



**HAL**  
open science

# Réseaux de nanofils et de nanotubes d'oxyde de zinc de dimensions contrôlées obtenus par voie électrochimique : application aux cellules solaires nanostructurées

Jamil Elias

## ► To cite this version:

Jamil Elias. Réseaux de nanofils et de nanotubes d'oxyde de zinc de dimensions contrôlées obtenus par voie électrochimique : application aux cellules solaires nanostructurées. Autre. Université Paris-Est, 2008. Français. NNT : 2008PEST0037 . tel-00461690

**HAL Id: tel-00461690**

**<https://theses.hal.science/tel-00461690>**

Submitted on 5 Mar 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITÉ PARIS XII – VAL DE MARNE**

**THÈSE**

**Pour l'obtention du Grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PARIS XII**

**Spécialité : Chimie et Sciences des Matériaux**

**Présentée par**

**Jamil ELIAS**

**Réseaux de nanofils et de nanotubes d'oxyde de zinc de  
dimensions contrôlées obtenus par voie électrochimique.**

**Application aux cellules solaires nanostructurées**

**Soutenue le 6/10/2008 devant la commission d'examen**

**Michel TROUPEL, Professeur (Université Paris XII)**

**Daniel LINCOT, Directeur de Recherche CNRS (IRDEP, Chatou)**

**Clotilde BOULANGER, Professeur (Université de Metz)**

**Claude LEVY-CLEMENT, Directrice de Recherche CNRS (ICMPE)**

**Gilles LERONDEL, Professeur (Université de Technologie de Troyes)**

**Ramon TENA-ZAERA, Chargé de Recherche CNRS (ICMPE, Thiais)**

**Laetitia PHILIPPE, Directrice de recherche EMPA (Thun, Suisse)**

**Président**

**Rapporteur**

**Rapporteur**

**Directrice  
de Thèse**

**Examineur**

**Examineur**

**Examinatrice**



*À Christiane  
À Mes Parents*





## ***Remerciements***

Ce travail a été effectué au sein du groupe des "Semiconducteurs et nanomatériaux pour l'énergie et l'environnement" co-dirigé par Mme Lévy-Clément et M. Claude Godart. Ce groupe est une des composantes de l'équipe de Chimie Métallurgique des Terres Rares dont le responsable est M. Michel Latroche à l'Institut de Chimie et des matériaux de Paris-Est dirigé par monsieur Jacques Penelle. Cette thèse a été financée par une bourse du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

Je remercie tout d'abord M. Daniel Lincot directeur du Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique à l'École nationale supérieure de chimie de Paris et Mme. Clotilde Boulanger directrice du Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux à l'université de Metz d'avoir acceptés d'être les rapporteurs de mes travaux de thèse.

Je tiens à remercier Dr. Laetitia Philippe, chef de l'équipe d'Electrochimie à l'EMPA de Thun-Suisse, pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse en tant qu'invitée.

Je remercie également M. Michel Troupel de l'équipe Electrochimie et Synthèse Organique de l'ICMPE et M. Gilles Lerondel du Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique de Troyes d'avoir aimablement répondu à l'invitation de juger ce travail en participant au jury de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à ma directrice de thèse Mme Claude Lévy-Clément, sans elle ce travail n'existerait tout simplement pas. Je la remercie pour m'avoir accueillie dans son équipe de recherche, et pour m'avoir permis de mener avec réussite ce travail de thèse. Merci pour son soutien et conseil permanents humain et professionnel et pour la confiance qu'elle m'a accordée. Je la remercie tout spécialement pour m'avoir encouragé à participer à des conférences nationales et internationales.

Mes profonds remerciements et reconnaissance vont à Ramon Tena-Zaera, qui a co-encadré ce travail dans un esprit de confiance et d'amitié. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude profonde et mes vifs remerciements. Ses compétences scientifiques, sa disponibilité et son aide précieuse au quotidien en font un encadrant et un collègue exceptionnel. Je le remercie aussi pour l'autonomie qu'il m'a accordée, tout en restant disponible, et pour ses qualités humaines et scientifiques qui ont permis la réalisation de ce travail dans les meilleures conditions possibles. Le travail avec lui a été un plaisir.

Je remercie vivement Cécile Georges, pour ses conseils attentifs concernant le manuscrit, le temps qu'elle a consacré à sa lecture et le courage qu'elle a eu pour l'analyser page après page, à la chasse aux fautes de français.

Je tiens également à remercier Stéphane Bastide pour sa gentillesse et ses compétences qui couvrent de nombreux domaines, et avec qui j'ai eu le bonheur d'interagir durant cette thèse.

Un merci spécial à Abou Katty, pour son introduction au niveau expérimental des techniques de dépôts. Avec lui mes premiers dépôts des nanofils de ZnO ont été réalisés.

Je remercie Christian Vard, pour sa disponibilité concernant tous les problèmes techniques et pour le prétraitement des substrats TCO.

Les caractérisations MET tiennent une place non négligeable dans ce travail. Je remercie donc Dr. Monsieur Guillaume Wang, pour l'analyse des dépôts de ZnO par le MET.

Merci à M. Juan Bisquert et son équipe de m'avoir accueilli chaleureusement pendant un mois dans leur laboratoire au Département de Physique-Université Jaume I à Castellon-Espagne. Cette expérience fut très enrichissante, tant du point de vue scientifique qu'humain. Un merci spécial pour Ivan Mora-Sero, chercheur dans cette équipe, pour le temps qu'il a consacré pour m'encadrer durant ce mois, pour les connaissances qu'il m'a apportées dans la spectroscopie d'impédance électrochimique, et pour la bonne collaboration.

Je remercie Tobias Voss et Chegnui Bekeny de l'institut de physique des solides, de l'Université de Bremen en Allemagne, pour l'excellente collaboration dans les mesures de photoluminescence sur les dépôts de ZnO.

Je tiens à remercier Chen Liang, qui a effectué son stage de Master dans notre équipe, pour son travail sérieux et sa motivation. Sa contribution nous a aidé à approfondir un peu plus le magnifique monde des cellules solaires nanostructurées.

Ces remerciements vont inévitablement aussi à mes collègues et aux différents intervenants passés et présents du laboratoire : Claude Godart, Eric Alleno, Charlotte Benoit, Céline Chartier, Jeffrey Brownson et à tout les autres membres de l'équipe CMTR.

Enfin, je remercie surtout ma famille, et tout particulièrement mes parents, ma sœur et mes deux frères, qui m'ont toujours soutenu pendant ma vie et mes études.

Pour finir, un immense merci à mon épouse Christiane, pour sa patience, son soutien et son amour, et pour toutes les belles choses qu'il nous reste à vivre ensemble...

A toutes et à tous, et à ceux que j'ai eu le malheur d'oublier mais qui se reconnaîtront je vous envoie un grand MERCI.



# Table des matières

Résumé .....	1
Summary .....	3
Introduction Générale .....	5
<b>CHAPITRE I : Généralités.....</b>	<b>7</b>
<b>I.1 Introduction .....</b>	<b>7</b>
<b>I.2 ZnO .....</b>	<b>8</b>
I.2.1 Propriétés physiques .....	8
I.2.2 Réseaux des nanostructures unidimensionnelles de ZnO .....	10
I.2.2.1 Nanofils de ZnO .....	11
I.2.2.2 Nanotubes de ZnO .....	17
<b>I.3 Les cellules solaires nanostructurées .....</b>	<b>19</b>
<b>I.4 Les réseaux de nanofils de ZnO dans les cellules nanostructurées ETA .....</b>	<b>23</b>
<b>I.5 Références.....</b>	<b>27</b>
<b>CHAPITRE II : Techniques expérimentales.....</b>	<b>33</b>
<b>II.1 Introduction .....</b>	<b>33</b>
<b>II.2 Substrat de verre conducteur SnO<sub>2</sub>:F et dépôt des couches minces de ZnO.....</b>	<b>34</b>
II.2.1 Nettoyage des substrats .....	34
II.2.2 Dépôt de la couche mince de ZnO (couche tampon) par pyrolyse d'aérosol liquide (spray) et par électrodépôt.....	34
II.2.2.1 Pyrolyse d'aérosol liquide ou spray .....	35
II.2.2.2 Electrodépôt .....	36
<b>II.3 Techniques de dépôts.....</b>	<b>36</b>
II.3.1 Voie électrochimique.....	36
II.3.1.1 Principe et appareillages .....	36
II.3.1.2 Electrodépôt des réseaux de nanofils de ZnO .....	38
II.3.1.3 Electrodépôt de CdSe .....	39
II.3.1.4 Electrodépôt de thiocyanate de potassium (CuSCN).....	39
II.3.2 Dépôt de CuSCN par voie chimique .....	40
<b>II.4 Fabrication de la cellule ETA .....</b>	<b>41</b>
II.4.1 Obtention de ZnO <sub>tampon</sub> /ZnO/CdSe/CuSCN .....	41
II.4.2 Dépôt du contact électrique par évaporation sous vide de l'or .....	42
<b>II.5 Méthodes de caractérisation .....</b>	<b>43</b>
II.5.1 Microscopie électronique à balayage .....	43
II.5.2 Diffraction des rayons X .....	44
II.5.3 Microscopie électronique à transmission .....	46
II.5.4 Spectrophotométrie.....	46
II.5.5 Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	48
II.5.6 Mesure de rendement photovoltaïque .....	49

II.5.7 Réponse spectrale .....	51
<b>II.6 Références</b> .....	<b>54</b>
<b>CHAPITRE III : Electrodépôt des réseaux de nanofils de ZnO</b> .....	<b>55</b>
<b>III.1 Introduction</b> .....	<b>55</b>
<b>III.2 Etude systématique en fonction des conditions électrochimiques</b> .....	<b>56</b>
III.2.1 Influence de la couche tampon de ZnO .....	56
III.2.2 Effet de la concentration de précurseur de zinc ([ZnCl <sub>2</sub> ]) .....	63
III.2.3 Effet de la concentration de l'électrolyte support ([KCl]) .....	75
III.2.4 Effet de la nature de l'anion dans la solution de dépôt .....	89
<b>III.3 Mécanisme de croissance des nanofils de ZnO</b> .....	<b>101</b>
III.3.1 Nucléation .....	101
III.3.2 Première étape: croissance des nanopyramides .....	102
III.3.3 Deuxième étape: croissance des nanofils .....	104
III.3.4 Conclusion .....	105
<b>III.4 Conclusion générale</b> .....	<b>105</b>
<b>III.5 Références</b> .....	<b>107</b>
<b>CHAPITRE IV : Formation des réseaux de nanotubes de ZnO</b> .....	<b>109</b>
<b>IV.1 Introduction</b> .....	<b>109</b>
<b>IV.2 Formation des réseaux de nanotubes de ZnO</b> .....	<b>110</b>
IV.2.1 Introduction .....	110
IV.2.2 Influence de la concentration de KCl .....	110
IV.2.3 Influence de la température et de la durée de trempage .....	112
IV.2.4 Mécanisme proposé .....	114
<b>IV.3 Réseaux de nanotubes de ZnO à dimension contrôlée</b> .....	<b>115</b>
IV.3.1 Contrôle des dimensions externes .....	115
IV.3.2 Contrôle de l'épaisseur des parois .....	116
<b>IV.4 Propriétés structurales</b> .....	<b>120</b>
<b>IV.5 Conclusion générale</b> .....	<b>122</b>
<b>IV.6 Références</b> .....	<b>124</b>
<b>CHAPITRE V : Propriétés Electriques et Optiques</b> .....	<b>125</b>
<b>V.1 Introduction</b> .....	<b>125</b>
<b>V.2 Propriétés électriques</b> .....	<b>126</b>
V.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique: traitement des données expérimentales et modélisation .....	126
V.2.2 Effet de [KCl] sur le dopage des nanofils de ZnO .....	130
V.2.3 Effet de [ZnCl <sub>2</sub> ] sur le dopage des nanofils de ZnO .....	132
V.2.4 Conclusion .....	134
<b>V.3 Propriétés optiques</b> .....	<b>134</b>
<b>V.3.1 Influence de la nature de la solution sur les propriétés optiques des nanofils de ZnO</b> .....	<b>134</b>
V.3.1.1 Effet de [KCl] sur les propriétés optiques des nanofils de ZnO .....	134

V.3.1.2 Effet de $[ZnCl_2]$ sur les propriétés optiques des nanofils de ZnO .....	136
V.3.1.3 Conclusion .....	138
<b>V.3.2 Influence des dimensions des nanofils de ZnO sur leurs propriétés optiques .....</b>	<b>138</b>
V.3.2.1 Variation de la longueur des nanofils de ZnO .....	138
V.3.2.2 Variation du diamètre des nanofils de ZnO .....	140
<b>V.3.3 Propriétés optiques des nanofils et nanotubes de ZnO .....</b>	<b>142</b>
<b>V.3.4 Conclusion.....</b>	<b>144</b>
<b>V.4 Conclusion générale.....</b>	<b>144</b>
<b>V.5 Références .....</b>	<b>146</b>
<b>CHAPITRE VI : Les nanofils et les nanotubes de ZnO dans les cellules ETA.....</b>	<b>147</b>
<b>VI.1 Introduction.....</b>	<b>147</b>
<b>VI.2 Sensibilisation à la lumière solaire ZnO/CdSe.....</b>	<b>148</b>
VI.2.1 Introduction.....	148
VI.2.2 Influence de la longueur des nanofils ZnO/CdSe .....	149
VI.2.3 Influence du diamètre des nanofils ZnO/CdSe .....	151
VI.2.4 Influence de la morphologie nanofils-nanotubes .....	154
VI.2.5 Conclusion .....	155
<b>VI.3 Fabrication de la cellule ETA .....</b>	<b>156</b>
VI.3.1 Dépôt de CuSCN par différentes voies .....	156
VI.3.2 Optimisation de l'épaisseur de CuSCN pour la cellule ETA.....	166
VI.3.3 Effet des dimensions des nanofils de ZnO sur la performance de la cellule ETA .....	170
VI.3.4 Effet de la morphologie de ZnO sur la performance de la cellule ETA .....	175
VI.3.5 Conclusion .....	176
<b>VI.4 Conclusion générale.....</b>	<b>176</b>
<b>VI.5 Références .....</b>	<b>178</b>
<b>Conclusions.....</b>	<b>181</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>185</b>
<b>Publications et conférences.....</b>	<b>193</b>





## Résumé

---

---

Le but de cette thèse a été de fabriquer des réseaux de nanofils et de nanotubes de l'oxyde de zinc (ZnO) de dimensions contrôlées en utilisant la méthode de réduction électrochimique de l'oxygène moléculaire. Plusieurs approches concernant le contrôle des dimensions de ces nanofils ont été investiguées. Des réseaux formés de nanofils de ZnO ont été obtenus dans une large gamme de diamètre (25-500 nm), de longueur (0,25-10  $\mu\text{m}$ ) et de densité ( $1 \times 10^8$ - $8 \times 10^9$  nanofils/ $\text{cm}^2$ ). Après l'étude du mécanisme de formation des nanofils, nous avons proposé une nouvelle méthode pour obtenir des réseaux de nanotubes de ZnO par dissolution des cœurs des nanofils. Les dimensions des réseaux de nanotubes ont été contrôlées en contrôlant celles des nanofils lors de la première étape d'électrodépôt. Nous avons aussi montré que les épaisseurs des parois de ces nanotubes peuvent aisément être contrôlées par l'ajout d'une troisième étape d'électrodépôt. Les propriétés optiques, électriques et structurales des nanofils et des nanotubes de différentes dimensions, obtenus avec différents conditions de dépôt ont été étudiées dans cette thèse. Finalement, des cellules ETA, constituées de ZnO/CdSe/CuSCN, ont été étudiées en utilisant les réseaux obtenus. Les effets de la morphologie et des dimensions des nanofils et nanotubes sur la diffusion de la lumière et la performance électronique des dispositifs ont été étudiés. Cela nous a permis de mieux comprendre les mécanismes optiques et électroniques impliqués dans ce type de cellule solaire ouvrant de nombreuses possibilités pour améliorer leur performance.



## Summary

---

---

The goal of this thesis was to obtain arrays of zinc oxide (ZnO) nanowires and nanotubes with tailored dimensions. For this purpose, the formation mechanism of ZnO nanowire arrays by electroreduction of molecular oxygen was studied and several approaches concerning the control of nanowire dimensions were proposed. Arrays of ZnO nanowires with a wide range of diameter (25-500 nm), length (0.25-10  $\mu\text{m}$ ) and density ( $1 \times 10^8$ - $8 \times 10^9$  nanofils/ $\text{cm}^2$ ) were obtained. After the study of ZnO nanowires formation mechanism, we have proposed a novel method for obtaining arrays of ZnO nanotubes by etching the nanowire cores. The nanotube dimensions were controlled by controlling those of the nanowires in the first electrodeposition step. We have also tuned the wall thickness of the nanotubes by adding a third electrodeposition step. The optical, electrical and structural properties of ZnO nanowires and nanotubes with different dimensions obtained with various parameters were studied. Finally, ETA solar cells, constituted of ZnO/CdSe/CuSCN, were studied by using ZnO nanowire and nanotube arrays. The effects of the morphology and dimension of the ZnO 1D nanostructures on the light diffusion and the electronic performance of the devices were studied. This allowed us to gain further insight into the optical and electronic mechanisms involved in the ETA solar cells opening numerous possibilities to improve their performance.



## Introduction Générale

---

---

La gestion future de l'énergie est désormais une question d'actualité majeure pour de multiples raisons. Tout d'abord, la question démographique ainsi que l'évolution rapide des pays en voie de développement posent la problématique des besoins à long terme en matière énergétique. Selon la majorité des prévisionnistes, la consommation de l'énergie primaire commerciale devrait doubler d'ici 2030, puis tripler aux horizons de 2050 [1]. Les problèmes liés à l'épuisement des réserves d'énergie fossile, notamment sous ces formes liquides (pétroles) ou gazeuses (gaz naturel) ainsi que les limites des stocks d'uranium disponibles pour une énergie pleinement nucléaire sont désormais mis en avant. De plus, les risques en matière environnementale liés aux rejets de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère engendrant le phénomène de l'effet de serre ainsi que ceux provenant du stockage et de l'élimination des déchets nucléaires suscitent actuellement un vif intérêt pour les énergies renouvelables sous leurs multiples formes : éolienne, solaire thermique, photovoltaïque, hydroélectrique, biomasse, et géothermique, qui représentent seulement 7,5 % de l'énergie totale mondiale. L'énergie photovoltaïque, reposant sur la transformation directe des rayons lumineux du soleil en électricité possède un potentiel important parmi les différentes énergies renouvelables. En effet, l'énergie solaire qui atteint chaque année la surface de la terre équivaut à plus de 10000 fois la consommation mondiale d'énergie primaire.

Les premiers progrès en matière de cellules photovoltaïques à base de silicium datent des années 50. Depuis l'industrialisation de ce domaine s'est développée sous l'impact principal du Japon, de l'Allemagne et des Etats-Unis et très récemment de la Chine. La production mondiale d'énergie solaire connaît depuis 1992 une croissance annuelle de 10 à 30 % et a littéralement explosé en 2004, avec une croissance de 65 %, donnant ainsi lieu à une capacité de production de 1260 MW [2] et une baisse continue du prix du module (2,25-2,85 euros/W). L'objectif de la recherche et du développement actuel est de diminuer le prix énergétique du module photovoltaïque tout en trouvant d'autres alternatives et en maîtrisant des procédés de fabrication en accord dans le respect de l'environnement, afin de créer un véritable marché concurrent aux autres sources d'énergie (fossiles, nucléaires, hydroélectriques), considérées jusqu'à aujourd'hui comme moins coûteuses.

