



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEEN**

# THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT**

Spécialité : Énergies Renouvelables

Par :

**Mr DEBBAB MOUSTAFA**

Sur le thème

---

## **Morphologie et Tenue mécanique de Couches d'oxydes conducteurs (TCO) et leurs Applications**

---

Soutenue publiquement le 29/01/2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

|                       |                            |                               |                       |
|-----------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| Mr CHABANE SARI. N. E | Professeur                 | Université de Tlemcen         | Président             |
| Mme GHELLAI. N        | Professeur                 | Université de Tlemcen         | Directrice de thèse   |
| Mr GABOUZE. N         | Directeur de<br>Recherche  | CRTSE Alger                   | Co-Directeur de thèse |
| Mme OULD ABBAS. A     | Professeur                 | Université de Tlemcen         | Examineur             |
| Mr AMEUR. H           | Professeur                 | Centre Universitaire<br>Naama | Examineur             |
| Mr BOUZID. Z          | Maître de<br>Conférences A | Université d'Alger            | Examineur             |
| Mr MENNI. Y           | Maître de<br>Conférences B | Centre Universitaire<br>Naama | Invité                |

*Laboratoire Unité de Recherche Matériaux et Energie Renouvelable  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

### **Remerciements**

*En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.*

*Ce travail a été réalisé au sein de l'Unité de Recherche sur les Energies et les Matériaux Renouvelables du Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Abou-bekr Belkaid - Tlemcen et au sein du Département des Interfaces en Couche Mince (CMSI), Centre de Recherche en Technologie des Semiconducteurs Energétiques, Alger. Sous la direction de Mme Ghellai. N, Professeur à l'Université de Tlemcen et M. Gabouze. N, Directeur de Recherche au CRTSE, Alger. Leurs compétences, leurs grandes qualités scientifiques et humaines, leur disponibilité, et leur grand sens physique m'ont beaucoup aidé dans la réalisation de ce travail, et je leur exprime ici mes sincères remerciements et ma reconnaissance.*

*Je tiens à remercier Mme Yaddadene. C, Mme Berouaken. M, et toute l'équipe de CMSI, CRTSE Alger.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude à M. Chabane Sari. N. E., Professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté la présidence du jury de soutenance de cette thèse.*

*Mes sincères remerciements à Mme Ould Abbas. A, Professeur à l'Université de Tlemcen Ainsi qu'à M. Ameur. H Professeur au Centre Universitaire de Naama, M. Bouzid. Z Maître de Conférences à l'Université d'Alger, d'accepter d'être des membres de jury dans ma thèse et examiner ce travail.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mes chers amis Menni Younes, Belabes Mouloud, Bouzid Zakaria qui m'ont aidé beaucoup.*

*Je n'oublie jamais ma chère femme qui était là quand j'avais besoin d'elle, qui m'a soutenue jusqu'à la fin, je lui adresse mes sincères remerciements, sans oublier mon petit ange Louay inchalah il sera un grand professeur au futur.*

*Enfin, je dédie ce modeste travail en signe de respect, reconnaissance et de remerciement à mes chers parents, mon père (Youcef), ma mère (Moumna) que Dieu lui fasse miséricorde et mes chers frères (Habib, Hoiuari, Niami, ben abedallah et Zoiuaoui), à mes beaux-parents, mes beaux-frères surtout Dr Azzi Nour Edine pour son aide et ses précieux conseils ainsi que mes belles-sœurs djazia et Amina.*

## Table de matières

---

|                                                                                         |                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| Introduction générale.....                                                              | 1                                  |
| Chapitre I : Généralité sur les oxydes Transparents conducteurs et l'oxyde de Zinc .... | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| Introduction .....                                                                      | 8                                  |
| I. Isolants, conducteurs et semi-conducteurs.....                                       | 8                                  |
| I.1 Les métaux (conducteurs).....                                                       | 10                                 |
| I.2 Les isolants .....                                                                  | 10                                 |
| I.3 Les semi-conducteurs .....                                                          | 11                                 |
| I.3.1 Les deux types de semi-conducteurs.....                                           | 11                                 |
| I.3.1.1 Semi-conducteur intrinsèque .....                                               | 11                                 |
| I.3.1.2 Semi-conducteur extrinsèque .....                                               | 11                                 |
| a) Semi-conducteur extrinsèques types n .....                                           | 12                                 |
| b) Semi-conducteur extrinsèque type P .....                                             | 12                                 |
| II. Les oxydes transparents conducteurs .....                                           | 13                                 |
| II.1 Généralités sur les oxydes transparents conducteurs.....                           | 13                                 |
| II.2 Propriétés des oxydes transparents conducteurs.....                                | 15                                 |
| II.2.1 Les propriétés optiques.....                                                     | 15                                 |
| II.2.2 Propriétés électriques .....                                                     | 16                                 |
| II.2.2.1 La conductivité.....                                                           | 16                                 |
| II.2.2.2 La mobilité :.....                                                             | 17                                 |
| III. L'oxyde de zinc .....                                                              | 17                                 |
| III.1 Structures cristallines.....                                                      | 18                                 |
| III.2 Propriétés électriques.....                                                       | 20                                 |
| III.3 Propriétés optiques .....                                                         | 21                                 |
| III.4 Propriétés physiques .....                                                        | 22                                 |
| III.5 Les applications des nanostructures de ZnO .....                                  | 23                                 |
| III.5.1 Les cellules solaires.....                                                      | 23                                 |
| III.5.2 Les Capteurs de gaz.....                                                        | 23                                 |
| III.5.3 Les diodes électroluminescentes .....                                           | 24                                 |
| III.5.4 Les super-condensateurs .....                                                   | 25                                 |
| Conclusion.....                                                                         | 26                                 |
| Chapitre II : Méthodes d'élaborations et Techniques de Caractérisations .....           | 36                                 |
| Introduction .....                                                                      | 36                                 |
| I. Conditions expérimentales.....                                                       | 36                                 |
| I.1 Matériaux d'élaboration .....                                                       | 36                                 |

## Table de matières

|         |                                                                                               |    |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.2     | Les différents types d'électrode.....                                                         | 37 |
| I.2.1   | La contre-électrode.....                                                                      | 37 |
| I.2.2   | Electrode de référence .....                                                                  | 38 |
| I.2.3   | Electrode de travail.....                                                                     | 38 |
| I.3     | L'électrolyte.....                                                                            | 40 |
| I.4     | Principe de l'électrodéposition .....                                                         | 41 |
| I.5     | Mesures électrochimiques .....                                                                | 43 |
| I.5.1   | Voltamétrie cyclique .....                                                                    | 43 |
| I.5.2   | Chronoampérométrie.....                                                                       | 44 |
| I.5.3   | Spectroscopie d'impédance électrochimique .....                                               | 46 |
| II.     | Matériels et techniques de caractérisations .....                                             | 47 |
| II.1    | Diffraction des Rayons X .....                                                                | 47 |
| II.2    | Microscopie électronique à balayage [37].....                                                 | 52 |
| II.3    | Spectroscopie ultraviolet-visible .....                                                       | 54 |
| II.4    | Angle de contact .....                                                                        | 56 |
|         | Conclusion.....                                                                               | 57 |
|         | Chapitre III : Elaboration, Résultats et Discussions.....                                     | 64 |
|         | Introduction .....                                                                            | 64 |
| I.      | Elaboration et mesures électrochimiques.....                                                  | 65 |
| II.     | Energie de gap de l'oxyde de zinc .....                                                       | 67 |
| II.1    | Electrodéposition du ZnO sur un substrat d'ITO .....                                          | 67 |
| II.2    | caractérisation DRX.....                                                                      | 67 |
| II.3    | Caractérisation optique .....                                                                 | 69 |
| II.3.1  | Spectroscopie de transmittance .....                                                          | 69 |
| II.3.2  | Calcule de l'énergie de gap .....                                                             | 70 |
| III.    | Effet de substrat.....                                                                        | 71 |
| III.1   | L'oxyde de zinc sur des substrats de n-Si et de Cu avec un temps de dépôts de 15 minutes..... | 71 |
| III.1.1 | Caractérisation DRX.....                                                                      | 72 |
| III.1.2 | Caractérisations MEB, et angle de contact.....                                                | 76 |
| III.2   | L'oxyde de zinc sur des substrats de n-Si et de Cu avec un temps de dépôts de 30 minutes..... | 77 |
| III.2.1 | Caractérisation DRX .....                                                                     | 77 |
| III.2.2 | Caractérisations MEB, et angle de contact.....                                                | 80 |
| III.3   | L'oxyde de zinc sur des substrats de n-Si et de Cu avec un temps de dépôts de 45 minutes..... | 81 |

## Table de matières

---

|                 |                                                                                                          |     |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| III.3.1         | Caractérisation DRX.....                                                                                 | 81  |
| III.3.2         | Caractérisations MEB, et angle de contact.....                                                           | 84  |
| IV.             | Effet de temps d'électrodéposition.....                                                                  | 85  |
| IV.1            | L'oxyde de zinc sur des substrats de n-Si à différent temps d'électrodépositions 15, 30, 45 minutes..... | 85  |
| IV.1.1          | Etude comparative des résultats de DRX.....                                                              | 85  |
| IV.1.2          | Etude comparative des résultats de MEB.....                                                              | 87  |
| IV.1.3          | Etude comparative des résultats des angles de contact .....                                              | 88  |
| IV.2            | L'oxyde de zinc sur des substrats de Cu a différent temps d'électrodépositions 15, 30, 45 minutes.....   | 89  |
| IV.2.1          | Etude comparative des résultats de DRX.....                                                              | 89  |
| IV.2.2          | Etude comparative des résultats de MEB.....                                                              | 91  |
| IV.2.3          | Etude comparative des résultats des angles de contact .....                                              | 91  |
| V.              | Effet de température de recuits.....                                                                     | 92  |
| V.1.1           | Etude comparative des résultats de DRX.....                                                              | 92  |
| V.1.2           | Etude comparative des résultats de MEB.....                                                              | 95  |
| V.1.3           | Etude comparative des résultats des angles de contact .....                                              | 98  |
| VI.             | Application .....                                                                                        | 99  |
| VI.1            | La voltamétrie cyclique .....                                                                            | 100 |
| VI.2            | La spectroscopie d'impédance électrochimique .....                                                       | 103 |
| Conclusion..... |                                                                                                          | 105 |

## Liste des figures

---

|                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure I. 1 : (a) Représentation de la distribution des électrons dans un atome, (b) diagramme des bandes d'énergie (gap direct et indirect)..... | 9  |
| Figure I. 2 : Structure de bandes dans un (a) métal, (b) semi-conducteur, (c) isolant .....                                                       |    |
| Figure I. 3 : Dopage de type n du silicium .....                                                                                                  | 12 |
| Figure I. 4 : Dopage de type p du silicium .....                                                                                                  | 13 |
| Figure I. 5 : nombre de publications sur les oxydes transparents conducteur entre 2001 et 2022 .....                                              | 14 |
| Figure I. 6 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO <sub>2</sub> de 1.14 µm d'épaisseur .....                 | 16 |
| Figure I. 7 : Nombre de publication sur l'oxyde de zinc ces dernières 20 ans .....                                                                | 18 |
| Figure I. 8 : Les structures cristallines de ZnO: (a) wurtzite, (b) zinc blende et (c) Rocksalt. ....                                             | 19 |
| Figure II. 1 : Matériel d'élaboration à trois électrodes.....                                                                                     | 37 |
| Figure II. 2 : Electrode de travail en Si, Cu ou ITO monté sur une tige de cuivre. ....                                                           | 40 |
| Figure II. 3 : Allure typique d'un voltampérogramme cyclique de ZnO .....                                                                         | 44 |
| Figure II. 4 : Schéma théorique de la courbe chronoampérométrique .....                                                                           | 45 |
| Figure II. 5 : (a) Diagramme de Nyquist $Z''=f(Z')$ (Z imaginaire en fonction de Z réelle), (b) Circuit équivalent de Randles .....               | 47 |
| Figure II. 6 : Schéma de principe de fonctionnement d'un diffractomètre des rayons X .....                                                        | 49 |
| Figure II. 7 : Un diagramme de diffraction des rayons X du ZnO.....                                                                               | 50 |
| Figure II. 8 : Photos du Diffractomètres X Ultima IV, Itm2036E302. ....                                                                           | 51 |
| Figure II. 9 : Schéma d'un microscope électronique à balayage. ....                                                                               | 52 |
| Figure II. 10 : Photos du microscope électronique JEOL JSM-6360 LV. ....                                                                          | 54 |
| Figure II. 11 : Diagramme schématique d'une spectroscopie UV-vis. ....                                                                            | 54 |
| Figure II. 12 : Photos du Spectrophotomètre de type Jasco V-570.....                                                                              | 55 |
| Figure II. 13 : Photos du système de caractérisation d'angle de contact. ....                                                                     | 56 |

## Liste des figures

---

|                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure III. 1 : Cyclique voltampérométrie tel que de travail, dans une plage de potentiel de 0 à -1,5 V par rapport à Ag / AgCl à une vitesse de balayage de 10 mV s <sup>-1</sup> ..... | 66 |
| Figure III. 2 : Diffractogrammes des rayons X de la couche de ZnO déposés sur un substrat de verre ITO.....                                                                              | 68 |
| Figure III. 3 : La transmittance en fonction de la longueur d'onde visible $\lambda$ (nm) de la couche de ZnO déposé sur ITO/verre.....                                                  | 69 |
| Figure III. 4 : variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction l'énergie d'irradiation ( $h\nu$ ) de la couche de ZnO déposés sur ITO/verre. ....                                            | 71 |
| Figure III. 5 : Diffractogrammes des rayons X de la couche de ZnO déposé à 15 minutes de temps d'électrodépositions, (a) sur un substrat de n-Si, (b) sur un substrat de Cu. ....        | 73 |
| Figure III. 6 : Images MEB de la couche de ZnO déposé à 15 minutes de temps d'électrodépositions, (a) sur un substrat de n-Si, (b) sur un substrat de Cu.....                            | 76 |
| Figure III. 7 : Diffractogrammes des rayons X de la couche de ZnO déposé à 30 minutes de temps d'électrodépositions, (a) sur un substrat de n-Si, (b) sur un substrat de Cu. ....        | 78 |
| Figure III. 8 : Images MEB de la couche de ZnO déposé à 30 minutes de temps d'électrodépositions, (a) sur un substrat de n-Si, (b) sur un substrat de Cu.....                            | 80 |
| Figure III. 9 : Diffractogrammes des rayons X de la couche de ZnO déposé à 45 minutes de temps d'électrodépositions, (a) sur un substrat de n-Si, (b) sur un substrat de Cu. ....        | 82 |
| Figure III. 10 : Images MEB de la couche de ZnO déposé à 45 minutes de temps d'électrodépositions, (a) sur un substrat de n-Si, (b) sur un substrat de Cu.....                           | 84 |
| Figure III. 11 : Taille cristallines, micro-déformations et la densité de dislocation en fonctions des temps d'électrodépositions.....                                                   | 86 |
| Figure III. 12 : Angles de contact en fonctions des temps d'électrodépositions.....                                                                                                      | 88 |



## Liste des figures

---

|                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure III. 13 : Taille cristallines, micro-déformations et la densité de dislocation en fonctions des temps d'électrodépositions.....                                                                                                             | 89  |
| Figure III. 14 : Angles de contact en fonctions des temps d'électrodépositions.....                                                                                                                                                                | 91  |
| Figure III. 15 : Diffractogrammes des rayons X de la couche de ZnO-30min déposé sur un substrat de n-Si sans recuit et a différente température de recuit de 200 à 600 °C avec un pas de 100 °C.....                                               | 92  |
| Figure III. 16 : Comparaison des pics et des angles de réflexion entre le courbe de DRX des couches de ZnO sans recuit et avec de 100 à 600°C avec un pas de 100°C. ....                                                                           | 93  |
| Figure III. 17 : Taille cristallines, micro-déformations et la densité de dislocation en fonctions des temps d'électrodépositions.....                                                                                                             | 94  |
| Figure III. 18 : Images MEB des couches de ZnO, (a) sans recuit et avec de 100 à 600°C avec un pas de 100°C respectivement (a,b, c, d, e, f). ....                                                                                                 | 96  |
| Figure III. 19 : Images des angles de contact des couches de ZnO, (a) sans recuit et avec de 100 à 600°C avec un pas de 100°C respectivement (a,b, c, d, e, f).....                                                                                | 98  |
| Figure III. 20 : Le système a trois électrodes utilisées, tel que la CE une plaque de platine, l'ET est n.si-Zno sans recuit et avec déposé à 30 minute de temps de dépôts, ER est l'électrode de référence. ....                                  | 100 |
| Figure III. 21 : Cyclique voltamétrie de l'électrode Si-n/ZnO, (a) sans et (b) avec recuit à 400 °C, à différentes vitesses de balayage (10, 20, 50, 100, 200 mV/s), dans l'électrolyte Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M. ....                   | 101 |
| Figure III. 22 : Capacité spécifique de Si-n/ZnO en fonction de la vitesse de balayage, sans et avec recuit à 400 °C, à différentes vitesses de balayage (10, 20, 50, 100, 200 mv/s), dans un électrolyte Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M..... | 102 |

## Liste des figures

---

Figure III. 23 : Spectroscopie d'impédance (SIE) sous potentiel de circuit ouvert (PCO) dans l'électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M, et le tracé de Nyquist de l'électrode Si-n /ZnO sans (courbe a) et avec recuit (courbe b) à 400 °C, pour des fréquences de 100 kHz à 10 mHz. .... 104

## Liste des tableaux

---

|                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau 1 : Les principales Méthodes d'élaborations d'une couche mince de ZnO.....                                                                                                                                                                                                            |    |
| Tableau I. 1 : Exemple de largeur de bande interdite EG (ev).....                                                                                                                                                                                                                             | 10 |
| Tableau I. 2 : Propriétés optiques de ZnO.....                                                                                                                                                                                                                                                | 21 |
| Tableau I. 3 : Les Propriétés physiques de l'oxyde de zinc . ....                                                                                                                                                                                                                             | 22 |
| Tableau II. 1 : Caractéristiques des produits de nettoyage.....                                                                                                                                                                                                                               | 39 |
| Tableau II. 2 : Caractéristiques des produits de dépôts.....                                                                                                                                                                                                                                  | 40 |
| Tableau III. 1 : Paramètres de maille (a,b & c), taille cristalline (D), espace inter-planaire (dhkl), volume de la cellule (V), La densité de dislocation ( $\Phi$ ), et la micro-déformation ( $\xi$ ) de la couche de ZnO déposé C sur un substrat n-Si, et Cu avec un temps de dépôt..... | 75 |
| Tableau III. 2 : Paramètres de maille (a,b & c), taille cristalline (D), espace inter-planaire (dhkl), volume de la cellule (V), La densité de dislocation ( $\Phi$ ), et la micro-déformation ( $\xi$ ) de la couche de ZnO déposé C sur un substrat n-Si, et Cu avec un temps de dépôt..... | 79 |
| Tableau III. 3 : Paramètres de maille (a,b & c), taille cristalline (D), espace inter-planaire (dhkl), volume de la cellule (V), La densité de dislocation ( $\Phi$ ), et la micro-déformation ( $\xi$ ) de la couche de ZnO déposé C sur un substrat n-Si, et Cu avec un temps de dépôt..... | 83 |
| Tableau III. 4 : Paramètres de maille (a,b & c), Espace interplanaire (dhkl), volume de la cellule (V) de la couche de ZnO déposé a différent temps d'électrodépositions en utilisons un substrats n-Si. ....                                                                                 | 87 |
| Tableau III. 5 : Paramètres de maille (a,b & c), Espace interplanaire (dhkl), volume de la cellule (V) de la couche de ZnO déposé a différent temps d'électrodépositions en utilisons un substrats Cu. ....                                                                                   | 90 |
| Tableau III. 6 : Paramètres de maille (a, b & c), Espace-interplanaire (dhkl), volume de la cellule (V) de la couche de ZnO déposé sans recuit et a différente température de recuits en utilisons un substrats n-Si.....                                                                     | 95 |

---

# ***INTRODUCTION GENERALE***

---

### Introduction générale

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont à la fois transparents dans la région visible et électriquement conducteurs, ont été largement étudiés depuis plus de 20 ans en raison de leurs applications étendues dans les dispositifs optoélectroniques [1]. Il s'agit notamment de fenêtres économes en énergie, d'alarmes antivols et de chauffages de fenêtres, ainsi que d'électrodes pour cellules solaires et en particulier pour les écrans plats (EP), tels que les écrans à cristaux liquides (ECL), les panneaux d'affichage à plasma (PAP), les écrans à émission de champ (EEC), les appareils électroluminescents organiques (AEO),... etc.

Réaliser une résistivité la plus faible possible tout en conservant une transparence élevée dans le domaine visible est l'objectif de nombreux travaux menés sur des films TCO. La plupart des travaux ont été concentrés sur trois systèmes :  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO) [2],  $\text{SnO}_2:\text{F}$  [3] et l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  [4]. De tous les films TCO présents, ITO et  $\text{SnO}_2:\text{F}$  ont les meilleures propriétés électriques, mais récemment, le  $\text{ZnO}$  [5], apparaît comme une alternative à  $\text{SnO}_2:\text{F}$  et ITO, non seulement en raison de ses propriétés électriques incomparables, mais aussi sa rentabilité (un matériau abondant, non toxique et facile à fabriquer).

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été menées sur différents semi-conducteurs, dont l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) qui a une bande interdite de 3,37 eV, avec une énergie de liaison d'exciton élevée (60 meV) [6].

L'oxyde de zinc a attiré l'attention de nombreux scientifiques et chercheurs pour ses différents avantages tels que ses propriétés structurales et morphologiques, sa non-toxicité et l'abondance de ses composants, sa stabilité physique et chimique, sa biocompatibilité, sa haute photosensibilité, ses propriétés piézoélectriques et pyroélectriques [7-9].

En raison de ses propriétés exceptionnelles, le ZnO a été exploité dans diverses applications, notamment les diodes électroluminescentes, les capteurs de gaz et les supercondensateurs, les cellules photovoltaïques [10, 11],...etc.

Il existe de nombreuses méthodes d'élaborations de couches minces de ZnO. Dans le tableau 1 on présente les deux principales voies suivies, ainsi que les procédés utilisés [12]. Toutefois, il est à noter que les procédés physiques présentent plusieurs inconvénients nécessitant un matériel très lourd et des conditions de travail particulières, par exemple le vide et la température [13], contrairement aux procédés chimiques qui consistent à développer le film par réaction chimique ou décomposition d'une molécule [14,15].

| Dépôts par voies chimiques                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                       | Dépôts par voies physiques                                                                                                                                      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| En vapeur                                                                                                                                                                                                              | En solutions                                                                                                                          | <ul style="list-style-type: none"><li>• Evaporation sous vide</li><li>• Ablation laser</li><li>• Jets moléculaires</li><li>• Pulvérisation cathodique</li></ul> |
| <ul style="list-style-type: none"><li>• Dépôt chimique en phase vapeur CVD</li><li>• Dépôt chimique en phase vapeur assisté par laser LCVD</li><li>• Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma PECVD</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Sol-gel</li><li>• Spray pyrolyse</li><li>• Electrodeposition</li><li>• Spin coating</li></ul> |                                                                                                                                                                 |

**Tableau 1 : Principales méthodes d'élaborations d'une couche mince de ZnO [12, 13, 16].**

Dans nos travaux nous avons utilisé l'électrodeposition, qui est une méthode chimique afin d'élaborer des films minces de ZnO. Pour cela on a utilisé une solution riche en ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans un milieu riche en oxygène. Dans notre cas, on choisit le nitrate d'hexa zinc hydraté comme source d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  et le nitrate de potassium comme électrolyte support [17, 18].

Notre travail de thèse est présenté en trois chapitres :

❖ Dans le premier chapitre, on a donné un aperçu sur les isolants, les conducteurs et les semi-conducteurs. De plus on a présenté les propriétés majeures optiques et électriques des oxydes transparents conducteurs et en dernier les propriétés structurales, optiques, électriques et physiques de l'oxyde de zinc ainsi que ses principales applications.

❖ Le deuxième chapitre contient deux parties. Dans la première on a présenté la méthode d'élaboration de ZnO, qui n'est autre que l'électrodéposition (principe du procédé, les électrodes, les solutions utilisées et les mesures électrochimiques effectuées). Concernant la deuxième partie, on a présenté les techniques de caractérisations effectuées dans notre travail : diffractométrie des rayons X DRX, microscopie électronique à balayage MEB, spectrophotométrie UV-Visible et l'angle de contact.

❖ Le troisième chapitre couvre essentiellement l'ensemble de nos réalisations pratiques, les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations. En premier, l'oxyde de zinc en couche mince a été élaboré par l'électrodéposition chimique, en utilisant un verre conducteur ITO comme substrat. L'énergie de gap a été calculée en utilisant le spectrophotomètre UV-visible et un intérêt particulier a été accordé à l'effet du temps d'électrodéposition ainsi que l'effet du substrat sur la morphologie. On a travaillé avec deux substrats : n-Si et Cu. La caractérisation a été réalisée avec le DRX, le MEB ainsi que l'angle de contact. Par la suite on s'est intéressé à l'effet de la température de recuit sur la morphologie et la structure. Le n-Si a été pris comme substrat et la caractérisation a de nouveau été effectuée par DRX, et angle de contact.

Pour conclure ce chapitre, des mesures électrochimiques par voltamétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées sur les structures élaborées. Les performances électrochimiques du supercondensateur ont été étudiés (capacité spécifique, résistance série, et résistance de transfert de charge... etc).

Nous terminons notre thèse par une conclusion générale et des perspectives.

### References

- [1] Kim, J. S., Granström, M., Friend, R. H., Johansson, N., Salaneck, W. R., Daik, R., ... & Cacialli, F. (1998). Indium–tin oxide treatments for single-and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance. *Journal of applied physics*, 84(12), 6859-6870.
- [2] Bel Hadj Tahar, R., Ban, T., Ohya, Y., & Takahashi, Y. (1998). Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties. *Journal of Applied Physics*, 83(5), 2631-2645.
- [3] Rakhshani, A. E., Makdisi, Y., & Ramazaniyan, H. A. (1998). Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films. *Journal of applied physics*, 83(2), 1049-1057.
- [4] Jin, Z. C., Hamberg, I., & Granqvist, C. G. (1988). Optical properties of sputter-deposited ZnO: Al thin films. *Journal of applied physics*, 64(10), 5117-5131.
- [5] Park, K. C., Ma, D. Y., & Kim, K. H. (1997). The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering. *Thin solid films*, 305(1-2), 201-209.
- [6] Akir, S., Barras, A., Coffinier, Y., Bououdina, M., Boukherroub, R., & Omrani, A. D. (2016). Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of Rhodamine B. *Ceramics International*, 42(8), 10259-10265.
- [7] Barka-Bouaifel, F., Sieber, B., Bezzi, N., Benner, J., Roussel, P., Boussekey, L., ... & Boukherroub, R. (2011). Synthesis and photocatalytic activity of iodine-doped ZnO nanoflowers. *Journal of Materials Chemistry*, 21(29), 10982-10989.



- [8] Taabouche, A., Bouabellou, A., Kermiche, F., Hanini, F., Sedrati, C., Bouachiba, Y., & Benazzouz, C. (2016). Preparation and characterization of Al-doped ZnO piezoelectric thin films grown by pulsed laser deposition. *Ceramics international*, 42(6), 6701-6706.
- [9] Bilgin, V., Sarica, E., Demirselcuk, B., & Turkyilmaz, S. (2018). Iron doped ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis: structural, morphological, optical, electrical and magnetic investigations. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 17542-17551.
- [10] Rahal, B., Boudine, B., Souami, N., Siad, M., Sebais, M., Halimi, O., & Guerbous, L. (2020). Behavior study of the nanostructured  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) semiconductor thin films deposited onto silicon substrate by dip-coating method. *Silicon*, 12(12), 2967-2976.
- [11] L. Sun, H. He, C. Liu, Y. Lu, and Z. Ye, "Controllable growth and optical properties of ZnO nanostructures on Si nanowire arrays," *CrystEngComm*, vol. 13, pp. 2439-2444, 2011.
- [12] Sun, L., He, H., Liu, C., Lu, Y., & Ye, Z. (2011). Controllable growth and optical properties of ZnO nanostructures on Si nanowire arrays. *CrystEngComm*, 13(7), 2439-2444.
- [13] Tynell, T., & Karppinen, M. (2014). Atomic layer deposition of ZnO: a review. *Semiconductor Science and Technology*, 29(4), 043001.
- [14] Ahmed, N. A., Fortas, G., Hammache, H., Sam, S., Keffous, A., Manseri, A., ... & Gabouze, N. (2010). Structural and morphological study of ZnO thin films electrodeposited on n-type silicon. *Applied surface science*, 256(24), 7442-7445.
- [15] Peulon, S., & Lincot, D. (1996). Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films. *Advanced Materials*, 8(2), 166-170.

- [16] Von Wenckstern, H., Schmidt, H., Grundmann, M., Allen, M. W., Miller, P., Reeves, R. J., & Durbin, S. M. (2007). Defects in hydrothermally grown bulk ZnO. *Applied Physics Letters*, 91(2).
- [17] Abdelfatah, M., Salah, H. Y., El-Henawey, M. I., Oraby, A. H., El-Shaer, A., & Ismail, W. (2021). Insight into Co concentrations effect on the structural, optical, and photoelectrochemical properties of ZnO rod arrays for optoelectronic applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 873, 159875.
- [18] Arslan, A., Hür, E., Ilican, S., Caglar, Y., & Caglar, M. (2014). Controlled growth of c-axis oriented ZnO nanorod array films by electrodeposition method and characterization. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 128, 716-723.

---

# **CHAPITRE I**

## **GENERALITES SUR LES OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS, L'OXYDE DE ZINC**

---

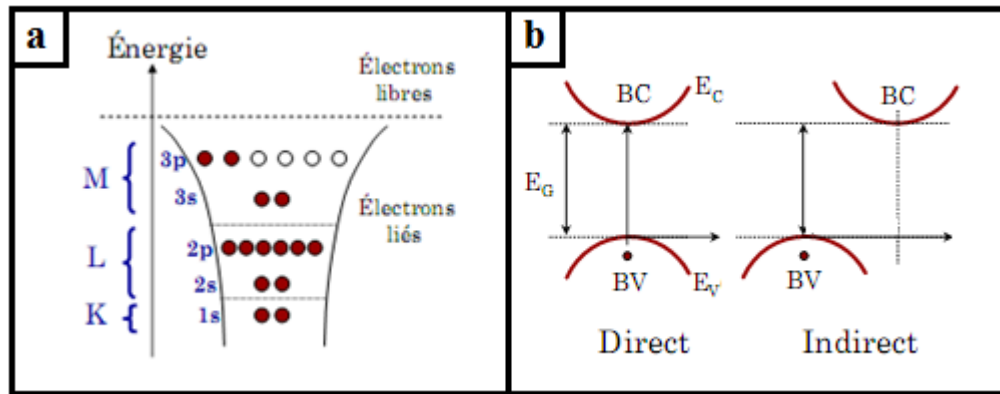
### Introduction

Dans ce chapitre, nous donnerons un aperçu sur les propriétés des isolants, conducteurs et semi-conducteurs, tout en présentant les oxydes transparents conducteurs (TCO) et plus particulièrement l'oxyde de zinc ZnO, matériau prometteur et intéressant. Qui a attiré l'attention de nombreux scientifiques et chercheurs pour ses diverses propriétés. Afin de faire comprendre cet intérêt nous allons examiner ses applications dans divers domaines.

### I. Isolants, conducteurs et semi-conducteurs

On peut classer les matériaux solides à température ambiante selon leur conductivité en trois groupes : isolants, conducteurs et semi-conducteurs. La conductivité des isolants est inférieure à  $10^{-8}$  S/cm (exemple le diamant a une conductivité égale à  $10^{-14}$  S/cm). Un matériau qui a une conductivité supérieure à  $10^3$  S/cm est un conducteur (exemple la conductivité de l'argent est  $\sigma = 10^6$  S/cm). Les semi-conducteurs ont une conductivité comprise entre [ $10^{-8}$ - $10^3$  S/Cm] (par exemple la conductivité du silicium  $\sigma = 10^{-5}$  S/cm) [1].

Afin d'étudier le caractère conducteur, isolant ou semi-conducteur, il faut d'abord s'intéresser à la structure des atomes. Ces derniers contiennent un certain nombre d'électrons répartis autour du noyau sur des orbites déterminées. Les électrons dans les atomes peuvent jouer plusieurs rôles au sein d'une structure d'atomes. La figure (I.1) montre la distribution des électrons dans un atome et le diagramme des bandes d'énergie.



**Figure I. 1 : (a) Représentation de la distribution des électrons dans un atome, (b) diagramme des bandes d'énergie (gap direct et indirect) [2].**

- D'après la figure I.1. (a) :
  - Les électrons proches du noyau (couche K) sont des électrons fortement liés.
  - La couche M contient deux bandes : la bande de conduction (électrons de niveau 3s) et la bande de valence (électrons de niveau 3p). Chaque bande contient une énergie (valence  $E_V$ , conduction  $E_C$ ).
  - Les électrons de conduction sont responsables de la circulation du courant électrique.
  - La bande interdite ou gap se trouve entre les deux bandes (conduction et valence). Afin qu'un électron de la bande de valence puisse passer vers la bande de conduction, il lui faut une énergie supérieure ou égale à celle du gap  $E_G$ .
- D'après la figure I.1. (b), on distingue deux types de gap :
  - Le gap direct : les deux bandes de conduction (BC) et de valence (BV) se trouvent parallèlement l'un au-dessus de l'autre.
  - Le gap indirect : les deux bandes BC et BV sont décalées [2].

Le tableau (I.1) donne quelques exemples de la largeur du gap pour certains matériaux (isolant, conducteur, semi-conducteur).

| Matériau       | $E_g$ (eV) | Type de matériau |
|----------------|------------|------------------|
| C (Carbone)    | 5.5        | isolant          |
| Si (Silicium)  | 1.12       | semi-conducteur  |
| Ge (Germanium) | 0.7        | semi-conducteur  |
| Sn(Etain)      | 0          | conducteur       |

Tableau I. 1 : Exemple de largeur de bande interdite  $E_g$  (ev) [3].

### I.1 Les métaux (conducteurs)

Dans les métaux, il y a un chevauchement des deux bandes de conduction et de valence (pas de bande interdite). Dans la figure (I.2-a) on voit que certains électrons sont à la fois dans la bande de valence et dans la bande de conduction, ce qui signifie que dans un métal le déplacement des électrons se fait directement sans passer par la bande interdite [1].

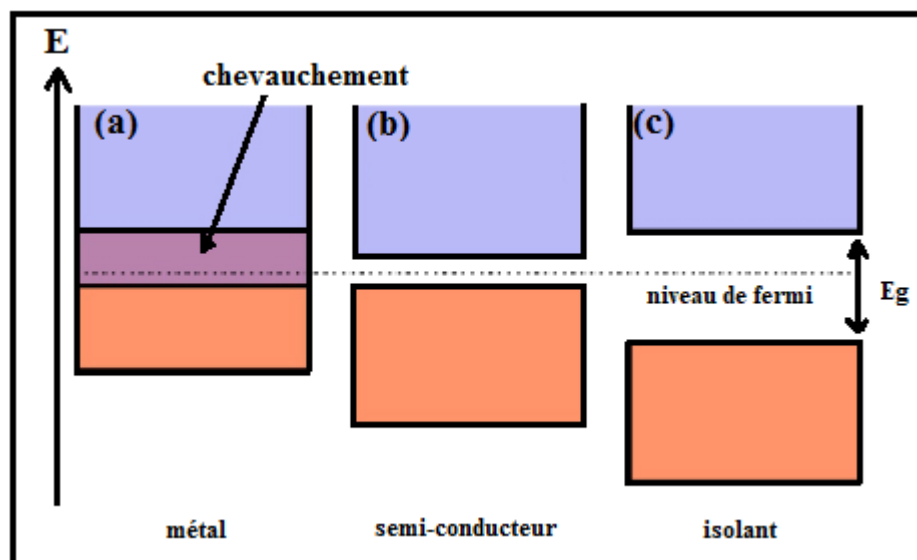


Figure I. 2 : Structure de bandes dans un (a) métal, (b) semi-conducteur, (c) isolant [1].

### I.2 Les isolants

Pour les isolants, ((I.2 (b)) les électrons externes sont tous dans la bande de valence et aucun ne se trouve dans la bande de conduction : ces matériaux ne peuvent donc pas conduire l'électricité [1].

### **I.3 Les semi-conducteurs**

Dans le cas d'un semi-conducteur, entre les deux bandes de conduction et valence, il existe aussi une bande interdite (figure I.2-b), mais cette dernière est très fine. Pour que les électrons de valence puissent passer dans la bande de conduction et ainsi rendre le semi-conducteur conducteur, il suffit de donner aux électrons une énergie égale à l'énergie de gap en les excitant [3].

Un semi-conducteur est donc un isolant qui peut devenir conducteur très facilement en excitant les électrons de valence. Il y a plusieurs méthodes pour le faire : en chauffant le matériau, en l'éclairant ou bien en le soumettant à une tension électrique bien définie.

