

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N:



DOMAINE: SCIENCE DE LA MATIERE
FILIERE: CHIMIE
OPTION: CHIMIE DES MATERIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: Imen BENKOUIDER

Intitulé :

**Élaboration et caractérisation des couches
minces nano-structurées à base de ZnO, pour
usage photovoltaïque**

Soutenu le 27/06/2018, devant le jury composé de :

Pr TELLI. Laid	Université Mohamed Boudiaf	Président
Dr DAKHOUCHE. Achour	Université Mohamed Boudiaf	Rapporteur
Dr BERARMA. Khadidja	Université Mohamed Boudiaf	Examinatrice
Dr HAFFAR. Hichem	Université Mohamed Boudiaf	Examineur

Année universitaire: 2017/2018

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A celui qui m'a toujours appris comment réfléchir avant d'agir, qui m'a soutenu tout au long de ma vie scolaire et universitaire et qui n'a jamais épargné un effort pour mon bien :

*Mon cher Père **BELKACEM***

*A ma très chère maman **RAHMANI Zineb**, la lumière de ma vie, pour son sacrifice qui m'a tout donné et offert son amour, encouragement, soutien et aide, durant toutes mes études.*

*A mes chers frères : **Daoud, Aymen***

*A ma chère sœur : **Achwak***

*A yemma **Fatiha & Yakout***

*A toutes mes **Oncles** et mes **Tantes***

*A Djedo **Ghedimi***

*A mes très **chères amies***

*A toute la famille **BENKOUIDER** et **RAHMANI** chacun par son nom.*

Imen...

REMERCIEMENT

*Tous d'abord, je tiens à remercier Allah qui m'a aidé
à réaliser mon travail et m'a comblé de volonté d'accomplir ce projet. Je tiens à le
remercier sincèrement*

*Je tiens remercier Mon encadreur Dr. DAKHOUCHE ACHOUR, qui a mis toute ses
connaissances et son expérience à ma disposition, je fais part de ses suggestions les plus
judicieuses et de ses critiques les plus constructives. J'ai vraiment apprécié sa façon de
travailler.*

*Les membres de jury, Dr. BERARMA KHADIDJA et Dr HAFFAR HICHEM en tant que
examineur, Pr. TELLI LAID comme président, trouvent ici ma profonde gratitude
d'avoir accepté de juger, d'évaluer et d'enrichir ce travail*

*Mes sincèrement s'adressent également à tous mes enseignant qui ont contribués à ma
formation.*

Par l'occasion à tous mes ami(e)s sont remerciés pour leur soutien moral et matériel.

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : « Généralités sur les TCOs & étude bibliographique sur le ZnO »

Figure I.1 : Nombre de publications par année en relation avec les TCO SnO_2 et ZnO (base de données ISI Knowledge).

Figure I.2 : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a): hexagonal wurtzite, (b): cubique zinc blende et (c) : cubique rocksalt; (bleu : atome de zinc ; rouge : atome d'oxygène).

Figure I.3: La structure cristallographique de ZnO [\[48\]](#) .

Figure I.4: Structure hexagonale Wurtzite de ZnO l'axe c perpendiculaire à la surface[\[56\]](#).

Figure I.5 : Structure des bandes d'énergies de ZnO [\[58\]](#).

Chapitre II : «Les différentes méthodes de dépôt & Les techniques de caractérisation»

Figure II.1 : méthodes générale de dépôt de couches minces.

Figure II.2: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [\[91\]](#).

Figure II.3 : Schéma montrant les différentes interactions à l'intérieur d'un plasma lors du processus de dépôt par pulvérisation [\[91\]](#).

Figure II.4 : Creuset d'évaporation thermique.

Figure II.5 : Principe du canon à électrons.

Figure II.6: Schéma de principe de principe de dépôt chimique par phase vapeur (Four à paroi chaud).

Figure II.7: Montage électrochimique utilisé dans nos expériences.

Figure II.8: Variation du potentiel entre deux valeurs limites à une certaine vitesse de balayage.

Figure II.9: Allure générale d'une courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

Figure II.10: Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination.

Figure II.11: a) Courbes théoriques de (i/i_{max}) en fonction de t/t_{max} selon le modèle de nucléation 2D. b) Courbes théoriques de $(i/i_{\text{max}})^2$ en fonction de t/t_{max} selon le modèle de nucléation 3D.

Figure II.12 : Représentation schématique de la poire de diffusion.

Figure II.13 : Dispositif expérimental de la technique de diffraction des rayons X.

Figure II.14 : Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices (hkl) d'un cristal.

Figure II.15 : Domaine spectrale d'Uv-visible.

Figure II.16 : Schéma du spectrophotomètre utilisé pour mesurer la transmission totale (en plaçant l'échantillon en position a).

Chapitre III : «Résultats expérimentaux et discussions»

Figure III.1 : Photographie du montage d'électrodépôt du ZnO nanoporeux.

Figure III.2 : Délimitation de la surface active de verre/ITO.

Figure III.3: Voltampérogrammes réalisés sur un substrat d'ITO dans une solution de ZnCl_2 (a) à 60 °C et (b) à 70 °C et enregistrés à 10 mV.s^{-1} .

Figure III.4 : Voltamogrammes réalisés sur un substrat ITO dans des solutions de ZnCl_2 avec différentes concentrations de H_2O_2 à 60°C et 70 °C et enregistrés à 10 mV.s^{-1} .

Figure III.5: Courbes de voltammétrie cyclique enregistrées sur ITO dans des solutions aqueuses contenant : (a) 0,1 M KCl, (b) 5 mM ZnCl_2 et (c) 5 mM H_2O_2 + 5 mM ZnCl_2 avec une vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1} à $T = 65^\circ\text{C}$.

Figure III.6 a : Evolution de la densité du courant avec le temps au cours de l'électrodéposition de ZnO obtenu après 40 minutes, à différents potentiels et $T = 65^\circ\text{C}$.

Figure III.6 b : Le film obtenu après 40 min de dépôt (semi-transparent).

Figure.III.7 : Four de recuit thermique tubulaire.

Figure III.8 : Le substrat de ZnO après recuit thermique.

Figure III.9 : Spectres de transmittance des couches de ZnO obtenues à différents potentiels.

Figure III.10 : Spectres d'absorption des couches de ZnO obtenues à différents potentiels.

Figure III.11 : Courbes de T_{auc} ; $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) obtenues à partir des spectres de transmittance.

Figure III.12 : Courbes de $(dAbs)/d\lambda$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) obtenues à partir des spectres d'absorbance.

Figure III.13 : Diffractogrammes des rayons X de ZnO (a) -0.9, (b) -1, (c) -1.1 et (d) -1.2 V /ECS, avant recuit, dans 0,1 M KCl, 5 mM H_2O_2 et 5 mM ZnCl_2 avec $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, 65°C .

Figure III.14 : Diffractogrammes des rayons X des couches de ZnO ; (a) -0.9, (b) -1, (c) -1.1 et (d) -1.2 /ECS dans 0,1 M KCl, 5 mM H_2O_2 et 5 mM ZnCl_2 , $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, 65°C , après recuit à 400°C en milieu airé.

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I « Généralités sur les TCOs & étude bibliographique sur le ZnO »

Tableau I.1 : Largeurs des bandes interdites de quelques TCO.

Tableau I.2: Quelques propriétés générales de ZnO.

Tableau I.3: Quelques propriétés de la structure Wurtzite et de la structure cubique de ZnO.

Tableau I.4: Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO .

Tableau I .5 : Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de zinc.

Tableau I.6 : Quelques propriétés optiques de ZnO .

Tableau I.7 : Quelques propriétés électrique de ZnO.

Chapitre II : «Les différentes méthodes de dépôt & Les techniques de caractérisation»

Tableau II.1 : principe de dépôt pour différentes méthodes de dépôt [92].

Chapitre III : « Résultats expérimentaux et discussions »

Tableau III.1 : quantité d'électricité et épaisseur de la couches pour différentes couches de ZnO obtenues à différents potentiels sur substrat ITO.

Tableau III.2: Tailles moyennes des cristallites déterminées à partir des positions angulaires correspondant à (002) des couches de ZnO obtenues à différentes.

*TABLES DES
MATIERES*



TABLES DES MATIERES

T_{ABLES} D_{ES} M_{ATIERES}

DEDICACE

REMERCIEMENT

LISTES DES FIGURES

LISTES DES TABLEAUX

INTRODUCTION

01

Chapitre I : GENERALITES SUR LES TCOs & ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE ZnO.

I. OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS	03
I .1. Propriétés électriques des TCOs	04
I .1.1. Largeur de la bande interdite des TCOs	04
I .1.2. Oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés	04
- <i>TCOs intrinsèques</i>	04
- <i>Dopage des TCOs</i>	04
<i>Dopage de type n</i>	05
<i>Dopage de type p</i>	05
I.2. Etude bibliographique sur le ZnO .	05
I.2.1. Introduction	05
I.2.2. Propriétés structurales de ZnO	06
I.2.3 Structure électronique des bandes	09
I.2.4 Propriétés optiques et luminescence	10
I.2.5 Propriétés électriques	11
I.2.6 Différents types de défauts dans le ZnO	13
I.2.7 Applications photovoltaïques des couches minces de l'oxyde de zinc	13
Références Bibliographiques	14

Chapitre II : METHODES DE DEPOT & TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II.1 METHODES DE DEPOT	19
II.1.1. Introduction	19
II.1.2. Notion de couche mince	19

II.1.3. Principe de dépôt de couches mince	20
II.1.4. Méthodes physiques	22
II.1.4.1. Pulvérisation cathodique	22
II.1.4.2. Dépôt par évaporation	24
II.1.4.3. Ablation laser	26
II.1.5. Méthodes chimiques	26
II.1.5.1. Etalement par centrifugation (spin on)	26
II.1.5.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	26
II.1.5.3. Méthode sol gel	28
II.1.5.4. Méthode de spray pyrolyse	28
II.1.5.5. Elaboration de ZnO par électrochimie	28
II.2. METHODES DE CARACTERISATION	31
II.2.1. Voltammétrie cyclique	31
II.2.2. Chronoampérométrie	32
II.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	35
II.2.4. Diffraction des rayons X (DRX)	35
II.2.5. Spectrophotométrie UV-Visible	37
Références Bibliographiques	40

Chapitre III : RESULTATS & DISCUSSIONS

III.1. DEPOT DE ZnO PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE	42
III.1.1. Préparation du substrat	42
III.1.2. Conditions expérimentales	42
III.1.2.1. Montage expérimental	42
III.1.2.2. Composition du milieu réactionnel	44
III.1.2.3. Post-traitement	44
III.1.3. Chronoampérométrie	44
III.1.4. Voltammétrie cyclique	44
III.1.4.1. Mécanisme réactionnel	44
III.1.4.2. Influence des différents paramètres de l'électrodéposition	44
III.1.4.3. Influence de la concentration en eau oxygénée et en chlorure de zinc	45
- Optimisation du bain	48
III.1.5. Effet du Potentiel d'électrodéposition de ZnO	48
III.1.5.1. Etude par voltammétrie cyclique	48
III.1.5.2. Etude par chronoampérométrie	50
III.2. PROPRIETES OPTIQUES	51
III.3. PROPRIETES STRUCTURALES	54
Références Bibliographiques	57
CONCLUSION	58
RESUME	

*Introduction
Générale*



INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les cellules solaires pérovskites ont marqué le monde du photovoltaïque, car elles ont atteint très rapidement de hauts rendements (22 %) et en utilisant des méthodes de dépôt peu coûteuses. Cependant, outre les problèmes liés à la couche de pérovskite (instabilité, toxicité...), un autre frein à leur industrialisation est le coût de fabrication élevé lié à l'utilisation du TiO_2 en tant que couche collectrice d'électrons dans une architecture plane de type n-i-p. Dans l'architecture de la cellule pérovskite, la couche compacte d'oxyde joue un rôle important puisqu'elle conditionne les performances du dispositif au travers de la séparation des charges avec la collecte des électrons et le blocage des trous; et le transport des charges puisqu'elle doit à la fois collecter les électrons, mais aussi bloquer les trous à l'interface avec la pérovskite.

Afin de minimiser les coûts de production, les études ont été menées dans le but de substituer le TiO_2 , dont le procédé d'élaboration requiert une étape de recuit à haute température ($> 400^\circ\text{C}$). En plus des coûts élevés de production que cela implique, son utilisation exclut également son application aux substrats sensibles en température tels que les substrats plastiques qui sont des matériaux indispensables pour fabriquer des cellules solaires flexibles et plus légères.

Le travail présenté ici, s'inscrit dans les moyens mis en œuvre pour développer efficacement les cellules photovoltaïques à base de pérovskite hybride, avec le ZnO comme contact de type n. Il constitue un pas pour se familiariser à l'élaboration par voie électrochimique des couches minces nanostructurées pour l'étude postérieure des cellules photovoltaïques à base de pérovskite au laboratoire des matériaux inorganiques. Ces cellules photovoltaïques de troisième génération ne seront présentées au cours de ce mémoire. Les travaux effectués se focalisent sur la réalisation de couches d'oxyde de zinc par voie électrochimique comme alternatif à l'oxyde de titane.

Le remplacement du TiO_2 par le ZnO peut s'avérer prometteuse en raison de ses propriétés électriques et optiques comparables et même supérieures. L'intérêt du choix de ce matériau en tant que couche collectrice d'électrons réside, dans sa simplicité de mise en œuvre. Contrairement au TiO_2 , le ZnO peut être déposé à basse température, celle-ci ne dépassant pas 70°C . Parmi les nombreuses techniques disponibles, la voie électrochimique permet de déposer le ZnO sous différentes morphologies ce qui est plus compliqué dans le cas du TiO_2 étant donné sa plus forte stabilité.

Contrairement aux autres techniques de dépôt en solution (bain chimique, procédé hydrothermique,...). La voie électrochimique permet également un meilleur contrôle des propriétés et de la morphologie. Nous avons donc étudié le remplacement du TiO_2 par le ZnO nanostructurée.

Le présent mémoire s'articule autour de trois chapitres. Le premier chapitre aborde une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides) TCO en se concentrant sur les propriétés électriques, optiques, morphologiques et ses applications dans les différents secteurs, plus particulièrement le photovoltaïque.

Le deuxième chapitre est en relation avec les différentes méthodes physicochimiques généralement utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO nanostructurées.

Dans le chapitre III, nous décrivons les étapes de l'élaboration par voie électrochimique d'une couche mince nanostructurée en utilisant le chlorure de zinc et le peroxyde d'hydrogène comme précurseurs ainsi que ses propriétés optiques et structurales.



Chapitre I :
GENERALITES SUR LES
TCOs & ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE SUR
LE ZnO.

Chapitre I : GENERALITES SUR LES TCOs & ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE ZnO.

I. OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS

Les Oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides) TCOs sont des semi conducteurs dégénérés à large gap ($\geq 3\text{eV}$). Ils présentent la double propriété d'être de bons conducteurs électriques et transparents dans le domaine du visible.

En raison de l'intérêt des oxydes transparents conducteurs, beaucoup de travaux de recherche sont consacrés à l'étude et la synthèse de ces matériaux (voir figure I .1). Le premier TCO étudié et synthétisé est l'oxyde de cadmium en 1907 par K. Badeaker; ce dernier a remarqué qu'après exposition à l'air d'un film d'oxyde de cadmium, celui-ci devient transparent tout en maintenant son aspect conducteur [1]. Le premier oxyde transparent conducteur qui a été breveté pour sa découverte à l'état non dopé et à l'état dopé est l'oxyde d'étain SnO_2 , ceci, respectivement en 1931 et 1942 [2,3]. En 1951, il y a eu la synthèse de l'oxyde d'indium dopé étain par la technique de pulvérisation "sputtering" par J.M. Mochel [2]. L'oxyde de zinc ZnO a été découvert en 1971 par M. Matsuoka [4]. Durant les années 2000, les recherches sur les TCOs se sont concentrées sur l'étude et la synthèse des oxydes transparents conducteurs binaires et ternaires tels que : l'oxyde de zinc étain (Zn-Sn-O) nommé ZTO [5,6], l'oxyde de cadmium indium Cd-In-O et l'oxyde d'indium étain gallium (Ga-In-Sn-O) [6,7].

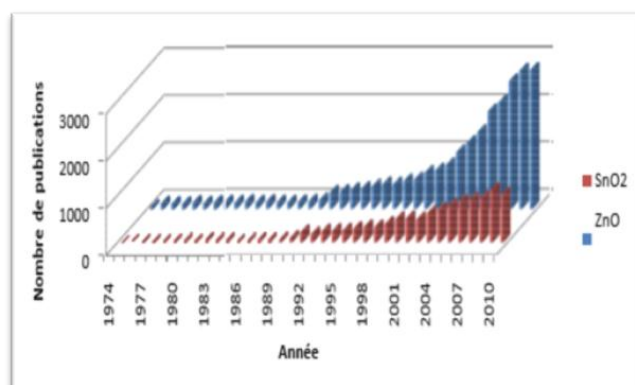


Figure.I.1 : Nombre de publications par année en relation avec les TCO SnO_2 et ZnO (base de données ISI Knowledge).

En générale les TCOs se présentent comme des semi conducteurs dégénérés de type n. Ces dernières années quelques TCO dopés p sont étudiés [7,8]. Durant les premières années où ces matériaux furent découverts leurs utilisations étaient limitées, essentiellement, dans les dégivreurs de pare- brise et dans l'industrie aéronautique. Depuis l'année 1975, les domaines d'utilisation des TCOs se sont diversifiés, ils sont employés dans les cellules solaires [9,10],

les capteurs de gaz [11,12], l'isolation des fenêtres et l'isolation thermique, les cellules électrochimiques et le revêtement des satellites en orbite.

