voltampérométrie linéaire.....	22
II.5.1.2.La voltampérométrie cyclique (CV).....	23
II.5.2.Chronopotentiométrie.....	24
II.5.3.Chronoampérométrie.....	25

II.6.Méthodes les plus utilisés pour la caractérisation des couches minces de l'oxyde de zinc.....	26
II.6.1.Diffraction des rayons X.....	26
II.6.2.Microscopie électronique à balayage.....	29
II.6.3.Spectroscopie UV-Vis.....	30

Chapitre III : Synthèse des travaux réalisés dans la littérature

Introduction.....	33
--------------------------	-----------

Partie III.1. Électrodéposition de nanorods de ZnO de type p dopés au Cu ; effet du dopage au cuivre sur les propriétés structurales, optiques et photocatalytiques des nanostructures de ZnO.....	35
---	-----------

III.1.1.Etude des propriétés morphologiques et structurales des dépôts	
III.1.1.1.Caractérisation par DRX	36
III.1.1.2.Caractérisation par MEB.....	38
III.1.2.Etude de propriétés optiques par spectroscopie UV-Vis.....	39

Partie III.2 : Etude des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des nanorods de ZnO dopés à l'Al.....	41
--	-----------

III.2.1. Etude de mécanismes de croissance et du nucléation.....	41
III.2.2.Etude structurale et morphologique des dépôts	
III.2.2.1.Caractérisation par DRX.....	43
III.2.2.2Caractérisation par MEB.....	44

Conclusion.....	46
------------------------	-----------

Liste des figures

	Figure	Page
Figure I.1 : Représentation des structures cristallines du ZnO, (a) : hexagonal wurtzite, (b) : cubique zinc blende et (c) : cubique rocksalte		4
Figure I.2 : Structure hexagonale de ZnO		4
Figure I.3 : Différentes formes de nanostructures de ZnO		7
Figure I.4 : Présentation des principaux procédés de dépôt des couches mince		8
Figure I.5 : Différentes étapes du mécanisme de formation du ZnO par réduction de NO_3^-		13
Figure I.6 : dopage du Silicium par du Bore (p) et par du Arsénique (n)		14
Figure II.1 : cellule à trois électrodes		20
Figure II.2 : Schéma de montage électrochimique		20
Figure II.3 : allure générale d'un voltampérogramme et ses caractéristiques		24
Figure II.4 : Représentation schématique d'une courbe chronoampérométrique		25
Figure II.5 : Diffractomètre des rayons X		26
Figure II.6 : Les constituants du diffractomètre à rayons X		27
Figure II.7 : Schéma représentant le principe de la diffraction des RX		28
Figure II.8 : Diagramme de diffraction des rayons X du ZnO		28
Figure II.9 : Microscope électronique à balayage(MEB)		29
Figure II.10 : Schéma d'un microscope électronique à balayage		29
Figure II.11 : Spectrophotomètre UV-Visible		30
Figure II.12 : Domaine spectrale d'UV-Visible		31
Figure II.13 : Schéma de principe de spectroscopie UV-Visible		32
Figure III.1 : Diagrammes XRD des NR ZnO/Cu pour différentes teneurs en Cu : 0, 1,7 et 3,6% à température ambiante		37
Figure III.2 : Images MEB de (a) NR ZnO et (b) NR ZnO/Cu à 3.6% électrodéposés sur FTO ; (c) et (d) sont les mêmes images que (a et b) mais à fort grossissement		39

Figure III.3 : Spectres d'absorption UV-visible de NR de ZnO purs et dopés au Cu à différentes concentrations de dopant	40
Figure III.4 : Evolution de la densité du courant en fonction du temps	42
Figure III. 5 : Spectre de diffraction des rayons X du ZnO pur et dopé à l'Al sur des substrats d'ITO	43
Figure III.6 : images MEB des films ZnO et AZO. (a) 0 (b) 0.1, (c) 0.5, (d) 1, et (e) 2 % d'Al	44

Liste des tableaux

Tableau	Page
Tableau I.1 : Quelques propriétés physico-chimiques du ZnO	3
Tableau I.2 : principales caractéristiques cristallographiques du ZnO	5
Tableau I.3 : Quelques propriétés électriques du ZnO	6
Tableau III.1 : la variation de la position du pic du plan (002), des paramètres de réseau « a » et « c », du rapport c/a de NR ZnO dopés avec différentes teneurs en Cu : 0, 1.7 et 3.6%	38

Abréviation

TCO	Oxyde Transparent Conducteur
ZnO	Oxyde de Zinc
E _g	Energie de gap
PVD	Dépôt Physique en phase Vapeur
CVD	Dépôt Chimique en phase Vapeur
ET	Electrode de Travail
ER	Electrode de Référence
CE	Contre Electrode
ECS	Electrode de Calomel Saturé
ENH	Electrode Normal à Hydrogène
CV	Voltammétrie Cyclique
DRX	Diffraction des Rayons X
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
E _{éq}	Potentiel d'équilibre
NR	Nanorod
FTO	Oxyde d'étain dopé avec Fluor
ITO	Oxyde d'étain dopé avec Indium
AZO	Oxyde de Zinc dopé avec l'Aluminium
GZO	Oxyde de zinc dopé avec le gallium
CO ₂	Dioxyde de carbone

Introduction Générale

Introduction générale :

Les chercheurs portent un intérêt particulier à l'étude des nanomatériaux qui ont suscité un engouement croissant cette dernière décennie. L'oxyde de zinc se situe parmi les matériaux les plus intéressants du point de vue propriétés comparé aux autres matériaux [1,2], et ce grâce à son vaste potentiel d'application en optique, biologie et médecine.

L'étude de ce matériau a réapparu en raison de ces propriétés fondamentales attractives tels que : les progrès réalisés en matière de techniques de synthèse et les premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de type n en type p. On outre, les caractéristiques structurales ainsi que les propriétés électriques et optiques de ces films ont été largement étudiées, tandis que l'effet du dopage sur ses propriétés est toujours en cours d'investigation [3-5].

L'oxyde de zinc de formule chimique ZnO est un composé ionique et un matériau binaire de type II-VI avec une conductivité naturelle de type n, piézoélectrique et semi-conducteur, il n'absorbe pas la lumière dans le visible et dans le proche infrarouge, insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides et les alcools.

ZnO est un composé inorganique qui existe dans l'écorce terrestre sous forme minérale « zencite » [6], il a une large bande interdite (3.37 eV) et une importante énergie de liaison d'exciton (60 meV) à température ambiante [7,8]. Sa non toxicité (contrairement par exemple à l'indium dans l'ITO), son faible coût et son abondance [9] sont des caractéristiques qui lui ouvrent un large éventail d'applications et notamment comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces [10].

Le ZnO présente plusieurs avantages très attrayants pour la recherche [12,13], tels que sa stabilité mécanique et thermique [11], sa transparence, sa large conductivité, sa facilité de fabrication et d'élaboration, ainsi son activité électrocatalytique.

Pendant plusieurs années les principales applications de ZnO se sont limitées à l'industrie chimique et pharmaceutique, mais actuellement il occupe une place de choix dans l'industrie électronique, optoélectronique et dans les dispositifs photovoltaïques [14].

Différents procédés technologiques peuvent être utilisés pour déposer le ZnO en couches minces. On peut citer les méthodes physiques et chimiques, dont les propriétés physiques du matériau sont fortement liées aux méthodes de préparation. Parmi ces méthodes,

Introduction Générale

l'électrodéposition est la plus adaptée car elle possède plusieurs avantages dont le plus important et sa simplicité de mise en œuvre. De plus, cette méthode ne nécessite pas une logistique onéreuse, elle présente donc des facilités pour le transfert industriel.

Il est bien connu que les propriétés électriques et optiques de ZnO sont très fortement influencées par les impuretés incorporées dans son réseau. En particulier le dopage du ZnO par l'Aluminium modifie considérablement ses propriétés physiques [16,17]. et son dopage par le cuivre permet de convertir sa conductivité du type n en type p afin d'améliorer ses propriétés photocatalytiques [18].

Ce travail a pour objectif d'étudier les propriétés optiques, structurales et morphologiques de ZnO dopé par des métaux de transition mais étant donnée la conjoncture actuelle (Crise Sanitaire) nous nous sommes limités à la synthèse des travaux réalisés se référant à ce sujet dans la littérature.

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre regroupe une recherche bibliographique mettant en évidence les principales propriétés de ZnO en couches minces et ces différentes formes. Ainsi, que les différentes techniques d'élaboration de ZnO (chimiques et physiques). Puis nous poursuivons en présentant les définitions du dopage n et p et le dopage de ZnO par les éléments métalliques : l'aluminium (Al) et le Cuivre (Cu).

Enfin nous terminons ce chapitre par une présentation de ses applications dans différents domaines.

Le deuxième chapitre présente les conditions expérimentales et décrit les principales méthodes utilisées pour l'élaboration des couches minces de ZnO (voltampérométrie, chronopotentiométrie et chronoampérométrie) ainsi que les techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation de ces couches (DRX, MEB et UV-Visible).

Le troisième chapitre traite les travaux réalisés par F. Ghahramanifard et al et A. Henni et al sur le dopage de ZnO par le cuivre et l'aluminium.

Enfin, on termine ce manuscrit par une conclusion générale.

Références bibliographiques:

- [1] D. G. Baik, S. M. Cho, Application of sol-gel derived films for ZnO/n-Si junction solar cells. *Thin Solid Films*, 354(1-2), (1999), 227-231
- [2] L. X. Shao, K. H. Chang, T. H. Chang, B. H. Tseng, H. L. Hwang, Steps toward industrialization of Cu-III-VI₂ thin-film solar cells: a novel full in-line concept. *Journal of Physics and Chemistry of solids*, 64(9-10), (2003), 1505-1509
- [3] F. Yakuphanoglu, Y. Caglar, S. Ilican, M. Caglar, The effects of fluorine on the structural, surface morphology and optical properties of ZnO thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 394(1), (2007), 86-92
- [4] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, F. Yakuphanoglu, Structural, optical and electrical properties of F-doped ZnO nanorod semiconductor thin films deposited by sol-gel process. *Applied Surface Science*, 255(5), (2008), 2353-2359
- [5] S. Venkatachalam, Y. Lida, Yoshinori Kano, Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by PLD. *Superlattices and Microstructures*, 44(1), (2008), 127-135
- [6] S. Brochen, Propriétés électriques du ZnO monocristallin, thèse de doctorat, Université de Grenoble, France (2012)
- [7] S. Baruah, J. Dutta, Effect of seeded substrates on hydrothermally grown ZnO nanorods. *Journal of sol-gel science and technology*, 50(3), (2009), 456
- [8] S. Benramache, O. Belahssen, A. Arif, A. Guettaf, A correlation for crystallite size of undoped ZnO thin film with the band gap energy-precursor molarity-substrate temperature. *Optik*, 125(3), (2014), 1303-1306
- [9] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. A. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, 98(4), (2005), 11
- [10] M. Krunks, A. Katerski, T. Dedova, I. Oja Acik, A. Mere, "Nanostructured solar cell based on spray pyrolysis deposited ZnO nanorod array", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92 (9), (2008), 1016-1019
- [11] R. C. Wang, C. P. Liu, J. L. Huang, S. J. Chen, Y. K. Tseng, ZnO nanopencils: Efficient field emitters. *Applied Physics Letters*, 87(1), (2005), 013110
- [12] G. E. Jellison, L. A. Boatner, Optical functions of uniaxial ZnO determined by generalized ellipsometry. *Physical Review B*, 58(7), (1998), 3586

- [13] M. Purica, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, R. Gavrilă, Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD). *Thin Solid Films*, 403, (2002), 485-488
- [14] F. M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, Modeling and simulation of polycrystalline ZnO thin-film transistors. *Journal of Applied Physics*, 94(12), (2003), 7768-7777
- [15] S.Y. Kuo, W. C.Chen, F. I. Lai, C. P. Cheng, Hao. C. Kuo, S. C. Wang, W. F. Hsieh, "Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films", *Journal of Crystal Growth* 287, (2006), 78–84
- [16] J. Wang, L. Meng, Y. Qi, M. Li, G. Shi, M. Liu, "The Al-doping contents dependence of the crystal growth and energy band structure in Al: ZnO thin films", *Journal of Crystal Growth* 311, (2009), 2305–2308
- [17] M. Fu, Y. Li, S. Wu, P. Lu, J. Liu, F. Dong, Sol-gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped ZnO nanoparticles, *Applied Surface Science*. 258, (2011), 1587-1591

Chapitre I : Etude bibliographique

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1.Introduction :

L'oxyde de zinc ZnO appartient à la famille des oxydes transparents conducteurs (les TCO). Sa non toxicité, son abondance dans la nature, sa transmittance élevée dans le domaine du visible et son gap qui est direct est optimal, font de lui un matériau fortement recommandé pour la fabrication de la couche fenêtre de la cellule solaire en couche mince. Les propriétés électriques et optique de ZnO peuvent être améliorées en ajoutant des dopants du groupe III et VII, tel que Al, B, In, Ga et F [1].

Ce premier chapitre est consacré à une description générale de l'oxyde de zinc. Tout d'abord, nous nous intéresserons à ses propriétés générales telles que sa structure cristallographique, ses caractéristiques physico-chimiques, électriques et optiques.

Puis, nous résumerons les différents modes d'élaboration de ZnO en couches minces. Enfin nous terminerons ce chapitre par des généralités sur le dopage de ZnO et les principales applications technologiques de ZnO en couches minces.

I.2.Les propriétés de l'oxyde de zinc

I.2.1. les propriétés physico-chimiques :

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

Tableau I.1 : Quelques propriétés physico-chimiques du ZnO

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

I.2.2.Les propriétés cristallographiques :

L'oxyde de zinc se trouve dans la nature sous forme de poudre, cristal massif ou minéral. D'un point de vue cristallographique, ZnO est connu sous 3 types de structures différentes selon les conditions d'élaboration. La première est la structure cubique, qui apparait sous des pressions très élevée, la seconde est la structure Rock-Salt qui persiste à pression atmosphérique (métastable), la troisième c'est la structure hexagonale de type wurtzite qui est la plus stable thermodynamiquement dans les conditions normales [2].

Chapitre I

Etude bibliographique

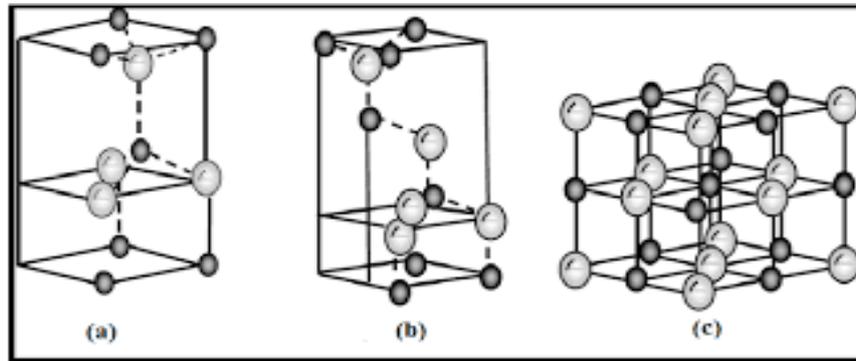


Figure I.1 : Représentation des structures cristallines du ZnO [3]. (a) : hexagonal wurtzite, (b) : cubique zinc blende et (c) : cubique rock-Salt (les grandes sphères grises représentent les atomes de zinc et les petites sphères noires représentent les atomes d'oxygène)

La structure wurtzite possède une maille élémentaire avec deux paramètres séparés par un angle de 120° ; $a=b=0,325\text{nm}$, $c=0,512\text{nm}$ dont le rapport $c/a=1,633$ (pour une structure idéale) [4], elle appartient au groupe de symétrie $P6_3mc$ [5].

L'étude sur l'environnement locale montre que les atomes Zn sont coordonnés tétraédriquement avec une distance Zn-O de $1,95\text{\AA}$, et l'infrarouge confirme ces résultats même si le rapport O /Zn passe de 0,95 à 1,06 [6]. De plus les atomes Zn et O n'occupent que 40% du volume de cristal [7] laissant des espaces vides de rayon $0,95\text{\AA}$, ainsi dans certain conditions les atomes de zinc en excès peuvent se loger dans ces positions interstitiels [8].

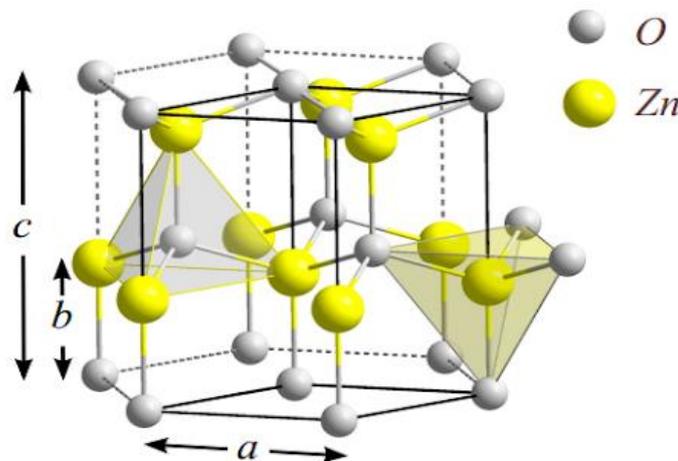


Figure I.2. : Structure hexagonale de ZnO

Chapitre I

Etude bibliographique

Tableau I.2 : principales caractéristiques cristallographiques du ZnO [9]

Réseau	Hexagonal wurtzite
Paramètres de maille	$a=b=3.2499\text{Å}$; $c=5.2060\text{Å}$; $c/a=1.6019$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+}	Suivant l'axe c $d=1.96\text{Å}$ Pour les autres voisins $d=1.98\text{Å}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	$Zn^{2+}=0.60\text{Å}$ $O^{2-}=1.38\text{Å}$
Rayon atomique	$Zn=0.74\text{Å}$ $O=1.38\text{Å}$

I.2.3. Les propriétés électriques :

ZnO est un semi-conducteur de type n du notamment à un excès de zinc en position interstitielle [10]. Ses propriétés électriques peuvent être modifiées par traitement thermique sous hydrogène [11], ou par un dopage approprié. Les dopants usuellement utilisés pour le ZnO appartiennent aux groupes III et VI de tableau périodique, pour substituer les atomes de zinc en occupant leurs sites atomiques [12,13]. Le dopage peut aussi se faire en utilisant des éléments du groupe VII tels que F et Cl, dans ce cas ces éléments substituent les atomes d'oxygène [14].

