

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 des propriétés finales des nanostructures de l'oxyde de zinc électrodéposées

Étudié par : MADOUÏ Chayma

Dirigé Par : Pr. L. MENTAR

Devant le jury :

Président de jury : Dr. AliHellal

IOMP

Examineur : M^{me}. Z. Hazzam

IOMP

Soutenue le : 04/07/2023

➤ Table des matières

<i>Liste des figures :</i>	<i>VII</i>
<i>Liste des tableaux :</i>	<i>IX</i>
<i>Introduction Générale</i>	<i>2</i>
<i>Chapitre I : Les semi-conducteurs et l'oxyde de zinc (ZnO)</i>	<i>5</i>
<i>Introduction :</i>	<i>5</i>
<i>I.1- Généralités sur les nanostructures (couches minces) :</i>	<i>5</i>
<i>I.2-Généralités sur l'Oxydes de zinc (ZnO) :</i>	<i>6</i>
<i>I.3-Les propriétés de ZnO :</i>	<i>7</i>
<i>I.3.1-Propriétés structurales :</i>	<i>7</i>
<i>I.3.2-Propriétés optique :</i>	<i>8</i>
<i>I.3.3-Propriétés physique :</i>	<i>9</i>
<i>I.3.4-Propriétés électroniques de bandes :</i>	<i>10</i>
<i>I.4-Application d'oxyde de zinc (ZnO) :</i>	<i>11</i>
<i>I.4.1-Piézoélectricité :</i>	<i>11</i>
<i>I.4.2-Diodes électroluminescentes LED :</i>	<i>12</i>
<i>I.4.3-Capteurs de gaz :</i>	<i>12</i>
<i>I.4.4-Cellules photovoltaïques :</i>	<i>12</i>
<i>I.5- Nucléation et croissance de couches minces de ZnO :</i>	<i>13</i>
<i>I.5.1- Modes de croissance :</i>	<i>13</i>
<i>Conclusion :</i>	<i>14</i>
<i>Chapitre II : Élaboration expérimentale et techniques de caractérisation de ZnO...</i>	<i>16</i>
<i>Introduction :</i>	<i>16</i>
<i>II.1- Montage expérimental utilisé :</i>	<i>16</i>
<i>II.1.1-La cellule électrochimique et les électrodes</i>	<i>16</i>
<i>II.1.2- Préparation des substrats :</i>	<i>17</i>

II.1.3- préparation de la solution :	17
II.1.4-Solutions d'électrolyte :	18
II.2-Technique d'élaboration électrochimique.	19
II.2.1- : Voltamétrie cyclique (VC)	20
II.2.2- Chronoampérométrie (CA) :	19
II.3-Technique de caractérisation :	22
II.3.1- Caractérisation optique :	22
II.3.2- Caractérisation structurales par diffraction des rayons X :	25
II.3.3- Caractérisation par Microscopie à force Atomique (AFM) :	27
Conclusion :	28
Chapitre III : Résultats et discussion	30
Introduction :	30
III.1-Mécanismes de l'électrodéposition de ZnO :	30
III.2-Caractérisation électrochimique :	31
III.2.1-Voltmétrie cyclique :	31
III.3- Caractérisation de nanostructures de ZnO :	34
III.3.1- Caractérisation optique :	34
III.3.2- Caractérisation structurale par DRX :	38
III.3.3- Caractérisation morphologique par AFM :	41
Conclusion :	43
Conclusion générale :	45

Liste des figures :

Figure I.1 : Représentation schématique de la structure cristallographique de l'oxyde de zinc (ZnO).	7
Figure I.2 : Structure de bandes de ZnO de type wurtzite.	11
Figure I.3 : a) Mode de croissance 2D (Modèle Frank – Van Der Merwe). b) Mode de croissance 3D (Modèle Volmer – Weber). c) Mode de croissance mixte (Modèle Stranski – Krastanov).	14
Figure II.1 : Montage électrochimique utilisé pour l'électrodéposition de couches minces de ZnO.	16
Figure II.2: Schémas de la cellule électrochimique à trois électrodes.	17
Figure II.3: Allure générale d'une courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.	20
Figure II.4: Schéma théorique de la courbe courant-temps pour une germination tridimensionnelle (3D).	21
Figure II.5: Principe du spectrophotomètre UV-Vis-NIR.	22
Figure II.6: Méthode des enveloppes pour la détermination de l'épaisseur des couches minces.	23
Figure II.7 : illustration de la loi de Bragg	25
Figure II.8: Schémas représentant les nanofils hexagonales de ZnO avec leur axe incliné à différents angles par rapport à la surface du substrat.	26
Figure II.9: Principe de microscopie à force atomique (AFM).	28
Figure III.1: Processus de l'électrodéposition de ZnO à partir d'une solution nitrate($Zn(NO_3)_2$).	31
Figure III.2: Voltampérogramme du substrat ITO plongé dans l'électrolyte support (KCl), avec $v_b=20$ mV/s et $T=70$ °C.	32
Figure III.3: Voltampérogramme d'ITO plongé dans 0.01 M de KCl + 0.001 M ($Zn(NO_3)_2$).	33
Figure III.4: a) Transmittance et b) Absorbance de couche mince du ZnO préparées à différents potentiel.	35
Figure III.5: Courbes de Tauc $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) obtenues à partir des spectres de transmittance.	36
Figure III.6: L'évolution d'énergie de gap E_g et l'indice de réfraction n , en fonction de potentiel de dépôt.	37