I .1. Propriétés électriques des TCOs

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970 [13]. Ces propriétés électriques sont décrites par celles des semiconducteurs à large gap.

I .1.1. Largeur de la bande interdite des TCOs

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre 3,01 et 4,6 eV (tableau I.1). Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts :

Tableau I.1 : Largeurs des bandes interdites de quelques TCO.

TCO	Gap (eV)
SnO ₂ [14, 15]	(3,6-4,2)
ZnO [16,17]	(3,2-3,4)
In-Sn-O (ITO) [18]	4,2
Zn-Sn-O (ZTO) [5]	> 3
TiO ₂ [19]	(3-3,2)

I .1.2. Oxydes transparents conducteurs à l'état intrinsèque et dopés

- TCOs intrinsèques

Les TCOs sont des semi conducteurs dégénérés de type n comme nous les avons mentionnés. Ces TCOs déposés en couches minces leur conductivité électrique est due essentiellement au non stœchiométrie de ces matériaux qui fait apparaitre des lacunes d'oxygène lors de la synthèse de ces films minces. Ces lacunes augmentent la conduction, du fait qu'elles créent sous la bande de conduction des niveaux qui s'ionisent même à l'ambient (25 meV). L'oxyde d'étain présente une énergie d'une première ionisation de 30 meV sous la bande de conduction [20,21]. Les atomes interstitiels participent aussi à la conduction des TCOs non dopés.

- Dopage des TCOs

Le dopage des oxydes transparents conducteurs se fait généralement avec des dopants de type n au regard de l'aspect dégénéré n de ce type de matériaux. Le premier dopage des

TCOs, est de type n, qui est réalisé en 1947 par J.M. Mochel [2], ce dernier a dopé l'oxyde d'étain par de l'antimoine (Sb). Que ressèment que certains travaux de recherche se sont dirigés vers l'étude des TCOs dopés p [41].

Dopage de type n

Ce type de dopage se fait par le remplacement des atomes du métal ou de l'oxygène. Un tel dopage dépend de la taille du dopant et de sa solubilité dans le réseau de l'oxyde transparent conducteur. Le dopage de l'oxyde d'étain est possible avec les éléments suivants comme : le fluor (F) [22,23], l'antimoine (Sb) [20,21,24,25], le niobium (Nb) [26], le Tantale (Ta) [27], ainsi que par certains métaux comme : le cuivre (Cu) [37], le fer (Fe) [28, 29], le cobalt (Co) [30] et le nickel (Ni) [31,32]. Quant à l'oxyde de zinc il est dopé généralement par l'aluminium Al [33, 34] mais aussi par du gallium Ga [35,36] et de l'indium In [37,38].

Dopage de type p

Les TCOs à l'état intrinsèque sont de type n alors le dopage des TCOs de type p reste à l'état de la recherche. Ces dernières années le dopage type p [38] fait partie des études faites sur certains oxydes transparents conducteurs. 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 [39], par l'aluminium- azote Al-N [39, 40], c'est souvent dit codopage, et par l'azote N [41].

I.2. Etude bibliographique sur le ZnO

I.2.1. Introduction

Cette partie est consacrée aux propriétés générales du matériau ZnO (oxyde de zinc). Nous parlerons de sa structure cristallographique, sa structure électronique des bandes, et ces propriétés optiques. A la fin du chapitre, nous résumerons les principales applications technologiques de ZnO en couches minces. Les oxydes métalliques transparents (TCOs) comme l'oxyde de zinc et l'oxyde d'étain font partie des oxydes isolants à large gap. Dans les conditions normales de leur obtention, ce sont des semi-conducteurs de type n. Déposés en films minces, ces matériaux peuvent avoir une large gamme de conductivité selon les conditions expérimentales de dépôts et, plus précisément selon le nombre de défauts résultant de la non stœchiométrie. Leur propriétés optiques (transparence élevée dans le visible) et électriques (conductivité variable) en font leur permettent d'être des matériaux électroniques importants ayant de nombreuses applications (cellule solaire, écran plats, couches antireflet, détecteur à gaz, transducteur, etc). Cependant les performances des dispositifs utilisant ces matériaux sont étroitement liées à leur structure cristalline [42,43].

I.2.2. Propriétés structurales de ZnO

Les semi-conducteurs II-VI cristallisent généralement soit dans la structure sphalérite (CFC) soit dans la structure Wurtzite (HC). L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [44]. Le Tableau I.2 illustre quelques propriétés générales de ZnO.

Tableau I.2: Quelques propriétés générales de ZnO.

Densité (g/cm ³)	5.67
Point de fusion (C°)	1975
Enthalpie de formation (kcal/mole)	83.17
Solubilité dans H ₂ O à 29 ⁰ C (g/100ml)	0.00016

Selon les conditions d'élaboration, le ZnO peut exister sous trois différentes structures :

- La structure hexagonale : schématisée sur la Figure I.2(a), cette structure est stable sous les conditions normales.
- La structure cubique : représentée sur la Figure I.2(b), cette structure est instable et apparaît sous des pressions élevées [45].
- La structure Rock-Salt: schématisée sur la Figure I.2(c), elle apparaît sous des pressions très élevées.

Dans ce qui suit on va s'intéresser uniquement aux deux premières structures, car elles possèdent des énergies de formation très voisines.

Tableau I.3: Quelques propriétés de la structure Wurtzite et de la structure cubique de ZnO.

	Structure Wurtzite	Structure Cubique
Paramètre de réseau (Å)	a=3.24 c=5.20	a=4.28
Coordination (Z)	2	4
Densité (g/Cm ³)	5.67	6.9
Groupe Spatial	P6 ₃ mc	Fm3m
Condition d'apparition (kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression p≥100

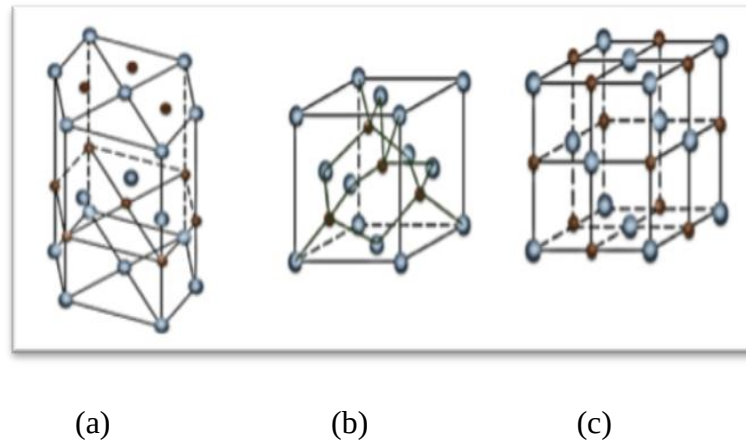


Figure I.2 : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a): hexagonal wurtzite, (b): cubique zinc blende et (c) :cubique rocksalte; (bleu : atome de zinc ; rouge : atome d'oxygène).

L'oxyde de zinc cristallise selon la structure la plus stable; c'est-à-dire la structure Wurtzite; dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact [46,47], et les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (voir Figure I.3 et Figure I.4). En fait l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique. La distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les autres voisins, ceci est à l'origine de la piézoélectricité du ZnO.

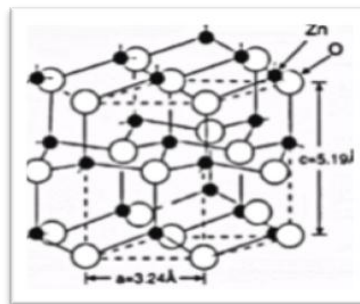


Figure I.3: La structure cristallographique de ZnO [48].

Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de $0,11 \text{ \AA}$ dans une direction parallèle à l'axe c . Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [49].

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le Tableau I.4, on peut se rendre compte que la structure est relativement vide. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [49], laissant des espaces vides de rayon

0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semiconductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [50].

Tableau I.4: Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO.

Liaison covalent	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn^{2+} : 0,70 Å	O^{2-} : 1,32 Å (Pauling) [51]
	Zn^{2+} : 0,78 Å	O^{2-} : 1,24 Å (Goldsmith) [52]
	Zn^{2+} : 0,60 Å	O^{2-} : 1,38 Å (Shannon) [53]

On dit que la formule de coordinence est : $3\infty(\text{ZnO}_{4/4})$ [54]. L'empilement de la structure Wurtzite est ABAB. La maille élémentaire est de type prismatique, constituée :

- ❖ deux atomes de Zn occupant les sites: (0,0,0) et (1/3,2/3,1/2)
- ❖ deux atomes de O occupant les sites : (0,0,3/8) et (1/3,2/3,7/8) L'oxyde de zinc appartient au groupe spatial $P6_3mc$ [45,55], et il possède:
- ❖ un réseau primitif.
- ❖ un axe hélicoïdal 6_3 d'ordre 6, parallèle à l'axe [0001], constitué d'une rotation de $\pi/6$ autour de l'axe c plus une translation de $\frac{1}{2}c$.
- ❖ un miroir plan de type (0 $\bar{1}$ 10) perpendiculaire à l'axe [0 $\bar{1}$ 10] et parallèle au plan formé par les axes a et c.
- ❖ un plan de glissement c perpendiculaire à l'axe [01 $\bar{1}$ 0] et parallèle au plan (0 $\bar{1}$ 10), qui est la combinaison d'un miroir plan m et une translation de c.

D'autre part, le ZnO appartient à la classe cristalline 6 mm. Vu la disposition alternée, la structure Wurtzite de ZnO présente une polarité cristallographique au long de l'axe [0001].

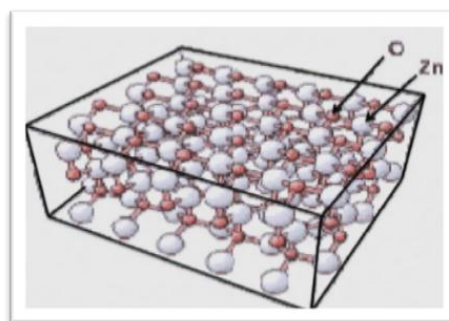


Figure I.4: Structure hexagonale Wurtzite de ZnO l'axe c perpendiculaire à la surface [56].

Tableau I .5 : Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de zinc.

Réseau	Hexagonale , Wurtzite
Paramètre de la maille	a=3,2499 Å c=5,2060 Å c/a=1,6019
Distance entre O ²⁻ et Zn ²⁺ , les plus proches voisins	Suivant l'axe c d=1,96 Å Pour les trois autres d= 1,98 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique.	Zn ²⁺ =0,74 Å O ²⁻ =1,24 Å

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0,225 \leq R_a / R_c \leq 0,414 \quad (I.1)$$

Où R_a et R_c représentent le rayon de l'anion et celui du cation respectivement.

L'origine de cette condition provient de la considération suivante :

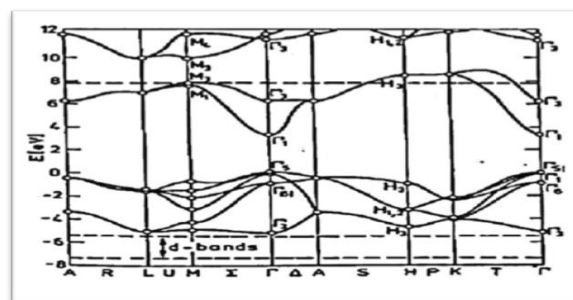
✓ Pour une structure H.C, on a : $R_a + R_c = 3/8 c$; $c/a = 2 \sqrt{2}/3$ (I.2)

✓ Comme la structure HC dérive de la structure CFC, on a aussi : $R \leq 0,414$ (I.3)

I.2.3 Structure électronique des bandes

On rappelle que les configurations électroniques de l'oxygène et de zinc sont les suivantes : Zn: $1s^2 2s^2 2p 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ et O: $1s^2 2s^2 2p^4$. Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc la bande de conduction.

L'observation de la Figure I.5 montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct [54], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point de la zone de brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3eV, et lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives. D'autre part le ZnO possède une bande excitonique très large (= 60 meV) qui est la plus large dans la famille II-VI [57]. Ce qui nous permettons de remarquer l'effet excitonique même à la température ambiante.

**Figure I.5 :** Structure des bandes d'énergies de ZnO [58].

I.2.4 Propriétés optiques et luminescence

Quelques propriétés optiques de ZnO sont reportées dans le Tableau I.6. Les propriétés optiques de ZnO sont très sensibles à la présence d'impuretés.

Tableau I.6 : Quelques propriétés optiques de ZnO .

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

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO, C. Morhain et Wang [59,60], respectivement ont montré que l'absorption optique de ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère de l'azote, et que l'intensité de l'émission verte dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit [61, 62], cette intensité varie en fonction de la température de recuit selon une loi d'Arrhenius :

$$I = I_0 e^{-E_a / k \cdot T_r} \quad (I.4)$$

Avec :

I: L'intensité de l'émission;

I_0 : L'intensité d'incidente;

K : Constante de Boltzmann;

T_r : Température de recuit;

E_a : Énergie d'activation = 1.035 eV.

D'autre part C. Morhain et al [63] ont remarqué que la transparence optique élevée de ZnO dans les régions visible et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap ($E_g = 3.3 \text{ eV}$), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption [64]. On observe une montée abrupte dans le coefficient d'absorption aux environs de $\lambda = 385 \text{ nm}$ et qui correspond au gap ($E_g = 3.3 \text{ eV}$).

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [65]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une

valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 [66,67]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [55,56].

L'oxyde de zinc dopé rentre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCOs (transparent conductive oxide) utilisée comme électrode transparent dans les cellules solaires. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence [68], ou en piézoélectricité.

I.2.5 Propriétés électriques

Le Tableau I.7 regroupe les principales propriétés électriques de ZnO. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par son dopage :

- soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [69].
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III comme F⁻, Cl⁻).

Il est intéressant de noter que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [70]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une conductivité de type p. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω cm) [71].

En général la grande conductivité des couches d'oxydes pures est due à la forte concentration des porteurs de charges (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts de structure). La déviation à la stœchiométrie peut être due aux lacunes d'anions [72] ou à un excès de cations en position interstitielle [73].

Il est très difficile d'obtenir des films ZnO du type p, cela est dû à la faible solubilité du dopant et surtout au processus d'auto compensation par les lacunes d'atome de zinc, un effort considérable a été développé pour réaliser des couches ZnO dopé de type p, Il a été trouvé que l'azote peut jouer le rôle d'accepteur avec un niveau proche de la bande de valence [73].

Yamamoto et al. [74] ont montré que le co-dopage en N et Ga, permet d'obtenir des couches ZnO de type p de bonne qualité.

Les propriétés électriques de ZnO ont été étudiées depuis longtemps ce qui lui permis d'avoir un très vaste domaine d'utilisation, mais les faibles valeurs de la mobilité des porteurs ne lui permettent pas une quelconque compétition dans le domaine des composants électriques. Cependant ce problème est résolu maintenant avec l'utilisation de la méthode SVP (Seeded Vapor Phase) dans la préparation des monocristaux de ZnO par Eagle-Picher, où des mobilités de l'ordre de $200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ à 300 K ont été remarquées [75]. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO surtout les cristaux non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces cristaux [76,77].

Tableau I.7 : Quelques propriétés électrique de ZnO.

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 4,2 K	3,4 eV
Largeur de la bande interdite à 300 K ⁰	$3,34 \text{ eV} \pm 0,02$
Type de la conductivité	n et p
Mobilité maximale des électrons	$200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$
Masse effective des électrons	$0,28 m_0$
Masse effective des trous	$0,60 m_0$
Densité d'états dans BC	$3,71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1,16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Vitesse thermique des électrons	$2,2 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Vitesse thermique des trous	$1,5 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$
Résistivité maximale	$10^6 \Omega.\text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \Omega.\text{cm}$

L'effet de la non stœchiométrie sur les propriétés électriques de ZnO a été étudié par plusieurs auteurs citons le travail de A. R. Hutson et al [78].

De nombreuses études ont montré qu'un traitement thermique adéquat après la croissance des cristaux de ZnO (recuit à haute température) peut changer considérablement les propriétés électriques des cristaux. Par exemple il a été remarqué que pour des cristaux de ZnO présentant une haute résistivité et avec une grande concentration des porteurs de charge [79,80], cependant un traitement sous air ou sous oxygène donne un effet opposé pour des cristaux de faible résistivité [81,82].

I.2.6 Différents types de défauts dans le ZnO

Les défauts présents dans le ZnO dépendent de la méthode de sa croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants :

- Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- Défauts linéaires (dislocations et sous joint de grains).
- Défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons, etc).

I.2.7 Applications photovoltaïques des couches minces de l'oxyde de zinc

Des films minces de ZnO non dopés et dopé par Ag de bonnes conductivités et possédant une forte transparence dans le visible ont été utilisés comme des électrodes transparentes dans la fabrication des cellules solaires en couches minces. Comme nous l'avons déjà expliqué, les cellules solaire sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent l'outil de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Dans cette application, l'oxyde de zinc peut servir d'électrode transparente sur la couche supérieure pour permettre le passage du courant électrique à travers le composant tout en laissant passer la lumière. Ainsi que l'intégration de ZnO non dopé comme semi-conducteur de type n dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière et ZnO dopé en Ag comme semi-conducteur de type p en augmentation la concentration de trous dans la bande de valence. A titre d'exemple Firoz Khan et al [83], N.L. Tarwal et al [84], D.R. Sahu et al [85] et D.R. Sahu et al [86], rapportent des études sur la fabrication et la caractérisation des films minces d'oxyde de zinc dopé en Ag comme des oxydes conducteurs transparents pour la fabrication des cellules solaires . D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électro-chromes [87,88] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. [89] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [85]. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et son abondance.