Les cellules solaires nanostructurées à colorant découvertes en 1991 par B. O'Regan et M. Gratzel [3] font beaucoup l'objet de nombreuses études du fait de leur grand potentiel en terme de rendement (~ 11 % obtenu à l'échelle du laboratoire [3]) et de leur production à faible coûts. Les deux matériaux semiconducteurs à large bande interdite de type n les plus

utilisés dans les cellules solaires à colorant sont les couches de nanocristaux d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et d'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) y compris les nanofils. Les limitations majeures des nanofils de  $\text{ZnO}$  par rapport au nanocristaux de  $\text{TiO}_2$  sont leur faible surface développée et la difficulté du contrôles ses dimensions et sa morphologie. Toutefois la non-toxicité et son abondance sur Terre font des nanotubes de  $\text{ZnO}$  une structure idéale pour collecter les électrons et assurer leur transfert dans les cellules solaires nanostructurées.

Ces considérations nous ont conduits à étudier le mécanisme de croissance des nanofils de  $\text{ZnO}$  par la méthode de réduction électrochimique de l'oxygène moléculaire ( $\text{O}_2$ ) afin de trouver des approches pour contrôler leurs dimensions et de proposer plusieurs alternatives pour augmenter son facteur de rugosité par exemple leur transformation en nanotubes. Plusieurs propriétés physiques des dépôts de  $\text{ZnO}$  seront étudiées. En plus, les réseaux de nanofils et de nanotubes obtenus avec différentes dimensions seront utilisés pour la fabrication de la cellule solaire nanostructurée de type ETA (Extremely Thin Absorber) constituées de  $\text{ZnO}/\text{CdSe}/\text{CuSCN}$  qui est une variante tout solide et tout inorganique de la cellule à colorant.

Ce rapport de thèse est organisé de la façon suivante:

- Le chapitre 1 consiste en une introduction générale sur les méthodes de dépôt des nanofils et des nanotubes de  $\text{ZnO}$ . Les différentes applications de ce matériau sont citées en se focalisant sur son rôle dans les cellules solaires nanostructurées.
- Le chapitre 2 décrit les procédés de synthèse des différents matériaux étudiés ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdSe}$  et  $\text{CuSCN}$ ) ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées.
- Le chapitre 3 détaille les méthodes utilisées pour contrôler les dimensions des nanofils de  $\text{ZnO}$  et étudie les mécanismes de croissance.
- Le chapitre 4 est consacré à une nouvelle méthode pour obtenir des nanotubes de  $\text{ZnO}$  de dimensions contrôlées.
- Les propriétés électriques et optiques des différents dépôts de  $\text{ZnO}$  1D obtenus avec différentes solutions et obtenus avec des dimensions variées sont présentées dans le chapitre 5.
- Le chapitre 6 présente la formation des nanofils et des nanotubes composites  $\text{ZnO}/\text{CdSe}$  qui permettent de sensibiliser le  $\text{ZnO}$  à la lumière solaire et étudie comment les dimensions influencent le processus de sensibilisation. Il se termine par l'utilisation de ces différentes structures 1D dans la cellule solaire ETA et l'évolution de sa performance en fonction de leurs dimensions et morphologie.

# CHAPITRE I

## *Généralités*

---

### **I.1 Introduction**

Ce chapitre est destiné à constituer une base théorique et bibliographique afin d'aider à la compréhension des chapitres suivants.

Nous commencerons, tout d'abord par une description des différentes propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO) et de ses applications.

Après une brève description des propriétés générales, nous nous focaliserons sur les réseaux de nanostructures unidimensionnelles (nanofils et nanotubes) de ZnO et les différentes techniques utilisées pour leur synthèse. Parmi les méthodes proposées dans la littérature, nous avons choisi un procédé de croissance adapté à nos objectifs et nous décrirons en détail son état de l'art.

Les cellules solaires nanostructurées sont une des applications les plus importantes des réseaux de nanostructures 1D de ZnO. Nous présenterons dans la deuxième partie, leur mode de fonctionnement et les différents types de cellules solaires nanostructurées. Ensuite, nous montrerons les cellules basées sur le ZnO (1D), en finissant par le choix de celle que nous avons étudié pendant la thèse. Pour terminer ce chapitre, nous focaliserons sur le ZnO dans les cellules nanostructurées de type ETA (Extremely Thin Absorber) et l'état de l'art de ces dernières.



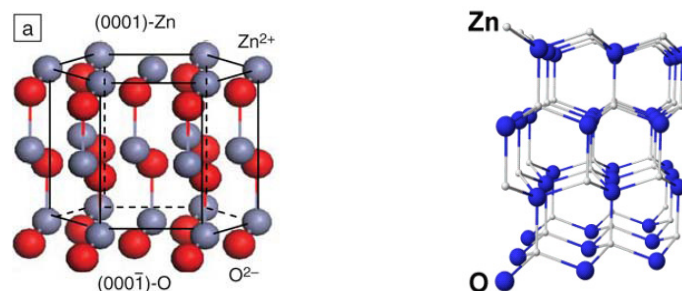
### I.2 ZnO

#### I.2.1 Propriétés physiques

Des milliers de tonnes de poudres de ZnO sont produites chaque année [4]. Elles sont utilisées dans l'industrie du pneu (~36 %), des céramiques (~26 %), et chimique (fabrication de stéarates, phosphates, etc.) (~20 %), en trace dans l'alimentation animale (~12 %) et dans les peintures (~3 %; 50 % en 1961). Les ~3 % restant sont employés dans les domaines de l'électronique (bobines ferrites, résistors variables ou varistors), pour le bout des allumettes et l'industrie pharmaceutique.

Dans le domaine de la recherche sur les matériaux à propriétés semiconductrices, les premiers travaux entrepris sur ZnO sont apparus en 1930 [5]. Il y a eu des périodes où l'intérêt de ce matériau s'est affaibli. Comme par exemple autour des années 85, les difficultés autant pour l'obtention de cristaux massifs que pour son dopage en type p ont bloqué son progrès. La renaissance de ZnO a eu lieu à partir de 1995 lors de l'obtention des émissions laser UV dans des couches minces de ZnO à température ambiante [6] et aussi, à cause du changement dans la mentalité des chercheurs et leur intérêt pour les couches minces et les nanostructures. A l'heure actuelle, l'intérêt sur l'obtention des couches minces et des nanostructures de ZnO a augmenté comme le montre le nombre d'articles scientifiques publiés ces dernières années (plus de 3000 articles par an en 2006 et 2007) [7].

Le ZnO stœchiométrique est un semiconducteur intrinsèque ayant un grand gap de 3,35 eV (à température ambiante). Il se caractérise par une transmission optique de 90 % environ dans le spectre visible. Sa masse volumique est de 5,675 g.cm<sup>-3</sup> et son point de fusion de 1975 °C. Le tableau I.1 rassemble quelques propriétés de ZnO. Un autre avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production.



**Figure I.1** : Structure cristalline de ZnO (Wurtzite) [8]

**Tableau I.1** : Les différentes propriétés de ZnO.

Propriétés	Paramètres
Structure cristalline	Wurtzite
Groupe d'espace	P6 <sub>3</sub> mc
Paramètre de maille à 300 K	a = 0,32495 nm, c = 0,52069 nm
Densité volumique à 300 K	5,675 g.cm <sup>-3</sup>
Gap optique à 300 K	3,35 eV
Energie de liaison d'exciton	60 meV
Enthalpie de formation	6,5x10 <sup>5</sup> J.mol <sup>-1</sup>
Mobilité des électrons à 300K	205 cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> [9]
Module de cisaillement	44 GPa
Constante diélectrique	8,47 [10]
Indice de réfraction	2,008 [11]

Le ZnO cristallise dans une structure hexagonale de type Wurtzite appartenant au groupe spatial P6<sub>3</sub>mc [12]. Il est constitué de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'atomes d'oxygène (Figure I.1). Les paramètres de maille de ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont :  $a = 0,32495$  nm et  $c = 0,52069$  nm, avec un rapport de  $c/a$  égal à 1,602 qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ( $c/a = 1,633$ ). Dans la direction parallèle à l'axe  $c$ , la distance Zn-O est de 0,1992 nm et elle est de 0,1973 nm dans les autres directions des tétraèdres [13].

Les plans (0001) sont formés de deux plans secondaires (*sous-plans*) (A et a) qui sont constitués des espèces cationiques (Zn) et anioniques (O), respectivement, comme indiqué dans la figure. Le cristal est donc formé d'empilements de séquences ...AaBbAaBb..., ce qui

conduit à une différence entre les propriétés des plans (0001) et (000 $\bar{1}$ ), le premier étant formé avec des terminaisons Zn et le dernier avec des atomes O. Cette structure ne possédant pas de centre de symétrie elle mène à un moment dipolaire entre ces deux plans. Etant donné que l'énergie de surface de ces plans (0001) est plus élevée que celles des plans {10 $\bar{1}$ 0} et {11 $\bar{2}$ 0}, la vitesse de croissance selon l'axe  $c$  est plus élevée. En conséquence la structure de ZnO favorise la croissance anisotropique selon l'axe  $c$ . Ceci constitue un avantage pour l'obtention de nanostructures unidimensionnelles de ZnO.

### I.2.2 Réseaux des nanostructures unidimensionnelles de ZnO

Ces dernières années, après la découverte des nanotubes de carbone par Ijima [14], de nombreuses études ont été faites sur la synthèse et la caractérisation des matériaux nanostructurés inorganiques 1D. En fonction de leur composition chimique, ces nanostructures inorganiques 1D peuvent posséder des propriétés physico-chimiques plus adaptées à certaines applications que celles des nanotubes de carbone. A l'heure actuelle, dans de nombreux axes de recherches les nanostructures 1D attirent beaucoup l'attention à cause de leurs propriétés physiques, optiques et électriques uniques résultant de leurs dimensions nanométriques. Par comparaison aux couches compactes, une caractéristique spécifique des nanostructures 1D est que leur rapport surface-sur-volume est relativement élevé.

Dans la littérature, les nanostructures 1D avec des morphologies cylindriques pleines, présentent de nombreuses appellations différentes, comme par exemple : les nanotiges, les nanofibres, les nanoaiguilles, les nanofils... Ces nominations étaient choisies normalement en fonction de leurs dimensions, mais sans un critère totalement établi. Pour plus de simplicité nous allons prendre les nanofils comme une nomination unique dans tout ce manuscrit et leurs dimensions seront indiquées dans le cas où cela nécessaire.

Parmi les nanostructures 1D, les semi-conducteurs à morphologie de types nanofils ont suscité beaucoup d'intérêt à cause de leurs propriétés physiques intéressantes. Ce sont les nanofils qui ont une morphologie idéale pour étudier les mécanismes de transport électrique dans les systèmes 1D et qui sont des candidats potentiels pour de nombreuses applications comme par exemple pour la fabrication des nano-lasers, des transistors à effet de champ, des nano-résonateurs, des actuateurs et des émetteurs de champs [15-18]. Plusieurs matériaux semiconducteurs ont été synthétisés sous forme de nanofils comme par exemple le silicium (Si), le carbone (C), le phosphore d'indium (InP), l'arséniure de gallium (GaAs), le ZnO et

l'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) [15, 16, 19, 20]. Parmi ces différentes nanostructures, le ZnO est considéré comme étant le matériau qui présente les plus fortes potentialités pour l'émission UV, en raison de son grand gap (3,35 eV) et de sa forte énergie de liaison excitonique (60 meV). En plus, l'obtention des nanotubes de ZnO avec des propriétés optoélectroniques similaires à ceux des nanofils et avec un rapport surface-sur-volume plus élevé est aussi très intéressante.

Dans la suite nous présenterons plus en détail les applications et les techniques de synthèse utilisées pour l'obtention des réseaux de **nanofils** et de **nanotubes** de ZnO.

### *1.2.2.1 Nanofils de ZnO*

Même si le ZnO à l'état massif peut déjà être considéré comme un matériau multifonctionnel [21], la morphologie particulière des réseaux de nanofils peut aider à exalter certaines propriétés de ZnO en élargissant la gamme d'application. En conséquence, les réseaux de nanofils de ZnO ont récemment soulevé un grand intérêt et ils ont été utilisés comme des briques de construction (building blocks) dans de nouvelles générations de dispositifs dans différents domaines d'applications tels que l'optoélectronique [22, 23], les piézoélectriques [24], l'émission de champ [25,26], les détecteurs de gaz [27,28], les systèmes micro-fluidiques [29] et les cellules solaires [30, 31]. En plus, les nanostructures de ZnO, réseaux de nanofils inclus sont très prometteuses pour les applications spatiales à cause de leur grande résistance aux rayonnements de l'ordre des MeV [32]. Le contrôle des dimensions des nanofils est un point majeur pour améliorer la performance de la plupart des dispositifs. Par exemple, le groupe de Yang [31] a montré que l'augmentation du facteur de rugosité ( $F_R$ ) des réseaux de nanofils de ZnO, participe à l'augmentation du rendement des cellules solaires à colorant (DSSC). Le  $F_R$  est défini comme étant le rapport entre une surface rugueuse (dans ce cas la surface des réseaux de nanofils) et une surface plane. D'autre part, Liao et al. [28] ont étudié l'influence du diamètre des nanofils de ZnO, obtenus par des techniques en phase vapeur, sur leur performance comme détecteurs de gaz. Ils ont trouvé que lorsque le facteur de surface-sur-volume des nanofils augmente la détection s'améliore.

Jusqu'à aujourd'hui plusieurs techniques ont été mises en place pour synthétiser les réseaux de nanofils de ZnO. Ces différentes techniques peuvent être divisées en deux grandes familles qui sont : les dépôts en phase vapeur et ceux en solution.

Plusieurs techniques de dépôts en phase vapeur ont été utilisées pour la synthèse des réseaux de nanofils de ZnO [33], comme par exemple : le dépôt physique en phase vapeur

(PVD) [34], le transport chimique en phase vapeur (CVD) suivi de la condensation [35], l'épithaxie organométallique en phase vapeur (OMCVD) [36], le dépôt par ablation laser pulsée (PLD) [37, 38], etc. La température élevée (400-1000°C) et le coût onéreux nécessaire pour synthétiser les dépôts de nanofils sont des caractéristiques communes à ces différentes techniques.

Toutefois, les techniques de dépôt des nanofils de ZnO en solution apparaissent comme des alternatives de basse température (<100°C), bien adaptées à la production à grande échelle avec des faibles coûts. En plus, le fait de travailler à faible température ouvre la possibilité de faire des dépôts sur des substrats (verre, plastique, textile...) instables à des températures plus élevées. Parmi les méthodes utilisées pour la formation des nanofils de ZnO en solution, il y a celles qui sont faites par des dépôts chimiques et électrochimiques en solutions aqueuses.

De nombreuses techniques chimiques ont été développées et étudiées pour le dépôt des réseaux de nanofils de ZnO. Ces techniques sont généralement constituées de deux étapes. Tout d'abord création des sites de nucléation sur le substrat et, ensuite par la croissance de ZnO. L'énergie d'interface entre les cristaux et le substrat est généralement plus faible que celle entre le substrat et la solution. Vu cette différence d'énergie, la sursaturation est plus faible sur le substrat, donc le dépôt des nanofils aura lieu sur ce dernier [39]. La décomposition thermique des précurseurs d'hydroxydes [40-42], la croissance hydrothermale [43,44] et la croissance dans des solutions aqueuses alcalines en utilisant des complexants [45,46] sont les méthodes chimiques en solutions aqueuses les plus utilisées pour déposer des réseaux de nanofils de ZnO sur des substrats. L'influence de nombreux paramètres (voir revue [47]) comme par exemple : la nature de complexant, les précurseurs du zinc, le pH de la solution, la force ionique, la sursaturation, le temps de dépôt et la nature du substrat sur les dimensions, la densité et la croissance des réseaux des nanofils ont été largement étudiés par ces méthodes. Mais, par cette méthode il y a généralement de la croissance latérale des nanofils au cours de dépôt, ce qui conduit d'une part à une coalescence de ces derniers, et d'autre part à limiter l'évolution du  $F_R$  et diminuer le rapport surface-sur-volume des réseaux [31, 48]. Par conséquent, au bout d'un certain moment, on passe des réseaux nanostructurés vers des couches compactes. Cela peut limiter énormément l'obtention des nanofils avec des rapports surface-sur-volume très grand qui sont nécessaires pour certaines applications.

En général, les méthodes électrochimiques possèdent plus de paramètres de contrôle en plus que les méthodes chimiques. Cela, est un des avantages des méthodes électrochimiques par rapport aux méthodes chimiques et qui pourra être une alternative pour

comprendre mieux leur mécanisme de croissance et améliorer l'optimisation des dimensions d'une façon contrôlée.

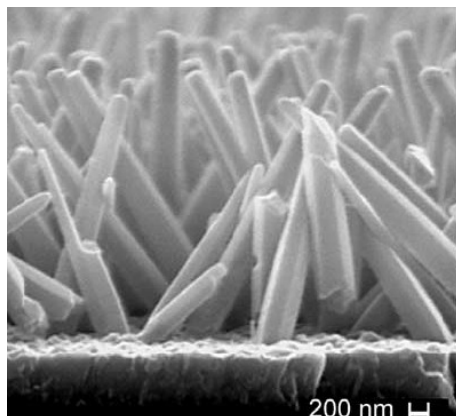
Le dépôt des réseaux de nanofils de ZnO par méthode électrochimique se fait sur des substrats conducteurs. Le principe de ces techniques consiste à faire réagir dans des solutions aqueuses des ions  $Zn^{2+}$  (provenant de la dissociation des précurseurs de zinc dans l'eau) avec des ions  $OH^-$  formés à la surface des substrats (ou électrode) généralement par la réduction électrochimique d'un précurseur de ces anions. La réduction des nitrates ( $NO_3^-$ ) [49], de l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) [50, 51] et de l'oxygène moléculaire ( $O_2$ ) [52] sont les trois principales méthodes utilisées pour déposer des réseaux de nanofils de ZnO par voie électrochimique.

Peu de travaux ont été consacrés au contrôle des dimensions des nanofils de ZnO par cette méthode. D'autre part, la nature du substrat, des précurseurs de zinc et de l'électrolyte, ainsi que beaucoup d'autres paramètres qui déjà ont été exploités par la méthode chimique ne sont pas encore étudiés systématiquement par la méthode électrochimique. Pourtant, cette dernière possède aussi plus de paramètres (potentiels, courants, densité de charge, etc.) qui n'existent pas dans les méthodes chimiques, et qui peuvent être exploités et étudiés pour le contrôle et la compréhension des mécanismes de croissance. En parallèle, la méthode électrochimique offre plusieurs avantages par rapport à la méthode chimique, par exemple : la répartition électrique homogène sur le substrat qui donne lieu à des dépôts homogènes sur toute la surface, le bon contact électrique des réseaux des nanofils déposés sur le substrat conducteur (utilisation pour les dispositifs électriques) et le contrôle de la quantité de matière déposée par la connaissance de la densité de charge échangée durant le procédé de dépôt.