Il est intéressant de noter que le dopage de ZnO avec Al fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, et ce dopage a donné une conductivité électrique maximale de 45,35 $\Omega.cm$ pour le film dopé à 3% Al [15].

Ce matériau présente une bande interdite d'environ 3,37 eV à température ambiante, d'après [16] le gap optique augmente de 3,41 à 3,64 eV quand la température du substrat augmente de 150 à 370 °C.

Les valeurs de la résistivité électrique de ZnO en couche mince se situent dans une gamme de 10^{-4} à $10^9 \Omega.cm$ [17,18]. Elle diminue avec l'augmentation de la température et de l'épaisseur, ce qui est dû à l'augmentation de la taille des cristallites.

Par ailleurs, le ZnO possède une grande valeur d'énergie de liaison d'exciton (60 meV contre 21 meV pour GaN). Cette valeur dépend des paramètres technologiques d'élaboration du ZnO. Par exemple, D. Zhang et al [19] ont montré que la valeur d'énergie de liaison d'excitation diminue de 82 à 75 meV lorsque la température de dépôt augmente de l'ambiante à 500°C.

Chapitre I

Etude bibliographique

Dernièrement, des travaux de recherche ce sont orientés vers l'étude et la synthèse de ZnO dopé p. Les éléments de groupe I (Li, Na, Cu, Ag) et V (N, P, As) sont généralement utilisés comme accepteur de dopage p dans le ZnO.

D. C. Look et Al [20] ont pu obtenir du ZnO de type p en utilisant N₂ comme source de dopage, malgré les rapports sur la réussite de la préparation du ZnO de type p avec l'azote qui est le meilleur candidat car il a presque le même rayon que l'oxygène [21], la reproductibilité demeure un problème important [22]. De plus l'azote présente une faible solubilité dans le ZnO.

Pour résoudre le dopage de type dur avec les éléments de groupe V, il a été proposé des méthodes de co-dopage des éléments de groupe III et V pour rendre les accepteurs plus soluble dans le ZnO [23].

Tableau I.3 : Quelques propriétés électriques du ZnO [24]

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 300°K	3.4 ± 0.02 eV
Type de conductivité	n ou p
Masse effective des électrons	$0.28m_0$
Masse effective des trous	$0.6m_0$
Densité d'état dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'état dans BV	$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Résistivité maximale	$10^6 \Omega \text{ cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \Omega \text{ cm}$

I.2.4. Propriétés optiques :

ZnO est un matériau transparent dans le domaine du visible, son indice de réfraction sous la forme massive est égale à 2 [25], et son coefficient d'absorption de 90% environ dans le spectre visible. Par ailleurs sous forme de couche mince son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. Son indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1.90 et 2.20 [26,27]. Sa transparence optique est une conséquence de son large gap.

En plus des propriétés de transparence, ZnO émet des photons, sous l'effet d'un champ électromagnétique intense ou d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite ($E > 3,4$). Dans ce contexte, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont de proche UV (350 nm) au domaine de visible (400-700 nm). ZnO se caractérise par une

forte énergie du premier et de deuxième exciton qui sont 60 meV et 15 meV respectivement, ce qui le rend très prometteur pour les applications dans le domaine des lasers.

I.2.5. Propriétés chimiques et catalytiques :

L'oxyde de zinc est un métal bivalent, à caractère amphotère, il se dissout dans les acides avec dégagement d'hydrogène et dans les bases fortes. Dans l'air sec ZnO est inaltérable et ne s'oxyde pas, cependant à l'air humide il se recouvre d'une couche mince d'hydrocarbonate de zinc insoluble.

Néanmoins, ZnO est très faiblement soluble dans l'eau pure, il est utilisé comme un capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [28]. En suspension dans l'eau, il catalyse certaines réactions tels que : l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate, ainsi la réduction de bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [29] ou l'oxydation des phénols. De plus les couches minces ont été utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [30], et la photo-dégradation de la rhodamine B [31].

I.3. Les différentes formes de couche mince de ZnO :

Parmi tout les oxydes, ZnO est le seul matériau qui possède une grande variété de morphologie à l'échelle macro, micro et nanométrique, telles que des nanoparticules [32], nano-fils [33], nano-fleurs [34], nanotubes [35], nano-hélices, nano-anneaux, nano-étoiles [36], nano-disques [37]...etc. Cette grande diversité est due à une forte anisotropie de la structure et des propriétés cristallines et de surfaces du ZnO, ainsi qu'à la présence du champ électrique de polarisation interne.

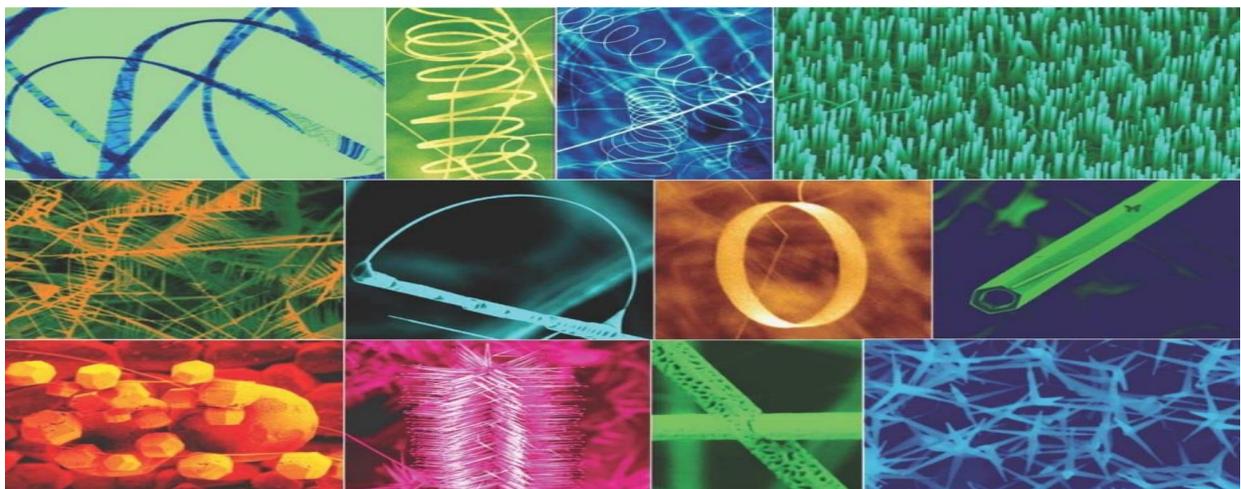


Figure I. 3 : Différentes formes de nanostructures de ZnO [38]

I.4. Les techniques d'élaboration de ZnO:

Les techniques de dépôts des matériaux en couches minces ont beaucoup évolué, cela peut être expliqué par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces. Les méthodes utilisées pour la synthèse des couches minces de ZnO sont divisées en deux groupes : les processus physiques [39] et chimiques [40].

La **figure I.4** résume le paragraphe ci-dessus.

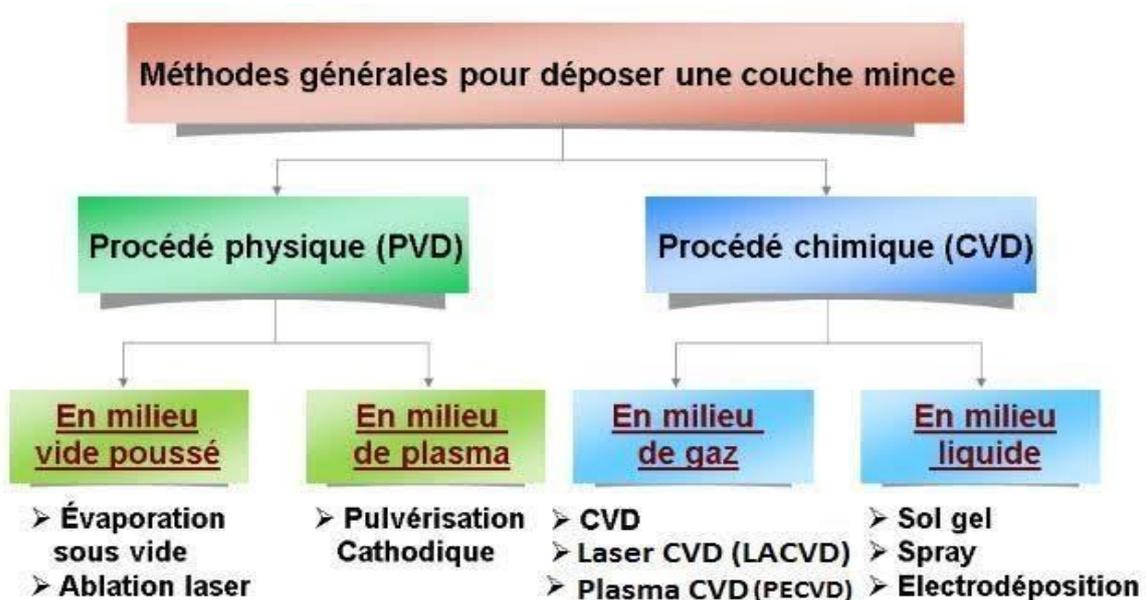


Figure I.4 : Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces

Dans ce qui va suivre nous allons donner plus de détails.

I.4.1. Les méthodes physiques (PVD) :

Le matériau est élaboré par extraction de la matière, parmi ces méthodes : le dépôt par évaporation [41], ablation laser [42] et la pulvérisation cathodique [43]. Ces techniques sont utilisées dans la recherche, aussi pour déposer des alliages, des céramiques ou encore des polymères sans provoquer la pollution atmosphérique. Ainsi les films obtenus par PVD sont denses et leurs processus de dépôt est facile à contrôler [44].

I.4.1.1. Dépôt par évaporation thermique :

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui se vaporise et va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (généralement en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt métallique. La température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset.

- Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faibles variations d'épaisseur), on fait tourner en permanence les substrats.
- Afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées, on utilise une balance à quartz. Le principe de celle-ci consiste à détecter la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz par la modification de sa masse lors de la croissance de la couche déposée (le dépôt s'effectue aussi sur le quartz). C'est donc une mesure électrique qu'il faut bien évidemment étalonner.
- A chaque début d'expérience, la fréquence de référence est redéfinie.
- En mesurant le décalage de fréquence en fonction du temps, on peut aussi déterminer la vitesse de croissance des couches déposées.

I.4.1.2. La pulvérisation cathodique :

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [45,46]. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [47]. L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.

I.4.1.3. Ablation Laser :

Les dépôts des couches minces par cette technique sont réalisés en irradiant par un faisceau laser la surface d'un matériau pour en extraire des atomes qui s'évaporent, viennent se condenser sur le substrat. La longueur d'onde du laser dépend du matériau déposé. Elle permet d'obtenir des alliages complexes, dont l'oxyde de zinc. OÙ l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et de réaliser des couches cristallines de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée, même à basse température [48]. La surface du substrat recouvert par le matériau à déposer par cette technique avec une bonne homogénéité est très petite, le manque de fiabilité des lasers et leurs coûts élevés sont les principaux inconvénients de l'ablation laser.

I.4.2. Les méthodes chimiques (CVD) :

Consiste à élaborer la matière par réaction chimique qui donne un produit solide. On peut citer : le dépôt chimique en phase vapeur [49], sol-gel [50], spray pyrolysis [51] et le dépôt électrolytique [52]. Ces techniques sont utilisées dans l'industrie car elles permettent d'obtenir de films de meilleure qualité avec une vitesse de dépôt plus grande, et le contrôle de la composition durant le dépôt est facile, néanmoins, la qualité des couches peut être dégradée par les fortes températures nécessaires pour certaines méthodes. Par ailleurs, les couches déposées sont peu denses, et elles peuvent être contaminées par des gaz très réactifs, de plus les processus chimiques ne sont pas applicables pour déposer tous les matériaux.

I.4.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur :

Le dépôt en phase vapeur chimique est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat chauffé. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats [53]. La réaction chimique des composés à la surface génère le produit solide. Cette réaction chimique demande un apport de chaleur du substrat réalisé : soit par effet joule, induction, radiation thermique, ou laser. Les variantes du procédé sont :

- la basse pression donne des dépôts uniformes sur des objets de formes diverses; c'est le cas de réacteur à paroi chaude qu'il est chauffé directement.

- l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses, ce qui augmente aussi la qualité et la vitesse de déposition.

I.4.2.2. Sol gel :

Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées [54].

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules.

I.4.2.3. Spray pyrolyse :

Est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de : spray et pyrolyse.

- **Spray** est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes lancées par un pulvérisateur [55].
- **pyrolyse** vient de pyrolytique et indique le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation, pour déclencher la réaction chimique entre les composés [55]. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide d'environ 50 torrs [56]. Le procédé "spray pyrolyse" est une méthode bien adaptée à la préparation de couches minces, de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur [56]. Elle présente de nombreux avantages [56]:
 - La rapidité et la simplicité de sa mise en œuvre.
 - Elle permet bien de contrôler la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
 - On peut utiliser plusieurs produits à la fois, en particulier pour faire le dopage.
 - Les couches minces préparées par cette technique sont de haute qualité.

I.4.2.4. L'électrodéposition :

Dans le cas d'un dépôt métallique réalisé par voie électrochimique, lors de la mise en contact d'un métal (M) avec un électrolyte (solution contenant des ions du métal à déposer), un échange électronique s'établit entre les atomes du métal et ses ions (M^{n+}) dissous dans la solution : ceci se traduit par une réaction d'oxydoréduction :



L'équilibre électrochimique de cette réaction est défini par un potentiel d'équilibre, $E_{\text{éq}}$ donné par la relation de Nernst [57] :

$$E_{\text{éq}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$$

Avec :

E_0 : potentiel standard de la réaction dans les conditions standard de pression et de température (c.à.d. à $T = 25^{\circ}\text{C}$ et pression = 1 atmosphère) par rapport à une électrode à hydrogène.

$a_{M^{n+}}$: L'activité de l'ion M^{n+}

n : le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction

F : la constante de Faraday ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T : la température absolue (K)

R : la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

Le métal s'oxyde lorsqu'il est porté à un potentiel supérieur à $E_{\text{éq}}$ et inversement une réaction de réduction se produit lorsqu'il est porté à un potentiel inférieur à $E_{\text{éq}}$.

Il a été démontré que la synthèse du ZnO par voie électrochimique se fait principalement par la méthode de l'élévation du pH local. Le processus de cette synthèse repose sur la réduction des hydroxydes OH^{-} au voisinage de la surface de la cathode, ce qui augmenterait considérablement la valeur du pH à son voisinage. La formation d'oxyde du métal se fera par une réaction chimique entre les cations métalliques présents dans la solution et les OH^{-} réduits [58]. En effet, l'électrodéposition des nanostructures de ZnO, peut se faire à partir de la réduction de NO_3^{-} [59]. Le nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) est à la fois utilisé comme précurseur des ions Zn^{2+} et OH^{-} . Après la dissociation de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dans l'eau (réaction I.2), en ions Zn^{2+} et en nitrate (NO_3^{-}), à la cathode, les NO_3^{-} se réduit en ions nitrite (NO_2^{-}) et OH^{-} (Réaction I.3). Une fois produits, les ions OH^{-} s'accumulent à la surface de l'électrode ce qui augmente le pH

local. Ensuite, les ions Zn^{2+} présents dans la solution réagissent avec OH^- sur la cathode pour précipiter sous forme de $Zn(OH)_2$ qui est instable et qui donne par la suite ZnO comme produit final (Réaction I.4).

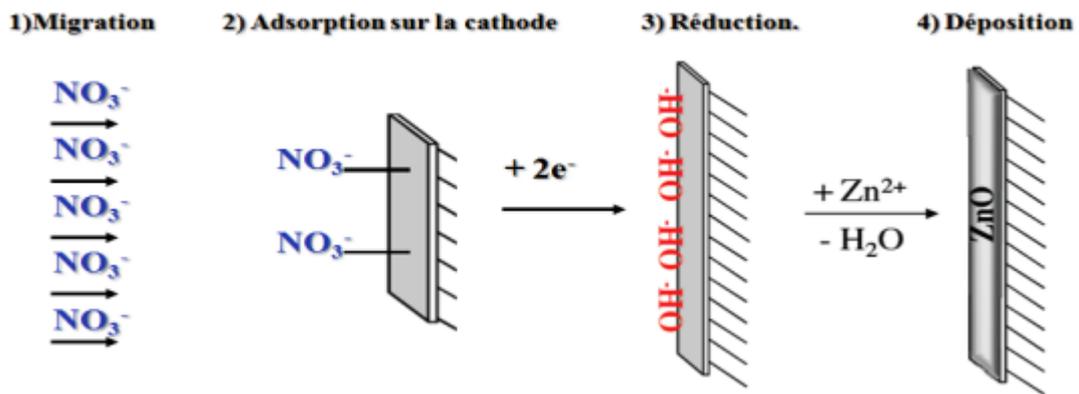
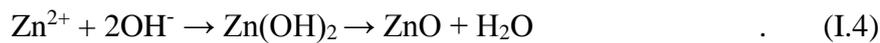


Figure I. 5 : Différentes étapes du mécanisme de formation du ZnO par réduction de NO_3^-

I.5. Le dopage :

Le dopage est l'introduction d'une impureté en petites quantités à un matériau pur afin de modifier ses propriétés de conductivité. Le semi-conducteur est intrinsèque ou pur quand il n'y a aucun atome dopant.

I.5.1. Dopage de type n :

Il dépend de la taille du dopant et de sa solubilité dans le réseau de l'oxyde transparent conducteur.

Dans ce cas, on introduit dans le réseau cristallin, des donneurs d'électrons pour produire un excès d'électrons porteurs qui sont chargés négativement dans le semi-conducteur près de la bande de conduction [60]. On peut expliquer ce type de dopage si l'on remplace un atome Si par un atome pentavalent (As), les quatre électrons assurent les liaisons avec les atomes voisins de Si et le 5^{ème} reste libre. La conduction électronique se fait sous l'effet d'une excitation thermique de cet atome considéré comme une impureté, qui libère un électron vers

Chapitre I

Etude bibliographique

la bande de conduction. Il y a ainsi des électrons libres dans la bande de conduction sans qu'il y ait de trous dans la bande de valence.