#### **I.3.1 Les deux types de semi-conducteurs**

##### **I.3.1.1 Semi-conducteur intrinsèque**

Un semi- conducteur est dit intrinsèque lorsqu'il est pur c'est-à-dire il ne contient aucune impureté et son comportement électrique ne dépend que de la structure du matériau [4]. Un semi-conducteur n'est jamais parfaitement intrinsèque mais peut parfois en être proche comme le silicium monocristallin. Pour une température différente de zéro, les électrons peuvent être libres, sachant que la densité des électrons (notée  $n$ ) est égale à la densité des trous (notée  $p$ ), telle que la densité (intrinsèque notée  $n_i$ ) est donnée par la relation (I.1) [5], où  $A$  est une constante dépendant du matériau en  $(\text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-3/2})$ ,  $T$  la température en Kelvin (K),  $E_g$  est l'énergie de la bande interdite en (ev) et  $k=1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  est la constante de Boltzmann.

$$n_i(T) = n = p = AT^{\frac{3}{2}} \exp \left( -\frac{E_g}{2kT} \right) \quad (\text{I.1})$$

##### **I.3.1.2 Semi-conducteur extrinsèque**

Lorsqu'on ajoute des impuretés appelées dopants au réseau cristallin d'un semi-conducteur, ce dernier devient extrinsèque (dopé). En fonction du dopant, on distingue deux types de semi-conducteur extrinsèque [4] :

### a) Semi-conducteur extrinsèque de type n

Afin de bien comprendre les semi-conducteurs de type n on prend comme exemple le silicium qui appartient à la colonne IV. Pour doper le Si en n, on inclut un atome ayant cinq électrons de valence (pentavalent) qui appartient la colonne V du tableau périodique.

Par exemple, le phosphore P une fois incorporé dans le réseau cristallin du Si aura quatre liaisons covalentes et un électron libre. Ce cinquième électron n'est que faiblement lié à l'atome et peut être facilement excité vers la bande de conduction du silicium à la température ordinaire (voir la figure I.3). L'excitation de ces électrons ne conduit pas à la formation des trous. Dans ce genre de matériau le nombre d'électrons dépasse de loin le nombre de trous. Les électrons sont des porteurs majoritaires et les trous des porteurs minoritaires et dans ce genre de situation le dopant qui « donne » des électrons supplémentaires est nommé atome « donneur » [4, 5].

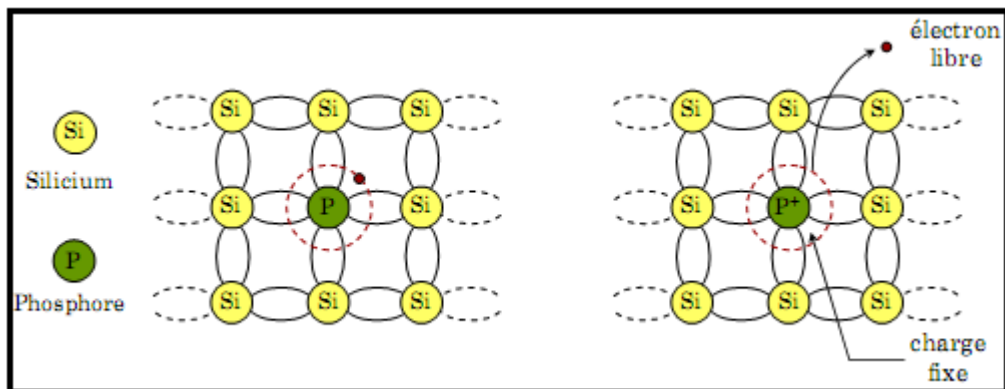


Figure I. 3: Dopage de type n du silicium [4].

### b) Semi-conducteur extrinsèque de type p

Le dopage de type p consiste à augmenter la densité de trous dans le semi-conducteur intrinsèque. Dans l'exemple du Si, on inclura un atome trivalent (colonne III du tableau périodique), généralement un atome de bore (voir la figure I.4). Cet atome n'ayant que trois électrons, il ne peut créer que 3 liaisons covalentes avec les trois atomes de Si voisins.



Pour former la quatrième liaison l'atome de bore utilise un électron à un proche voisin laissant derrière lui un trou. Quand le dopage est suffisant, le nombre de trous dépasse de loin le nombre d'électrons alors les trous sont des porteurs majoritaires et les électrons des porteurs minoritaires [4, 5].

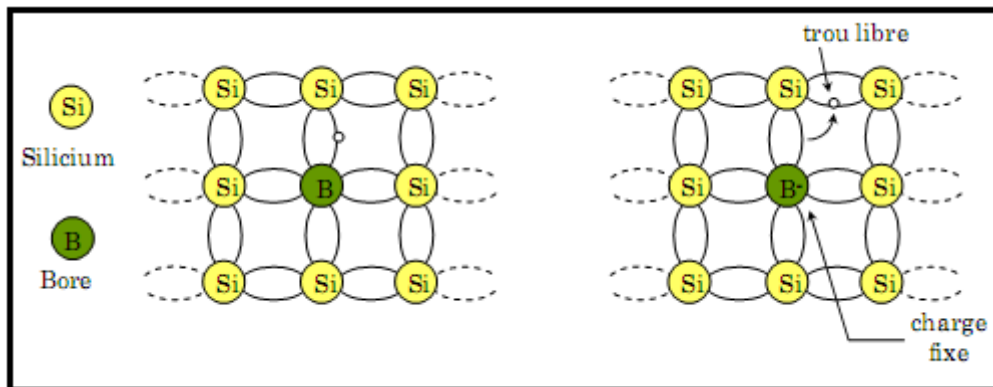


Figure I. 4 : Dopage de type p du silicium [5].

## II. Les oxydes transparents conducteurs

### II.1 Généralités sur les oxydes transparents conducteurs

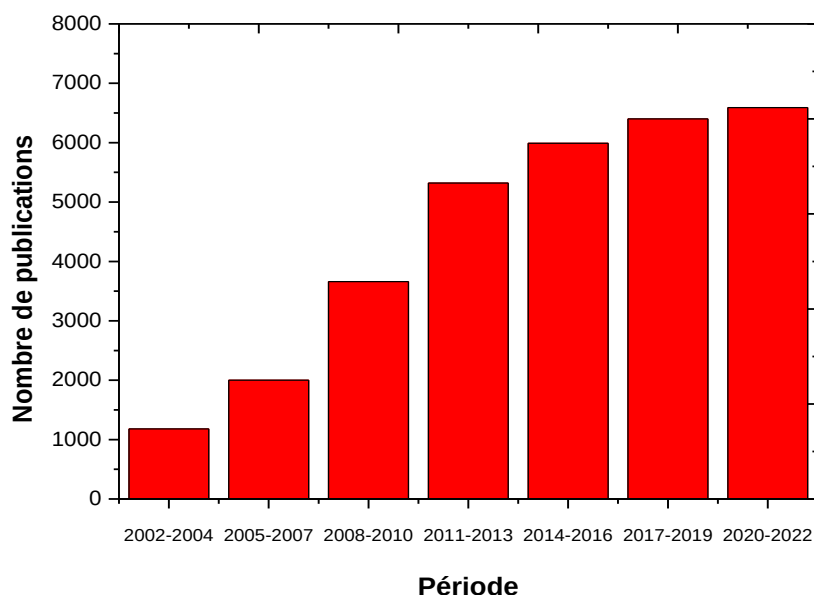
Historiquement, la première coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxydes de cadmium CdO [6] déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse. Ces dernières étaient à la fois conductrices et transparentes.

Cette première observation a donné naissance à un nouveau thème de recherche qui est toujours d'actualité. Les oxydes transparents conducteurs sont des matériaux spéciaux, définis par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible [7, 8]. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée et à la taille des grains, qui dépend elle-même dans une certaine mesure de l'épaisseur des films lors de la croissance de ces derniers.

Les TCO sont des semi-conducteurs dégénérés. Leur niveau de Fermi se situe proche de la bande de conduction, voire même à l'intérieur de celle-ci pour des TCO fortement dopés : cela signifie que leur bande de conduction est déjà remplie même à température ambiante, ce qui les rend conducteurs. Par ailleurs, ils possèdent un gap élevé de l'ordre de 3 à 4 eV [9, 10], ce qui les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap et deviennent donc transparents vis-à-vis du rayonnement visible.

Depuis des années, différentes études ont été effectuées sur l'utilisation des couches transparentes conductrices. De nombreux matériaux TCO sont cités, en particulier :  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$  (ITO),  $\text{SnO}_2 : \text{F}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{F}$ ...etc [11-14].

La figure (I.5) montre le nombre de publications sur les oxydes transparents conducteurs entre 2001 et 2022. On constate que le nombre de ces travaux augmente de façon exponentielle de 2001 à 2013. De 2014 à 2022 on constate une croissance stable de ces publications, non significative comme celle observée a été le cas durant la période 2001 à 2013. Le nombre de publications montre l'intérêt pour ce type de matériau.



**Figure I. 5 : nombre de publications sur les oxydes transparents conducteur entre 2001 et 2022.**

### II.2 Propriétés des oxydes transparents conducteurs

Plusieurs paramètres influent sur le choix des matériaux transparents conducteurs TCO, tels que la gravure des couches, la dureté et l'adhérence, ainsi que la tenue mécanique et morphologique de ces dernières.

Le coût de production et la toxicité sont également des paramètres importants. Gordon et Al s'est intéressé à ces différents paramètres pour diverses applications [15]. Le contrôle des processus de dépôt est d'une grande importance pour l'obtention des films de TCO de haute qualité. Les propriétés mécaniques et morphologiques des films minces de TCO sont fortement liées à la structure et aux propriétés physiques.

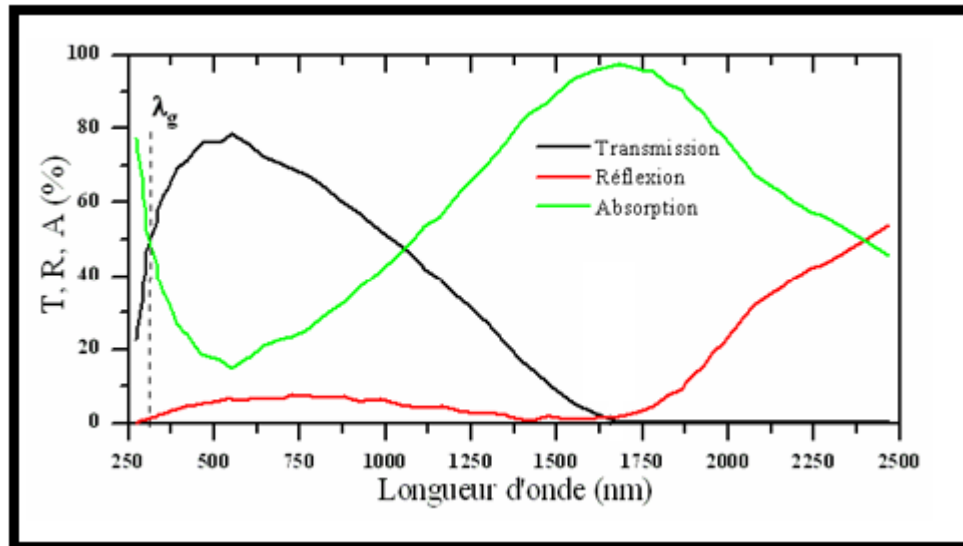
Les TCO doivent posséder une haute conductivité électrique et une faible absorption dans le visible. Le coefficient de mérite défini comme étant le rapport entre le coefficient de transmission  $T$  et la résistance surfacique  $R_s$  [16], permet de faire une comparaison entre différents TCO.

#### II.2.1 Les propriétés optiques

La fenêtre optique est la plage entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise. La fenêtre optique des TCO couvre tout le domaine de la longueur d'onde visible.

Le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers un matériau est appelée transmission optique. La figure (I.6) montre les spectres de transmission, d'absorption et de réflexion d'une couche de  $\text{SnO}_2$  [17].

Le spectre d'absorption a été déduit du spectre de transmission et de réflexion. Cependant, les phénomènes tels que la diffusion de la lumière si l'échantillon est rugueux (au-delà de 20 nm) ou s'il y a des défauts présents dans le matériau, ce réduiraient énormément la partie d'absorption du spectre dans le domaine du visible [18].



**Figure I. 6: Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO<sub>2</sub> de 1.14 µm d'épaisseur [18].**

A faible longueur d'onde dans le domaine de l'ultraviolet (UV) proche ( $\lambda < \lambda_g$ ), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale ou supérieure à celle du gap seront absorbés par les électrons de la bande de valence ce qui leur permettra d'aller dans la bande de conduction.

Pour les grandes longueurs d'onde dans le domaine de l'infrarouge proche ( $\lambda > \lambda_p$ ), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau [19].

## **II.2.2 Propriétés électriques**

### **II.2.2.1 La conductivité**

La conductivité  $\delta$  s'exprime en  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  par la relation (I.2), tel que  $n_v$  est la densité de porteurs de charges en  $\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu$  la mobilité de ces charges en  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$  et  $q$  la charge électrique élémentaire de l'électron. L'inverse de la conductivité est définie comme la résistivité  $\rho$  du matériau est s'exprime en  $\Omega \cdot \text{cm}$  (relation (I.3)) [20]. Les propriétés intrinsèques de certains TCO en font des semi-conducteurs de type n.

$$\delta = q \cdot n_v \cdot \mu \quad (I.2)$$

$$\rho = \frac{1}{\delta} \quad (I.3)$$

#### **II.2.2.2 La mobilité :**

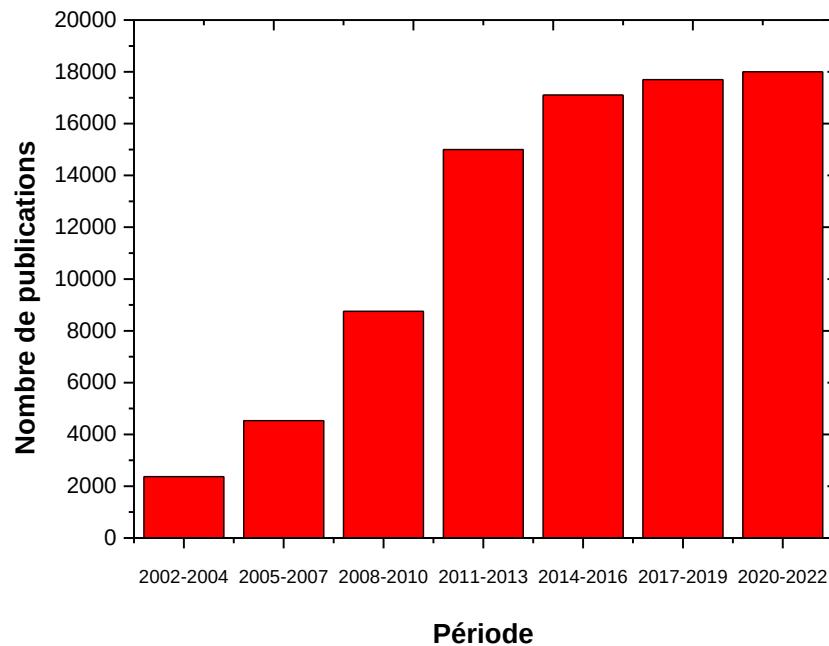
La mobilité des porteurs dépend essentiellement de la structure du matériau, des éléments présents et des d'impuretés. Selon ces derniers les porteurs (électrons ou trous) peuvent se déplacer plus ou moins facilement.

La mobilité  $\mu$  en  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  peut être exprimée par le modèle de Drude (relation (I.4)), tel que  $q$  la valeur absolue de la charge d'un électron ( $1,602 \times 10^{-19}$  C,  $\tau$  le temps de relaxation entre deux collisions en s, et  $m^*$  est la masse effective de la charge [21].

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} \quad (I.4)$$

### **III. L'oxyde de zinc**

Ces dernières années, l'oxyde de zinc a suscité un grand intérêt de recherche dans divers domaines de l'industrie car il est considéré comme un matériau très prometteur dans une large gamme d'applications [22]. En effet, comme on peut le constater dans la figure (I.7), le nombre de publications sur ce matériau a augmenté d'une manière exponentielle ces 20 dernières années et a atteint environ 18 000 publications entre 2020 et 2022.



**Figure I. 7: Nombre de publication sur l'oxyde de zinc ces 20 derniers années.**

L'oxyde de Zinc est un semi-conducteur de type n avec une bande interdite de l'ordre de 3.37 eV [23], ce qui lui permet d'être transparent dans le domaine visible. Dans ce qui suit, nous allons évoquer de façon succincte ces propriétés qui nous intéressent dans notre domaine de recherche, et qui font de l'oxyde de zinc un matériau prometteur.

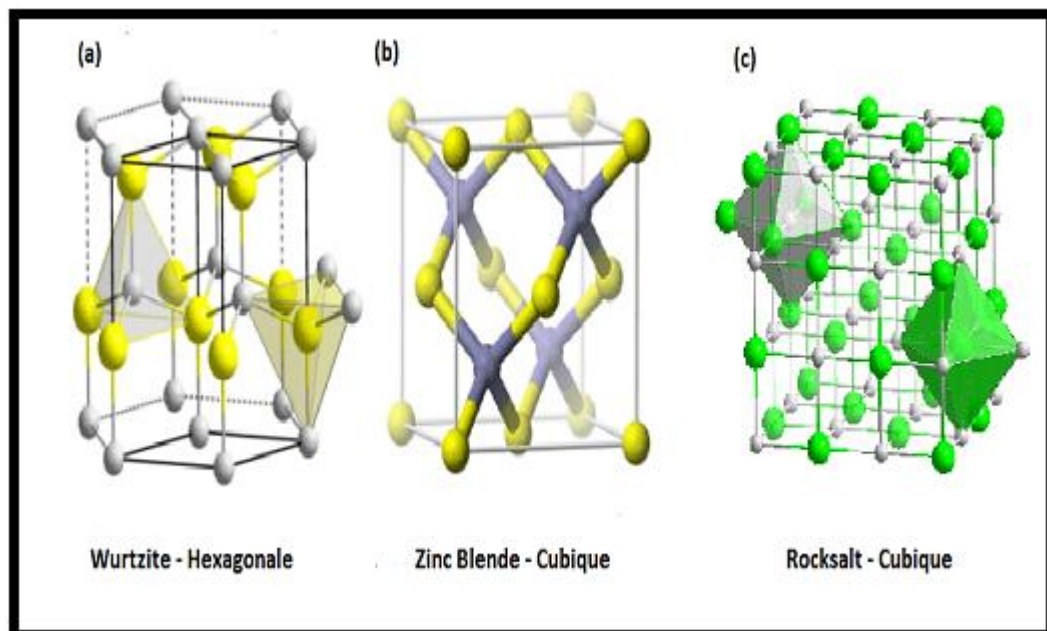
### **III.1 Structures cristallines**

Le ZnO est connu sous trois structures différentes : rocksalt, zinc blende, et würtzite comme le montre la figure (I.8) [24, 25]. A température ambiante, la structure la plus stable thermodynamiquement est la structure würtzite. Les deux autres structures sont stables dans certaines conditions.

La figure (I. 8. b) montre la structure zinc blende ou dite cubique. Cette structure peut être stable si la croissance se fait sur un substrat de symétrie cubique, par exemple le cuivre. Les paramètres de maille de cette structure sont égaux  $a = b = c$  [26].

La structure rocksalt est obtenue si on travaille à haute pression [26]. Le ZnO est également connu sous le nom de zincite. Sous forme minérale, il est très rare dans la nature [27].

Dans ce travail, nous nous intéressons au ZnO de structure Würtzite. Cette dernière est connue par une maille élémentaire de symétrie hexagonale, telle que chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène, ce qui nous donne un tétraèdre avec l'atome d'oxygène au centre et les quatre atomes de zinc aux sommets (voir la figure I. 8. a). Le ZnO dans cette structure est considéré comme étant un semi-conducteur covalent et ionique [28].



**Figure I. 8 : Les structures cristallines de ZnO: (a) wurtzite, (b) zinc blende et (c) Rocksalt [24, 25].**

La structure Würtzite est représentée par un empilement de type -Zn-O-Zn-O-, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal (figure I. 8. a). La maille élémentaire comprend deux côtés  $a = b$  séparés par un angle de  $120^\circ$ . L'axe  $c$  est perpendiculaire au plan formé par les axes  $a$  et  $b$  [25].

La diffraction des rayons X réalisée avec des mesures à haute résolution permet d'estimer les valeurs  $a$  et  $c$ , des valeurs typiques de 3.2496 Å à 3.2501 Å pour  $a$  et des valeurs variant de 5.2042 Å à 5.241 Å pour  $c$ . Le rapport entre  $c$  et  $a$  est donné expérimentalement  $c/a = 1.6$  [29].

La présence de défauts cristallins tels que les dislocations et les microdéformations entraîne une variation de  $c$ . Le rapport  $c/a$  peut fournir une estimation du degré d'écart par rapport au cas de la structure idéale [27].

En 1970, les travaux de Reeber et al montrent que les paramètres de maille de l'oxyde de zinc peuvent varier selon la température [30].

### III.2 Propriétés électriques

L'oxyde de zinc würtzite se caractérise par une large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante [26]. Les électrons peuvent passer de la bande de valence à la bande de conduction assurant ainsi une conductivité électrique de type  $n$  qui est due à la présence d'atomes de zinc interstitiels [31].

Les propriétés électriques des couches minces de ZnO telles que la résistivité électrique, la concentration de porteurs de charges et la mobilité sont déterminées généralement par des mesures d'effet Hall. Ces propriétés dépendent de la méthode de dépôt ainsi que des conditions de préparations (précurseur, type du substrat, température de dépôt, environnement).

Les travaux de A. Zaier [32], T.P. Rao [33] et J.H. Lee [34] montrent que le ZnO de type  $n$  élaboré par spray à différentes températures (de 450 à 500°C) ne change pas de type. Par contre si ce matériau est déposé par la méthode sputtering, il va changer vers le type  $p$  quand la température change de 150 °C à 700 °C [35, 36].



D'autres recherches ont donné le type n-ZnO à une température de 500°C en utilisant des méthodes de dépôt chimique en phase vapeur **CVD** et sol-gel [37]. Selon G. Epurescu et Al, le type p-ZnO est obtenu en utilisant la méthode de dépôt laser pulsé PLD a une température de 400°C [38]. Les études effectuées par T. Nadia ont donnée n-ZnO par la méthode électrochimique à une température ambiante [4].

### III.3 Propriétés optiques

Le tableau I. 2 résume les propriétés optiques des couches minces de ZnO obtenues par différentes techniques de dépôt. Ces propriétés dépendent de la méthode de dépôt, des conditions d'élaboration, de l'épaisseur de la couche et du type de substrat utilisé. Le ZnO présente une forte transparence lorsqu'il est proche de l'infrarouge et c'est due à son large gap. Par contre le sommet d'absorption se trouve à environ 380 nm lorsqu'il est proche de l'ultraviolet. Le ZnO en couche mince se caractérise par un indice de réfraction compris entre 1.9 et 2.20 selon les conditions de préparation [39].

| Méthodes                 | Température de dépôts (°C) | L'épaisseur (nm) | Transmission (%) | E <sub>g</sub> (ev) | Réf  |
|--------------------------|----------------------------|------------------|------------------|---------------------|------|
| <b>Spray</b>             | 500                        | -                | 80               | 3.27                | [34] |
|                          | 350                        | 335              | 85               | 3.31                | [40] |
|                          | 420                        | 210              | > 98             | 3.31                | [41] |
| <b>Sputtering</b>        | 150                        | 120              | > 80             | 3.25                | [42] |
|                          | 700                        | -                | 93               | 3.33                | [43] |
| <b>CVD</b>               | 320                        | 460              | 85               | 3.28                | [44] |
|                          | 500                        | -                | 93               | 3.44                | [45] |
| <b>Sol-gel</b>           | 400                        | -                | 87               | 3.24                | [46] |
|                          | 500                        | -                | 92               | 3.26                | [47] |
| <b>PLD</b>               | 400                        | -                | 99.8             | 3.17                | [38] |
| <b>Électrodéposition</b> | 70                         | -                | 78               | 3.22                | [4]  |
|                          | 70                         | -                | 80               | 3.19                | [25] |
|                          | 70                         | -                | 63               | 3.25                | [25] |

**Tableau I. 2 : Propriétés optiques de ZnO.**

### III.4 Propriétés physiques

Le tableau I. 3 représente les propriétés physiques de l'oxyde de zinc [5, 30, 48, 49].

| Propriété                                                                  |     | Valeur                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|---------------------------------------------------------|
| Paramètres de maille à 300°K                                               | a   | [3.2496 - 3.2501] Å                                     |
|                                                                            | c   | [5.2042 - 5.241] Å                                      |
|                                                                            | c/a | 1.602 (1.633 pour la structure hexagonale idéale)       |
| Masse volumique                                                            |     | 5.606 g.cm <sup>-3</sup>                                |
| Phase stable à 300 K                                                       |     | Wurtzite                                                |
| Point de fusion                                                            |     | 1975°C                                                  |
| Conductivité thermique                                                     |     | [1-1.2] Wm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>               |
| Coefficient d'expansion linéaire                                           |     | a =5,6×10 <sup>-6</sup> , c=3,0×10 <sup>-6</sup>        |
| Constante diélectrique statique                                            |     | 8,656                                                   |
| Indice de réfraction                                                       |     | [2,008 - 2.029]                                         |
| Energie de la bande interdite                                              |     | 3,37 eV (direct)                                        |
| Concentration des porteurs intrinsèques                                    |     | < 10 <sup>6</sup> cm <sup>-3</sup>                      |
| Energie de liaison de l'exciton                                            |     | 60 meV                                                  |
| Masse effective de l'électron                                              |     | 0,24                                                    |
| Mobilité Hall de l'électron à 300 K pour une conductivité de type n faible |     | 200 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>     |
| Masse effective du trou                                                    |     | 0,59                                                    |
| Mobilité Hall du trou à 300 K pour une conductivité de type p faible       |     | [5- 50] cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> |

Tableau I. 3 : Les propriétés physiques de l'oxyde de zinc [5, 30, 48, 49].

### III.5 Les applications des nanostructures de ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau non toxique et très abondant sur terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production, Pour cette raison et en raison des propriétés mentionnées précédemment, le ZnO a une large gamme d'applications qui nécessitent les matériaux à base de semi-conducteur. Il est utilisé aussi dans divers dispositifs électroniques et optoélectroniques en raison de ses propriétés optiques et électriques. Dans la suite, on va citer quelques exemples d'application de ZnO en couches minces.

#### III.5.1 Les cellules solaires

Les cellules solaires sont des dispositifs constitués d'un matériau semi-conducteur qui possède la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique.

Dans ce qui suit nous citons quelques recherches qui ont utilisé le ZnO comme semi-conducteur dans des cellules solaires :

- Les premiers qui ont élaboré une cellule solaire à base du ZnO sont Gerisher et al. [49].
- Pour augmenter le rendement des cellules photovoltaïques, des chercheurs ont utilisé des nanofils de ZnO comme semi-conducteurs de type n afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière [48].
- Lupon et al ont synthétisé des nanofils de ZnO pour réaliser des cellules solaires [50].
- Hosono et al ont utilisé le ZnO sous forme de nanofeuilles afin d'obtenir une efficacité de conversion de 3.9 % [51].

#### III.5.2 Les capteurs de gaz

La conductivité des semi-conducteurs à grand gap tels que  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ZnO dépend de la nature du gaz environnant. Ainsi la présence d'un gaz réducteur ( $\text{CO}$ , hydrocarbures,  $\text{H}_2$ ...) va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse [52, 53].

Dans la littérature, il existe de nombreux travaux qui ont utilisé des couches sensibles à base de ZnO avec différentes structures pour la détection de gaz. Nous citons certains d'entre eux à titre d'exemple :

- S. K. Lim et al ont étudié le gaz de monoxyde de carbone CO en utilisant les nanotiges de ZnO, avec l'ajout de différentes longueurs de la chaîne alkyle à la structure des nanotiges de ZnO [54].
- N. F. Hamedani et al ont étudié la détection de trois gaz différent CO, CH<sub>4</sub> et l'éthanol en utilisant le ZnO sous forme de nanoscristaux. Cette étude avait pour but d'étudier l'effet de la morphologie sur la détection des trois gaz [55].
- La détection de plusieurs gaz (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CO, H<sub>2</sub> et le NO<sub>2</sub>) a été faite par l'utilisation du composite SnO<sub>2</sub>-ZnO dans le but d'améliorer la réponse [56].

### III.5.3 Les diodes électroluminescentes

L'oxyde de zinc se caractérise par une énergie de gap de 3,37 eV dans l'UV, ce qui en fait l'un des meilleurs matériaux dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED). À cause de sa valeur de  $E_g$ , il peut être utiliser dans les diodes émettant dans le spectre UV. L'énergie de son premier exciton est de 60 meV. Par conséquent, un laser solide émettent dans l'UV et qui fonctionne à température ambiante peut être fabriqué [4].

La morphologie et la structure du ZnO jouent un rôle important pour son utilisation dans les diodes électroluminescentes. A titre d'exemple l'utilisation des nanofils de ZnO permet la réalisation de nanolasers [57, 58]. La possibilité d'ajuster son énergie de gap permet également d'obtenir des lasers émettant dans des champs lumineux spécifiques. A titre d'exemple, le dopage de ZnO par l'élément Mg permet de changer la valeur de bande interdite et ainsi la lumière émise change de couleur [59].

### III.5.4 Les super-condensateurs

Les condensateurs électrochimiques (CE) ont attiré l'attention des plusieurs chercheurs en raison de leur utilisation potentielle dans des applications telles que les dispositifs de stockage d'énergie.

Les matériaux les plus utilisés comme électrode pour les EC sont le carbone, les oxydes métalliques et les matériaux polymères. Le transfert d'ions entre l'électrolyte et l'électrode par une réaction redox faradique rapide conduit à une capacité améliorée dans les pseudos condensateurs à base d'oxyde métallique [60, 61].

L'utilisation de l'oxyde de ruthénium comme électrode pour la CE présente une meilleure propriété pseudo-capacitif [62]. Le coût élevé, la disponibilité limitée et l'effet polluant sur l'environnement rendent ce matériau peu utilisable pour une production à grande échelle. D'autres oxydes métalliques comme l'oxyde de nickel, l'oxyde de cobalt, l'oxyde de vanadium, l'oxyde de molybdène, l'oxyde d'étain et l'oxyde de zinc sont à l'étude comme substitut possible de l'oxyde de ruthénium [62, 63].

Le ZnO nanostructuré a été préparé et utilisé par divers auteurs pour les applications supercondensateurs. à titre d'exemple nous citons certains d'entre eux :

- Kalpana et Al ont étudié le comportement d'un système d'aérogel ZnO/carbone comme électrode. Ils ont atteint une capacité spécifique de 500 F/g dans une solution de KOH [64].
- Zhang et Al ont rapporté une capacité spécifique de 323.9 F/g pour les électrodes nano-composites nanotubes de carbone-ZnO [65].
- Les films composites graphène-ZnO présentent une capacité spécifique de 11,3 F/g [66].

- Jayalakshmi et Al ont atteint une capacité de 21,7 F/g pour le matériau composite ZnO/carbone [67].

### Conclusion

Nous avons donné un aperçu sur les isolants, les conducteurs et les semi-conducteurs ainsi que leurs propriétés. Ensuite on s'est intéressé au TCO spécialement le matériau ZnO, vu l'intérêt croissant qui lui a été porté par la recherche. nous avons également présenté quelques applications du ZnO.

### Références

- [1] Chavillon, B. (2011). Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant (Doctoral dissertation, Université de Nantes).
- [2] Li, S. S. (2012). Semiconductor physical electronics. Springer Science & Business Media.
- [3] May, G. S., & Sze, S. M. (2004). Fundamentals of semiconductor fabrication.
- [4] Laurent, K. (2008). Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (d-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO) synthétisés par voie électrochimique (Doctoral dissertation, Université Paris-Est).
- [5] Baka, O. (2018). Dopage électrochimique des oxydes métalliques: applications aux photovoltaïques (Doctoral dissertation).
- [6] Badeker, K. (1907). Electrical conductivity and thermo-electromotive force of some metallic compounds. Ann. Phys, 22(749), 22.
- [7] Medjnoun, K. (2009). Etude des propriétés de surface des TCO par microscopie à champ proche (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [8] Rey, G. (2012). Etude d'oxydes métalliques nanostructurés (ZnO, SnO<sub>2</sub>) pour applications photovoltaïques notamment oxydes transparents conducteurs et cellules solaires à colorant (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
- [9] Faÿ, S. (2003). L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires (Doctoral dissertation, EPFL).
- [10] Goudjil, M. (2008). Etude et réalisation des dépôts par CVD de ZnO transparent sur silicium. Application photovoltaïque (Doctoral dissertation, Tizi-Ouzou).

- [11] Daoudi, K. (2003). ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS MINCES D'OXYDE D'INDIUM DOPE A L'ETAIN OBTENUS PAR VOIE SOL-GEL Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [12] Minami, T. (2000). New n-type transparent conducting oxides. MRS bulletin, 25(8), 38-44.
- [13] Gordon, R. G. (2000). Criteria for choosing transparent conductors. MRS bulletin, 25(8), 52-57.
- [14] Minami, T. (2005). Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. Semiconductor science and technology, 20(4), S35.
- [15] Haacke, G. (1976). New figure of merit for transparent conductors. Journal of Applied physics, 47(9), 4086-4089.
- [16] Castel, X., Colombel, F., Himdi, M., Legeay, G., & Motta-Cruz, E. (2009, June). Multicouches d'oxydes transparents et conducteurs pour application antennes monopôles à faible impact visuel. In GDR ONDES/GT4" Antennes & Circuits"-Journée thématique" Composants et modules en technologies céramiques et organiques: modélisation et réalisation".
- [17] Elangovan, E., & Ramamurthi, K. (2005). A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films. Applied surface science, 249(1-4), 183-196.
- [18] Garnier, J. (2009). Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques (Doctoral dissertation, Arts et Métiers ParisTech).
- [19] Bergerot, L. (2015). Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes (ComUE)).



- [20] MASSOUM, N. Modélisation du transport des porteurs de charge dans les dispositifs actifs MESFET à base de GaInP par la méthode de Monte Carlo (Doctoral dissertation, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid).
- [21] Marotti, R. E., Guerra, D. N., Bello, C., Machado, G., & Dalchiele, E. A. (2004). Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential. *Solar energy materials and solar cells*, 82(1-2), 85-103.
- [22] Mazilu, M., Tigau, N., & Musat, V. (2012). Optical properties of undoped and Al-doped ZnO nanostructures grown from aqueous solution on glass substrate. *Optical Materials*, 34(11), 1833-1838.
- [23] Skinner, A. J., & LaFemina, J. P. (1992). Surface atomic and electronic structure of ZnO polymorphs. *Physical Review B*, 45(7), 3557.
- [24] Jaffe, J. E., & Hess, A. C. (1993). Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure. *Physical Review B*, 48(11), 7903.
- [25] Morkoç, H., & Özgür, Ü. (2008). Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. John Wiley & Sons.
- [26] Rahal, B., & Boudine, B. (2017). Elaboration et Caractérisation des Couches minces du Semiconducteur ZnO pures et dopées par le Cadmium (Doctoral dissertation, Université Frères Mentouri-Constantine 1).
- [27] Allen, M. W., Miller, P., Reeves, R. J., & Durbin, S. M. (2007). Influence of spontaneous polarization on the electrical and optical properties of bulk, single crystal ZnO. *Applied Physics Letters*, 90(6).
- [28] Lim, W. C., Singh, J. P., Kim, Y., Song, J., Chae, K. H., & Seong, T. Y. (2021). Effect of thermal annealing on the properties of ZnO thin films. *Vacuum*, 183, 109776.

- [29] Ozawa, K. I., Sawada, K., Shirotori, Y., Edamoto, K., & Nakatake, M. (2003). Angle-resolved photoelectron spectroscopy study of the anion-derived dangling-bond band on ZnO (101<sup>-</sup> 0). *Physical Review B*, 68(12), 125417.
- [30] Minami, T., Sato, H., Nanto, H., & Takata, S. (1986). Highly conductive and transparent silicon doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Japanese journal of applied physics*, 25(9A), L776.
- [31] Rao, T. P., Kumar, M. S., Safarulla, A., Ganesan, V., Barman, S. R., & Sanjeeviraja, C. (2010). Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis. *Physica B: Condensed Matter*, 405(9), 2226-2231.
- [32] Lee, J. H., Yeo, B. W., & Park, B. O. (2004). Effects of the annealing treatment on electrical and optical properties of ZnO transparent conduction films by ultrasonic spraying pyrolysis. *Thin Solid Films*, 457(2), 333-337.
- [33] Kawamura, H., Yamada, H., Takeuchi, M., Yoshino, Y., Makino, T., & Arai, S. (2004). Current-voltage characteristics of high-resistive ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Vacuum*, 74(3-4), 567-570.
- [34] So, S. J., & Park, C. B. (2005). Diffusion of phosphorus and arsenic using ampoule-tube method on undoped ZnO thin films and electrical and optical properties of P-type ZnO thin films. *Journal of crystal growth*, 285(4), 606-612.
- [35] Tan, S. T., Chen, B. J., Sun, X. W., Hu, X., Zhang, X. H., & Chua, S. J. (2005). Properties of polycrystalline ZnO thin films by metal organic chemical vapor deposition. *Journal of crystal growth*, 281(2-4), 571-576.
- [36] Tsay, C. Y., Fan, K. S., Chen, S. H., & Tsai, C. H. (2010). Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 495(1), 126-130.