Figure III.7 : Diffractogrammes de rayons X de ZnO électrodéposé à différents potentiels imposés.	39
Figure III.8: Variation de la taille des cristallites D et la largeur à mi-hauteur β , en fonction de potentiel de dépôt E	41
Figure III.9 : Images AFM 2D et 3D des nanostructures de ZnO obtenus à différents potentiels. a)-1200mv ; b)-1100 mv ; c) -1000 mv ; d) -900 mv.	42
Figure III.10: La variation de la rugosité moyenne (RMS) des surfaces en fonction de potentiel.	43

Liste des tableaux :

Tableau I.1 <i>Propriétés optiques de l'oxyde de zinc (ZnO).</i>	8
Tableau I.2: <i>Caractéristiques physiques de l'oxyde de zinc massif cristallisé dans une structure de type wurtzite.</i>	9
Tableau II.1 : <i>Les conditions utilisées pour l'élaboration des nanostructures de ZnO.</i> <i>Préparation de la solution initiale.</i>	18
Tableau II.2: <i>Composition de bain électrolytique pour chaque expérience.</i>	19
Tableau III.1: <i>Valeurs de l'énergie de gap (E_g) et de l'indice de réfraction (n) des couches minces de ZnO à différents potentiel.</i>	37
Tableau III.2 : <i>La rugosité moyenne des films d'oxyde de zinc en fonction des potentiels de dépôt.</i>	42

Introduction Générale

Les oxydes conducteurs transparents, appelés TCO (Transparent Conducting Oxydes), sont de nouveaux matériaux qui combinent deux propriétés intéressantes : la conductivité électrique et la transparence optique. Ils sont actuellement l'objet de recherches approfondies pour des applications possibles dans divers domaines de la technologie moderne, notamment en optoélectronique et en photonique [1], [2].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO), qui occupe désormais une place importante en raison de son abondance dans la nature, de sa disponibilité en tant que matière première et de sa non-toxicité (non dangereux).

L'oxyde de zinc est un matériau semi-conducteur transparent de type-n de groupe II-VI [3]. Il a une large bande interdite de 3,37 eV et une énergie de liaison d'exciton élevée de 60 meV à température ambiante [4]. Cela en fait de bons candidats pour des applications très diverses en optoélectronique et photonique, comme la réalisation d'électrodes transparentes, de détecteurs Ultra-Violet ou de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. En plus de ceux déjà mentionnés : dans les LED, la piézoélectricité, comme électrode de contact dans les cellules photovoltaïques à couches minces, les cellules solaires, détection de gaz et traitement des eaux usées [5], [6]. De plus, les performances du ZnO peuvent être contrôlées et améliorées par différents paramètres de dépôt ainsi qu'une sélection judicieuse des éléments dopants. Plusieurs éléments ont été utilisés comme dopants tels que : Al, Ga, In, Cl, Ag, ... etc. [7], [8]

L'élaboration d'oxydes métalliques transparents à l'échelle nanométrique est en soit un vaste domaine de recherche physico-chimique. Plusieurs procédés de fabrication ont été utilisés avec la possibilité de déposer ces couches sur différentes formes des substrats. En effet, les techniques les plus représentées sont les techniques physiques à savoir : le dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition). Ces techniques peuvent permettre des rendements plus élevés pour certaines applications industrielles, mais elles nécessitent la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Il existe d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et plus accessibles que ces techniques classiques.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement électrochimique des dépôts d'oxyde de zinc.

Donc, l'objectif de notre étude est l'élaboration électrochimique et la caractérisation de nanostructures d'oxyde de zinc sur des substrats d'ITO sous l'effet de différentes valeurs de potentiel appliqué lors de l'électrodéposition de ZnO .

Ce manuscrit comporte trois chapitres qui sont organisés de la manière suivante :

- Le premier chapitre est une revue bibliographique nécessaire à la compréhension de notre étude ; elle traite des généralités sur les couches minces, les oxydes de zinc et ses propriétés fonctionnelles (structural, optique, physique et électronique). Une partie importante de ce chapitre a été réservée aux quelques exemples d'applications de ZnO . Ce chapitre se termine par différentes techniques d'élaboration des couches minces de ZnO .

- Le second chapitre décrit les dispositifs et les conditions expérimentaux utilisés pour l'électrodéposition et la caractérisation des couches minces de ZnO par les différentes méthodes électrochimiques à savoir : la voltamétrie cyclique et chronoampérométrie ; Ainsi que les autres techniques de caractérisation optique (spectrophotométrie UV-Vis-NIR), structurale (diffraction des rayons X) et morphologique (microscope à force atomique).