Toutes les considérations citées ci-dessus nous ont motivé à étudier la technique électrochimique pour le dépôt de ZnO.

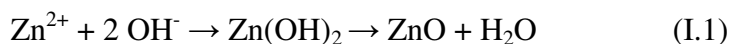
### ***Dépôts électrochimique des réseaux de nanofils de ZnO***

L'électrodépôt (ECD) est une méthode à faible coût qui permet en fonction des conditions de synthèse d'obtenir des réseaux de nanofils de ZnO (Figure I.1). Jusqu'à maintenant, les nanofils déposés par cette méthode ont montré qu'ils sont de bons candidats potentiels dans plusieurs dispositifs comme les cellules photovoltaïques nanostructurées [30], dans les diodes électroluminescentes hybrides [23] et dans les systèmes micro-fluidiques [29].



**Figure I.2** : Image MEB de la coupe transverse d'un réseau de nanofils de ZnO obtenu par la méthode de réduction de l'oxygène moléculaire O<sub>2</sub> (prise de la revue [53]).

Plusieurs méthodes électrochimiques ont été utilisées pour déposer le ZnO. En fait, toutes ces méthodes ont un point commun qui est la production des ions OH<sup>-</sup> par réduction cathodique de différents précurseurs, sauf dans le cas étudié par le groupe de Switzer [54] où ils sont obtenus les nanofils de ZnO par oxydation anodique de l'acide ascorbique (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>). Une fois produits, les ions OH<sup>-</sup> s'accumulent à la surface de l'électrode ce qui augmente le pH local. Ensuite, les ions Zn<sup>2+</sup> présents dans la solution réagissent avec OH<sup>-</sup> sur la cathode pour précipiter sous forme de Zn(OH)<sub>2</sub> qui est instable et qui donne par la suite ZnO comme produit final suivant la réaction suivante [52] :



L'électrodépôt des nanofils de ZnO, peut se faire avec ou sans l'utilisation de matrices cylindriques possédant des pores de diamètres nanométriques.

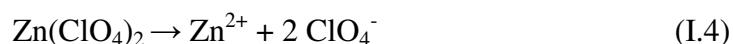
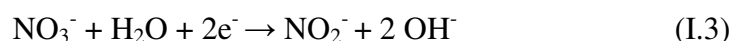
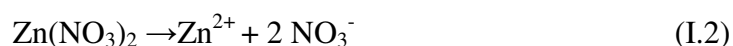
L'obtention des nanofils de ZnO à partir de la réduction de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été réalisée dans des matrices. Les matrices d'alumine AAM (Anodic Alumina Membrane) ou de polycarbonate ont été généralement utilisées. Tout d'abord, une couche métallique (d'or en général) est déposée par évaporation sur un des côtés poreux de la matrice qui sert de cathode pour la réduction de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A l'origine et avant d'être utilisées pour les dépôts des nanofils de ZnO dans des matrices, les méthodes de réduction de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> [49] et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [50, 51] ont été utilisées pour les dépôts de couches minces de ZnO. Le nitrate de zinc (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) est à la fois utilisé comme précurseur des ions Zn<sup>2+</sup> et OH<sup>-</sup>. Après la dissociation de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dans l'eau (Equation I.2), en ions Zn<sup>2+</sup> et en nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), un potentiel est appliqué (-0,7 V vs Ag/AgCl [49]) de façon

à réduire, à la cathode, les  $\text{NO}_3^-$  en ions nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) et  $\text{OH}^-$  (Equation I.3). Ensuite ces derniers réagissent avec les ions  $\text{Zn}^{2+}$  en suivant la réaction 1 pour produire  $\text{ZnO}$ .

Zheng et al. et Yuldashev et al. [55, 56] ont utilisé la méthode de réduction de  $\text{NO}_3^-$  pour déposer des nanofils de  $\text{ZnO}$  dans des matrices de type AAM. Après le dépôt de  $\text{ZnO}$  dans les pores, ils dissolvent les matrices et obtiennent des nanofils de  $\text{ZnO}$ . Ultérieurement, plusieurs études ont été faites avec cette méthode pour déposer des nanofils de  $\text{ZnO}$  sans les matrices. En 2005, Xu et al [57] ont utilisé cette même méthode, mais en ajoutant dans la solution de dépôt plusieurs types d'amines et des sels inorganiques pour jouer sur la morphologie du dépôt. Ils ont obtenu différentes morphologies parmi lesquelles des nanofils de  $\text{ZnO}$ . D'autre part, Lee et al [58] ont très récemment obtenu des nanofils de  $\text{ZnO}$  de différentes dimensions, sans aucun ajout, en faisant varier la concentration de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  et le potentiel de réduction des  $\text{NO}_3^-$ .

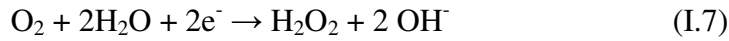
Jusqu'à aujourd'hui et à nos connaissances la méthode de  $\text{H}_2\text{O}_2$  n'a pas donné suite à des dépôts de nanofils de  $\text{ZnO}$ , sauf dans le cas de dépôt dans des matrices de polycarbonate [59-61].  $\text{H}_2\text{O}_2$  est utilisé avec un précurseur de zinc ( $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  ou  $\text{ZnCl}_2$ ) et un électrolyte support ( $\text{LiClO}_4$  ou  $\text{KCl}$ ). En appliquant un potentiel cathodique (-1.4 V vs. SSME [51]),  $\text{H}_2\text{O}_2$  se réduit à la surface de la cathode en produisant des ions  $\text{OH}^-$  (Equation I.5) qui réagissent (Equation I.1) avec les ions de  $\text{Zn}^{2+}$  provenant de la dissociation de  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  ou  $\text{ZnCl}_2$  (Equations I.4 et I.6, respectivement) pour former des couches compactes de  $\text{ZnO}$ .



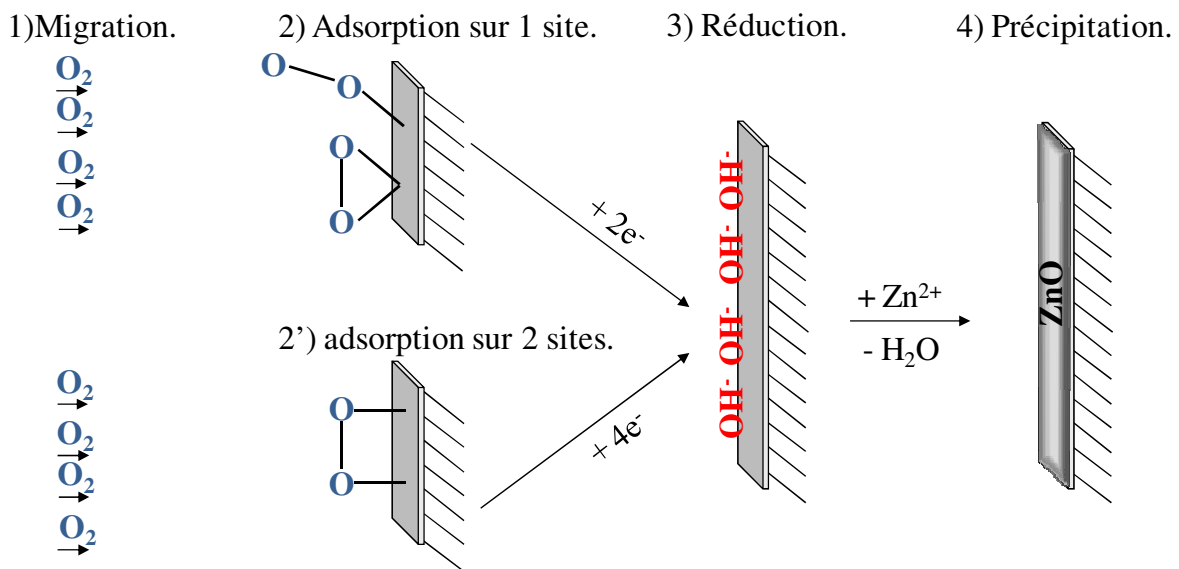
L'utilisation d' $\text{O}_2$  comme précurseur permet de déposer des réseaux de nanofils de  $\text{ZnO}$  sans matrices. Cette méthode a été développée par le groupe de Lincot [52, 62] et elle consiste à saturer en  $\text{O}_2$  (~1mM) une solution de chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) et de chlorure de potassium ( $\text{KCl}$ ) utilisés respectivement comme précurseur de zinc et électrolyte support. Une fois que la solution est saturée en  $\text{O}_2$ , un potentiel de - 1 V vs ECS est appliqué pour le réduire en  $\text{OH}^-$  (Equations I.7 et I.8) à la surface d'une électrode de verre ( $\text{SnO}_2$ : F). Les  $\text{OH}^-$  adsorbés sur l'électrode réagissent avec  $\text{Zn}^{2+}$  (provenant de la dissociation de  $\text{ZnCl}_2$  dans l'eau, Equation I.6) pour former une couche compacte [52] ou des nanocolonnes [63] de  $\text{ZnO}$ .



Le groupe de Lévy-Clément a adapté cette méthode pour obtenir des réseaux de nanofils de ZnO [30].



Avant la formation des ions  $\text{OH}^-$ , les molécules d' $\text{O}_2$  migrent vers la cathode par diffusion (Figure I.3). Elles peuvent s'adsorber sur la surface de l'électrode sur un ou deux sites [64] donnant lieu à des mécanismes de réduction par échange de deux (Equation I.7) ou quatre (Equation I.8) électrons. L'origine de cette différence est due à l'état de surface de l'électrode et au pH de la solution utilisée [65, 66].



**Figure I.3 :** Différentes étapes du mécanisme de formation de ZnO par réduction de l'oxygène moléculaire. [64]

### Choix de la méthode

Deux techniques d'obtention des nanofils de ZnO par électrodépôt ont été abordées ci-dessus. Concernant, la technique d'ECD de ZnO dans des matrices, les précurseurs  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  ont été utilisés pour former  $\text{OH}^-$ . Tandis que la méthode d' $\text{O}_2$  a été utilisée pour obtenir ZnO par ECD sans matrice. Ces méthodes présentent plusieurs points communs au niveau environnemental, coûts de production et facilité de mise en œuvre pour des applications à grandes échelles.

Malgré le contrôle des dimensions des nanofils obtenus dans des membranes en fonction du diamètre de cette dernière, cette technique demande une dissolution des membranes pour obtenir les nanofils séparés. En conséquence, dans la plupart des cas et après la dissolution de ces membranes, les nanofils de ZnO risquent d'être cassés et de se séparer de leur substrat [59-61] ce qui les empêche d'être utilisés dans des dispositifs. D'autre part, les pores des membranes peuvent contenir des défauts au niveau de leurs surfaces, et éventuellement provoquer une génération des nanofils de ZnO avec des parois rugueuses et polycristallins [55, 56]. Les techniques sans utilisation de membranes semblent être plus simples à mettre en œuvre au niveau industriel et plus avantageuses pour l'ECD des réseaux de nanofils de ZnO. En ce qui concerne le choix de la méthode pour produire les ions OH<sup>-</sup>, l'utilisation de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> donne lieu à la formation de plusieurs produits secondaires (comme par exemple le Zn<sub>5</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub> et NO<sub>2</sub><sup>-</sup> [49]) durant le procédé de dépôt, ce qui conduit à leurs accumulations et à une éventuelle contamination de la solution provoquant des instabilités du dépôt. Par contre, la méthode de réduction d'O<sub>2</sub> ne produit que des ions OH<sup>-</sup> et dans certains cas du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme produit secondaire (Equation I.7).

En conclusion, l'ECD sans l'utilisation de membranes et à partir de réduction d'O<sub>2</sub> présente plusieurs avantages pour l'électrodépôt des réseaux de nanofils de ZnO. Cela nous a conduits à choisir cette technique pour la formation et l'étude des réseaux de nanofils de ZnO.

### ***1.2.2.2 Nanotubes de ZnO***

Les propriétés intéressantes optoélectroniques que possèdent les nanofils de ZnO, peuvent se retrouver dans les nanotubes. Par contre, les rapports de surface-sur-volume et les  $F_R$  de ces morphologies sont plus élevés que ceux des nanofils, ce qui augmente l'intérêt de les utiliser comme blocs de construction dans différents types de dispositifs. Comme cela a déjà été montré avec les nanotubes de TiO<sub>2</sub>, les réseaux des nanotubes d'autres oxydes métalliques peuvent avoir de nombreuses applications dans plusieurs domaines comme par exemple dans la photocatalyse, les cellules solaires, les détecteurs de gaz et les applications biomédicales [67-71].

Dans cette dernière période, beaucoup d'efforts ont été consacrés à la fabrication des nanotubes de ZnO et plusieurs techniques d'obtention ont été mises en place. En général, il existe deux méthodes pour obtenir ces nanotubes, soit par dépôt direct soit par dissolution du cœur des nanofils. De nombreux travaux ont été initiés pour la formation des nanotubes par des dépôts directs [72-74] mais l'influence des conditions locales (pression, concentrations,

etc.) [75, 76] et de l'état de surface du substrat (nettoyage, prétraitement, etc.) [77] donnent lieu généralement à des dépôts de nanotubes de ZnO incontrôlables en termes de dimension et d'homogénéité. De plus, des dépôts électrochimiques directs ont été faits dans des membranes d'alumines mais ils ont conduit à des nanotubes de ZnO polycristallin [78] et comme pour les nanofils déposés par ce genre de techniques, il y a toujours le risque d'arracher les nanotubes des substrats et de les casser après la dissolution des membranes.

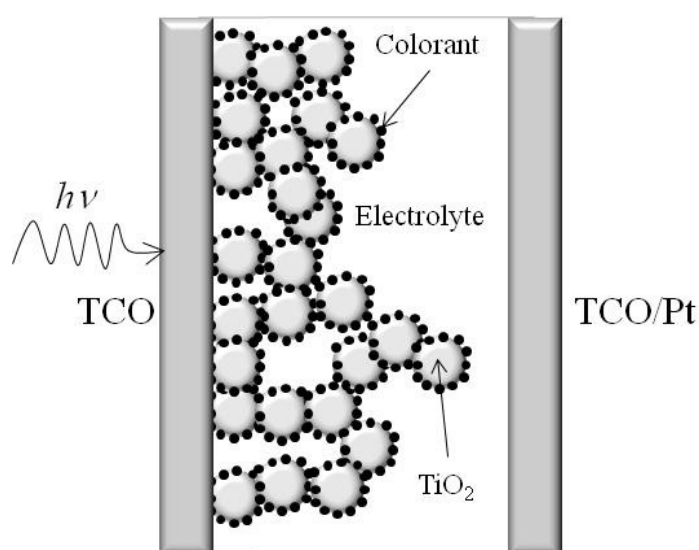
Comme les surfaces des nanofils de ZnO possèdent différentes réactivités chimiques [79], la dissolution de leur partie interne (cœur) par une attaque chimique sélective à partir de leurs sommets semble être une voie plus prometteuse et contrôlable pour l'obtention de nanotubes de ZnO. En plus, comme nous l'avons déjà mentionné, les nanofils de ZnO ont été déposés par de nombreuses techniques [33-36, 37, 47, 49-51], ce qui renforce l'intérêt de cette voie pour fabriquer des nanotubes. En 2001, Vayssières [80] a confirmé la validité de cette méthode en obtenant des nanotubes à partir des nanofils de ZnO. Cette méthode consiste tout d'abord à obtenir des nanofils de ZnO à partir d'une méthode chimique en solution, puis à maintenir l'échantillon dans la même solution pendant un certain temps pour dissoudre leur partie centrale (cœur) et obtenir des nanotubes. Mais le temps consacré pour la dissolution des nanofils (24 heures) limite son application au niveau industriel. Malgré les efforts réalisés pour augmenter la vitesse de dissolution des nanofils pour obtenir des nanotubes, certains groupes [81, 82] sont arrivés à diminuer le temps de formation à ~15 heures. Ce temps reste malgré tout loin d'être applicable industriellement. Très récemment et pendant la rédaction de ce manuscrit She et al. [83, 84] ont réussi à diminué le temps de dissolution à 1 heure en utilisant des solutions acides ou basiques. L'utilisation de ce genre de solutions peut générer non seulement la dissolution des cœurs des nanofils mais aussi la dissolution d'autres couches comme par exemple les couches minces de ZnO utilisées comme barrières électroniques bloquantes dans les dispositifs photovoltaïques [30, 31]. Parmi ces différentes méthodes présentées pour la formation des nanotubes ou des réseaux de nanotubes, aucune ne permet de contrôler l'épaisseur des murs.

En conséquence, trouver une méthode pour dissoudre le cœur des nanofils en un temps relativement faible, avec des solutions neutres et avec épaisseurs de murs contrôlées reste un grand challenge à l'état actuel.

### I.3 Les cellules solaires nanostructurées

L'exploitation de l'énergie solaire, avec des matériaux à faible coût et par un procédé industriel simple, est à l'heure actuelle un challenge. Durant les vingt dernières années, de nouveaux concepts concernant la conversion de l'énergie solaire en électricité, en utilisant des matériaux à faibles coûts pour la fabrication des cellules solaires nanostructurées, ont été introduits comme une alternative aux cellules photovoltaïques traditionnelles basées sur la diode p-n de silicium. En 1991, O'Regan et Grätzel [3] ont mis au point la cellule au  $\text{TiO}_2$  nanostructurée sensibilisée par un colorant (Dye Sensitized Solar Cells ou DSSC). Jusqu'à maintenant les meilleurs rendements de conversion photovoltaïque obtenu à l'échelle du laboratoire avec ce type de cellule solaire (DSSC) sont de  $\sim 11\%$  [85-87]).

Les DSSCs sont généralement composées de nanoparticules d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) recouvertes d'une monocouche de colorant, déposées sur une électrode de verre recouverte d'une couche conductrice (Transparent Conducting Oxide, TCO), d'un couple redox ( $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ ) [85, 88] remplissant les pores de l'électrode et d'une contre électrode de platine déposée sur TCO et placée au dessus du  $\text{TiO}_2$ . La structure de la cellule DSSC est schématisée à la figure I.4. Les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  obtenues par réaction Sol-Gel sont appliquées sur le TCO par la méthode dite du 'Docteur Blade' puis recuites entre 450 et 550 °C pour les compacter (Sintering). Le colorant adsorbé chimiquement à la surface de  $\text{TiO}_2$  est à base de complexes de métaux de transition, dont le plus utilisé est le ruthénium.



**Figure I.4 :** Schéma de la cellule solaire nanocristalline à colorant basée sur les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  et ses différents constituants [89].