- [37] Epurescu, G., Dinescu, G., Moldovan, A., Birjega, R., Dipietrantonio, F., Verona, E., ... & Dinescu, M. (2007). p-type ZnO thin films grown by RF plasma beam assisted Pulsed Laser Deposition. *Superlattices and Microstructures*, 42(1-6), 79-84.
- [38] Rao, T. P., Kumar, M. S., Angayarkanni, S. A., & Ashok, M. (2009). Effect of stress on optical band gap of ZnO thin films with substrate temperature by spray pyrolysis. *Journal of Alloys and compounds*, 485(1-2), 413-417.
- [39] Ashour, A., Kaid, M. A., El-Sayed, N. Z., & Ibrahim, A. A. (2006). Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Applied Surface Science*, 252(22), 7844-7848.
- [40] Luo, J. T., Zhu, X. Y., Chen, G., Zeng, F., & Pan, F. (2012). The electrical, optical and magnetic properties of Si-doped ZnO films. *Applied surface science*, 258(6), 2177-2181.
- [41] Kang, S. J., & Joung, Y. H. (2007). Influence of substrate temperature on the optical and piezoelectric properties of ZnO thin films deposited by rf magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 253(17), 7330-7335.
- [42] Kong, B. H., Mohanta, S. K., Kim, D. C., & Cho, H. K. (2007). Optical and structural properties of ZnO thin films grown on various substrates by metalorganic chemical vapor deposition. *Physica B: Condensed Matter*, 401, 399-403.
- [43] Myong, S. Y., & Lim, K. S. (2005). Improvement of electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by MOCVD using UV light irradiation and in situ H<sub>2</sub> post-treatment. *Solar energy materials and solar cells*, 86(1), 105-112.
- [44] Boukhenoufa, A. (2015). *Electrodéposition et caractérisation des Nanostructures de ZnO* (Doctoral dissertation, Université de setif).
- [45] Wang, Z. M. (Ed.). (2008). *One-dimensional nanostructures* (Vol. 3). Springer Science & Business Media.

- [46] Norton, D. P., Heo, Y. W., Ivill, M. P., Ip, K., Pearton, S. J., Chisholm, M. F., & Steiner, T. (2004). ZnO: growth, doping & processing. *Materials today*, 7(6), 34-40.
- [47] Bae, S. H., Lee, S. Y., Jin, B. J., & Im, S. (2001). Growth and characterization of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Applied surface science*, 169, 525-528.
- [48] Tena-Zaera, R., Ryan, M. A., Katty, A., Hodes, G., Bastide, S., & Lévy-Clément, C. (2006). Fabrication and characterization of ZnO nanowires/CdSe/CuSCN eta-solar cell. *Comptes Rendus Chimie*, 9(5-6), 717-729.
- [49] Gerischer, H., & Tributsch, H. (1968). Elektrochemische Untersuchungen zur spektralen Sensibilisierung von ZnO-Einkristallen. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 72(3), 437-445.
- [50] Lupan, O., Guerin, V. M., Tiginyanu, I. M., Ursaki, V. V., Chow, L., Heinrich, H., & Pauporté, T. (2010). Well-aligned arrays of vertically oriented ZnO nanowires electrodeposited on ITO-coated glass and their integration in dye sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 211(1), 65-73.
- [51] Hosono, E., Fujihara, S., Honma, I., & Zhou, H. (2005). The fabrication of an upright-standing zinc oxide nanosheet for use in dye-sensitized solar cells. *Advanced Materials*, 17(17), 2091-2094.
- [52] Jeong, M. C., Oh, B. Y., Nam, O. H., Kim, T., & Myoung, J. M. (2005). Three-dimensional ZnO hybrid nanostructures for oxygen sensing application. *Nanotechnology*, 17(2), 526.
- [53] Rodriguez, J. A., Jirsak, T., Dvorak, J., Sambasivan, S., & Fischer, D. (2000). Reaction of NO<sub>2</sub> with Zn and ZnO: photoemission, XANES, and density functional studies on the formation of NO<sub>3</sub>. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(2), 319-328.

- [54] Lim, S. K., Hwang, S. H., Kim, S., & Park, H. (2011). Preparation of ZnO nanorods by microemulsion synthesis and their application as a CO gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160(1), 94-98.
- [55] Hamedani, N. F., Mahjoub, A. R., Khodadadi, A. A., & Mortazavi, Y. (2011). Microwave assisted fast synthesis of various ZnO morphologies for selective detection of CO, CH<sub>4</sub> and ethanol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 156(2), 737-742.
- [56] Kim, K. W., Cho, P. S., Kim, S. J., Lee, J. H., Kang, C. Y., Kim, J. S., & Yoon, S. J. (2007). The selective detection of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH using SnO<sub>2</sub>-ZnO thin film gas sensors prepared by combinatorial solution deposition. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 123(1), 318-324.
- [57] Willander, M., Nur, O., Zhao, Q. X., Yang, L. L., Lorenz, M., Cao, B. Q., ... & Dang, D. L. S. (2009). Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers. *Nanotechnology*, 20(33), 332001.
- [58] Schmidt-Mende, L., & MacManus-Driscoll, J. L. (2007). ZnO-nanostructures, defects, and devices. *Materials today*, 10(5), 40-48.
- [59] Ohtomo, A., Kawasaki, M., Koida, T., Masubuchi, K., Koinuma, H., Sakurai, Y., ... & Segawa, Y. (1998). Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O as a II-VI widegap semiconductor alloy. *Applied physics letters*, 72(19), 2466-2468.
- [60] Lewandowski, A., & Galinski, M. (2007). Practical and theoretical limits for electrochemical double-layer capacitors. *Journal of Power Sources*, 173(2), 822-828.
- [61] Bohlen, O., Kowal, J., & Sauer, D. U. (2007). Ageing behaviour of electrochemical double layer capacitors: Part I. Experimental study and ageing model. *Journal of power sources*, 172(1), 468-475.
- [62] Simon, P., & Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature materials*, 7(11), 845-854.

- [63] Kim, I. H., & Kim, K. B. (2006). Electrochemical characterization of hydrous ruthenium oxide thin-film electrodes for electrochemical capacitor applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(2), A383.
- [64] Kalpana, D., Omkumar, K. S., Kumar, S. S., & Renganathan, N. G. (2006). A novel high power symmetric ZnO/carbon aerogel composite electrode for electrochemical supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 52(3), 1309-1315.
- [65] Zhang, Y., Sun, X., Pan, L., Li, H., Sun, Z., Sun, C., & Tay, B. K. (2009). Carbon nanotube–ZnO nanocomposite electrodes for supercapacitors. *Solid State Ionics*, 180(32-35), 1525-1528.
- [66] Zhang, Y., Li, H., Pan, L., Lu, T., & Sun, Z. (2009). Capacitive behavior of graphene–ZnO composite film for supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 634(1), 68-71.
- [67] Jayalakshmi, M., Palaniappa, M., & Balasubramanian, K. (2008). Single step solution combustion synthesis of ZnO/carbon composite and its electrochemical characterization for supercapacitor application. *International journal of electrochemical science*, 3(1), 96-103.

---

# **CHAPITRE II**

## **METHODES D'ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION**

---

### Introduction

La première partie de ce chapitre décrit la méthode utilisée dans l'élaboration de nos échantillons, les différents substrats et solutions utilisés, ainsi que les différentes mesures chimiques effectuées lors de l'élaboration de nos échantillons.

La deuxième partie est consacrée à la présentation des différentes techniques de caractérisation afin d'étudier l'énergie de gap, la morphologie ainsi que la structure.

Comme caractérisation on a utilisé la spectrophotométrie UV-Visible, la diffractométrie des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'angle de contact.

### I. Conditions expérimentales

#### I.1 Matériel d'élaboration

Afin de déposer l'oxyde de zinc, nous avons utilisé le matériel présenté dans la figure II.1. On a un flacon en verre contenant la solution électrolytique, ce dernier est placé sur une plaque chauffante pour chauffer la solution. Dans ce verre on immerge un thermomètre pour contrôler la température de la solution et trois électrodes connectées à un potentiostat-galvanostat (Autolab 128N) et contrôlées par un ordinateur avec le logiciel de contrôle NOVA 1.8.





**Figure II. 1 : Matériel d'élaboration à trois électrodes.**

### **I.2 Les différents types d'électrode**

Dans ce qui suit, nous présentons les principales caractéristiques de chaque type d'électrode utilisée dans ce travail.

#### **I.2.1 La contre électrode**

La contre électrode permet le passage du courant électrique provenant de la solution à travers l'électrode positive et permet sa mesure. La contre électrode doit être stable dans l'électrolyte et doit être un bon conducteur. À cet effet, nous avons choisi de travailler avec une plaque de platine (Pt) pure à 99.99% d'une largeur de 1 cm et 2 cm de hauteur. Ce choix nous a été dicté par son excellente conductivité et sa grande stabilité dans l'électrolyte. Notons que la surface de la contre électrode est égale ou supérieure à la surface du substrat utilisé afin de maintenir une meilleure homogénéité du champ électrique sur la totalité de la surface de ce dernier pendant la réaction chimique [1].

### I.2.2 Electrode de référence

L'électrode de référence (ER) est une électrode impolarisable. La référence des électrochimistes est l'électrode à hydrogène dite normale notée (ENH). Son potentiel a été choisi comme origine des potentiels thermodynamiques pour toutes les valeurs de températures [2]. Dans notre cas nous avons utilisé une électrode au calomel saturé (ECS) dont le potentiel par rapport à l'ENH à 25 °C est + 0.244 V [1, 2].

### I.2.3 Electrode de travail

Dans notre travail nous avons utilisé trois différents substrats comme électrode de travail. Avant d'utiliser ces substrats, nous les nettoyons au préalable avec un protocole spécifique, car ce type d'électrode est le siège de réactions électrochimiques.

❖ **Plaquette de silicium** : de type n (CZ) d'orientation (100)  $\pm 0,5^\circ$  avec une résistivité entre [0,007-0,013]  $\Omega\cdot\text{cm}$  et une épaisseur entre [275-325  $\mu\text{m}$ ]. La plaque de silicium a été découpée à l'aide d'une pointe diamantée en petits morceaux de 1.5x1.5  $\text{cm}^2$  qui sont ensuite rincés dans trois bains ultrasoniques. Le premier contient le trichloroéthylène  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  chauffé à 60°C pendant 20 minutes, après sont immergés successivement dans l'acétone et l'éthanol chauffé à 55°C pendant 10 minutes et enfin, on les rince avec de l'eau désionisée (EDI) et le séchage se fait avec le gaz d'azote.

Avant l'utilisation de nos substrats de n-Si, on doit les rincer dans une solution de fluorhydrique HF diluée à 10% pendant une minute afin d'éliminer la couche d'oxyde natif.

❖ **Plaquette de cuivre** : la plaque de Cu utilisée est pure à 99.99% et d'épaisseur de 5 mm avec une faible résistivité. Elle a été découpée en petits morceaux de 1.5x1.5  $\text{cm}^2$ . Pour éliminer l'oxyde de cuivre sur la surface, les substrats sont frottés avec un coton tige contenant de l'acide nitrique dilué.

Les substrats de cuivre sont immergés dans la solution utilisée précédemment (acide nitrique dilué) pendant 10 minutes, puis rincés avec l'EDI et séchés avec le gaz d'azote.

❖ **Oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO)** : ce substrat est un verre transparent couvert par une couche de semi-conducteur de type n d'oxyde d'étain ITO d'épaisseur de 1,1  $\mu\text{m}$  et de résistivité de  $6 \Omega/\text{cm}$ . Il possède un large gap compris dans l'intervalle [3,5- 4,3] eV et présente une forte transmission (>85%) dans le spectre visible et infra rouge. Les dimensions des substrats d'ITO sont égales à  $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ .

On commence par effectuer la procédure de nettoyage du substrat dans un bain de savon TDF4 dilué à 2 % dans de l'eau distillée. Par la suite, on le met dans un bain ultrasonique contenant de l'isopropanol à température ambiante pendant 30 min, puis on le rince avec l'EDI et on le sèche avec le gaz d'azote.

Le tableau (II.1) regroupe les caractéristiques des produits utilisés pour le nettoyage des échantillons.

| Produit               | Trichloro-éthylène       | Ethanol                         | Fluoro-hydrique | Acétone                        | Acide nitrique |
|-----------------------|--------------------------|---------------------------------|-----------------|--------------------------------|----------------|
| Formule chimique      | $\text{C}_2\text{HCl}_3$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | HF              | $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ | $\text{HNO}_3$ |
| Fabricant             | Prolab                   | Chemo-pharma                    | Chemo-pharma    | Chemo-pharma                   | Prolab         |
| Masse molaire (g/mol) | 131,39                   | 46.07                           | 20.0063         | 50.08                          | 63.01          |
| La pureté (%)         | 99                       | 95                              | 10              | 99.78                          | 60             |

Tableau II. 1 : Caractéristiques des produits de nettoyage.

Après avoir nettoyé nos échantillons, nous passons à l'étape suivante en les plaçant sur des tiges de cuivre, (voir la figure (II.2)), et Pour assurer le contact entre la tige et la face arrière des échantillons, nous avons mis un mélange d'indium-gallium (InGa) entre les deux. Au final, on recouvre la face arrière et les parties latérales de la face avant avec une colle résistante aux solutions électrolytiques, afin que cette dernière soit en contact uniquement avec la zone de dépôt.

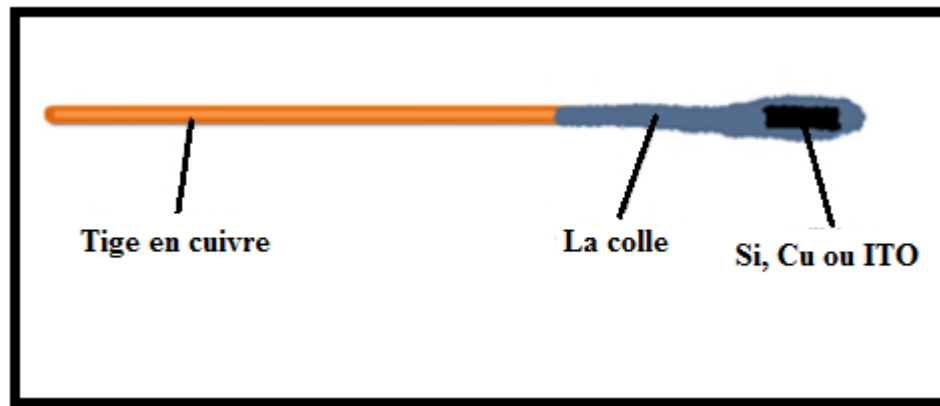


Figure II. 2 : Electrode de travail en Si, Cu ou ITO montée sur une tige de cuivre.

### I.3 L'électrolyte

Afin de précipiter l'oxyde de zinc, on plonge les électrodes dans une solution d'électrolyte préparée en mélangeant deux solutions :

❖ **Solution 1** : riche en ions  $\text{Zn}^{2+}$  préparé par la dissolution de  $6 \cdot 10^{-3}$  M nitrate de zinc hexa-hydraté  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans l'eau dis-ionisé.

❖ **Solution 2** : électrolyte support, préparée par dissolution de  $1 \cdot 10^{-1}$  M de  $\text{KNO}_3$  dans l'EDI.

Les deux solutions sont mélangées à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 1h et après utilisé comme électrolyte. Le tableau (II.2) montre les caractéristiques des produits utilisés dans la préparation des solutions.

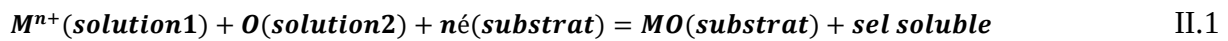
| Produit               | Nitrate de zinc hexa-hydraté                         | Nitrate de potassium |
|-----------------------|------------------------------------------------------|----------------------|
| Formule chimique      | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{KNO}_3$       |
| Fabriquant            | SIGMA-ALDRICH                                        | LABOSI               |
| Masse molaire (g/mol) | 297.5105                                             | 101.11               |
| La pureté (%)         | 98                                                   | 99                   |

Tableau II. 2 : Caractéristiques des produits de dépôts.

**I.4 Principe de l'électrodéposition**

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 [3].

L'électrodéposition dépend de deux phénomènes, la réaction redox résultant d'une source de courant électrique qui produit un métal, et la réaction d'oxydation du métal résultant d'une réaction redox. A cet effet la cellule électrochimique contient le précurseur du métal et précurseur de l'oxygène. La réaction totale simplifiée de la formation d'oxyde métallique peut être donnée par l'équation II.1 [4] :



L'électrode de travail (ET) contient nos substrats (Si, Cu ou ITO). Pour déclencher la réaction de réduction des ions  $Mn^{+}$  sur notre ET, on doit le polariser elle et la contre électrode CE par un potentiel  $E_1$  inférieur au potentiel d'équilibre  $E_q$  du couple ox/red présent dans la solution 1 [5].

Le potentiel d'équilibre  $E_q$  est donné par la loi de Nernst (relation II.2), tel que  $E_0$  est le potentiel standard du couple ox/red en (V),  $R$  la constante des gaz parfaits en ( $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),  $T$  la température à laquelle s'effectue la réaction en (K), et  $n$  le nombre d'électrons mis en jeu,  $F$  la constante de Faraday, et  $a_{Ox}$  et  $a_{Red}$  sont les concentrations actives de l'oxydant et du réducteur respectivement dans la solution [6, 7].

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) \quad \text{II.2}$$

L'équation II.1 se fait en deux étapes :

➤ **1<sup>ère</sup> étape :** Dans la littérature il existe plusieurs précurseurs d'oxygène tel que  $O_2$  [8, 9],  $NO_3^-$  [10, 11] et  $H_2O_2$  [12, 13]. Ces précurseurs conduisent à la production de  $OH^-$  selon les réactions suivantes :



➤ **2<sup>ème</sup> étape :** En présence des ions métalliques  $M^{n+}$  dissous dans la solution et par l'augmentation locale du pH à la surface de l'électrode de travail, ces derniers vont se déposer sur la surface de l'électrode comme hydroxyde de métal  $M(OH)_n$  (voir relation II.6).



Cet hydroxyde se déshydrate pour former le film de l'oxyde de métal sur l'électrode de travail (voir réaction II.7) [2].



Dans notre cas on a utilisé deux solutions, la première riche en ions  $Zn^{2+}$  et la deuxième contient les ions  $NO_3^-$ , comme cela a été mentionné par Peulon et al [14].

Les substrats utilisés sur l'ET sont Si, ITO, et Cu. Afin de déshydrater l'hydroxyde de Zinc  $Zn(OH)_2$  et former l'oxyde de zinc  $ZnO$ , il faut que la température du mélange formé par les deux solutions soit suffisamment élevée (dans notre cas  $68^\circ C$ ) [1].

Nous pouvons résumer les réactions qui produisent le film d'oxyde de zinc comme suit [15, 16] :



### I.5 Mesures électrochimiques

Nous allons présenter les deux méthodes électrochimiques afin d'étudier les mécanismes réactionnels mis en jeu lors du processus d'électrodéposition ainsi que dans la formation de ZnO.

Les méthodes utilisées sont la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie. Ces dernières dépendent de trois grandeurs importantes, le temps, le courant et la tension.

#### I.5.1 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique (CV) est basée sur la mesure du courant en fonction de la tension imposée dans un domaine donné entre l'ET et l'ER avec une vitesse de balayage définie, Ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode/électrolyte. La CV offre également la possibilité d'identifier les différentes espèces adsorbées et les produits intermédiaires. La figure (II. 3) représente la variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel est appelé voltamogramme, tel que :

$E_i$  : Potentiel initial de démarrage

$E_f$  : Potentiel final de balayage

Ces deux potentiels sont définis comme plage de balayage.

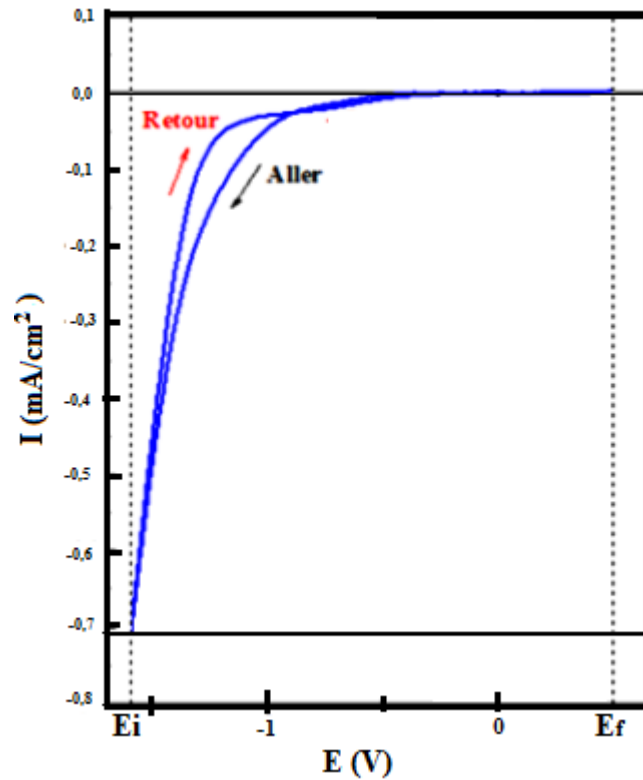


Figure II. 3 : Allure typique d'un voltampérogramme cyclique de ZnO [2].

Cette figure donne l'intensité de courant en balayant la tension aller-retour. Lorsque le courant est négatif on parle de courant cathodique, (l'ET devient cathode).

Lorsque le courant est positif (l'ET est anode), sachant que la mesure de l'intensité de courant se fait entre l'ET et la CE.

### I.5.2 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est basée sur la mesure du courant entre l'ET et la CE en fonction du temps, en appliquant une différence de tension entre l'ET et la CE. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus des dépôts métalliques, Elle permet de mettre clairement en évidence les phénomènes de nucléation, puis de croissance cristalline [17, 18]. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell comme suit [19]:

$$I(t) = nFC\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad \text{II.10}$$



### Avec :

- $I$  : densité du courant ( $A/cm^2$ ),
- $n$  : nombre d'électrons échangé.
- $F$  : constante de Faraday.
- $D$  : coefficient de diffusion ( $cm^2/s$ ),
- $C$  : concentration ( $mol/cm^3$ )
- $t$  : temps (s).

La figure (II.4) donne l'allure de  $I=f(t)$  pour la germination [20]. Dans les travaux de Y. Castrillejo [21, 22], cette courbe a été divisée en trois zones distinctes comme suit :

- ❖ **Zone I** : Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes de nucléation.
- ❖ **Zone II** : Correspond à la croissance des germes ainsi formés.
- ❖ **Zone III** : Correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction.

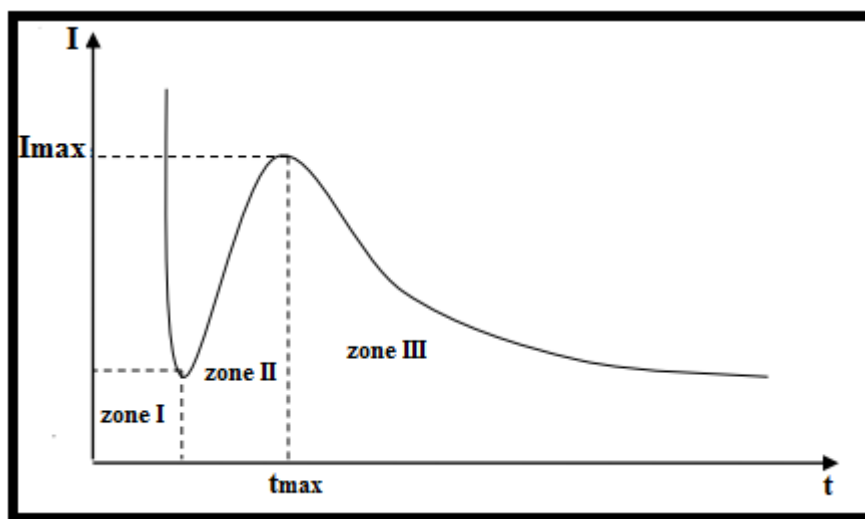


Figure II. 4 : Schéma théorique de la courbe chronoampérométrique [20].

**I.5.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique**

L'étude des propriétés de transfert de charge et de la diffusion ionique dans un matériau peut être réalisée par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) sous un potentiel de circuit ouvert (OCP), dans un électrolyte en appliquant différentes fréquences [23, 24].

L'EIS est basée sur l'application d'une tension alternative (ou d'un courant), au système étudié et la réponse obtenue est un courant alternatif (ou une tension) en fonction de la fréquence [25].

Elle est généralement réalisée à l'aide d'un potentiostat et d'un système de deux ou trois électrodes [26].

Lorsque la perturbation imposée est une tension sinusoïdale de la forme  $V(w,t)=V_0\sin(wt)$  la réponse est un courant sinusoïdale de forme  $I(w,t)=I_0\sin(wt-\theta)$ .

$I_0$  et  $V_0$  sont respectivement l'amplitude du signal courant, et tension,  $\theta$  est la différence de phase,  $w = 2\pi f$  est l'impulsion et  $f$  est la fréquence [25].

L'impédance  $Z(w,t)$  en ( $\Omega$ ) liée au système peut être calculée par la loi d'Ohm donné par la relation (II.10) où  $Z'(w)$  et  $Z''(w)$  en ( $\Omega$ ) sont respectivement la partie réelle et imaginaire de l'impédance donnée par les relations II.11 et II.12 [25]:

$$|Z(w, t)| = \frac{V(w,t)}{I(w,t)} = |Z(w)|(\cos \theta + j \sin \theta) = Z'(w) + Z''(w)j \quad \text{II.10}$$

$$Z'(w) = |Z(w)| \cos \theta \quad \text{II.11}$$

$$Z''(w) = |Z(w)| \sin \theta \quad \text{II.12}$$

Afin d'exploiter les données fournies par la spectroscopie d'impédance électrochimique SIE, nous traçons la courbe  $Z''$  en fonction de  $Z'$ . Ce tracé nous donne le diagramme de Nyquist. Différentes formes peuvent être obtenues contenant un demi-cercle suivi d'une droite avec une

penne, ou plusieurs demi-cercle, tout dépend des phénomènes de charges et de diffusion mis en jeu [27].

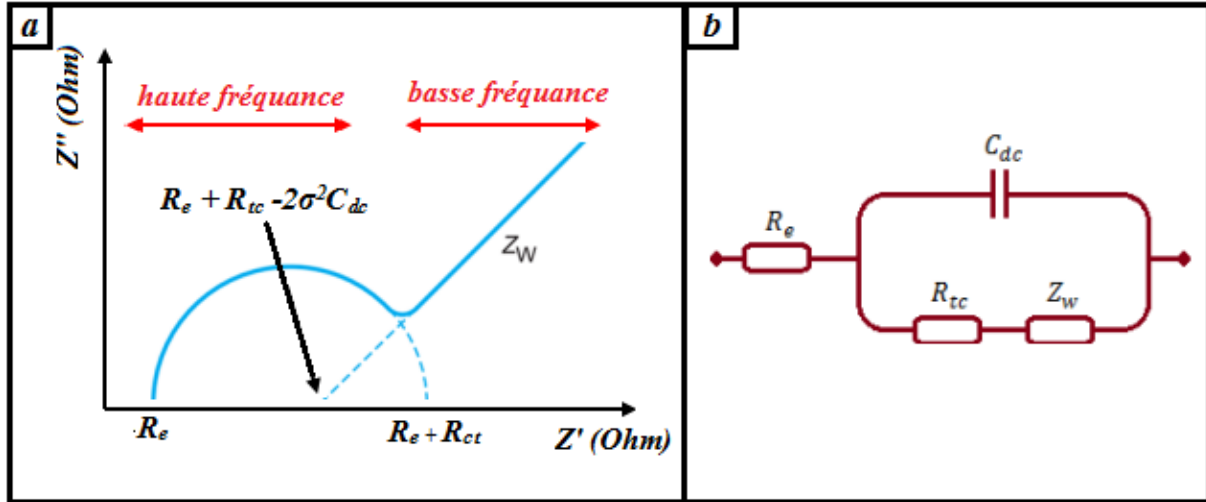


Figure II. 5 : (a) Diagramme de Nyquist  $Z''=f(Z')$  ( $Z$  imaginaire en fonction de  $Z$  réelle), (b) Circuit équivalent de Randles [29].

La figure (II 5 (a)) représente le diagramme de Nyquist. A partir de ce dernier on peut déterminer plusieurs paramètres, tel que la résistance électrolytique  $R_e$ , la résistance de transfert de charge  $R_{ct}$ , la capacité de double couche  $C_{dc}$ . L'intersection de la pente avec l'axe des abscisses nous donne  $[R_e + R_{tc} - 2\sigma^2 C_{dc}]$ , où  $\sigma$  est le Coefficient de Warburg) [28].

Le circuit électrique équivalent le plus souvent utilisé pour ce système électrochimique est le circuit de Randles, les figure (II. 5. (b)), tel que  $Z_w$  est l'impédance de Warburg [29].

## II. Matériels et techniques de caractérisations

### II.1 Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation qui nous a permis d'obtenir des informations sur la structure cristalline et les éléments présents dans le réseau cristallin du matériau étudié. L'un des avantages de cette technique est la possibilité d'analyser

des échantillons à l'état massif, ou en couches minces et même sous forme de nanofils. Par ailleurs cette technique n'est pas destructive.

La découverte des rayons X a été faite en 1895 par Wilhelm Conrad Röntgen [28]. D'après les travaux de Khan, H et al, cette technique de caractérisation a été mentionnée par près de 100 000 articles dans les années 2016 et 2017 dans plusieurs domaines [30].

Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un matériau cristallin, des motifs de diffraction se forment et reflètent ses caractéristiques physico-chimiques structurales. Selon Hull (1919) [31], chaque substance cristalline donne un motif, la même substance donne toujours le même motif et dans un mélange de substances chacune produit son motif indépendamment des autres. Il identifie la structure cristalline, la phase, l'orientation cristalline préférée, les paramètres de maille (a, b, c) et l'espacement atomique [32].

Les résultats obtenus par la DRX sont comme des empreintes digitales qui identifient les échantillons cristallins en faisant correspondre avec des modèles dans la bibliothèque du Comité mixte sur les normes de diffraction des poudres (Joint Committee on Powder Diffraction Standards JCPDS) [33].

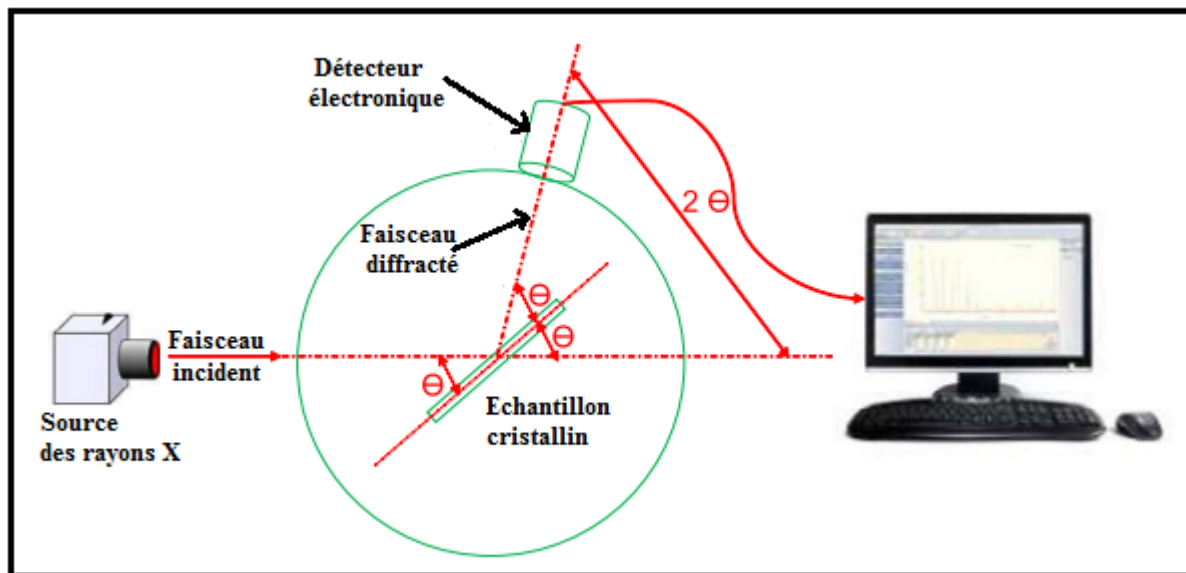
L'interprétation de ces résultats nous a permis de calculer plusieurs autres paramètres tel que, la largeur à mi-hauteur FWHM, la taille cristalline (D), l'espace inter-planaire ( $d_{hkl}$ ), le volume de la cellule (V), la densité de dislocation ( $\Phi$ ) et la Micro-déformation ( $\xi$ ).

Ces paramètres sont très importants dans l'étude morphologique et mécanique de la couche du matériau déposé [32].

Les diffractomètres à rayons X se composent de trois éléments de base : un tube à rayons X, un porte-échantillon et un détecteur de rayons X. Les rayons X sont générés par un tube à rayons cathodiques, en chauffant un filament pour produire des électrons, en accélérant ces derniers vers une cible en appliquant une tension et en bombardant le matériau cible avec ces

électrons. Lorsque les électrons ont une énergie suffisante pour déloger les électrons de la coque interne du matériau cible, des spectres de rayons X caractéristiques sont produits [30, 34].

Ces spectres sont constitués de plusieurs composantes, à titre d'exemple le  $K\alpha$ , caractérisé par une longueur d'onde, ces derniers sont spécifiques et caractéristiques du matériau cible (Le cuivre est le matériau cible le plus courant pour la diffraction monocristalline, avec un rayonnement  $CuK\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ) [30]. Les rayons X générés se concentrent et sont dirigés vers l'échantillon (Figure II.6).



**Figure II. 6 : Schéma de principe de fonctionnement d'un diffractomètre des rayons X [31].**

L'interaction des rayons incidents avec l'échantillon produit une interférence constructive (et un rayon diffracté). Lorsque les conditions satisfont à la loi de Bragg (eq II.13), tel que  $n$  correspond à l'ordre de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayon X,  $d$  est l'espacement inter-planaire et  $\theta$  l'angle de diffraction en radian [35]. Cette loi relie la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique à l'angle de diffraction et à l'espacement inter-planaire dans un échantillon cristallin.

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

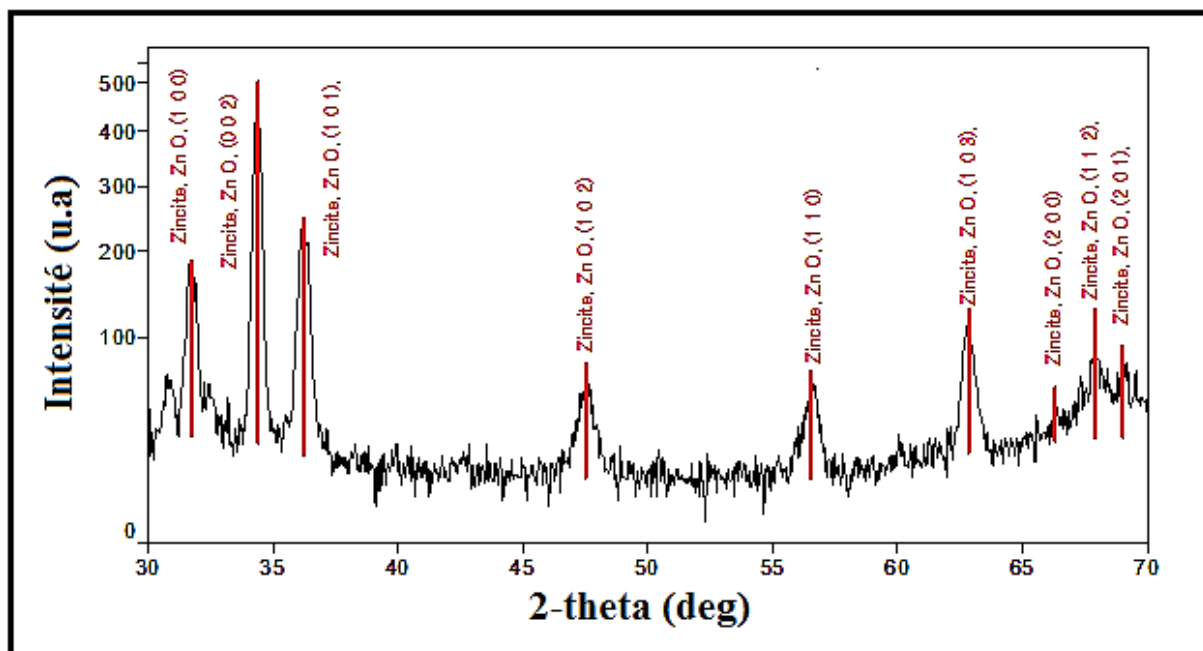
**II.13**

En balayant l'échantillon sur une plage d'angles de deux theta  $2\theta$ , toutes les directions de diffraction possibles du réseau doivent être atteintes en raison de l'orientation aléatoire du matériau caractérisé. La conversion des pics de diffraction en espacements  $d$  permet l'identification du composé car chaque composé a un ensemble d'espacements  $d_{hkl}$  uniques.