L'oxyde de zinc est dopé généralement par l'aluminium Al [61, 62], gallium Ga [63,64] et l'indium In [65,66].

I.5.2. Dopage de type p:

C'est l'inverse du type n, en remplaçant les atomes donneurs par des atomes accepteurs qui sont aussi substitués dans le réseau. Ce dopage a pour but de produire un excès de trous chargés positivement qui deviennent des porteurs majoritaires et les électrons des porteurs minoritaires [60]. Dans ce cas on introduit des atomes trivalents (B), les trois électrons assurent les liaisons covalentes et un trou est cédé au 4^{ème} atome. Ce trou se déplace dans le cristal pour créer un courant.

L'oxyde de zinc dopé p est le TCO le plus étudié pour ce type de dopage, Il est obtenu par substitution de l'oxygène [67], par l'aluminium-azote Al-N [67,68] (c'est souvent dit co-dopage) et par l'azote N [69].

La **figure I.6** donne une représentation générale de dopage.

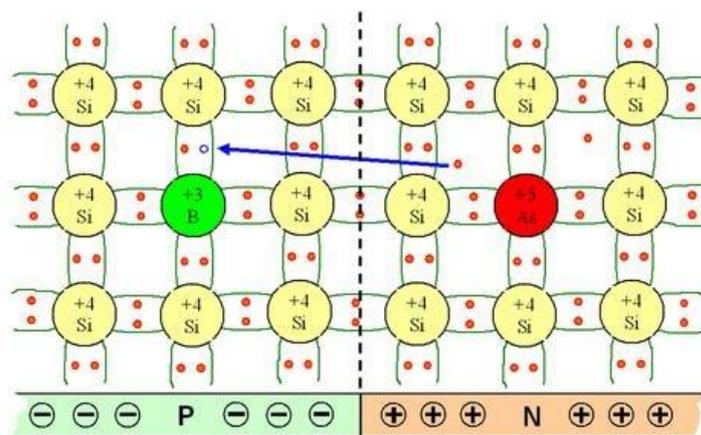


Figure I.6 : dopage du Silicium par du Bore (p) et par du Arsénic (n)

I.6. Le dopage de ZnO :

Pour plusieurs applications dans les domaines optoélectroniques et optiques, l'amélioration de propriétés des films minces de ZnO, s'effectue couramment à travers un dopage. Le meilleur candidat au dopage doit posséder une solubilité importante, être relativement stable au sein du réseau cristallin et avoir une énergie d'ionisation suffisamment faible. A cet effet, il existe

plusieurs études et résultats dans la littérature montrant qu'il est possible de doper la matrice de ZnO avec les éléments généralement métalliques selon les propriétés physiques souhaitées ; par exemple pour les propriétés électriques et optiques. Nous pouvons citer l'Aluminium (Al) et le Cuivre (Cu).

I.6.1. Dopage de ZnO par l'aluminium (Al) :

L'aluminium est un élément chimique, de symbole « Al » et de numéro atomique 13. C'est un métal pauvre, malléable, de couleur argent, qui est remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. C'est le métal le plus abondant de la croûte terrestre et le troisième élément le plus abondant après l'oxygène et le silicium. En solution, l'aluminium se trouve le plus généralement sous la forme d'ions Al^{3+} . Le ZnO dopé Al appartient à une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs de type n. Donc le dopage de la matrice de ZnO par l'atome d'aluminium à travers la substitution des ions Zn^{2+} par des ions Al^{3+} contribuerait à apporter respectivement des électrons libres supplémentaires dans la bande de conduction de ZnO ce qui permettra d'améliorer les propriétés optiques et électriques de ZnO de façon significative sans compromettre sa transparence. Ceci a conduit divers groupes de recherche à mener des investigations dans le cadre du dopage de ce matériau par l'atome d'Aluminium [70-78].

I.6.2. Dopage de ZnO par le Cuivre (Cu) :

Le cuivre est un élément chimique de symbole « Cu » et de numéro atomique 29. C'est un métal de transition du groupe IB comme l'or et l'argent, de couleur rouge mais au contact de l'air humide, il se recouvre lentement d'une patine verdâtre [79]. Il est l'un des métaux rares qui existent à l'état natif qui peut être obtenu presque pur (Cu >99.98%) [80].

Le cuivre pur est très malléable et assez dur mais tout de même ductile (facile à étirer), c'est un excellent conducteur d'électricité, il est peu réducteur et grâce à ses propriétés intéressantes, le Cu pur et ses alliages demeurent indispensable dans de nombreux domaines d'application (tuyaux à eau, plomberie, pompes et vannes ...) [79]. En solution, il se trouve généralement sous la forme d'ions Cu^{2+} .

La substitution du cuivre au réseau de ZnO a permis d'optimiser leurs performances telles que l'activité photocatalytique, la sensibilité aux gaz et la conductivité magnétique-micronique [81]. Le cuivre dopé à l'oxyde de zinc s'est révélé être plus performant sur le plan magnétique

à la température ambiante [82] et selon Gerses et al, on peut affecter de manière significative les propriétés électriques, chimiques et la modification de la bande interdite de ZnO [83].

En outre, Cu se comportant comme un accepteur dans les cristaux de ZnO en fait un bon candidat pour la création de ZnO de type p [84].

I.7. Applications de l'oxyde de zinc :

Les domaines d'applications de ZnO sont extrêmement variés. L'oxyde de zinc est déjà utilisé dans certains domaines comme la catalyse, les varistances (résistances variables), mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique. Dans ce qui suit, nous citons quelques-unes de ces principales applications :

- ❖ En raison de leurs propriétés piézoélectriques, les films minces de ZnO peuvent être utilisés comme détecteur de pression [85], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [86].

- ❖ Leurs propriétés chimiques leur confèrent la particularité de détection de gaz [87,88], qui est basé sur des réactions d'oxydations et de réductions entre les molécules d'oxygène et de gaz conduisant à la variation de la résistance électrique du matériau. Les gaz à détecter peuvent être H₂, CO₂, NH₃, C₂H₅OH, Cl₂, O₃... [89-92]. Nous citons aussi l'exemple du gaz de méthane [93], ce dernier est très volatil lorsqu'il est mélangé à l'air, il peut même exploser suite à son inflammabilité. Il est 20 fois plus néfaste que le CO₂.

- ❖ Les couches minces de ZnO peuvent servir d'électrode transparente dans les cellules solaires et des photopiles [94,95], ces cellules sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Une récente étude a montré que l'utilisation de ZnO en surface et sous certaines conditions peut également améliorer l'efficacité de la cellule [96].

- ❖ ZnO trouve sa place dans le domaine d'optoélectronique, dans la réalisation de diode électroluminescente qui consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse, grâce à sa large bande interdite [97].

- ❖ Les propriétés optiques de ZnO en films minces sont exploitées dans les capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut être également utilisé pour la fabrication de photodétecteur ultraviolet. Dans ce cas précis les films sont souvent dopés à l'aluminium et lors de l'illumination par une lumière monochromatique adéquate (350 nm), un photocourant est généré.

Chapitre I

Etude bibliographique

❖ ZnO est utilisé comme un capteur chimique, en effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées sur sa surface, dans ce contexte, un nouveau capteur électrochimique pour la détection de glucose a été développé sur la base d'électrode modifiée au Ni-ZnO [98].

Références bibliographiques:

- [1] R. Mariappan, V. Ponnuswamy, P. Suresh, Effect of doping concentration on the structural and optical properties of pure and tin doped zinc oxide thin films by nebulizer spray pyrolysis (NSP) technique. *Superlattices and Microstructures*, 52(3), (2012), 500-513
- [2] S. Rahmane, élaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, thèse de doctorat, université Mohamed Kheider Biskra (2008)
- [3] E. H. kisi, M. M. Elcombe, U parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 45(12), (1989), 1867-1870
- [4] B. Chavillon, synthèse et caractérisation d'oxyde transparents conducteurs de type p pour application en cellule solaires à colorant, thèse de doctorat, chimie, science des matériaux, université nante (2011)
- [5] A. Mosbah, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc, thèse de doctorat, science des matériaux, université Mentouri Constantine, (2009)
- [6] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, C. L. Lin, Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. *Applied Physics Letters*, 84(18), (2004), 3654-3656
- [7] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson & Cie, Paris 5, (1962)
- [8] S. Chelouche, Propriétés des fenêtres optiques ZnO : Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Mémoire de Magister, Université de Sétif, Algérie (2012)
- [9] Z. Sofiani, contribution à l'étude des propriétés optiques non linéaire de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, thèse de doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail (2007)
- [10] G. Newman, *Physic. Status Solidi B*. 105, (1981), 605
- [11] A. Tiburcio-Silver, J. C. Joubert, M. Labeau, Etude sur la croissance, la structure et la composition de couches minces de ZnO et ZnO dopé a l'indium, obtenues par procédé pyrosol, *Thin Solid Films* 197, (1991), 195-214
- [12] G. Sberveglieri, B. Benussi, G. Coccoli, S. Groppelli, P. Nelli, Reactively sputtered indium tin oxide polycrystalline thin films as NO and NO₂ gas sensors, *Thin Solid. Films* 186, (1990), 349
- [13] R. B. H. Tahar, Structural and electrical properties of aluminum-doped zinc oxide films prepared by sol-gel process. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(14), (2005), 3301-3306

- [14] C. Grivas, S. Mailis, L. Boutsikaris, D. S. Gill, N. A. Vainos, P. J. Chandler, Laser, Growth and performance of pulsed laser deposited indium oxide thin-film holographic recorders. *Laser Physics*, 8(1), (1998), 326-330
- [15] A. Allag, S. Rahmane, courrier du savoir, Les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de ZnO: al élaborées par spray pneumatique. *Courrier du Savoir*, (20), (2015), 119-122
- [16] A. Mosbah, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine (2009)
- [17] X. L. Xu, S. P. Lau, J. S. Chen, Z. Sun, B. K. Tay, J. W. Chai, Dependence of electrical and optical properties of ZnO films on substrate temperature, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 4, (2001), 617-620
- [18] R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Maily, P. Gall-Borrut, A. Foucaran, Effect of annealing on the electrical and optical properties of electron beam evaporated ZnO thin films, *Thin Solid Films* 473, (2005), 49-53
- [19] D. Zhang, Y. He, C.Z. Wang, Structure and optical properties of nanostructured zinc oxide films with different growth temperatures, *Optical and Technology laser*. 42 (2010), 556-560
- [20] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, G. Cantwell, Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy, *Applied Physics Letters*, 81, (2002), 1830
- [21] C. H. Park, S. B. Zhang, S. H. Wei, Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective. *Physical Review B*, 66(7), (2002), 073202
- [22] K. Iwata, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, J. Cryst. Growth, Improvement of Electrical Properties in ZnO Thin Films Grown by Radical Source (RS)- MBE. *physica status solidi (a)*, 180(1), (2000), 287-292
- [23] T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida, J. Cryst. Unipolarity of ZnO with a wide-band gap and its solution using codoping method. *Journal of crystal growth*, 214, (2000) 552-555
- [24] H. Lekiket, Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS, thèse de magister, Constantine (2008)
- [25] Y. Jiang, pulverisation cathodique, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992)
- [26] E. M. Bachari, G. Baud, S. B. Amor, M. Jacquet, Structural and optical properties of sputtered ZnO films. *Thin solid films*, 348(1-2), (1999), 165-172
- [27] T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. Cryst, Physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering

pressures. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 35(10), (2000), 1193-1202

[28] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, K. Sohail, Kinetics of the absorption of hydrogen sulfide by high purity and doped high surface area zinc oxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, (1995), 2981-2989

[29] H. Abdelkader, étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par Spray ultrasonique, mémoire de magister, université de Mentouri Constantine, (2007)

[30] B. Corea-Lozano, Ch. Comninellis, A. De battisti, Preparation of SnO₂-Sb₂O₅ films by the spray pyrolysis technique *Journal of applied electrochemistry* (1996), 83-89

[31] S. Rabaste, Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, (2003)

[32] K. Nejati, Z. Rezvani, R. Pakizevanal, Synthesis of ZNO Nanoparticles and Investigation of the Ionic Template Effect on their Size and Shape, *International Nano Letters*, (2011), 75-81

[33] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, P. Yang, Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, 292(5523), (2001), 1897-1899

[34] Y. Sun, N. G. Ndifor-Angwafor, D. J. Riley, Synthesis and photoluminescence of ultra-thin ZnO nanowire/nanotube arrays formed by hydrothermal growth, *Chemical Physics Letters*, 431, (2006), 352-357

[35] Z. L. Wang, Novel nanostructures of ZnO for nanoscale photonics, optoelectronics, piezoelectricity and sensing, *Applied Physics A*, 88, (2007), 7-15

[36] J. M. Jang, S. D. Kim, H. M. Choi, J. Y. Kim, W. G. Jung, Morphology change of self-assembled ZnO 3D nanostructures with different pH in the simple hydrothermal process, *Materials Chemistry and Physics*, 113, (2009), 389-394

[37] S. Cho, S-H. Jung, K-H. Lee, Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from basic to complex structures, *Journal of Physical Chemistry*, 112, (2008), 12769-12776

[38] Z. L. Wang, Nanostructures of zinc oxide. *Materials today*, 7(6), (2004), 26-33

[39] H. Alius, R. Schmidt, Interference method for monitoring the refractive index and the thickness of transparent films during deposition. *Review of scientific instruments*, 61(4), (1990), 1200-1203

[40] M. Mitsuya, S. Imazeki, Metal coating of organic thin films for thickness measurements by a stylus method. *Review of scientific instruments*, 61(9), (1990), 2466-2468

- [41] A. A. Dakhel, Structure, refractive index dispersion and optical absorption properties of evaporated Zn–Eu oxide films. *Materials chemistry and physics*, 81(1), (2003), 56-62
- [42] S. V. Fokina, E. N. Borisov, V. V. Tomaev, I. I. Tumkin, Y. S. Tveryanovich, AgI thin films prepared by laser ablation. *Solid State Ionics*, 297, (2016), 64-67
- [43] M. Abderahim, B. Hartiti, P. Thevenin, M. Siadat, Synthesis and characterization of CuO thin films grown by chemical spray pyrolysis. *Optical and Quantum Electronics*, 49(2), (2017), 70
- [44] H. Benelmadjat, élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs, thèse magister, Constantine (2007)
- [45] N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya, *Proceeding of the 5 International Display workshops*, (1998), 511
- [46] H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kuboto, M. Kawasaki, M. Yoshimto, Laser MBE of ceramic thin films for future electronics. *Applied surface science*, 109, (1997), 514-519
- [47] P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, L. Matsubara, S. Ni ki, K. Nakahara, T. Tanabe, H. Takasu, Uniaxial locked epitaxy of ZnO on the a face of sapphire. *Applied Physics Letters*, 77(12), (2000), 1801-1803
- [48] T. Takieddine, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray pyrolyse, Mémoire de L'Université Med Khider Biskra (2014)
- [49] D. Talantikite-Touati, H. Merzouk, H. Haddad, A. Tounsi, Effect of dopant concentration on structural and optical properties Mn doped ZnS films prepared by CBD method. *Optik Potik - International Journal for Light and Electron Optics*, 136, (2017), 362 – 367
- [50] A. Mandelis, Laser infrared photothermal radiometry of semiconductors: principles and applications to solid-state electronics, *Solid-State Electronics* 42, (1998), 1-15
- [51] Z. El khalidi, S. Fadili, B. Hartiti, A. Lfakir, P. Thevenin, M. Siadat, Behavior of NiO thin films sprayed at different annealing time. *Optical and Quantum Electronics*, 48(9), (2016), 427
- [52] S. Peulon, D. Lincot, Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(3), (1998), 864
- [53] S. Abed, élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc obtenues par spray pyrolyse, thèse de magister, Université de Constantine (2005)

- [54] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides. Progress in solid state chemistry, 18(4), (1988), 259-341
- [55] L. Herissi, Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi- conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt, Mémoire de Magister, Université Larbi Ben M'hidi -Oum El Bouaghi (2008)
- [56] S. Menakh, Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO, Mémoire de Magister, Université Constantine (2010)
- [57] F. Q. Shafer, G.R. Buettner, Redox environment of the cell as viewed through the redox state of the glutathione disulfide/glutathione couple. Free radical biology and medicine, 30(11), (2001), 1191-1212
- [58] J. V. Muydler, M. Pourbaix, Rapport Technique, 48 CEBELCOR, (1957)
- [59] M. Izaki, T. Omi, Electrolyte optimization for cathodic growth of zinc oxide films. Journal of the Electrochemical Society, 143(3), (1996), L53
- [60] M. Balkanski, R. F.Wallis, semiconductor physics and applications, 1st published (Oxford), New York (2000)
- [61] E. Elangovan, S.A. Shivashankar, K. Ramamurthi, Studies on structural and electrical properties of sprayed SnO₂, Journal of Crystal Growth, 276, (2005), 215-221
- [62] M. Suche, S Christoulakis, M.Katharakis, N. Katsarakis, T. Kitsopoulos, G. Kiriakidis, Surface characterization of ZnO transparent thin films. In Journal of physics: Conference series Journal of physics: Conference series, 10, (2005), 147-150
- [63] G. Srinivasan, R.T, Rajendra Kumar, J.Kumar, Materials, Li doped and undoped ZnO nanocrystalline thin films: a comparative study of structural and optical properties. Journal of sol-gel science and technology, 43(2), (2007), 171-177
- [64] J. Wienke B. van der Zanden, M. Tijssen, M. Zeman, Performance of spray-deposited ZnO: In layers as front electrodes in thin-film silicon solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 92(8), (2008), 884-890
- [65] K. S. Shamala, L. C. S Murthy, K. Narasimha Rao, Studies on tin oxide films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis methods. Bulletin of Materials Science, 27(3), (2004), 295-301
- [66] J. Zhao, X. J. Zhao, J. M. Ni, H. Z. Tao, Structural, electrical and optical properties of p-type transparent conducting SnO₂: Al film derived from thermal diffusion of Al/SnO₂/Al multilayer thin films. Acta Materialia, 58(19), (2010) 6243-6248
- [67] O. Maksimov, "Recent Advances and Novel Approaches of p-Type Doping of Zinc Oxide" Reviews on Advanced Materials Science, 24(1-2), (2010), 26-34