Références Bibliographiques

Chapitre I : Généralités sur les TCOs & étude bibliographique sur le ZnO

- [1] D. Lambe Y.Y. Proskuryakov, K. Durose, J. Major, M. Al Turkestani, V. Barrioz, S./ Thin solid films vol.518. (2009) p1222-1224.
- [2] G. Gordon/ MRS Bulletin/ vol.25. (2000) p52-57.
- [3] Y. Saadeddin/ thèse université Bordeaux I, (2009).
- [4] M. Matsuoka/ Japanese Journal of Applied Physics, vol.10. (1971) p736-746.
- [5] Erslev, Peter T.; Chiang, Hai Q.; Hong, David; Wager, John F.; Cohen, J. David. Journal of Non-Crystalline Solids vol. 354 issue 19-25 May 1, (2008). p 2801-2804.
- [6] M.G. MacDowell , R. J. Sanderson, and I. G. Hill /Applied Physics Letters,vol.92.(2008)p1-3.
- [7] A. J. Freeman, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, R. P. H. Chang, and T. J/ MRS Bulletin/vol.25. (2000), p45-51.
- [8] K. Numera/ Nature ,vol. 432. (2004)p 488-491.
- [9] D.G. Baik , S.M. Cho/ Thin Solid Films,vol. 354. (1999) p227- 231.
- [10] S. Fay, U. Kroll, C. Bucher, E. Vallat-Sauvain and A. Shah/ Solar Energy Materials & Solar Cells, vol.86.(2005) p385-397.
- [11] H. Bo, Ma Zhong Quan a, Xu Jing b, Zhao Lei a, Zhang Nan Sheng a, Li Feng a/ Superlattices and Microstructures,vol. 46.(2009) p664-671.
- [12] K.D. Schierbaum, U. Weimar, W. Göpel, R. Kowalkowski/ Sensors and Actuators B,vol. 3. (1991) p205-214.
- [13] J.Loney et al/ Electrocomponent Science and Technology,vol. 2. (1976) p223-231.
- [14] T.J. Stanimirova/ Journal of Optoelectronics and Advanced Materials,vol. 7. (2005) p1335- 1340.

- [15] Cetinorgu E, Goldsmith S, Boxman RL,/ Journal of Crystal Growth,vol. 299. (2007) p259-267.
- [16] H. Kim, Journal of Applied Physics, vol.865. (1999) p6451-6461.
- [17] K.L.Menouer / thèse, Université Mouloud Mammeri /(2011) p7-8.
- [18] Hiroshi Nishiyama, Hitoshi Miura, Kanji Yasui, Yasunobu Inoue/ Journal of Crystal Growth,vol. 312. (2010) p483-486.
- [19] H. J. Zhai, X. Li, and L. S. Wang/ Journal of Amercain Soicety,vol. 129. (2007) p3022-3026.
- [20] E. Fortunato, Solar Energy & Solar cells, vol.92. (2008) p1605-1610.
- [21] G.M. Nam / Journal of Information Display, vol.9. (2008) p8-11.
- [22] A.I. Inamdar, Solar Energy Materials & Solar Cells,vol. 91.(2007) p864-870.
- [23] R. Tala-Ighil, M.Boumaour, M.S. Belkaid, A. Maallmi/ Solar Energy Materials & Solar Cells, vol.90. (2006) p1797-1814.
- [24] E. Elangovan, Applied Surface Science,vol. 249. (2005) p183- 196.
- [25] S. Assia, International Journal of Chemical and Biological Engineering 2 :1 (2009) p48-51.
- [26] R. Parra, L.A. Ramajo, M.S. Góes, J.A. Varela, M.S. Castro/ Materials Research Bulletin, vol.43.(2008) p3202-3211.
- [27] E. N. Dattoli, Q. Wan, W. Guo, Y. B. Chen, X. Q. Pan and W. Lu/ Nano Letters, vol.7.(2007) p2463-2469.
- [28] J.Joseph, Mathew, V., and Abraham, K. E/ Chinese Journal of Physics,vol. 45. (2007) p84-97.
- [29] K. Galatsis ;Cukrov, L. ;Wlodarski, W. ;McCormick, P. ;Kalantar-zadeh, K. ; Comini , E/ Sensors and Actuators B ,vol.93. (2003) p562-565.
- [30] M-M. Bagheri-Mohaghighi , M.M.; Shahtahmasebi, N.; Alinejad, M.R.; Youssefi, A/ Solid State Sciences, vol.11.(2009) p233-239.
- [31] K. Jain , R.P. Pant, S.T. Lakshmikumar/ Sensors and Actuators B,vol. 113.(2006) p823-829.
- [32] J. W. Heo , I.-C. Hwang, Y. Chun, J. W. Lee, N. J. Singh, S. Bin Kim, and K. S/ Electrochemical and Solid-Stat Letters, vol.7.(2004) p309-312.
- [33] E. Elangovan ; Shivashankar, S.A.; Ramamurthi, K./ Journal of Crystal Growth,vol. 276. (2005) p215-221.

- [34] M. Sucheas, S. Christoulakis, N. Katsarakis, T. Kitsopoulos and G. Kiriakidis/ Journal of physics: Conference series, vol. 10. (2005) p147-150.
- [35] G. Srinivasan ; Rajendra Kumar, R.T.; Kumar, J./ Optical Materials, vol. 30. (2007) p314- 317.
- [36] J. Wienke B. van der Zanden, M. Tijssen, M. Zeman/ Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 92. (2008) p884-890.
- [37] K.S. Shamala, L.C.S. Murthy, and K. Narasimha Rao/ Bulletin of Material Science, vol. 27. (2004) p295- 301.
- [38] J. Zhao, X.J. Zhao, J.M. Ni, H.Z. Tao/ Acta Materialia, vol. 58. (2010) p6243- 6248.
- [39] O. Maksimov/ Review of Advanced Materials Science, vol.24. (2010) p26-34.
- [40] S. Shet, Tang, H.; Wang, H.; Deutsch, T.; Yan, Y.; Turner, J.; Al-Jassim/ J. Materials Research, vol.25.(2010) p69-75.
- [41] J. Wang, V. Sallet, F. Jomard, Ana M. Botelho do Rego/ Thin Solid Films, vol.515. (2007) p8785-8788.
- [42] M. Zerdali " Etude expérimentale des semi-conducteurs en couches minces de type II-VI ", Mémoire de magister, Université d'Oran U.S.T.O.M.B (2001).
- [43] T. Motohiro, Y. Taga, Thin Solid Films, vol.112. (1984) p161.
- [44] N.A. Goryunova, "The Chemistry of Diamond-like Semiconductors", M.I.T press (1965).
- [45] J.D. H. Donnay and Helen. M. Ondik, Crystal data. Inorganic Compounds, Vol 2, 3eme edition JCPOS (1973).
- [46] R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York (1960) p19.
- [47] N. Ho kim and H. Woo kim, Materials Letters, vol.58. (2004) p938.
- [48] I. Pentair, N. Tatsuo, Jpn. J. of Appl. Phys, 50 (5), L245 (1985).
- [49] J. Jousot-Dubien, "Nouveau Traité de Chimie Minérale", vol. V, Masson & Cie. Paris (1962).
- [50] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys. Rev.B., Vol. 61. (2000) 15019.
- [51] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 49 (1927) p765.
- [52] V. M. Goldshmidt, Chem. Ber., Vol. 60. (1927) p1263.

- [53] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32 (1974) p751.
- [54] Robert. W, Cahen. Peter Haasen, " physical Metallurgy". Vol.1, Edition north Holland (1975).
- [55] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, Vol.38. (2002) p1349.
- [56] Site Internet: www.hokudai.ac.jp/H12_08/buturi/topics.html.
- [57] F.K. Shan, Y.S. Yu, *J. European Ceramic Society*. (2003)
- [58] W. H. Hirschwald et al, *Current Topics in Materials Science*, Vol. 7 (1981) p143-482.
- [59] C. Morhain, M. Teisseire, S. Végué, F. Raymond, P. Lorenziani, J. Guion, G. Neu, *phys. Stat. Sol. (b)* 100, 2 (2002) p881-885.
- [60] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.T. Hao, *App. Surf. Sci.*, Vol.201. (2002) p123.
- [61] I.V. Kityk, J. Ebothe, A. Elhichou, M. Addou, A. Bougrine and B. Sahraoui, *J. Phys. Condens. Matter*, Vol.14. (2002) p5407-5417.
- [62] B.J. Jin, S.H. Bae, S.Y. Lee, *S. Im. Mat. Sci & Eng.*, B71 (2000) p301.
- [63] S. Fay, Thèse Doct., Institut de production et robotique, école polytechnique fédérale de LAUSANNE, N°. 2899 (2003) France.
- [64] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [65] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, Vol. 348. (1999) p165.
- [66] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, Vol.35. (2000) p1193.
- [67] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B.*, Vol.61. (2000) p15019.
- [68] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, Vol. 386. (2001) p267.
- [69] T.L.Chu, S.S.Chu, *Solid-State Electronics*, 38 (1995) p533.
- [70] Z. Sekkal, "Atomes et liaisons chimiques", edition OPU, (1988).
- [71] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*, B 169 (2000) p59.
- [72] C.H. Park, S.B. Zhang, S.H. Wei, *Phys. Rev. B* 66 (2002) p73202.

- [73] T.Yamamoto and H. Katayama-Yoshida ,Physica B 302-303 (2002) p29.
- [74] D. C. Look, Materials Science and Engineering B 80 (2001) p383-387.
- [75] Z. M. Jarzebski, Oxide Semiconductors, International Series of Monographs in the Science of Solid State, 4 (1981).
- [76] E. Zigler, A. Heinric, H.Oppermann, G. Stover, Phys. Stat. Sol (a) 66.635 (1981).
- [77] A. R. Hutson, Phys. Rev. 108.222 (1957).
- [78] B. Utsch, A. Hausmann, Z. Phys. B 21.27 (1975).
- [79] K. I. Hagemark, L. C. Chacka, J. Solid State. Chem, 15.261 (1975).
- [80] G. Bogner, J. phys. Chem. Solids. 19.235 (1961).
- [81] N. Sakagami, M. Wada, Trans. IECE (Japan) E60.78 (1977).
- [82] Firoz Khan, Seong-Ho Baek, Jae Hyum Kim, J. Alloys Compd. 584 (2014) p190–194.
- [83] N.L. Tarwal, P.S. Patil, Electrochim. Acta 56 (2011) p6510–6516.
- [84] D.R. Sahu, Microelectron. J. 38 (2007) p1252–1256.
- [85] D.R.Sahu, J. L. Huang, Thin Solids Films 515 (2006) p876–879.
- [86] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, Electrochemical and Solid-State Letters, 2 (1999) p418.
- [87] N. Bouaouadja, ” Matériaux métalliques”, Ed. O.P.U., Chap.6, (1992).
- [88] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, Mat. Sci. Eng., B, 75 (2000) p190.
- [89] S.Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, Thin Solid Films, 212 (2004)p 451452.

Chapitre II



Chapitre II : METHODES DE DEPOT & TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Chapitre II : METHODES DE DEPOT & TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II.1 METHODES DE DEPOT

II.1.1. Introduction

Dans ce chapitre on s'intéresse aux méthodes de préparation des couches minces. On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques PVD (Physical Vapor Deposition), telles que la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la CVD (Chemical Vapor Deposition).

Les méthodes physiques sont en général utilisées dans la recherche, alors que les méthodes chimiques sont utilisées dans l'industrie, car ces méthodes permettant d'obtenir de films de meilleure qualité et avec une vitesse de dépôt plus grande. Dans ce qui suit nous donnons le principe des techniques utilisées. [1]

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

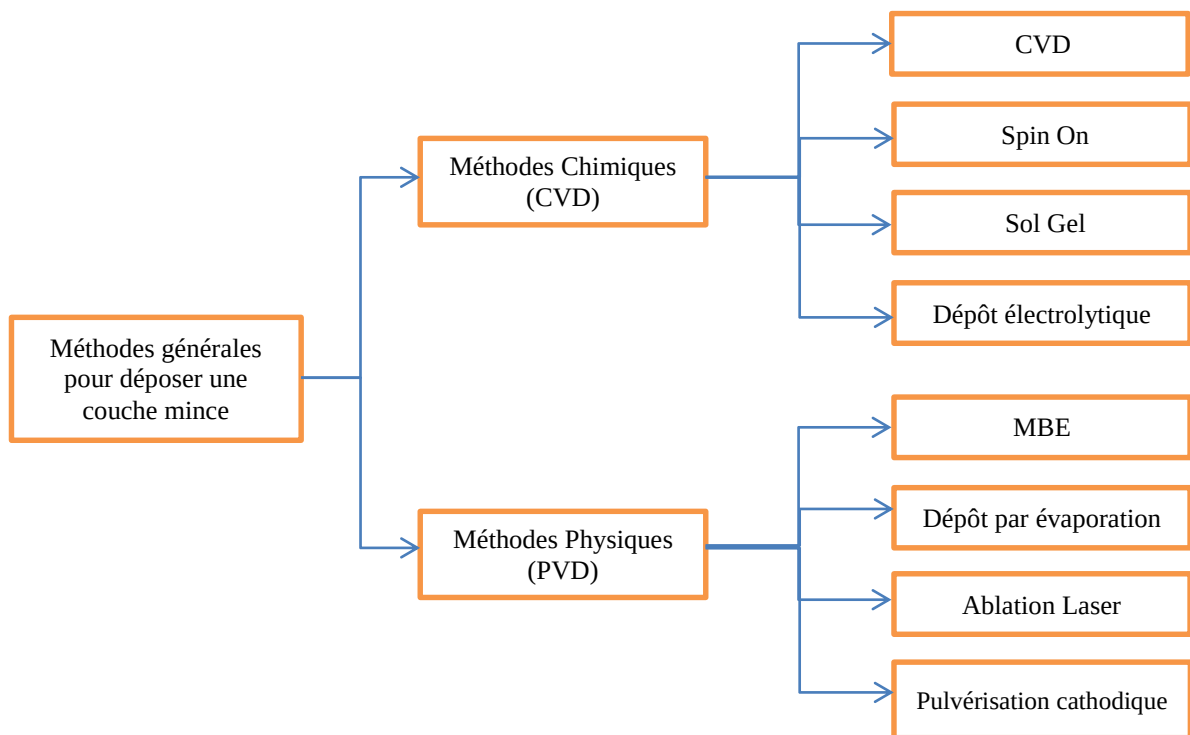


Figure II.1 : méthodes générale de dépôt de couches minces.

II.1.2. Notion de couche mince

Par principe une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bi dimensionnalité) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est en effet liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites (les

surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi dimensionnalité sera prononcé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même si, parfois, il arrive que l'on sépare le film mince dudit support). En conséquence il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante: une couche mince est anisotrope par construction. [2]

II.1.3. Principe de dépôt de couches mince

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat) les particules du matériau du revêtement doivent traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat.

A l'arrivée du substrat une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van der Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat. Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragment de molécules ionisé. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide.

- a- Solide : dans cette situation le substrat est en contact avec le solide, seuls les particules qui diffusent du solide vers le substrat forment une couche. Souvent il est très difficile d'obtenir des films minces par contact entre solides exemple : la diffusion de l'oxygène de la silice pour former une couche mince SiO_2 sur un substrat de silicium.
- b- Milieu liquide : il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, et électrochimique, sol gel).
- c- Gaz ou vide : dépôt CVD la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules.

Il n'existe pas une méthode standard de dépôt de couche mince qui peut être utilisée dans les différentes situations. La préparation de substrat est souvent une étape très importante pour les dépôts de couche mince afin d'obtenir une bonne adhésion.

Pour caractériser les différents processus de dépôt il faut spécifier les paramètres suivants :

- 1- le milieu transporteur (solide, liquide, gaz ou vide).
- 2- La nature des particules de revêtement (atomes, molécules, ions).
- 3- La méthode d'introduction du matériau de revêtement dans le milieu (mélange, dissolution, évaporation, réaction sur une des électrodes).
- 4- La nature de la réaction sur la surface de substrat (condensation, réaction chimique, implantation).

Dans le tableau II.1 sont résumés, le milieu transporteur, particules de revêtement, méthode d'injection et la surface de réaction de chaque technique de dépôt avec un exemple.

Tableau II.1 : principe de dépôt pour différentes méthodes de dépôt [3].

Processus	Exemple	Milieu	Particules de revêtement	Méthodes d'injection	Surface de réaction
Oxydation	SiO ₂ /Si	Solide	Atomes	Diffusion	Réaction chimique en surface
Spray	ZnO/verre	Air	Molécules	Pré mélange	Réaction chimique en surface
CVD	Tungstène/ Verre	Gaz	Molécules	Pré mélange	Réaction chimique en surface
Evaporation	Al/verre	Vide	Atomes	Chauffage	Condensation
Pulvérisation	Ag/Si	Gaz	Atomes	Bombardement de la cible	Condensation
Peinture		Liquide	Molécule	Dissolution	Evaporation de solvant
Epitaxie en phase liquide	GaAs	Liquide	Molécules/ Atomes	Le liquide	Croissance cristalline
MBE	GaAs	Vide	Molécules/ Atomes	Chauffage	Condensation
Dépôt par faisceau d'ion	BN/silicium	Vide	Ions	Plasma	Condensation

II.1.4. Méthodes physiques

II.1.4.1. Pulvérisation cathodique

Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une cible qui est introduite dans une enceinte à vide, sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égale à celle de la pièce à recouvrir. Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) ; le bombardement de la cible se fait à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode (c'est une électrode qui est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres). Une tension de quelques kV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge autoentretenue si la pression de gaz est suffisante (10 à 500 mTorr). Autour de ce dispositif de base peuvent se greffer d'autres fonctions qui permettent d'augmenter l'efficacité de la méthode de dépôt. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique est présenté sur la figure II.2, c'est une diode plane qui possède une cathode de diamètre variant entre 10 et 30 cm tandis que la distance cathode anode se situe entre 5 et 10 cm.

