

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Ferhat Abbas- Sétif 1
Institut : Optique et Mécanique de Précision
Département : Optique et mécanique de précision
Domaine : Sciences et Technologies
Filière : Optique et Mécanique de Précision
Spécialité : Optique et photonique appliquée

Mémoire de Master

Étude du comportement électrochimique des dépôts de l'oxyde de zinc

Étudié par : LEKBIR Fatima

Dirigé Par : Pr. L. MENTAR

Devant le jury :

Président de jury : Dr. S. Kerouani IOMP

Examineur : Dr. D. AliHellal IOMP

Soutenue le : 04/07/2023

Table des matières

Liste des figures	I
Liste des tableaux.....	III
Introduction Générale	2
Chapitre I : Les semi-conducteurs et l'oxyde de zinc (ZnO)	5
I.1- Généralité sur les couches minces.....	5
I.2- Généralité sur le (ZnO)	6
I.3- les propriétés de (ZnO).....	7
I.3.1- Propriétés structurales	7
I.3.2- Propriétés optiques	8
I.3.3- propriétés physiques.....	9
I.3.4- Propriétés électroniques de la bande	10
I.2.4- Propriétés luminescences	10
I.4- Application d'oxyde de Zinc (ZnO)	11
I.4.1- Piézoélectricité	11
I.4.2- Diodes électroluminescentes LED	11
I.4.3- Capteurs de gaz	12
I.4.4- Cellules solaires photovoltaïques	12
I.5- Nucléation et croissance de couches minces de (ZnO).....	13
Chapitre II : Élaboration expérimentale et techniques de caractérisation de ZnO.....	16
II.1- Montage expérimental utilisé.....	16
II.1.1- Cellule électrochimique et les électrodes.....	16
II.1.2- Choix et préparation des substrats	18
II.1.3- Préparation de la solution	18
II. 2 -Techniques d'élaboration électrochimique des dépôts	19
II.2.1- Voltampérométrie Cyclique (VC)	20
II.2.2- Chronoampérométrie (CA).....	22

II.3- Techniques de caractérisation.....	22
II.3.1- Spectroscopie UV Visible.....	22
II.3.2- Diffraction de rayons X (DRX)	24
II.3.3- Microscope à Force Atomique (AFM)	26
Chapitre III : Résultats et discussion.....	29
III.1- Mécanisme de l'électrodéposition de couche minces ZnO	29
III.2- Caractérisation de ZnO.....	29
III.2.1- Etude électrochimique par Voltampérométrie cyclique (VC)	29
III.2.2- Caractérisation optique par Spectroscopie UV-VIS-NIR.....	32
III.2.2- Caractérisation structurale par DRX.....	35
III.2.3- Caractérisation morphologique par AFM	37
Conclusion Générale.....	41
Bibliographie	42

Liste des figures

Figure I-1 : représentation de la déposition d'une couche mince sur un substrat.....	5
Figure I-2 : Structure cristalline de ZnO (Wurtzite).	7
Figure I-3 : Représentation schématique de la structure cristallographique de l'oxyde de zinc.	7
Figure I-4 : Structure des bandes énergétiques de ZnO	10
Figure I-5 : Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO.....	12
Figure I-6 : Schéma de la structure d'une cellule solaire	13
Figure I-7 : a) Mode de croissance 2D b) Mode de croissance 3D c) Mode de croissance mixte.	14
Figure II-1 : Montage électrochimique à trois électrodes.	16
Figure II-2 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse	17
Figure II-3 : Schéma des électrodes dans une cellule.....	17
Figure II-4 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques[28]	20
Figure II-5 : Schéma théorique de la courbe chrono ampérométrique typique.....	22
Figure II-6 : Principe du spectrophotomètre UV-Vis-NIR	23
Figure II-7 : Méthode des enveloppes pour la détermination de l'épaisseur des couches minces.....	23
Figure II-8 : Principe de la diffraction des rayons X (DRX)	25
Figure II-9 : Schémas représentant les nanofils hexagonaux de ZnO avec leur axe incliné à différents angles par rapport à la surface du substrat [32]	26
Figure II-10 : Principe de microscopie à force atomique (AFM).	27
Figure III-1 : Voltamperogramme cyclique d'une électrode de l'ITO plongée dans un électrolyte support contenant 0.1M KCl, $v_b = 20 \text{ mV/s}$ et $T=70^\circ\text{C}$	30
Figure III-2 : Voltamperogramme du substrat d'ITO plongé dans une solution de 0.01 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, et 0.01M KCl comme électrolyte support.....	31
Figure III-3 : Spectres du a) Transmittance et b) absorbance des nanostructures de ZnO en fonction de la longueur d'onde pour différents temps du dépôt (10 min, 15 min, 20 min, 25 min).....	32
Figure III-4 : Tracé de T_{auc} des couches minces de ZnO pour différents temps de dépôt. ...	33

Figure III-5 Variation de l'énergie du gap optique des dépôt de ZnO obtenus pour différents temps du dépôt.....	34
Figure III-6 : Diffractogrammes des nanostructures de ZnO électrodéposées sur ITO pour différents temps du dépôt (10min,15min,20min,25min).	35
Figure III-7 Evolution de la taille de la cristallite et la largeur à mi-hauteur en fonction de temps de dépôt.....	37
Figure III-8 Images topographiques AFM 2D et 3D ($5 \times 5 \mu\text{m}$) de nanostructures de ZnO pour différent temps de dépôt	38
Figure III-9 La variation de la rugosité moyenne (RMS) des surfaces et la taille de la cristallite en fonction de temps de dépôt.	39