- [68] S. Shet, K.S. Ahn, T. Deutsch, H.Wang, N. Ravindra, Y. Yan, M. Al-Jassim, Synthesis and characterization of band gap-reduced ZnO: N and ZnO:(Al, N) films for photoelectrochemical water splitting. *Journal of Materials Research*, 25(1), (2010) 69
- [69] J. Wang, V. Sallet, F. Jomard, A. M. B. do Rego, E. Elamurgu, R. Martin, E. Fortunato Influence of substrate temperature on N-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 515(24), (2007), 8785-8788
- [70] M. H. Mamat, M. Z. Sahdan, Z. Khusaimi, A. Zain, A. Z. Ahmed, S. Abdulah, M. Rusop, Influence of doping concentrations on the aluminum doped zinc oxide thin films properties for ultraviolet photoconductive sensor applications. *Optical materials*, 32(6), (2010), 696-699
- [71] Y. Caglar, M. Caglar, S. Ilican, Microstructural, optical and electrical studies on sol gel derived ZnO and ZnO: Al films. *Current Applied Physics*, 12(3), (2012), 963-968
- [72] M. Wang, Ka E. Lee, S. H. Hahn, E. J. Kim, S. Kim, J. S. Chung, E. W. Shin, C. Park, Optical and photoluminescent properties of sol-gel Al-doped ZnO thin films. *Materials Letters*, 61(4-5), (2007), 1118-1121
- [73] Y. S. Kim, W. P. Tai, Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol-gel process. *Applied Surface Science*, 253(11), (2007), 4911-4916
- [74] Z. Q. Xu, H. Deng, J. Xie, Y. Li, X. T. Zu, Ultraviolet photoconductive detector based on Al doped ZnO films prepared by sol-gel method. *Applied surface science*, 253(2), (2006), 476-479
- [75] S. Mridha, D. Basak, Aluminium doped ZnO films: electrical, optical and photoresponse studies. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(22), (2007) 6902
- [76] S. Salam, M. Islam, A. Akram, Sol-gel synthesis of intrinsic and aluminum-doped zinc oxide thin films as transparent conducting oxides for thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 529, (2013), 242-247
- [77] M. Sahal, B. Hartiti, A. Ridah, M. Mollar, B. Mari, Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Microelectronics Journal*, 39(12), (2008), 1425-1428
- [78] J. Li, J. Xu, Q. Xu, G. Fang, J. Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by sol-gel process. *Journal of Alloys and Compounds*, 542, (2012), 151-156
- [79] J-M. Dorlot, J-P. Baïlon, J. Masounave, « Les Matériaux », L'école polytechnique de Montréal, Canada, (1986)
- [80] P. Pascal, *Nouveau Traité de chimie minérale*, Tome II, Ed. Masson et Cie, 1957

- [81] Y. S. Sonawane, K. G. Kanade, B. B. Kale, R. C. Aiyer, Electrical and gas sensing properties of self-aligned copper-doped zinc oxide nanoparticles. *Materials research bulletin*, 43(10), (2008), 2719-2726
- [82] S. Singhal, J. Kaur, T. Namgyal R. Sharma, Cu-doped ZnO nanoparticles: synthesis, structural and electrical properties. *Physica B: Condensed Matter*, 407(8), (2012), 1223-1226
- [83] N. Y. Garces, L. Wang, L. Bai, N. C. Giles, L. E. Halliburton, G. Cantwell, Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals. *Applied Physics Letters*, 81(4), (2002), 622-624
- [84] O. Lupan, T. Pauporté, B. Viana, P. Aschehoug, Electrodeposition of Cu-doped ZnO nanowire arrays and heterojunction formation with p-GaN for color tunable light emitting diode applications. *Electrochimica Acta*, 56(28), (2011), 10543-10549
- [85] T. J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, B.J.J Zelinski, Piezoelectric properties of sol-gel derived ZnO thin films. *Integrated Ferroelectrics*, 17(1-4), (1997), 339-347
- [86] C. R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, H. Shen, Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (0112) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 85(5), (1999), 2595-2602
- [87] Q. B. Ma, Z. Z. Ye, H. P. He, L.P. Zhu, J.Y. Huang, Y. Z. Zhang, B. H. Zhao, Influence of annealing temperature on the properties of transparent conductive and near-infrared reflective ZnO: Ga films. *Scripta Materialia*, 58(1), (2008), 21-24
- [88] C. E. Benouis, A. Sanchez Juarez, M. S. Aida, S. Hamzaoui, M. Benhaliliba, Photoconductivity of undoped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis. *Sciences & Technologie. A, sciences exactes*, (2005), 11-16
- [89] L. A. Patil, A. R. Bari, M. D. Shinde, V. Deo, Ultrasonically prepared nanocrystalline ZnO thin films for highly sensitive LPG sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 149(1), (2010), 79-86
- [90] D. Calestani, M. Zha, R. Mosca, A. Zappettini, M. C. Carotta, V. Di Natale, L. Zanotti, Growth of ZnO tetrapods for nanostructure-based gas Sensors and Actuator B 144, (2010), 472-478
- [91] K. H. Zheng, Y. C. Zhao, K. Deng, Z. Liu, L. F. Sun, Z. X. Zhang, L. Song, H. F. Yang, C. Z. Gu, S. S. Xie, Effectively enhanced oxygen sensitivity of individual ZnO tetrapod sensor by water preadsorption, *Applied Physics Letters*. 92, (2008), 213116-213118

- [92] N. Katsarakis, M. Bender, V. Cimalla, E. Gagaoudakis, G. Kiriakidis, Ozone sensing properties of DC-sputtered, c-axis oriented ZnO films at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 96(1-2), (2003), 76-81
- [93] Z. Bai, C. Xie, S. Zhang, L. Zhang, Q. Zhang, W. Xu, J. Xu, Microstructure and gas sensing properties of the ZnO thick film treated by hydrothermal method, *Sensors and Actuators B*, 151, (2010), 107-113
- [94] K. Kessairi, Etude physique et technologie des capteurs à gaz à base d'oxyde d'étain, Thèse de magister, université d'Oran, (2003)
- [95] E. Dupuy, DEA Energétique Physique Rapport de stage, INP Grenoble et ENSPG, (2003)
- [96] D. Kim, J. Yi, H. Kim, Self-textured transparent conductive oxide film improves efficiency of solar cells, In *Oxide-based Materials and Devices*, International Society for Optics and Photonics 7603, (2010), 76030G
- [97] J. Y. Lee, J. H. Lee, H. S. Kim, C. H. Lee, H. S. Ahn, H. K. Cho, H. S. Lee, A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED. *Thin Solid Films*, 17(517), (2009), 5157-5160
- [98] Y. Yang, Y. Wang, X. Bao, H. Li, Electrochemical deposition of Ni nanoparticles decorated ZnO hexagonal prisms as an effective platform for non-enzymatic detection of glucose. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 775, (2016), 163-170

Chapitre II : Techniques expérimentales

Chapitre II

Techniques expérimentales

Ce deuxième chapitre a pour but de décrire les techniques électrochimiques utilisées dans la littérature pour élaborer des couches minces d'oxyde de zinc et les matériaux, les électrolytes, les dispositifs, ainsi que les méthodes de caractérisation de surface (DRX, MEB et UV-visible) qui permettent d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

II.1 Dispositifs expérimental :

L'électrodéposition est l'une des méthodes les plus sollicitée pour élaborer les couches minces de ZnO, en raison de son processus à basse température, plus taux de croissance et un fonctionnement pratique [1]. Elle est utilisée pour la formation de films minces aussi bien métalliques que sous forme d'oxydes [2].

Ainsi, c'est une méthode alternative simple et moins onéreuse à mettre en œuvre, car elle n'exige pas des équipements sophistiqués, avec une possibilité de déposer de larges surfaces d'excellente qualité. De plus, elle présente un rendement très élevé et une bonne reproductibilité des résultats [3], et la texture du matériau déposé dépend de la composition de l'électrolyte [4].

II.1.1. Cellule électrochimique :

Les différentes mesures électrochimiques telles que l'électrodéposition de ZnO sont réalisées dans une cellule d'électrolyse classique en verre à double parois entre lesquelles est maintenue une circulation d'eau thermostaté pour travailler à des températures contrôlées.

La cellule contient une solution dite électrolyte et trois électrodes : électrode de travail (ET) qui constitue le substrat, électrode de référence (ER) et une contre électrode (CE).

II.1.2. Electrodes

II.1.2.1. Electrode de travail :

Ce type d'électrode est le siège d'une réaction électrochimique, et souvent appelé électrode redox. C'est le substrat sur lequel le dépôt est réalisé, on utilise des électrodes fixes et montées verticalement pour réaliser le processus d'électrodéposition.

Elle est choisie en fonction de sa stabilité, de son domaine de polarisation, de ces paramètres de maille, et également en fonction des études faite pour caractériser le matériau déposé. Plusieurs types de substrats ont été utilisé pour réaliser l'électrode de travail : l'or, l'argent, le

Chapitre II

Techniques expérimentales

cuivre, le silicium doré, l'acier inoxydable de type 304 [5] et l'ITO [6]. Cette électrode sert pour le transfert d'électrons ainsi elle permet de caractériser les processus électrochimiques qui se produisent à la surface.

Avant chaque utilisation, l'électrode de travail est polie mécaniquement avec du papier abrasif qui permet de supprimer une partie des oxydes superficiels puis, rincé avec de l'eau distillée [7].

II.1.2.2. Electrode de référence :

On utilise généralement pour ces études électrochimiques une électrode au calomel saturé en chlorure de potassium (ECS : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ saturée). Elle possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail, dans les conditions normales son potentiel est égal à 0.241 V/ ENH.

Pour rester stable aucune densité de courant notable ne doit traverser une électrode de référence afin de ne pas détruire les conditions d'équilibre [8].

L'électrode de référence est placée très près de l'électrode de travail pour diminuer les erreurs de mesure et la chute ohmique [9].

II.1.2.3. Contre électrode :

Aussi appelé l'électrode auxiliaire, elle est constituée d'une grille de platine, son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule électrochimique et permet sa mesure.

Cette dernière est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant.

Chapitre II

Techniques expérimentales



Figure II.1 : Cellule à trois électrodes

II.2.Appareillage et montage :

Le montage électrochimique utilisé pour l'élaboration des couches minces de ZnO ainsi que leurs études électrochimiques est représenté sur la **figure II.2**.

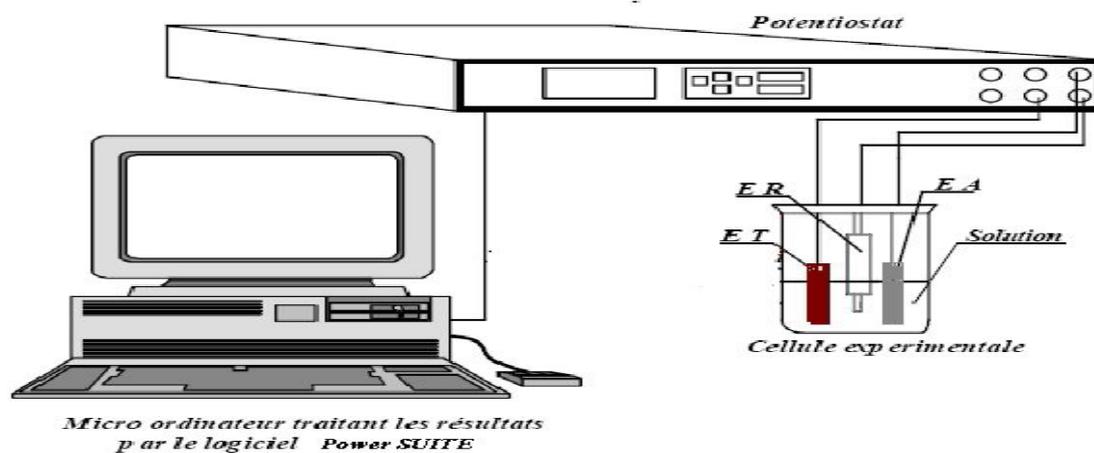


Figure II.2 : Schéma de montage électrochimique

Il s'agit d'un potentiostat(P)/galvanostat(G) et une cellule électrochimique à trois électrodes qui sont reliées au P/G avec les pinces métalliques et des fils électriques, le tout est piloté par un microordinateur, grâce à un logiciel d'application (volta Master) qui permet l'enregistrement et le traitement des résultats obtenus.

Ce logiciel donne l'accès :

Chapitre II

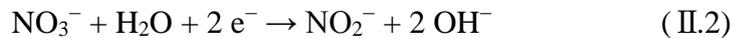
Techniques expérimentales

-A la programmation et à l'exécution d'une expérience avec sauvegarde des paramètres et des résultats expérimentaux.

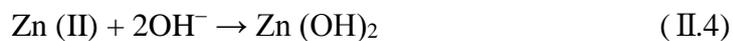
-Au traitement des résultats et à des courbes stockées.

II.3.Milieu électrolytique :

Plusieurs précurseurs ont été proposés dans la littérature : l'oxygène [10], l'eau oxygénée [11] et les nitrates [12]. La réduction de ces précurseurs conduit à la production des ions OH^- selon les réactions suivantes :



Les ions Zn^{2+} vont précipiter pour former l'hydroxyde de zinc (réaction (II.4)). Si la température est suffisamment élevée, cet hydroxyde se déshydrate pour former de l'oxyde de zinc(II) (réaction (II.5)).



II.4.Définition d'une couche mince :

Une couche mince est un empilement d'atome dont l'épaisseur est fortement réduite et exprimé en nanomètre. Cette faible distance entre les deux surfaces et la nature de substrat influencent sur les propriétés physiques et structurales des couches minces [13]. De plus, dans un matériau à l'état massif le rôle des limites est négligeable dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince ce sont les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérant. Ainsi, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite quel que soit la procédure employée pour sa fabrication.

Le processus de déposition d'une couche mince s'effectue généralement en 4 étapes :

- Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer : la source qui constitue le matériau de base du film mince a élaboré peut être un solide, liquide, une vapeur ou gaz.

Chapitre II

Techniques expérimentales

- Transport des espèces de la source vers le substrat : l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface de substrat est un élément important, elle dépend du milieu de transport : un vide poussé, un fluide ou un milieu plasma.
- Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.
- L'analyse de film obtenu en effectuant des mesures directes sur ses propriétés importantes.

II.5. Techniques électrochimiques d'élaboration des couches minces :

Les connaissances des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se font par la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué (E_{app}) (voltampérométrie) , ou la mesure des variations du potentiel en fonction du temps (chronopotentiométrie), ou par variation du courant en fonction du temps (chronoamperométrie) aux bornes d'une cellule d'électrolyse.

II.5.1. Voltampérométrie :

La voltampérométrie est une catégorie de méthode électro-analytique utilisée dans la chimie analytique et dans divers procédés industriels. Elle désigne l'étude des courbes $I=f(E)$ d'un système électrochimique qui sont appelées voltamogrammes. La variation de potentiel E peut être linéaire ou modulée donnant lieu à des techniques possédant des caractéristiques différentes.

II.5.1.1. La voltampérométrie linéaire :

Technique qui consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant.

Le potentiel d'électrode varie avec le temps, de potentiel initial à un potentiel final avec une vitesse de balayage de potentiel fixe $v = (dE/dt)$.

La voltampérométrie cyclique est applicable à la plupart des cas mais dans les cas où la réaction est irréversible ; elle ne donnera aucune donnée supplémentaire et la voltampérométrie linéaire est suffisante.

II.5.1.2. La voltampérométrie cyclique (CV) :

Elle est sans aucun doute la plus utilisée et la plus universelle des méthodes pour étudier les processus qui se produisent à l'électrode [14], et elle permet d'obtenir rapidement de l'information sur la thermodynamique des processus redox et sur la cinétique des systèmes électrochimiques.

Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuer deux balayages linéaires avec une vitesse imposée, le premier dit « aller » et le second dit « retour » en sens inverse de façon à revenir au potentiel de départ (initial) pour avoir donc un cycle. Le balayage permet d'observer facilement le comportement du système à différents potentiels et ainsi d'identifier les différentes espèces électro-actives. L'inversion de la direction de variation du potentiel permet d'observer à la fois le comportement électrochimique des réactifs et des produits, et donc la réversibilité des réactions.

On mesure le courant qui traverse le système en fonction du potentiel qui est une fonction linéaire du temps à taux constant (vitesse de balayage), ce qui permet d'identifier les réactions de transfert de charge qui se produisent à l'interface électrode-électrolyte.

Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique (processus réduction) et de courant anodique (processus oxydation) lorsque celui-ci est positif [15]. L'allure générale de la courbe voltammétrie cyclique, ainsi que ces principales grandeurs sont représentées sur **la figure II.3**.

Ces grandeurs sont :

I_{p_a} , I_{p_c} : Courants de pic anodique et cathodique

E_{p_a} , E_{p_c} : Potentiels de pic anodique et cathodique

$E_{p_{a/2}}$, $E_{p_{c/2}}$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{p_a} et E_{p_c}

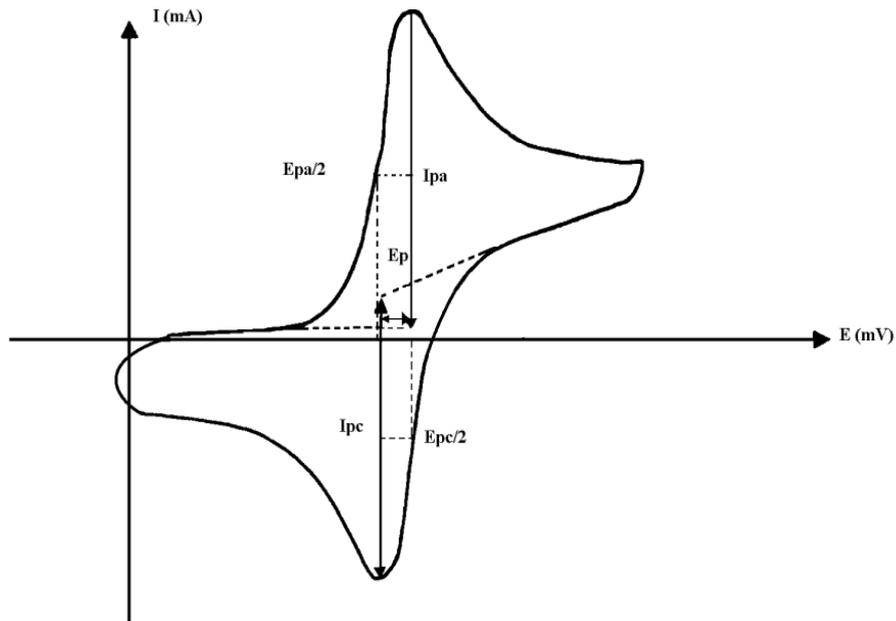


Figure II.3 : Allure générale d'un voltampérogramme et ses caractéristiques

II.5.2.Chronopotentiométrie :

Les méthodes électrochimiques ont été souvent utilisées pour déterminer les propriétés de transport dans les électrolytes. En particulier, dans les milieux fondus ; la chronopotentiométrie constitue une technique relativement facile à mettre en œuvre pour déterminer les coefficients de diffusion d'un ion métallique en utilisant une réaction électrochimique de réduction [16].