Ces cellules sont basées sur la photo-excitation des molécules de colorants adsorbées sur des nanoparticules d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) qui est un semiconducteur de grand gap (3,2 eV) de type-n (Figure I.5). La figure I.5 schématise le transport des charges et le procédé de transfert interfacial dans les DSSCs. Après avoir été excité ( $\text{C}^*$ ) par l'absorption d'un photon (Equation I.9), le colorant (C) peut transférer les électrons vers la bande de conduction de  $\text{TiO}_2$  et les électrons transférés diffusent dans le  $\text{TiO}_2$  vers l'interface  $\text{TiO}_2/\text{TCO}$ , puis passent dans le circuit externe. Les charges positives ( $\text{C}^+$ ) résultantes du colorant (Equation I.10) sont réduites par  $\Gamma$  (Equation I.11), tandis que les  $\text{I}_3^-$  générés diffusent vers l'électrode de platine pour être réduits en  $\Gamma$  (Equation I.12).

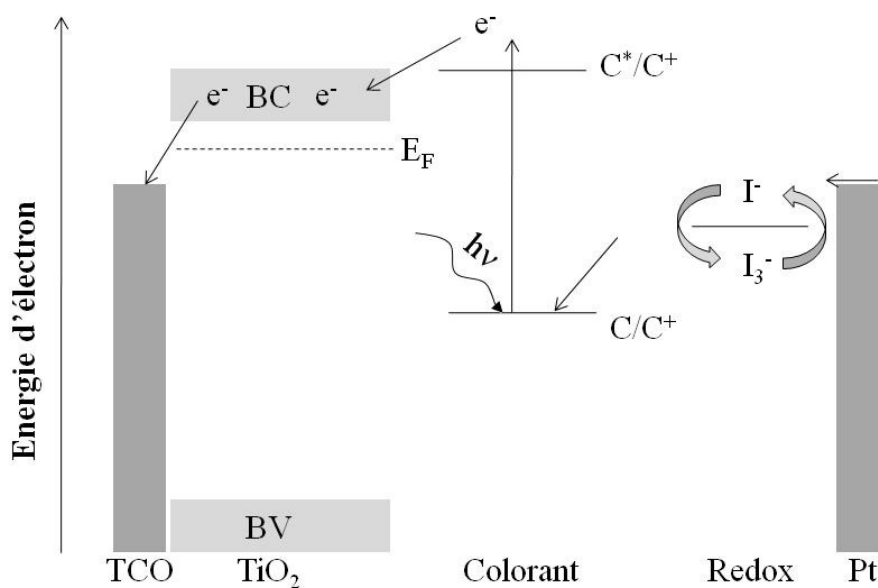


Figure I.5 : Schéma énergétique de la cellule solaire à colorant.

Jusqu'à maintenant, la morphologie des couches de  $\text{TiO}_2$  la plus utilisée pour les cellules solaires est constituée d'empilements de nanoparticules (Figure I.4). Cela conduit d'une part à une grande surface d'adsorption du colorant sur les nanoparticules, mais d'autre part à des difficultés de transport électronique à cause du long trajet ( $10^6$  nanoparticules pour  $10 \mu\text{m}$

d'épaisseur) que va parcourir l'électron avant d'être collecté par le TCO [90]. Une grande partie de la recherche actuelle se concentre sur l'augmentation du transport d'électrons en utilisant d'autres semi-conducteurs à large bande interdite [91]. Une option très prometteuse pour développer des cellules photovoltaïques nanostructurées consiste à utiliser comme alternative des nanofils monocristallins de ZnO alignés verticalement et qui possèdent des coûts et une transparence à la lumière solaire similaires à celles de TiO<sub>2</sub>.

Plusieurs études montrent que les réseaux de nanofils de ZnO [92] possèdent des propriétés électroniques meilleures que celles des couches poreuses de TiO<sub>2</sub>. Hendry et al. [93] ont déterminé la mobilité des électrons des couches nanocristallines de TiO<sub>2</sub> et ils ont trouvé des valeurs beaucoup plus faibles ( $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) que celles estimées pour les nanofils de ZnO par Konenkamp et al. ( $23 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [94]. La morphologie des nanofils peut donc, être mise à profit pour réaliser une interface nanostructurée qui non seulement pourra faciliter le transfert des charges photogénérées mais aussi augmenter la collecte des photons solaires grâce à sa morphologie qui augmente la diffusion de la lumière solaire. En plus, les nanofils monocristallins représentent un chemin direct pour la conduction des électrons rendant leur transport plus facile et minimisant les éventuelles recombinaisons rencontrées dans les couches de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>.

Récemment, plusieurs groupes [31, 95, 96] ont remplacé les couches de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dans les DSSC par des nanofils de ZnO. Des rendements de conversion de ~2,5 % ont été obtenus par Law et al. [97] pour ce genre de cellules. D'autres groupes ont utilisé le même principe de la cellule de Grätzel basée sur les réseaux de nanofils de ZnO, en remplaçant le colorant par différents types de polymères absorbants et à grande mobilité de trous [98-100] ou par des boîtes quantiques de CdSe [101]. D'autre part, Konenkamp et al. [102] ont proposé le concept de cellule solaire à absorbeur ultra-fin (Extremely Thin Absorber, ETA) comme une variante totalement inorganique et solide. En 2005, le groupe de Lévy-Clément et al. [30] a montré la validité expérimentale du concept de cellules ETA en utilisant l'hétérostructure ZnO/CdSe/CuSCN basée sur les réseaux des nanofils de ZnO [30]. Cela a été confirmé postérieurement dans d'autres structures : ZnO/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuSCN [103].

Une limitation importante des réseaux de nanofils de ZnO est leur  $F_R$  qui est faible par rapport à celui des couches de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>. Au début de cette thèse, les réseaux de nanofils synthétisés par la réduction électrochimique de O<sub>2</sub> [30] possédaient une densité de  $10^9$  nanofils/cm<sup>2</sup> avec des diamètres de ~ 100 nm et des longueurs de ~ 1,5 µm qui donnent comme résultat un  $F_R$  de ~ 10. D'autre part, le  $F_R$  des couches de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> avec une épaisseur de 10 µm est aux alentours de 1000. Cette valeur est donc 100 fois plus grande

que celle des nanofils de ZnO. Donc pour atteindre cette valeur (1000) il faut des nanofils de longueur supérieure à 150  $\mu\text{m}$  avec un diamètre de 100 nm. Cela est d'une part très difficile à obtenir du point de vue de la croissance du ZnO et d'autre part, cela peut poser plusieurs problèmes comme par exemple la difficulté de son recouvrement par l'absorbeur et l'infiltration du semi-conducteur de type p. En fait, la géométrie ouverte des nanofils de ZnO est déjà un avantage par rapport à celle des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  car elle permet un bon recouvrement de l'absorbeur et une facilité de l'imprégnation du semi-conducteur de type p dans les réseaux. Ceci est spécialement important dans les cellules solaires solides.

Le rapport surface-sur-volume comme son nom l'indique est le rapport entre la surface d'une géométrie donnée et son volume. Dans le cas des nanofils qui possèdent une géométrie cylindrique ce facteur n'est autre que l'inverse de leur diamètre. Pour les nanoparticules sphériques comme dans le cas de  $\text{TiO}_2$ , ce facteur est de  $6/d$  ( $d$  : diamètre de la sphère). La taille moyenne des nanoparticules des couches de  $\text{TiO}_2$  est approximativement de 20 nm [104] ce qui correspond à un rapport surface-sur-volume de  $3 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$  qui est à peu près 30 fois plus grand que celui des nanofils de ZnO actuels ( $1 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ). Une solution pour augmenter ce facteur est de diminuer le diamètre des nanofils de ZnO ou de trouver une morphologie alternative comme par exemple les nanotubes avec une faible épaisseur de parois. D'un autre côté nous proposons aussi l'optimisation de la configuration optique des réseaux de nanofils de ZnO pour augmenter la diffusion de la lumière solaire et, en conséquence, améliorer l'absorption dans la couche absorbante. Cette alternative présente l'avantage d'améliorer l'absorption de la lumière sans avoir besoin d'augmenter énormément la surface des réseaux de nanofils, évitant donc les problèmes de recombinaison des porteurs de charges liées à l'augmentation de la surface. Des alternatives similaires ont déjà été appliquées aux cellules à colorants basées sur des couches nanocristallines de  $\text{TiO}_2$ . Mais comme la taille des nanoparticules ( $\sim 20 \text{ nm}$ ) est beaucoup plus faible que les longueurs d'onde de la lumière visible, il est nécessaire d'introduire dans les dispositifs, des particules de taille submicronique [105-107] ou des options plus compliquées d'un point de vue technique comme les cristaux photoniques [108, 109]. Dans le cas des réseaux de nanofils notre idée est d'utiliser les nanofils comme centres de diffusion de la lumière solaire en même temps que comme collecteur d'électrons.

Ces stratégies seront testées dans les cellules nanostructurées ETA qui sont des variantes solides et inorganiques des cellules à colorant (de Gratzel). Le fait de remplacer l'électrolyte liquide par des semiconducteurs inorganiques de type p à l'état solide pourra être

une bonne solution pour éliminer les problèmes de dégradation de l'électrolyte dû au vieillissement. De plus, le remplacement des colorants organiques par des matériaux inorganiques qui peuvent jouer le rôle d'absorbeur, réduit les problèmes d'instabilité rencontrés en premier avec le temps [110]. Nous allons décrire en détail le mode de fonctionnement des cellules ETA basées sur des réseaux de nanofils de ZnO.

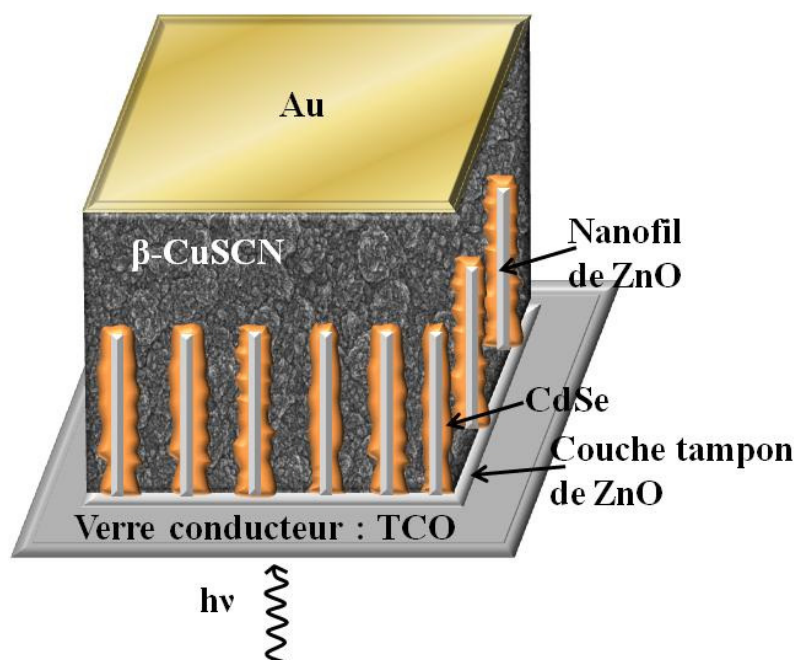
#### **I.4 Les réseaux de nanofils de ZnO dans les cellules nanostructurées ETA**

Les cellules solaires nanostructurées ETA ont été proposées en 1996 par Konenkamp [111] et comme leur nom l'indique, elles sont constituées d'un absorbeur inorganique ultra-mince ( $1,1 < E_g < 1,8$  eV) inséré entre deux semiconducteurs inorganiques transparents à larges bandes interdites ( $E_g > 3$  eV), l'un de type-n (les nanofils de ZnO dans notre cas) et l'autre de type-p. Les trois couches sont insérées entre un verre conducteur et un contact métallique (Figure I.6). En plus du choix de la géométrie, le choix des matériaux pour la fabrication des cellules ETA est aussi important. Il faut que le matériau absorbeur de lumière ait une épaisseur très mince pour assurer la séparation rapide des paires électrons-trous ( $e^- - h^+$ ). Comme c'est indiqué dans le schéma de diagramme des bandes (Figure I.7), à l'interface semi-conducteur de type n/absorbeur, il faut que les  $e^-$  générés dans l'absorbeur soient transférés dans la bande de conduction (BC) du semiconducteur de type n et que  $h^+$  n'y soient pas à cause de la large bande de valence de ce semiconducteur (type n). La BC du semiconducteur de type p devra être à un niveau énergétique plus élevé que celui du semiconducteur type n. Donc le transport des trous se produit seulement de l'absorbeur vers la bande de valence (BV) du semiconducteur de type p. Ainsi, l'alignement de bande d'un tel dispositif doit favoriser la séparation des charges conduite par le champ électrique interne.

Dans la littérature des cellules solaires nanostructurées, différentes configurations de cellules ETA ont été proposées. En 1998, Tennakone et al. [112] ont proposé la configuration  $TiO_2/Se/CuSCN$  (dans l'ordre suivant : type n/absorbeur/type p). Ce dispositif de cellule, basé sur les nanoparticules de  $TiO_2$ , a donné un rendement de conversion photovoltaïque de  $\sim 0,13$  %, ce qui est relativement faible. Puisque la géométrie des réseaux de nanofils de ZnO est plus ouverte que celle de la couche des nanoparticules de  $TiO_2$ , le dépôt de l'absorbeur et l'imprégnation du semiconducteur de type p est plus facile que pour des nanoparticules. Depuis la proposition de ce type de cellule ETA, plusieurs configurations ont été mises en



place sur des cellules basées sur des couches de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  [113-115] et des réseaux de nanofils de  $\text{ZnO}$  [116, 117].

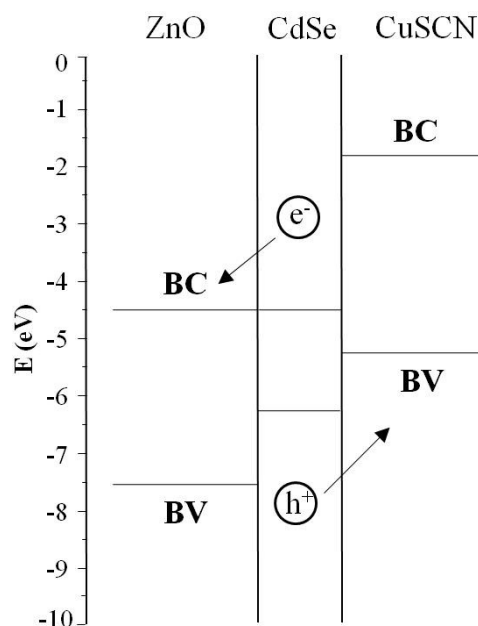


**Figure I.6 :** Schéma de la cellule solaire ETA basée sur les réseaux de nanofils de  $\text{ZnO}$  et ses différents constituants.

Lévy-Clément et al [30] ont proposé une hétérostructure basée sur des réseaux de nanofils de  $\text{ZnO}$  obtenus par la réduction électrochimique d' $\text{O}_2$ . Le rendement obtenu (2,3 %) a montré la validité expérimentale du concept de cellule de type ETA. Cette structure est composée de la succession des couches  $\text{ZnO}/\text{CdSe}/\text{CuSCN}$ . Le  $\text{CdSe}$  semiconducteur de gap 1,7 eV joue le rôle d'absorbeur de lumière visible, tandis que  $\text{CuSCN}$  semiconducteur de type p de grand gap (3,2 eV) joue celui de collecteur de trous. La fabrication de ces cellules consiste à déposer électrochimiquement un réseau de nanofils de  $\text{ZnO}$  ( $d = 100\text{-}150\text{ nm}$  ;  $L = 1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ ) sur un substrat de verre conducteur (verre +  $\text{SnO}_2\text{: F}$ ) recouvert d'une couche mince de  $\text{ZnO}$  d'épaisseur  $\sim 100\text{ nm}$  déposée par pyrolyse d'aérosol liquide. Cette couche mince de  $\text{ZnO}$  agit comme une couche électronique bloquante. De même, la couche mince de  $\text{CdSe}$ , d'épaisseur de 30-40 nm, est déposée sur les nanofils de  $\text{ZnO}$  par méthode électrochimique. Ensuite le réseau de  $\text{ZnO}/\text{CdSe}$  est recuit à  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . L'espace entre ces réseaux est rempli par le  $\text{CuSCN}$  déposé par méthode d'imprégnation en solution, sur lequel est déposée une couche d'or (Au), par évaporation, pour assurer le contact électrique. Les différentes couches de cette cellule ETA sont illustrées dans le schéma de la figure I.6.

Lorsqu'un photon d'énergie supérieure au gap de  $\text{CdSe}$  atteint cette couche, il est absorbé pour créer une paire électron-trou ( $e^-h^+$ ). Ainsi, comme c'est indiqué sur le

diagramme de bande dans la figure I.7, grâce aux niveaux énergétiques favorables des bandes, les  $e^-$  sont injectés dans la BC de ZnO et les trous dans la BV du CuSCN. Un courant électrique est alors généré par la séparation de cette paire  $e^-h^+$ , en direction des deux bornes de la cellule (contact TCO et couche d' Au). Cette séparation se fait sous l'action du champ électrique présent dans la zone de CdSe, créée par la jonction p et n formée entre ZnO et CuSCN.



**Figure I.7 :** Schéma énergétique de la cellule solaire ETA. Les valeurs de l'affinité électronique de ZnO et CdSe sont prises des références [118, 119] et ceux du CuSCN de la référence [112].

Tena-Zaera et al. [117] ont montré d'après les mesures des propriétés optiques faites sur une cellule ETA de même configuration que celle présentée ci-dessus que l'absorption effective ( $A_E$  entre 400 et 725 nm) de la lumière solaire est supérieure à 80 % avec des épaisseurs de CdSe de 30-40 nm, mais la performance électrique était faible (rendement quantique de 30 % à  $\lambda = 500$  nm) avant de faire un recuit des nanofils ZnO/CdSe. Ils ont trouvé que le recuit de CdSe augmente le rendement quantique jusqu'à plus de 70 %. Cela semble indiquer que le recuit est nécessaire pour augmenter la longueur de diffusion dans la couche de CdSe et atteindre des valeurs comparables à l'épaisseur de la couche. D'autre part, les études théoriques de Taretto et Rau [120, 121] montrent que lorsque l'épaisseur de l'absorbant diminue (15-20 nm) les recombinaisons diminuent et le rendement de conversion photovoltaïque de la cellule ETA pouvant alors atteindre ~ 15 %.

Finalement, l'objectif de ce travail de thèse est d'approfondir les connaissances sur le mécanisme de croissance des réseaux des nanofils de ZnO par la méthode de réduction électrochimique de l'oxygène moléculaire afin de contrôler leurs dimensions d'une façon précise. Et également d'essayer de trouver des méthodes simples pour obtenir des morphologies unidimensionnelles alternatives aux nanofils comme par exemple des nanotubes de ZnO pour augmenter les facteurs surface-sur-volume. Ensuite, il s'agira d'appliquer ces nanostructures 1D de ZnO de différentes dimensions et morphologies dans les cellules ETA afin d'augmenter leur rendement et mieux comprendre leur mécanisme de fonctionnement. Pour cela, les deux stratégies principales pour l'augmentation du facteur de rugosité seront soit l'optimisation des dimensions des nanofils, soit l'utilisation d'une autre nanostructure 1D, tel que les nanotubes. Le dernier objectif est d'utiliser l'optimisation des dimensions de nanofils pour augmenter la diffusion de la lumière solaire et, en conséquence améliorer son absorption dans la couche mince de CdSe.