- Le dernier chapitre est réservé à l'étude de l'influence du potentiel imposé sur les propriétés optiques, structurales et morphologiques des nanostructures de ZnO .

En fin, ce manuscrit est parachevé par une conclusion générale, où, sont résumés les principaux résultats concernant ce travail de recherche.

Liste des Abréviations et Symboles :

<i>TCO</i>	Oxyde transparent conducteur
<i>ZnO</i>	Oxyde de zinc
<i>ITO</i>	Oxyde d'étain dopé à l'indium
<i>PVD</i>	Dépôt physique en phase vapeur
<i>CVD</i>	Dépôt chimique en phase vapeur
<i>ECS</i>	Electrode au calomel saturée
<i>VC</i>	Voltammétrie cyclique
<i>CA</i>	Chronoampérométrie
<i>DRX</i>	Diffraction des rayons X
<i>FWHM</i>	Largeur à mi-hauteur (β) d'un pic de diffraction (full width at half maximum)
<i>AFM</i>	Microscopie à Force Atomique
<i>RMS</i>	Rugosité Moyenne Quadratique (Root Mean Square)
<i>UV-Vis-NIR</i>	Spectrophotométrie Ultraviolet-visible-proche infrarouge
<i>B_v</i>	Bande de valence
<i>B_c</i>	Bande de conduction
<i>LED</i>	Diodes électroluminescentes
<i>PV</i>	Photovoltaïque
<i>i</i>	Densité du courant
<i>F</i>	Constante de Faraday
<i>D₀</i>	Coefficient de diffusion

d	Epaisseur de la couche mince
n	Indice de réfraction
α	Coefficient d'absorption
T	Transmittance
$h\nu$	L'énergie d'un photon (eV)
E_g	Gap optique (eV)
$d_{(hkl)}$	Distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin
λ	Longueur d'onde
D	Taille des cristallites
ε	Taux de contrainte
θ	Angle de diffraction

Résumé :

Des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) ont été synthétisées par voie électrochimique. Ces nanostructures ont été élaborées par électrodéposition à potentiel imposé sur un substrat d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO), à partir d'une solution de nitrate de zinc ($Zn(NO_3)_2$). Les nanostructures de ZnO obtenus sont homogènes de forme hexagonale. Les couches minces obtenues ont été analysées par diverses techniques de caractérisation : optique, structurale et morphologique. Les valeurs de l'énergie de gap obtenues sont de l'ordre de $\sim 3,7$ eV. Ainsi, La transmission dans le visible de ces nanostructures est de l'ordre de $\sim 85\%$. L'étude structurale des différents échantillons menée par diffraction des rayons X (DRX) a montré que le ZnO est cristallisé avec une structure hexagonale de type Wurtzite selon l'axe c (002). L'analyse topologique par AFM a permis d'observer la topographie et nanostructures de ZnO .

Mots clé : ZnO , Nanostructures, Electrodéposition, Energie de gap optique.

Abstract :

Zinc oxide (ZnO) nanostructures have been synthesized by electrochemical deposition. These nanostructures were developed by electrodeposition under direct potential onto Indium-doped tin oxide (ITO) substrate from Zinc nitrate solution ($Zn(NO_3)_2$). ZnO nanostructures obtained are homogeneous hexagonal shape. The resulting thin films were analyzed by various characterization techniques: optical, structural and morphological. The transmittance spectra indicate that the films exhibit a good optical quality with low defects density with an averaged band gap of ~ 3.7 eV and transparency around $\sim 85\%$. The structural study of the different samples conducted by X-ray diffraction (DRX) showed that ZnO is crystallized with a hexagonal structure of type Wurtzite on axis c (002). Topological analysis by AFM allowed to observe the topography and nanostructures of ZnO .

Keywords: ZnO , Nanostructures, Electrodeposition, thin films.

ملخص:

تم تصنيع الهياكل النانوية لأكسيد الزنك كهروكيميائيًا. هذه إنتاج الهياكل النانوية انتجت عن طريق الترسيب الكهربائي لمشبك الجهد على ركيزة أكسيد القصدير المشبع بالإنديوم، من محلول من نترات الزنك. شرائح أكسيد الزنك التي تم الحصول عليها هي سداسية الشكل متجانس. تم تحليل الطبقات الرقيقة التي تم الحصول عليها بواسطة تقنيات توصيف مختلفة: بصرية وتركيبية وشكلية. قيم طاقة الفجوة التي تم الحصول عليها هي من أجل ~ 3.7 فولت. وبالتالي، فإن الامتصاص في المجال المرئي لهذه البنى النانوية يكون في حدود $\sim 85\%$. أظهرت الدراسة الهيكلية للعينات المختلفة التي أجريت بواسطة إنعراج الأشعة السينية أن أكسيد الزنك يتبلور ببنية سداسية من نوع ويرتزت على طول المحور (002). أتاح التحليل الطوبولوجي الذي أجراه ميكروسكوب القوة الذرية مراقبة التضاريس والبنى النانوية لأكسيد الزنك

كلمات مفتاحية: أكسيد الزنك، الهياكل النانوية، طاقة الفجوة الضوئية، الطبقات الرقيقة.