Cette méthode efficace pour étudier le mécanisme de l'électrode, elle consiste à étudier l'évolution au cours du temps de la tension de l'électrode à laquelle on impose le passage d'un courant d'intensité au cours du temps de l'électrolyse, nous renseigne sur les phénomènes ayant lieu à la surface de l'électrode lorsque le courant global est nul, la courbe obtenue représente l'évolution du potentiel de corrosion spontané en fonction du temps.

En chronopotentiométrie, le suivi de l'évolution de potentiel permet d'identifier les phénomènes potentiel en dissolution / passivation qui se produisent à l'électrode [17].

II.5.3. Chronoampérométrie :

C'est une technique électrochimique dans laquelle le potentiel de l'électrode de travail est fixé et le courant résultant du processus faradique se produisant à l'électrode est surveillé en fonction du temps [18]. Ce mode est appelé « un mode potentiostatique ».

Il existe deux types de chronoampérométrie qui sont couramment utilisés chronoampérométrie contrôle potentiel et chronoampérométrie courant contrôlé.

En général la chronoampérométrie utilise des électrodes de la zone fixe qui est adaptée à l'étude des processus d'électrodes de réactions chimiques couplées en particulier le mécanisme de la réaction d'électrochimie organique. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle et notamment les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt [19].

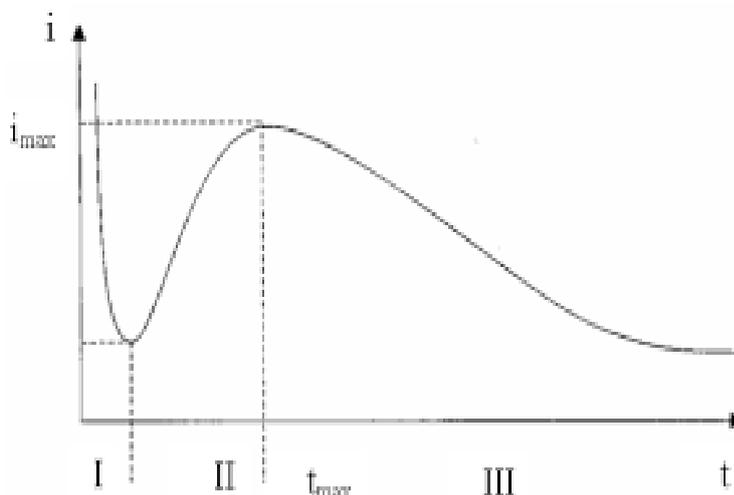


Figure II.4 : Représentation schématique d'une courbe chronoampérométrique

On peut distinguer trois zones principales sur la courbe [20] :

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

II.6. Méthodes les plus utilisées pour la caractérisation des couches minces de l'oxyde de zinc :

Il est nécessaire de définir les meilleures conditions de préparation de ZnO pour obtenir un matériau ayant de bonnes propriétés, comme il est un matériau très sensible aux conditions de préparation. Ces couches sont analysées par différentes techniques de caractérisation des matériaux :

- Diffraction des rayons X (DRX) pour la caractérisation structurale.
- Microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'étude de la morphologie.
- Spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques.

II.6.1. Diffraction des rayons X :

C'est une méthode d'analyse physicochimique non destructive utilisée pour l'analyse quantitative et qualitative d'échantillon polycristallin (catalyseurs, minéraux, métaux, semi-conducteur). Elle permet de déterminer la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites, elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contraintes des dépôts et la présence d'une texture [21]. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde. Un dispositif DRX est représenté sur la **figure II.5**.



Figure II.5 : Diffractomètre des rayons X

Chapitre II

Techniques expérimentales

Un diffractomètre est principalement constitué de 4 éléments :

- Un tube à rayons X
- Un porte-échantillon
- Un détecteur de RX
- Un goniomètre

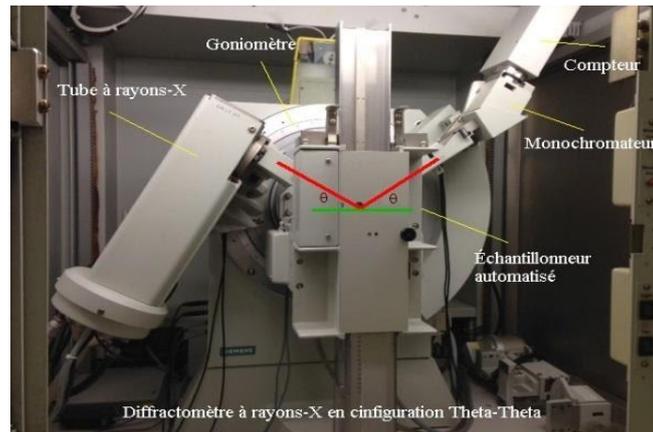


Figure II.6 : Les constituants du diffractomètre à rayons X

- **Principe :**

DRX est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ très courte comprise entre 10^{-7} et 10^{-11} m est produit par le tube par la collision d'électron sur des atomes de matière. Les longueurs d'onde de l'ordre 10^{-10} m sont proches des distances interatomiques ce qui permet le passage du rayonnement à travers la matière. Tandis que, une partie de ce rayonnement dont la longueur d'onde est grande est réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux.

La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée [22].

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Avec :

d_{hkl} : équidistance entre les plans cristallographiques (h, k, l)

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié

n : ordre de la réflexion

Chapitre II

Techniques expérimentales

λ : longueur d'onde du faisceau de rayon X en (Å)

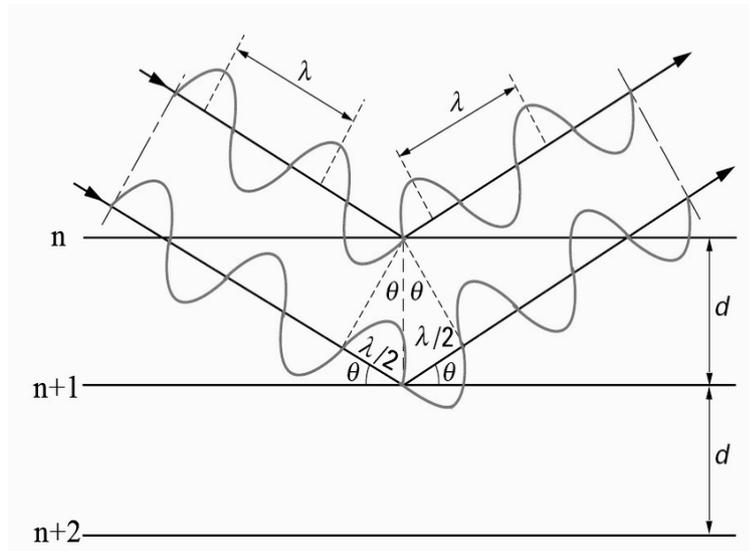


Figure II.7 : Schéma représentant le principe de la diffraction des RX

Les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (h,k,l), et on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Chaque matériau sera caractérisé par une série de pics qui correspondent aux réflexions dues à ses divers plans atomiques, ce qui permet de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon.

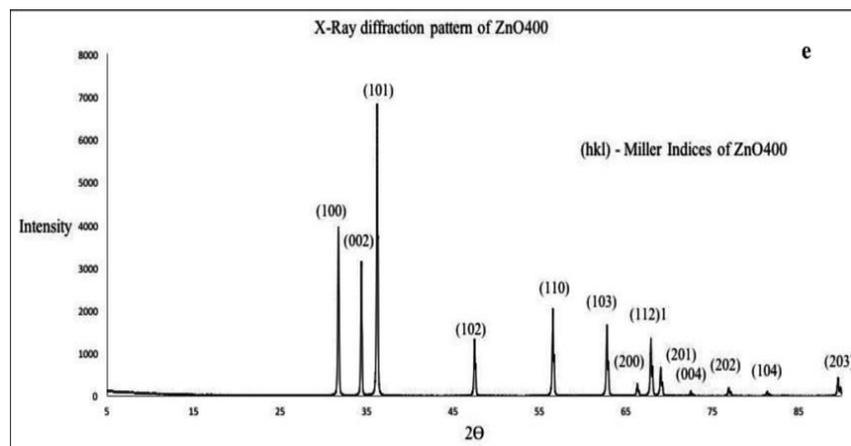


Figure II.8 : Diagramme de diffraction des rayons X du ZnO

Chapitre II

Techniques expérimentales

II.6.2. Microscopie électronique à balayage :

C'est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière [23]. Il apporte des informations sur la structure, la texture et la composition chimique d'un matériau (poudre, couche mince...).

Un MEB est composé d'un canon à électron et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'un platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions, et de détecteurs qui captent et analysent les rayonnements émis par l'échantillon. Ainsi l'appareil est équipé d'un système de pompe à vide.



Figure II.9 : Microscope électronique à balayage(MEB)

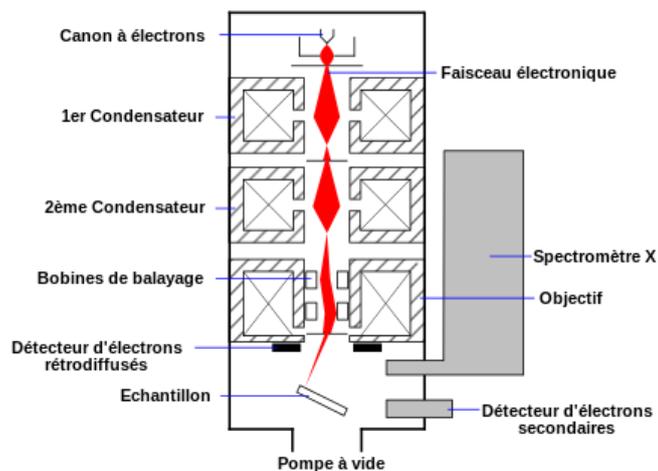


Figure II.10 : Schéma d'un microscope électronique à balayage

Chapitre II

Techniques expérimentales

- **Principe :**

L'échantillon à analyser se déplace dans une enceinte sous vide, un canon à électron envoie un faisceau électronique vers l'échantillon, ce faisceau est focalisé par une lentille magnétique pour obtenir un faisceau très fin. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires qui sont accélérés vers un détecteur et interprétés pour reconstruire une image en fonction de l'intensité du courant produit.

Le balayage d'un faisceau très fin sur l'échantillon point par point permet d'obtenir une cartographie de la zone balayé.

II.6.3. Spectroscopie UV-Visible :

Est une méthode d'analyse quantitative et qualitative non destructive, basée sur les propriétés de la matière d'absorber certaines longueurs d'ondes dans l'Ultraviolet et le Visible (200-800 nm). Elle est employée pour mesurer le spectre d'absorption de la lumière par l'échantillon dans ce domaine, et les transitions d'excitations possible de l'état fondamental à l'état excité. Il est possible d'estimer l'épaisseur du film et de déterminer les propriétés optiques du matériau tels que : la transmittance, le gap optique, l'indice de réfraction à l'aide d'un spectrophotomètre [24].

Les éléments de base d'un spectrophotomètre sont :

- Une source lumineuse
- Un support pour l'échantillon
- Un monochromateur équipé d'un réseau de diffraction pour séparer les différentes longueurs d'onde de la lumière
- Un détecteur



Figure II.11 : Spectrophotomètre UV-Visible

Chapitre II

Techniques expérimentales

Quand la lumière blanche passe à travers une substance elle se traduit par une couleur caractéristique de la longueur d'onde absorbée, le reste de la lumière représente la couleur complémentaire de la longueur d'onde absorbée. Cette relation est illustrée sur la **figure II.12**.

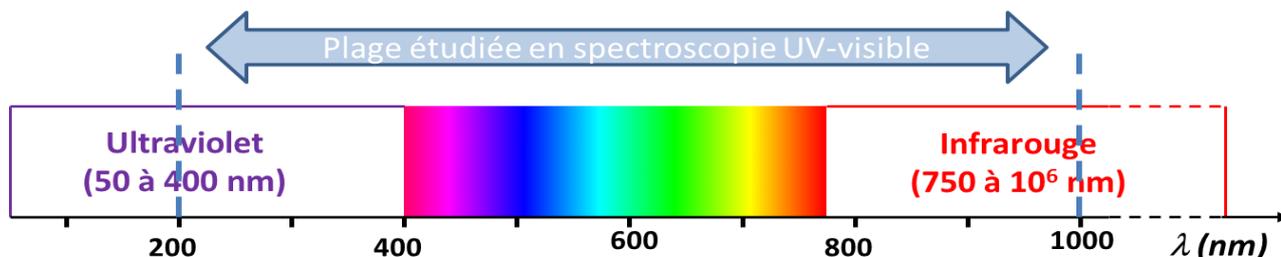


Figure II.12 : Domaine spectrale d'UV-Visible

- **Principe :**

L'échantillon dans la cuve est traversé par un rayonnement lumineux d'intensité I_0 , les photons issus du rayonnement transfèrent aux composés analysés une énergie qui excite les molécules, atomes ou ions traversés. Ainsi une partie de rayonnement est absorbé.

L'étude de rayonnement d'intensité I diffusé à travers la substance permet d'obtenir des informations sur l'échantillon en appliquant la loi de Beer-Lambert [25] :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = -\log (T)$$

Avec :

A : l'absorbance

I_0 : l'intensité d'énergie incidente

I : l'intensité d'énergie réfléchie

T : la transmittance

Chapitre II

Techniques expérimentales

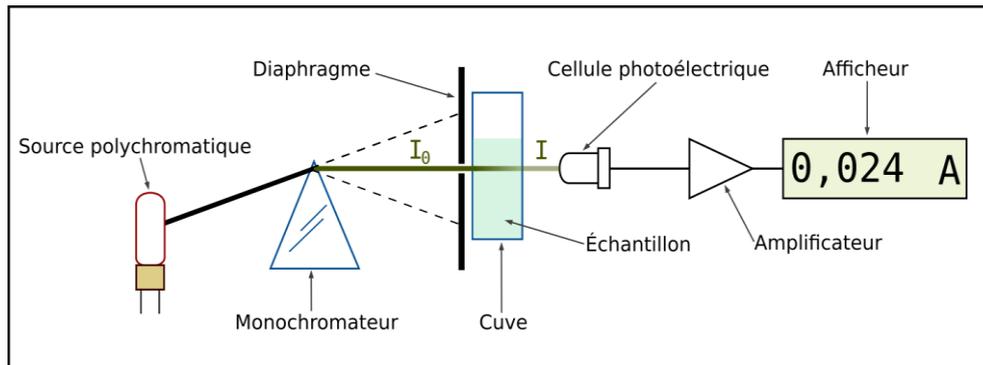


Figure II.13 : Schéma de principe de spectroscopie UV-Visible

Références bibliographiques:

- [1] H. Lu, X. Zhai, W. Liu, M. Zhang, M. Guo, Electrodeposition of hierarchical ZnO nanorods arrays on flexible stainless steel mesh for dye-sensitized solar cell, *Thin Solid Films*, 586, (2015), 46-53
- [2] F. M. Cabral, H. B. Suffredini, V. A. Pedrosa, S. T. Tanimoto, S. A. S Machado, Electrodeposition and characterization of thin selenium films modified with lead ad-atoms. *Applied Surface Science* 254, (2008), 5612-5617
- [3] W. H. Ho, H. C. Liu, H. C. Chen, S. K. Yen, Characterization of electrolytic tin dioxide deposition on Pt for lithium ion battery applications. *Surface and Coatings Technology*, 201(16-17), (2007), 7100-7106
- [4] S. Chauhan, P. Rajaram, Electrodeposition of HgCdTe thin films. *Solar energy materials and solar cells*, 92(5), (2008), 550-557
- [5] M. Lakhdari, Elaboration et caractérisation physico-chimique de nanostructures d'oxyde de zinc ZnO en vue d'application photoélectrocatalytique, thèse doctorat, Université Ferhat Abbas –Sétif 1, (2019)
- [6] K. Laurent, Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces de nanofils d'oxyde métalliques d-Bi₂O₃ et ZnO synthétisés par voie électrochimique, Thèse Université Paris –Est, (2008)
- [7] M. Kaur, K. P. Muthe, S. K. Despande, S. Choudhury, J. B. Singh, N. Verma, J. V. Yakhmi. Growth and branching of CuO nanowires by thermal oxidation of copper. *Journal of Crystal Growth*, 289(2), (2006), 670-675
- [8] H. H. Girault, *Electrochimie physique et analytique*, Presses polytechniques et universitaire romandes, (2001)
- [9] N. Mimi, Les nanomatériaux : Contribution à la synthèse et à la caractérisation du bioxyde de manganèse Nanostructuré, Mémoire de magister, Université de Bejaïa, (2006)
- [10] J. Cembero, D. Busquets-Mataix, ZnO crystals obtained by electrodeposition: Statistical analysis of most important process variables, *Thin Solid Films*, 517, (2009), 2859-2864
- [11] Y. Leprince-Wang, G. Y. Wang, X. Z. Zhang, D. P. Yu, Study on the microstructure and growth mechanism of electrochemical deposited ZnO nanowires, *Journal of Crystal Growth*, 287, (2006), 89-93
- [12] E. Matei, I. Enculescu, Electrodeposited ZnO films with high UV emission properties, *Materials Research Bulletin* 46, (2011), 2147-2154

- [13] S. Etienne, D. Laurent, E. Gaudry, P. Lagrange, J. Ledieu, Steinmetz, Les Matériaux de A à Z, 300 entrées et des exemples pour comprendre, Dunod, Paris, (2008), 312
- [14] W. U. Di, L. I. Zhuang, A new Pb-free machinable austenitic stainless steel. Journal of iron and steel research, International, 17(1), (2010), 59-63
- [15] P. Allongue, F. Maroun, Self-ordered electrochemical growth on single-crystal electrode surfaces. Journal of Physics: Condensed Matter, 18(13), (2006), S97
- [16] F. Lantelme, J. P. Hanselin, M. Chemla, Diffusion et effet de surface dans la chronopotentiométrie de l'ion cuivreux dans l'eutectique LiCl-KCl fondu. Electrochimica Acta, 22(10), (1977), 1113-1122
- [17] J. Muller, Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate (Doctoral dissertation), (2010)
- [18] N. Ait Ahmed. Thèse de doctorat, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO préparé par voie électrochimique, Université de Bejaïa (2014)
- [19] W. Plieth, Electrochemistry for materials science, Elsevier (2008)
- [20] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, Electrochemical behaviour of dysprosium in the eutectic LiCl-KCl at W and Al electrodes, Electrochimica acta 50(10), (2005), 2047-2057
- [21] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu. T. Z. Fahidy, On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films. Journal of Physics D: Applied Physics, 31(19), (1998), L71
- [22] P. Zhang, P. S. Kim, T. K. Sham, Nanostructured CdS prepared on porous silicon substrate: structure, electronic, and optical properties. Journal of applied physics, 91(9), (2002), 6038-6043
- [23] T. Brouri, Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO (Doctoral dissertation), (2011)
- [24] W. Daranféd, K. Mirouh, N. Guermat, M. Khalfallah, Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. In 2018 International Conference on Communications and Electrical Engineering (ICCEE) 1-4, IEEE, (2018)
- [25] Pr. Franck DENAT, Spectroscopie UV-Visible, ICMUB UMR 5260, 9, Av. Alain Savary

**Chapitre III : Synthèse des travaux réalisés dans
la littérature**

Introduction :

Le semi-conducteur ZnO a suscité un intérêt considérable dans la communauté de la recherche grâce à ses propriétés très intéressantes. Il est peut être fabriqué sous différentes formes telles que : des nanorods, des nanotubes, des nanobillets ou des nanofils, en utilisant diverses méthodes. La méthode d'électrodéposition est la plus utilisée car c'est un processus qui présente plusieurs avantages.