## I.5 Références

- [1] P.R. Bauquis, *Fréjus, Ecole doctorale* (2003)
- [2] A. Ricaud, M. Kane, *La Lettre du Solaire*, 6, 4 (2006)
- [3] B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature*, 353, 737 (1991)
- [4] M. Wautelet, J. Robert, *Chimie nouvelle*, 90, 101 (2005)
- [5] P.H. Miller, *Phys. Rev.*, 60, 890 (1941)
- [6] C. Klingshirn, *Chem. Phys. Phys. Chem.*, 8, 782 (2007)
- [7] [www.isiknowledge.com](http://www.isiknowledge.com)
- [8] Z.L. Wang, *MRS Bulletin*, 32, 109 (2007)
- [9] W. Yang, R.D. Vispute, S. Choopun, R.P. Sharma, T. Venkatesan, H. Shen, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 2787 (2002)
- [10] Y.S. Park, C.W. Litton, T.C. Collins, D.C. Reynolds, *Phys. Rev.*, 143, 512 (1966)
- [11] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, *Prog. in Mater. Sc.*, 50, 293 (2005)
- [12] O. Madelung, "Semiconductors Basic Data" Ed. Springer Verlag, Berlin, (1996)
- [13] T. Steiner, *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications* (2004)
- [14] S. Iijima, *Nature*, 354, 56, (1991)
- [15] Z. L. Wang, *Mater. Today* 7, 26 (2004)
- [16] Z.W. Pan, Z. R. Dai, Z. W. Wang, *Science*, 291, 1947 (2001)
- [17] Z. L. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter.* 16, R829 (2004)
- [18] Y.W. Heo, D.P. Norton, L.C. Tien, Y. Kwon, B.S. Kang, F. Ren, S.J. Pearton, J.R. LaRoche, *Mater. Sci. Eng.*, R. 47, 1 (2004).
- [19] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, and C. M. Lieber, *Nature London*, 409, 66 (2001)
- [20] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H.Q. Yan, Y.Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P.D. Yang, *Science*, 292, 1897 (2001)
- [21] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.*, 98, 041301 (2005)
- [22] W.I. Park, G.C. Yi, *Adv. Mater.*, 16, 12 (2004)
- [23] R. Könenkamp, R.C. Word, M. Godinez, *Nano Lett.*, 5, 2005 (2005)
- [24] Z.L. Wang, X.Y. Kong, Y. Ding, P.X. Gao, W.L. Hughes, R.S. Yang, Y. Zhang Y, *Adv. Func. Mat.*, 14, 943 (2004)

- [25] X. Wang, J. Zhou, C. Lao, J. Song, N. Xu, Z.L. Wang, *Adv. Mater.*, 19, 1627 (2007)
- [26] C. Ye, Y. Bando, X. Fang, G. Shen, D. Golberg, *J. Phys. Chem. C*, 111, 12673 (2007)
- [27] L.C. Tien, P.W. Sadik, D.P. Norton, L.F. Voss, S.J. Pearton, H.T. Wang, B.S. Kang, F. Ren, J. Jun, J. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 222106 (2005)
- [28] L. Liao, H.B. Lu, J.C. Li, H. He, D.F. Wang, D.J. Fu, C. Liu, W.F. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, 111, 1900 (2007)
- [29] C. Badre, T. Pauporté, M. Turmine, D. Lincot, *Nanotechnology*, 18, 365705 (2007)
- [30] C. Lévy-Clément, R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, *Adv. Mater.*, 17, 1512 (2005)
- [31] M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, P. Yang, *Nat. Mater.*, 4, 455 (2005)
- [32] D.C. Look, D.C. Reynolds, J.W. Hemsky, R.L. Jones, J.R. Sizelove, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 811 (1999)
- [33] C.C. Yi, C. Wang, W.I. Park, *Semicond. Sci. Technol.*, 20, S22-S34 (2005)
- [34] S.C. Lyu, Y. Zhang, C.J. Lee, *Chem. Mater.*, 15, 3294 (2003)
- [35] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, H.J. Choi, *Adv. Funct. Mat.*, 5, 323 (2002)
- [36] W.I. Park, D.H. kim, S.W. Jung, G.C. Yi, *Appl. Phys. Lett.*, 22, 4232 (2002)
- [37] Y. Zhang, R.E. Russo, S.S. Mao, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 043106 (2005)
- [38] J. Zuniga-Perez, A. Rahm, C. Czekalla, J. Lenzner, M. Lorenz, M. Grundmann, *Nanotechnology*, 18, 195303 (2007)
- [39] P. O'Brien, T. Saeed, J. Knowles, *J. Mater. Chem.*, 6, 1135 (1996)
- [40] L. Vayssieres, K. Keis, S.E. Lindquist, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B*, 105, 3350 (2001)
- [41] L. Vayssieres, *Adv. Mater.*, 15, 464 (2003)
- [42] D.S. Boyle, K. Govender, P. O'Brien, *Chem. Comm.*, 15, 1651 (2002)
- [43] Z.R. Qiu, K.S. Wong, M.M. Wu, W.J. Lin, H.F. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2739 (2004)
- [44] A.L. Pan, R.B. Liu, S.Q. Wang, Z.Y. Wu, L. Cao, S.S. Xie, B.S. Zou, *J. Cryst. Growth*, 282, 125 (2005)
- [45] S. Yamabi, H. Imai, *J. Mater. Chem.*, 12, 3773 (2002)
- [46] J. Duan, X.T. Huang, E. Wang, *Mat. Lett.*, 60, 1918 (2006)
- [47] K. Govender, D.S. Boyle, P.B. Kenway, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.*, 14, 2575 (2004)
- [48] L.E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J.C. Johnson, Y.F. Zhang, R.J. Saykally, P.D. Yang, *Ang. Chem. Inter. Ed.*, 42, 3031 (2003)
- [49] M. Izaki, T. Omi, *J. Electrochem. Soc.*, 143, L53 (1996)

- [50] Th. Pauporté, D. Lincot, *J. of Electroanal. Chem.* 517, 54 (2001)
- [51] Th. Pauporté, D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.*, 148, C310 (2001)
- [52] S. Peulon, D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 864 (1998)
- [53] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Com. Ren. Chi.*, 9, 717 (2006)
- [54] S.J. Limmer, E.A. Kulp, J.A. Switzer, *Langmuir*, 22, 10535 (2006)
- [55] M.J. Zheng, L.D. Zhang, G.H. Li, W.Z. Shen, *Chem. Phys. Lett.* 363, 123 (2002)
- [56] Sh. U. Yuldashev, S.W. Choi, T.W. Kang, *J. Kor. Phys. Soc.*, 42, S216 (2003)
- [57] L. Xu, Y. Guo, Q. Liao, J. Zhang, D. Xu, *J. Phys. Chem. B*, 109, 13519 (2005)
- [58] S.J. Lee, S.K. Park, C.R. Park, J.Y. Lee, J. Park, Y.R. Do, *J. Phys. Chem. C*, 111, 11793 (2007)
- [59] Y. Leprince-Wang, A. Yacoubi-Ouslima, G.Y. Wang, *Microelectronics Journal*, 36, 625 (2005)
- [60] Y. Leprince-Wang, G.Y. Wang, X.Z. Zhang, D.P. Yuc, *J. Cryst. Growth*, 287, 89 (2006)
- [61] M. Lai, D.J. Riley, *Chem. Mater.*, 18, 2233 (2006)
- [62] S. Peulon, D. Lincot, *Adv. Mater.*, 8, 166 (1996)
- [63] Th. Pauporté, D. Lincot, *Appl. Phys. Lett.* 75, 3817 (1999)
- [64] W.E. Mustain, J. Prakash, *J. Electrochem. Soc.*, 154, A668 (2007)
- [65] S.P. Jiang, C.Q. Cui, A.C.C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 3599 (1991)
- [66] S. Strbac, R.R. Adzic, *Electrochem. Ac.*, 41, 2903 (1996)
- [67] J.M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, P. Schmuki, *Small*, 3, 300 (2007)
- [68] K. Zhu, T.B. Vinzant TB, N.R. Neale, A.J. Frank, *Nano Letters*, 7, 3739 (2007)
- [69] K. Shankar, G.K. Mor, H.E. Prakasam, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *Langmuir*, 23, 12445 (2007)
- [70] K. Shankar, G.K. Mor, H.E. Prakasam, S. Yoriya, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *Nanotechnology*, 18, 065707 (2007)
- [71] J. Park, S. Bauer, K. von der Mark, P. Schmuki, *Nano Letters*, 7, 1686 (2007)
- [72] H.W. Liang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, B.H. Li, Z.Z. Zhang, C.X. Shan, J.Y. Zhang, X.W. Fan, G.T. Du, *Solid State Communications.*, 137, 182 (2006)
- [73] Y. Sun, G.M. Fuge, N.A. Fox, D.J. Riley, M.N. Ashfold, *Adv. Mater.*, 17, 2477 (2005)
- [74] J.Q. Hu, Y. Bando, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 1401 (2003)
- [75] B.P. Zhang, N.T. Binh, K. Wakatsuki, Y. Segawa, Y. Yamada, N. Usami, M. Kawasaki, H. Koinuma, *J. Phys. Chem. B*, 108, 10899 (2004)

- [76] H. Yu, Z. Zhang, M. Han, X. Hao, F. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2378 (2005)
- [77] Y. Tang, L. Luo, Z. Chen, Y. Jiang, B. Li, Z. Jia, L. Xu, *Electrochem. Comm.*, 9, 289 (2007)
- [78] A.B.F. Martinson, J.W. Elam, J.T. Hupp, M.J. Pellin, *Nano Letters*, 7, 2183 (2007)
- [79] Z.L. Wang, X.Y. Kong, J.M. Zuo, *Phys. Rev. Lett.*, 91, 185502 (2003)
- [80] L. Vayssieres, K. Keis, A. Hagfeldt, S.E. Lindquist, *Chem. Mater.*, 13, 4395 (2001)
- [81] C. Yan, D. Xue, *Electrochem. Comm.* 9, 1247 (2007)
- [82] L. Xu, Q. Liao, J. Zhang, X. Ai, D. Xu, *J. Phys. Chem. C*, 111, 4549 (2007)
- [83] G. She, X. Zhang, W. Shi, X. Fan, J.C. Chang, *Electrochem. Comm.* 9, 2784 (2007)
- [84] G. She, X. Zhang, W. Shi, X. Jack, C. Chang, C. Lee, S. Lee, C. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 053111 (2008)
- [85] M. Gratzel, *Nature*, 414, 338 (2001)
- [86] M. Durr, A. Bamedi, A. Yasuda, G. Nelles, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 3397 (2004)
- [87] M.K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G.B. Deacon, C.A. Bignozzi, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 1613 (2001)
- [88] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Gratzel *Nature*, 395, 583 (1998)
- [89] D. Gebeyehu, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, *Thin Solid Films*, 271, 403 (2002)
- [90] K.D. Benkstein, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, 107, 7759 (2003)
- [91] K. Keis, E. Magnusson, H. Lindstrom, S. Lindquist, A. Hagfeldt, *Sol. En. Mat. & Sol. Cells* 73, 51 (2002)
- [92] R. Konenkamp, L. Dloczik, K. Ernst, C. Olesch, *Physica E*, 14, 219 (2002)
- [93] E. Hendry, M. Koeberg, B. O'Regan, M. Bonn, *Nano Letters*, 6, 755 (2006)
- [94] R. Konenkamp, K. Boedecker, M.C. Lux-Steiner, M. Poschenrieder, F. Zenia, C. Lévy-Clément, S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 2575 (2000)
- [95] J.B. Baxter, E.S. Aydil, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 053114 (2005)
- [96] M. Guoa, P. Diaoc, S. Caib, *App. Surf. Sc.*, 249, 71 (2005)
- [97] M. Law, L.E. Greene, A. Radenovic, T. Kuykendall, J. Liphardt, P. Yang, *J. Phys. Chem. B*, 110, 22652 (2006)
- [98] A.M. Peiro, P. Ravirajan, K. Govender, D.S. Boyle, P. O'Brien, D.D.C. Bradley, J. Nelson, J.R. Durran, *J. Mater. Chem.*, 16, 2088 (2006)

- [99] D.C. Olson b, J. Pirus, R.T. Collins, S.E. Shaheen, D.S. Ginley, *Thin Solid Films*, 496, 26 (2006)
- [100] P. Ravirajan, A.M. Peiro, M.K. Nazeeruddin, M. Graetzel, D.D.C. Bradley, J.R. Durrant, J. Nelson, *J. Phys. Chem. B*, 110, 7635 (2006)
- [101] K.S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu, E. Enache-Pommer, J.E. Boercker, C.B. Carter, U.R. Kortshagen, D.J. Norris, E.S. Aydil, *Nano Letters*, 7, 1794 (2007)
- [102] K. Ernst, R. Engelhardt, M.C. Lux-Steiner, R. Konenkamp, *Conference Record Of The Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference – 2000*, 810 (2000)
- [103] D. Kieven, T. Dittrich, A. Belaidi, J. Tornow, K. Schwarzburg, N. Allsop, M. Lux-Steiner *Appl. Phys. Lett.*, 92, 153107 (2008)
- [104] J. van de Lagemaat, K.D. Benkstein, A.J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, 105, 12434 (2001)
- [105] Usami, *Chem. Phys. Lett.*, 277, 105 (1997)
- [106] Kay, M. Gratzel, *Sol. En. Mat. & Sol. Cells*, 44, 99 (1996)
- [107] J. Ferber, J. Luther, *Sol. En. Mat. & Sol. Cells*, 54, 265 (1998)
- [108] S. Nishimura, N. Abrams, B.A. Lewis, L.I. Halaoui, T.E. Mallouk, K.D. Benkstein, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 6306 (2003)
- [109] Mihi, H. Miguez, *J. Phys. Chem. B*, 109, 15968 (2005)
- [110] Hinsch, J.M. Kroon, R. Kern, I. Uhlendorf, J. Holzbock, A. Meyer, J. Ferber, *Prog. Photovolt. : Res. Appl.*, 9, 425 (2001)
- [111] R. Konenkamp, P. Hoyer and A. Wahi, *J. Appl. Phys.*, 79, 7029 (1996)
- [112] K. Tennakone, G. Kumara, I. Kottegoda, V. Perera, G. Aponso, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31, 2326 (1998)
- [113] G. Larramona, C. Chone, A. Jacob, D. Sakakura, B. Delatouche, D. Péré, X. Cieren, M. Nagino, R. Bayon, *Chem. Mater.* 18, 1688 (2006)
- [114] R. Bayon, R. Musembi, A. Belaidi, M. Bar, T. Guminskaya, C.H. Fischer, M.C. Lux-Steiner, T. Dittrich, *Com. Ren. Chi.*, 9, 730 (2006)
- [115] Oja, A. Belaidi, L. Dloczik, M.C. Lux-Steiner, T. Dittrich, *Sem. Sc. Tech.*, 21, 520 (2006)
- [116] R. Tena-Zaera, A. Katty, S. Bastide, C. Lévy-Clément, B. O'Regan, V. Munoz-Sanjósé, *Thin Solid Films*, 483, 372 (2005)
- [117] R. Tena-Zaera, A. Katty, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Chem. Mater.*, 19, 1626 (2007)
- [118] R. Memming, *Electrochimica Acta*, 25, 77 (1980)
- [119] R.K. Swank, *Phys. Rev.*, 153, 844 (1967)
- [120] K. Taretto, U. Rau, J.H. Werner, *Thin Solid Films*, 480, 8 (2005)



[121] K. Taretto, U. Rau, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 12, 573 (2004)

## *Techniques expérimentales*

---

### **II.1 Introduction**

Ce chapitre décrit les conditions expérimentales et les techniques de caractérisation utilisées pour ce travail de thèse.

La première partie de ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour l'obtention des couches minces de ZnO.

La deuxième et la troisième partie décrivent le dispositif expérimental et la méthode d'élaboration des réseaux de nanofils de ZnO et des différents matériaux synthétisés pendant la thèse.

La dernière partie de ce chapitre aborde les méthodes de caractérisation utilisées pour mesurer les différentes propriétés du ZnO et les matériaux constituant la cellule solaire nanostructurée ETA.

## **II.2 Substrat de verre conducteur et dépôt des couches minces de ZnO**

### **II.2.1 Nettoyage des substrats**

Les différents types de dépôt de ZnO, et les différents types de matériaux synthétisés pendant les travaux de la thèse, sont déposés sur des substrats de verre conducteur recouvert d'une couche d'oxyde d'étain dopé au fluor ( $\text{SnO}_2 : \text{F}$ ), un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents (TCO : Transparent Conductive Oxide) et qui est dopé de façon à avoir une résistance déterminée ( $\sim 10 \Omega/\text{carré}$  dans notre cas). Ces substrats sont fabriqués, découpés ( $1 \times 5 \text{ cm}^2$ ) et commercialisés au sein de plusieurs compagnies. Nos fournisseurs tout au long de la thèse ont été Solaronix et Ashi Glass Company. Normalement, nous utilisons des substrats de surface de  $1 \times 5 \text{ cm}^2$ . Avant de faire les différents dépôts sur le TCO, ce dernier est soumis à une technique de nettoyage spécifique pour éliminer les saletés superficielles (graisse, poussière....) collectées après leur fabrication et pendant leur stockage. Le procédé de nettoyage consiste, tout d'abord, à laver les substrats avec du savon commercial et de l'eau du robinet chaude ( $\sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ) puis rincer avec de l'eau ultra-purifiée ( $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ). Ensuite, les substrats lavés et séchés sont trempés pendant 15 minutes dans un bain sous ultrasons à  $70^\circ\text{C}$  dans trois solvants différents : trichloréthylène ( $\text{C}_2\text{HCl}_3$ , Merck, pureté  $> 99,5 \%$ ), acétone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , Merck, pureté  $> 99,5 \%$ ) puis isopropanol (ou alcool isopropylique ou propan-2-ol,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$ , Merck, pureté  $> 99,5 \%$ ). Après chaque passage dans un solvant, les substrats sont rincés avec de l'eau ultra-pure ( $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) chauffée à  $90^\circ\text{C}$ . Après ce procédé de nettoyage les substrats sont séchés avec un flux d'Argon et stockés dans des boîtes en plastique pour éviter des contaminations éventuelles précédant leur utilisation pour faire les dépôts.