En règle générale, cela est réalisé en comparant les espacements  $d$  avec des modèles de référence standard [30, 34].

Un détecteur enregistre et traite ce signal des rayons X diffractés en fonctions de  $2\theta$  et convertit ce dernier en un taux de comptage [30, 34], qui est ensuite transmis à un ordinateur muni d'un logiciel de traitement et une base de données.

Le résultat final est donné par ce qu'on appelle un diagramme de diffraction des rayons X (l'intensité en fonction de  $2\theta$  voir la figure II 7).



Dans notre cas afin d'étudier les propriétés structurales de l'oxyde de zinc déposé, nous avons utilisé un diffractomètre à rayons X (Ultima IV, Itm2036E302) (figure II. 8), avec un rayonnement  $\text{CuK} = 1,54059 \text{ \AA}$ , le générateur de tension et le courant du tube étaient (40kV, 40mA), voir figure (II.8). La vitesse de balayage était de 5 000 deg/min avec un pas de 0,05°, les échantillons étaient scannés de 30 à 70°.

Le diffractomètre à rayons X est muni d'un ordinateur avec un logiciel de traitement qui est PDXL2 et une base de données qui est [PDF-2, version 2014].

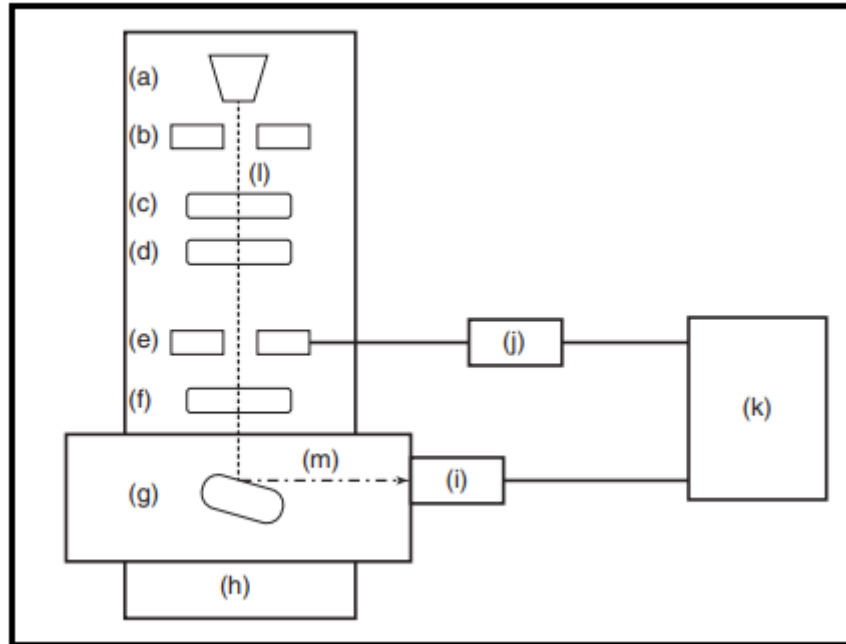


Figure II. 8 : Photos du Diffractomètre X Ultima IV, Itm2036E302.

## II.2 Microscopie électronique à balayage [37]

La microscopie électronique à balayage (MEB) est l'un des outils les plus largement utilisés pour l'analyse de la morphologie microstructurale et les caractérisations de la composition chimique. Nous allons citer brièvement le principe de fonctionnement du MEB et les composants de ce dernier.

Un diagramme schématisé d'un MEB typique est présenté à la figure II.9 [36].



**Figure II. 9 : Schéma d'un microscope électronique à balayage[36].**

Le canon à électrons (Figure II. 9. a) produit un faisceau d'électrons par le processus d'émission thermo-ionique, provoqué par le chauffage d'un filament (par exemple en tungstène). Une tension de polarisation comprise entre 2 kV et 50 kV est appliquée entre le filament et le disque anodique mis à la terre (b) afin d'accélérer les électrons loin du filament chargé.



C'est la base de la conception d'un système de canon à électrons, qui consiste généralement en un filament dans un assemblage métallique fermé. La pointe du filament émettra des électrons à haute énergie qui sont accélérés à travers un champ d'électrons, acquérant ainsi de l'énergie cinétique. Cela forme un faisceau d'électrons concentré qui peut être dirigé vers l'échantillon. Pour éviter la collision des électrons avec les molécules de gaz (air), et donc la diffusion du faisceau, un système de vide (h) est nécessaire.

Par conséquent, le canon à électrons est logé à l'intérieur d'une colonne scellée qui est fixée au-dessus de la chambre d'échantillon. Les condenseurs (c, d) réduisent le diamètre du faisceau, par ex. de 50 à 0,005  $\mu\text{m}$  et le faisceau est focalisé à l'aide d'une série d'électroaimants.

Lorsque le faisceau d'électrons, généré par le canon à électrons, frappe l'échantillon (g), plusieurs événements différents peuvent avoir lieu (m), à partir desquels des électrons secondaires (ES), des électrons rétrodiffusés (ER) sont utilisés et détectés par des détecteurs appropriés (i). Les ES sont importants pour obtenir des informations relatives à la topographie tridimensionnelle de la surface. Les ER Il en résulte très peu d'informations de surface (topographiques) concernant l'échantillon. Cependant, les ER peuvent fournir de bonnes informations sur la composition.

Les résultats obtenus sont affichés sur l'écran d'affichage (k sur la figure (II.9)) comme image. Ces images peut traiter par les deux commandes luminosité, et le grossissement qui contrôle l'objectif et la bobine de balayage (k, j, e, f). Pour étudier les propriétés morphologiques de l'oxyde de zinc déposé, nous avons utilisé un microscope électronique JEOL JSM-6360 LV (figure II. 10).



Figure II. 10 : Photo du microscope électronique JEOL JSM-6360 LV.

### II.3 Spectroscopie ultraviolet-visible

La spectroscopie UV-vis est une méthode de Caractérisation Optique peu coûteuse, simple, flexible, non destructive et appropriée pour une large classe de composés organiques et certaines espèces inorganiques. Les spectrophotomètres UV-vis mesurent l'absorbance ou la transmission de la lumière traversant un milieu en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'ultraviolet (200-400 nm) du visible (400-750 nm) ou du proche infrarouge (750-1400 nm). Un diagramme schématique d'une spectroscopie UV-vis typique est présenté sur la figure II.11.

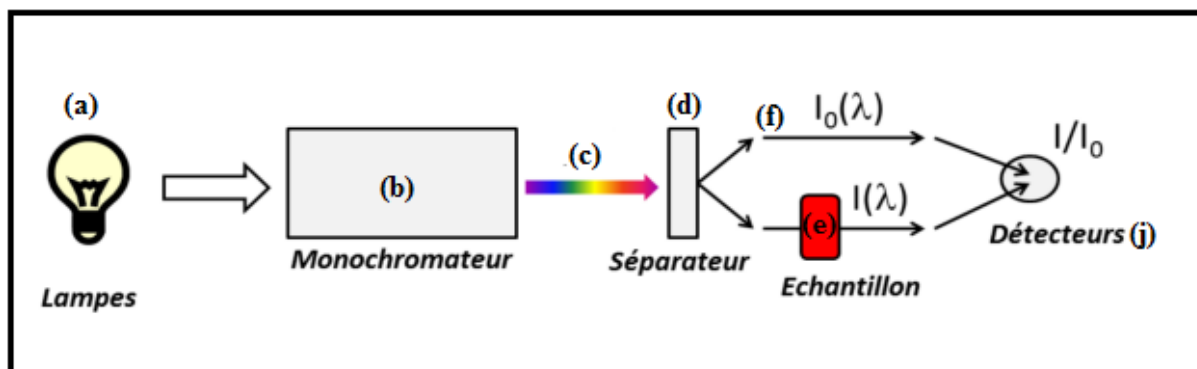


Figure II. 11 : Diagramme schématique d'une spectroscopie UV-vis.

La spectroscopie UV-vis consiste à envoyer un faisceau lumineux par une source lumineuse (a sur la Figure II.11), le monochromateur (b) permet de séparer les rayons lumineux émis par la source en plusieurs rayons à différentes longueurs d'onde, ce qui permet de choisir une longueur d'onde spécifique (200-1400 nm, c sur la Figure II. 11). Lorsque les rayons frappent l'échantillon (e), il y a plusieurs phénomènes possibles, ils peuvent être transmis, réfléchis ou absorbés. Le séparateur (d) permet de séparer les rayons en deux avant d'atteindre l'échantillon, l'un des deux rayons servira comme référence ( $I_0$  intensité du faisceau lumineux incident, f sur la Figure II.11), la transmittance est obtenue par le détecteur (j).

Afin d'étudier les propriétés optiques de l'oxyde de zinc déposé sur un verre ITO et calculer l'énergie de gap  $E_g$ , nous avons utilisé un spectrophotomètre Jasco V-570 (figure II. 12).



**Figure II. 12 : Photos du Spectrophotomètre de type Jasco V-570.**

### II.4 Angle de contact

Les mesures d'angle de contact sont fréquemment utilisées pour étudier la porosité, la texturation et les effets de traitement sur la surface [28]. Les mesures d'angle de contact ont été réalisées à l'aide d'un DGIDROP (GBX), en utilisant des gouttes de 3  $\mu$ l d'eau déminéralisée EDI, déposées sur le substrat. Le système contient une caméra numérique intégrée contrôlée à l'aide du logiciel standard Visiodrop. La figure II.13 montre le système utilisé dans nos travaux pour la mesure d'angle de contact.



**Figure II. 13 : Photos du système de caractérisation d'angle de contact.**

### Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la technique de l'électrodéposition ainsi que le matériau utilisé dans cette dernière, les différents types d'électrodes, la solution utilisée et les mesures électrochimiques effectuées.

Nous avons présenté aussi les différentes techniques et moyens de caractérisation utilisés. Parmi ces dernières, nous pouvons citer le diffractomètre des rayons X (DRX), le microscope électronique à balayage (MEB), le spectrophotomètre UV-visible et l'angle de contact.

### Références

- [1] Laurent, K. (2008). Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (d-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO) synthétisés par voie électrochimique (Doctoral dissertation, Université Paris-Est).
- [2] Baka, O. (2018). Dopage électrochimique des oxydes métalliques: applications aux photovoltaïques (Doctoral dissertation).
- [3] Moulai, F., Messaoudi, B., Zerroual, L., Hadjersi, T., & Achour, A. (2020). Assembled manganese and its nanostructured manganese dioxide rich electrodes for a new primary battery. *Materials Chemistry and Physics*, 244, 122717.
- [4] Pauporté, T., Goux, A., Kahn-Harari, A., De Tacconi, N., Chenthamarakshan, C. R., Rajeshwar, K., & Lincot, D. (2003). Cathodic electrodeposition of mixed oxide thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(9-10), 1737-1742.
- [5] AVDEEV, Y., Andreeva, T. E., Anfilov, K. L., & Kuznetsov, Y. I. (2022). About the observance of the Nernst equation in acid corrosive media containing oxidative cations1. *Int. J. Corros. Scale Inhib*, 11(2), 752-761.
- [6] Vidal-Iglesias, F. J., Solla-Gullón, J., Rodes, A., Herrero, E., & Aldaz, A. (2012). Understanding the Nernst equation and other electrochemical concepts: an easy experimental approach for students. *Journal of Chemical Education*, 89(7), 936-939.
- [7] Cheng, K. L. (1998). Explanation of misleading Nernst slope by Boltzmann equation. *Microchemical journal*, 59(3), 457-461.
- [8] Pauporté, T., Jouanno, E., Pellé, F., Viana, B., & Aschehoug, P. (2009). Key growth parameters for the electrodeposition of ZnO films with an intense UV-light emission at room temperature. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(24), 10422-10431.

- [9] Chubenko, E. B., Klyshko, A. A., Bondarenko, V. P., & Balucani, M. (2011). Electrochemical deposition of zinc oxide on a thin nickel buffer layer on silicon substrates. *Electrochimica Acta*, 56(11), 4031-4036.
- [10] Natarajan, C., & Nogami, G. (1996). Cathodic electrodeposition of nanocrystalline titanium dioxide thin films. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(5), 1547.
- [11] Pauporté, T., & Lincot, D. (2001). Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition I. Deposition in perchlorate medium. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(4), C310.
- [12] Pauporté, T., & Lincot, D. (2001). Hydrogen peroxide oxygen precursor for zinc oxide electrodeposition II—Mechanistic aspects. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 517(1-2), 54-62.
- [13] Kragten, J. (1979). Atlas of metal—ligand equilibria in aqueous solution. *Electrochimica Acta*, 24(6), 729.
- [14] Peulon, S., & Lincot, D. (1998). Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(3), 864.
- [15] Mahalingam, T., John, V. S., Raja, M., Su, Y. K., & Sebastian, P. J. (2005). Electrodeposition and characterization of transparent ZnO thin films. *Solar energy materials and solar cells*, 88(2), 227-235.
- [16] Kara, R., Mentar, L., & Azizi, A. (2020). Synthesis and characterization of Mg-doped ZnO thin-films electrochemically grown on FTO substrates for optoelectronic applications. *RSC advances*, 10(66), 40467-40479.
- [17] Holze, R. (1994). *CMA Brett, AMO Brett: Electrochemistry—Principles, methods and applications*, Oxford University Press, Oxford, ISBN 0-19-855388-9, 1993, 427.

- [18] Trémillon, B. (1993). *Électrochimie analytique et réactions en solution: Manuel d'enseignement, niveau 2e et 3e cycles et formation d'ingénieurs. Réactions et méthodes électrochimiques.* Masson.
- [19] Abdel-Hamid, R., El-Sagher, H. M., & Rabia, M. K. (1997). Electrochemical studies on sulphonaphthaleins. Part 3. Kinetics of electrochemical reduction of xylenol orange and square-wave adsorptive cathodic stripping voltammetry of its lanthanum complex. *Canadian journal of chemistry*, 75(2), 162-168.
- [20] Hamza, D. E. (2018). *Electrodéposition et électropolymérisation de monocouches organiques conductrices.*
- [21] Castrillejo, Y., Bermejo, M. R., Barrado, A. I., Pardo, R., Barrado, E., & Martínez, A. M. (2005). Electrochemical behaviour of dysprosium in the eutectic LiCl–KCl at W and Al electrodes. *Electrochimica acta*, 50(10), 2047-2057.
- [22] Castrillejo, Y., Bermejo, M. R., Barrado, E., & Martínez, A. M. (2006). Electrochemical behaviour of erbium in the eutectic LiCl–KCl at W and Al electrodes. *Electrochimica acta*, 51(10), 1941-1951.
- [23] Pyun, S. I., Shin, H. C., Lee, J. W., & Go, J. Y. (2012). *Electrochemistry of insertion materials for hydrogen and lithium.* Springer Science & Business Media.
- [24] Ghalmi, Y. (2019). *Etude du comportement électrochimique et optique de couches minces d'oxyde de nickel (NiO): application en photovoltaïques (Doctoral dissertation).*
- [25] Sacco, A. (2017). *Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells.* *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 814-829.
- [26] Orazem, M. E., & Tribollet, B. (2008). *Electrochemical impedance spectroscopy.* New Jersey, 1, 383-389.



- [27] Calmet, A. (2015). Analyse du comportement électrochimique de matériaux d'électrodes biocompatibles, utilisables comme électrodes dans un dispositif de diagnostic médical non invasif (Doctoral dissertation, Paris 6).
- [28] Derbal, S. (2022). Synthèse par voie électrochimique et caractérisation de couches minces photoactives d'oxyde de cuivre(Cu<sub>2</sub>O) (Doctoral dissertation).
- [29] Randles, J. E. B. (1947). Kinetics of rapid electrode reactions. Discussions of the faraday society, 1, 11-19.
- [30] Khan, H., Yerramilli, A. S., D'Oliveira, A., Alford, T. L., Boffito, D. C., & Patience, G. S. (2020). Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD. The Canadian journal of chemical engineering, 98(6), 1255-1266.
- [31] Hull, A. W. (1919). A new method of chemical analysis. Journal of the American Chemical Society, 41(8), 1168-1175.
- [32] Debbab, M., Ghellai, N., Ikumapayi, O. M., Gabouze, N., Lorenzini, G., Yaddadene, C., ... & Menni, Y. (2022). Behavior Study of Annealing Temperature on Microstructure and Wettability of Electrodeposited ZnO Thin Films for Microcapacitor Application. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 25(4), 293-300.
- [33] Alford, T. L., Feldman, L. C., & Mayer, J. W. (2007). Fundamentals of nanoscale film analysis. Springer Science & Business Media.
- [34] Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. G., & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-ray diffraction: instrumentation and applications. Critical reviews in analytical chemistry, 45(4), 289-299.
- [35] Mondal, P. (2019). Effect of Oxygen vacancy induced defect on the optical emission and excitonic lifetime of intrinsic ZnO. Optical Materials, 98, 109476.

- [36] Gentile, G., Andreola, S., Bailo, P., Battistini, A., Boracchi, M., Tambuzzi, S., & Zoja, R. (2020). A brief review of scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray use in forensic medicine. *The American Journal of Forensic Medicine and Pathology*, 41(4), 280-286.

---

# **CHAPITRE III**

## **ELABORATION, RESULTATS**

## **ET DISCUSSIONS**

---

### Chapitre III : Elaboration, Résultats et Discussions

#### Introduction

Les propriétés morphologique et structurale des couches minces de ZnO dépendent essentiellement des substrats utilisés, du temps d'électrodéposition, de la température de recuit, et de la concentration des espèces utilisés [1, 2].

Dans notre travail, nous avons réalisé différentes structures d'oxyde de zinc, élaborées par électrodéposition. Différentes caractérisations des morphologies et structures de ZnO ont été effectuées. On a pris deux substrats, n-Si et Cu afin d'étudier l'effet du substrat sur la structure et la morphologie, l'effet du temps de dépôt et l'effet du recuit sur l'oxyde de zinc.

En premier lieu on a calculé l'énergie de gap de la couche de ZnO déposée sur un substrat ITO en utilisant le spectrophotomètre UV-visible.

Afin d'étudier l'effet du temps d'électrodéposition et l'effet du substrat sur la morphologie et la structure de la couche de ZnO, nous avons déposé ce dernier sur deux substrats n-Si et Cu à différents temps d'électrodépositions 15, 30 et 45 minutes. Nous donnons ci-dessous les caractéristiques des substrats utilisés :

 Verre transparent couvert d'une couche semi-conductrice de type n d'oxyde d'étain ITO, d'épaisseur de 1,1 mm, de résistivité 6 ohm.cm, avec un large gap (3.5-4.3 eV) et une forte transmission (>85%) dans le spectre visible et l'infra-rouge.

 Silicium de type n (CZ), d'orientations (100)  $\pm$  0.5°, de résistivité comprise entre 0.007-0.013  $\Omega$ Cm et d'épaisseur comprise entre 275-325  $\mu$ m.

 Feuille de cuivre pur à 99.9%, d'épaisseur de 1 mm.

Les échantillons obtenus sont caractérisés par le DRX, le MEB et angle de contact.

Pour voir l'effet du recuit, nous avons comparé la structure de ZnO déposé sur silicium (temps de dépôt est égale 30 minutes) sans recuit et avec la même, sous recuit de 200°C à 600°C avec un pas de 100°C.

Nous avons appliqué l'oxyde de zinc comme électrode de super condensateur. Pour cela nous avons utilisé deux structures de ZnO sans recuits et avec recuit (400°C avec un temps de dépôts de 30 minutes). On a constaté l'influence de la morphologie sur la capacité spécifique des deux structures.

#### I. Elaboration et mesures électrochimiques

Afin de mieux comprendre les particularités de l'électrodéposition du ZnO, il est nécessaire de faire des essais à partir d'une solution ne contenant pas les espèces à déposer, pour comprendre l'influence de l'électrolyte support et de la décharge du proton sur le substrat. Cette étude a pour but de déterminer également le domaine d'électro-activité et accéder aux informations sur le mécanisme des réactions électrochimiques étudiées, et assurer que les réactions parasites provenant de l'électrolyte n'interfèrent pas avec les réactions d'électrodéposition.

La figure (III.1.a) montre le voltampérogramme du substrat de Si immergé dans un électrolyte support contenant  $1.10^{-1}$  M de nitrate de potassium  $KNO_3$  à  $pH \approx 7$ , pendant 30 minute, sur un domaine de potentiel compris entre -1,7 et 1 V, par rapport à Ag / AgCl à une vitesse de balayage 10 mV/s et à température de 68 °C.

Durant le balayage aller, on observe une augmentation du courant cathodique à partir de -0.55 V attribué à la réaction de réduction d'ion nitrate ( $NO_3^-$ ) en ion nitrite ( $NO_2^-$ ) pour former les hydroxydes ( $OH^-$ ) au niveau de la surface de l'électrode selon la réaction :



Cette réaction suivie par une chute brutale du courant cathodique correspondant au dégagement d'hydrogène autour de -1 V. Ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition en milieu aqueux [2, 3]. Au balayage retour, seulement la réaction de dégagement d'oxygène a été observée à un potentiel d'environ 0.85 V [1, 2].

La figure (III. 1. b) montre la voltampérométrie cyclique, tel que l'électrode de travail a été cyclée dans une plage de potentiel de 0 à -1,5 V par rapport à Ag / AgCl à une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

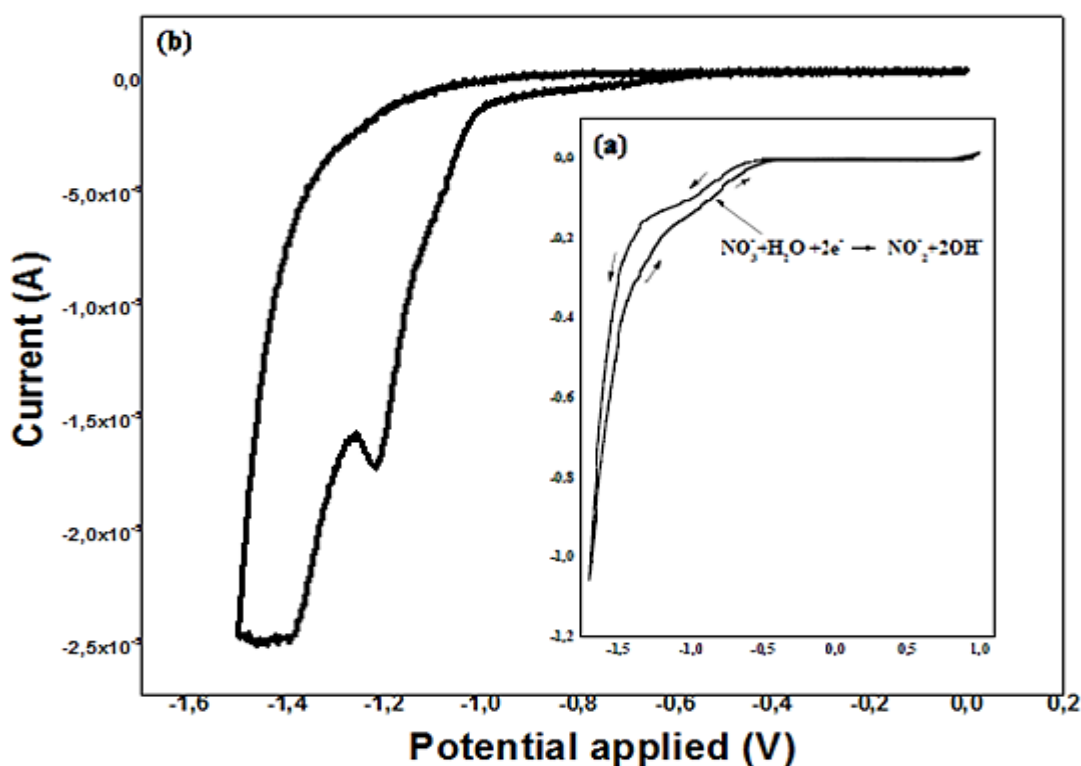


Figure III. 1 : Cyclique voltampérométrie de Si, dans une plage de potentiel de 0 à -1,5 V par rapport à Ag / AgCl à une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

On remarque l'existence d'un pique dans le sens cathodique autour de  $-1,2\text{V}$ , qui indique la formation de  $\text{ZnO}$  [4]. Durant le balayage dans le sens inverse aucun pic n'est détecté, ce qui suggère l'absence de zinc métallique, car si c'était le cas, et que le zinc métallique se soit formé ultérieurement pendant le balayage inverse, son oxydation aurait dû être détectée [5].

Après plusieurs essais sur le silicium et sur les autres échantillons utilisés nous obtenons les mêmes résultats. Le voltage qu'on doit appliquer à l'électrodéposition est  $-1,2\text{V}$ .

## II. Energie de gap de l'oxyde de zinc

### II.1 Electrodéposition du $\text{ZnO}$ sur un substrat d'ITO

Le but de cette partie est de calculer le gap de  $\text{ZnO}$ . A cet effet on dépose de l'oxyde de zinc sur un substrat d'ITO de dimension égale à  $1,5\text{ cm} \times 1,5\text{ cm}$  avec un temps de dépôt de 30 minutes.

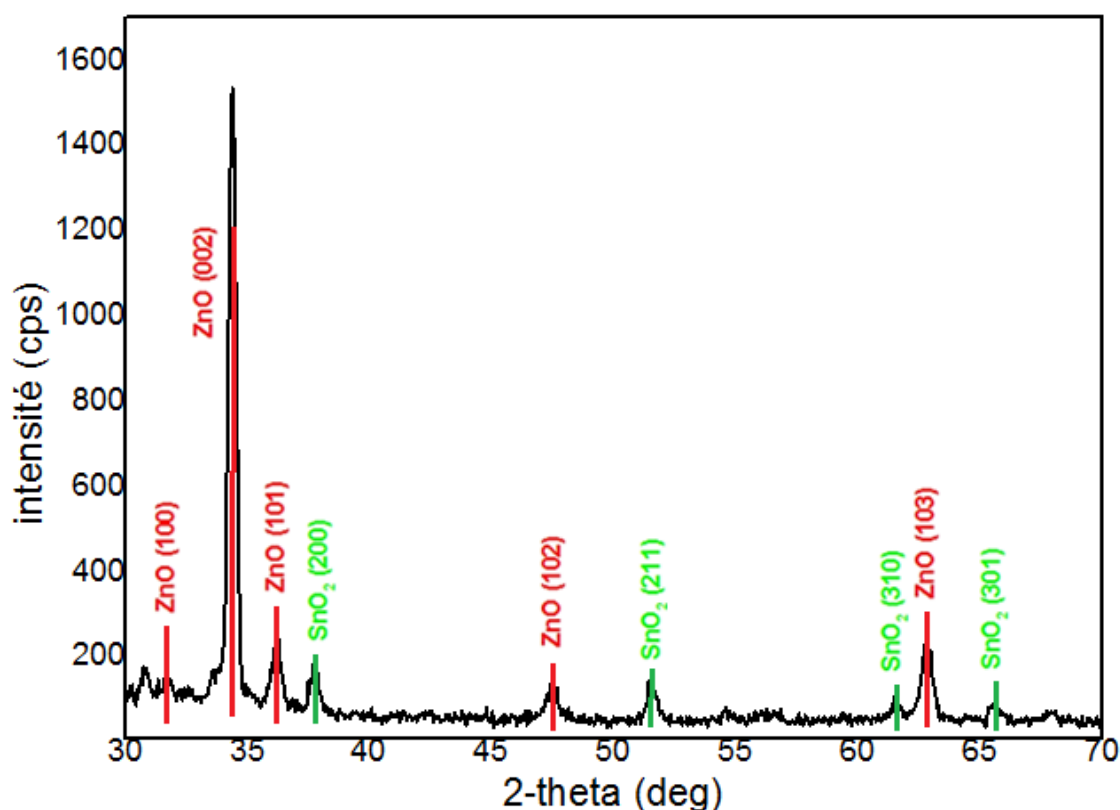
On débute par le nettoyage du substrat dans un bain de savon dilué à 2 % dans de l'eau distillée. Par la suite, on le met dans un bain ultrasonique contenant l'isopropanol à température ambiante pendant 30 min, puis on le rince avec l'eau déionisée (EDI) et on sèche avec l'azote.

Pour confirmer la présence de  $\text{ZnO}$ , on a utilisé la caractérisation structurale par le diffractomètre aux rayons X.

L'utilisation de ce substrat d'ITO nous a permis de calculer l'énergie de gap en raison de sa transparence dans le visible.

### II.2 Caractérisation DRX

La figure (III. 2) montre l'intensité en fonction de deux  $\theta$  en degré de la couche de  $\text{ZnO}$  déposée sur un substrat de verre transparent conducteur ITO.



**Figure III. 2 : Diffractogrammes des rayons X de la couche de ZnO déposée sur un substrat de verre ITO.**

Pour identifier la phase de la couche déposée, nous utilisons la base des données (PDF-2 Release 2014 RDB 01-073-8765).

L'identification nous a révélé cinq pics de structure Zincite à  $31,7402^\circ$ ,  $34,367^\circ$ ,  $36,25^\circ$ ,  $47,55^\circ$ ,  $62,79^\circ$ , telle que l'orientation de ces derniers est respectivement : (100), (002), (101), (102), (103).

La base des données nous fournit les paramètres de maille  $a=b=3.25$  et  $c=5.21$  Å. Ces résultats sont confirmés par plusieurs chercheurs [6-8]. Le spectre contient aussi quatre autres pics qui sont identifiés comme étant dus au substrat de verre ITO.

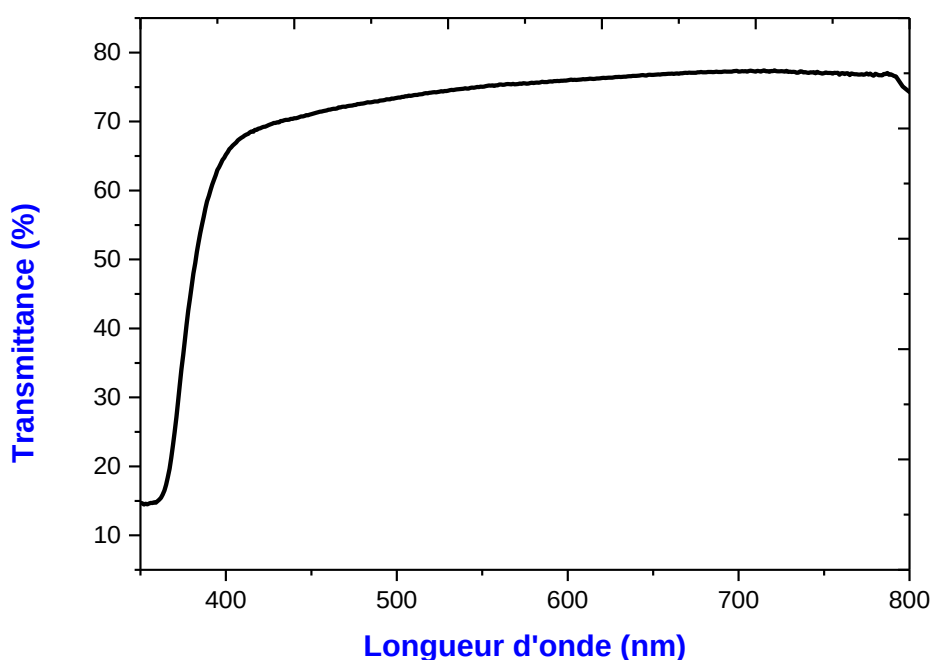


## **II.3 Caractérisation optique**

### **II.3.1 Spectroscopie de transmittance**

Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, donc la méthode la plus pratique pour déterminer l'énergie du gap est la spectroscopie de transmittance. Cette analyse n'est pas possible sur des substrats opaques. Pour cela on détermine la transmittance du ZnO déposé sur un substrat d'ITO par spectrophotomètre UV-visible.

La figure III. 3 montre la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine visible de 350 à 800 nm de la couche de ZnO déposée sur un substrat de verre ITO. La valeur de pourcentage maximal de transmittance [70-77%] se fait dans la longueur d'onde comprise entre [433-715nm].



**Figure III. 3 : La transmittance en fonction de la longueur d'onde visible  $\lambda$  (nm) de la couche de ZnO déposé sur un substrat ITO/verre.**

### II.3.2 Calcul de l'énergie de gap

L'énergie de la bande interdite est calculée à partir des données d'absorption UV-visible à l'aide de la méthode Tauc Plot et le logiciel OriginLab [9].

Le diagramme de Tauc est un graphique communément utilisé pour déterminer le gap optique d'un matériau, en général un semi-conducteur, partant d'une mesure du coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de la longueur d'onde par spectroscopie UV-visible.

la méthode consiste à représenter la quantité  $(\alpha h\nu)^r$  en fonction de l'énergie  $E$  en (eV) [10]. La constante  $r$  dépend de la nature de la bande interdite (transition), elle vaut 1/2 pour un band gap direct et 2 pour un band gap indirect.

La valeur du gap est obtenue en extrapolant la partie linéaire de la courbe à l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses.

Afin de déterminer la valeur de l'énergie de gap on doit tracer la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie ( $h\nu$ ) tel que  $\alpha$  en ( $\text{cm}^{-1}$ ) est le coefficient d'absorption est égal à 2.302 divisé sur les valeurs d'absorbance,  $h\nu$  est l'énergie en (eV) est égal à 1240, divisé sur les valeurs de la longueur d'onde associée [10].

La figure III. 4 montre les valeurs de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction l'énergie ( $h\nu$ ) de la couche de ZnO déposés sur ITO/verre.

Pour trouver la valeur de l'énergie de gap, on trace la tangente dont le point d'intersection avec l'axe des intervalles représente la valeur de  $E_g = 3.28$  eV.

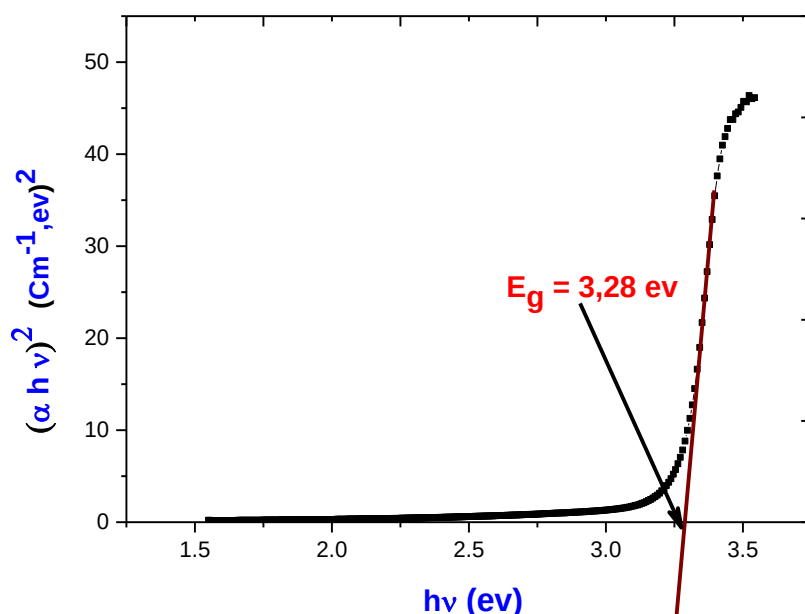


Figure III. 4 : variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction l'énergie d'irradiation ( $h\nu$ ) de la couche de ZnO déposés sur un substrat ITO/verre.

### III. Effet de substrat

#### III.1 L'oxyde de zinc sur des substrats de n-Si et de Cu avec un temps de dépôt de 15 minutes

Dans cette partie l'oxyde de zinc a été déposé électrochimiquement sur deux substrats, le silicium de type n-Si et sur le cuivre Cu, en utilisant la méthode de chronoampérométrie.

Tout d'abord, la plaque de silicium a été découpée à l'aide d'une pointe diamantée en petite morceaux de 1.5 cm x1.5 cm, ensuite les substrats de silicium sont rincés dans trois bains ultrasoniques, le premier contient le trichloroéthylène  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  chauffé à 60°C, pendant 20 minute.

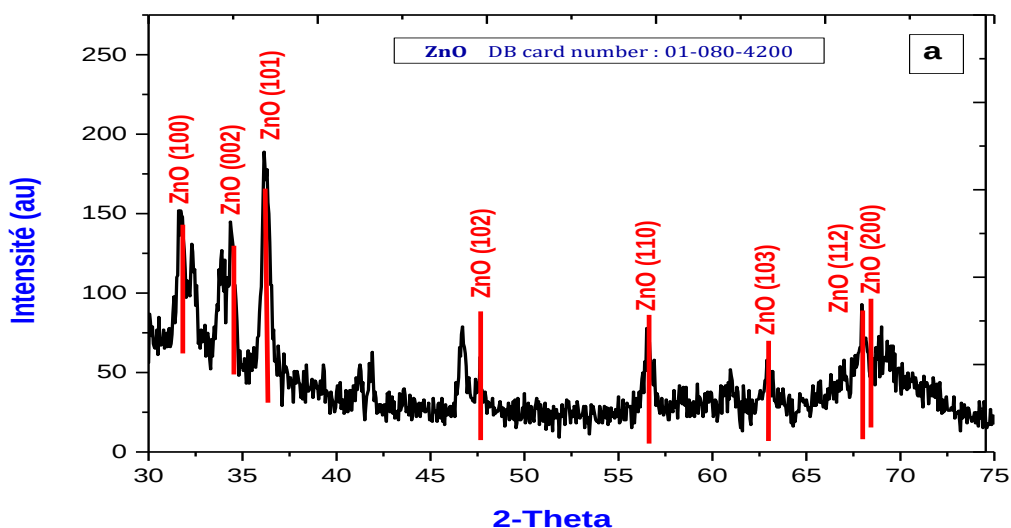
Ils sont immergés après successivement dans l'acétone et l'éthanol chauffé à 55°C pendant 10 minute, et enfin rincés dans de l'EDI et séché avec le gaz d'azote.