Même si les recherches sur le ZnO remontent à plusieurs décennies, le regain d'intérêt est alimenté par la disponibilité de substrat de haute qualité et par les rapports de la conduction de type p [1].

Les chercheurs travaillent toujours à améliorer les propriétés de ZnO par le dopage pour répondre à des besoins et des applications spécifiques, cela en raison de l'espace libre assez important dans sa maille. Le meilleur candidat doit posséder une solubilité importante, stable au sein du réseau cristallin.

Il existe dans la littérature plusieurs études qui montrent qu'il est possible de doper la matrice de ZnO avec les éléments métalliques et non métalliques selon les propriétés souhaitées, cette stratégie permet d'augmenter ou réduire sa bande interdite par dopage au Mg ou Cd [2,3] respectivement et elle permet aussi de diminuer le taux de recombinaison des charges [4].

On peut citer le dopage avec Co afin d'améliorer les propriétés photocatalytiques ; ce qui permet d'obtenir les oxydes magnétiques dilués, ces DMS jouent un rôle important car ils permettent d'intégrer dans les techniques des microélectroniques [5].

Les études photocatalytiques ont indiqué que les nanofils de ZnO dopés au Cr tels que synthétisés étaient une sorte de photocatalyseurs prometteurs dans l'assainissement des eaux polluées par certains colorants azoïques, chimiquement stables à la lumière visible, ce dopage peut donc améliorer considérablement l'efficacité photocatalytique de ZnO sous irradiation de lumière visible [6]. Une transmission visible élevée pourrait être obtenue par dopage avec les éléments comme Al, Ga et In [7-9].

Ainsi les dopants tels que: Sn [10], Cd [11] ont été utilisés pour modifier les propriétés physicochimiques comme les défauts de la matrice et microstructure. On outre, l'incorporation de In dans le ZnO a un effet sur les propriétés structurales, optiques et électriques [12], et elle améliore la cristallinité des films par rapport aux films non dopés, bien que ce dopage été plus facile à des potentiels moins cathodiques [13].

Chapitre III

Synthèse des travaux réalisés dans la littérature

W. Cheng et al [14] ont constaté que la bande interdite optique de ZnO dopé Fe se déplace légèrement vers des énergies plus faibles que celle du ZnO. Ainsi que N. Kicir et al [15] ont étudié l'effet du dopage par Mn sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques. D'après une récente étude [16] sur l'effet de l'addition de Ga sur les propriétés de transport des films, ils ont constaté que les propriétés électriques du ZnO transparent et conducteur sont améliorées, et une autre étude [17] a confirmé que les nanostructures dopé Mg peuvent inhiber près de 90% du taux de croissance de quelques souches bactériennes.

Le dopage aux éléments de terres rares (par exemple : Eu [18], Ce [19], Er [20], Tm [21], Sb [22]) fournit de nombreuses propriétés optiques intéressantes. En outre, les matériaux dopés avec La [23] présentent une excellente sensibilité aux gaz et activité photocatalytique.

En particulier, le cuivre était considéré comme l'un des éléments de dopage les plus efficaces pour améliorer l'activité des photocatalyseurs [24]. S. Singhal et al [25] ont montré que ce dopage a un effet sur les propriétés structurales et électriques.

Afin de répondre à certaines exigences de plusieurs domaines d'application, ZnO peut être dopé avec un large éventail d'éléments, la plus part des ouvrages sont consacrés au dopage In ou Ga qui est très cher en plus le $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ est difficile à synthétiser [26], par contre l'aluminium peut être un candidat idéal pour les remplacer en tant que produit bon marché, abondant, non toxique et facile à s'incorporer dans la structure de ZnO [27], ainsi que ZnO dopé Al (AZO) présente plus d'avantages que le GZO en raison de sa forte activité photocatalytique, faible coût, stabilité [28,29], bonne conductivité et des propriétés optiques améliorées [30]. Une récente étude [31] sur les propriétés de détection de l'acétone du ZnO pur et dopé à Al a montré que ces propriétés sont améliorées par le dopage en Al.

X. Zhang et al [32] ont réussi à doper la matrice ZnO avec Al à des fortes concentrations (jusqu'à 20% en moles) avec une technique précise, la chose qui est difficilement réalisée avec d'autres éléments, de même ils ont montré que AZO à haute concentration présente d'excellentes propriétés photocatalytiques et une capacité d'adsorption sans précédent.

Partie III.1 : Électrodéposition de nanorods de ZnO de type p dopés au Cu ; effet du dopage au cuivre sur les propriétés structurales, optiques et photocatalytiques des nanostructures de ZnO

Avec les demandes croissantes de protection de l'environnement, le photocatalyseur a attiré de grandes attentions, et le photocatalyseur à base de ZnO est un système intéressant à étudier, il est utilisé généralement pour la dégradation des colorants toxiques et les polluants dangereux pour l'environnement [33, 34], parmi eux le CO₂ qui est considéré comme le plus grand contributeur à l'effet de serre mondial.

Le dopage avec les éléments métalliques et non métalliques peut améliorer considérablement l'activité photocatalytique et parmi ces éléments le cuivre. Ce dernier est le candidat idéal pour le dopage p du ZnO, car c'est un métal peu coûteux, ces ions sont bien connus pour agir comme des pièges à électron dans les films ZnO [35]. Et Cu peut remplacer Zn en raison du décalage minimum entre les rayons ioniques du Cu et Zn qui entraîne une faible énergie de substitution.

De plus le dopage au Cu a montré des effets significatifs sur les propriétés électriques, structurelles, chimiques, physiques, magnétiques et optiques des couches minces de ZnO [36], il peut même inhiber la recombinaison électron-trou, et réduire l'énergie de la bande interdite. Dans un premier temps des couches minces de ZnO dopées au Cu ont été préparées par électrodéposition dans un système à trois électrodes, comprenant un fil de platine comme contre électrode, une électrode Ag/AgCl saturée au chlorure de potassium comme électrode de référence et le verre FTO (Oxyde d'étain dopé au F) comme électrode de travail, en utilisant un Potentiostat/ Galvanostat Autolab connecté au PC qui fonctionne avec un logiciel. Ces échantillons étaient électrodéposés à partir d'une solution aqueuse contenant 1mM de nitrate de zinc (Zn(NO₃)₂), et différentes concentrations de sulfate de cuivre (CuSO₄):0, 0.005, 0.01mM comme source de Zn et de Cu respectivement. En ajoutant 1mM de HMTA (hexaméthylènetétramine) comme agent chimique et une source d'OH⁻ et 0.1M de nitrate de sodium (NaNO₃) comme électrolyte qui permet la croissance de nanorods principalement le long des axes longitudinaux de l'axe [37].

Les nanorods de ZnO ont été synthétisés par application d'un potentiel (-1V) contre Ag/AgCl saturée au chlorure de potassium pendant 60min, et la température du bain a été maintenue

Chapitre III

Synthèse des travaux réalisés dans la littérature

80°C. Après l'électrodéposition, les échantillons ont été lavés à l'eau puis séchés à température ambiante et recuits à 300°C pendant 30min dans l'atmosphère de l'air.

III.1.1. Etude des propriétés morphologiques et structurales des dépôts

III.1.1.1. Caractérisation par DRX :

La structure cristalline et la composition de phase des NR ZnO purs et dopés au Cu déposés par électrolyse ont été étudiées par DRX. La **figure III.1** montre des modèles de rayons X de Cu pur et de ZnO/Cu à différentes teneurs en Cu.

Les pics DRX sont étroits et nets, ce qui indique une bonne caractéristique cristalline des échantillons. L'apparition de réflexions de diffraction à $2\theta = 31.77, 34.4, 36.24, 47.53, 56.59, 62.85$ et 67.94° sont liés à la phase hexagonale wurtzite de ZnO et peuvent être attribués respectivement à (100), (002), (101), (102), (110),(103) et (112) [38].

Tous les échantillons montrent une forte intensité des pics (002), indiquant une croissance préférentielle le long de l'axe C perpendiculaire au plan du substrat de verre. En outre, aucun autre pic correspondant à des oxydes de cuivre (CuO et Cu₂O) ou à d'autres impuretés n'a été détecté, ce qui démontre que les ions de cuivre incorporés étaient substitués par des ions Zn²⁺ sans modifier la structure hexagonale wurtzite des échantillons.

L'intensité du pic représentant le plan (002) diminue par augmentation de la concentration du dopant, cela indique que l'incorporation du dopant affecte la cristallinité des films, peut-être parce que le rayon du cristal de Cu²⁺ (71 p.m.) est légèrement plus petit que Zn²⁺ (74 p.m.)

De plus, la position du pic (002) s'est légèrement décalée vers des angles plus élevés lorsque les teneurs en Cu de ZnO ont été augmentées, car le dopage extrinsèque de ZnO affecte la déformation (la souche) cristalline [39].

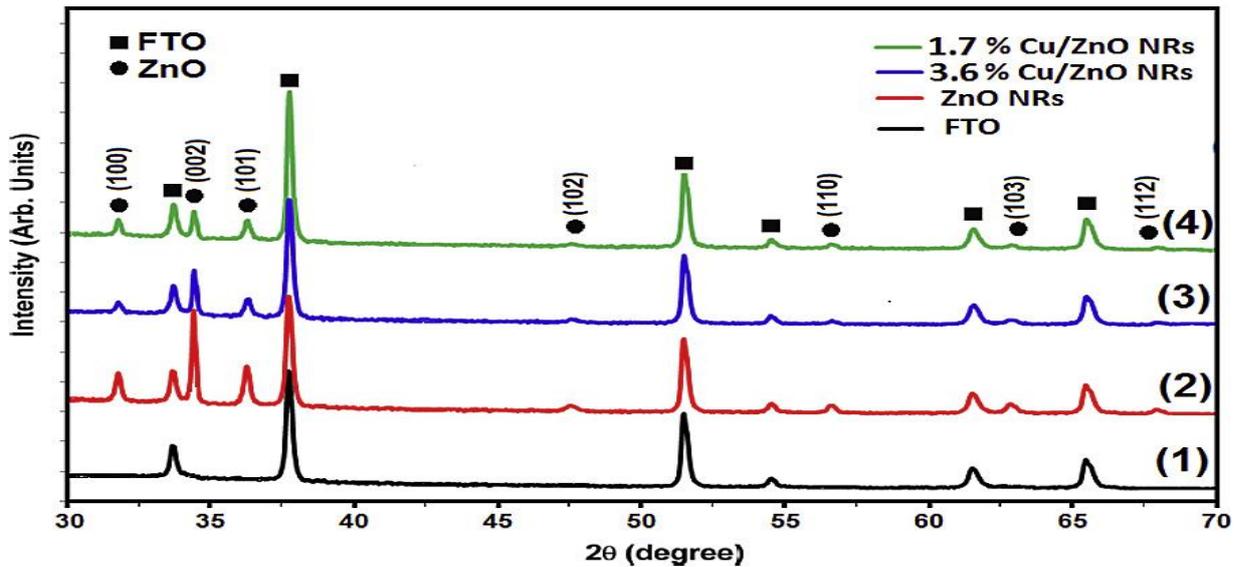


Figure III.1 : Diagrammes XRD des NR ZnO/Cu pour différentes teneurs en Cu : 0, 1,7 et 3,6% à température ambiante

Pour une étude plus approfondie de l'effet du dopage au Cu sur la structure cristalline, ils ont calculé le d_{hkl} de la famille des plans cristallins (hkl) en utilisant la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2d \sin\theta \quad (III.1)$$

Où : n est l'ordre de diffraction (généralement n=1)

λ est la longueur d'onde

θ est l'angle de diffraction du pic (002)

d est l'espacement entre les plans des indices de Miller donnés (h k l)

Dans la structure hexagonale de ZnO, en utilisant la relation de d_{hkl} pour le système hexagonal et l'inclusion des indices de Miller pour les deux plans cristallins (002) et (101). Les constantes de réseau « a » et « c » de la cellule unitaire ont été estimées à partir de l'équation suivante [40] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{3}{4} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (III.2)$$

Pour les NR ZnO purs, les valeurs de "a" et "c" se sont avérées être respectivement de 3,2503Å et 5,2093 Å. Ces valeurs sont en bon accord avec la carte standard pour ZnO (a=3.2488 Å, c= 5.2061 Å). Les constantes de réseau pour tous les échantillons ont été calculées et présentées sous forme de tableau (**tableau III.1**).

Il a été constaté que le dopage au cuivre entraîne une diminution des paramètres du réseau qui est due à la substitution de Zn^{2+} par Cu^{2+} . Les constantes cristallines sont augmentées à partir de (a= 3.2474 Å et c = 5,2060 Å) à (a=3,2479 Å et c =5,2073 Å) avec une augmentation de la

Chapitre III

Synthèse des travaux réalisés dans la littérature

teneur en Cu de 1,7% à 3,6%, ce qui indique que des ions Cu ont été placés dans les positions interstitielles du réseau ZnO, en plus de la substitution.

On sait que le rapport c/a représente la déviation de la structure cristalline des nanostructures de ZnO à partir de la structure hexagonale wurtzite idéale. Dans cette dernière, la valeur est dans la fourchette de 1,593-1,603 [41]. Le rapport c/a calculé pour les NR de ZnO purs et dopés au Cu variait entre 1,6029-1,6032 (**tableau III.1**), révélant que le dopage au Cu n'a pas modifié la structure hexagonale wurtzite des NR de ZnO.

Tableau III.1 : la variation de la position du pic du plan (002), des paramètres de réseau « a » et « c », du rapport c/a de NR ZnO dopés avec différentes teneurs en Cu : 0, 1.7 et 3.6%

Echantillons	$2\theta(^{\circ})$ (002)	Paramètres de réseau (Å)		Rapport c/a
		a=b	c	
NR ZnO pur	34.403	3.2503	5.2093	1.6029
NR ZnO/Cu à 1.7%	34.426	3.2474	5.2060	1.6031
NR ZnO/Cu à 3.6%	34.417	3.2479	5.2073	1.6032

III.1.1.2. Caractérisation par MEB :

Des images de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été mesurées pour mieux caractériser l'effet du dopage au Cu sur la morphologie et la structure de la couche mince de ZnO.

La **figure III.2** montre les images MEB typique, vues de dessus de ZnO pur et dopé à 3.6% de Cu à différents grossissements. L'image à faible grossissement de ZnO pur (**figure III.2.a**) montre des images verticalement alignées, les NR se développant sur toute la surface du substrat. D'après l'image à fort grossissement de ZnO pur présentée à la **figure III.2.c**, on peut clairement observer que tous les NR contiennent une surface plane de forme hexagonale ayant un diamètre moyen autour de 100-150 nm.

Les **figures III.2.b** et **d** montrent des images MEB de NR ZnO dopés à 3.6% Cu en faible et fort grossissement, respectivement. Tiré de l'image à faible grossissement, on peut voir que les NR ZnO dopés Cu ont une haute densité avec un contraste plus sombre, en comparaison avec les NR ZnO purs. L'image à fort grossissement montre que les NR ZnO dopés Cu sont hexagonaux et mal ordonnés et leurs diamètres plus petits que celui du ZnO pur en raison de la substitution des Zn^{2+} par des ions Cu^{2+} plus petites.