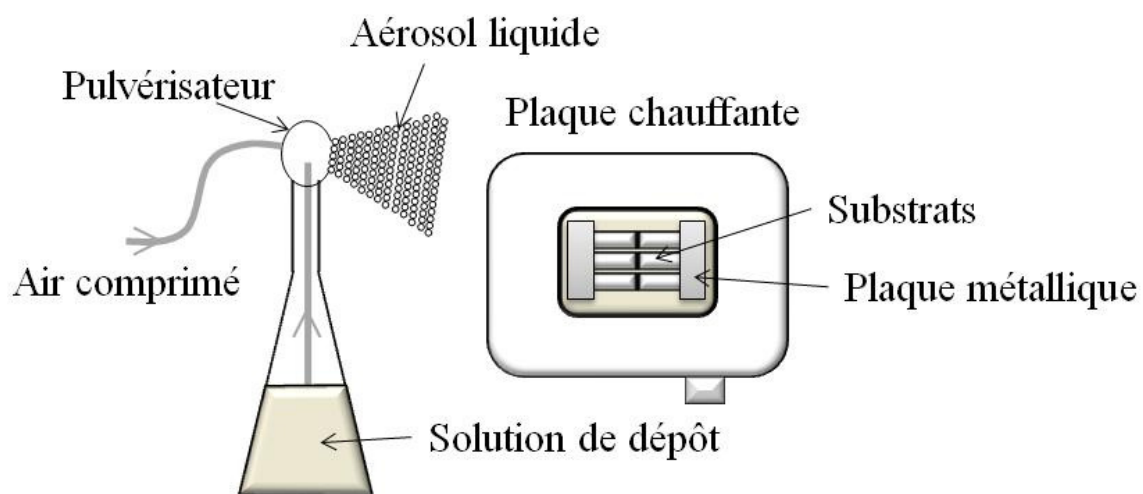
### **II.2.2 Dépôt d'une couche mince de ZnO (couche tampon) par pyrolyse d'aérosol liquide (spray) et par électrodépôt**

Une couche mince de ZnO déposée par pyrolyse d'aérosol liquide et par électrodépôt, servira par la suite comme couche électrique bloquante (couche tampon) pour éviter le contact direct entre le substrat et le semiconducteur de type p dans les cellules ETA. Elle joue aussi un autre rôle sur la nucléation des nanofils de ZnO (voir chapitre III).

### II.2.2.1 Pyrolyse d'aérosol liquide ou spray

*Principe.* La pyrolyse d'aérosol (spray pyrolysis) est une méthode de synthèse de nanoparticules de métaux et d'oxydes très utilisée à l'heure actuelle, à l'échelle du laboratoire comme à l'échelle industrielle. Le principe est basé sur la formation des gouttelettes de solvant contenant un ou plusieurs précurseurs qui sont envoyées grâce à un flux de gaz ( $N_2$ , Ar...) dans un système à haute température (dans notre cas c'est une plaque chauffante), où le solvant s'évapore et où les précurseurs réagissent pour former le composé final (d'où le nom *pyro* :chaleur, *lyse* :décomposition). Parmi les avantages de cette méthode nous pouvons citer sa simplicité de mise en œuvre, la possibilité de former une grande variété de composés multi-élémentaires et d'obtenir une composition chimique uniforme. En plus, elle est bien adaptée à l'obtention de couches minces.

*Dispositif et dépôt.* Le pulvérisateur est une « tête de spray pneumatique » en verre (Bioblock Scientific) relié par un tuyau à une source d'air comprimé dont le débit est contrôlé par un robinet. Les gouttelettes de solution sont propulsées sur le verre conducteur, préalablement préchauffé à  $350^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes sur une plaque chauffante. Cette dernière est reliée à un thermocouple pour le réglage de la température. Notons que les verres ne sont pas recouverts de spray sur toute leur surface ( $1 \times 5$  cm<sup>2</sup>). On masque  $1$  cm<sup>2</sup> de leur surface pendant le processus de dépôt pour assurer un bon contact électrique pendant le dépôt électrochimique. La figure II.1 schématise le système utilisé pour faire le dépôt de spray.



**Figure II.1 :** Schéma du système mise au point pour les dépôts de ZnO nanostructurés.

La composition de la solution utilisée pour le spray est la suivante : 60 ml d'éthanol ( $C_2H_5OH$ , Merck, pureté > 99,5 %), 20 ml d'eau ultra-pure (18 M $\Omega$ .cm), 1 ml d'acide acétique ( $CH_3COOH$ , Sigma, pureté > 99 %) et 0,1 M d'acétate de zinc dihydraté ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , Merck, pureté > 99 %) [1]. Le cycle de spray consiste à pulvériser la solution pendant 2 s et attendre 8 s avant la pulvérisation suivante. Le nombre de cycles peut varier entre 15 et 50 selon le besoin (voir chapitre III).

Quand la solution pulvérisée arrive sur le substrat chaud, le solvant s'évapore et l'acétate de zinc se décompose thermiquement pour former le ZnO [2, 3]. Enfin, pour assurer une décomposition complète de l'acétate de zinc (s'il en reste) et une bonne cristallisation du ZnO déposé, on effectue un recuit à l'air dans un four tubulaire (Thermolyne 21100) à 350 °C pendant 45 minutes.

### ***II.2.2.2 Electrodeposition***

L'électrodeposition (ECD) d'une couche mince de ZnO nanocristalline est réalisé en mode galvanostatique à densité de courant imposé de -0,13 mA/cm<sup>2</sup>. La solution est maintenue à température ambiante et elle est constituée de  $5 \times 10^{-3}$  M de chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ) et de 0,1M de chlorure de potassium (KCl). La quantité de charge utilisée peut varier entre 0,1 et 0,5 C/cm<sup>2</sup> selon l'épaisseur de la couche voulue. Pour l'appareillage utilisé voir figure II.2.

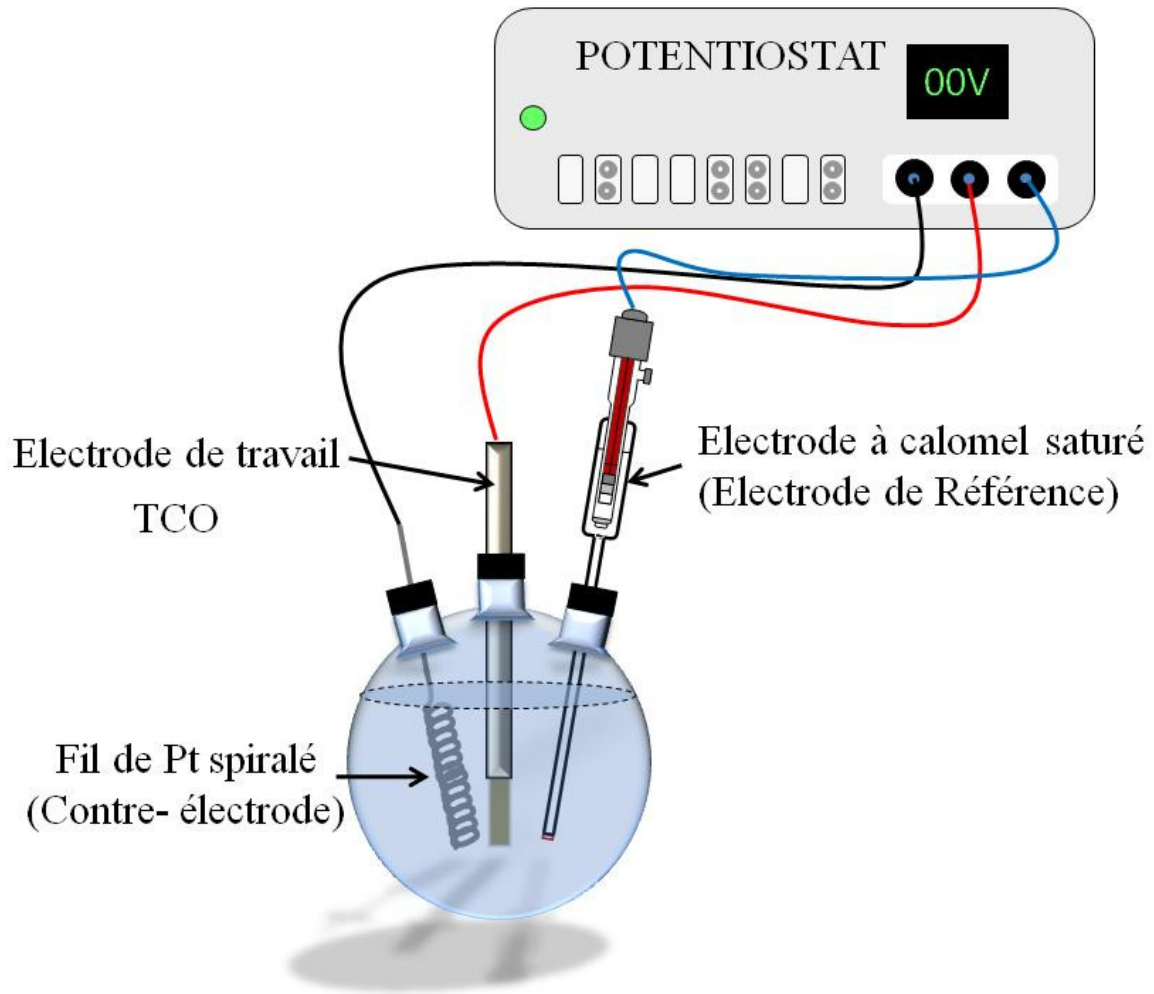
## **II.3 Techniques de dépôts**

Ce paragraphe décrit les techniques utilisées pour la synthèse de différents types de dépôt étudiés pendant la thèse et il est divisé en deux parties. Dans la première partie nous présentons les différentes techniques électrochimiques et dans la deuxième partie la technique de dépôt chimique de CuSCN.

### **II.3.1 Voie électrochimique**

#### ***II.3.1.1 Principe et appareillages***

*Principe.* Le système électrochimique tel qu'il est utilisé dans notre laboratoire est schématisé à la figure II.2.



**Figure II.2 :** Schéma du système utilisé pour les différents types d'électrodépôt.

*Potentiostat.* Plusieurs potentiostats de la société Autolab ont été utilisés pendant cette thèse: PGSTAT-20, PGSTAT-30, PGSTAT-100 et microAutolab Type III. Ces derniers sont connectés à un ordinateur et contrôlés par des programmes informatiques commerciaux tels que 'Gpes' ou 'Fra'.

*Voltammétrie.* Pendant la voltammétrie cyclique, le potentiostat permet d'appliquer un potentiel à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. Le potentiel,  $V$ , varie avec une vitesse de balayage,  $v$ , constante. Le courant passe de l'électrode de travail à la contre-électrode. Un montage à trois électrodes est utilisé. Lors des mesures, le TCO (électrode de travail) est masqué par un scotch de façon à laisser  $0,36 \text{ cm}^2$  pour la surface active. Ensuite les courbes courant – potentiel sont normalisées par rapport à cette surface.

*Electrodépôt.* Quand nous travaillons en mode potentiostatique, l'électrode de travail est maintenue à un potentiel contrôlé par rapport à l'électrode de référence. Le passage du courant se fait entre l'électrode de travail et la contre électrode. Nous utilisons dans ce cas un système à trois électrodes.

En mode galvanostatique, nous opérons à courant constant, donc deux électrodes seulement sont nécessaires, l'électrode de travail et la contre électrode. L'électrode de référence est mise en commun avec la contre électrode. Nous utilisons dans ce cas un système à deux électrodes.

*Electrode de travail (ET).* Nous avons choisi le verre conducteur comme électrode de travail, puisque les dépôts sur ce dernier vont être utilisés pour fabriquer des cellules solaires. Donc nous avons la nécessité d'utiliser un substrat transparent à la lumière solaire. Le verre conducteur est connecté au potentiostat par l'intermédiaire d'une tige métallique, dont la résistance de contact est de l'ordre de 18  $\Omega$ .

*Electrode de référence (ER).* Nous avons utilisé une Electrode au Calomel Saturé (ECS), dont le potentiel par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène (ENH) est +0,246 V. Lors de son utilisation, cette électrode est isolée de la solution par l'intermédiaire d'un pont (Figure II.2) pour éviter d'éventuelles précipitations sur son fritté.

*Contre électrode (CE).* Un fil de platine spiralé est utilisé comme contre électrode.

*Cellule électrochimique.* Des ballons à deux ou trois cols (selon le mode utilisé, respectivement galvanostatique ou potentiostatique) de 25, 100 ou 250 cm<sup>3</sup>, sont utilisés. La cellule est plongée dans un bain d'huile thermostaté qui est équipé d'un système d'agitation faisant tourner un barreau aimanté introduit dans la cellule, si nécessaire.

### **II.3.1.2 Electrodépôt des réseaux de nanofils de ZnO**

Nous utilisons pour l'électrodépôt de ZnO un système à trois électrodes, dont l'électrode de travail est le verre conducteur. Le potentiel imposé est -1 V vs ECS [4].

Le procédé de dépôt électrochimique de ZnO consiste à faire barboter de l'oxygène, jusqu'à saturation, dans une solution aqueuse de chlorure de potassium (KCl, Flucka, pureté >

99,5 %) dont la concentration peut varier entre  $5 \times 10^{-2}$  et 3,4 M et de chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ , Fluka, pureté > 98.0 %) dont la concentration varie entre  $5 \times 10^{-5}$  et  $5 \times 10^{-3}$  M, utilisés respectivement comme électrolyte support et précurseur de zinc. Dans certains cas, nous utilisons le sulfate et l'acétate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  Sigma Aldrich pureté > 99 % et  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , Prolabo, pureté > 98 %) comme électrolytes supports, ainsi que le sulfate et l'acétate de zinc ( $\text{ZnSO}_4$ , Prolabo, pureté > 99,5 % et  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , Merck, pureté > 99 %) comme précurseurs de zinc. La température de la solution est  $80^\circ\text{C}$ . L'oxygène ( $\text{O}_2$ ) est introduit dans la solution par l'intermédiaire d'un tuyau provenant d'une bouteille d'oxygène. Dans la solution le tuyau est placé derrière la face conductrice de TCO. Les solutions utilisées pour l'électrodépôt de ZnO sont agitées avec un barreau magnétique à 300 tours/minute.

### ***II.3.1.3 Electrodépôt de CdSe***

Le CdSe est déposé par méthode galvanostatique, pour cela nous utilisons un système à deux électrodes (section II.3.1). La densité de courant imposé est de  $-3\text{mA}/\text{cm}^2$ .

La solution aqueuse de dépôt est constituée de 0,5 M d'acétate de cadmium ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4$ , Sigma Aldrich, pureté ~98 %), de 1M du sel trisodique de l'acide nitriloacétique monohydrate ou NTA ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{NNa}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Fluka, pureté > 98 %), de 0,4 M de sulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , Fluka, pureté > 98 %) et 0,2 M de sélénium (Se, Riedel de Haën ~99 %) [5]. Le pH de la solution est ajusté entre 8 et 9 par l'acide acétique ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) [6].

Contrairement au cas du dépôt de ZnO, la solution de dépôt est maintenue sans agitation et à température ambiante.

### ***II.3.1.4 Electrodépôt de thiocyanate de potassium (CuSCN)***

Deux méthodes ont été utilisées pour le dépôt de CuSCN :

*Dans l'éthanol.* Le CuSCN est déposé dans l'éthanol par méthode potentiostatique avec un système à trois électrodes. Le potentiel imposé est de  $-0,2\text{ V}$  vs ECS. La solution d'éthanol contient le (bis) tétrafluoroborate de cuivre (II) ( $[\text{Cu}(\text{BF}_4)_2] = 0,1\text{ M}$ , Alfa Aesar) qui joue le rôle de précurseur des ions cuivre (II) ( $\text{Cu}^{2+}$ ), tandis que pour le précurseur des ions thiocyanates ( $\text{SCN}^-$ ) nous avons utilisé le thiocyanate de potassium (KSCN, Alfa Aesar pureté ~99 %) à une concentration de 0,025 M [7, 8].



La solution est maintenue sans agitation dans une gamme de température comprise entre 5 et 25°C. Pour atteindre la température de 5 °C, nous utilisons un cryostat de type Ministat-CC1-Huber.

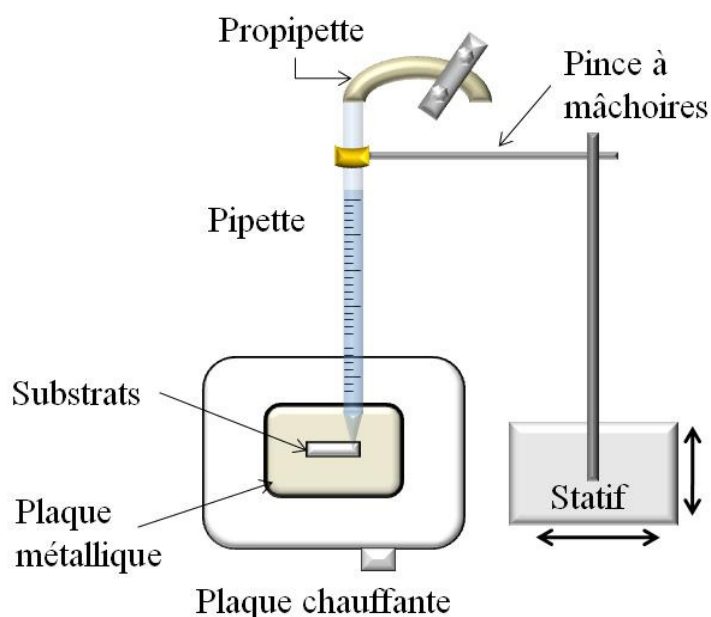
*Dans une solution aqueuse.* Comme dans le cas de l'éthanol, le CuSCN est déposé dans un système à trois électrodes. Le potentiel imposé est de -0,55 V vs ECS. Les précurseurs d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  et de  $\text{SCN}^-$  sont : le sulfate de cuivre (II) pentahydraté ( $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = 10^{-3} - 10^{-2}$  M, Sigma, pureté > 99 %) et le KSCN ( $5 \times 10^{-2}$  M). Les ions de  $\text{Cu}^{2+}$  sont chélatés par le triéthanolamine (TEA,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ , Prolabo, pureté > 95 %) à une concentration de 0,1 M [9].

La solution est maintenue sans agitation à température ambiante.

### II.3.2 Dépôt de CuSCN par voie chimique

Une solution de CuSCN ( $\sim 5,75 \cdot 10^{-2}$  M, Aldrich, pureté ~99 %) dans le n-propyl sulfide ( $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ , Aldrich, pureté ~97 %) est utilisée pour le dépôt de CuSCN. Après mélange, la solution est agitée pendant 6h, puis laissée à décanter pendant moins d'une heure.

Le principe de dépôt du CuSCN par voie chimique, tel qu'il est appliqué dans notre laboratoire est schématisé dans à figure II.3.



**Figure II.3 :** Schéma du système mis au point pour le dépôt chimique de CuSCN.

Nous remplissons une pipette de 0,5 ml avec la partie qui surnage dans la solution de CuSCN (surnageant). La pipette est munie d'un tuyau en silicone (Versilic) fermé par une vis de serrage ce qui permet de régler le débit de liquide sortant. La pipette est maintenue verticalement par une pince à mâchoires (Labomeca) sur un statif. Ensuite, nous plaçons le substrat sur une plaque chauffante munie d'un thermocouple et préchauffée à 100°C. Nous laissons quelques minutes le verre conducteur pour qu'il se réchauffe et que sa température soit égale à celle de la plaque. Nous plaçons la pipette à ~ 1 mm au dessus de la partie de substrat où doit avoir lieu le dépôt, comme indiqué dans le schéma de la figure II.3. Ensuite, nous ouvrons la vis de serrage de façon à ce que le liquide s'écoule le plus lentement possible sur l'échantillon. A l'instant où la solution commence à s'écouler, nous déplaçons la pipette (les flèches dans la figure II.3) de façon à ce que le liquide soit reparti sur la totalité de la surface où va avoir lieu le dépôt. Ce déplacement est fait plusieurs fois jusqu'à atteindre l'épaisseur de dépôt souhaité (les volumes de solution utilisées sont comprises entre 0,03 et 0,16 ml/cm<sup>2</sup>).