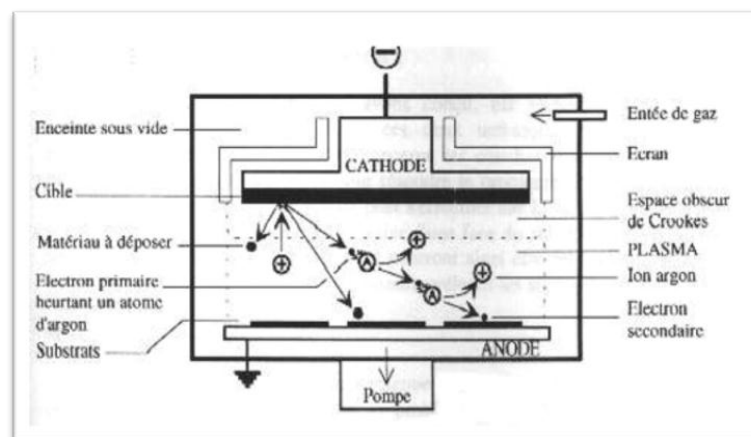


Figure II.2: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [2].

Selon la nature de la tension appliquée entre les deux électrodes (cible et substrat) et la configuration géométrique on distingue les modes suivants:

1- Le procédé D.C (pulvérisation cathodique diode) ou la tension appliquée est une tension continue. Ce procédé est appliqué exclusivement pour la préparation des couches minces.

2- le procédé radiofréquence R.F (pulvérisation cathodique radio fréquence), pour lequel on applique une tension radiofréquence, qui permet de pulvériser des isolants contrairement aux procédés précédents. Le grand intérêt de la pulvérisation cathodique est sa

capacité à synthétiser rapidement un grand nombre d'échantillons de caractéristiques variables. Notons qu'il est maintenant possible, en diminuant la pression dans les enceintes, et en diminuant la vitesse de croissance, d'obtenir dans certains cas des dépôts épitaxiaux.

3- Le procédé triode, qui inclue une source auxiliaire d'électrons et permet de travailler avec des pressions de gaz plus faibles (0,1 mTorr).

4- Le procédé magnétron, pour lequel des aimants permanents distribués autour de la chambre permettent de créer un confinement magnétique du plasma et par là même d'augmenter le rendement d'ionisation des électrons qui effectuent alors des trajectoires hélicoïdales. [1]

Une grande partie du potentiel électrique appliqué entre l'anode et la cathode est consommée dans l'espace obscur de Crookes au voisinage de la cathode. L'épaisseur de celui-ci varie de 1 à 4 cm selon la pression et la densité de courant. Par conséquent, si la pression résiduelle dans l'enceinte est comprise entre 1 Pa et 10^2 Pa, un champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel. Cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage lumineux, localisé entre les deux électrodes. C'est ce phénomène que l'on observe dans les tubes fluorescents. Au même moment, un courant électrique s'établit entre les deux électrodes : le gaz résiduel est devenu conducteur, il contient alors :

- Des électrons, qui sont attirés par l'anode.
- Des ions positifs qui sont attirés par la cible (cathode).

Si on place une pièce devant la cible, on observe que cette pièce se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la plaque constituant la cible. Le dépôt est dû à la condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs (généralement des ions d'argon Ar^+) contenus dans le gaz lumineux, et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative. [4]

Lorsqu'un ion heurte la cible soit il est réfléchi (probablement il repart neutre), soit il peut causer l'éjection d'un électron, ce phénomène est connu sous le nom d'émission secondaire. Cette émission fournit le plasma en électrons énergétiques qui ionisent plus efficacement le gaz. L'électron secondaire émis acquiert souvent l'énergie de l'ion qui l'a produit. Comme il peut y avoir une série de collisions avec le réseau de la cible qui s'achèvera par une éjection d'atome qui sera recueillies sur le substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elle forment une couche mince [5]. Toutes ces étapes sont présentées sur la figure II.3.

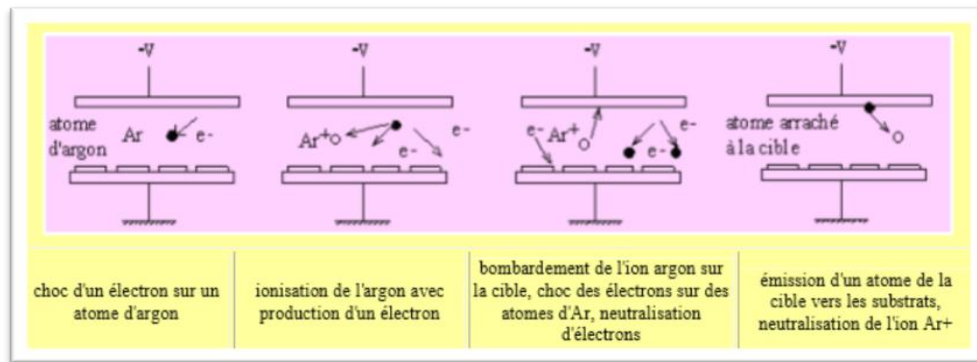


Figure II.3 : Schéma montrant les différentes interactions à l'intérieur d'un plasma lors du processus de dépôt par pulvérisation [2].

II.1.4.2. Dépôt par évaporation

La technique la plus courante consiste à évaporer le matériau à déposer en le portant à une température suffisante. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à la pression résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite. Dans leurs trajets les atomes peuvent rencontrer soit une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte) soit un atome ou une molécule se déplaçant dans l'espace. Dans le cas de rencontre d'une surface, il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y a condensation définitive. La rencontre d'une molécule résiduelle se traduit généralement par une déviation de l'atome évaporé. Il est donc indispensable que la pression dans l'enceinte soit suffisamment faible pour que la probabilité de rencontre d'un atome résiduel soit quasi nulle, par ailleurs la réduction de la pression réduite aussi la température d'évaporation elle est reliée à la pression par la relation suivante:

$$\ln P_s = a - (b/T_s) \quad (\text{II.1})$$

Cela est réalisé dans les systèmes courants dès que la pression est de l'ordre de 10^{-6} Torr car alors le libre parcours moyen d'un atome dans l'enceinte est statistiquement supérieur aux dimensions de celle-ci.

A noter, qu'on utilise les faibles pressions pour les raisons suivantes:

- Eviter la contamination des films obtenus.
- Réduire la trajectoire d'évaporation en minimisant les chocs avec les molécules résiduelles.

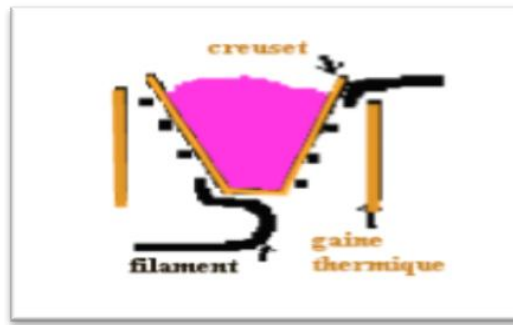


Figure II.4 : Creuset d'évaporation thermique.

La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut être réalisée de plusieurs façons qui seront choisies en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu. On note fréquemment l'emploi d'un creuset chauffé (comme de la figure II.4) par effet joule, limité aux matériaux s'évaporant à relativement basse température (et en tout cas très en dessous du point de fusion du creuset qui sera souvent en alumine frittée, tungstène, molybdène, et parfois en graphite ou en oxyde de béryllium).

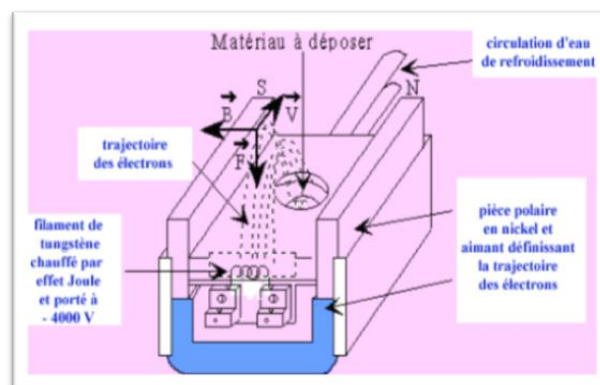


Figure II.5 : Principe du canon à électrons.

Une seconde technique consiste à user d'un canon à électrons à déflexion électromagnétique permettant en théorie l'évaporation de tout matériau (même très réfractaire) sans risque de pollution par le support (figure II.5). Notons que le faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène est focalisé ponctuellement sur le sommet de l'échantillon à évaporer. On condense ainsi jusqu'à 2 kW de puissance sur un volume inférieur au mm^3 .

Le matériau repose en pratique sur une nacelle de cuivre refroidie par une circulation d'eau afin d'éviter qu'elle ne s'évapore également. En jouant sur la tension d'accélération des électrons et sur le champ magnétique, il est aisé de déplacer le point d'impact du faisceau d'électrons. On dispose alors de la possibilité de déposer plusieurs matériaux différents placés dans des emplacements séparés sur la nacelle.

Une troisième technique plus récente use d'un faisceau laser focalisé sur le matériau à évaporer. L'intérêt de cette technique est que, à l'inverse des deux précédentes, la source principale d'énergie thermique est externe au système à vide et ne provoque pas d'effets secondaires de dégazage, dus au rayonnement d'un filament chauffant porté à 2000°C ou plus à l'intérieur de l'enceinte [2].

II.1.4.3. Ablation laser

Cette technique est proche de l'Epitaxie par Jets Moléculaires (MBE) puisqu'elle ne diffère de cette dernière que par le moyen d'évaporer le matériau à déposer. On utilise en effet un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. La différence avec la MBE est qu'on évapore alors des amas d'atomes. L'avantage de cette technique réside a priori dans sa capacité à conserver la stœchiométrie d'un alliage constituant la cible. Ce problème est particulièrement critique dans le cas des supraconducteurs à haut TC, c'est pourquoi cette technique est surtout utilisée dans ce domaine. En outre, il existe une autre différence importante avec la MBE: dans cette dernière l'énergie des atomes se déposant sur le substrat est uniquement thermique et donc très faible (0,17 eV pour 1000°C) alors qu'elle peut être beaucoup plus importante en ablation laser. La thermalisation des atomes arrivant sur le substrat est donc très différente en MBE qu'en ablation laser, ce qui peut avoir des répercussions importantes sur les mécanismes de croissance [1].

II.1.5. Méthodes chimiques

II.1.5.1. Etalement par centrifugation (spin on)

Cette méthode consiste à déposer une petite quantité de solution diluée du mélange de sels des éléments constitutifs du matériau, par exemple : une solution d'acétate des métaux, sur un substrat en rotation, l'étalement se fait alors par centrifugation, le film est ensuite recuit après séchage [6].

II.1.5.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) 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 où sont placés les substrats.

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 LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition); 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 de la vitesse de déposition Plasma Enhanced Chemical Vapor Déposition (PECVD) ou Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD).

- L'assistance d'un laser permet de localiser sur les pièces différentes zones ;

- Le recours aux composés organométalliques OMCVD abaissant considérablement les températures d'obtention du dépôt.

- Egalement l'utilisation de composés inorganiques.

Selon la région chauffée on distingue deux types de réaction CVD :

a- A paroi chaude (hot wall) dans ce cas toute l'enceinte est chauffée.

b- A paroi froide (cold wall) seul les substrats sont chauffés.

Le principe de la technique CVD, dans le cas de la paroi chaude, et présenté dans la figure II.6. A titre d'exemple, l'obtention d'une couche de tungstène très réfractaire peut se faire par la réalisation de la réaction chimique suivante :

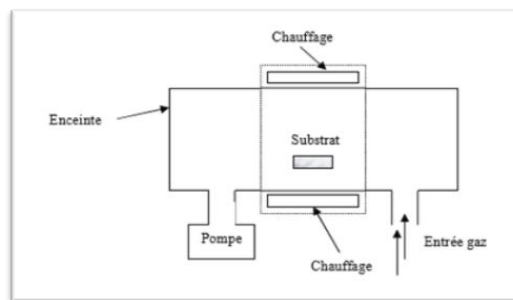


Figure II.6: Schéma de principe de principe de dépôt chimique par phase vapeur (Four à paroi chaude).

La technique CVD permet le dépôt de métaux, borures, oxydes, nitrures, siliciures. Cette technique utilisée également pour l'obtention de films minces de matériaux : conducteurs, semi-conducteurs ou magnétiques. Le choix des matériaux à déposer est immense, les dépôts multicouches sont possibles, La qualité des dépôts obtenus est bonne, la pièce revêtue peut être de géométrie variable ou complexe. Cependant, elle nécessite des températures élevées (1000 °C) qui peuvent déformer les pièces. Par le CVD assisté par un plasma, par cette méthode les molécules du gaz précurseur sont fragmentées en appliquant une décharge

électrique ce qui par conséquent réduit la température de substrat qui ne dépasse pas 500°C. Cependant ce procédé reste onéreux [7].

II.1.5.3. Méthode sol gel

Le principe de base du procédé sol- gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification ») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à la température ambiante. La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution.

La méthode sol- gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique, les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques [8].

II.1.5.4. Méthode de spray pyrolyse

Cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution contenant les atomes à déposer, généralement des chlorures ou des nitrates qui sont facilement soluble dans l'eau ou l'alcool. La solution est pulvérisée sur une surface chaude où il se produit une réaction chimique qui permet d'obtenir un film mince après évaporation des produits volatils de la réaction. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique en surface. L'avantage de cette technique est sa simplicité, elle ne nécessite pas de groupement de pompage comme la quasi totalité des méthodes des dépôts de couche mince.

II.1.5.5. Elaboration de ZnO par électrochimie

L'électrochimie est une partie de la chimie qui traite les relations entre les courants électriques et les réactions chimiques produites à l'interface de deux systèmes conducteurs échangeant des charges électriques.

Par exemple, lors de la mise en contact d'un métal (M) avec un électrolyte (solution contenant des ions), un échange électronique s'établit entre les atomes du métal et ses ions (M^{n+}) dissous dans la solution, ceci se traduit par la réaction d'oxydoréduction :



L'équilibre électrochimique de cette réaction est défini par un potentiel d'équilibre $E_{\text{équilibre}}$ donné par la relation de Nernst [9] :

$$E_{\text{équilibre}} = E_0 + (RT/nF) \ln(a_{M^{n+}}/a_M)$$

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 (V) $a_{M^{n+}}$: activité de l'ion M^{n+}

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

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

T : température absolue (K)

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Le métal s'oxyde lorsqu'il est porté à un potentiel supérieur à $E_{\text{équilibre}}$ et inversement une réaction de réduction se produit lorsqu'il est porté à un potentiel inférieur à $E_{\text{équilibre}}$. Donc, à l'aide des diagrammes pH-potentiel, on peut prédire les conditions de stabilité des métaux dans les solutions.

Le dépôt électrochimique des oxydes métalliques se fait principalement selon trois méthodes :

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

- L'oxydation anodique d'ions métalliques dissous : pour cela il faut que le métal présente au moins deux degrés d'oxydation solubles dans la solution, et le matériau que l'on souhaite électrodéposer doit être insoluble dans l'électrolyte [10].

- L'électrodéposition cathodique par élévation locale du pH : cette technique repose sur la réduction des hydroxydes OH^- au voisinage de la surface de la cathode, ce qui augmenterait la valeur du pH à son voisinage. L'oxydation du métal se fera par une réaction chimique entre les cations métalliques présents de la solution et les OH^- réduits [11].

La synthèse du ZnO par voie électrochimique se fait principalement par la méthode de l'élévation du pH local. Plusieurs précurseurs ont été proposés dans la littérature : l'oxygène [12], l'eau oxygénée [13], et les nitrates [14]. Le montage expérimental utilisé (Figure II.7) est constitué de trois électrodes reliées et contrôlées à un Potentiostat/Galvanostat.

- Une première électrode dite « électrode de travail » est le substrat lui-même sur lequel le ZnO va être électrodéposé. Elle doit remplir certaines conditions pour que le dépôt obtenu soit de bonne qualité. Concernant le matériau de l'électrode de travail, plusieurs choix s'offrent à nous comme le silicium doré, l'argent, le cuivre, l'or et également l'acier inoxydable [15].

- Une deuxième électrode appelée « contre électrode » sert à mesurer la densité de courant lors de la réaction de l'électrodéposition. Généralement en emploi des contres électrodes en zinc ou en carbone selon le processus choisi, pour le dépôt du ZnO. Et nous avons choisi de travailler avec une grille de platine dans nos travaux, pour son excellente conductivité et pour sa grande stabilité dans l'électrolyte. Il est utile de prendre une contre électrode de surface équivalente ou supérieure à celle du substrat afin de maintenir une meilleure homogénéité du champ électrique sur la totalité de la surface de ce dernier pendant la réaction chimique.

- Une troisième électrode est « l'électrode de référence ». En effet, lorsqu'on immerge un métal dans l'électrolyte, une différence de potentiel apparait. Cette dernière n'est mesurable que par rapport à une électrode de référence dont le potentiel est fixe et ne varie pas pendant la mesure. L'électrode de référence en électrochimie est l'électrode normale à hydrogène (ENH), la convention fixe son potentiel comme l'origine des potentiels thermodynamique $E(H^+/H_2) = 0,00 \text{ V}$. Mais son utilisation est délicate d'où l'utilisation d'autres électrodes de référence dite secondaires comme l'électrode au calomel saturée en KCl (ECS + 0,245 V/ENH), l'électrode de sulfate mercurieux (ESM) saturée en K_2SO_4 ($Hg/Hg_2SO_4 / K_2SO_4$) avec ESM = 0,651 V/ENH ou encore l'électrode Ag/AgCl (+ 0,241 V/ENH).