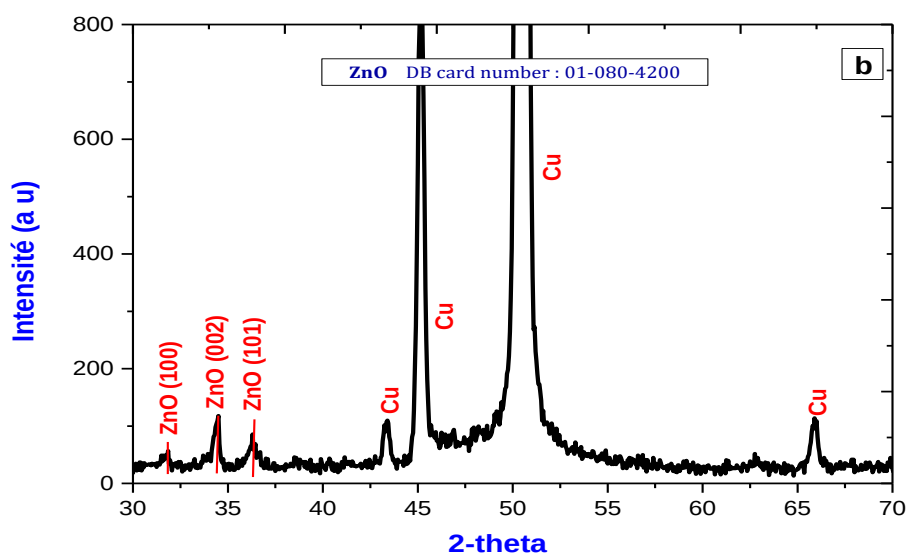
La plaque de cuivre a été découpée en petits morceaux de 1.5cm x 1.5cm. Pour éliminer l'oxyde de cuivre sur la surface les substrats de cuivre, ils sont frottés avec un coton tige contenant de l'acide nitrique dilué, et par la suite, le substrat a été immergé dans la solution utilisée précédemment (acide nitrique dilué), pendant 10 minutes puis rincés dans de l'EDI et séchés avec l'azote sec.

La solution utilisée pour le dépôt électrochimique contient  $6.10^{-3}$  M de nitrate de zinc hexahydraté  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  et  $1.10^{-1}$  M de nitrate de potassium  $KNO_3$ . La température de cette dernière est maintenue à 68°C pendant l'électrodéposition et le temps de dépôts est de 15 minutes.

#### III.1.1 Caractérisation DRX

La figure (III. 5. (a, b)) montre l'intensité en fonctions de deux thêta en degré de la couche de ZnO déposée successivement sur un substrat n-Si et Cu, avec un temps de dépôt de 15 minutes.





**Figure III. 5 : Diffractogramme des rayons X de la couche de ZnO déposée à 15 minutes de temps d'électrodépositions, (a) sur un substrat de n-Si, (b) sur un substrat de Cu.**

Comme on peut le voir sur la figure (a) les barres d'identifications (en utilisant le logiciel PDXL2) sont superposées sur les pics  $31.7^\circ$ ,  $34.35^\circ$ ,  $36.19^\circ$ ,  $47.55^\circ$ ,  $56.57^\circ$ ,  $62.74^\circ$ ,  $67.73^\circ$ . Ce qui nous donne une structure de ZnO zincite (phase hexagonale) avec des paramètres de maille  $a=b=3.25 \text{ \AA}$   $c=5.21 \text{ \AA}$ .

le spectre obtenu montre que la couche de ZnO déposée est orientée vers l'axe C (002) [11]. Ces résultats sont confirmés par plusieurs chercheurs [6-8].

La figure (b) nous a donné seulement les trois premiers pics  $31.66^\circ$ ,  $34.40^\circ$ ,  $36.24^\circ$  avec une structure cubique tel que le paramètre de maille est  $4.0096 \text{ \AA}$ . La comparaison des positions des angles des trois premiers pics pour les deux structures montre un petit décalage, avec le changement total de la phase.

Pour étudier la morphologie et la structure d'une couche on doit calculer les paramètres tels que : la taille cristalline, l'espacement inter-planaire, le volume de la cellule unitaire et la microdéformation.

La valeur de la taille cristalline  $D$  peut être calculée en utilisant la relation (III.2) de Scherer, où  $K=0.9$  (la constant de Scherer),  $\lambda=0.15406$  nm est la longueur d'onde,  $\theta$  la position du pic et l'angle de diffraction de Bragg en radians, et  $\beta$  la largeur à mi-hauteur (en anglais Full Width at Half maximum FWHM) en radians [12].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.2})$$

L'espacement inter-planaire  $d_{hkl}$  a été calculé en utilisant la loi de Bragg (relation III.3), Où  $n=1$  correspond à l'ordre de diffraction,  $\lambda$  en ( $\text{\AA}$ ), et  $\theta$  en radian [13].

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{III.3})$$

Le volume de la cellule unitaire  $V$  de la couche de ZnO a été estimé à l'aide de l'équation (III.4) [14], tel que  $a=b=3.254167$   $\text{\AA}$ ,  $c=5.216132$   $\text{\AA}$  donné directement par le logiciel PDXL2.

$$V = \sqrt{\frac{3}{2}} a^2 c \quad (\text{III.4})$$

La densité de dislocation  $\Phi$  en  $\text{nm}^{-2}$ , et la micro-déformation  $\xi$  ont été aussi calculées en utilisant les relation (III.5) et (III.6) [15].

$$\Phi = \frac{1}{D^2} \quad (\text{III.5})$$

$$\xi = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (\text{III.6})$$

Le tableau III.1 résume la taille cristalline moyenne D, l'espacement inter-planaire, le volume de la cellule unitaire, la densité de dislocation, et la microdéformation.

| <b>Substrat</b> | <b>Taille cristalline (nm)</b> | <b>Espace inter-planaire (<math>d_{hkl}</math>) Å°</b> | <b>Parameters de maille Å</b> | <b>Volume de la cellule (V) Å<sup>3</sup></b> | <b>La densité de dislocation (<math>\Phi</math>) x10<sup>-3</sup> nm<sup>-2</sup></b> | <b>Micro-déformation (<math>\xi</math>) x 10<sup>-3</sup></b> |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| <b>n-Si</b>     | 12,38                          | 2,6348                                                 | a=b=3,2600<br>c=5,2081        | 67,78                                         | 6,52                                                                                  | 10,65                                                         |
| <b>Cu</b>       | 21,08                          | 2,6337                                                 | a=b=c=4,0096                  | 78,955                                        | 2,24                                                                                  | 6,05                                                          |

**Tableau III. 1 : Paramètres de maille (a,b & c), taille cristalline (D), espace inter-planaire ( $d_{hkl}$ ), volume de la cellule (V), La densité de dislocation ( $\Phi$ ), et la micro-déformation ( $\xi$ ) de la couche de ZnO déposé C sur un substrat n-Si, et Cu avec un temps de dépôt 15 min.**

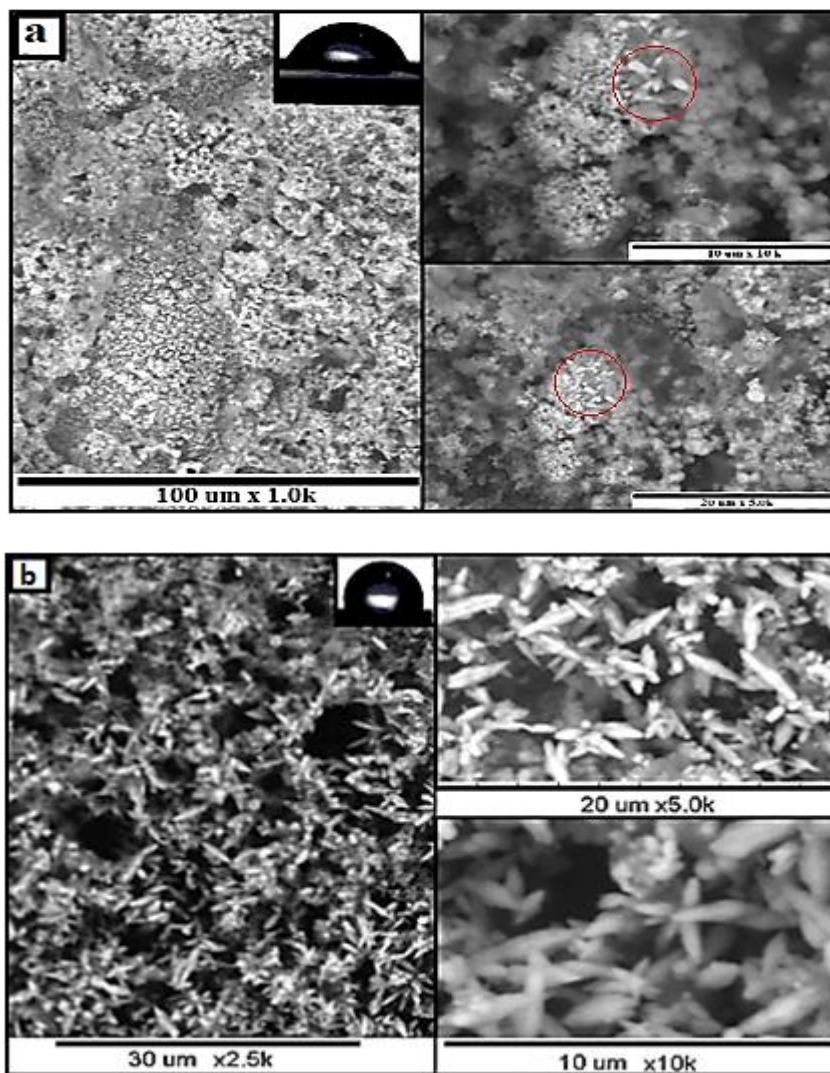
En comparant ces paramètres, on remarque la différence de phase entre les deux structures obtenues. Pour le substrat de n-si on obtient une phase hexagonale et pour le Cu une phase cubique.

On remarque aussi que la taille cristalline de ZnO augmente (presque en double), lorsqu'on utilise un substrat de Cu par rapport au substrat n-Si. Par contre l'espace inter-planaire est presque le même pour les deux substrats.

En comparant la densité de dislocations, on remarque que la couche de ZnO déposée sur le cuivre est plus dure et moins détachable que celle déposée sur le silicium. Cette dernière se caractérise par une valeur très importante de la microdéformation par rapport à la couche déposée sur le cuivre.

**III.1.2 Caractérisations MEB et angle de contact**

La figure III. 6. (a, b) montre les images MEB des couches de ZnO déposées sur des substrats de n-Si et de Cu successivement, à 15 min de temps d'électrodéposition (a).



**Figure III. 6 : Images MEB de la couche de ZnO déposée à 15 minutes de temps d'électrodépositions, (a) sur un substrat de n-Si, (b) sur un substrat de Cu.**

L'image (a) montre que la surface de la couche a une forme spongieuse formée de grains de taille variable et non homogène. Le grossissement montre l'existence de quelques petites roses de sable (voir le cercle rouge).



La figure (III.6) montre aussi les images de l'angle de contact d'une gouttelette d'eau en contact avec la surface de la couche de ZnO. La mesure nous a donné une valeur de  $76.2^\circ$ , valeur est inférieure à  $90^\circ$ , la surface de ZnO est donc hydrophile [16].

L'image b nous montre que la surface de la couche contient des roses de sables avec des micros-piliers distribués de façon homogène, tels que les têtes de ces derniers sont pointées et orientées dans tous les sens. La valeur de l'angle de contact est  $102,7^\circ$  supérieure à  $90^\circ$  donc la surface est hydrophobe [16].

La comparaison des deux résultats MEB et angles de contact nous a confirmé les résultats obtenus par le DRX.

#### **III.2 L'oxyde de zinc sur des substrats de n-Si et de Cu avec un temps de dépôts de 30 minutes**

Afin d'étudier l'effet du substrat sur le dépôt de ZnO à temps 30 mn d'électrodéposition, la température de la solution a été maintenue à  $68^\circ$ , et nous avons déposé le ZnO sur les mêmes substrats utilisés précédemment n-Si et Cu par la méthode électrochimique tel que le temps de dépôt est 30 mn.

##### **III.2.1 Caractérisation DRX**

La caractérisation de diffractomètre des rayon X des échantillons préparées précédemment est montrée sur la figure (III. 7), tel que la figure (a), en utilisant un substrat de n-Si, et (b) celle correspondant au substrat Cu.

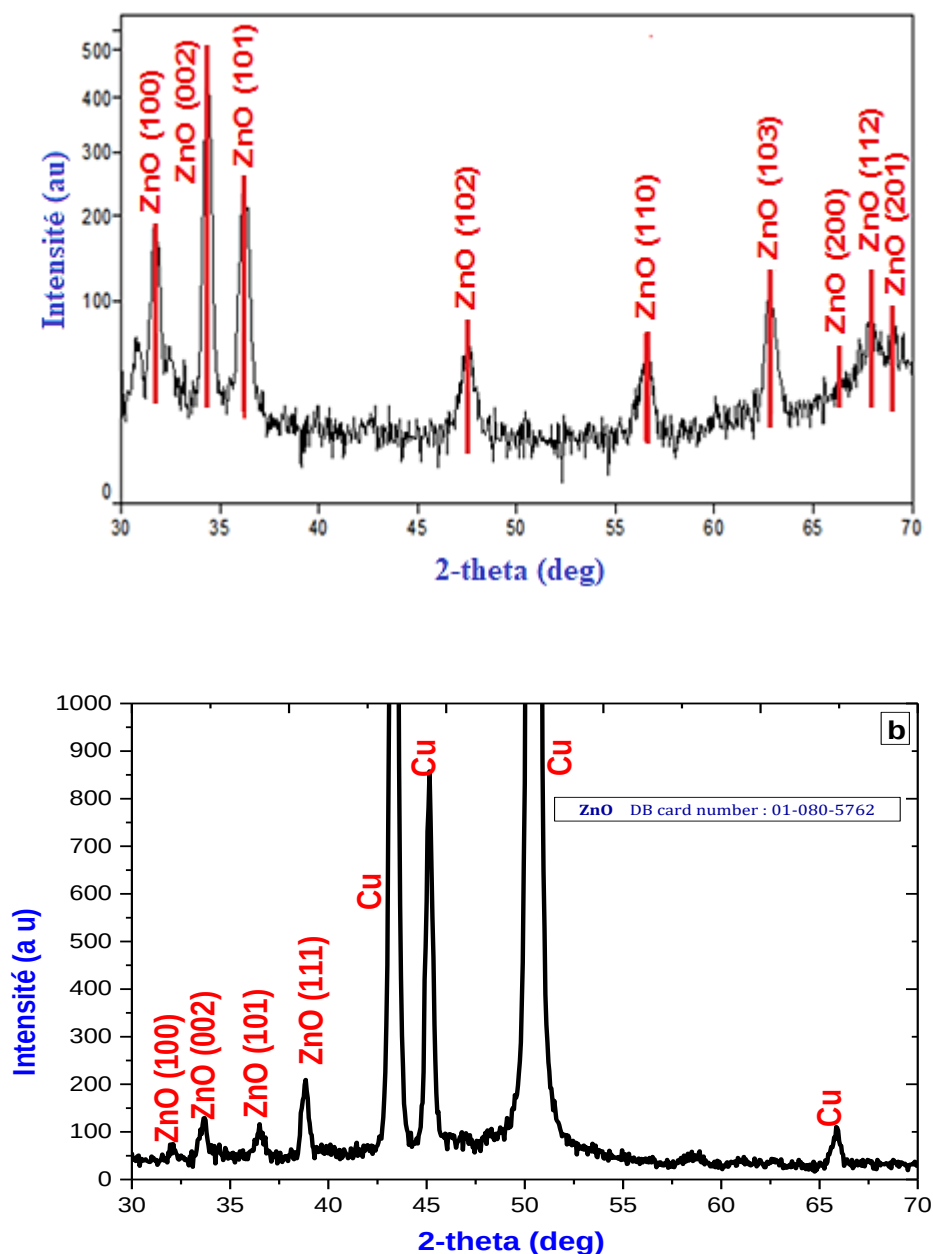


Figure III. 7 : Diffractogramme des rayons X de la couche de ZnO déposée à 30 minutes de temps d'électrodépositions, (a) sur un substrat de n-Si, (b) sur un substrat de Cu.

Comme on peut le voir sur la figure (a), le logiciel PDXL2 a identifié les pics à  $31.7^\circ$ ,  $34.35^\circ$ ,  $36.19^\circ$ ,  $47.55^\circ$ ,  $56.57^\circ$ ,  $62.74^\circ$ ,  $67.73^\circ$ , ce qui nous donne une structure de ZnO de type zincite (phase hexagonale) avec des paramètres de maille  $a=b=3.2541 \text{ \AA}$   $c=5.2161 \text{ \AA}$ .

Le spectre obtenu montre que la couche de ZnO déposée est orientée vers l'axe C (002) [11]. Ces résultats sont confirmés par plusieurs chercheurs [3, 7, 11].

La figure (b) identifie quatre pics ( $43.32^\circ$ ,  $45.119^\circ$ ,  $50.447^\circ$  et  $65.85^\circ$ ) qui appartiennent au substrat de cuivre. On peut également noter les pics suivants,  $32^\circ$ ,  $33.67^\circ$ ,  $36.47^\circ$ ,  $38.80^\circ$  qui sont identifiés comme ZnO avec un paramètre de maille égal à  $4.0133\text{\AA}$ , ce qui caractérise une phase cubique.

On utilise les relations précédentes pour calculer la taille cristalline moyenne D, l'espacement inter-planaire, le volume de la cellule unitaire, la densité de dislocation et la micro-déformation pour les deux structures déposées sur n-Si et Cu avec un temps de 45 minutes. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau (III.2).

| <b>Substrat</b> | <b>Taille cristalline (nm)</b> | <b>Espace inter-planaire (<math>d_{hkl}</math>) <math>\text{\AA}^\circ</math></b> | <b>Parameters de maille <math>\text{\AA}</math></b> | <b>Volume de la cellule (<math>V</math>) <math>\text{\AA}^3</math></b> | <b>La densité de dislocation (<math>\Phi</math>) <math>\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}</math></b> | <b>Micro-déformation (<math>\xi</math>) <math>\times 10^{-3}</math></b> |
|-----------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| <b>n-Si</b>     | 17,847                         | 2,63                                                                              | a=b=3.2541<br>c=5.2161                              | 67,64                                                                  | 3,07                                                                                             | 6,64                                                                    |
| <b>Cu</b>       | 19,73                          | 2,63                                                                              | a=b=c=4.0104                                        | 78,99                                                                  | 2,56                                                                                             | 6,05                                                                    |

**Tableau III. 2 : Paramètres de maille (a,b & c), taille cristalline (D), espace inter-planaire ( $d_{hkl}$ ), volume de la cellule (V), La densité de dislocation ( $\Phi$ ), et la micro-déformation ( $\xi$ ) de la couche de ZnO déposée sur un substrat n-Si, et Cu avec un temps de dépôt de 30 mn.**

Par rapport aux résultats obtenus, on note qu'il y a une convergence entre eux sauf pour le volume de la cellule, qui due aux différences de phase entre les deux structures, d'après les résultats obtenus par DRX, avec un contraste dans la taille cristalline de ZnO.

#### III.2.2 Caractérisations MEB, et angle de contact

Les deux image MEB (a et b) sur la figure (III. 8) montrent que la surface du substrat de silicium est recouverte de manière dense et homogène de ZnO, Celle déposée sur le substrat de n-Si est sous forme de roses des sables groupées contenant des micro-piliers de forme hexagonale, orientés dans toutes les directions comme le montre le grossissement. Ce résultat a été obtenu par plusieurs auteurs [1, 17]. De plus, le grossissement montre que les têtes des micro-piliers sont pointées, avec un diamètre moyen de 0,46  $\mu\text{m}$ .

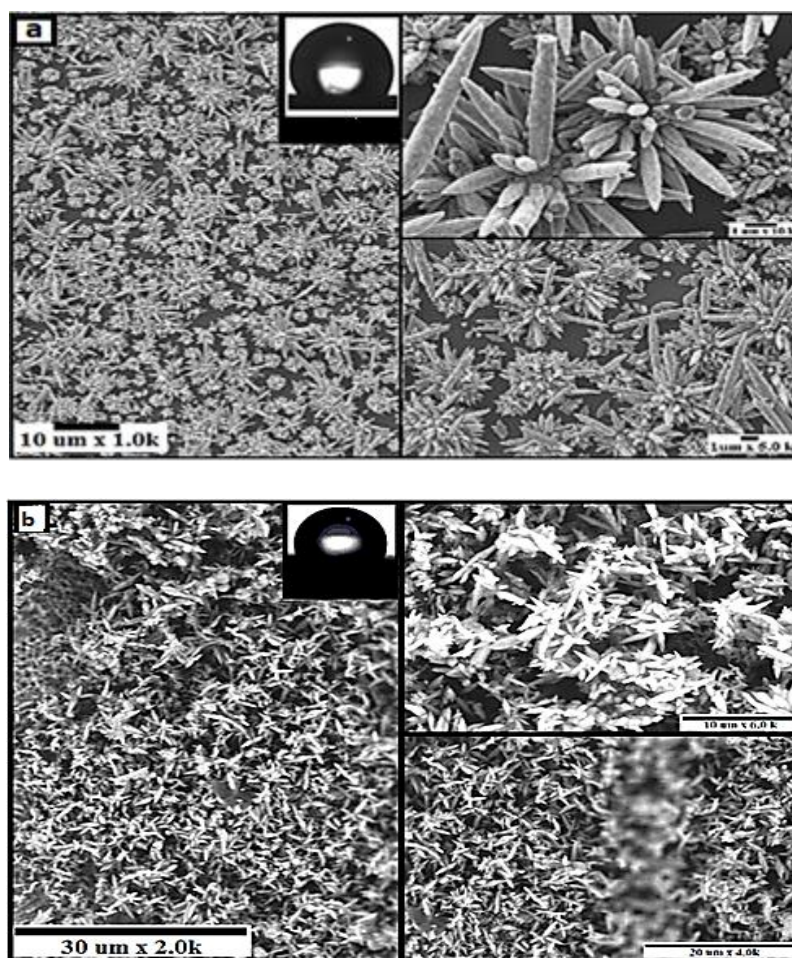


Figure III. 8 : Images MEB de la couche de ZnO déposée à 30 minutes de temps d'électrodéposition, (a) sur un substrat de n-Si, (b) sur un substrat de Cu.

L'image b montre que la surface de substrat de Cu est recouverte d'un dépôt de ZnO de manière dense et homogène sous formes des micro-piliers, mais les roses de sable ne sont pas claires même avec un fort grossissement, ce qui ne permet pas de mesurer le diamètre des micro-piliers.

Les images des angles de contact avec la surface de la couche de ZnO déposé sur les deux substrats n-Si et Cu sont montrées dans les deux figures (a, b), ce qui nous donne  $122,1^\circ$  et  $111,5^\circ$ , respectivement pour les deux structures. Quand la valeur est supérieure à  $90^\circ$ , la surface de ZnO est hydrophobe [16] mais le degré de cette dernière diffère entre les deux structures.

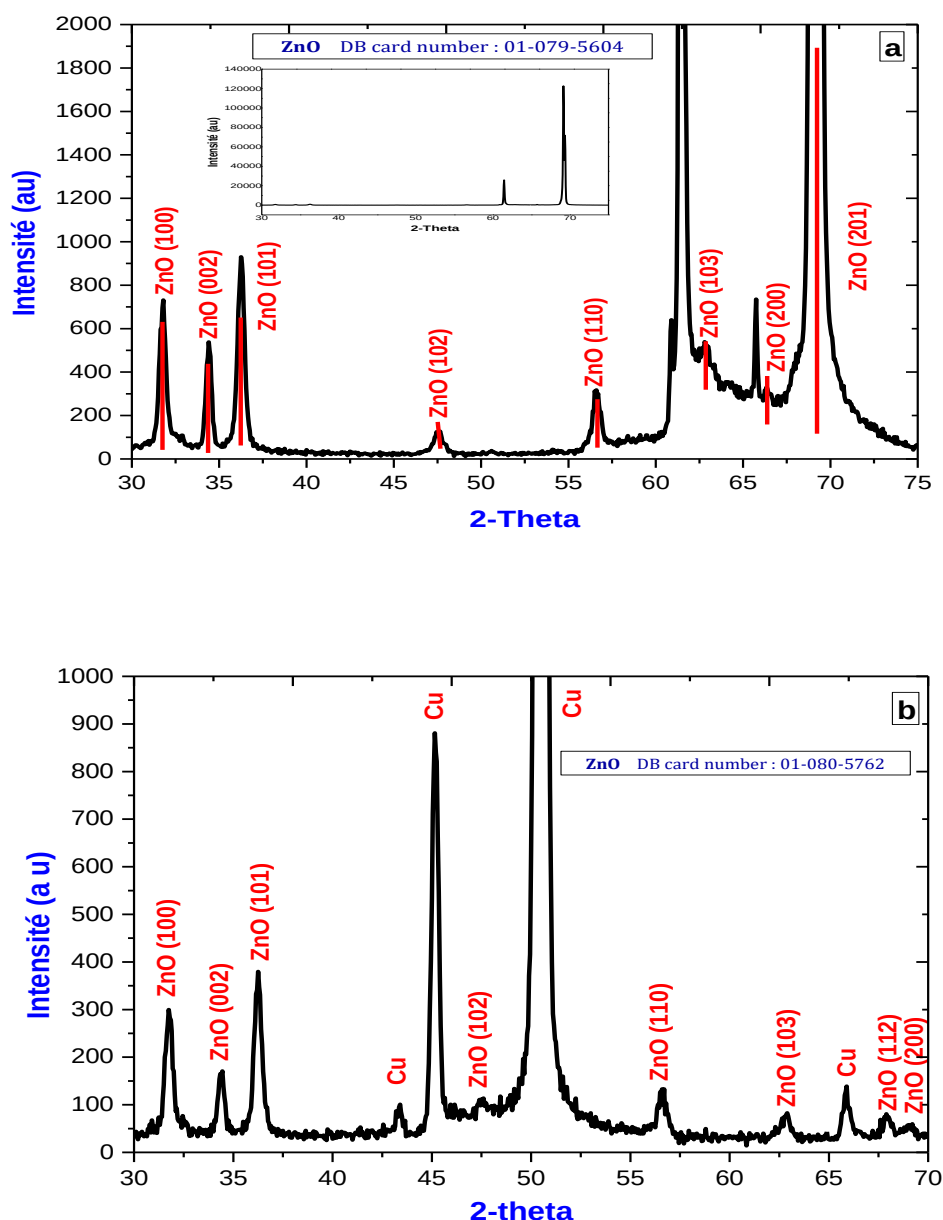
Les résultats obtenus par le MEB et l'angle de contact confirme la différence que nous avons obtenu précédemment entre les deux couches déposées sur n-Si et Cu par le DRX.

#### **III.3 L'oxyde de zinc sur des substrats de n-Si et de Cu avec un temps de dépôts de 45 minutes**

Dans cette partie le dépôt de ZnO a été fait sur les mêmes substrats utilisés précédemment n-Si et Cu par la même méthode électrochimique tel que le temps de dépôt est de 45 minutes. Afin d'étudier l'effet du substrat, la température de la solution est maintenue à  $68^\circ\text{C}$ .

##### **III.3.1 Caractérisation DRX**

La figure (III. 9. (a,b)) montre les courbes de DRX des couches de ZnO déposé à 45 minutes de temps d'électrodéposition sur les deux substrats utilisés précédemment (n-Si et Cu respectivement). En utilisant le logiciel PDXL2, nous remarquons que les pics correspondent aux ZnO avec différentes orientations.



**Figure III. 9 : Diffractogrammes des rayons X de la couche de ZnO déposée à 45 minutes de temps d'électrodépositions, (a) sur un substrat de n-Si, (b) sur un substrat de Cu.**

En comparant les deux graphes, on remarque que les pics de  $\sim 31^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $56^\circ$ ,  $62^\circ$ , se répètent pour les deux couches de ZnO déposées à 30 minutes sur les deux substrats avec un petit décalage des angles et avec les mêmes orientations. Pour les deux derniers à  $66^\circ$  et  $69^\circ$  l'orientation change complètement.

Le logiciel de traitement de données nous a donné une phase hexagonale avec des paramètres de maille  $a=b=3,2487 \text{ \AA}$ ,  $c=5,2120 \text{ \AA}$ . Pour la couche de ZnO déposée sur le n-Si, et pour celle sur le substrat de Cu on a obtenu une phase cubique avec des paramètres de maille  $a=b=c= 4.0097 \text{ \AA}$ .

Le tableau (III.3) représente la taille cristalline moyenne D, l'espacement inter-planaire, le volume de la cellule unitaire, la densité de dislocation et la microdéformation pour les deux structures déposées sur n-Si et Cu avec un temps de 45 mn de dépôts en utilisant les relations précédentes pour les calculer.

| <b>Substrat</b> | <b>Taille cristalline (nm)</b> | <b>Espace inter-planaire (<math>d_{hkl}</math>) <math>\text{\AA}^\circ</math></b> | <b>Paramètres de maille <math>\text{\AA}</math></b> | <b>Volume de la cellule (V) <math>\text{\AA}^3</math></b> | <b>La densité de dislocation (<math>\Phi</math>) <math>\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}</math></b> | <b>Micro-déformation (<math>\xi</math>) <math>\times 10^{-3}</math></b> |
|-----------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| <b>n-Si</b>     | 20,61                          | 2,6332                                                                            | $a=b=3,2487$<br>$c=5,2120$                          | 67,37                                                     | 2.35                                                                                             | 5.78                                                                    |
| <b>Cu</b>       | 20,95                          | 2,6338                                                                            | $a=b=c=4.0097$                                      | 78,95                                                     | 2,27                                                                                             | 5.7                                                                     |

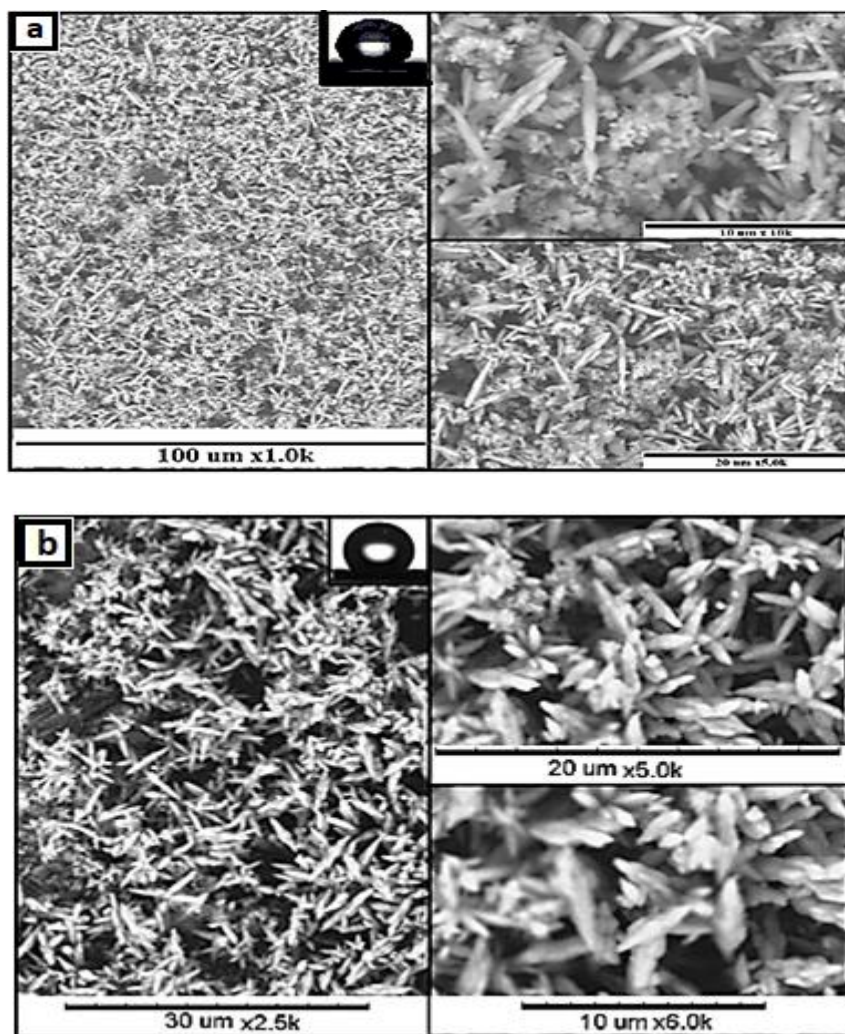
**Tableau III. 3 : Paramètres de maille (a,b & c), taille cristalline (D), espace inter-planaire ( $d_{hkl}$ ), volume de la cellule (V), La densité de dislocation ( $\Phi$ ), et la micro-déformation ( $\xi$ ) de la couche de ZnO déposée sur un substrat n-Si, et sur Cu avec un temps de dépôt.**

En comparant ces résultats, on remarque que toutes les valeurs sont proches les unes des autres pour le ZnO déposé sur n-Si et sur Cu, sauf le volume de la cellule qui diffère entre les deux. Cela est dû aux différences de phase entre eux selon les résultats de DRX.



### III.3.2 Caractérisations MEB, et angle de contact

La figure (III. 10) montre les images MEB et l'angle de contact de la couche de ZnO déposé sur les deux substrats de n-Si et Cu a 45 minutes de temps d'électrodéposition



**Figure III. 10 : Images MEB de la couche de ZnO déposée à 45 minutes de temps d'électrodépositions, (a) sur un substrat de n-Si, (b) sur un substrat de Cu.**

En comparant les deux images, on remarque qu'il n'y a pas de différence entre elles. On voit que les roses de sable sont réparties sur toute la surface des substrats de manière régulière, tel que les micro-piliers sortent de la surface dans toutes les directions comme le montre le grossissement.



Les images des angles de contact avec la surface de la couche de ZnO déposé sur les deux substrats sont affichées sur les deux figures, ce qui nous donne  $126,8^\circ$  et  $124,8^\circ$ , respectivement pour les deux structures. Ce qui confirme que la surface de ZnO sur les deux substrats est hydrophobe [16].

#### **IV. Effet du temps d'électrodéposition**

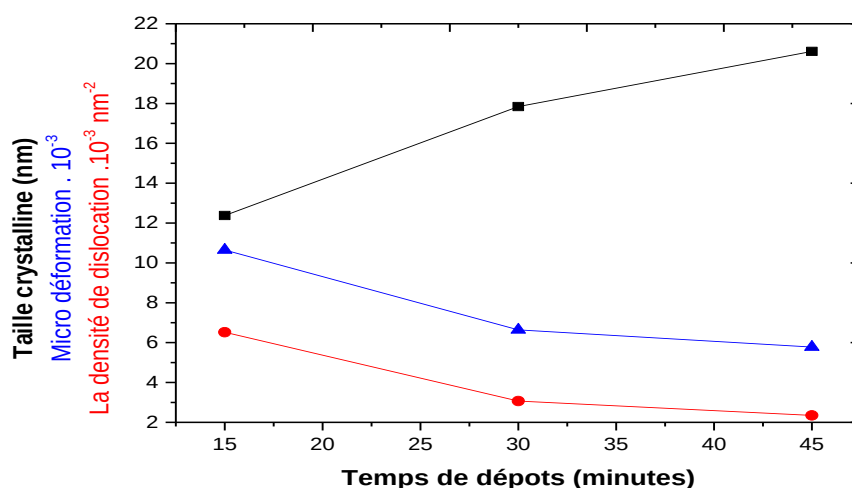
##### **IV.1 L'oxyde de zinc sur des substrats de n-Si à différent temps d'électrodépositions 15, 30, 45 minutes**

###### **IV.1.1 Etude comparative des résultats de DRX**

En comparant les résultats obtenus par le DRX qui sont illustrés dans les figures (III. 5. a), (III. 7. B) et (III. 9. a) on remarque que l'intensité des pics a augmenté en fonction du temps de dépôt. La majorité des pics se répètent pour les trois structures. Ces dernières contiennent trois pics intenses à  $\sim 31^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $36^\circ$ .

On voit un décalage dans les angles en passant d'une structure à l'autre, ce qui signifie qu'il y a un changement dans la structure des films et aussi dans la taille et la forme des grains de ZnO, mais la phase reste la même pour les trois structures (phase hexagonale).