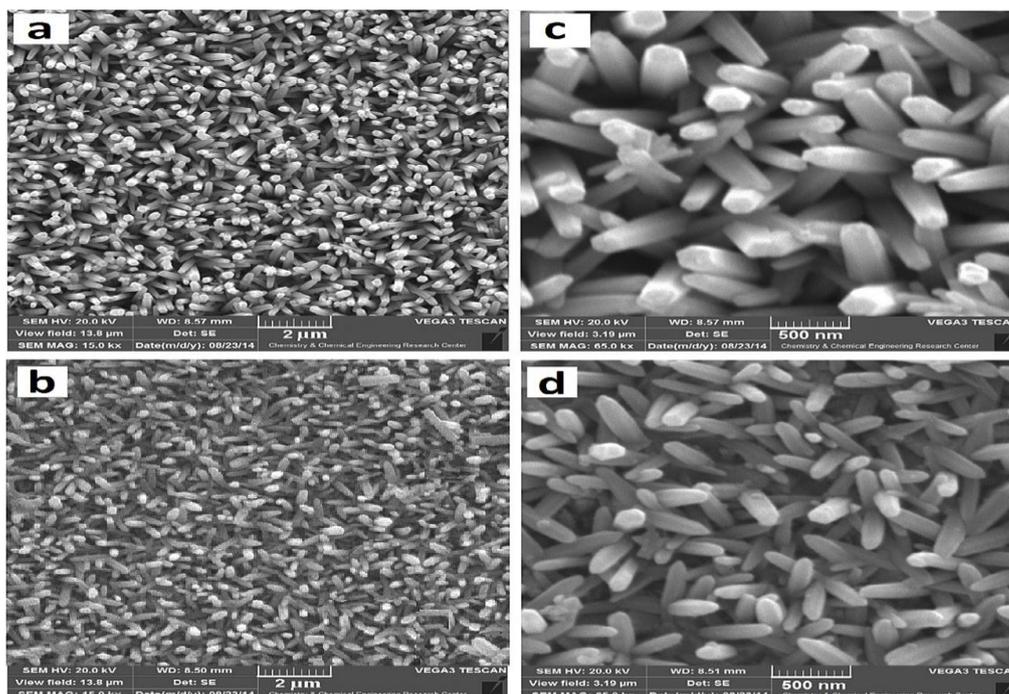


Figure III.2 : Images MEB de (a) NR ZnO et (b) NR ZnO/Cu à 3.6% électrodéposés sur FTO; (c) et (d) sont les mêmes images que (a et b) mais à fort grossissement

III.1.2. Etude des propriétés optiques par spectroscopie UV-Visible :

Afin d'étudier l'effet du dopant Cu sur les propriétés optiques des nanostructures de ZnO, les spectres d'absorption optiques des NR de ZnO purs et dopés au Cu ont été enregistrés dans la gamme de longueurs d'onde de 300-800 nm en utilisant le spectrophotomètre UV-Vis, comme le montre la **figure III.3**.

Comme on peut le voir, tous les échantillons présentent une grande transparence dans le domaine visible, ce qui indique une bonne qualité optique des cristaux grâce à de faibles pertes de diffusion ou d'absorption. L'absorption visible des couches minces augmente avec l'augmentation de la concentration en Cu. En outre, le bord d'absorption net à environ 370 nm dans les NR de ZnO purs se déplace légèrement vers des longueurs d'onde plus élevées dans les échantillons de ZnO dopés Cu. Il semble que, par incorporation de Cu, la bande interdite optique présente un décalage progressif vers le rouge.

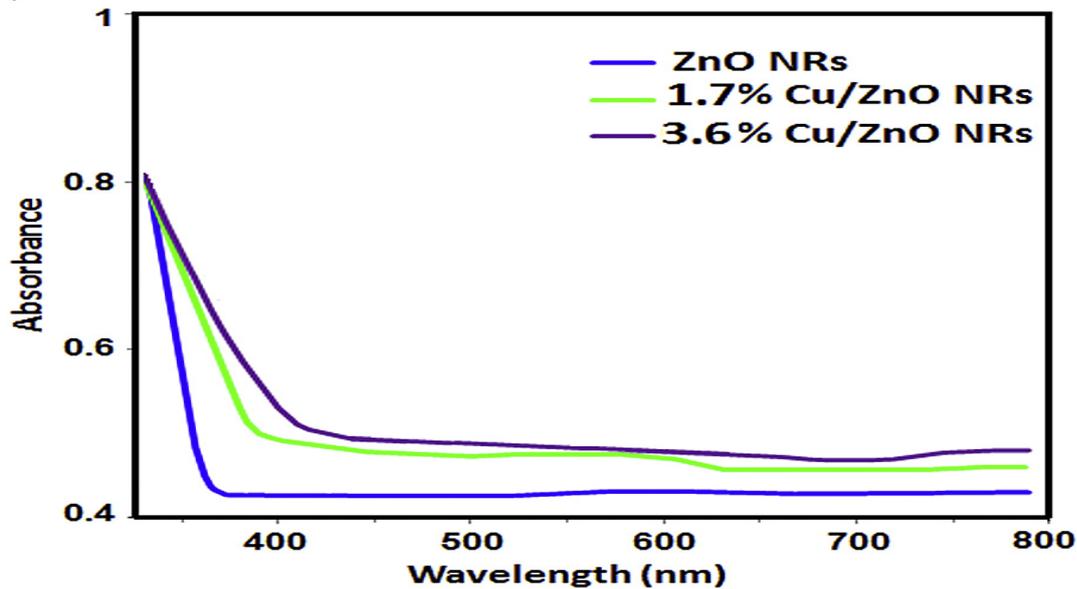


Figure III.3 : Spectres d'absorption UV-visible de NR de ZnO purs et dopés au Cu à différentes concentrations de dopant.

D'autres méthodes ont été utilisées pour caractériser les NR ZnO dopés au Cu. Parmi ces méthodes : la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS), la photoluminescence (PL), et la spectroscopie d'impédance (EIS).

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie a prouvé l'incorporation des ions Cu^{2+} dans le réseau ZnO, et l'absence d'autre éléments dans ces films. Ainsi le spectre PL a montré que le dopage au Cu entraîne une réduction de la bande interdite.

Afin de déterminer les paramètres associés à la performance du semi-conducteur ; compris la nature de la conduction, ils ont utilisé la technique spectroscopie d'impédance qui a montré que le dopage au Cu a converti la conductivité des NR ZnO de type n au type p.

En plus les expériences EIS utilisées pour étudier la cinétique de transfert d'électron de la photoélectrode/interface électrolytique ont montré l'effet de Cu en fournissant un site d'adsorption plus important pour les molécules CO_2 [40].

Partie III.2 : Etude des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques des nanorods de ZnO dopés à l'Al

Récemment A. Henni et al [42] ont étudié l'effet de dopage des NR de ZnO par Al sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques. La déposition des films minces AZO est considérée comme une des meilleures alternatives des matériaux à l'oxyde d'étain et à l'oxyde d'indium en termes de coût, non toxicité et ses propriétés optiques améliorées par ce dopage. Puisque ces revêtements présentent une transparence élevée et une faible résistivité, ils sont adaptés à la fabrication d'électrodes transparentes dans les cellules solaires, des capteurs de gaz, et des oscillateurs ultrasoniques [43-45].

L'électrodéposition des films minces ZnO dopé Al a été réalisée dans une cellule électrochimique à trois électrodes ; une feuille de platine (1cm²) est utilisée comme électrode auxiliaire, une électrode de référence est au calomel saturé et des feuilles de verre revêtues avec de l'oxyde d'étain dopé avec l'indium (ITO) comme électrode de travail. En utilisant un Potentiostat/Galvanostat d'autolab à (-1V) par rapport à la ECS [46] pendant 2400s.

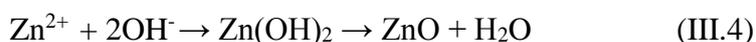
Les échantillons sont préparés à partir d'une solution aqueuse contenant 5mM de chlorure de zinc (ZnCl₂), et différentes concentrations de chlorure d'aluminium (AlCl₃): 0, 0.5, 1, 2 et 4%, en ajoutant 0.1M de chlorure de potassium (KCl) comme électrolyte support, et 5 mM de l'eau oxygéné (H₂O₂) comme source des OH⁻ [47].

Le verre ITO a été nettoyé successivement à l'acétone puis à l'éthanol pendant 5min dans le bain à ultrasons, puis rincé avec de l'eau distillée pour l'immerger dans une solution d'acide nitrique (HNO₃) pendant 2min. Enfin, il est nettoyé dans un bain à ultrasons contenant de l'eau distillée pendant 5min.

Le dépôt des films minces a été rincé avec l'eau distillée et séché à l'air pour éliminer les sels de chlorure et les produits n'ayant pas réagi.

III.2.1. Etude de mécanismes de croissance et du nucléation :

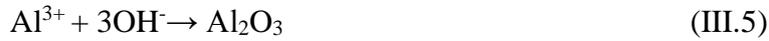
Le mécanisme de formation de ZnO par voie électrochimique peut être initié par la réduction électrochimique de H₂O₂, qui produit des ions hydroxydes, ces ions réagissent ensuite chimiquement avec les ions Zn²⁺ dans la solution et forment le Zn(OH)₂ à la cathode, Puis le précipité Zn(OH)₂ est spontanément déshydraté et forme de ZnO



Chapitre III

Synthèse des travaux réalisés dans la littérature

Ensuite par la présence d'ions Al^{3+} dans la solution, ces derniers réagissent avec les ions hydroxydes pour former de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) comme dans l'équation (III.5) [48].



Ces réactions peuvent se dérouler en série, en parallèle ou en concurrence.

L'évolution de la densité du courant de dépôt en fonction du temps est représentée sur la **figure III.4**.

Un courant cathodique très élevé est initialement nécessaire pour charger la double couche avant la réduction cathodique d'AZO.

Ensuite une nucléation supplémentaire de AZO (croissance des noyaux) se poursuit de manière indépendante avec l'augmentation modérée des densités du courant jusqu'à la valeur la plus élevée de la densité du courant cathodique i_{max} au temps T_{max} .

Après la densité du courant diminue progressivement et se stabilise.

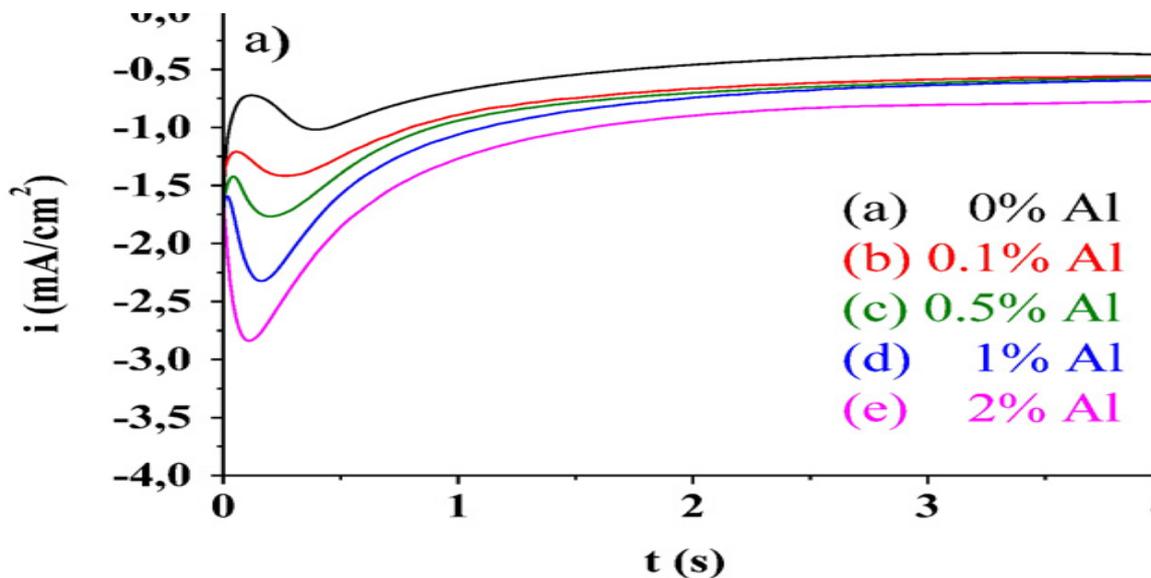


Figure III.4 : Evolution de la densité du courant en fonction du temps

III.2.2. Etude structurale et morphologique des dépôts

III.2.2.1. Caractérisation par DRX :

Les diagrammes de DRX des couches minces de ZnO dopées avec différentes concentrations d'aluminium passant de 0 à 2% sont représentés sur **la figure III.5**.

Seulement les pics correspondant aux réflexions des couches minces de ZnO et des substrats ITO sont observés. L'observation du résultat de DRX montre que tous les échantillons présentent la structure hexagonale wurtzite monophasée.

Le ZnO pur à une orientation préférentielle suivant le plan (002). Ainsi, les films AZO déposés avec de faibles concentrations d'Al présentent un seul pic situé à 34.34° suivant le plan (002). Ce qui indique que (002) est une orientation préférentielle le long de l'axe C perpendiculaire au substrat. L'intensité de ce pic a diminué avec l'augmentation de la concentration d'Al, Ceci atteste de l'amélioration de la qualité cristalline des couches AZO par l'incorporation du dopant dans la maille de ZnO.

Pour des concentrations plus élevées d'Al (1 et 2%), le diffractogramme présente deux pics de diffractions supplémentaires qui correspondent respectivement aux raies (100), (101) avec une intensité comparable.

En plus, aucun pic qui correspond à Al ou Al_2O_3 n'a été observé. Ce résultat indique que les atomes Al sont introduits dans la maille de ZnO.

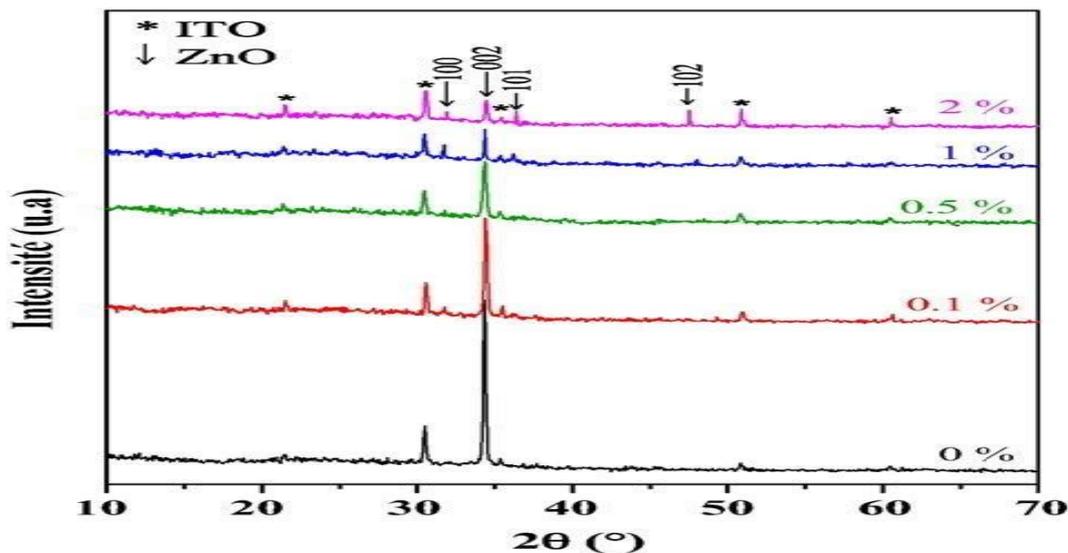


Figure III. 5 : Spectre de diffraction des rayons X du ZnO pur et dopé à l'Al sur des substrats d'ITO

III.2.2.2. Caractérisation par MEB :

L'observation de la surface des films en microscopie à balayage permet à la fois de vérifier l'homogénéité des films et la taille des grains.

Les **figures III.6 (a, b, c, d, e)** représentent les images MEB des films ZnO purs et dopés avec différentes concentrations: 0, 0.1, 0.5, 1 et 2% d'Al sur un substrat d'ITO. La morphologie des surfaces des films est presque homogène.

On peut constater que la microstructure est influencée par l'introduction d'Al ; le ZnO pur montre la morphologie d'un NR avec une distribution de taille uniforme. Tandis que les films ZnO dopés avec des teneurs en Al de 0.1, 0.5 et 1% sont composés d'un réseau de NR hexagonaux avec des diamètres allant de 120 à 280 nm, moins ordonnés et uniformes avec l'orientation préférentielle de l'axe C perpendiculaire au substrat. Ainsi les films AZO dopés par 2% d'Al sont des agrégats de NR qui ont une large distribution de tiges et réparties de manière inhomogène sur la surface.

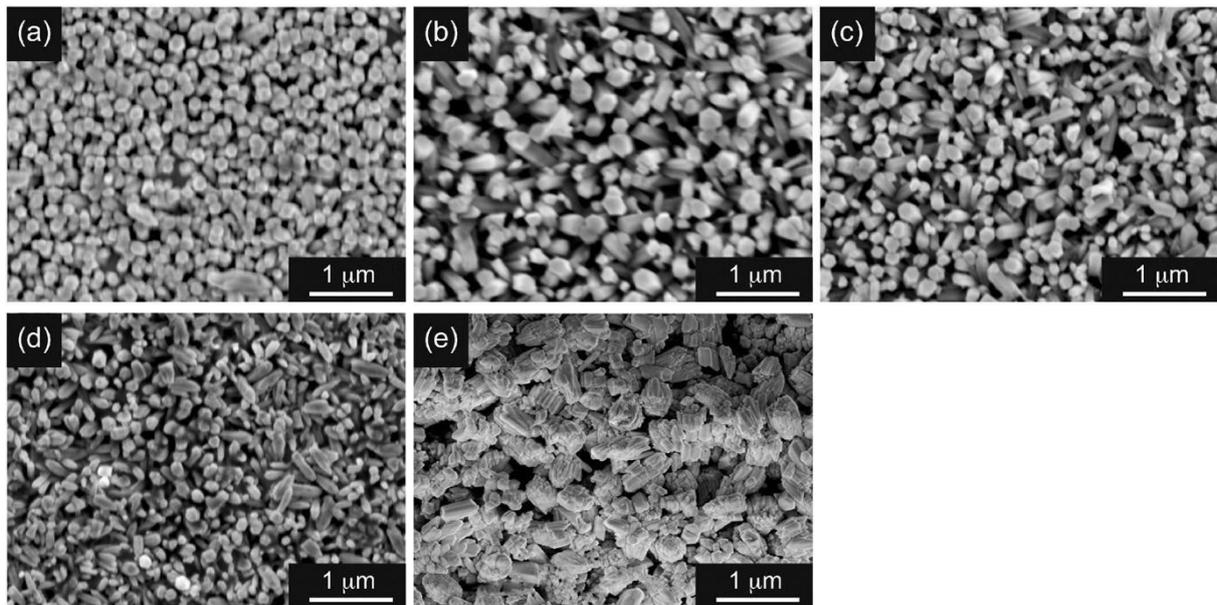


Figure III.6 : images MEB des films ZnO et AZO. (a) 0 (b) 0.1, (c) 0.5, (d) 1, et (e) 2 % d'Al

Ils ont utilisé d'autres méthodes pour caractériser les films ZnO purs et dopés avec différentes concentrations d'Al comme la spectroscopie d'impédance en utilisant la technique Mott-Schottky, et la spectroscopie de photocourant.