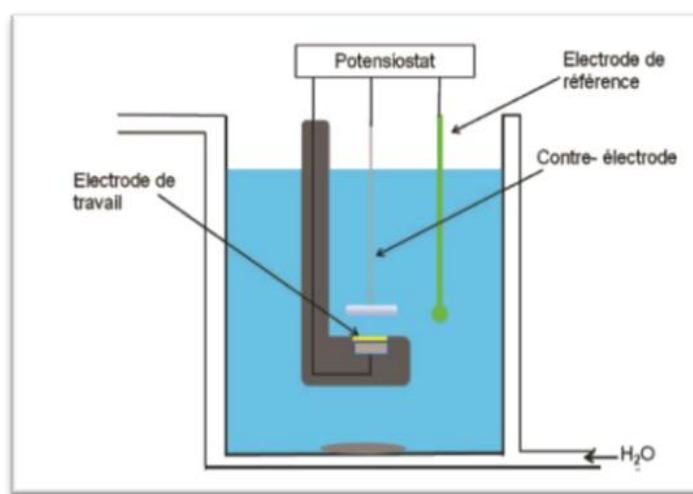


Figure II.7: Montage électrochimique utilisé dans nos expériences.

Pour réaliser le dépôt du ZnO (couche mince ou nanofils), ces trois électrodes sont plongées dans un bain électrolytique aqueux contenant les espèces ioniques à des concentrations adéquates. L'électrode de référence doit être située à proximité de l'électrode de travail pour minimiser la résistance de l'électrolyte. La température de l'électrolyte est maintenue constante pendant l'électrodéposition à l'aide d'un bain thermostaté. L'électrolyte est remué en permanence par un agitateur magnétique.

L'électrodéposition peut se réaliser selon deux modes opératoires différents : mode potentiostatique et mode intensiostatique. En mode potentiostatique, une différence de potentiel est imposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence ; en mode intensiostatique, une intensité de courant est imposée entre l'électrode de travail et la contre électrode.

II.2. METHODES DE CARACTERISATION

II.2.1. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est la plus universelle des méthodes électrochimiques pour étudier les réactions électrochimiques. Elle peut-être utilisée pour déterminer, la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution.

Cette méthode permet également la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface spécifique du matériau conducteur. Lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique, cette technique est adéquate pour mesurer les paramètres cinétiques électrochimiques.

En effet, elle consiste à faire varier le potentiel entre deux valeurs avec une certaine vitesse de balayage (en $V \cdot s^{-1}$), lors d'un balayage aller et d'un balayage retour (figure II.8) soit un cycle, et de mesurer l'évolution du courant lors de ces balayages (un cycle ou plusieurs cycles). L'étude des courbes intensité-potentiel enregistrées, appelées communément voltammogrammes cycliques, rend compte des caractéristiques du système étudié.

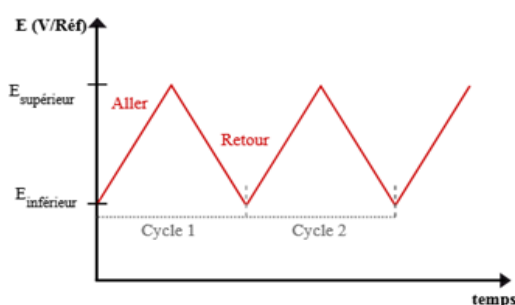


Figure II.8: Variation du potentiel entre deux valeurs limites à une certaine vitesse de balayage.

L'allure générale de la courbe voltampérométrique, ainsi que ces principales grandeurs sont représentées sur la figure II.9. Ces grandeurs sont :

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

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

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

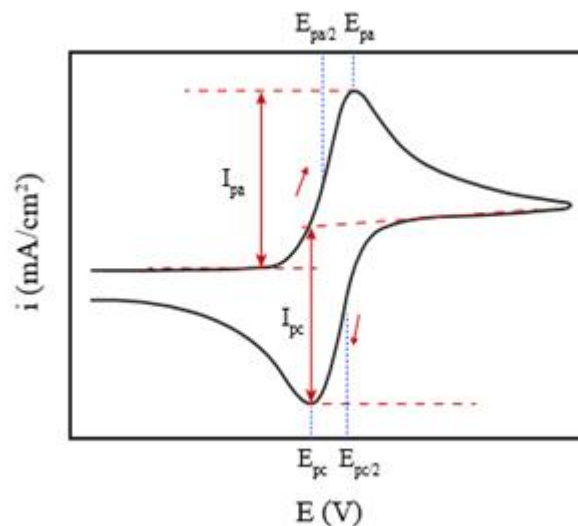


Figure III.9: Allure générale d'une courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

II.2.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un potentiel constant à l'électrode de travail et enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt capital dans le cas des processus avec formation de nouvelles phases sur l'électrode ; elle permet alors de mettre en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt [16]. Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique) [17].

$$i = nFC(D/\pi t)^{1/2} \quad (II.3)$$

i : Densité du courant appliquée ($A.cm^{-2}$).

n : Nombre d'électrons d'échange.

F : Constante de Faraday ($96485 C.mol^{-1}$).

D : Coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$).

C : Concentration ($mol.cm^{-3}$).

t : Temps (s).

La courbe courant-temps pour la germination (figure II.10) comprend généralement trois zones distinctes [18,19]:

- ✓ Zone 1 : Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes.
- ✓ Zone 2 : Correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.
- ✓ Zone 3 : Correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction.

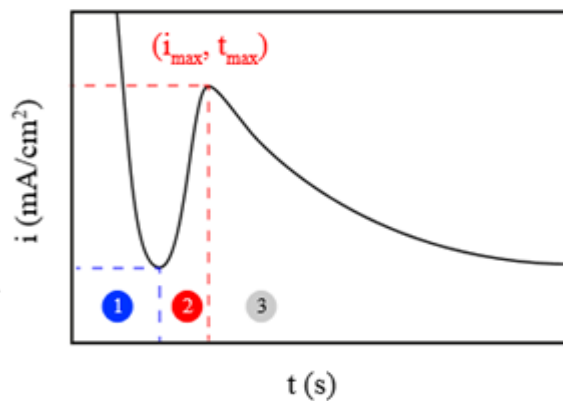


Figure II.10: Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination.

Afin de pouvoir contrôler l'aspect morphologique, taille des grains, et la rugosité des dépôts électrodéposés, il est donc nécessaire d'identifier les mécanismes de nucléation intervenant dans le processus de l'électrodéposition ainsi que l'influence des différents paramètres électrochimiques et chimiques sur cette nucléation. Lors de l'électrodéposition des couches minces, il existe deux modes de nucléation : la nucléation bidimensionnelle (2D) et la nucléation tridimensionnelle (3D). Pour chaque mode de nucléation, deux types peuvent être distingués :

- ✓ Nucléation instantanée : lorsque la vitesse de nucléation est rapide, tous les sites actifs de la surface sont remplis dès les premiers stades de dépôt.
- ✓ Nucléation progressive : lorsque la vitesse de nucléation est lente, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps.

Le mode de croissance pour d'une couche sur un substrat étranger dépend de l'énergie d'interaction entre l'atome de la couche adsorbé et le substrat et la différence en paramètre de maille interatomique entre la phase métallique et le substrat. En général, pour n'importe quel processus de croissance, le mécanisme de croissance et la structure du film déposé sont déterminés par les vitesses relatives du flux de particules et la diffusion à la surface. Ainsi, la

nucléation des métaux et des oxydes est censée avoir lieu dans les sites actifs sur les surfaces des substrats telles que les marches et les défauts de ces surfaces. Bewick et al ont montré qu'il est possible de déterminer le type de nucléation intervenant dans le processus de l'électrodéposition grâce aux courbes chronoampérométriques, dans le cas d'un modèle de nucléation bidimensionnelle (2D) [20]. La relation théorique entre le courant et le temps pour la nucléation 2D est donnée par les équations suivantes :

Pour une nucléation instantanée 2D:

$$(i/i_{\max}) = (t/t_{\max}) \exp[(-1/2(t/t_{\max})^2 - 1)]^2 \quad (\text{II.4})$$

Pour une nucléation progressive 2D:

$$(i/i_{\max}) = (t/t_{\max})^2 \exp[(-2/3(t/t_{\max})^3 - 1)]^2 \quad (\text{II.5})$$

Scharifker et Hills ont par la suite développés, selon les travaux de Bewick et al, la théorie des courbes chronoampérométriques appliquée à la nucléation tridimensionnelle (3D) [21]. Ainsi, la relation entre le courant et le temps est donnée par les formules suivantes pour une nucléation 3D :

Pour une nucléation instantanée 3D:

$$(i/i_{\max})^2 = 1.9542(t_{\max}/t)[1 - \exp(-1.2564(t/t_{\max}))]^2 \quad (\text{II.6})$$

Pour une nucléation progressive 3D:

$$(i/i_{\max})^2 = 1.2254(t_{\max}/t)[1 - \exp(-1.3367(t/t_{\max}))]^2 \quad (\text{II.7})$$

Les représentations graphiques des courbes théoriques pour les deux types de nucléation (2D, 3D) sont illustrées dans la figure II.11.

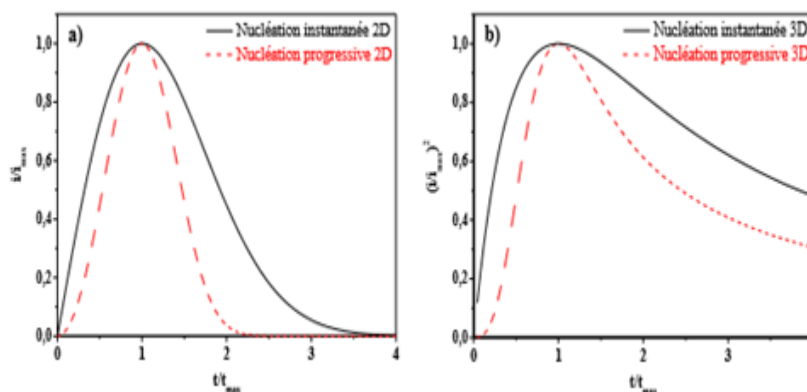


Figure II.11: a) Courbes théoriques de $(i/i_{\max})$ en fonction de $t/t_{\max}$ selon le modèle de nucléation 2D. b) Courbes théoriques de $(i/i_{\max})^2$ en fonction de $t/t_{\max}$ selon le modèle de nucléation 3D.

II.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique basée sur les interactions électrons-matière. Ces électrons qui irradient la surface d'un échantillon pénètrent dans le matériau et affectent un volume appelé "poire de diffusion" (figure II.12). Les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon.

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant d'obtenir des images en relief de la surface des échantillons avec une grande résolution, allant de 0,4 nm à 10 nm et dépassant largement celle de la microscopie optique. Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons, d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porteobjet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre, l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.

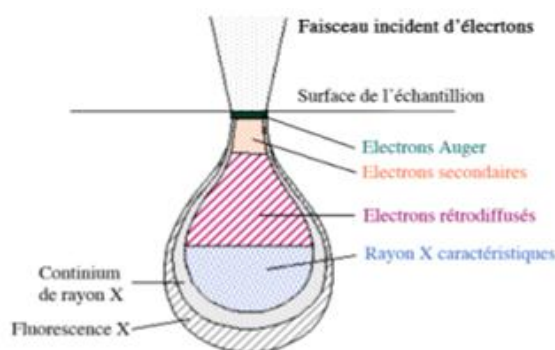


Figure II.12: Représentation schématique de la poire de diffusion.

II.2.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X sert à déterminer la structure d'un matériau (cristallin ou amorphe) donné. Le dispositif de caractérisation est constitué d'un goniomètre θ - 2θ automatisé et commandé par un logiciel. Cette technique est basée sur l'enregistrement de l'intensité diffractée par l'échantillon lors de son déplacement et celui du détecteur. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces [22].

L'échantillon et le détecteur tournent à des vitesses, fixées au préalable, de θ et de 2θ respectivement. Le dispositif expérimental (figure II.13) comporte :

- Une source de rayons X qui envoie les rayons X sur l'échantillon.
- Un cercle goniométrique à l'intérieur duquel se trouve l'échantillon.
- Un détecteur relié à un amplificateur.

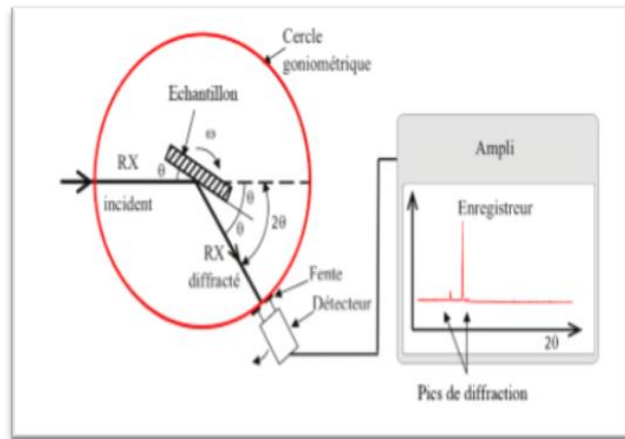


Figure II.13: Dispositif expérimental de la technique de diffraction des rayons.

Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistré l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premiers plans de l'échantillon. Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractomètre enregistré (figure II.14). Ainsi, la loi de Bragg relie par une relation simple la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [23].

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.8})$$

d_{hkl} : distance qui sépare les plans atomiques d'indice (hkl).

θ : angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon à caractériser.

λ : longueur d'onde du faisceau des rayons X.

n : ordre de la réfraction.

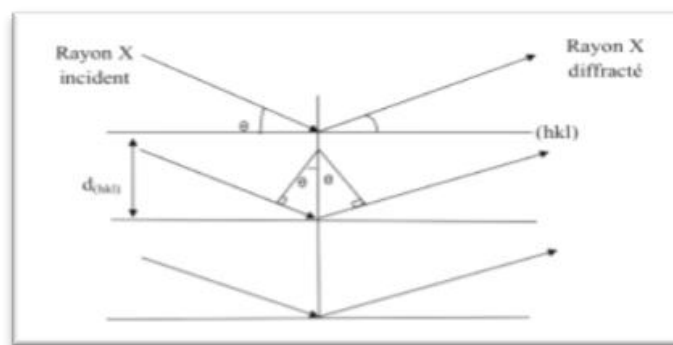


Figure II.14: Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices (hkl) d'un cristal.

Le spectre enregistré lors de l'analyse de l'échantillon est lissé par le logiciel. Des pics apparaissent sur le spectre, ils correspondent à des familles de plan (hkl). Afin d'identifier chaque famille, il faut se référer aux fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Dans certains cas, un élargissement des pics de diffraction est observé, ce qui pourrait être dû à une diminution de la taille de grain. De nombreux travaux estiment la taille des grains à l'aide de l'équation de Scherrer [24]. L'équation de Scherrer a été établie initialement pour des cristaux de même dimension, de forme et de symétrie cubique. Cette relation permet d'estimer la dimension moyenne des cristallites mesurées perpendiculairement aux plans qui diffractent.

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{II.9})$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X, D est la taille des cristallites le long du vecteur de diffusion (perpendiculaire à la couche pour la géométrie $\theta/2\theta$ utilisée), θ est la position du pic (en rd), 0.9 est une constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1), β est la largeur à mi-hauteur (en rd) du pic de diffraction d'intensité maximale (FWHM: Full Width at Half Maximum).

Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre Siemens X-ray Panalytical X'pert pro en utilisant la géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ scans). Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=0,154056$ nm), avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 20 mA. Les diffractograms ont été enregistrés entre 20 et 60° avec un pas de 0,02°.s⁻¹.

II.2.5. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption ultra-violet visible est quantitative et qualitative. Elle est fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Les radiations électromagnétiques peuvent être variées, dans notre cas, nous nous intéresserons ici qu'à celles qui font intervenir le phénomène d'absorption.

La longueur d'onde dans la région de l'ultraviolet et visible, généralement exprimé en nanomètre, varie entre 200 et 800 nm. 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 par la roue des couleurs figurant sur la figure II.15. Par exemple, l'absorption entre 420 et 430 nm (lumière violette) signifie que la substance est jaune

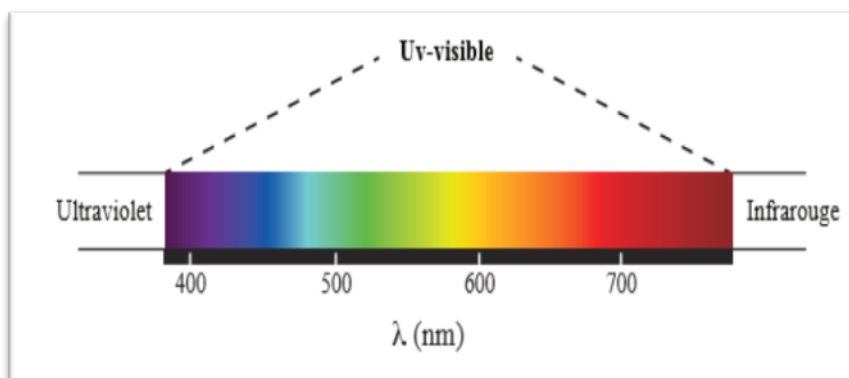


Figure II.15: Domaine spectral d'Uv-visible.