Afin de calculer les paramètres mentionnés dans la figure III. 11 de la couche de ZnO déposée sur un substrat n-Si à différent temps d'électrodéposition (15, 30 et 45 minutes), on utilise les relations précédentes (III.2, III.5 et III.6).



**Figure III. 11 : Taille cristallines, microdéformations et la densité de dislocation en fonctions des temps d'électrodépositions.**

On remarque que la taille cristalline de ZnO passe de 12.38 à 20.61 nm quand on augmente le temps de dépôt successivement de 15 à 45 minutes, par contre la densité de dislocation a diminué de  $6.52 \cdot 10^{-3}$  à  $2.35 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$  en fonction du temps, ce qui signifie que la couche est devenue solide en un temps de dépôt de 45 minutes par rapport à celle déposée à 15 et 30 mn.

La microdéformation des grains de ZnO a aussi diminué avec l'augmentation du temps. En effet à 45 minutes elle passe de  $10.65 \cdot 10^{-3}$  à  $5.78 \cdot 10^{-3}$ , ce qui signifie que la déformation des grains de ZnO est moins importante à 45 minutes qu'à 15 minutes.

Le tableau (III.4) résume l'espace inter-planaire  $d_{hkl}$ , et le volume de la cellule  $V$  en utilisant les relations (III.2 et III.3) pour les calculer. Le logiciel PDXL2 nous a donné les paramètres de maille (a,b & c)

| Le temps<br>de dépôts | Espace interplanaire<br>( $d_{hkl}$ ) Å° | Paramètres de maille Å |        | Volume de la cellule<br>(V) Å <sup>3</sup> |
|-----------------------|------------------------------------------|------------------------|--------|--------------------------------------------|
|                       |                                          | a=b                    | c      |                                            |
| 15 minutes            | 2,6348                                   | 3.2600                 | 5.2081 | 67.78                                      |
| 30 minutes            | 2,6340                                   | 3.2492                 | 5.2075 | 67.33                                      |
| 45 minutes            | 2,6332                                   | 3.2487                 | 5.2120 | 67.37                                      |

**Tableau III. 4 : Paramètres de maille (a,b & c), Espace interplanaire ( $d_{hkl}$ ), volume de la cellule (V) de la couche de ZnO déposée à différents temps d'électrodépositions sur un substrats n-Si.**

#### **IV.1.2 Etude comparative des résultats de MEB**

Les résultats du MEB (voir les figures (III. 6. a), (III. 8. a) et (III. 10. a)) montrent que la structure de la couche déposée à 15 minutes de temps de dépôt à une forme spongieuse granulaire de taille variable et non homogène.

Le grossissement montre l'existence de quelque petite rose de sable (voir le cercle rouge). La structure de ZnO change complètement, à une forme qui contient des roses de sables avec des micros-piliers distribués de façon homogène, tel que les têtes de ces derniers sont pointues et orientées dans tous les sens, pour un temps de dépôt de 30mn.

Lorsqu'on augmente le temps de dépôts à 45 minutes la structure de ZnO garde la même forme, les micro-piliers des roses de sable deviennent plus longs.

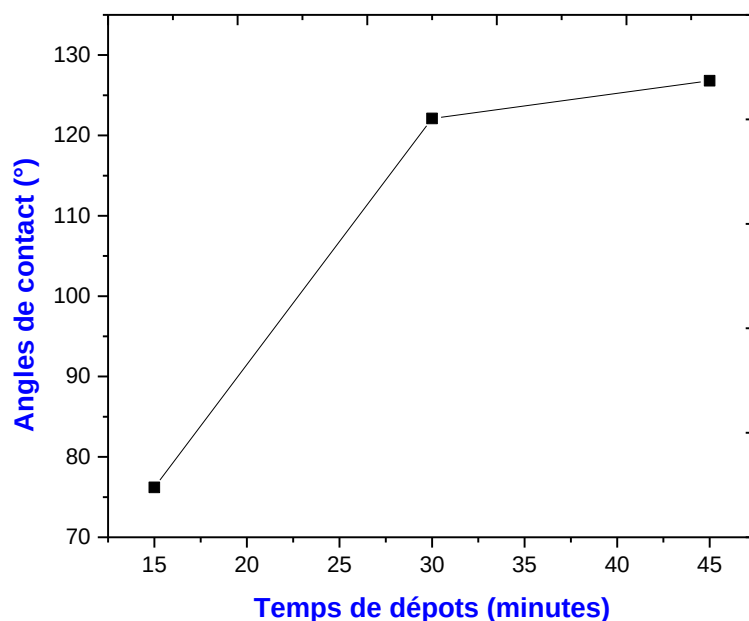
Ces résultats signifient que lorsqu'on augmente le temps de dépôt, la structure de ZnO change d'une forme à une autre, cela est confirmé par les résultats obtenus précédemment par DRX.

#### **IV.1.3 Etude comparative des résultats des angles de contact**

La figure (III. 12) montre les valeurs des angles de contact en fonction de temps d'électrodéposition (15, 30, 45 minutes).

En comparant ces résultats, on voit que la surface de la structure déposée à 15 minutes est hydrophile car la valeur est inférieure à  $90^\circ$ , par contre à 30 et 45 minutes la surface est devenu hydrophobe car la valeur augmente jusqu'à ce qu'elle atteigne  $122,1^\circ$  à 30 minutes, et  $126,8^\circ$  à 45 minutes.

D'après ces résultats, on peut conclure que lorsqu'on augmente le temps de dépôt la surface de la couche de ZnO déposée est devenue plus hydrophobe par conséquent la rugosité augmente.



**Figure III. 12 : Angles de contact en fonctions des temps d'électrodépositions.**

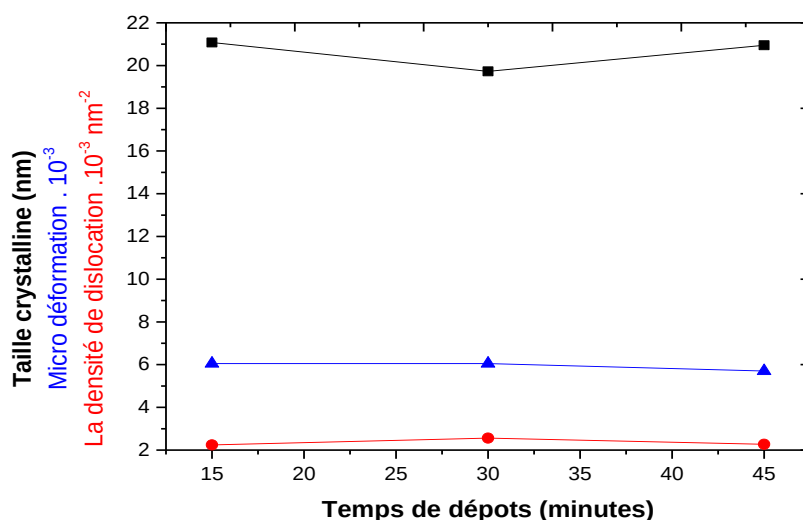
## IV.2 L'oxyde de zinc sur des substrats de Cu à différent temps d'électrodépositions 15, 30, 45 minutes

### IV.2.1 Etude comparative des résultats de DRX

En comparant les résultats obtenus par le DRX représentés dans les figures (III. 5. b), (III. 7. b) et (III. 9. b), on remarque que l'intensité des pics a augmenté avec le temps de dépôt, les trois pics intenses ( $\sim 31^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $36^\circ$ ) sont présents pour les trois structures déposées à 15, 30 et 45 mn, ceux de  $31^\circ$ ,  $34^\circ$  sont décalés par des petits angles dans la structure déposée à 30 minutes ( $32^\circ$ ,  $33.7^\circ$ ).

On note également l'apparition de nouveaux pics ( $47,36^\circ$ ,  $56,51^\circ$ ,  $62,67^\circ$ ,  $67,90^\circ$ ,  $69,2^\circ$ ) pour la structure déposée à 45 minutes. En ce qui concerne la structure déposée à 30 minutes un seul nouveau pic apparaît à  $38,85^\circ$ . Ces résultats signifient qu'il y a un changement dans la taille et la forme des grains de ZnO mais la phase reste la même pour les trois structures (phase cubique).

La figure III. 13 montre la taille cristalline, la microdéformation et la densité de dislocation de la couche de ZnO déposé sur un substrat de Cu à différent temps d'électrodéposition (15, 30 et 45 minutes).



**Figure III. 13 : Taille cristallines, microdéformations et la densité de dislocation en fonctions des temps d'électrodéposition.**

On observe que la taille cristalline de ZnO prend une valeur maximale de 21.08 nm pour la structure déposée à 15 minutes, une valeur minimale pour celle déposée à 45 mn et pour la structure déposée à 30 minutes la taille cristalline est égale à 19.73 nm.

La densité de dislocation a augmenté de  $2.24 \cdot 10^{-3}$  à  $2.56 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ , si le temps augmente de 15 à 30 mn, la couche devient plus fragile à 30 mn. Au contraire nous avons obtenu  $19.73 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$  pour la couche déposée à 45 min.

. La microdéformation des grains de ZnO est de même valeur ( $6.05 \cdot 10^{-3}$ ) pour les deux structures de 15 et 30 mn de temps de dépôt et elle diminue en augmentant le temps à 45 minutes ( $5.7 \cdot 10^{-3}$ ) ce qui signifie que la déformation des grains de ZnO est moins importante à 45 minutes par rapport 15 et 30 minutes.

Le tableau III.5 résume l'espace inter-planaire  $d_{hkl}$ , et le volume de la cellule V en utilisant les relations (III.2 et III.3) pour les calculer. Le logiciel PDXL2 nous a donné les paramètres de maille (a,b & c)

| <b>Le temps de dépôts</b> | <b>Espace interplanaire (<math>d_{hkl}</math>) Å°</b> | <b>Paramètres de maille Å<br/>a=b=c</b> | <b>Volume de la cellule (V) Å<sup>3</sup></b> |
|---------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 15 minutes                | 2.6337                                                | 4.0096                                  | 78.949                                        |
| 30 minutes                | 2.6372                                                | 4.0133                                  | 79.168                                        |
| 45 minutes                | 2.6338                                                | 4.0097                                  | 78.955                                        |

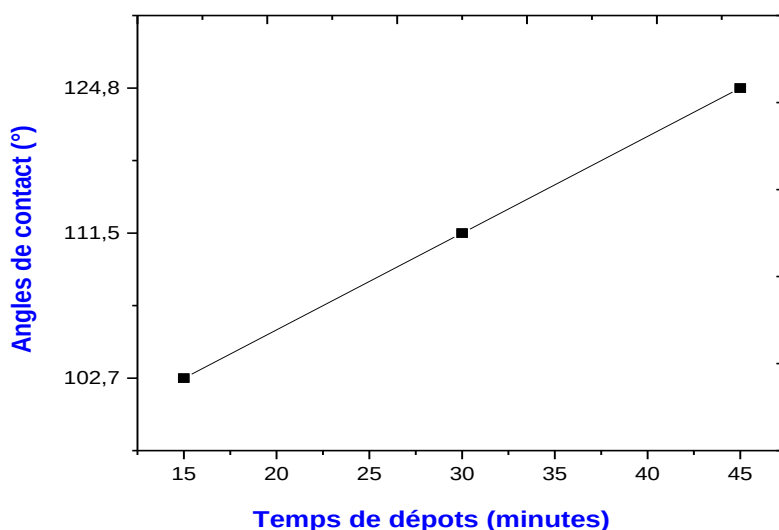
**Tableau III. 5 : Paramètres de maille (a,b & c), espace interplanaire ( $d_{hkl}$ ), volume de la cellule (V) de la couche de ZnO déposée à différents temps d'électrodéposition sur un substrat Cu.**

#### **IV.2.2 Etude comparative des résultats du MEB**

Les résultats du MEB (voir les figures (III. 6. b), (III. 8. b) et (III. 10. b)) montrent que la structure des couches déposées contient des roses de sables avec des micro-piliers distribués de façon homogène. Les têtes de ces derniers sont pointues et orientes dans tous les sens, la différence entre les structures réside dans la longueur des piliers. On remarque une augmentation de ces longueurs lorsque le temps augmente.

#### **IV.2.3 Etude comparative des résultats des angles de contact**

La figure III. 14 montre les valeurs des angles de contact en fonction de temps d'électrodéposition (15, 30, 45 minutes). En comparant ces résultats on voit que la surface des trois structures déposées est hydrophobe, la valeur de l'angle de contact augmente de façon exponentielle en augmentant le temps de dépôt, ce qui signifie que la rugosité change d'une structure à l'autre.



**Figure III. 14 : Angles de contact en fonctions du temps d'électrodéposition.**

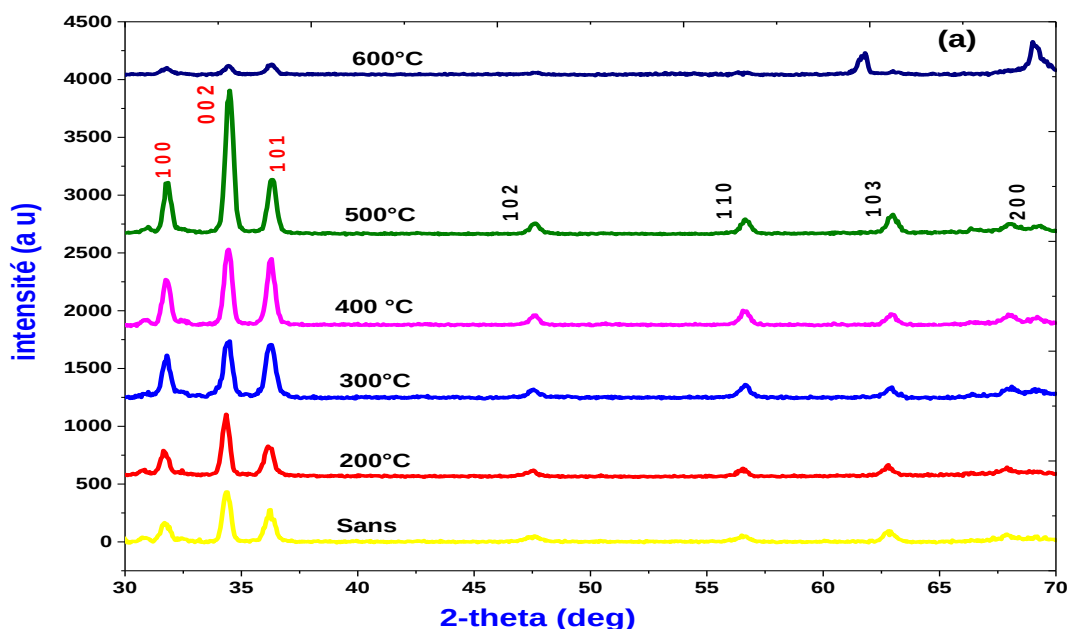
On peut conclure que lorsqu'on augmente le temps de dépôt la surface de la couche de ZnO déposée devient plus hydrophobe, pour cela on constate la rugosité de la structure.

## V. Effet de la température de recuit

Le contrôle de la température de recuit après le dépôt de ZnO est très important pour obtenir une bonne cristallinité. Afin d'étudier l'effet de la température de recuit sur les différents paramètres qui influent sur la morphologie et la structure, nous avons pris des échantillons de n-Si-ZnO-30 (temps de dépôt de 30 minutes) et on l'est a mis dans un four en changeant la température de recuit de 200 à 600°C avec un pas de 100°C. Chaque pas de température dure une heure. Par la suite on a étudié les structures obtenues par rapport à la couche de ZnO sans recuit.

### V.1.1 Etude comparative des résultats du DRX

La figure (III. 15) montre les courbes DRX des films de ZnO à différentes températures de recuit de 200 ° C à 600 ° C avec un pas de 100 ° C, par rapport à la couche de ZnO sans recuit.



**Figure III. 15 : Diffractogramme des rayons X de la couche de ZnO-30min déposée sur un substrat de n-Si sans recuit et à différentes températures de recuit de 200 à 600 °C avec un pas de 100 °C.**

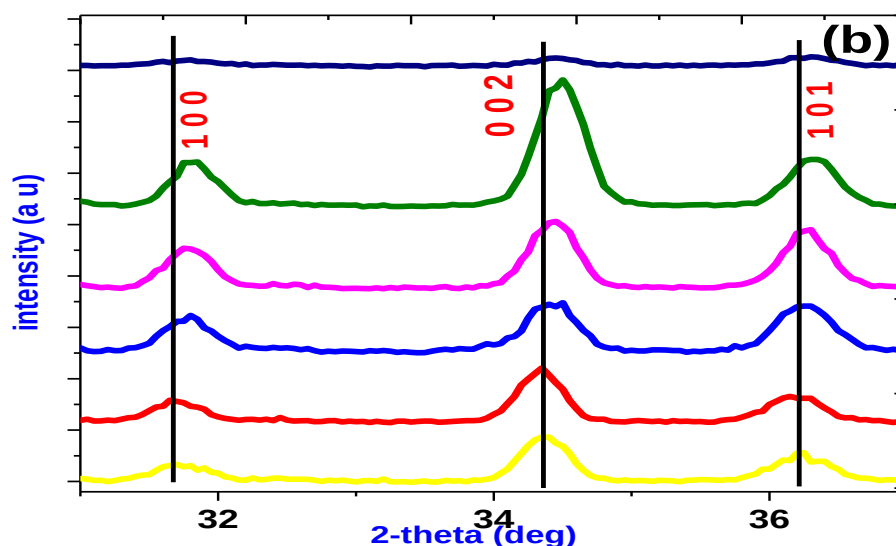


On constate que les courbes DRX présentent trois pics intenses avec des réflexions des angles de Bragg à  $\sim 31,7^\circ$ ,  $34,3^\circ$ ,  $36,2^\circ$  qui correspondent à la phase hexagonale des plans de réseau ZnO d'orientations (100), (002), (101), respectivement.

Les réflexions de diffraction observées se sont avérées bien adaptées à la base de données (PDF-2, release 2014, 01-073-8765). De plus ces résultats montrent que les couches de ZnO déposées sont orientées vers l'axe C (002) [11]. Lorsque la température de recuit a atteint  $500^\circ\text{C}$ , l'intensité des pics à  $31,7^\circ$ ,  $34,3^\circ$ ,  $36,2^\circ$  est devenue plus élevée, indiquant une bonne croissance et cristallinité des films minces de ZnO. Au contraire pour la température de  $600^\circ\text{C}$  l'intensité des pics à  $31,7^\circ$ ,  $34,3^\circ$ ,  $36,2^\circ$  est réduite, tandis que l'intensité du pic à  $69^\circ$  est augmentée.

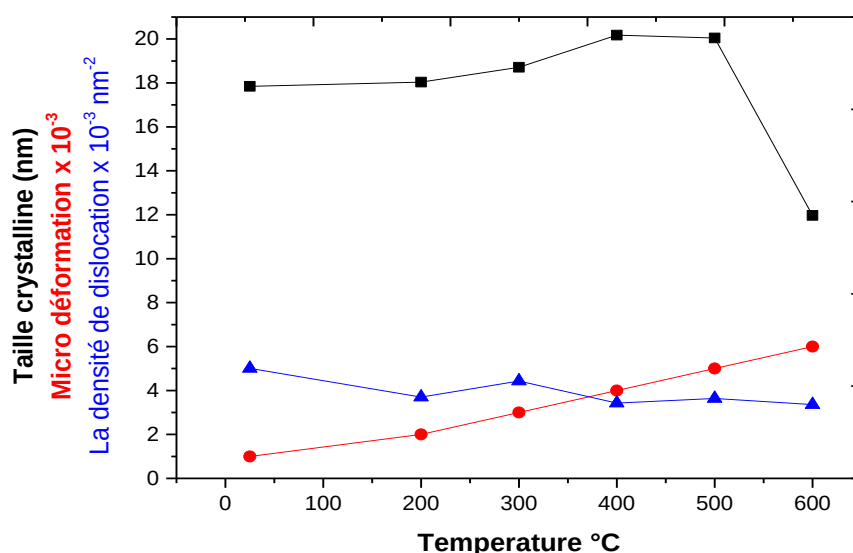
La base des données indique l'absence de phases métalliques de Zn ou de phases d'impuretés, indiquant que la formation de film de ZnO est purement cristalline.

La figure (III.16) révèle que les positions des pics pour les orientations (100), (002) et (101) des films de ZnO recuits de  $300^\circ\text{C}$  à  $600^\circ\text{C}$  ont été légèrement décalés vers des valeurs  $2\theta$  plus élevées, révélant qu'une meilleure cristallinité est obtenue. Résultat en bon accord avec les travaux de M. Shaban et Al [14].



**Figure III. 16 : Comparaison des pics et des angles de réflexion entre les courbes de DRX des couches de ZnO sans et avec recuit pour une température variant de 200 à  $600^\circ\text{C}$  avec un pas de  $100^\circ\text{C}$ .**

La figure (III.17) montre la taille cristalline, la micro-déformation et la densité de dislocation de la couche de ZnO déposée sur un substrat de n-Si à différentes températures de recuit en maintenant le temps d'électrodéposition à 30 minutes.



**Figure III. 17 : Taille cristallines, micro-déformations et la densité de dislocation en fonctions des temps d'électrodépositions.**

On remarque que la taille cristalline de ZnO augmente en augmentant la température de recuit jusqu'à atteindre une valeur maximale de l'ordre de 20,04 nm à l'approche des températures 400 et 500 °C, puis diminue et prend une valeur minimale de 11,85 nm à 600°C.

La valeur de la densité de dislocation a diminué lorsqu'on a augmenté la température de recuit jusqu'à une valeur minimale de  $3,41 \cdot 10^{-3}$  à 600°C. Par contre la valeur de la micro déformation a augmenté de façon exponentielle avec l'augmentation de la température de recuit, on a une valeur de  $6,02 \cdot 10^{-3}$  à 600°C.

D'après ces résultats on peut conclure que la température de recuit joue un rôle très important après le dépôt des matériaux surtout pour la solidification des couches déposées et crée des rugosités à la surface de la couche.

Le tableau (III.6) résume l'espace inter-planaire  $d_{hkl}$ , et le volume de la cellule  $V$  des couches ZnO sans recuits et à différentes températures. Pour les calculer on a utilisé les relations (III.3 et III.4), le logiciel PDXL2 nous a donné les paramètres de maille (a,b & c).

| La température de recuits | Espace interplanaire ( $d_{hkl}$ ) Å° | Paramètres de maille Å |        | Volume de la cellule (V) Å <sup>3</sup> |
|---------------------------|---------------------------------------|------------------------|--------|-----------------------------------------|
|                           |                                       | a=b                    | c      |                                         |
| Sans recuits              | 2.6340                                | 3.2492                 | 5.2075 | 67.33                                   |
| 200°C                     | 2.633                                 | 3.2492                 | 5.2075 | 67.33                                   |
| 300°C                     | 2.631                                 | 3.2541                 | 5.2161 | 67.64                                   |
| 400°C                     | 2.630                                 | 3.2512                 | 5.2083 | 67.42                                   |
| 500°C                     | 2.626                                 | 3.2496                 | 5.2061 | 67.33                                   |
| 600°C                     | 1.415                                 | 3.2503                 | 5.1976 | 67.25                                   |

**Tableau III. 6 : Paramètres de maille (a, b & c), Espace-interplanaire ( $d_{hkl}$ ), volume de la cellule (V) de la couche de ZnO déposée sans recuit et à différentes températures de recuit sur un substrat n-Si.**

La comparaison des résultats montre que les paramètres de maille sont à peu près les mêmes, le volume de la cellule unitaire est aussi presque le même avant et après recuit avec un léger changement.

### **V.1.2 Etude comparative des résultats de MEB**

La figure (III. 18 (a, b, c, d, e, f)) illustre la surface morphologique obtenue par MEB des couches de ZnO déposées électrochimiquement sans et avec recuit en variant T de 200°C à 600°C avec un pas de 100°C.

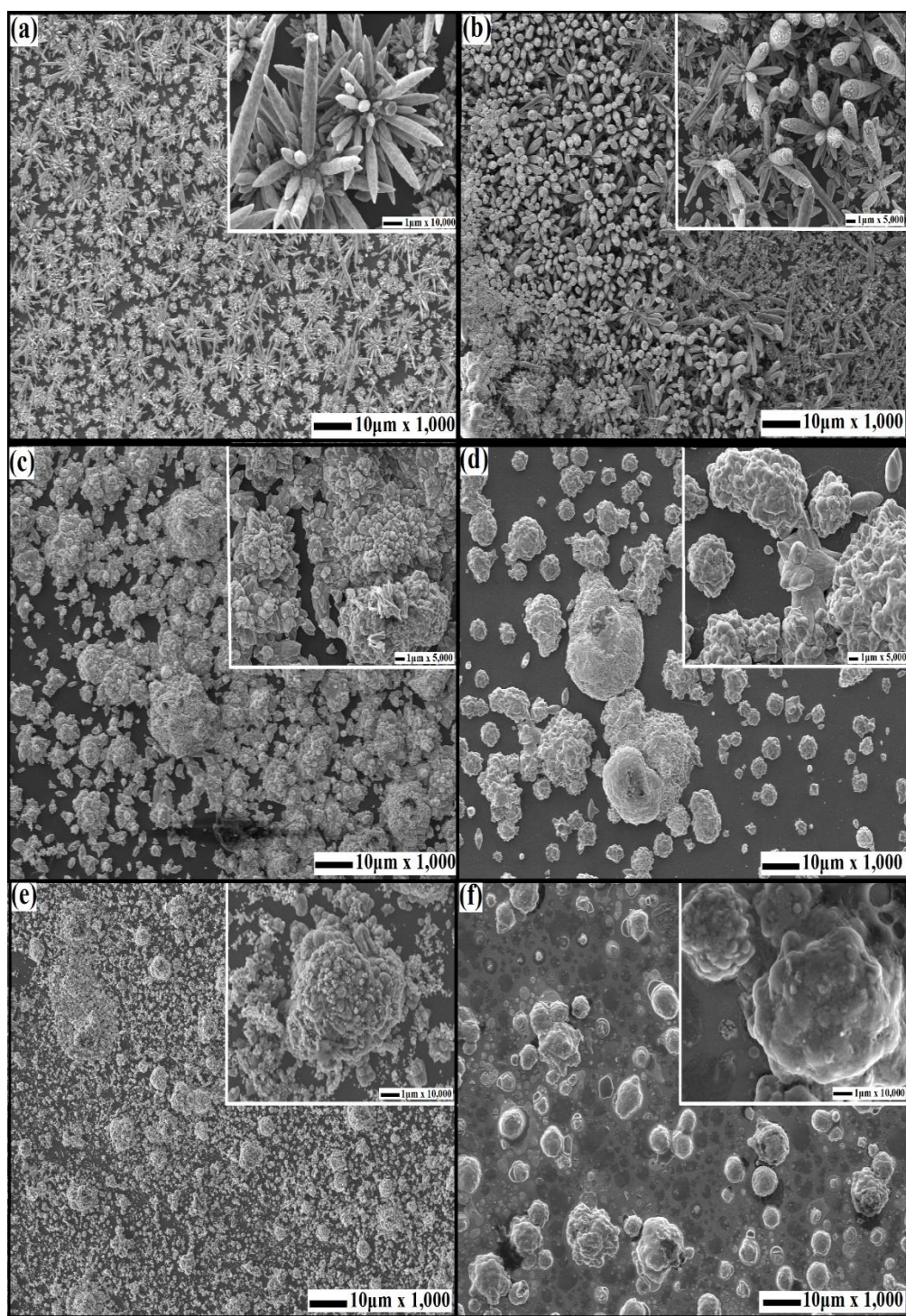


Figure III. 18 : Images MEB des couches de ZnO, (a) sans et avec recuit de 100 à 600°C avec un pas de 100°C respectivement (a,b, c, d, e, f).

Les figures ((a) et (b)) montrent que la surface de ZnO déposé a un fond homogène, constitué de rose de sable, contenant des micro piliers de forme hexagonale, orientés perpendiculairement dans toutes les directions. Dans l'image (a) les têtes des micros tiges sont pointées et de diamètre moyenne de l'ordre de  $0,46\mu\text{m}$ .

En passant à la température  $200^{\circ}\text{C}$  (image b) le diamètre des tiges a augmenté atteignant  $0,84\mu\text{m}$  et les têtes sont devenues poreuses. Le diamètre moyen de ces dernières est d'environ  $80,72\text{ nm}$ . Avec l'augmentation de la température de recuit ( $T > 200^{\circ}\text{C}$ ) la structure change complètement de forme de rose de sable à une structure granulaire.

A  $300^{\circ}\text{C}$  (image c) les grains sont des agrégats avec une distribution aléatoire dans toutes les directions. Dans l'image (d), lorsque T est égale  $400^{\circ}\text{C}$ , les agrégats sont devenus plus grands distribués de façon désordonnée avec différentes tailles et un fond vide, ce qui montre l'augmentation de la cristallinité.

A T égale  $500^{\circ}\text{C}$ , le fond de la structure est complètement chargé d'agrégats. La dernière image (f) montre des grains agrégats clairs aux premiers plans et autres moins clairs au dernier plan, ce qui signifie que la cristallinité est moindre à cette température.

Il ressort de ces résultats que la cristallisation des atomes dépend des températures de recuit. Ceci est confirmé par les résultats obtenus par l'analyse DRX, qui ont indiqué une bonne qualité cristalline en variant la température de recuit.

### V.1.3 Etude comparative des résultats obtenus par angles de contact

La figure (III. 19) montre les images des angles de contact à la surface des couches de ZnO sans et avec recuit. On rappelle que pour la couche sans recuit la valeur de l'angle de contact obtenu précédemment est égal  $122,1^\circ$  (figure a), ce qui donne une surface hydrophobe.

Une diminution de la valeur de l'angle de contact de  $122,1^\circ$  sans recuit à  $29,5^\circ$  avec recuit à  $T = 600^\circ\text{C}$ , valeur inférieure à  $90^\circ$  confirme que le recuit a rendu notre couche hydrophile.

La transformation des liaisons de ZnO en liaisons polaires ainsi que la diminution d'énergie de surface. De même, la diminution de l'angle de contact est due à l'activation des pores au milieu de la surface, ce qui signifie que la surface est devenue plus rugueuse.

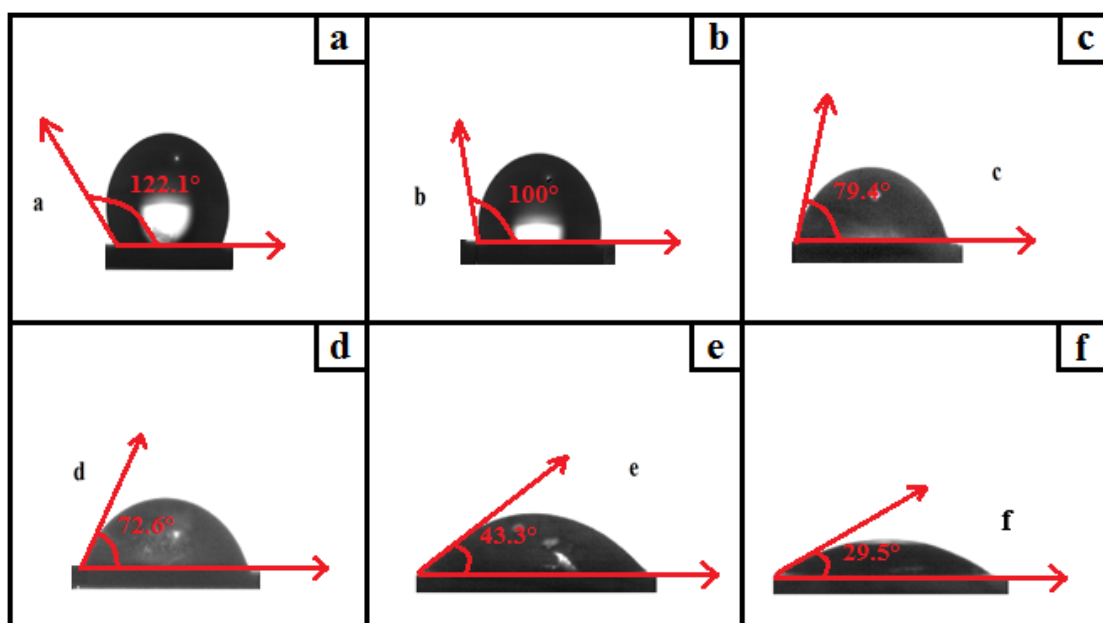


Figure III. 19 : Images des angles de contact des couches de ZnO, (a) sans et avec recuit, la température varie de 200 à  $600^\circ\text{C}$  avec un pas de  $100^\circ\text{C}$ .



## VI. Application

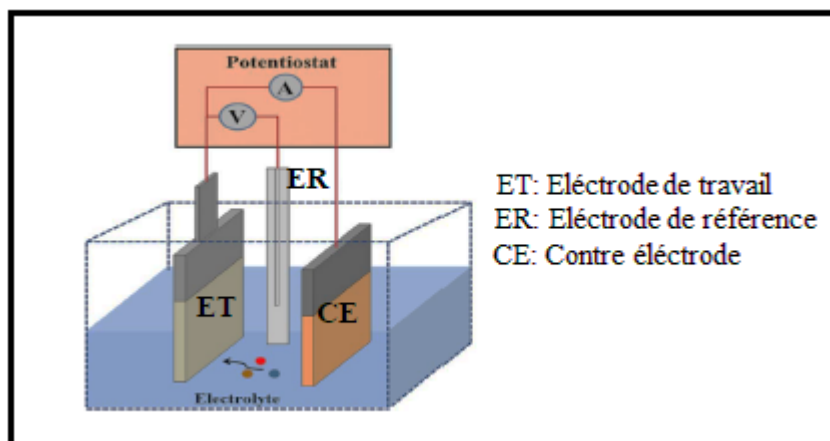
Comme nous l'avons mentionné précédemment dans le premier chapitre, il existe plusieurs applications de l'oxyde de zinc dans plusieurs domaines, parmi ces dernières les condensateurs électrochimiques (CE). Cette application a attiré l'attention de plusieurs chercheurs en raison de leur utilisation potentielle dans des applications telles que les dispositifs de stockage d'énergie. Les avantages qui ont fait du ZnO un meilleur candidat dans ce domaine sont : le coût, la grande disponibilité et le fait qu'il soit non polluant pour l'environnement.

Dans cette partie nous avons choisi la structure de ZnO déposée sur le silicium avec un temps de dépôt de 30 minutes sans et avec recuit à 400 °C. Ce choix a été fait sur la base des résultats obtenus dans l'étude de la structure et la morphologie de l'oxyde de zinc, en tenant compte de la densité de dislocation, la taille cristalline, la micro déformation et la rugosité de la surface.

La série d'oxyde de zinc déposée sur le cuivre n'a pas été retenue car ce dernier interagit avec l'électrolyte et s'oxyde. La série d'oxyde de zinc déposée sur le verre ITO n'a pas non plus été retenue car cet échantillon n'a été utilisé que pour mesurer l'énergie de gap à cause de leur transparence dans le visible.

Afin d'étudier la performance électrochimique des électrodes préparées pour explorer les avantages des morphologies et structure obtenus dans l'application des supercondensateurs, la voltamétrie cyclique (CV), et les mesures de spectroscopie (SIE) ont été effectuées à l'aide du système à trois électrodes décrit précédemment (voir la figure III. 20) avec 1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme solution électrolytique, l'électrode de travail contient l'échantillon n-Si-ZnO et la surface de l'oxyde de zinc est en contact direct avec l'électrolyte. La face arrière est couverte complètement avec une Colle isolante.

Les courbes de voltamétrie cyclique de la structure Si-ZnO ont été effectuées à différentes vitesses de balayage (10, 20, 50, 100, 200 mV/s) dans la plage de tension de -0.8V à 0.2 V.



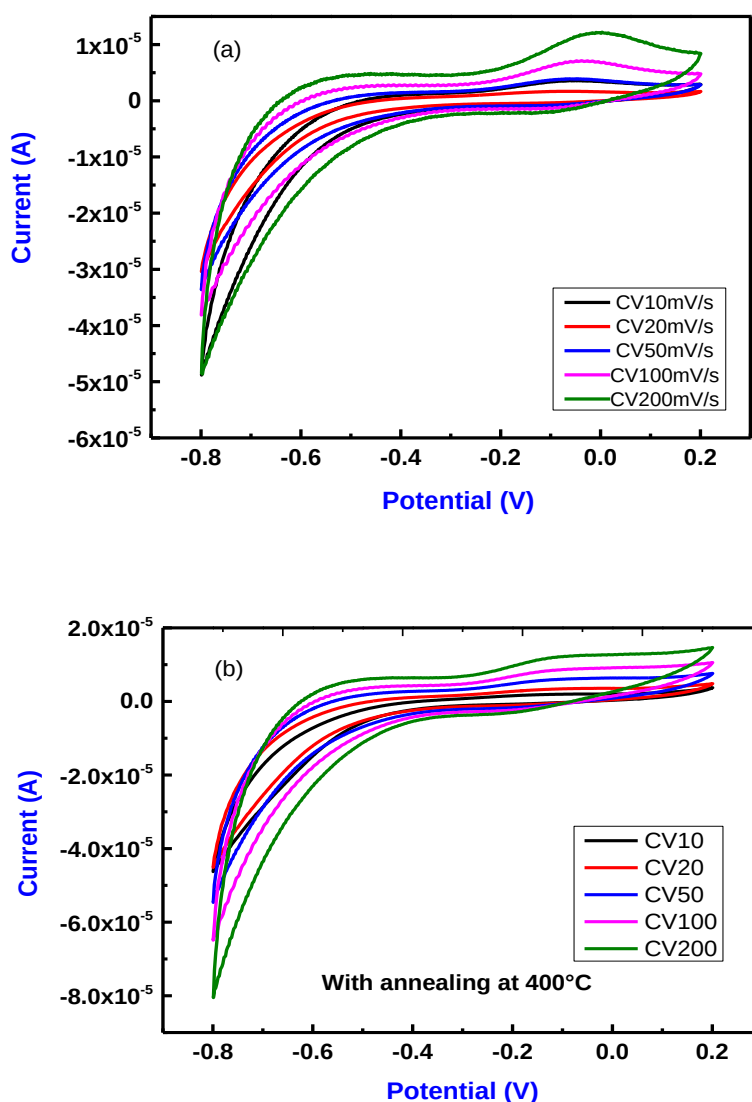
**Figure III. 20 : Le système à trois électrodes utilisées, tel que la CE une plaque de platine, l'ET est n.si-Zno sans et avec recuit déposé à 30 minute de temps de dépôt, ER est l'électrode de référence.**

#### VI.1 La voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique (CV) est une méthode intéressante pour évaluer le comportement capacitif des matériaux d'électrode. C'est une technique largement utilisée pour obtenir une connaissance qualitative des réactions électrochimiques [18].