D'après ces méthodes ils ont constaté que tous les échantillons présentent une conductivité de type n. Ainsi l'énergie de la bande interdite optique augmente avec la concentration du dopage, elle passe de 3,31 eV pour le ZnO non dopé à 3,45 eV pour ZnO dopé à 2% d'Al.

Chapitre III

Synthèse des travaux réalisés dans la littérature

De plus, l'étude photoélectrochimique a montré que sous l'effet de la lumière UV, AZO a une réponse au courant électrique dont l'intensité du courant augmente considérablement. L'amplitude de photocourant a généré des augmentations régulières de ZnO non dopé au film AZO (2%) passant de 21 à 58 μA à 1.0 V. Cela indique que le ZnO dopé à Al peut générer des photocourants sous la lumière UV.

Références bibliographiques :

- [1] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoç, *Journal of applied physics* 98, (2005), 041301
- [2] F. K. Shan, B. I. Kim, G. X. Liu, Z. F. Liu, J. Y. Sohn, W. J. Lee, Y. S. Yu, Blueshift of near band edge emission in Mg doped ZnO thin films and aging. *Journal of Applied Physics*, 95(9), (2004), 4772-4776
- [3] G. Yogeewaran, C. R. Chenthamarakshan, A. Seshadri, N. R. De Tacconi, K. Rajeshwar, Cathodic electrodeposition in the ternary Zn–Cd–O system: mixed (ZnO) x (CdO) 1– x film formation versus Cd-doping of ZnO films. *Thin Solid Films*, 515(4), (2006), 2464-2470
- [4] R. Saleh, N. F. Djaja, Transition-metal-doped ZnO nanoparticules: synthesis, characterization and photocatalytic activity under UV light, *Spectrochimica. Acta, partie A* 130, (2014), 581-590
- [5] D. Guruvammal, S. Selvaraj, S. M. Sundar, Structural, optical and magnetic properties of Co doped ZnO DMS nanoparticles by microwave irradiation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 452, (2018), 335-342
- [6] C. Wu, L. Shen, Y. C. Zhang, Q. Huang, Solvothermal synthesis of Cr-doped ZnO nanowires with visible light-driven photocatalytic activity. *Materials Letters*, 65(12), (2011), 1794-1796
- [7] W. F. Liu, G. T. Du, Y. F. Sun, J. M. Bian, Y. Cheng, T. P. Yang, Y. C. Chang, Y. B. Xu Effects of hydrogen flux on the properties of Al-doped ZnO films sputtered in Ar⁺ H₂ ambient at low temperature. *Applied Surface Science*, 253(6), (2007), 2999-3003
- [8] B. Kotlyarchuk, V. Savchuk, M. Oszwaldowski, Preparation of undoped and indium doped ZnO thin films by pulsed laser deposition method. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 40(12), (2005), 1118-1123
- [9] M. Quan-Bao, Y. Zhi-Zhen, H. Hai-Ping, H. Shao-Hua, W. Jing-Rui, Z. Li-Ping, Z. Yin-Zhu, Z. Bing-Hui, Structural, electrical, and optical properties of transparent conductive ZnO: Ga films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth*, 304(1), (2007), 64-68
- [10] A. Rherari, M. Addou, Z. Sofiani, M. El jouad, M. Jbilou, M. Diani, Effet du lithium sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires de l'oxyde de zinc dopé au Sn préparé par pulvérisation pyrolyse, *IOP Conference Series : Material Ingénierie science*. 186, (2017)

- [11] P. Molaei, M. Cheraghizade, R. Yousefi, Impact du rGO sur la performance photocatalytique de nanostructures de ZnO dopées au Cd, synthétisées par une simple coprécipitation aqueuse route, *Materials Research Express* 6 (2018)
- [12] B. Sahoo, D. Behera, S. K. Pradhan, D. K. Mishra, S. K. Sahoo, R. R. Nayak, K. P. Sekhar, Analysis of structural, optical and electrical properties of nano-particulate indium doped zinc oxide thin films. *Materials Research Express*, 6(11), 1150a6, (2019)
- [13] G. Machadoa, D.N. Guerraa, D. Leinenb, J. R. Ramos-Barradob, R. E. Marottia, E. A. Dalchielea, Indium doped zinc oxide thin films obtained by electrodeposition, *Thin solid film* 490, (2005), 124-131
- [14] W. Cheng, X. Ma, X. Structural, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO. In *Journal of Physics: Conference Series* 152, (2009), 012039
- [15] N. Kicir, T. Tüken, M. Akyol, A. Ekicibil, Y. Ufuktepe, Structural, electronic and magnetic properties of Mn doped ZnO nanoplates synthesized by electrodeposition method. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 237, (2019), 146892
- [16] V. Bhosle, A. Tiwari, J. Narayan, Electrical properties of transparent and conducting Ga doped ZnO. *Journal of Applied Physics*, 100(3), (2006), 033713
- [17] J. Iqbal, T. Jan, M. Ismail, N. Ahmad, A. Arif, M. Khan, M. Adil, Sami-ul-Haq, A. Arshad, Influence of Mg doping level on morphology, optical, electrical properties and antibacterial activity of ZnO nanostructures. *Ceramics International*, 40(5), (2014), 7487-7493
- [18] O. Lupan, T. Pauporté, B. Viana, P. Aschehoug, M. Ahmadi, B. R. Cuenya, Y. Rudzevich, Y. Lin, L. Chow, L. Eu-doped ZnO nanowire arrays grown by electrodeposition. *Applied Surface Science*, 282, (2013), 782-788
- [19] X. H. Lu, G. R. Li, W. X. Zhao, Y. X. Tong, A simple electrochemical deposition route for the controllable growth of Ce⁴⁺-doped ZnO nanorods. *Electrochimica acta*, 53(16), (2008), 5180-5185
- [20] G. M. Whyte, C. Awada, P. O. Offor, F. U. Otung, A. Alshoaibi, A. Aljaafari, A. B. C. Ekwealor, M. Maaza, F. I. Ezema, Optical and photoluminescence performance of electrodeposited arsenic selenide thin film doped with erbium ion. *Optical Materials*, 99, (2020), 109556
- [21] F. Fang, A. M. C. Ng, X. Y. Chen, A. B. Djurišić, Y. C. Zhong, K. S. Wong, P. W. K. Fong, H. F. Lui, C. Sury, W. K. Chan, Effect of Tm doping on the properties of electrodeposited ZnO nanorods. *Materials Chemistry and Physics*, 125(3), (2011), 813-817

- [22] J. K. Liang, H. L. Su, C. L. Kuo, S. P. Kao, J. W. Cui, Y. C. Wu, J. C. A. Huang, Structural, optical and electrical properties of electrodeposited Sb-doped ZnO nanorod arrays. *Electrochimica Acta*, 125, (2014), 124-132
- [23] A. Manikandan, E. Manikandan, B. Meenatchi, S. Vadivel, S. K. Jaganathan, R. Ladchumananandasivam, M. Henini, M. Maaza, J. S. Aanand, Rare earth element (REE) lanthanum doped zinc oxide (La: ZnO) nanomaterials: synthesis structural optical and antibacterial studies. *Journal of Alloys and Compounds*, 723, (2017) 1155-1161
- [24] F. Ghahramanifard, A. Rouhollahi, O. Fazlolahzadeh, Electrodeposition of Cu-doped p-type ZnO nanorods; effect of Cu doping on structural, optical and photoelectrocatalytic property of ZnO nanostructure. *Superlattices and Microstructures*, 114, (2018), 1-14
- [25] S. Singhal, J. Kaur, T. Namgyal, R. Sharma, Cu-doped ZnO nanoparticles: synthesis, structural and electrical properties. *Physica B: Condensed Matter*, 407(8), (2012), 1223-1226
- [26] X. Zhang, X. Pu, Y. Chen, X. Gu, D. Xu, S. Zhang, Characterization of high concentration Ga-doped ZnO nano-powders prepared by sol-gel combustion. *Materials Letters*, 112, (2013), 129-132
- [27] D. Podobinski, S. Zanin, A. Pruna, D. Pullini, Effect of annealing and room temperature sputtering power on optoelectronic properties of pure and Al-doped ZnO thin films. *Ceramics International*, 39(2), (2013), 1021-1027
- [28] X. Tian, Z. Pan, H. Zhang, Y. Xie, X. Zeng, C. Xiao, G. Hu, Z. Wei, Retracted: Preparation and characterization of vertically aligned ZnO microrods on glass substrate, *materials letters*, 97, (2013), 71-73
- [29] Z. Pan, J. Luo, X. Tian, S. Wu, C. Chen, J. Deng, Z. Wei, Retracted: Highly transparent and conductive Sn/F and Al co-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method (2014), 32-38
- [30] Y. C. Liang, Microstructure and optical properties of electrodeposited Al-doped ZnO nanosheets. *Ceramics International*, 38(1), (2012), 119-124
- [31] R. Yoo, A. T. Güntner, Y. Park, H. J. Rim, H. S. Lee, W. Lee, Sensing of acetone by Al-doped ZnO. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 283, (2019), 107-115
- [32] X. Zhang, Y. Chen, S. Zhang, C. Qiu, High photocatalytic performance of high concentration Al-doped ZnO nanoparticles, *Separation and Purification Technology*, 172, (2017), 236-241
- [33] X. Chen, Y. Zhai, J. Li, X. Fang, F. Fang, X. Chu, Z. Wei, X. Wang, Increased photocatalytic activity of tube-brush-like ZnO nanostructures fabricated by using PVP nanofibers as templates, *Applied Surface Science*. 319, (2014), 216-220

- [34] N. C. S. Selvam, S. Narayanan, L. J. Kennedy, J. J. Vijaya, Pure and Mg-doped self-assembled ZnO nano-particles for the enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *Journal of Environmental Sciences* 25(10), (2013), 2157-2167
- [35] D. Sahu, N.R. Panda, B.S. Acharya, A. K. Panda, Microstructural and optical investigations on sonochemically synthesized Cu doped ZnO nanobricks, *Ceramics International*. 40, (2014), 11041-11049
- [36] Q. A. Drmoshb, S. G. Raa, Z. H. Yaman, M. A. Gondal, Crystalline nanostructured Cu doped ZnO thin films grown at room temperature by pulsed laser deposition technique and their characterization, *Applied Surface Science*, 270, (2013), 104-108
- [37] M. Skompska, K. Zarębska, Electrodeposition of ZnO nanorod arrays on transparent conducting substrates: a review, *Electrochimica Acta* 127, (2014), 467-488
- [38] M. Ashokkumar, S. Muthukumar, Microstructure, optical and FT-IR studies of Ni, Cu co-doped ZnO nanoparticles by co-precipitation method, *Optical Materials* 37, (2014), 671-678
- [39] X. Peng, J. Xu, H. Zang, B. Wang, Z. Wang, Structural and PL properties of Cu-doped ZnO films, *Journal of Luminescence* 128, (2008), 297-300
- [40] D. Sahu, N. R. Panda, B. S. Acharya, A. K. Panda, Microstructural and optical investigations on sonochemically synthesized Cu doped ZnO nanobricks, *Ceramics International*. 40, (2014), 11041-11049
- [41] G. Sigircik, O. Erken, T. Tuken, C. Gumus, O. M. Ozkendir, Y. Ufuktepe, Electrosynthesis of ZnO nanorods and nanotowers: morphology and X-ray absorption near edge spectroscopy studies, *Applied Surface Science*. 340, (2015), 1-8
- [42] A. Henni, A. Merrouche, L. Telli, A. Karar, Studies on the structural morphological, optical and electrical properties of Al-doped ZnO nanorods prepared by electrochemical deposition, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 763, (2016), 149-154
- [43] J. Nishino, T. Kawarada, S. Ohshio, H. Saitoh, K. Maruyama, K. Kamata, Conductive indium-doped zinc oxide films prepared by atmospheric-pressure chemical vapour deposition, *Journal materials Science Letters*. 16, (1997), 629-631
- [44] M. Rit, T. Asikainen, M. Leskelä, J. Skarp, Ale growth of transparent conductors. *MRS Online Proceedings Library Archive*, (1996), 426
- [45] R. Wang, L. L. King, A.W. Sleight, Highly conducting transparent thin films based on zinc oxide. *Journal of materials research*, 11(7), (1996), 1659-1664

- [46] A. Henni, A. Merrouche, L. Telli, A. Azizi, R. Nechache, Effect of potential on the early stages of nucleation and properties of the electrochemically synthesized ZnO nanorods. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31, (2015), 380-385
- [47] A. Henni, A. Merrouche, L. Telli, S. Walter, A. Azizi, N. Fenineche, Effect of H₂O₂ concentration on electrochemical growth and properties of vertically oriented ZnO nanorods electrodeposited from chloride solutions. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, (2015), 585-590
- [48] M. Kemell, F. Dartigues, M. Ritala, M. Leskelä, Electrochemical preparation of In and Al doped ZnO thin films for CuInSe₂ solar cells. *Thin solid films*, 434(1-2), (2003), 20-23

Conclusion Générale

Conclusion générale :

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur transparent qui présente des propriétés structurales, électriques et optiques très intéressantes. Par conséquent cela lui confère un large éventail d'applications. Sous forme de couches minces, ses propriétés sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration et des techniques de dépôt.

D'après la synthèse des travaux, il nous a été donné de constater que le dopage de ZnO par différents éléments améliore ces propriétés structurales et optiques. D'ailleurs F. Ghahramanifard et al, ainsi A. Henni et al, ont réalisé des dépôts de ZnO par électrodéposition, puis, ils ont utilisé Cu et Al respectivement comme dopants.

Les couches minces de ZnO obtenues par électrodéposition ont été caractérisées par la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie UV-Visible.

L'étude structurale des films ZnO pur et dopé à l'Aluminium, ou au cuivre par DRX a montré que tous les films sont polycristallins, ont une structure hexagonale wurtzite, avec une orientation préférentielle suivant le plan (002) le long de l'axe C perpendiculaire au substrat. L'intensité de ce pic et les paramètres du réseau ZnO dopé diminuent avec l'augmentation de la concentration du dopant, ce qui indique l'amélioration de la qualité cristalline des couches ZnO dopées, le diffractogramme ne montre aucune phase d'impureté cela confirme l'incorporation de ces atomes dopants au sein du réseau de ZnO.

Les images MEB montrent des couches minces de ZnO de forme hexagonale verticalement alignées sur toute la surface du substrat. La microstructure de ZnO est influencée par l'introduction du dopant.

La caractérisation par spectrophotomètre UV-Visible des couches minces ZnO purs et dopées présentent une grande transparence dans le domaine du visible, l'absorption visible augmente avec l'augmentation de la concentration du dopant (Cu ou Al).

Cette étude nous a permis en nous basant sur les travaux réalisés dans la littérature de vérifier que l'électrodéposition est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces de ZnO pur et dopé, et les résultats sont potentiellement attractifs pour leur application en tant que couches transparentes conductrices (TCO) dans les cellules solaires pour le cas de ZnO dopé à l'aluminium, ainsi que l'utilisation de ZnO dopé au cuivre Cu pour la réduction du CO₂.

Résumé

L'oxyde de zinc parmi les TCO qui ont actuellement une grande importance commerciale et scientifique, il offre beaucoup d'avantages grâce à ces propriétés remarquables : large conductivité et sa transparence. Ces couches minces trouvent plusieurs applications dans différents domaines .elles peuvent être élaborées par plusieurs techniques mais l'électrodéposition est la technique la plus avantageuse par rapport à d'autres.

Dans ce mémoire de master, on a fait une synthèse des travaux réalisés par F. Ghahramanifard et al, A. Henni et al sur le dopage de ZnO par le cuivre et l'aluminium afin d'obtenir des couches avec des propriétés optiques, morphologiques, structurales et photocatalytiques améliorées, pour les utiliser dans les cellules solaires et comme capteur de gaz. Ils ont réalisé leurs dépôts par électrodéposition puis ces derniers dopés par différentes concentrations de Cu et Al. La caractérisation de ces couches a été faite par DRX, MEB, spectroscopie UV-Vis et d'autres méthodes.

La caractérisation structurale conduite par DRX et MEB a révélé que les couches pures et dopées ont une nature polycristalline et une structure hexagonale wurtzite avec une direction préférentielle suivant (002) et la microstructure est influencée par l'introduction de dopant. Les résultats de la caractérisation optique montrent que les couches ZnO sont transparentes, l'absorption visible augmente avec l'augmentation de la concentration de dopant.

Les mots clés : TCO, ZnO, couche mince, électrodéposition, dopage, cuivre, aluminium.

Abstract:

Zinc oxide is one of the TCOs that are currently of great commercial and scientific importance. It offers many advantages thanks to its remarkable properties: wide conductivity and transparency. These thin layers find several applications in different fields. They can be elaborated by several techniques, but electroplating is the most advantageous technique compared to others.

In this master thesis, a synthesis was made of the work done by F. Ghahramanifard and al, A. Henni and al on the doping of ZnO by copper and aluminium in order to obtain layers with improved optical, morphological, structural and photocatalytic properties, for use in solar cells and as gas sensor. They carried out their deposits by electroplating and then doped them with different concentrations of Cu and Al. The characterization of these layers was done by DRX, SEM, UV-Vis spectroscopy and other methods.

The structural characterization conducted by DRX and SEM revealed that the pure and doped layers have a polycrystalline nature and a hexagonal wurtzite structure with the following preferential direction (002) and the microstructure is influenced by the introduction of dopant. The results of the optical characterization show that the ZnO layers are transparent, the visible absorption increases with increasing dopant concentration.

Keywords : TCO, ZnO, thin layer, electroplating, doping, copper, aluminum.