Ces mesures sont effectuées avec un spectrophotomètre UV-VIS 2401 de marque Shimadzu, dans le domaine de l'ultraviolet-visible entre 350 et 800 nm. Le schéma de ce spectrophotomètre est présenté sur la figure II.16. Il faut noter que dans toutes les mesures, l'échantillon est placé de façon à ce que la lumière passe tout d'abord par le dépôt ensuite par le substrat, c'est-à-dire dans l'ordre suivant: lumière/air/dépôt/substrat/air.

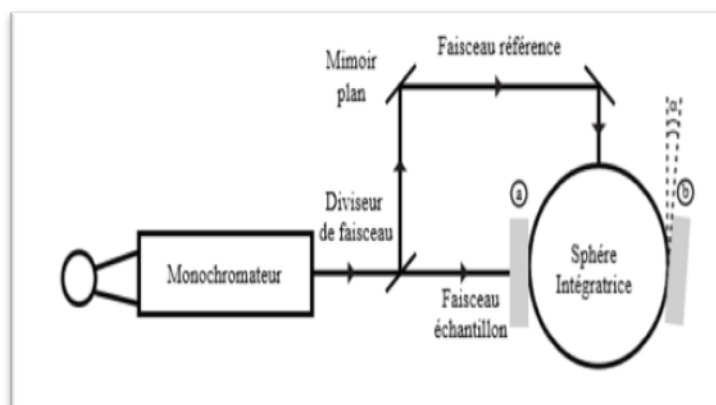


Figure II.16: Schéma du spectrophotomètre utilisé pour mesurer la transmission totale (en plaçant l'échantillon en position a).

Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. Ces changements dans la structure électronique se produisant à l'échelle moléculaire de la matière sont décrits par la relation suivante:

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (\text{II.10})$$

$$h \nu = hc/\lambda \quad (\text{II.11})$$

ΔE : l'énergie absorbée au cours de la transition électronique.

h : constante de Plank ($6,626 \cdot 10^{-34}$ j.s).

ν : fréquence en Hertz.

C : la vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$).

λ : la longueur d'onde en nm.

Tauc et al. ont montré que le coefficient d'absorption et l'énergie des photons sont liés par l'équation suivante [25]:

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

Où $h\nu$ est l'énergie des photons, E_g le gap optique et A est une constante qui ne dépend pas de l'énergie et m caractérise l'absorption optique et vaut théoriquement $1/2$ et $3/2$ dans les cas des transitions directes permises et directes non permises respectivement [26,27]. Dans notre cas $m = 1/2$ car nos matériaux ont une transition directe permise. L'équation II.13 peut donc s'écrire :

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (\text{II.13})$$

L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) [28], au point où l'absorption est nulle ($\alpha h\nu = 0$), nous permet de déterminer directement la valeur du gap optique (E_g).

Références Bibliographiques

Chapitre II : Les différentes méthodes de dépôt & Les techniques de caractérisation

- [1] Introduction aux couches minces et réseaux (Stéphane Andrieu).Ecole Franco-Roumaine : Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides - Brasov, 2003.
- [2] Technologie des couches minces
«http://pero.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couches/chap_cm1»
- [3] Cours sur les couches (post-graduation) département physique
- [4] La pulvérisation cathodique cours post-graduation département de physique
- [5] S. ZERKOUT « Etude des propriétés des couches de TiNx et TiN-Fe élaborées par pulvérisation magnétron réactive », thèse de doctorat, université Mentouri – Constantine (2004).
- [6] Maryline Guilloux-Viry « croissance epitaxiale caractérisations de films minces supraconducteurs a haute température critique déposés in situ par pulvérisation cathodique ou ablation laser », thèse de doctorat, université de rennes 1 (1991).
- [7] www.mediaun.ch/pvd.
- [8] M. S. RABASTE, « Microcavités optiques élaborées par voie sol- gel», thèse de doctorat, université de CLAUDE BERNARD - LYON 1(2003).
- [9] F.Q. Shafer, G.R. Buetner, Free Radical Biology & Medecine, 30 (2001) p1191.
- [10] J. Lee, H. Varela, S. Uhm, Y. Tak, Electrochemistry Communication, 2 (2000) p646.
- [11] J. V. Muydler, M. Pourbaix, Rapport Technique, 48 CEBELCOR mai 1957.
- [12] S. Peulon, D. Lincot, Journal of the Electrochemical Society 145 (1998) p864.
- [13] Th. Pauporté, D. Lincot, Journal of Electroanalytical Chemistry, 54 (2001) p517.
- [14] M. Izaki, T. Omi, Journal of the Electrochemical Society, 143 (1996) p53.
- [15] K.Laurent, « Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxyde métalliques (Bi₂O₃ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique », Thèse Université Paris-Est, juillet 2008.
- [16] Trémillon, B. Electrochimie Analytique et Réaction en Solution, Tome 2. Paris, 1993.

- [17] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett. *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford university press, Oxford, 1993.
- [18] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez. *Electrochim. Acta.* , 51 (2005), p1941.
- [19] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez. *Electrochim. Acta.* , 50 (2005), p2047.
- [20] A. Bewick, M. Fleischmann, H. R. Thirsk. *Faraday Soc.*, 58 (1962), p2200.
- [21] B. Scharifker, G. Hills. *Electrochim. Acta.*, 28 (1983), p879.
- [22] Michel, A. Thèse de Doctorat. ULP de Strasbourg, France, 1995.
- [23] P. Lavature, C. Jean, M. Graw-Hill. *Chimie des Solutions*. Québec, 1985.
- [24] B. D. Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd édition. Reading, MA, AddisonWesley, 1978.
- [25] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. *Phys. Status Solidi B*, 15 (1966), p627.
- [26] P. Tyagi, A. G. Vedeshwar. *Bull. Mater. Sci.*, 24 (2001), p297.
- [27] S. Varghese, M. Iype, E. J. Mathew, C. S. Menon. *Mater. Lett.*, 56 (2002), p1078.
- [28] C. M. Joseph, P. R. Binu, K. Shreekrishnakumar, C. S. Menon. *Mater. Lett.*, 53 (2002), p326.

Chapitre III :
RESULTATS &
DISCUSSION

Chapitre III



Chapitre III : RESULTATS & DISCUSSIONS

Les performances photovoltaïques des cellules solaires dépendent fortement de la procédure de fabrication, de la microstructure et des structures électroniques des matériaux utilisés. Dans cette partie de ce manuscrit, nous présentons les techniques utilisées pour élaborer et déposer la couche de ZnO nanostructuré.

III.1. DEPOT DE ZnO PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE

La préparation du ZnO par voie humide apparaît comme une voie de synthèse attractive, répondant parfaitement à la demande de réduction des coûts imposée par l'industrie photovoltaïque. Parmi ces méthodes à bas coûts, nous avons choisi dans le cadre de ce mémoire, de synthétiser le ZnO par voie électrochimique, car cette technique permet un contrôle accru de ses propriétés optoélectroniques et de sa morphologie.

III.1.1. Préparation du substrat

Le substrat sur lequel est électrodéposée la couche de ZnO, est un verre conducteur recouvert d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) commercial. Le substrat verre / ITO de taille $1 \times 1.5 \text{ cm}^2$. Avant chaque utilisation, le substrat est traité comme suit :

- ✓ Immersion dans l'acétone (BioChem) pendant 10 minutes, suivie d'un rinçage à l'eau monodistillée.
- ✓ Immersion dans l'éthanol (Sigma-Aldrich) pendant 10 minutes, pour éliminer les traces de graisse et d'impuretés collées à la surface, puis un rinçage à l'eau monodistillée.
- ✓ Immersion dans l'acide nitrique diluée à 30% (BioChem), pendant 3 min, pour éliminer les traces susceptibles d'affecter notre dépôt suivi d'un rinçage à l'eau monodistillée.
- ✓ En fin, un séchage à l'air libre comme dernière étape [1].

III.1.2. Conditions expérimentales

III.1.2.1. Montage expérimental

Les électrodépôts sont réalisés dans une cellule électrochimique, avec un montage à trois électrodes connectées à un potentiostat Autolab 302N. La Figure III.1 présente le montage expérimental, piloté par un ordinateur qui enregistre les données avec un logiciel NOVA 2.10, permettant l'exploitation des résultats de cette étude. La cellule et les électrodes sont reliées directement à l'appareil. La cellule électrochimique est en verre PYREX a double paroi (pour fixer la température de travail) et d'un couvercle en verre à 05 orifices permettant

le passage des électrodes. Cette cellule d'une capacité de 100 ml contenant l'électrolyte dans lequel on plonge les trois électrodes utilisées : l'électrode de travail, l'électrode auxiliaire et l'électrode de référence comme il est illustré dans la figure III.1.

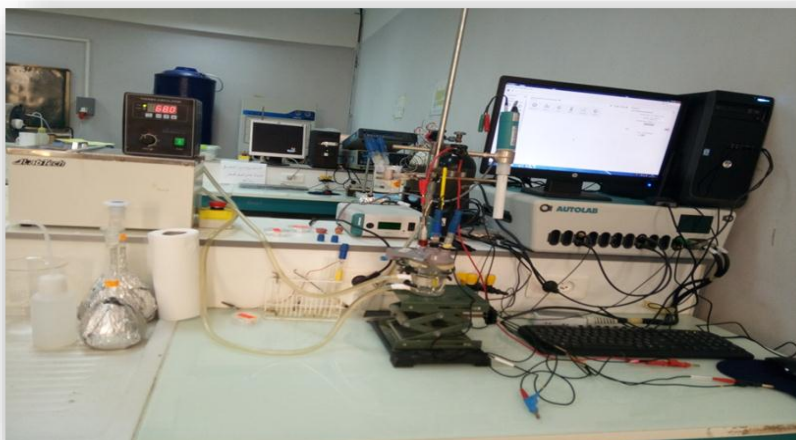


Figure III.1 : Photographie du montage d'électrodépôt du ZnO nanoporeux.

La contre électrode est une plaque de platine. Un décapage à l'acide nitrique est systématiquement effectué avant tout électrodépôt afin d'éliminer l'accumulation d'éventuels dépôts parasites à la surface, qui ont la tendance à altérer les contacts électriques.

L'électrode de référence est, dans notre cas, au calomel $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ saturé possédant un potentiel de 0.245 V par rapport à l'électrode normal à hydrogène (ENH) à 25 °C. Cette dernière est placée dans le bain électrochimique contenant la solution de travail.

L'électrode de travail est constituée d'un substrat verre / ITO avec une surface active de 1 cm^2 délimitée par un scotch électrochimique inactif est placée sur une tige (Figure III.2.), servant de contact électrique entre le substrat et l'électrode de travail. La température du bain électrochimique est fixée entre 60 °C et 70 °C à l'aide d'un bain thermostaté.



Figure III.2 : Délimitation de la surface active de verre/ITO.

III.1.2.2. Composition du milieu réactionnel

Le milieu réactionnel est composé d'un électrolyte support (KCl), d'un précurseur de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , et d'un sel de zinc ZnCl_2 dilué avec de l'eau monodistillée. La morphologie, la taille des cristallites ainsi que leur orientation dépendent directement de la nature des précurseurs, leur concentration, la température du bain et du potentiel appliqué.

III.1.2.3. Post-traitement

L'électrodépôt étant effectué à des températures de 60 et 70 °C, le retour à température ambiante lorsque le film est retiré du bain électrolytique et exposé à l'air provoque un « choc thermique ». Celui-ci se traduit par la formation de profondes craquelures sur le dépôt. Dans le but de minimiser au maximum ce phénomène, après retrait du bain électrochimique, le film est immédiatement introduit dans un bain d'eau préchauffé à 60 ou 70°C selon la température de travail puis laissé refroidir à température ambiante.

III.1.3. Chronoampérométrie

L'application d'un potentiel fixé par le potentiostat entre les électrodes de travail et de référence permet d'électro-déposer le ZnO.

L'évolution du courant est suivie au cours du temps et l'épaisseur de la couche de ZnO est estimée en appliquant la loi de Faraday.

III.1.4. Voltammétrie cyclique

III.1.4.1. Mécanisme réactionnel

L'électrodépôt de ZnO est régi par un mécanisme en deux étapes. Lors de la première étape, si le potentiel cathodique appliqué entre les deux électrodes est suffisamment grand en valeur absolue, l'eau oxygéné va être réduit suivant la réaction (1) à proximité du substrat, formant des ions hydroxydes OH^- . Cela induit alors une augmentation du pH local au niveau de l'électrode de travail provoquant la précipitation des ions Zn^{2+} en hydroxyde de zinc (II) qui se déshydrate par la suite pour donner du ZnO (réaction (2)). La précipitation nécessite de travailler à une température suffisamment élevée supérieure à 55 °C.



III.1.4.2. Influence des différents paramètres de l'électrodéposition

Pour optimiser un bain convenable à l'électrodéposition de ZnO nanostructuré, nous avons étudié séparément l'influence de la concentration en KCl comme électrolyte support, la concentration de ZnCl_2 et l'eau oxygénée comme précurseurs à deux différentes températures

60 et 70 °C sur un substrat de verre conducteur ITO. Les Figure III.3 a et Figure III.3 b présentent les voltampérogrammes réalisés sur des surfaces d'ITO dans les milieux réactionnels contenant du chlorure de zinc seul.

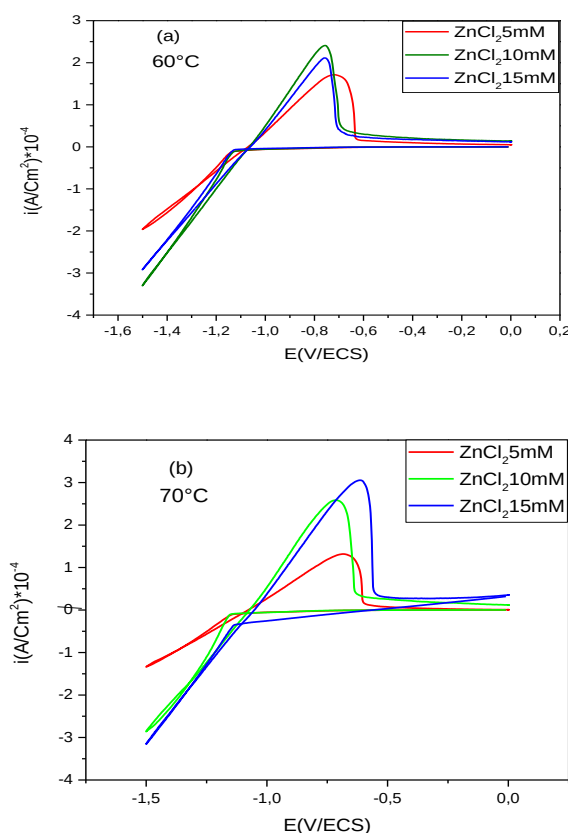


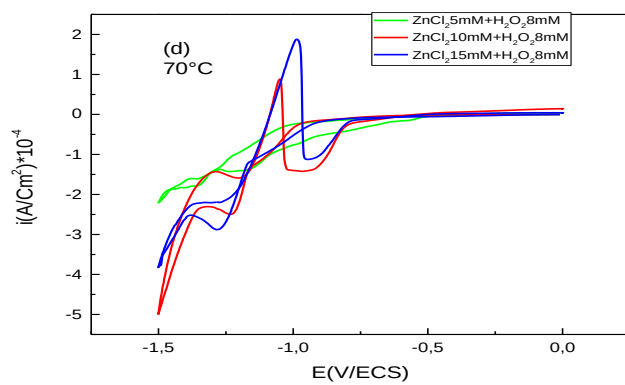
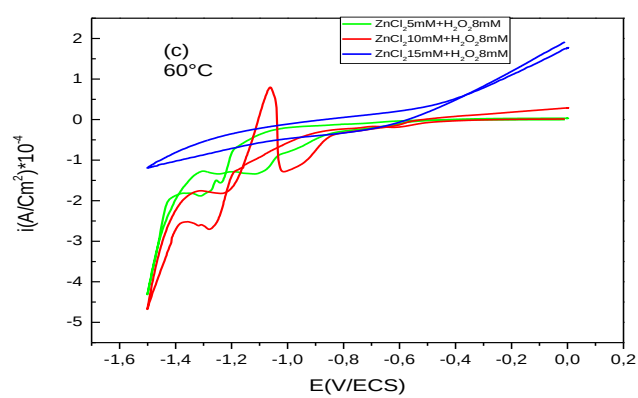
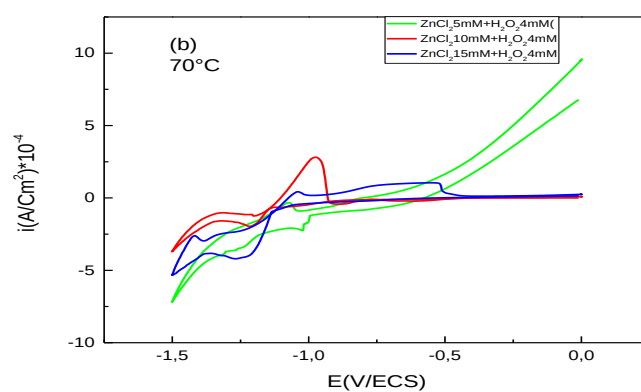
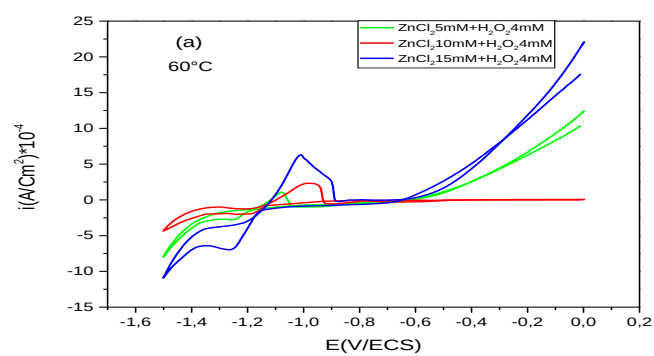
Figure III.3: Voltampérogrammes réalisés sur un substrat d'ITO dans une solution de ZnCl₂ (a) à 60 °C et (b) à 70 °C et enregistrés à 10 mV.s^{-1} .