Liste des tableaux

<i>Tableau I-1 : Quelques propriétés optiques du ZnO.....</i>	<i>8</i>
<i>Tableau I-2 : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme Wurtzite.....</i>	<i>9</i>
<i>Tableau II-1 : Les conditions utilisées pour l'élaboration des nanostructures de ZnO.....</i>	<i>19</i>
<i>Tableau II-2 : la composition de bain électrolytique pour chaque expérience.....</i>	<i>20</i>
<i>Tableau III-1 Valeurs du gap optique et de l'indice de réfraction des couches minces de ZnO.</i>	<i>34</i>
<i>Tableau III-2 Paramètres structuraux calculés pour ZnO pour différente temp de dépôt.</i>	<i>37</i>



Introduction Générale



Introduction Générale

Les oxydes semi-conducteurs transparents (Transparent Conductive Oxides : TCO) ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années en raison de leurs propriétés physiques intéressantes qui combinent conductivité électrique et transparence optique dans le domaine spectral visible.

Divers couches minces TCO constitués de : SnO_2 dopé Sb (ATO) et SnO_2 dopé F (FTO), In_2O_3 dopé Sn (ITO) et ZnO dopé Al (AZO) ont été étudiés jusqu'à présent dans ce domaine. Parmi eux, l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) est celui qui est utilisé en pratique. Cependant, avec le marché de l'expansion de l'ITO, un approvisionnement stable peut être difficile à assurer en raison du coût élevé et de la rareté de l'indium. Heureusement, les couches minces de ZnO sont une alternative prometteuse aux ITO couramment utilisés, qui sont peu coûteux, non toxiques[1].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau inorganique unique qui a de multiples propriétés comme semi-conducteur, piézoélectrique, pyroélectrique et optoélectronique qui offre de nombreuses possibilités d'application. Le ZnO est un semi-conducteur à bande interdite directe et à large bande interdite (3,37 eV) avec une énergie de liaison d'exciton assez élevée (60 MeV) [2], [3]. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur transparent de type n avec une bande interdite comprise entre 3,3 et 3,5 eV. Polycristallin ZnO a trouvé de nombreuses applications intéressantes telles que transducteurs piézoélectriques[4]. En tant que matériau semi-conducteur II – VI prometteur, l'oxyde de zinc (ZnO) a beaucoup attiré l'attention pour des applications potentielles dans les diodes électroluminescentes (DEL), diodes laser (LD) et cellules solaires (SC)[5].

Parmi un grand nombre de techniques d'élaboration de matériaux micro ou nanostructures des TCO, on peut citer la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition) la synthèse sol-gel et l'électrodéposition [6]. Cette dernière méthode a été utilisée pour l'élaboration des couches minces de zinc.

En effet, l'objectif principal de ce travail est l'étude de l'effet de temps de la déposition sur les propriétés des nanostructures de l'oxyde de zinc.

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est réservé à une revue bibliographique générale. La première partie de ce chapitre est réservé à des généralités sur les couches minces. La seconde partie est

Résumé

Ce travail consiste à l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO) préparées par la méthode d'électrodéposition pour différents temps du dépôt (10 min, 15 min, 20 min, 25 min). Les couches minces de ZnO ont été électrodéposées sur des substrats d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) à partir d'une solution de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$). L'analyse par UV-visible nous confirme l'effet de temps de dépôt sur le Gap optique, L'analyse par la diffraction des rayons X montre que ZnO obtenu a une structure hexagonale wurtzite qui présente une orientation préférentielle selon l'axe c, et l'étude par l'AFM nous permis d'étudier la morphologie de surface du dépôt et la variation de la rugosité avec le temps.

Mots clés : Electrodeposition, ZnO, couches minces, UV.

Abstract

This work consists of the elaboration and characterization of thin films of Zinc oxide (ZnO) prepared by the electrochemical deposition method for different deposition periods (10 min, 15 min, 20 min, 25 min). ZnO thin films were electrodeposited (ITO) substrates from a solution of zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$). UV-visible analysis confirms the effect of deposition duration on the optical gap, X-ray diffraction analysis shows that ZnO obtained has a hexagonal wurtzite structure which has a preferential orientation along the c axis, and the AFM study allowed us to study the surface morphology of the deposit and the variation in roughness over time.

Key words: Electrodeposition, ZnO, Thin Films, UV.

ملخص:

يتمثل هذا العمل في تحضير ودراسة أغشية رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) المحضرة بطريقة السطح الكهروكيميائي أوقات ترسيب مختلفة (10 دقائق، 15 دقيقة، 20 دقيقة، 25 دقيقة). تم ترسيب أغشية ZnO الرقيقة كهربيًا على ركائز أكسيد القصدير المشوب بالإنديوم (ITO) من محلول من نترات الزنك ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$). يؤكد التحليل المرئي للأشعة فوق البنفسجية تأثير وقت الترسيب على الفجوة الضوئية، ويظهر تحليل انحراف الأشعة السينية (DRX) أن ZnO الذي تم الحصول عليه له هيكل wurtzite سداسي الأضلاع له اتجاه تفضيلي على طول المحور c، كما سمحت لنا دراسة AFM بدراسة التشكل السطحي للغشاء والتباين في الخشونة بمرور الوقت.

الكلمات المفتاحية: الترسيع الكهروكيميائي، أكسيد الزنك، أغشية رقيقة، التحليل فوق البنفسجي.