Les courbes de voltamétrie cyclique de l'électrode Si-n /ZnO sans et avec recuit à 400 °C, à différentes vitesses de balayage (10, 20, 50, 100, 200 mv/s), immergés dans l'électrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M dans la plage de tension de -0,8 V à 0,2 V sont représentés sur les figures (III. 21). (a, b), respectivement.





**Figure III. 21 : Voltamétrie cyclique de l'électrode Si-n/ZnO, (a) sans et (b) avec recuit à 400 °C, à différentes vitesses de balayage (10, 20, 50, 100, 200 mV/s), dans l'électrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M.**

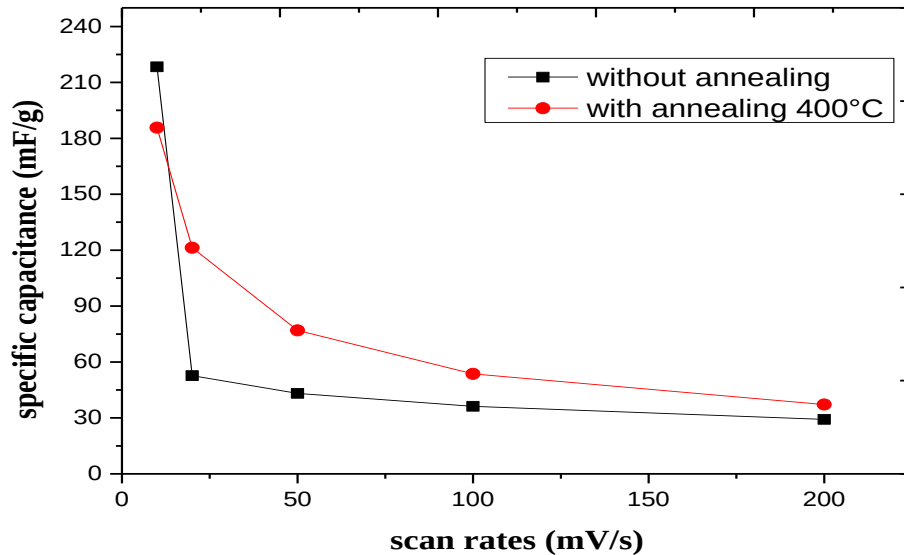
Le même comportement est observé pour les deux électrodes (avec et sans recuit). Les figures montrent aussi qu'à potentiel de polarisation constant, le courant augmente avec l'augmentation du taux de balayage sans aucune distorsion de la forme CV à un taux de balayage élevé, ce qui indique une propriété capacitive idéale [19].

De plus, la préservation de la forme des courbes CV à des vitesses de balayage plus élevées est une bonne indication pour une meilleure réversibilité, suggérée par plusieurs auteurs [20, 21].

Le calcul de la capacité spécifique  $C_p$  en (mF/g) de la couche de ZnO a été fait suivant la relation (III.7) [22], où  $\int Idv$  indique la surface de la courbe CV lorsque le condensateur de surface ZnO est en contact avec l'électrolyte chargé et déchargé,  $m$  désigne la masse en (g) de l'électrode active,  $v$  spécifie les vitesses de balayage en (V/s), et  $\Delta V$  est la fenêtre de potentiel en (V).

$$C_p = \frac{\int_{V_1}^{V_2} I dV}{2.v.m.\Delta V} \quad (\text{III.7})$$

Les capacités spécifiques de la structure Si-n/ZnO sans recuit et avec recuit à 400 °C en fonction de la vitesse de balayage sont représentées respectivement sur la Figure (III. 22).



**Figure III. 22 : Capacité spécifique de Si-n/ZnO en fonction de la vitesse de balayage, sans et avec recuit à 400 °C, à différentes vitesses de balayage (10, 20, 50, 100, 200 mv/s), dans un électrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M.**

Les deux courbes présentent une allure similaire et qui diminue avec l'augmentation de la vitesse de balayage [23].

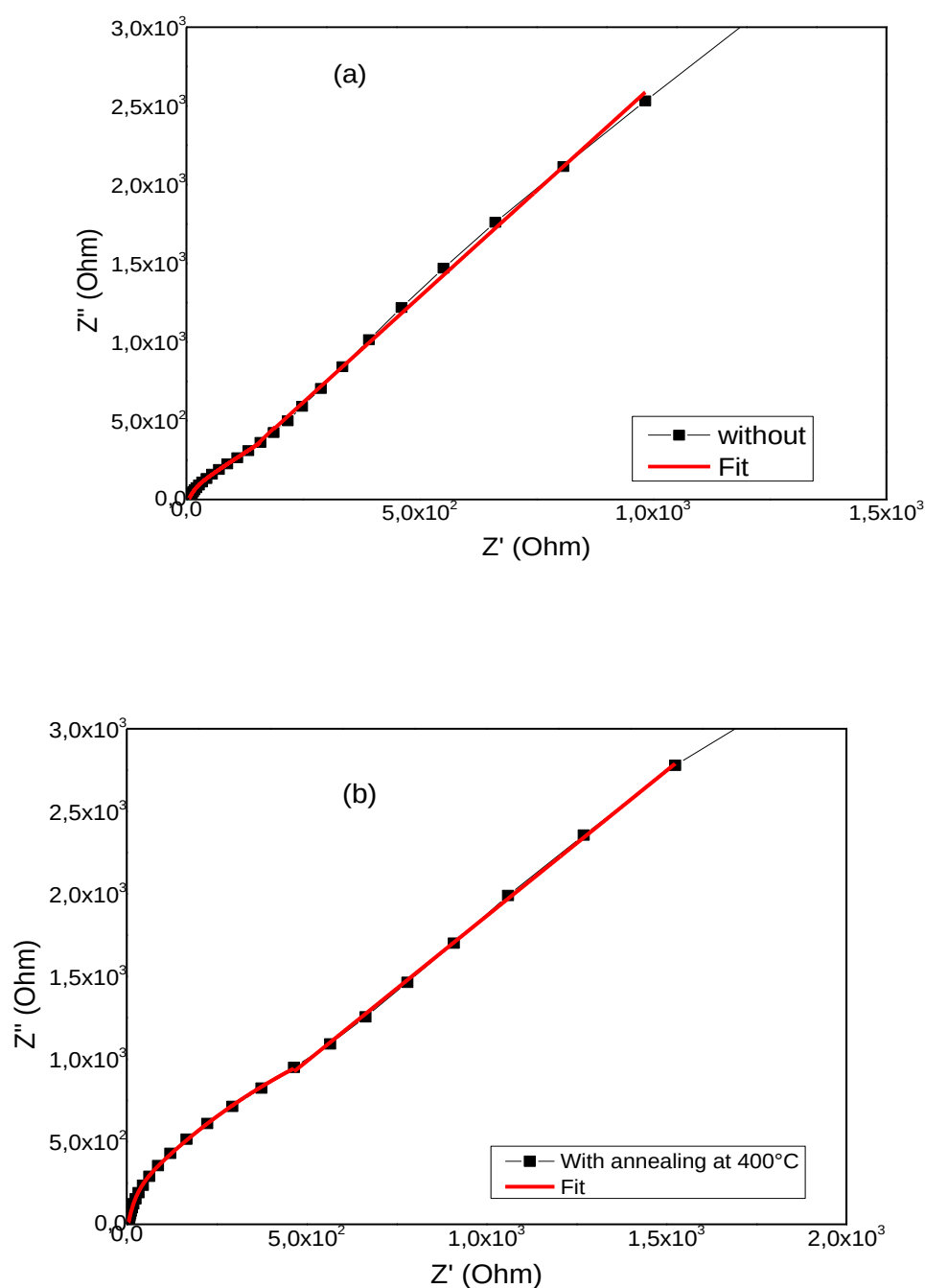
Aux faibles vitesses de balayage (10 mV/s), la capacité spécifique de nos deux échantillons ont pour valeurs : 218 mF/g et 186 mF/g, elle diminue à environ 30, 37 mF/g lorsque la vitesse augmente à 200 mV/s), respectivement pour la couche de ZnO sans et avec recuit à 400 °C.

L'accumulation d'un nombre élevé de charges à la surface de l'électrode conduit à une valeur de capacité élevée et explique le comportement observé à faible vitesse de balayage. Alors qu'à des vitesses de balayage plus élevées, la mobilité de charge par unité de temps augmente, ce qui entraîne moins d'accumulations de charge à la surface de l'électrode, ce qui abaisse la valeur de capacité [23, 24]. On peut noter que le recuit du ZnO/Si-n augmente légèrement la capacité spécifique sauf à la vitesse de balayage 10 mV/s.

#### VI.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique

L'étude des propriétés de transfert de charge et de la diffusion ionique de la couche mince de ZnO comme électrode de travail a été réalisée par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sous potentiel de circuit ouvert (PCO) dans l'électrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avec une gamme de fréquences allant de 100 kHz à 10 mHz.

Le diagramme de Nyquist ( $-Z'' = f(Z')$ ) de la structure ZnO/Si-n sans et avec recuit et la courbe ajustée utilisant un circuit de Randles sont représentés sur la figure III. 23 (a, b) respectivement.



**Figure III. 23 : Spectroscopie d'impédance (SIE) sous potentiel de circuit ouvert (PCO) dans l'électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M, et le tracé de Nyquist de l'électrode Si-n /ZnO sans (courbe a) et avec recuit (courbe b) à 400 °C, pour des fréquences de 100 kHz à 10 mHz.**

Les deux figures (23(a, b)) présentent un demi-cercle correspondant aux résistances de transfert de charge  $R_{ct}$  et une droite, inclinée par rapport à l'axe  $Z'$ , correspondant à l'effet d'électrode (impédance de Warburg).

La résistance série  $R_s$ , déterminée à partir de l'intersection du diagramme de Nyquist avec l'axe  $Z'$  dans la région des hautes fréquences, est d'environ  $0 \Omega$  pour les deux structures avec et sans recuit. Cependant, la résistance de transfert de charge de la structure recuite est plus élevée ( $450 \Omega$ ) que la structure sans recuit ( $126 \Omega$ ) et indique un meilleur transfert de charge de la solution à la surface de la structure non recuite.

#### Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'élaboration de nos échantillons et discuté les différentes structures et morphologies obtenues.

On a étudié les effets du substrat, du temps de dépôt et l'effet de recuit sur la morphologie et la structure de ZnO déposé par voie électrochimique.

On a appliqué nos deux structures de ZnO déposées à 30 minutes de temps sans et avec recuit à  $400^\circ\text{C}$  comme électrode de super condensateur et effectué des mesures électrochimiques telles que la cyclique voltamétrie CV, la mesure de spectroscopie d'impédance SIE. Nous avons calculé la capacité spécifique, la meilleure valeur obtenue est  $218 \text{ mF/g}$  à de faibles vitesses de balayage pour la structure de ZnO sans recuit.

On a montré aussi que la résistance de transfert de charge de cette structure ( $126 \Omega$ ), est inférieure à celle de la structure avec recuit ( $450 \Omega$ ), ce qui indique que la meilleure structure est celle sans recuit parce qu'elle a un meilleur transfert de charge de la solution à la surface.

**Références**

- [1] Ahmed, N. A., Fortas, G., Hammache, H., Sam, S., Keffous, A., Manseri, A., ... & Gabouze, N. (2010). Structural and morphological study of ZnO thin films electrodeposited on n-type silicon. *Applied surface science*, 256(24), 7442-7445.
- [2] Baka, O., Khelladi, M. R., & Azizi, A. (2014). Effect of Al doping on the properties of electrodeposited ZnO nanostructures. *chemical vapor deposition (MOCVD)*, 8, 12.
- [3] Debbab, M., Ghellai, N., Ikumapayi, O. M., Gabouze, N., Lorenzini, G., Yaddadene, C., ... & Menni, Y. (2022). Behavior Study of Annealing Temperature on Microstructure and Wettability of Electrodeposited ZnO Thin Films for Microcapacitor Application. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 25(4), 293-300.
- [4] Mahalingam, T., John, V. S., Raja, M., Su, Y. K., & Sebastian, P. J. (2005). Electrodeposition and characterization of transparent ZnO thin films. *Solar energy materials and solar cells*, 88(2), 227-235.
- [5] Kara, R., Mentar, L., & Azizi, A. (2020). Synthesis and characterization of Mg-doped ZnO thin-films electrochemically grown on FTO substrates for optoelectronic applications. *RSC advances*, 10(66), 40467-40479.
- [6] Arslan, A., Hür, E., Ilican, S., Caglar, Y., & Caglar, M. (2014). Controlled growth of c-axis oriented ZnO nanorod array films by electrodeposition method and characterization. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 128, 716-723.
- [7] Nuruddin, A., Yulianto, B., Kurniasih, S., Setiyanto, H., & Ramelan, A. (2019, August). Preparation Of Superhydrophobic Zinc Oxide Nanorods Coating On Stainless Steel Via Chemical Bath Deposition. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 547, No. 1, p. 012052). IOP Publishing.

- [8] Sihag, K., & Choudhary, N. (2020). Effect of annealing temperature on phase and morphology of zinc oxide nanostructures with dielectric studies. *Materials Today: Proceedings*, 28, 298-301.
- [9] Feng, Y., Lin, S., Huang, S., Shrestha, S., & Conibeer, G. (2015). Can Tauc plot extrapolation be used for direct-band-gap semiconductor nanocrystals?. *Journal of Applied Physics*, 117(12).
- [10] Coulter, J. B., & Birnie III, D. P. (2018). Assessing Tauc plot slope quantification: ZnO thin films as a model system. *physica status solidi (b)*, 255(3), 1700393.
- [11] Lim, W. C., Singh, J. P., Kim, Y., Song, J., Chae, K. H., & Seong, T. Y. (2021). Effect of thermal annealing on the properties of ZnO thin films. *Vacuum*, 183, 109776.
- [12] Al-Zahrani, A. A., Zainal, Z., Talib, Z. A., Lim, H. N., Fudzi, L. M., Holi, A. M., & Mohd Ali, M. S. (2020, February). Effect of annealing temperature on the performance of ZnO seed layer for photoanode in photoelectrochemical cells. In *Defect and Diffusion Forum* (Vol. 398, pp. 156-166). Trans Tech Publications Ltd.
- [13] Mondal, P. (2019). Effect of Oxygen vacancy induced defect on the optical emission and excitonic lifetime of intrinsic ZnO. *Optical Materials*, 98, 109476.
- [14] Shaban, M., Zayed, M., & Hamdy, H. (2017). Nanostructured ZnO thin films for self-cleaning applications. *RSC advances*, 7(2), 617-631.
- [15] Kumar, K. D. A., Ganesh, V., Valanarasu, S., Shkir, M., Kulandaisamy, I., Kathalingam, A., & AlFaify, S. (2018). Effect of solvent on the key properties of Al doped ZnO films prepared by nebulized spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics*, 212, 167-174.
- [16] Ghannam, H., Chahboun, A., & Turmine, M. (2019). Wettability of zinc oxide nanorod surfaces. *RSC advances*, 9(65), 38289-38297.

- [17] Yang, S., Sha, S., Lu, H., Wu, J., Ma, J., Wang, D., & Sheng, Z. (2020). Electrodeposition of hierarchical zinc oxide nanostructures on metal meshes as photoanodes for flexible dye-sensitized solar cells. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 594, 124665.
- [18] Fang, S., Bresser, D., & Passerini, S. (2022). Transition metal oxide anodes for electrochemical energy storage in lithium-and sodium-ion batteries. *Transition Metal Oxides for Electrochemical Energy Storage*, 55-99.
- [19] Guan, M., Wang, Q., Zhang, X., Bao, J., Gong, X., & Liu, Y. (2020). Two-dimensional transition metal oxide and hydroxide-based hierarchical architectures for advanced supercapacitor materials. *Frontiers in Chemistry*, 8, 390.
- [20] Naiknaware, A. G., Chavan, J. U., Kaldete, S. H., & Yadav, A. A. (2019). Studies on spray deposited Ni doped Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> electrodes for supercapacitor applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 774, 787-794.
- [21] Dung, H. T., Tung, D. T., Dung, T. Q., Yen, N. T., Thanh, N. B., Dung, N. T., & Hong, P. N. (2019). Preparation and characterization of GO/ZnO electrode for supercapacitors. *Vietnam Journal of Science and Technology*, 57(5), 585-593.
- [22] Hassan, K., Hossain, R., & Sahajwalla, V. (2022). Recycled ZnO-fused macroporous 3D graphene oxide aerogel composites for high-performance asymmetric supercapacitors. *Journal of the American Ceramic Society*, 105(12), 7467-7478.
- [23] Wang, Y., Li, B., Zhang, B., Tian, S., Yang, X., Ye, H., ... & Zheng, G. (2020). Application of MOFs-derived mixed metal oxides in energy storage. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 878, 114576.
- [24] Wang, Y., Li, B., Zhang, B., Tian, S., Yang, X., Ye, H., ... & Zheng, G. (2020). Application of MOFs-derived mixed metal oxides in energy storage. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 878, 114576.





---

## ***CONCLUSION GENERALE***

---

## **Conclusion générale**

Dans notre travail nous avons réalisé différentes structures d'oxyde de zinc élaborées par électrodéposition. Différentes caractérisations des morphologies et structures de ZnO ont été effectuées.

On a utilisé deux substrats n-Si et Cu, et nous avons étudié l'effet du temps de dépôt et l'effet de recuit sur l'oxyde de zinc. Pour la caractérisation on a utilisé le diffractomètre des rayons X, le microscope électronique à balayage, et l'angle de contact.

Afin de déterminer l'énergie de gap de l'oxyde de zinc, nous avons utilisé un substrat de verre ITO, ce choix est justifié par la propriété de transparence de ce dernier dans le visible, on a trouvé la valeur de 3,28 eV.

Le substrat a une grande influence sur la morphologie, nous avons obtenu une structure hexagonale en utilisant le silicium n-Si comme substrat, par contre si on utilise le cuivre Cu comme substrat la structure change et devient cubique. De plus on a remarqué que plusieurs paramètres tels que la densité de dislocation, la microdéformation et la taille cristalline changent avec le temps de dépôt mais n'influent pas sur la structure en gardant le même substrat,

L'application de nos échantillons n-Si/ZnO sans et avec recuit à 400°C nous a donné une bonne réponse comme électrode super capacitive dans une solution électrolytique. On a utilisé la voltamétrie cyclique, pour calculer la capacité spécifique de nos électrodes ce qui nous donne une capacité de l'ordre de 218 et 185 mF/g pour les deux structures sans et avec recuit.

## **Perspectives**

Dans la continuité de cette étude en tant que vision future, les différentes structures de ZnO pourraient être utilisées dans divers applications et domaines soit dans :

- L'environnement : détection de gaz, dépollution de l'eau ou capteur de pollution.
- Le domaine biomédical.
- Le domaine énergétique cellules solaires

# ANNEXE

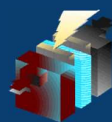
## Publications internationales

1. **Debbab, M.**, Ghellai, N., Ikumapayi, O. M., Gabouze, N., Lorenzini, G., Yaddadene, C., Berouaken, M., & Menni, Y. (2022). Behavior Study of Annealing Temperature on Microstructure and Wettability of Electrodeposited ZnO Thin Films for Microcapacitor Application. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 25(4), 293–300.
2. Mefoued, A., Mahmoudi, B., Benrekaa, N., Tiour, F., Menari, H., Naitbouda, A., ... & **Debbab, M.** (2023). Structural, morphological and photoluminescent properties of Nd-coated silicon nanostructures. *Opto-Electronics Review*, 31, e145096.

## Communications

1. **Debbab, M.** Chiali, A. Bouzid, Z. Belaoui, M. Ghellai, N. Chabane Sari, N E. Gold sputter deposition (PVD) on glass substrat, and optical chararcterization. Conférence intenationale «Water, Energy & Climate Change WECC», Marrakech-Maroc, Juin 1-4, 2016.
2. **Debbab, M.** Chiali, A. Bouzid, Z. Belaoui, M. Ghellai, N. Chabane Sari, N E. Realisation of dye-sensitized solar cell. Conférence intenationale «Water, Energy & Climate Change WECC», Marrakech-Maroc, Juin 1-4, 2016.
3. Belaoui, M. **Debbab, M.** Chiali, A. Chabane Sari, N E. Ghellai, N. Optical proprerties of ZnO thin films prepared by sol-gel method with different thickness. Conférence intenationale «Water, Energy & Climate Change WECC», Marrakech-Maroc, Juin 1-4, 2016.
4. **Debbab, M.** Bouzid, Z. Belaoui, M. Chiali, A. Ghellai, N. Chabane Sari, N E. Etude et Realization d'une Cellule Solaire Photovoltaïque Sensibilisée par un Colorant. « Quatrième Séminaire Internationa sur les Energies Nouvelles et Renouvelables Conférence intenationale SIENR », Ghardaïa-Algérie, Octobre 24-25, 2016.

5. Bouzid, Z. **Debbab, M.** Belaoui, M. Ghellai, N. Réactualisation de l'Évaluation du Gisement Solaire et Analyse de sa Complémentarité avec l'Énergie Éolienne en Algérie. « Quatrième Séminaire International sur les Énergies Nouvelles et Renouvelables Conférence internationale SIENR », Ghardaïa-Algérie, Octobre 24-25, 2016.
6. Belaoui, M. **Debbab, M.** Bouzid, Z. Chiali, A. Ghellai, N. Chabane Sari, N E. Effet de la Température sur les Propriétés Optiques de Couches Minces de ZnO Obtenues par la Méthode Spin-Coating à Partir d'un sol-gel. « Quatrième Séminaire International sur les Énergies Nouvelles et Renouvelables Conférence internationale SIENR », Ghardaïa-Algérie, Octobre 24-25, 2016.
7. **Debbab, M.** Ghellai, N. Gabouze, N. Belaoui, M. Chiali, A. Chabane Sari, N E. Morphologie et tenue mécanique de couches d'oxydes conducteurs (TCO) et leurs applications. « Première Journée Doctorale de Physique JDP1 », Tlemcen-Algérie, Octobre 5, 2016.
8. Belaoui, M. **Debbab, M.** Bouzid, Z. Chiali, A. Ghellai, N. Chabane Sari, N E. Propriétés Optiques des Couches Minces de ZnO préparées par la Méthode sol-gel pour différentes Températures de Recuit. « Premier Congrès Annuel sur les Sciences et Technologie Appliquées CASTA », Boumerdes-Algérie, Septembre 18-20, 2016.
9. MEFOUED Amine, MAHMOUDI Bedra, BENREKAA Nasser, MENARI Hamid, MEZGHICHE Saleh, MANSERI Amar, BRIK Afaf, TIOUR Faiza, **Moustafa DEBBAB.** MORPHOLOGY, SPECTROSCOPY AND PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF NEODYMIUM-COATED SILICON NANOSTRUCTURES. « THE 1ST INTERNATIONAL CONFERENCE ON RENEWABLE MATERIALS AND ENERGIES ICRME », OUARGLA-ALGERIA, October 26-27, 2022.



## Behavior Study of Annealing Temperature on Microstructure and Wettability of Electrodeposited ZnO Thin Films for Microcapacitor Application

Moustafa Debbab<sup>1</sup>, Nassera Ghellai<sup>1</sup>, Omolayo M. Ikumapayi<sup>2</sup>, Noureddine Gabouze<sup>3</sup>, Giulio Lorenzini<sup>4</sup>, Chafiaa Yaddadene<sup>3</sup>, Malika Berouaken<sup>3</sup>, Younes Menni<sup>5\*</sup>

<sup>1</sup> Unite of Research on Materials and Renewable Energies – URMER, Department of Physics, Faculty of Sciences, Abou Bekr Belkaid University, Po. Box 119, 13000 Tlemcen, Algeria

<sup>2</sup> Department of Mechanical and Mechatronics Engineering Afe Babalola University, 360101, Ado Ekiti, Nigeria

<sup>3</sup> Division Couches Minces Surfaces Interfaces (CMSI), Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE), Algiers, Algeria

<sup>4</sup> Department of Engineering and Architecture, University of Parma, Parco Area delle Scienze, 181/A, 43124 Parma, Italy

<sup>5</sup> Department of Technology, University Center Salhi Ahmed Naama (Ctr. Univ. Naama), P.O. Box 66, Naama 45000, Algeria

Corresponding Author Email: [menniyounes.cfd@gmail.com](mailto:menniyounes.cfd@gmail.com)

<https://doi.org/10.14447/jnmes.v25i4.a10>

### ABSTRACT

**Received:** July 21-2022

**Accepted:** October 23-2022

#### Keywords:

optoelectronics, sensing, energy storage, solar cells, microcapacitor, electrodes, superconductors, chemical vapor deposition, electrodeposition, ZnO elaborations.

In this work, electrodeposition was used to produce thin *zinc oxide* layers on n-type silicon substrates. It has been investigated how annealing at 400 °C affects the deposit's morphological and structural characteristics. *SEM*, *X-ray diffraction*, and contact angle measurements have all been used to study the morphology and structure of non-annealed and annealed *ZnO*. Three intense peaks were visible in the *XRD* patterns of non-annealed *ZnO* thin films along the (100), (002) and (101) planes, however these peaks' intensities were different in the *XRD* patterns of annealed *ZnO* layers. Furthermore, the  $2\theta$  diffraction angle shift can be seen in the *XRD* patterns of annealed and unannealed *ZnO* layers. The contact angle measurements showed that the non-annealed *ZnO* layers are *hydrophobic*; however, at a temperature of 400 °C for annealing, the *ZnO* layer surface becomes *hydrophilic*. Finally, *SEM* data validate the *XRD* and *contact angle* findings by showing how *ZnO* structure changes from a sand rose shape to a granular structure. Additionally, the *ZnO/n-Si micro-capacitor* device has been developed and impedance spectroscopy (*EIS*) has been used to evaluate it. Finally, a microcapacitor made of *ZnO* and *n-Si* showed a high specific capacitance of 128 mF/g.

## 1. INTRODUCTION

Several studies on various semiconductor materials have been conducted over the past few decades, including zinc oxide (*ZnO*), which has a wide band gap of 3.37 eV and a high exciton binding energy (60 meV) [1]. *ZnO* has gained the consideration of numerous laboratories for its diverse properties such as structural and morphological, piezoelectric and pyroelectric and advantages: non-toxicity and abundance, etc [2-4]. *ZnO* is a material that has found numerous uses in a variety of fields, including optoelectronics, sensing, energy storage or conversion as super capacitors, and solar cells, among others, as a result of its intriguing favorable features [5,6]. Recently, several studies have been oriented to energy storage devices such as super capacitors using silicon material as a substrate combined with different materials especially carbon, transition metal oxides, polymer, etc [7,8]. Thanks to its good scalability and easy integration with current silicon technologies, Silicon presents several advantages for its application in energy storage [9,10]. Currently, a number of publications have been published about the remarkable pseudo-capacitive behaviors of transition metal oxides including *NiO*, *V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*, *RuO<sub>2</sub>*, *MnO<sub>2</sub>* and *Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* on silicon surfaces [11,12]. It has been shown that these various

*Si/TMOs* designs were revealed as good super-capacitor electrodes [9,13,14]. Due to its intriguing characteristics, including high capacity, natural abundance, and lastly low cost, *ZnO* has attracted the most attention among these different metal oxides as an electrode material for superconductors. Several methods of *ZnO* elaborations thin film were reported [15]. However, these techniques have a number of drawbacks, including the requirement for bulky, expensive equipment and certain operating circumstances [16]. The chemical approach, such as chemical vapor deposition (*CVD*), sol-gel, spin coating, spray pyrolysis, and electrodeposition, involves creating the film through chemical reactions or molecular decompositions [17,18]. The latter has been chosen in this work because of its several advantageous such as low cost, simple. In addition, the electrodeposition offers the possibilities to adjust the deposit properties such as the film thickness, shape, porosity, etc. improved interfacial bonding between the coating material and the substrate. With the use of an oxygen-rich media and a concentrated solution of  $Zn^{2+}$  + ions, thin films of *ZnO* can be electrodeposited [19,20].

In this work, a *ZnO* thin layer has been electrodeposited on n-type Si substrate and *ZnO/n-type Si* structure has been formed and studied. Calculations and evaluations have been

done to determine how 400 °C annealing temperature affects various ZnO properties, including  $d_{hkl}$  (inter – planar spacing),  $V$  (cell volume),  $D$  (crystal size),  $\Phi$  (dislocation density), and  $\xi$  (micro – strain). XRD, SEM, EDS, and contact angle measurements were used to examine the structure and morphology of ZnO thin films at the annealing temperature. The electrical properties of the ZnO/ $n$  – Si diode construction have also been investigated. Through the use of the cyclic voltammetry method (CV) and impedance spectroscopy (EIS), the device's capacitance behavior was examined. The ZnO/Si –  $n$  device demonstrated a good specific capacitance, according to the results.

## 2. EXPERIMENTAL METHODOLOGY

### 2.1 Used chemicals

The substances listed in Table 1 were employed to create the solutions, whereas the chemicals products used to clean silicon are listed in Tables 2. The substrate is an  $n$  – type silicon (CZ) substrate with:

- Orientation: (100)  $\pm 0.5^\circ$ ,
- Resistivity: [0,007 – 0.013]cm, and
- Thickness: [275 – 325] $\mu\text{m}$ .

**Table 1.** Chemicals employed in the solutions' preparation.

| Zinc Nitrate Hexahydrate                                                                   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , SIGMA – ALDRICH, 98%, 297.5105g/mol |
| Potassium Nitrate                                                                          |
| $\text{KNO}_3$ , LABOSI, 99%, 101.11g/mol                                                  |
| Sodium Sulfate                                                                             |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , LABOSI, 99%, 142.04g/mol                                        |

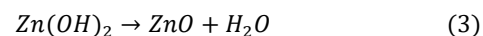
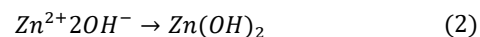
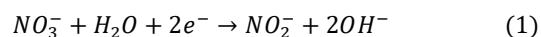
**Table 2.** The cleaning chemicals items for silicon.

| Trichlorethylene                                                 |
|------------------------------------------------------------------|
| $\text{C}_2\text{HCl}_3$ , Prolabo, 99%, 131.39 g/mol            |
| Acetone                                                          |
| $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , Chemopharma, 99.78%, 50.08g/mol |
| Ethanol                                                          |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Chemopharma, 95%, 46.07g/mol   |
| Acide Fluorohydrique                                             |
| $\text{HF}$ , Chemopharma, 10%, 20.0063g/mol                     |

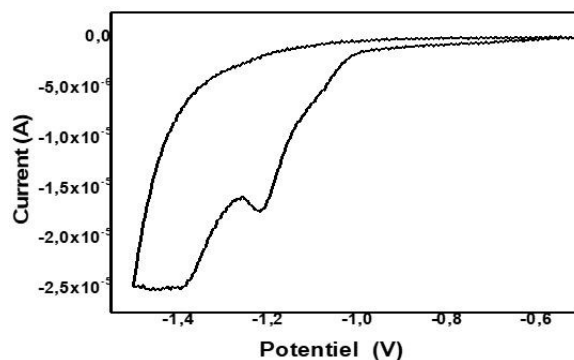
### 2.2 ZnO thin films electrodeposited

Through this experimental research, the chronoamperometry technique was used to electrochemically deposit zinc oxide layers on an  $n$  – type Si substrate. Prior to being cleaned in three ultrasonic baths, the silicon wafers are first sliced with a diamond tip into tiny silicon substrates measuring 1cm by 1cm. The first one includes trichloro – amine that has been heated for 20 minutes at 60 °C. The substrates were then heated in acetone and ethanol at 55°C for 10 minutes each, followed by a DI water rinse and nitrogen gas flow drying of the wafers. Using a simple three – electrode setup and a straightforward electrochemical approach, the anodic electrodeposition of the layers of ZnO was carried out using Si –  $n$  substrates as the working electrode and Ag/AgCl as the reference electrode. The natural oxide layer

on the silicon substrate was removed by immersing it in 10% hydrofluoric acid prior to each electrodeposition. The solution, which was made with deionized water (EDI), contains  $6.10^{-3}\text{M}$  of zinc nitrate hexahydrate  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , and  $1.10^{-1}\text{M}$  of potassium nitrate  $\text{KNO}_3$ . During the electrodeposition, the temperature ( $T$ ) was maintained at 68°C, and the deposition process took 30 minutes. An Autolab 128N potentiostat – galvanostat and NOVA 1.8 control software were utilized in all experiments. According to Peulon et al. [21], the method of increasing the local pH at the level of the working electrode was primarily used to carry out the electrochemical synthesis of ZnO. Several studies [19,22,23] claim that the reduction of nitrate ions into hydroxide ions, which then results in the precipitation of  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , is the first step in the electrochemical production mechanism of ZnO. If the temperature is high enough; 68°C in the present investigation, Zinc II Oxide will develop from this hydroxide dihydrate, i.e., reaction 3. The equations 1, 2, and 3 can be used to summarize the order of ZnO deposition [24,25].



Cyclic voltammetry has been used to determine the polarization voltage for the ZnO electrodeposition. Figure 1 displays cyclic voltammetry with an Ag/AgCl electrode at a scan rate of  $10\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  in the potential range of  $-0.5$  to  $-1.6\text{V}$ . We see a peak around  $-1.2\text{V}$  during the return sweep, which is consistent with the production of ZnO [26]. No peak has been seen during the reverse scan direction, indicating the absence of metallic zinc [27]. According to numerous works [17,24,26], the applied voltage for the ZnO plating should be around  $-1.2\text{V}$ , according to the results.



**Figure 1.** Cyclic voltammogram produced at a rate of scan of  $10\text{mV}^{-1}$  on an  $n$  – type silicon electrode (100) in an aqueous solution of  $[\text{Zn}^{2+}] = 6.10^{-3}\text{M}$ .

### 2.3 Characterisation of materials

An X-ray diffractometer (XRD, Ultima IV, Itm2036E302) with a radiation of  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54059\text{\AA}$ , and a voltage generator of 40kV as well as a tube current of 40mA, were used to analyze the structural characteristics of the thin layer of ZnO with no annealing for 400°C. They scanned the



samples from 30 to 80 degrees at a slew rate of 5000 degrees per minute with a 0.05 degree step. They used a DGIDROP (GBX) to measure the contact angle, depositing 3  $\mu$ l drops of EDI deionized water on the substrate. An integrated digital camera that is managed by standard Visiodrop software is part of the system. Through the use of an electron microscope, the JEOL JSM – 6360 LV, the morphologies of the acquired films have been examined.

### 3. FINDINGS AND ANALYSES

Figure 2 displays the XRD configurations of the ZnO layer that was deposited without annealing using the PDXL2 program that was included with the database (PDF – 2, release 2014, 01 – 073 – 8765).

We can determine the ZnO zincite structure (hexagonal phase, space group P63mc (186)) from the identification bars overlaid on the peaks 31.7°, 34.35°, 36.19°, 47.55°, 56.57°, 62.74°, 67.73°, 67.83°, and 68.97°. The mesh parameters are  $a = b = 3.254167\text{\AA}$  and  $c = 5.216132\text{\AA}$ . According to the acquired XRD patterns, the deposition of ZnO tends to have a preferred orientation (002) with the c axis vertical to the substrate [28]. These findings were supported by several works [20,29,30].

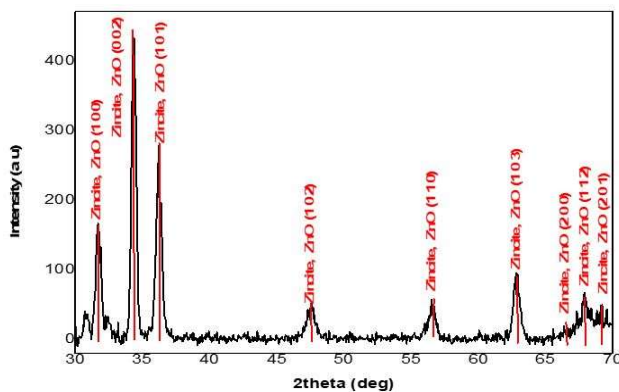


Figure 2. ZnO XRD structures, without annealing  $T$ .