Nous pouvons observer sur les voltampérogrammes une augmentation du courant cathodique caractéristique de la réduction du zinc à partir d'un potentiel de -1 V/ECS pour toutes les concentrations à 60 °C figure III.3 a. En effet, ce courant cathodique se trouve déplacé vers des potentiels plus positifs dans le cas d'une concentration de 15 mM de ZnCl₂ à 70 °C. Ainsi que, les densités de courant sont plus marquantes pour des concentrations supérieures à 10 mM à 60 et 70 °C.

L'allure générale de tous les voltampérogrammes est similaire, pour toutes les concentrations du précurseur, avec l'apparition d'un pic d'oxydation du zinc, nettement visible lors du balayage vers des potentiels positifs.

III.1.4.3. Influence de la concentration en eau oxygénée et en chlorure de zinc

Dans ces expériences, nous avons fixé la concentration du ZnCl₂ et faisant varier celle du peroxyde d'hydrogène. Les résultats obtenus sont exposés sur les figures III.4 a-f



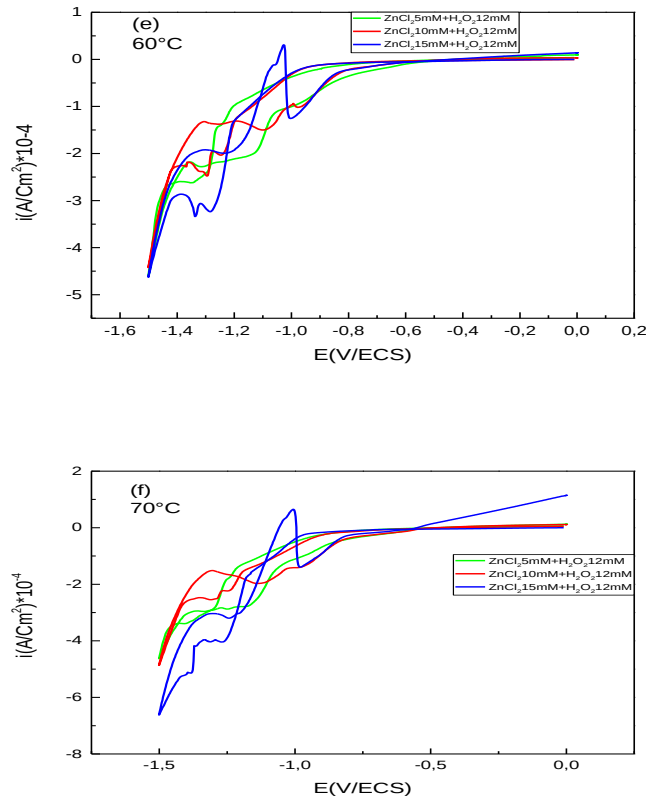


Figure III.4 : Voltammogrammes réalisés sur un substrat ITO dans des solutions de ZnCl_2 avec différentes concentrations de H_2O_2 à 60°C et 70 °C et enregistrés à 10 mV.s⁻¹.

Il est clair que ; l'augmentation du courant cathodique caractéristique à la réduction de l'oxygène à partir d'un potentiel de -0.8 V/ECS dans le cas d'un substrat d'ITO (en absence des Zn^{2+}). Le courant se stabilise ensuite à $-1.5 \cdot 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$ à partir d'un potentiel de -1.2 V/ECS, faisant paraître un palier indiquant que la réaction est limitée par la diffusion. Par contre sur une électrode de ITO/ZnO le potentiel de réduction de l'oxygène est décalé vers des potentiels plus cathodiques, à -1 V/ECS dans le cas présent. Le courant cathodique augmente jusqu'à un potentiel de -1.5 V/ECS et se stabilise $-2.5 \cdot 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$.

La présence d'une source de zinc dans la solution (ZnCl_2) provoque l'apparition d'un courant cathodique supplémentaire qui peut atteindre -1,5 V/ECS, caractéristique à la réduction des ions Zn^{2+} en zinc métallique selon la réaction suivante :



Lors du balayage retour, un pic d'oxydation apparaît à -1,3 V/ECS correspondant à l'oxydation du zinc métallique précédemment formé.



Enfin, il est aussi possible de noter la disparition de la vague caractéristique de réduction des ions Zn^{2+} en zinc métallique même à des potentiels très cathodiques dans les solutions chlorés (Figure III.3). Cela est justifié donc, par la disparition du pic d'oxydation attribué à l'oxydation de Zn(s) produit lors du balayage allé, observée dans ces solutions.

- Optimisation du bain

Après les différents essais élaborés, en variant la concentration de l'électrolyte support ainsi que les concentrations des précurseurs ZnCl_2 et le peroxyde d'hydrogène et se basant sur les observations visuelles, nous avons choisi en première étape de travailler sur la composition suivante : KCl (0.1 M), ZnCl_2 (5 mM) et H_2O_2 (5 mM). La température est maintenue à 65 °C et le pH étant 6

III.1.5. Effet du Potentiel d'électrodéposition de ZnO

Afin d'étudier l'influence du potentiel imposé sur les différentes propriétés des couches de ZnO nanostructurées, nous avons préparé des électrolytes contenant les concentrations suivantes en KCl (0.1 M), H_2O_2 (5 mM) et ZnCl_2 (5 mM). L'électro-déposition du ZnO a été effectuée en mode potentiostatique à une température fixe de 65°C durant 40 min.

III.1.5.1. Etude par voltammétrie cyclique

La préparation d'un dépôt par voie électrochimiques dépend de plusieurs paramètres d'électrolyse tels que : la nature du substrat qui constitue l'électrode de travail, le type de l'électrolyte utilisé, la concentration des ions métalliques dans le bain électrolytique, le pH du milieu, la température et le potentiel ou le courant imposé.

Afin de déterminer ces paramètres, nous avons tout d'abord étudié le comportement électrochimique de notre substrat (ITO) par voltammétrie cyclique. Les essais préliminaires que nous avons effectués nous ont permis de déterminer les meilleurs paramètres par le tracé des voltammogrammes et de définir les conditions optimales pour l'obtention des dépôts voulus et les différentes réactions possibles.

La figure III.5 montre des voltammogrammes cycliques enregistrés sur un substrat en verre transparent (ITO) dans des bains électrolytiques : (a) électrolyte support seul (KCl : 0,1 M), (b) KCl et le précurseur de Zn (II) (5 mM), (c) KCl et (c) les trois espèces KCl (0.1 M), ZnCl_2 (5 mM) et H_2O_2 (5 mM) ensembles. Dans cette partie, les voltammogramme ont été enregistrés en partant d'un potentiel de 0,0 V/ECS en faisant diminuer le potentiel pour étudier les processus cathodique probables jusqu'à 1,5 V/ECS et en inversant le sens de balayage, pour explorer la partie anodique.

Le voltammogramme relatif au substrat dans l'électrolyte support (KCl) seul (courbe III.5 (a)). On observe, des courants cathodiques et anodiques relativement très faibles. Durant le balayage allé, un petit épaulement se manifeste vers - 0,65 V/ECS qui peut être attribué à la réduction de l'oxygène dissout dans la solution électrolytique selon la réaction suivante [2] :



Pendant le balayage retour, seul un courant capacitif traverse l'électrode travail. Dans l'intervalle de potentiel exploré : entre - 1,5 et 0,0 V/ECS, l'ITO montre une grande stabilité électrochimique et peut être utilisé, par la suite, dans ce domaine pour l'étude électrochimique. Il est confirmé qu'aucune réactivité électrochimique de l'électrolyte support n'est détectable dans ce domaine de travail (0, - 1.5 V/ECS).

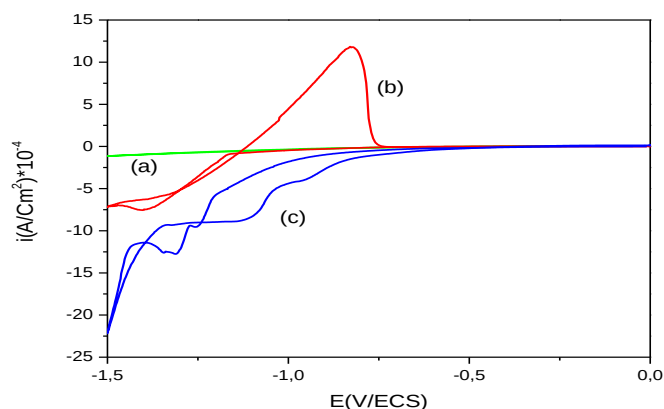


Figure III.5: Courbes de voltammétrie cyclique enregistrées sur ITO dans des solutions aqueuses contenant : (a) 0,1 M KCl, (b) 5 mM ZnCl₂ et (c) 5 mM H₂O₂ + 5 mM ZnCl₂ avec une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹ à T = 65°C.

La courbe III.5 (b) obtenue en utilisant l'électrolyte (b), se caractérise par l'apparition d'un pic cathodique lors du balayage aller, entre - 1,2 et - 1,3 V/ECS, relatif vraisemblablement à la réduction des ions Zn²⁺ en Zn⁰ selon la réaction III-3. Au cours du balayage retour, un pic anodique se manifeste entre - 1,0 et - 0,8 V/ECS traduisant l'oxydation du Zn⁰ formé lors du balayage aller. Au-delà de - 0,8 V/ECS, le courant qui traverse la cellule devient très faible et correspond au courant capacitif. Le domaine de potentiel où a lieu l'apparition des pics de réduction et d'oxydation du zinc est en bon accord avec les résultats de la littérature [2].

Pour le bain électrolytique (c), la courbe III.5 (c) montre également une seule branche cathodique relative à la réduction du peroxyde d'hydrogène. Ainsi, aucun courant anodique n'est décelable dans les conditions expérimentales utilisées. Ceci est expliqué par le fait que les ions Zn (II) de la solution réagissent avec les OH⁻, provenant de la réduction de H₂O₂, et s'adsorbent sur la surface du substrat pour former du ZnO selon la réaction (III-2) [2].

III.1.5.2. Etude par chronoampérométrie

Le profil de la densité de courant au cours du temps varie en fonction du dépôt considéré. La figure III.6 a, montre une courbe typique $i(t)$ d'électrodéposition de ZnO, enregistrée pendant 40 min. Les premiers nucléi de ZnO se forment à la surface de l'ITO engendrant une augmentation de la surface de contact électrode/électrolyte ; le passage du courant est donc facilité à cette interface (le courant cathodique mesuré augmente en valeur absolue). Durant la croissance des nucléi, ils entrent en contact puis les fusionnent, la surface de contact électrode/électrolyte diminue et le courant diminue également avant de se stabiliser à une valeur stationnaire. Les films ainsi obtenus, après 40 min de dépôt, sont semi-transparent comme le montre la figure III.6 b [1].

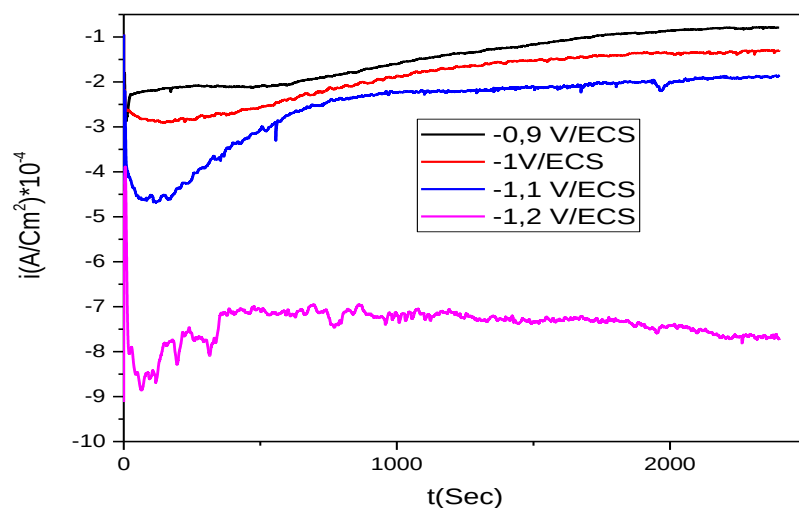


Figure III.6 a : Evolution de la densité du courant avec le temps au cours de l'électrodéposition de ZnO obtenu après 40 minutes, à différents potentiels et $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$.

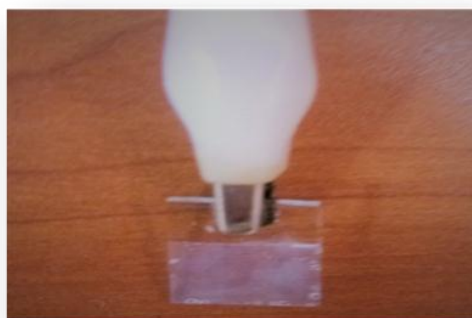


Figure III.6 b : Le film obtenu après 40 min de dépôt (semi-transparent).

Les échantillons élaborés subissent ensuite un recuit thermique, sous air à une température de 400 °C durant 1 heure [3]. Le four de recuit utilisé, est illustré dans la figure III.7, et les la couche obtenue après le recuit dans la figure III.8.



Figure.III.7 : Four de recuit thermique tubulaire.



Figure III.8 : Le substrat de ZnO après recuit thermique.

III.2. PROPRIETES OPTIQUES

Les propriétés optiques des couches minces de ZnO obtenues à des différents potentiels -0.9, - 1, - 1.10 et - 1.20 V/ECS à 65 °C sur ITO, dans un bain chloré sont analysées avec un spectrophotomètre UV-vis 2401 de marque Shimadzu. Les spectres de transmission et d'absorption de ces couches sont illustrés respectivement sur les figures III.9 et III.10.

Une forte chute de la transmission est observée aux alentours de ~ 375 nm pour tous les couches de ZnO étudiées (figure III.9). Ceci indique que les couches de ZnO absorbent la lumière à des longueurs d'onde inférieures à cette valeur, d'énergie proche à celle du gap de ZnO à température ambiante. Dans le domaine UV, la diminution abrupte de la transmittance des films est due à l'absorption fondamentale de la lumière, elle correspond à des transitions

entre bandes. Dans le domaine du visible (au-delà de 400 nm), les spectres se caractérisent par une transmittance quasi-stable dont les valeurs sont comprises entre 16-18 % selon le potentiel imposé. Ce qui nous a permis de dire que ces couches sont, plus ou moins, mauvaises vis-à-vis de la transparence. Ceci peut être dû aux mauvaises conditions de recuit.

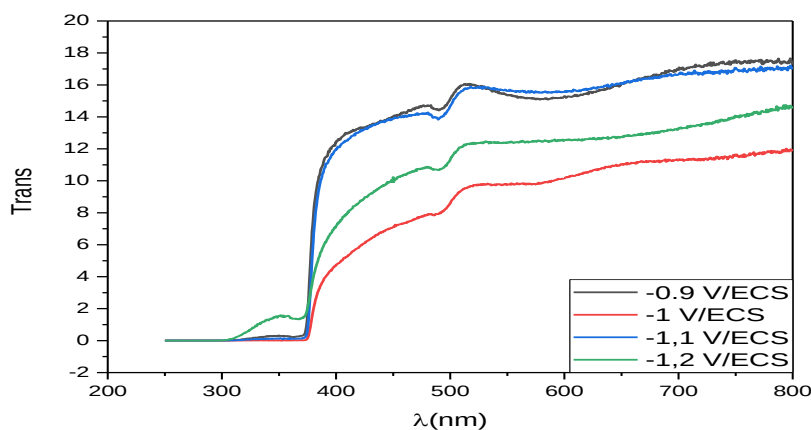


Figure III.9 : Spectres de transmittance des couches de ZnO obtenues à différents potentiels.

Sur la figure III.10, sont illustrés les spectres d'absorbance des couches de ZnO obtenues à différents potentiel après recuit. Nous pouvons constater que les couches de ZnO nanostructurées absorbent dans le domaine ultraviolet (200-400 nm). Une brusque augmentation de l'absorbance est enregistrée à partir de 275 nm pour toutes les couches. Dont la forte absorption est remarquée avec la couche obtenue à un potentiel de - 1 V/ECS.

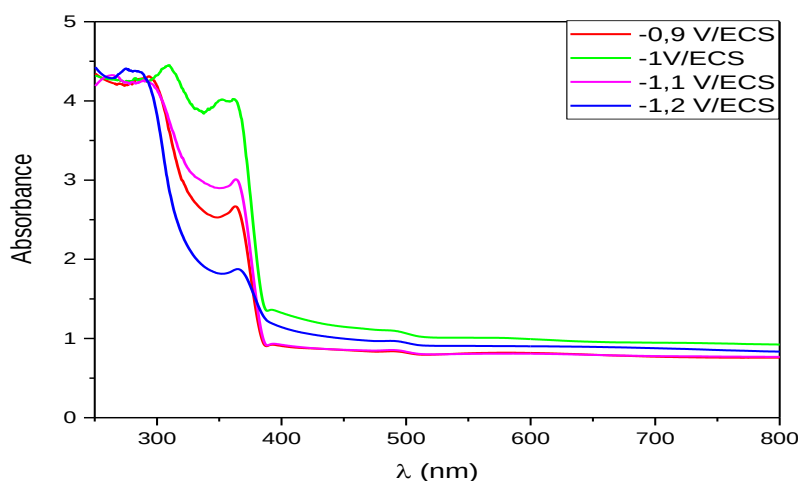


Figure III.10 : Spectres d'absorption des couches de ZnO obtenues à différents potentiels.

Le gap optique (E_g) est déterminé par deux méthodes :

a)- Par la méthode de Tauc ; en traçant la relation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ figure III.11.

Par extrapolation de la partie linéaire du graphe, l'énergie à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ correspond au gap E_g . Les valeurs du gap E_g obtenues pour les couches de ZnO sont comprises entre 3,28 et 3,3 eV. Ces valeurs sont étroitement proches à celle du ZnO massif (~3,3 eV) et comparables avec ceux de la littérature [4]. Le calcul de l'épaisseur est effectué en utilisant la première loi de Faraday :

$$m = M.Q/nF \quad \text{(III-6) avec :}$$

- m= masse de ZnO déposé (g)
- M= masse molaire de ZnO g/mole
- n= nombre d'électrons mis en jeu (2 dans ce cas)
- Q= quantité d'électricité (Coulombs)

Nous savons que $\rho = m/V$ avec V (volume) = s. ε (s = surface de l'électrode (1 cm²), ε (cm) = épaisseur de la couche d'oxyde). ρ (5.2 g/cm³ pour ZnO) = $m/V = M.Q/nF.V = M.Q/nF.s.\varepsilon$

donc ; $\rho = M.Q/nF.s.\varepsilon$ et $\varepsilon = M.Q/nF.s.m$ $Q = \int_0^{40} I dt =$ aire sous le graphe i(t).

Les résultats de Q et ε sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Quantité d'électricité et épaisseur de la couche pour différentes couches de ZnO obtenues à différents potentiels sur substrat ITO.

E(V/ECS)	(Q) (C)	Valeur absolue	ε (μm)
-0.9		0.3511	0.285
-1		0.4556	0.369
-1.10		0.6780	0.549
-1.20		1.7733	1.438

D'autre part, l'absorbance (Abs.) = $\alpha.\varepsilon$ et $\alpha = \text{Abs}/\varepsilon$

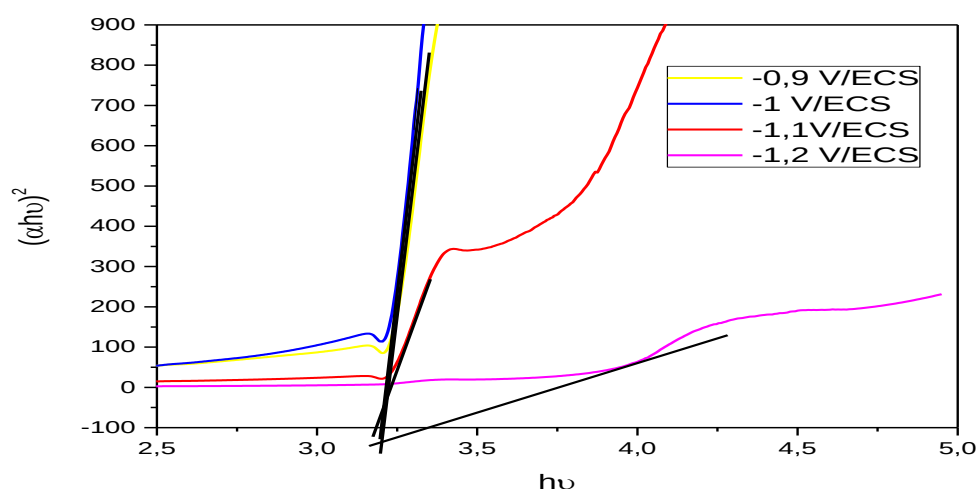


Figure III.11 : Courbes de Tauc ; $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) obtenues à partir des spectres de transmittance.

b)- Par la méthode de dérivée de l'absorbance par rapport à la longueur d'onde ($dAbs/d\lambda$). Les résultats sont illustrés sur la figure III.12. Le même résultat pour la valeur du gap est obtenu par cette méthode (3.3-3.28 eV).

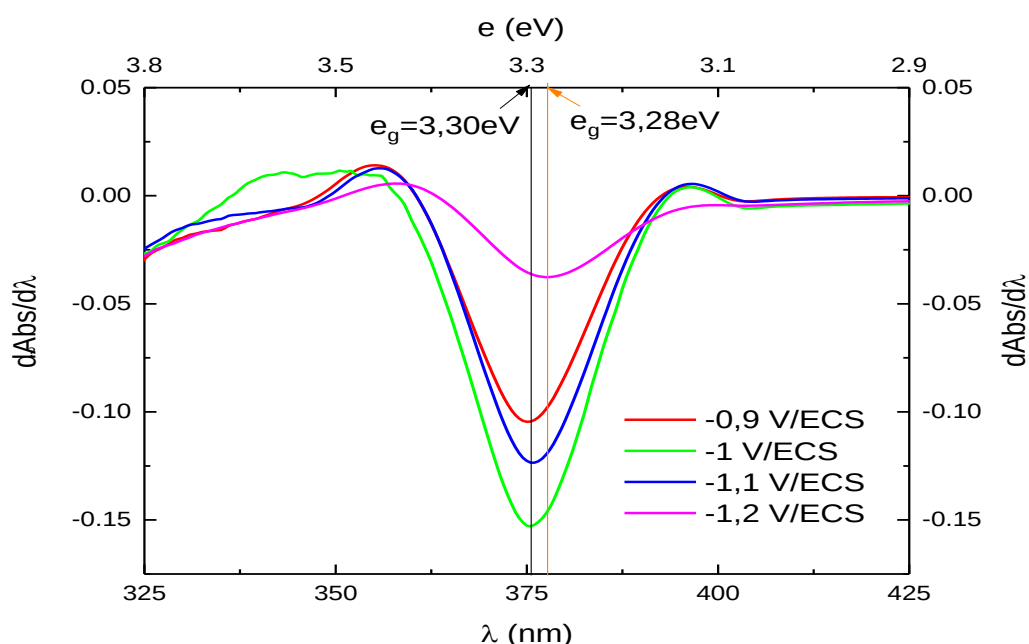


Figure III.12 : Courbes de $(dAbs)/d\lambda$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) obtenues à partir des spectres d'absorbance.

III.3. PROPRIETES STRUCTURALES

La figure III.13 représente les diffractogrammes des rayons X des couches de ZnO obtenues à différents potentiels (a) -0.9, (b) -1 (c), -1.1 et (d) -1.2 V/ECS avant recuit dans un électrolyte contenant 0,1 M KCl, 5 mM H_2O_2 et 5 mM $ZnCl_2$ avec une vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1} à 65°C . L'indexation des différents pics confirme la structure hexagonale de type Würtzite de ZnO [5]. Les différentes couches sont polycristallines. Les raies caractéristiques de ZnO observées sont indiquées sur les différents diffractogrammes. Ainsi, aucune phase additionnelle n'est détectée dans tous les échantillons de ZnO étudiés. Cependant, nous pouvons aussi observer la présence d'une raie très intense selon le plan (002) de la phase Würtzite de ZnO obtenue pour tous les couches. Ceci montre que les cristallites présentent une orientation préférentielle suivant l'axe c de la structure würtzite avec un pic principal apparaissant à $2\theta = 34.37^\circ$, correspondant à la diffraction provenant des plans (002). Ce qui indique une très bonne cristallinité avec une croissance essentiellement selon l'axe c. Aussi, il est remarquable qu'il n'existe pas de grandes différences entre les intensités de la raie (002) avec la croissance de potentiel appliqué. D'autre part, l'intensité de la raie indexée (100) reste presque constante à tout potentiel.

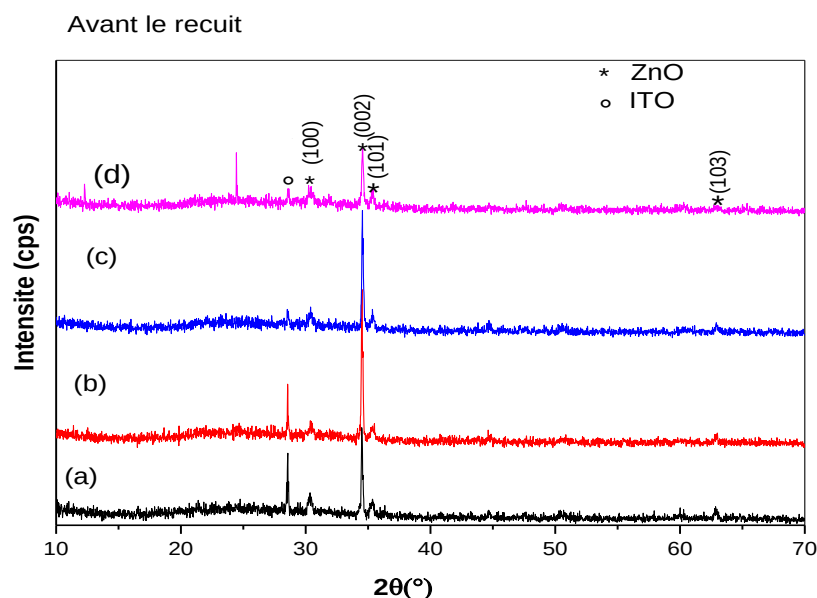


Figure III.13 : Diffractogrammes des rayons X de ZnO (a) -0.9, (b) -1, (c) -1.1 et (d) -1.2 V /ECS, avant recuit, dans 0,1 M KCl, 5 mM H₂O₂ et 5 mM ZnCl₂ avec $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, 65 °C.

Les diffractogrammes des rayons X des couches de ZnO obtenues à des différents potentiels (a) -0.9 V, (b) -1V, (c) -1.1 V et (d) -1.2 /ECS dans un électrolyte contenant 0,1 M KCl, 5 mM H₂O₂ et 5 mM ZnCl₂ avec une vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1} à 65 °C après recuit à 400 °C en milieu airé sont représentés sur la figure III. 14.

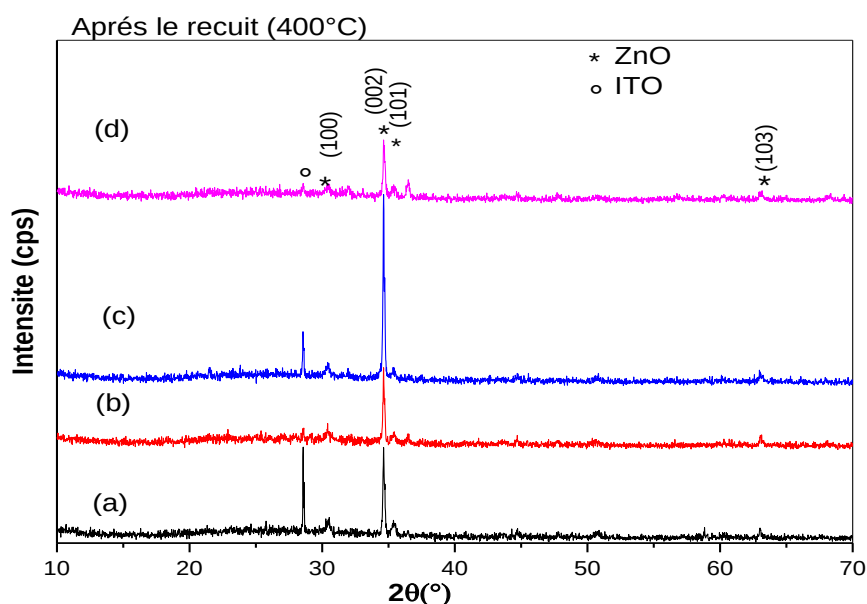


Figure III.14 : Diffractogrammes des rayons X des couches de ZnO ; (a) -0.9, (b) -1, (c) -1.1 et (d) -1.2 /ECS dans 0,1 M KCl, 5 mM H₂O₂ et 5 mM ZnCl₂, $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, 65 °C, après recuit à 400 °C en milieu airé.

Il est clair que, les diffractogrammes de rayons X des couches de ZnO après recuit sont similaires en composition phasique et en forme à celles avant recuit. La seule différence réside dans l'intensité accrue de la raie indexée (002) au potentiel de -1.1 V.

En utilisant le pic principal (002) pour le ZnO électrodéposé en milieu chloré indiqué ci-dessus, la taille des cristallites est calculée à partir de la formule de Debye-Scherrer (II-9) [6].

Le tableau III.2 : regroupe les tailles moyennes (nm) des cristallites de ZnO obtenues à différents potentiels après recuit.

Tableau III.2: Tailles moyennes des cristallites déterminées à partir des positions angulaires correspondant à (002) des couches de ZnO obtenues à différentes.

E(V/ECS)	D(nm)
-0.9	14.151
-1	17.616
-1.10	23.49
-1.20	11.75

Les valeurs de D sont situées dans l'intervalle entre 11.75 et 23.49 nm, ceci montre clairement que les couches de ZnO élaborées sont nanostructurées. On remarque qu'il existe une fluctuation vis-à-vis de potentiel appliqué. Ceci est observé sur les diffractogrammes comme il est déjà mentionné pour le potentiel -1.1 V. La plus petite taille moyenne est obtenue au potentiel de -1.2 V/ECS.

Références Bibliographiques

Chapitre III : Résultats et discussion

- [1] A.Henni/ Thèse de Doctorat / Université de m'silla, (2015).
- [2] S. Peulon/ D. Lincot. Adv. Mater., 8 (1996), 166.
- [3] A. Arunachalama, S. Dhanapandianb, M. Rajasekaran/ Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 123 (2017) 107-117
- [4] R.chander, A.K raychaudhuri/ Solid State Commun, 14 (2008), 81. Applied Pyrolysis, 123 (2017) 107-117.
- [5] W. J. Li, E. W. Shi, W. Z. Zhong, Z. W. Yin. J/ Cryst. Growth, 203 (1999), 186.
- [6] A. Arslan, E. Hür, S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar/ Spectrochim, Acta, Part A, 128 (2014), 716.

*Conclusion
générale*



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce présent travail avait pour objectif de synthétiser des couches minces d'oxyde de zinc par voie électrochimique à partir d'une solution chlorée (ZnCl_2) en utilisant le peroxyde d'hydrogène et de les caractériser par différentes méthodes physico-chimiques.

Lors de notre travail, nous avons varié les concentrations des précurseurs afin d'optimiser un bain adéquat et ceci dans deux différentes températures 60 et 70 °C, en se basant sur la voltammétrie cyclique pour la détermination du potentiel convenable à appliquer, pour la formation des couches de ZnO par méthode potentiométrique.

L'influence du potentiel appliqué sur la composition et sur le gap a été suivie en choisissant une température moyenne de 65 °C et dans un bain composé de 0.1 M de KCl (électrolyte support), 5 mM de chlorure de zinc et 5 mM de H_2O_2 .

Les couches de ZnO ainsi obtenues sont caractérisées par diffraction des rayons X et spectroscopie UV-vis avant et après recuit. Le recuit est réalisé à 400 °C dans un four en atmosphère airé.

Les DRX obtenues révèlent une structure cristalline de type Wurtzite, et les couches sont polycristallines.

En effet, les spectres de transmission UV-vis, nous ont permis d'une part d'avoir accès aux différentes valeurs du gap, comprises entre 3.28 et 3.30 eV. D'autre part, ces spectres montrent une transparence, dans le visible, entre 16-18 %, indiquant ainsi que les couches obtenues, dans ces conditions, sont plus ou moins, de mauvaise qualité.

Enfin, et pour bien améliorer les propriétés et surtout optiques (pour pouvoir utilisés en photovoltaïque), de nos couches ; d'autres analyses doivent être réalisées comme MEB, photoluminescence (PL), mesure de la résistivité

Comme, nous recommandons aussi de bien ajuster le bain tout en variant le pH ainsi que les conditions d'élaboration.

Résumé :

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

Des couches minces sont obtenues en milieu chloré, à différentes concentrations en ZnCl_2 , H_2O_2 et KCl comme électrolyte support. Après plusieurs essais en variant quelques paramètres du bain, nous avons optimisé la composition suivante : 0.1 M KCl, 5 mM ZnCl_2 et 5 mM H_2O_2 . Le pH et la température étaient ; entre 5-6 et 65 °C respectivement.

Les couches ainsi préparés, sont caractérisées par diffraction des RX et spectroscopie UV-vis. Ces couches élaborées présentent la phase ZnO sous sa structure hexagonale *Wurtzite*. Dont le film recuit à 400 °C durant 60 min, présente une direction de croissance préférentielle suivant l'axe (002), une taille moyenne des cristallites maximale, une faible densité de dislocation et une déformation minimale.

L'énergie de gap des différentes couches préparées, varie entre 3.28 et 3.17 eV. Cependant, les différents spectres ont montrés une transmittance, dans le visible, entre 16-18 %, expliqué par, plus ou moins, une faible transparence.

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

Abstract :

The aim of this manuscript is the elaboration and the characterization of ZnO nano-structured thin films for photovoltaic applications.

Thin layers are obtained in a chlorinated medium, at different concentrations of ZnCl_2 , H_2O_2 and KCl as supporting electrolyte. After several tests varying a few parameters of the bath, we optimized the following composition: 0.1 M KCl, 5 mM ZnCl_2 and 5 mM H_2O_2 . pH and temperature were; between 5-6 and 65 °C respectively.

Thus prepared layers are characterized by X-ray diffraction and UV-vis spectroscopy. These elaborate layers show the ZnO phase in its hexagonal *Wurtzite* structure. The film annealed at 400 °C for 60 min, has a preferred growth direction along the (002) axis, a maximum average crystallite size, a low dislocation density and a minimum deformation.

The band gap energy of the various prepared layers, take place between 3.28 and 3.17 eV. However, the different spectra showed a transmittance, in the visible range, between 16-18 %, explained by, more or less, a low transparency.

Keywords: Thin films, photovoltaic cells, electrodeposition, ZnO.