To achieve a good crystallinity following ZnO deposition,  $T$  management during annealing is crucial. Figure 3(a) compares the XRD structures of ZnO generated at a 400°C annealing  $T$  to the ZnO layer with no annealing. The ZnO lattice layers of alignments (100), (002), and (101), respectively, produce 3 strong peaks in the XRD data with reflections from the Bragg angles at  $\sim 31.7^\circ$ ,  $34.3^\circ$ , and  $36.2^\circ$ , which correspond to the hexagonal type phase. The database (PDF – 2, release 2014, 01 – 073 – 8765) proved to be a good fit for the observed diffraction reflections. These findings further demonstrate that the formed ZnO layer is oriented in the direction of the C (002) axis [28]. When the ZnO layer was annealed at 400 degrees Celsius, the peaks at 31.7, 34.3, and 36.2 degrees became more pronounced, indicating good crystallinity and development of the ZnO thin layer. Figure 3(b) shows that the peak stations for the (100), (002) directions of the annealed ZnO layer were slightly displaced to better  $2\theta$  values, suggesting that greater crystallinity is attained and resulting in excellent accordance with that found by Shaban and Zayed [39].

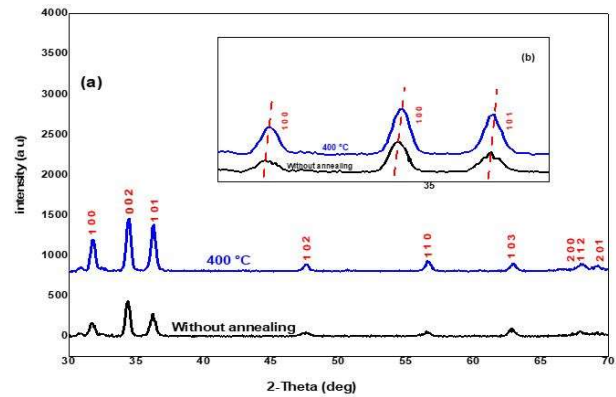


Figure 3. (a) XRD models ZnO, (b) Comparison of peak angle values with and without, with/without annealing.

The ZnO layer, which was electrochemically deposited in the absence and presence of annealing, respectively, is shown in Figures 4(a) and 4(b) together with SEM pictures and their morphology. The silicon substrate's surface is thickly and uniformly coated with a ZnO deposit, as shown in Fig. 4(a-1).

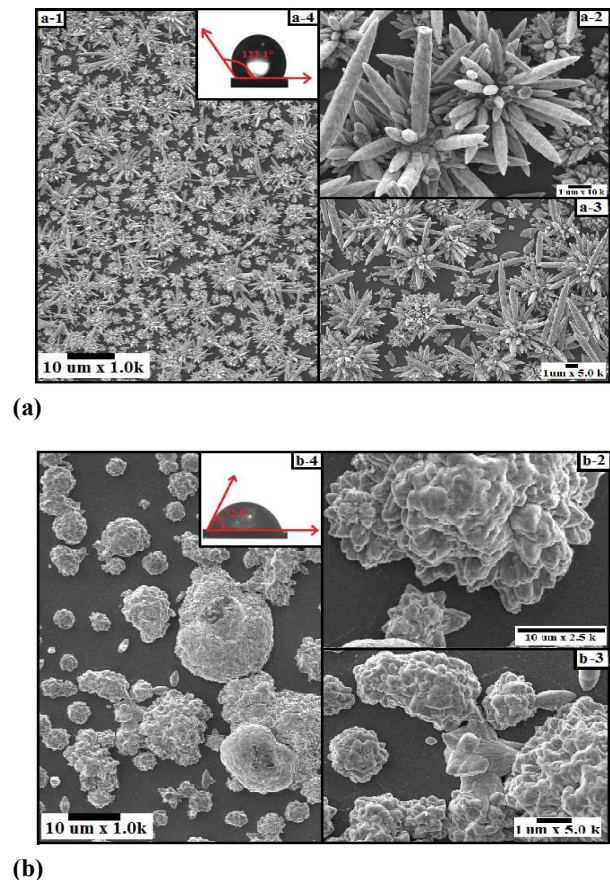


Figure 4. (a) SEM images of ZnO thin films (a) with no annealing and (b) with 400°C annealing at different magnifications.

These can be seen as rosette-tufts of sand that are perpendicular to the surface and contain hexagonal micro-pillars, as can be seen in the inset magnification of Figures 4 (a-2) and 4(a-3), which shows how numerous writers came to this conclusion [22, 17]. Additionally, at a magnification of

1 $\mu$ m, Figure 4 (a-2) reveals that the ends of the micro-pillars are tapered and have a mean diameter of 0.46 $\mu$ m. The structure entirely transforms from a sandy pink model (see Figures 4(a-1, 2, 3)) to a granular structure (see Figure 4(b-1, 2, 3)) with the grains dispersed in various sizes and randomly aggregated in all orientations at the annealing temperature of 400°C.

Measurements of the contact angle are widely used in order to examine the effects of surface treatments, porosity, and texturing [31]. In our instance, we looked at how the 400°C annealing T affected the surface of the ZnO. These measurements are made using a drop of 3 $\mu$ l of ultrapure ID (deionized water) at room T. The ZnO layer was measured first with no being annealed, yielding an angle value of the contact of 122.1° (see Figure 4(a-4)). When the deposit was annealed at 400°C, the value of this same angle of the contact was 72.6° (see Figure 4(b-4)). In the case with no annealing, a quantity greater than 90 indicates that the surface of the ZnO is hydrophobic [32].

Since DI is a polar substance that has a very high surface energy, this would mean that zinc oxide's surface is also polar but has a very small surface area. Energy coming into touch with the ZnO surface and causing the production of beads. After annealing at 400°C, the contact value of the angle decreased from 122.1° to 72.6°, revealing that the surface has become hydrophilic. The reduction in the surface energy and the conversion of ZnO bonds into polar bonds are further confirmed by this.

The crystal size value ( $D$ ) is calculated by [33]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

With:

- $K$ : Scherer's constant (= 0.9),
- $\lambda$ : Wavelength (0.15406nm),
- $\theta$ : Peak position and the angle of Bragg diffraction in radians, and
- $\beta$ : FWHM in radians (full-width-half-height).

The inter – planar spacing ( $d_{hkl}$ ) is computed by [34]:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (5)$$

With:

- $n$ : Corresponds to the diffraction order (= 1),
- $\lambda$ : X – ray wavelength (1.5406 Å), and
- $\theta$ : Angle of diffraction in radians, and

The unit cell volume ( $V$ ) is estimated by [35]:

$$V = \sqrt{\frac{3}{2}} a^2 c \quad (6)$$

Directly taken from the PDXL2 program,  $a = b = 3.254167\text{Å}$ , and  $c = 5.216132\text{Å}$ . The dislocation density  $\Phi$  is determined by [23]:

$$\Phi = \frac{1}{D^2} \quad (7)$$

The micro-strain ( $\xi$ ) is reported as [31]:

$$\xi = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (8)$$

Table 3 lists the  $D$ ,  $V$ ,  $d_{hkl}$ ,  $\Phi$ , and  $\xi$  values of the ZnO layer both before and after annealing. Both with and without annealing, the values for  $d_{hkl}$ ,  $V$ , and  $\Phi$  were observed. ZnO grains' crystal sizes grew from 18nm with no annealing to 20.17nm at a 400°C annealing T. On the other hand, the  $\xi$  decreased when the ZnO layer was annealed at 400°C, which means that the crystal lattice was harder and less detachable for the layer annealed at 400°C than for an unannealed layer. These results explain the previous difference in the SEM image results (without annealing, see Figure 4(a-1); with annealing, see Figure 4(b-1)). Which confirms that the reason for the difference in particle size (17.847 to 20.173nm with and without annealing, respectively) is due to the change in their shape from the sand rose to the granular form. On the other hand, these results also lead to the change of the surface roughness, which changes the surface from hydrophobic to hydrophilic (122.1° to 72.6° with and without annealing, respectively).

**Table 3.** Values of  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $D$ ,  $V$ ,  $d_{hkl}$ ,  $\Phi$ , and  $\xi$  for the ZnO layer, before and after annealing.

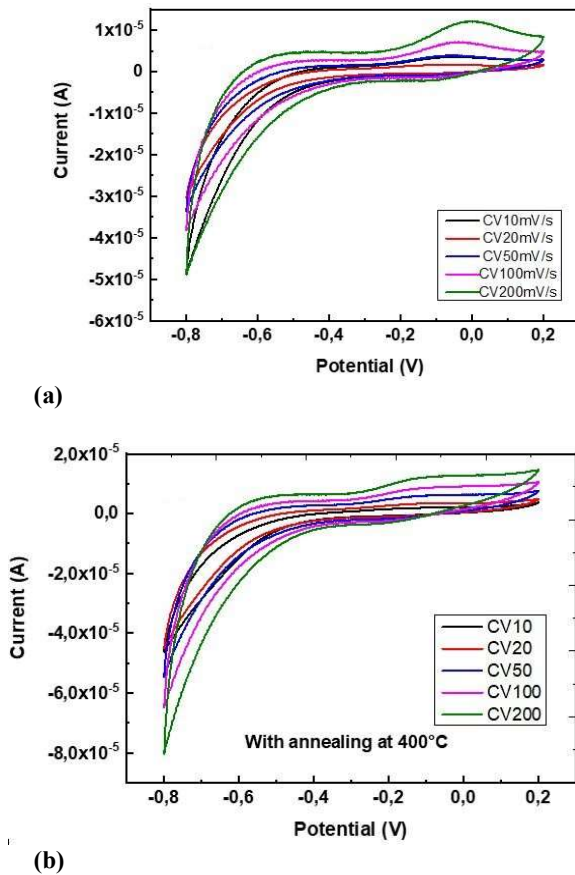
| Parameter                                        | Without annealing | With annealing at 400°C |
|--------------------------------------------------|-------------------|-------------------------|
| Crystallite size ( $D$ ), nm                     | 17.847            | 20.173                  |
| Inter planar spacing ( $d_{hkl}$ ), Å            | 2.63              | 2.63                    |
| Lattice parameters ( $a = b$ , and $c$ ), Å      | 3.25 and 5.21     | 3.25 and 5.21           |
| Cell Volume ( $V$ ), Å <sup>3</sup>              | 47.836            | 47.836                  |
| Dislocation density ( $\Phi$ ), nm <sup>-2</sup> | 0.144             | 0.144                   |
| Micro strain x 10 <sup>-3</sup> ( $\xi$ )        | 6.76              | 5.86                    |

#### 4. FABRICATION AND STUDY OF ZnO/Si – n MICROCAPACITOR

In order to study the electrochemical performances of the prepared electrodes and to explore the advantages of the obtained morphologies and structure for the application of micropacitors. Cyclic voltammetry (CV) and spectroscopy (EIS) measurements were performed using a previously used three-electrode system with 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as the electrolyte solution. The working electrode contains the ZnO/Si – n sample where the surface of the ZnO is in direct contact with the electrolyte, the backside is completely covered with an insulating glue.

The CV is an interesting method to assess the capacitive behavior of electrode materials. It is a technique widely used to obtain a qualitative knowledge of electrochemical reactions [36]. The CV curves of the ZnO/Si – n electrode without and annealed at 400°C, at different scanning speeds (10, 20, 50, 100, 200mv/s), immersed in the 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte in the voltage range from –0.8V to 0.2V are shown in Figures 5(a) and 5(b), respectively. The same behavior is observed for both electrodes (with and without annealing). Also, it shows that at a constant bias potential, the current increases with increasing sweep rate without any distortion of the CV shape

at high sweep rate, which indicates an ideal capacitive property [37]. Moreover, the preservation of the shape of the CV curves at higher sweep speeds is a good indication for a better reversibility as suggested by several authors [38, 39].



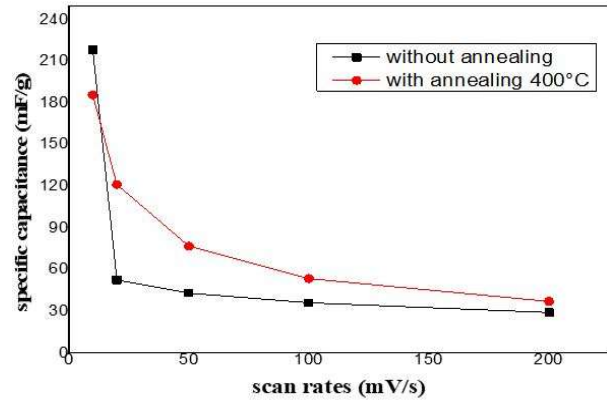
**Figure 5.** Cyclic voltammetry curves of ZnO/Si – n electrode: (a) without and (b) with annealing at 400°C, for various scan rates (10, 20, 50, 100, and 200 mV/s), in 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte.

The calculation of the specific capacitance  $C_p$  in (mF/g) of the ZnO layer was made following the relation (9) [40]. Where  $\int Idv$  implies the area of the CV curve, when the ZnO surface capacitor is in contact with the charged and discharged electrolyte,  $m$  designates the mass in (g) of the active electrode,  $v$  specifies the scanning speeds in (V/s), and  $\Delta v$  is the potential window in (V).

$$C_p = \frac{\int_{v_1}^{v_2} I \Delta v}{2 \cdot v \cdot m \cdot \Delta v} \quad (9)$$

The specific capacities of the ZnO/Si – n structure without annealing and with annealing at 400°C as a function of the scanning speed are represented in Figure 6. It shows, foremost, that the two curves present a similar shape and which decreases with the increase in the scanning speed [41]. At low sweep speeds (10 mV/s), the specific capacitance has large values of 218 mF/g and 186 mF/g, the specific capacitance decreases to about 30 – 37 mF/g as the speed increases to 200 mV/s, respectively for the ZnO layer without annealing and with at 400°C. The accumulation of a high number of

charges on the surface of the electrode, which leads to a high capacitance value, explains the behavior observed at low sweep speed. While at higher slew rates the charge mobility per unit time increases resulting in less charge accumulations at the electrode surface, which lower the capacitance value [42], it can be noted that the annealing of the ZnO/Si – n slightly increases the specific capacity except at the sweep speed 10 mV/s.

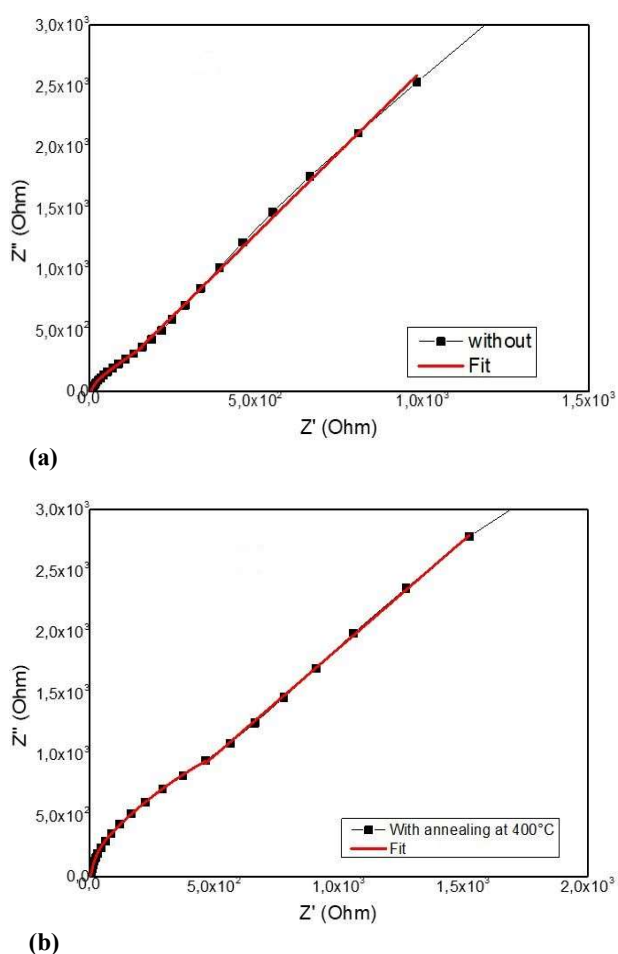


**Figure 6.** Specific capacitance curves of ZnO/Si – n as a function of scan rate, without and with annealing at 400°C, for various scan rates (10, 20, 50, 100, and 200 mV/s), in 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte.

The study of the charge transfer properties and the ionic diffusion of the ZnO thin layer as a working electrode was carried out by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements under open circuit potential (OCP) in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte with a frequency range from 100 kHz to 10 mHz. The Nyquist diagram,  $Z'' = f(Z')$  of the ZnO/Si – n structure with annealing and without annealing and the fitted curve using a Randles circuit are represented in Figures 7(a) and 7(b), respectively. The two figures exhibited a semicircle corresponding to charge transfer resistances  $R_{ct}$  and a straight line, inclined with respect to the  $Z'$  axis, corresponds to the electrode effect (Warburg impedance). According to the fitted curves obtained by using the Randles equivalent circuits, the series resistance  $R_s$  determined from the intercept of the Nyquist diagram with  $Z'$  axis in the high frequency region are found of about 0 ( $\Omega$ ) for the two structures with and without annealing. However, the charge transfer resistance of the annealed structure is found higher (450  $\Omega$ ) than the non-annealed structure (126  $\Omega$ ) indicated a better charge transfer from the solution to the non-annealed structure surface.

## 5. CONCLUSIONS

On an n – type silicon substrate, ZnO thin films have been successfully created using the electrodeposition technique. It has been designed and investigated to have a ZnO/Si – n structure. It is also investigated how the annealing temperature affects the morphology and structure of ZnO. The findings indicated that annealing at 400°C increases crystallinity, resulting in a maximum grain size of 20.17 nm for ZnO.



**Figure 7.** Impedance spectroscopy (EIS) measurements under open circuit potential (OCP) in  $1M Na_2SO_4$  electrolyte, and the Nyquist plot of the  $ZnO/Si - n$  electrode (a) without and (b) with annealing at  $400^\circ C$ , for frequencies from  $100kHz$  to  $10mHz$ .

Our research has also revealed that the micro-strain is decreased at this annealing  $T$ , and that the inter-planar spacing, dislocation density, and cell volume are comparable to those of unannealed samples. Following annealing at  $400^\circ C$ , the  $ZnO$  layer underwent a structural transition from hydrophobic to hydrophilic, as seen by the contact angle measurements. It was concluded from SEM images that the annealing  $T$  entirely alters the structure and morphology of the zinc oxide films that were electrochemically produced. With no annealing, the  $ZnO$  layer displayed a sand rose type structure, which turns granular at  $400^\circ C$ . The  $ZnO/Si - n$  device's electrical properties, as determined by cyclic voltammetry (CV) and impedance spectroscopy (EIS), showed high specific capacitances of  $218$  and  $185mF/g$  for the two structures with and without annealing, respectively. Additionally, the specific capacitance for the two structures decreases to  $30$  and  $37mF/g$  at low and high scanning rates, respectively. We also discovered excellent electrical properties for the  $ZnO/Si - n$  structure without annealing, such as a very low series resistance (almost  $0$ ) and a low charge transfer resistance of  $126\Omega$ .

## REFERENCE

- [1] Akir, S., Barras, A., Coffinier, Y., Bououdina, M., Boukherroub, R., & Omrani, A. D. (2016). Eco-friendly synthesis of  $ZnO$  nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of Rhodamine B. *Ceramics International*, 42(8), 10259-10265.
- [2] Barka-Bouaifel, F., Sieber, B., Bezzi, N., Benner, J., Roussel, P., Boussekey, L., ... & Boukherroub, R. (2011). Synthesis and photocatalytic activity of iodine-doped  $ZnO$  nanoflowers. *Journal of Materials Chemistry*, 21(29), 10982-10989.
- [3] Taabouche, A., Bouabellou, A., Kermiche, F., Hanini, F., Sedrati, C., Bouachiba, Y., & Benazzouz, C. (2016). Preparation and characterization of Al-doped  $ZnO$  piezoelectric thin films grown by pulsed laser deposition. *Ceramics international*, 42(6), 6701-6706.
- [4] Bilgin, V., Sarica, E., Demirselcuk, B., & Turkyilmaz, S. (2018). Iron doped  $ZnO$  thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis: structural, morphological, optical, electrical and magnetic investigations. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(20), 17542-17551.
- [5] Rahal, B., Boudine, B., Souami, N., Siad, M., Sebais, M., Halimi, O., & Guerbous, L. (2020). Behavior study of the nanostructured  $zn_{1-x}cd_xo$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) semiconductor thin films deposited onto silicon substrate by dip-coating method. *Silicon*, 12(12), 2967-2976.
- [6] Sun, L., He, H., Liu, C., Lu, Y., & Ye, Z. (2011). Controllable growth and optical properties of  $ZnO$  nanostructures on Si nanowire arrays. *CrystEngComm*, 13(7), 2439-2444.
- [7] Freyman, C. A., & Chung, Y. W. (2008). Synthesis and characterization of hardness-enhanced multilayer oxide films for high-temperature applications. *Surface and Coatings Technology*, 202(19), 4702-4708.
- [8] Aradilla, D., Bidan, G., Gentile, P., Weathers, P., Thissandier, F., Ruiz, V., ... & Sadki, S. (2014). Novel hybrid micro-supercapacitor based on conducting polymer coated silicon nanowires for electrochemical energy storage. *Rsc Advances*, 4(50), 26462-26467.
- [9] Thissandier, F., Gentile, P., Pauc, N., Brousse, T., Bidan, G., & Sadki, S. (2014). Tuning silicon nanowires doping level and morphology for highly efficient micro-supercapacitors. *Nano Energy*, 5, 20-27.
- [10] Berton, N., Brachet, M., Thissandier, F., Le Bideau, J., Gentile, P., Bidan, G., ... & Sadki, S. (2014). Wide-voltage-window silicon nanowire electrodes for micro-supercapacitors via electrochemical surface oxidation in ionic liquid electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 41, 31-34.
- [11] Bencheikh, Y., Harnois, M., Jijie, R., Addad, A., Roussel, P., Szunerits, S., ... & Boukherroub, R. (2019). High performance silicon nanowires/ruthenium nanoparticles micro-supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 311, 150-159.
- [12] Bao, J., Zhang, X., Bai, L., Bai, W., Zhou, M., Xie, J., ... & Xie, Y. (2014). All-solid-state flexible thin-film supercapacitors with high electrochemical performance based on a two-dimensional  $V_2O_5 \cdot H_2O$ /graphene composite. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(28), 10876-10881.



- [13] Thissandier, F., Dupré, L., Gentile, P., Brousse, T., Bidan, G., Buttard, D., & Sadki, S. (2014). Ultra-dense and highly doped SiNWs for micro-supercapacitors electrodes. *Electrochimica Acta*, 117, 159-163.
- [14] Desplombain, S., Gautier, G., Semai, J., Ventura, L., & Roy, M. (2007). Investigations on porous silicon as electrode material in electrochemical capacitors. *physica status solidi c*, 4(6), 2180-2184.
- [15] Huang, Z. H., Song, Y., Feng, D. Y., Sun, Z., Sun, X., & Liu, X. X. (2018). High mass loading MnO<sub>2</sub> with hierarchical nanostructures for supercapacitors. *ACS nano*, 12(4), 3557-3567.
- [16] Tynell, T., & Karppinen, M. (2014). Atomic layer deposition of ZnO: a review. *Semiconductor Science and Technology*, 29(4), 043001.
- [17] Ahmed, N. A., Fortas, G., Hammache, H., Sam, S., Keffous, A., Manseri, A., ... & Gabouze, N. (2010). Structural and morphological study of ZnO thin films electrodeposited on n-type silicon. *Applied surface science*, 256(24), 7442-7445.
- [18] Peulon, S., & Lincot, D. (1996). Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films. *Advanced Materials*, 8(2), 166-170.
- [19] Abdelfatah, M., Salah, H. Y., El-Henawey, M. I., Oraby, A. H., El-Shaer, A., & Ismail, W. (2021). Insight into Co concentrations effect on the structural, optical, and photoelectrochemical properties of ZnO rod arrays for optoelectronic applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 873, 159875.
- [20] Arslan, A., Hür, E., Ilican, S., Caglar, Y., & Caglar, M. (2014). Controlled growth of c-axis oriented ZnO nanorod array films by electrodeposition method and characterization. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 128, 716-723.
- [21] Peulon, S., & Lincot, D. (1998). Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(3), 864.
- [22] Yang, S., Sha, S., Lu, H., Wu, J., Ma, J., Wang, D., & Sheng, Z. (2020). Electrodeposition of hierarchical zinc oxide nanostructures on metal meshes as photoanodes for flexible dye-sensitized solar cells. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 594, 124665.
- [23] Kumar, K. D. A., Ganesh, V., Valanarasu, S., Shkir, M., Kulandaisamy, I., Kathalingam, A., & AlFaify, S. (2018). Effect of solvent on the key properties of Al doped ZnO films prepared by nebulized spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics*, 212, 167-174.
- [24] Mahalingam, T., John, V. S., Raja, M., Su, Y. K., & Sebastian, P. J. (2005). Electrodeposition and characterization of transparent ZnO thin films. *Solar energy materials and solar cells*, 88(2), 227-235.
- [25] Kara, R., Mentar, L., & Azizi, A. (2020). Synthesis and characterization of Mg-doped ZnO thin-films electrochemically grown on FTO substrates for optoelectronic applications. *RSC advances*, 10(66), 40467-40479.
- [26] Baka, O., Azizi, A., Velumani, S., Schmerber, G., & Dinia, A. (2014). Effect of Al concentrations on the electrodeposition and properties of transparent Al-doped ZnO thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25(4), 1761-1769.
- [27] Kemell, M., Dartigues, F., Ritala, M., & Leskelä, M. (2003). Electrochemical preparation of In and Al doped ZnO thin films for CuInSe<sub>2</sub> solar cells. *Thin solid films*, 434(1-2), 20-23.
- [28] Lim, W. C., Singh, J. P., Kim, Y., Song, J., Chae, K. H., & Seong, T. Y. (2021). Effect of thermal annealing on the properties of ZnO thin films. *Vacuum*, 183, 109776.
- [29] Nuruddin, A., Yuliarto, B., Kurniasih, S., Setiyanto, H., & Ramelan, A. (2019, August). Preparation Of Superhydrophobic Zinc Oxide Nanorods Coating On Stainless Steel Via Chemical Bath Deposition. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 547, No. 1, p. 012052). IOP Publishing.
- [30] Sihag, K., & Choudhary, N. (2020). Effect of annealing temperature on phase and morphology of zinc oxide nanostructures with dielectric studies. *Materials Today: Proceedings*, 28, 298-301.
- [31] Lasmi, K., Derder, H., Kermad, A., Sam, S., Boukhalfa-Abib, H., Belhousse, S., ... & Gabouze, N. (2018). Tyrosinase immobilization on functionalized porous silicon surface for optical monitoring of pyrocatechol. *Applied Surface Science*, 446, 3-9.
- [32] Ghannam, H., Chahboun, A., & Turmine, M. (2019). Wettability of zinc oxide nanorod surfaces. *RSC advances*, 9(65), 38289-38297.
- [33] Al-Zahrani, A. A., Zainal, Z., Talib, Z. A., Lim, H. N., Fudzi, L. M., Holi, A. M., & Mohd Ali, M. S. (2020). Effect of Annealing Temperature on the Performance of ZnO Seed Layer for Photoanode in Photoelectrochemical Cells. In *Defect and Diffusion Forum* (Vol. 398, pp. 156-166). Trans Tech Publications Ltd.
- [34] Mondal, P. (2019). Effect of Oxygen vacancy induced defect on the optical emission and excitonic lifetime of intrinsic ZnO. *Optical Materials*, 98, 109476.
- [35] Shaban, M., Zayed, M., & Hamdy, H. (2017). Nanostructured ZnO thin films for self-cleaning applications. *RSC advances*, 7(2), 617-631.
- [36] Fang, S., Bresser, D., & Passerini, S. (2022). Transition metal oxide anodes for electrochemical energy storage in lithium-and sodium-ion batteries. *Transition Metal Oxides for Electrochemical Energy Storage*, 55-99.
- [37] Guan, M., Wang, Q., Zhang, X., Bao, J., Gong, X., & Liu, Y. (2020). Two-dimensional transition metal oxide and hydroxide-based hierarchical architectures for advanced supercapacitor materials. *Frontiers in Chemistry*, 8, 390.
- [38] Raj, C. J., Rajesh, M., Manikandan, R., Sim, J. Y., Yu, K. H., Park, S. Y., ... & Kim, B. C. (2017). Two-dimensional planar supercapacitor based on zinc oxide/manganese oxide core/shell nano-architecture. *Electrochimica Acta*, 247, 949-957.
- [39] Rajeswari, V., Jayavel, R., & Dhanmozhi, A. C. (2017). Synthesis and characterization of graphene-zinc oxide nanocomposite electrode material for supercapacitor applications. *Materials Today: Proceedings*, 4(2), 645-652.
- [40] Hassan, K., Hossain, R., & Sahajwalla, V. (2022). Recycled ZnO-fused macroporous 3D graphene oxide aerogel composites for high-performance asymmetric

supercapacitors. *Journal of the American Ceramic Society*, 1-12.

- [41] Wang, Y., Li, B., Zhang, B., Tian, S., Yang, X., Ye, H., ... & Zheng, G. (2020). Application of MOFs-derived mixed metal oxides in energy storage. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 878, 114576.
- [42] Malek, G. A., Brown, E., Klankowski, S. A., Liu, J., Elliot, A. J., Lu, R., ... & Wu, J. (2014). Atomic layer deposition of Al-doped ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> double layers on vertically aligned carbon nanofiber arrays. *ACS applied materials & interfaces*, 6(9), 6865-6871.

## **Résumé**

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été menées sur les oxydes transparents conducteurs, dont l'oxyde de zinc ZnO. Ce dernier a attiré l'attention d'un grand nombre de scientifiques et chercheurs pour ses différentes propriétés telles que structurale, morphologique, non-toxicité, stabilité physique et chimique, biocompatibilité, et ses propriétés piézoélectriques et pyroélectriques. En raison de ses propriétés exceptionnelles, le ZnO a été utilisé dans diverses applications, notamment comme diodes électroluminescentes, capteurs de gaz et super condensateurs, et cellules photovoltaïques, etc. Il existe de nombreuses méthodes d'élaborations de couches minces de ZnO, cependant dans ce travail nous avons utilisé l'électrodéposition, une méthode chimique afin d'élaborer des films minces de ZnO,

Le présent travail consiste en l'élaboration et la caractérisation des couches minces de ZnO avec différentes morphologies et structures, pour cela nous avons déposé le ZnO sur trois substrats différents, un verre conducteur ITO, le silicium de type n, et le cuivre avec différent temps de dépôts (pour les couches déposées sur n-Si et Cu) et avec recuits pour celles sur n-Si. Le dépôt sur le substrat ITO a été fait afin de calculer l'énergie de gap en utilisant le spectrophotomètre UV-visible, la valeur obtenue est de 3,28 eV. L'étude structurale des couches de ZnO déposées a été faite en utilisant le diffractomètre des rayons X (DRX), qui montre une structure hexagonale avec une orientation préférentielle selon le plan (002) pour la couche déposée sur n-Si, et une structure Cubique pour la couche déposée sur Cu. Nous avons calculé différents paramètres tels que les paramètres de maille, la taille cristalline, l'espace inter-planaire, le volume de la cellule, la densité de dislocation et la microdéformation. Les structures obtenues diffèrent en fonction du substrat, du temps de dépôts et de la température de recuits. La caractérisation morphologique a été effectuée par microscopie électronique à balayage MEB.

L'application de nos échantillons n-Si/ZnO sans et avec recuit à 400°C nous a donné une bonne réponse comme électrode super capacitive dans une solution électrolytique. On a utilisé la voltamétrie cyclique pour calculer la capacité spécifique de nos électrodes qui a donné une capacité de l'ordre de 218 et 185 mF/g pour les deux structures sans et avec recuit.

**Mots clés** : Oxydes transparents conducteurs, oxyde de zinc, couches minces, électrodéposition, morphologies, structures, DRX, MEB, capacité spécifique.

## **Summary**

In recent years, much research has been carried out on transparent conductive oxides, including zinc oxide ZnO. The latter has attracted great attention from many scientists and researchers for its various properties such as structural, morphological, non-toxicity, physical and chemical stability, biocompatibility, piezoelectric and pyroelectric properties. Due to its exceptional properties, ZnO has been used in various applications, including light-emitting diodes, gas sensors and supercapacitors, and photovoltaic cells, etc. There are many methods for producing thin ZnO films. In this work we used the electrodeposition, a chemical method to produce thin ZnO films.

The present work consists in the development and characterization of thin ZnO layers with different morphologies and structures; for this we deposited the ZnO on three different substrates, an ITO conductive glass, n-type silicon, and copper with different deposition times (for layers deposited on n-Si and Cu) and with annealing for those deposited on n-Si. The deposition on the ITO substrate has been performed in order to calculate the optical bandgap energy using the UV-visible spectrophotometry characterization, the obtained value was 3.28 eV. The structural study of the ZnO layers deposited in this way by using the X-ray diffractometer (XRD) exhibited a hexagonal structure with a preferential orientation according to the (002) plane for the layer deposited on n-Si, and a Cubic structure for that deposited on Cu. Then different parameters have been calculated such as lattice parameters and crystal size, inter-planar space, cell volume, dislocation density and micro- deformation. The structures obtained differ depending on the substrate, deposition time and the annealing temperature. The Morphological characterization has been done by SEM scanning electron microscopy.

The application of the n-Si/ZnO samples without and with annealing at 400°C as electrode in an electrolyte solution exhibited an interesting super capacitive electrode behavior. The cyclic voltammetry has been used to calculate the specific capacitance of the electrodes which gives a capacitance of the order of 218 and 185 mF/g for the two structures without and with annealing.

**Keywords:** Transparent conductive oxides, zinc oxide, thin films, electrodeposition, morphologies, structures, XRD, SEM, specific capacitance.



## المخلص

في السنوات الأخيرة، تم إجراء الكثير من الأبحاث على الأكاسيد الموصلة الشفافة، بما في ذلك أكسيد الزنك ZnO. وقد جذب هذا الأخير انتباه عدد كبير من العلماء والباحثين لخصائصه المختلفة مثل الخصائص الهيكلية والمورفولوجية وعدم السمية والاستقرار الفيزيائي والكيميائي والتوافق الحيوي وخصائصه الكهروضغطية والكهروضوئية. نظرًا لخصائصه الاستثنائية، فقد تم استخدام ZnO في العديد من التطبيقات، بما في ذلك الثنائيات الباعثة للضوء، وأجهزة استشعار الغاز والمكثفات الفائقة، والخلايا الكهروضوئية، وما إلى ذلك. هناك العديد من الطرق لإنتاج أفلام أكسيد الزنك الرقيقة، ولكن في هذا العمل استخدمنا الترسيب الكهربائي، وهي طريقة كيميائية لإنتاج أفلام أكسيد الزنك الرقيقة،

في عملنا هذا تمكنا من تطوير وتوصيف طبقات رقيقة من ZnO ذات أشكال وهياكل مختلفة، ولهذا قمنا بترسيب ZnO على ثلاث ركائز مختلفة، زجاج موصل ITO، والسليسيوم من النوع n، ونحاس Cu بأوقات ترسيب مختلفة (للطبقات المترسبة على n-Si و Cu) ومع التلدين لتلك الموجودة على n-Si. تم إجراء الترسيب على الركيزة ITO من أجل حساب طاقة الفجوة باستخدام مقياس الطيف الضوئي المرئي فوق البنفسجي، وكانت القيمة التي تم الحصول عليها هي 3.28 إلكترون فولت. أجريت الدراسة التركيبية لطبقات أكسيد الزنك المترسبة باستخدام مقياس حيود الأشعة السينية (XRD)، والتي أظهرت تركيباً سداسياً ذو اتجاه تفضيلي حسب المستوى (002) للطبقة المترسبة على السليسيوم، وبنية مكعبة للطبقة المودعة على النحاس. قمنا بحساب معلمات مختلفة مثل معلمات الشبكة وحجم البلورة والمساحة بين المستوي وحجم الخلية وكثافة الخلع والتشوه الجزئي.

تختلف الهياكل التي تم الحصول عليها اعتمادًا على الركيزة ووقت الترسيب ودرجة حرارة التلدين. تم إجراء التوصيف المورفولوجي بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح SEM. إن استعمالنا لأكسيد الزنك المترسب فوق السليسيوم بدون تسخين ومع تسخينه عند درجة حرارة 400 درجة مئوية بعد الترسيب منحنا استجابة جيدة كقطب فائق السعة في محلول كهربائي. عند استخدام دورة الجهد الكهربائي، لحساب السعة المحددة لأقطابنا أعطت 218 و 185 g/mF للبنيتين.

**الكلمات المفتاحية:** الأكاسيد الموصلة الشفافة، أكسيد الزنك، الأغشية الرقيقة، الترسيب الكهربائي، الأشكال، الهياكل، XRD، SEM، السعة النوعية.