Le principe de cette méthode a été repris de l'étude faite par le groupe de O'Regan [10] et adapté à nos besoins.

## **II.4 Fabrication de la cellule ETA**

### **II.4.1 Obtention de ZnO<sub>tampon</sub>/ZnO/CdSe/CuSCN**

Nous assemblons dans ce paragraphe, par ordre, les différents dépôts abordés dans le paragraphe précédent. Après le procédé de nettoyage de TCO, une couche mince nanocristalline de ZnO ou 'couche tampon' est déposée soit électrochimiquement soit par pyrolyse d'aérosol liquide. Une fois cette étape de dépôt réalisée, nous procédons au dépôt par voie électrochimique des nanofils de ZnO, dont nous choisissons les conditions opératoires nécessaires pour avoir des dimensions spécifiques. Sur ces nanofils de ZnO, nous procédons à nouveau à un électrodépôt de CdSe qui couvrira leur surface de manière conforme avec des épaisseurs contrôlées variant entre 10 et 100 nm. Le ZnO<sub>tampon</sub>/ZnO/CdSe est recuit à l'air, dans un four tubulaire, pendant une heure à 350 °C. Finalement, le CuSCN est déposé par différentes techniques sur les couches précédentes pour l'obtention de la structure ZnO<sub>tampon</sub>/ZnO/CdSe/CuSCN.

## II.4.2 Dépôt du contact électrique par évaporation sous vide de l'or

La fabrication de la cellule ETA est finalisée en déposant un contact électrique d'or sur les couches précédemment déposées et plus spécifiquement sur la dernière couche qui est celle de CuSCN.

Le dispositif de dépôt de l'or par évaporation sous vide, tel qu'il est appliqué dans notre laboratoire est schématisé dans la figure II.4.

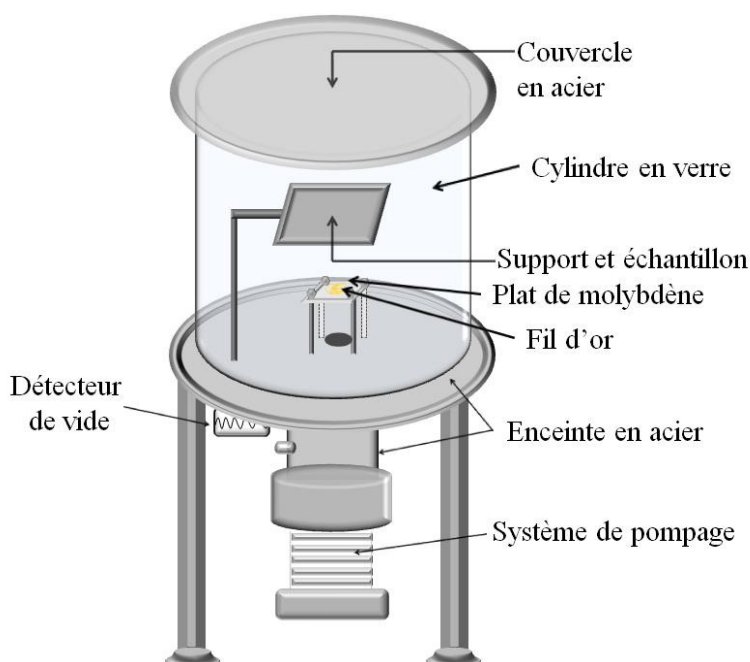


Figure II.4 : Schéma de l'évaporateur des couches d'or.

Un cylindre en verre de diamètre interne de 31 cm, d'épaisseur de paroi de 0,7 cm et de hauteur de 35 cm est posé sur une enceinte en acier. Les échantillons à traiter sont fixés sur un support métallique (en masquant, avec des papiers d'aluminium, la partie où ne nous voulons pas faire de dépôt) et placés à une hauteur de 16 cm au dessus d'un creuset en molybdène sur lequel nous posons un fil d'or de masse de ~ 90 mg. On recouvre le cylindre, muni d'un joint en caoutchouc dans sa partie supérieure, par un couvercle en acier (diamètre = 36 cm) pour assurer une bonne étanchéité du système. Une combinaison de pompes rotative et turbomoléculaire font baisser la pression à l'intérieur du cylindre jusqu'à des niveaux fonctionnels ( $\sim 5 \times 10^{-6}$  mbar). Ensuite, l'or est évaporé sur les échantillons en faisant passer un courant élevé (330 A) aux bornes du plat de molybdène. Finalement, toutes les surfaces des

échantillons qui font face au creuset sont recouvertes d'une couche d'or d'une épaisseur de ~ 50 nm.

## II.5 Méthodes de caractérisation

### II.5.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique basée sur les interactions électrons-matière. Ces électrons qui irradiant la surface d'un échantillon pénètrent dans le matériau et affectent un volume appelé "poire de diffusion" (Figure II.5). Les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon.

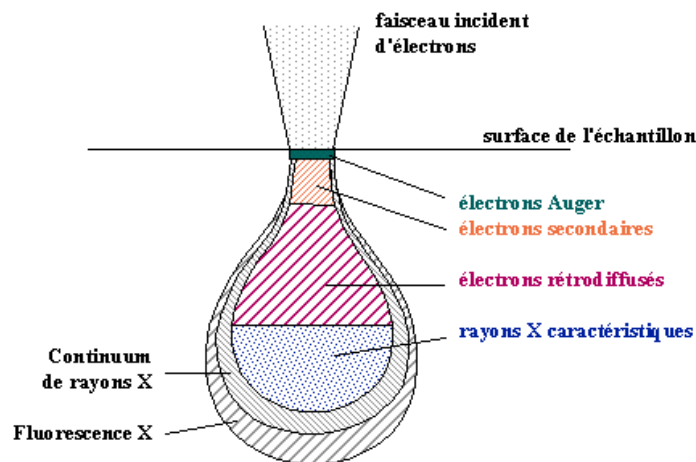


Figure II.5 : Poire de diffusion.

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une chambre dans laquelle se trouve une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois axes et de détecteurs permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre, l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.

L'observation de la morphologie des couches minces en coupe transverse et en vue plane est effectuée par le microscope Leo 1530 qui est installé au sein de l'ICMPE (dans la plateforme microscopie). Nous utilisons des faibles tensions d'accélération de l'ordre de 3kV, afin de minimiser les effets de charge et de contamination des dépôts. En plus, les échantillons semi-conducteurs doivent être métallisés, c'est-à-dire recouverts d'une fine couche de platine (Pt) ou palladium (Pd). Dans ce microscope il y a quatre détecteurs : deux détecteurs qui collectent les  $e^-$  secondaires (un situé à  $45^\circ$  qui offre une vue perspective et l'autre situé dans la colonne pour collecter les  $e^-$  qui repartent verticalement), un détecteur d' $e^-$  rétrodiffusés et un détecteur de rayons X. Nous nous sommes servis du détecteur qui collecte les  $e^-$  secondaires repartant verticalement pour l'obtention des images. L'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. Ensuite, l'image est reconstruite en utilisant le signal généré par ce détecteur pour moduler la brillance d'un tube cathodique. Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine le grandissement.

A partir des micrographies obtenues, les différentes dimensions et densités des réseaux de nanofils et des nanotubes de ZnO sont estimées par mesure à la règle en différents points d'un échantillon donné. Les diamètres sont mesurés à partir des photos prises en vues planes et à des distances légèrement inférieures des sommets des nanofils et des nanotubes. La densité des réseaux est aussi estimée à partir des photos des vues planes. Mais elle est parfois sous estimée (par rapport à la densité totale) parce que seulement les nanofils ou les nanotubes les plus longs apparaissent en vue plane. La longueur est déterminée à partir des photos des coupes transverses des échantillons. Pour chaque dimension (diamètre ou longueur) une centaine de nanofils ou nanotubes sont mesurés afin d'obtenir des valeurs moyennes par des méthodes statistiques. Concernant la densité des réseaux nous examinons environ 5 endroits à des surfaces spécifiques pour un échantillon donné et nous comptons le nombre de nanofils ou de nanotubes en prenant à la fin une moyenne dans tous les endroits comptés.

### II.5.2 Diffraction des rayons-X

La diffraction des rayons-X (DRX) [11] est une technique utilisée pour déterminer la structure et les orientations cristallographiques des matériaux. Elle étudie la diffraction des rayons-X d'un échantillon après l'interaction de ces rayons avec les atomes du matériau. L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons-X est rendu possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une

phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement ou plans réticulaires. Cette distance, entre les plans réticulaires est nommée distance inter-réticulaire ou  $d_{hkl}$  (Figure II.6). Les indices  $hkl$  se rapportent aux indices de Miller du plan considéré et désignent la direction considérée dans le cristal. Selon la loi de Bragg qui est définie par  $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$  pour une certaine valeur de  $d_{hkl}$ , et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde  $\lambda$  fixe) des intensités diffractées ne peuvent être observées qu'à des angles  $2\theta$  bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident (avec  $n$  : ordre de diffraction).

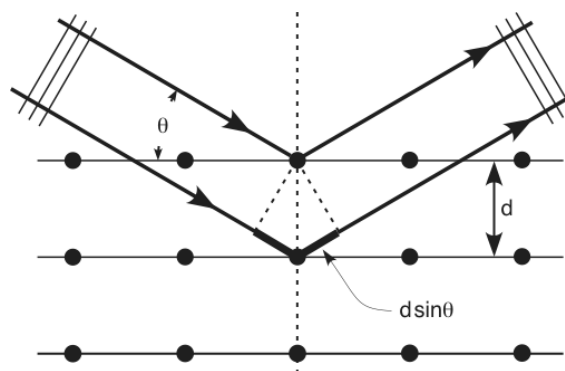


Figure II.6 : Plans réticulaires.

Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre Philips PW1710 en utilisant la géométrie Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$  scans). Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$ , avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 20 mA. Après les mesures, nous obtenons un diagramme de diffraction ou un diffractogramme contenant les pics correspondants au matériau étudié. Les positions des pics, leurs intensités, leurs largeurs et leurs formes fournissent des informations importantes concernant les propriétés structurales et microstructurales du matériau (taille des grains, défauts...). Les principales informations étudiées pendant la thèse sont les suivantes :

- L'identification des phases, en comparant nos diffractogramme (positions et intensités des raies diffractées) avec des spectres de phases connues de composés de référence stockés dans la base de données PDF (Powder Diffraction File).
- Les orientations préférentielles, par comparaison des coefficients de texture ( $C_i$ ) des différents pics du spectre.  $C_i$  est calculé par la relation suivante [12]:

$$C_i = \frac{I_i/I_{0i}}{(1/N)\sum_{i=1}^N I_i/I_{0i}}, \quad (\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^N (C_i - 1)^2 / N}) \quad (\text{II.1})$$

Tel que,  $I_i$  est l'intensité du pic étudié à une orientation  $i$ ,  $I_{0i}$  est l'intensité du pic du composé de référence stocké dans la base de données (PDF),  $N$  est le nombre de réflexions considéré pour l'analyse du spectre.

- Les paramètres de mailles, par connaissance des positions des pics.
- La taille des cristallites, en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum) et en l'introduisant dans la formule de Scherrer, qui est définie par :

$$D = \frac{K_w \lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (\text{II.2})$$

Tel que,  $D$  est la taille des cristallites (son diamètre si on l'estime sphérique),  $K_w$  est le facteur de forme [13],  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons-X incidents,  $\theta$  est l'angle de Bragg.

### II.5.3 Microscopie électronique à transmission

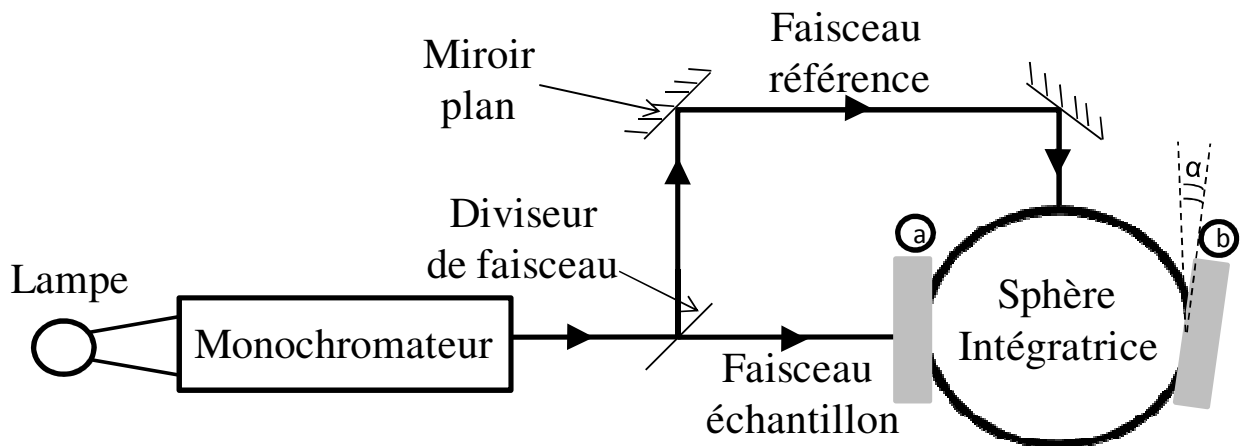
Les observations ont été effectuées à l'aide d'un microscope Topcon 002B, avec une tension d'accélération de 200 kV. Les mesures de la microscopie électronique à transmission (MET) sont faites à la plateforme microscopie de l'ICMPE par monsieur Guillaume Wang. Les nanofils de ZnO sont arrachés de leur substrat et préparés sur des grilles en cuivre après avoir été suspendus dans l'éthanol.

Les informations que nous avons obtenues par cette méthode sont la structure cristallographique et l'orientation des nanofils et des nanotubes de ZnO ainsi que la porosité de ces derniers.

### II.5.4 Spectrophotométrie

La spectroscopie optique ou spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer les propriétés optiques des matériaux. Les propriétés optiques, des différentes couches, mesurées par cette méthode sont la transmission totale (T) et la réflexion totale (R). T est le pourcentage de lumière qui passe à travers un matériau donné (T = 0 pour des matériaux complètement opaques, T = 100 % pour des matériaux complètement transparents). R est le pourcentage de lumière réfléchi après le contact avec le matériau étudié. A partir de la mesure de ces deux paramètres, nous pouvons calculer l'absorption optique (A) qui est donnée par la relation suivante :  $A = 100 - (T + R)$ .

Ces mesures sont effectuées avec un spectrophotomètre Hitachi U-4100, dans le domaine de l'ultraviolet-visible et de l'infrarouge entre 200 et 1500 nm. Le schéma de ce spectrophotomètre est présenté à la figure II.7. Le faisceau est généré par deux lampes (Deutérium : D<sub>2</sub>, et Iodure de tungstène : WI), puis focalisé par un monochromateur sur un miroir qui le transmet sur un diviseur de faisceau. Ce dernier divise le faisceau, avant qu'il arrive dans la sphère intégratrice, en deux parties égales (50/50 %). Un des faisceaux passe par la référence et l'autre par l'échantillon à mesurer. La sphère intégratrice permet de mesurer la partie diffusée de la lumière. Toute la lumière qui rentre dans cette sphère aux parois hautement réfléchissantes, selon n'importe quelle direction, est perpétuellement réfléchie jusqu'à ce qu'elle tombe sur les détecteurs (non présentés sur le schéma de la Figure II.7, pour plus de clarté), qui sont situés dans la partie supérieure de la sphère.



**Figure II.7 :** Schéma du spectrophotomètre utilisé pour mesurer la transmission totale (en plaçant l'échantillon en position a), et la réflexion (en plaçant l'échantillon en position b).

Il est important de noter qu'avant de faire les mesures une ligne de base est faite pour mesurer le rapport entre les signaux passant par la référence et ceux passant par la partie où devra être placé l'échantillon pendant les mesures.

Dans cette sphère, une pastille de sulfate de baryum (BaSO<sub>4</sub>) qui est un matériau dont la réflexion est connue à toutes les longueurs d'onde, est placée à la position b de la figure II.7 pour réfléchir la lumière pendant les mesures de transmissions.

La mesure de la transmission se fait en plaçant l'échantillon à l'entrée de la sphère (position (a) sur la Figure II.7). La lumière produite par la source traverse en premier lieu l'échantillon et la sphère ne récolte ainsi que la lumière qui a été transmise par l'échantillon.

Si nous plaçons l'échantillon à la place de la pastille qui est située en position b, la lumière produite par la source va rentrer tout droit dans la sphère, être réfléchi par



l'échantillon et être ensuite piégée dans la sphère. La sphère est conçue de façon que la sortie de la position b soit légèrement inclinée par rapport à la verticale (angle  $\alpha$  entre lignes pointillées dans la figure) pour éviter que la lumière qui est réfléchiée par l'échantillon sans être diffusée ne ressorte directement par l'entrée de la sphère.

Il faut noter que dans toutes les mesures, l'échantillon est placé de façon à ce que la lumière passe tout d'abord par le dépôt ensuite par le substrat, c'est-à-dire dans l'ordre suivant: lumière/air/dépôt/substrat/air.

### II.5.5 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures et les interprétations des résultats d'impédance ont été faites en collaboration avec l'équipe du Professeur J. Bisquert dans le Département de Physique-Université Jaume I à Castellon-Espagne.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Elle repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale (perturbation) superposée à la tension nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse (Inversement le signal d'entrée peut être le courant et le signal réponse, le potentiel). Le rapport des amplitudes tension/courant définit le module de l'impédance  $|Z|$ . Le déphasage entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe  $Z$ . Lors des mesures, on balaye une gamme (généralement assez large) de fréquences ou spectre de fréquences. Parmi ses différentes applications, la SIE permet de déterminer le potentiel de bande plate et la densité de porteurs de charges dans le semi-conducteur.

La morphologie particulière des réseaux de nanofils de ZnO rend difficile la mesure des propriétés électriques par des techniques conventionnelles telles que l'effet Hall. Ceci est dû principalement à la difficulté de déposer des contacts solides de façon sélective sur les nanofils. Par contre, le fait d'établir une jonction nanofils/liquide est plus facile à faire du point de vue technique et permet de faire les mesures de SIE.

Nous allons nous servir de cette méthode pendant cette thèse pour déterminer la densité des porteurs des nanofils de ZnO déposés dans différentes conditions avec la méthode de réduction de l'oxygène moléculaire.

Les mesures sont faites dans une cellule électrochimique munie de trois électrodes. Une électrode de référence standard de Ag/AgCl dans 3 M [KCl], un fil de platine spiralé

comme contre électrode et l'échantillon à étudier comme électrode de travail sont liées à un potentiostat Autolab PGSTAT-30, commandé par un logiciel commercial FRA. Pour les mesures faites sur les dépôts de ZnO, nous avons utilisé une solution de 0,1 M de perchlorate de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ) dans le carbonate de propylène ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ ) pour éviter la décomposition de ZnO. Les mesures sont faites en appliquant une perturbation sinusoïdale imposée à un potentiel de 20 mV et à des fréquences variant entre 500 kHz et 5 mHz.

Les différents processus se déroulant à l'interface nanofils de ZnO/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, connectés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier.

Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance (R) et la capacité (C). Les diagrammes d'impédance électrochimique montrent souvent une dispersion en fréquence qui ne peut pas être ajustée à l'aide de R et de C. Cette dispersion en fréquence est souvent décrite comme étant une variation de capacité et elle est exprimée en termes de CPE (Constant Phase Element). Donc le CPE pourra correspondre soit à des résistances soit à des capacités. Quand CPE tend vers 1 on aura une capacité parfaite, et quand il tend vers 0 c'est le cas d'une résistance parfaite.

Une fois les mesures de SIE acquises, les valeurs de R, de C et de CPE sont ajustées par un modèle de Mott-Schottky développé dans l'équipe de Professeur J. Bisquet (pour plus de détail voir article [14]) qui tient compte de la morphologie cylindrique des nanofils de ZnO déposés dans notre laboratoire. Les valeurs ajustées des capacités dans la gamme de potentiel de la région de déplétion permettent de déterminer par la suite la densité des porteurs des nanofils de ZnO. Dans le chapitre V nous présenterons plus en détail le mode d'obtention des densités de donneurs à partir des traitements des données expérimentales et des modélisations.

### **II.5.6 Mesure de rendement photovoltaïque**

Une cellule photovoltaïque est, en général, caractérisée par une tension à circuit ouvert  $V_{OC}$  (*open circuit voltage*), un courant de court circuit  $I_{SC}$  (*short circuit current*), un facteur de forme  $FF$  (*fill factor*) et un rendement de conversion ou rendement photovoltaïque  $\eta$ . La caractéristique  $I$ - $V$ , d'une cellule photovoltaïque, est présentée dans la figure II.8.a. Le  $V_{OC}$  est la tension que l'on mesure lorsque l'on branche un voltmètre aux bornes de la cellule solaire

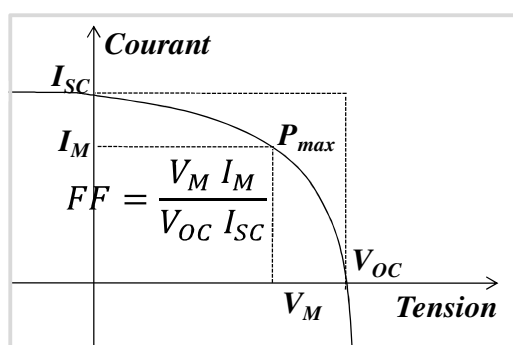
illuminée,  $I_{SC}$  est le courant mesuré à une tension nulle. Pour le point  $(V_M, I_M)$  de la courbe  $I-V$ , la puissance utile  $P_{max}$  délivrée par la cellule est maximale. On définit ainsi le facteur de forme, ou ( $FF$ ), comme étant le rapport de  $P_{max}$  ou  $V_M \cdot I_M$  sur  $V_{OC} \cdot I_{SC}$  :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} = \frac{V_M \cdot I_M}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad (II.3)$$

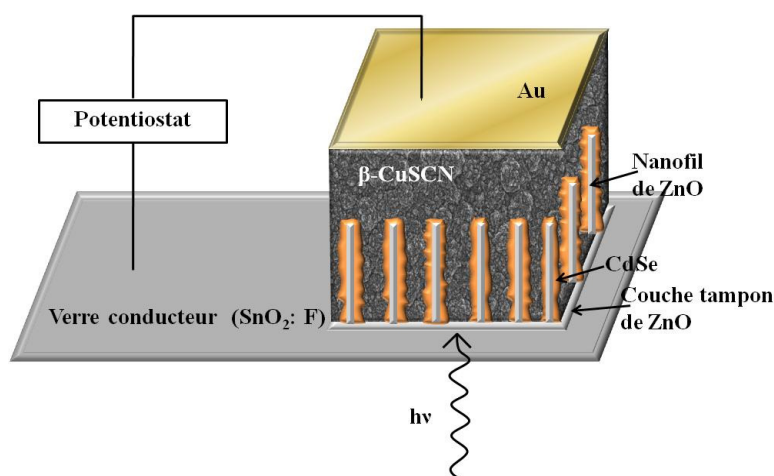
Ce rapport vaudrait 1 et serait maximal si la courbe  $I-V$  était un rectangle parfait. Plus ce paramètre est élevé, meilleure est l'efficacité de conversion. Le rendement de conversion en puissance,  $\eta$ , est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente,  $P_i$  :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_i} \quad (II.4)$$

a)



b)

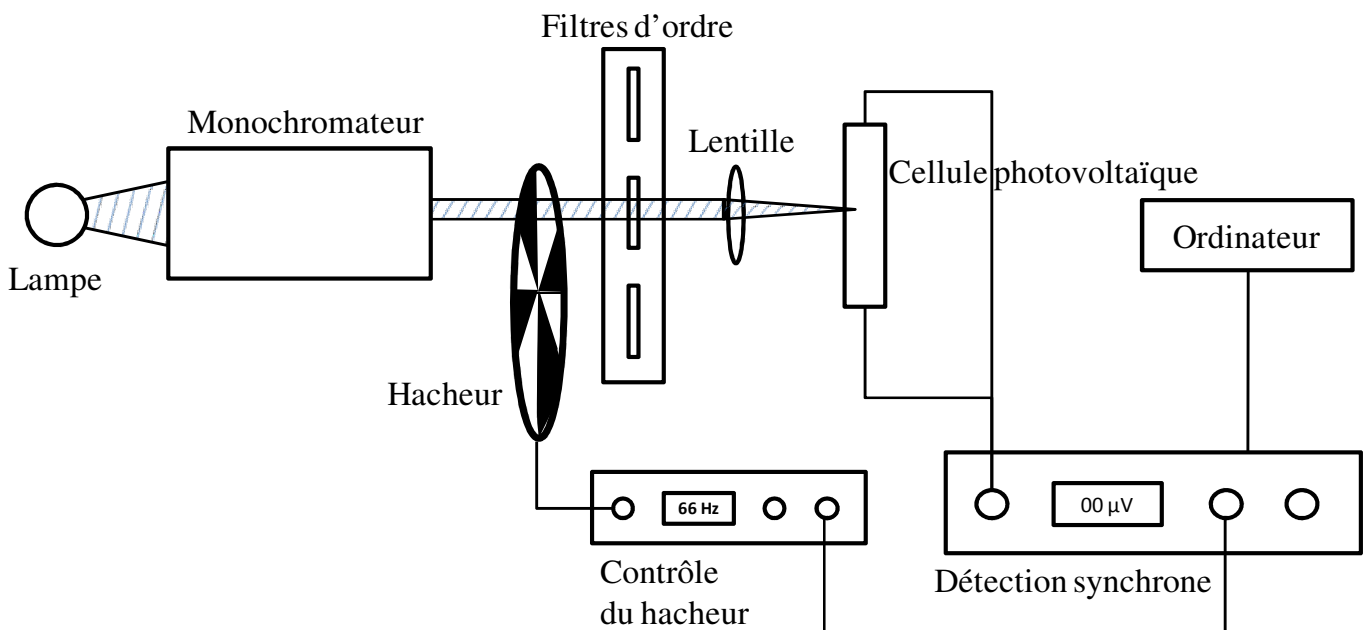


**Figure II.8 :** a) Caractéristique courant-tension d'une cellule solaire avec illumination.  
b) Schéma de la cellule ETA.

Après le dépôt des différentes couches de la cellule ETA ( $\text{ZnO}_{\text{tampon}}/\text{ZnO}/\text{CdSe}/\text{CuSCN}/\text{Au}$ ), dont le schéma est représenté dans la figure II.8.b, la cellule est connectée par ces deux bornes (contact Au et TCO) à un potentiostat et placée dans une chambre noire en acier au dessous d'une lampe à décharge (Osram Halodium MT 250 W HQI). La distance entre la lampe et la cellule est réglée pour avoir une puissance lumineuse de  $500 \text{ W/m}^2$  sur l'échantillon. La cellule est placée de façon à ce que la lumière passe tout d'abord par le verre conducteur (Figure II.8.b).

### II.5.7 Réponse spectrale

Le rendement d'une cellule photovoltaïque va être déterminé par sa réponse à chaque photon (différente longueur d'onde) provenant de la radiation solaire. La réponse spectrale de nos cellules solaires est obtenue avec l'installation de mesure schématisée à la figure II.9.



**Figure II.9 :** Schéma du montage de mesure de la réponse spectrale des cellules photovoltaïques.

Une lampe de tungstène émet la lumière qui passe au travers d'un monochromateur (MicroHR Automated Spectrometer - Horiba Jobin Yvon) après avoir été focalisée en faisceau monochromatique. La lumière de longueur d'onde unique est ensuite « hachée ou découpée » par un hacheur (chopper) relié à un appareillage qui le contrôle en terme de fréquence de rotation. Ce contrôle de hacheur est lui-même relié à la détection synchrone qui utilise la fréquence du hacheur pour amplifier le signal reçu de la cellule solaire. Ensuite le

faisceau monochromatique passe par un filtre d'ordre (utilisé seulement pour les mesures au-delà de 600 nm de longueur d'onde). Le faisceau continue son chemin en passant par une lentille (amovible) permettant de le focaliser sur la cellule solaire.

La cellule est connectée par ces deux bornes à un câble coaxial, qui à son tour est relié à la détection synchrone permettant de mesurer les faibles signaux de potentiels et de les amplifier. Il est important de noter qu'aux bornes du câble coaxial qui est relié à la cellule nous avons branché une résistance ( $R_{cellule}$ ) pour pouvoir mesurer le potentiel. En fait, l'idée est de mesurer, dans les conditions les plus proches du fonctionnement de la cellule à circuit fermée. Ainsi, la valeur de  $R_{cellule}$  est choisie de façon à ce que le rapport  $V_{cellule}/R_{cellule}$  soit le plus proche possible de  $I_{SC}$ . En plus, il est intéressant que la valeur de  $R$  soit la plus grande possible, tout en restant dans les conditions de  $I_{SC}$ , pour mesurer une valeur de  $V$  grande et, en conséquence, avoir un rapport signal/bruit le mieux possible. Le système est contrôlé par l'ordinateur avec un programme informatique (*Labview*). Les spectres ont été tracés avec une fréquence du hacheur de 66 Hz, une puissance lumineuse de 70 Watts et sur un domaine de longueur d'onde compris entre 400 et 900nm.

Le rendement quantique externe,  $eQE$  (external Quantum Efficiency) est défini comme étant le rapport entre le nombre d'électrons collectés et le nombre de photons incidents. Lorsque les photons perdus par réflexion et les photons transmis ne sont pas pris en compte, cette grandeur s'appelle alors le rendement quantique interne,  $iQE$  (Internal Quantum Efficiency). Le montage utilisé (Figure II.9) permet de mesurer le potentiel aux bornes de la cellule. Mais pour trouver  $eQE$  de cette dernière ( $eQE_{cellule}$ ), il faut aussi déterminer le nombre de photons incidents. Pour cela, nous utilisons une photodiode à silicium calibrée en usine, dont on mesure son  $eQE$  avant ou après les mesures de nos échantillons et qui est noté  $eQE_{pd}$ . Aux bornes de cette photodiode est aussi branchée une résistance. La valeur de cette résistance ( $R_{pd}$ ) est choisie en suivant les mêmes critères que pour  $R_{cellule}$ . Mais comme les caractéristiques I-V de nos cellules et de la photodiode sont différentes,  $R_{cellule}$  et  $R_{pd}$  sont différentes.

En considérant la définition du rendement quantique externe et la loi d'Ohm (Equation II.5) nous pouvons déterminer  $eQE$  à partir de paramètres mesurés expérimentalement (Equation II.6)

$$V = R \times I \quad (II.5)$$

$$eQE_{cellule} = \frac{V_{cellule}}{V_{pd}} \times \frac{R_{pd}}{R_{cellule}} \times eQE_{pd} \quad (II.6)$$

Tels que  $V$  et le potentiel,  $V_{\text{cellule}}$  et  $V_{\text{pd}}$  sont respectivement les potentiels mesurés de la cellule solaire et la photodiode.  $I$  est le courant.

## II.6 Références

- [1] B. O'Regan, D.T. Schwartz, S.M. Zakeeruddin, M. Gratzel, *Adv. Mater.*, 12, 1263 (2000)
- [2] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, *Mater. Lett.*, 57, 573 (2002)
- [3] L.E. Greene, M. Law, D.H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, P.D. Yang, *Nano Letters*, 5, 1231 (2005)
- [4] S. Peulon, D. Lincot, *Adv. Mater.*, 8, 166 (1996)
- [5] M. Cocivera, A. Darkowski, B. Love, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 2514 (1984)
- [6] G. Hodes, E. Grunbaum, Y. Feldman, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *J. Electrochem. Soc.*, 152, G917 (2005)
- [7] K. Tennakone, A.R. Kumarasinghe, P.M. Sirimanne, G.R.R. Kumara, *Thin Solid Films*, 261, 307 (1995)
- [8] R. Engelhardt, R. Konenkamp, *J. App. Phys.*, 90, 4287 (2001)
- [9] Y. Ni, Z. Jin, K. Yu, Y. Fu, T. Liu, T. Wang, *Electrochim. Acta*, 53, 6048 (2008)
- [10] B. O'Regan, F. Lenzenmann, R. Muis, J. Wienke, *Chem. Mater.*, 14, 5023 (2002)
- [11] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd Edition (2001)
- [12] H.R. Moutinho, M.M. Al-Jassim, D.H. Levi, P.C. Dippo, L.L. Kazmerski, *J. Vac. Sci. Technol.*, A, Vac. Surf. Films, 16, 1251 (1998)
- [13] J.L. Langford, A.J.C. Wilson, *J. Appl. Crystallogr.*, 11, 102 (1978)
- [14] I.Mora-Seró, F. Fabregat-Santiago, B. Denier, J. Bisquert, R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 203117 (2006)

# *Electrodépôt des réseaux de nanofils de ZnO*

---

## **III.1 Introduction**

Dans la partie bibliographique nous avons présenté les différentes études portant sur l'électrodépôt (ECD) des nanofils de ZnO par différentes approches électrochimiques. Dans cette thèse, nous avons choisi d'étudier celle utilisant la réduction de l'oxygène moléculaire. Comme pour toutes les méthodes électrochimiques sans utilisation de membranes poreuses, celle de la réduction cathodique de l'O<sub>2</sub> pour l'obtention des nanofils de ZnO à dimensions contrôlées n'a pas encore été étudiée. En général, la technique électrochimique possède plus de paramètres à étudier que les autres méthodes de dépôt en solution à basse température (notamment les méthodes chimiques en solution). Malgré le nombre élevé de paramètres mis en jeu pour obtenir des nanofils de ZnO, aucune étude systématique n'a été faite pour contrôler les dimensions des nanofils de ZnO par cette technique. Dans cette thèse nous avons donc étudié systématiquement l'effet de plusieurs paramètres électrochimiques, afin de contrôler la croissance et la morphologie des réseaux de nanostructures 1D de ZnO.

Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans la première partie, nous nous sommes intéressés à l'étude des dimensions des nanofils de ZnO en fonction de différents paramètres, en terminant chaque étude par une discussion et d'une étude des propriétés structurales des dépôts. Nous présentons la morphologie et les propriétés structurales dans le même chapitre parce que cela facilite la discussion sur l'influence des paramètres étudiés sur le mécanisme de croissance des nanofils de ZnO. La deuxième partie rassemble les résultats obtenus dans la première partie et explique le mécanisme de formation des nanofils depuis la nucléation jusqu'à l'étape de croissance. Nous terminons ce chapitre par une conclusion générale.



## III.2 Etude systématique en fonction des conditions électrochimiques

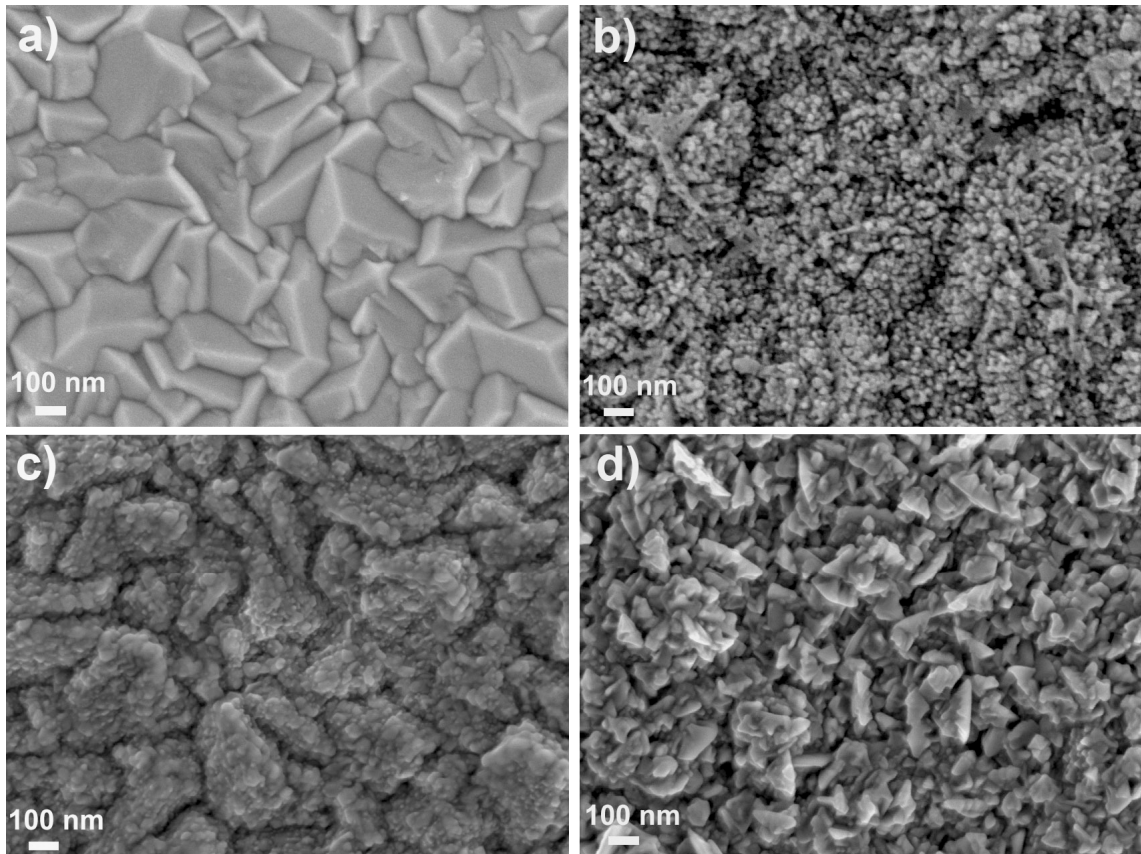
Dans cette partie nous montrons l'effet de plusieurs paramètres sur la croissance des nanofils de ZnO. Tout d'abord nous étudions la croissance de ces nanofils sur différents types de couches tampons. Dans la suite nous étudierons l'influence des différentes espèces constituant la solution de dépôt. Les espèces étudiées sont les précurseurs de zinc, les électrolytes supports et les anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) présents en solution.

### III.2.1 Influence de la couche tampon de ZnO

Les couches tampons de ZnO déposées sur les verres conducteurs jouent un rôle important comme barrières bloquantes dans les dispositifs photovoltaïques pour éviter les problèmes de court circuit. Dans ce paragraphe nous étudions également leur influence sur la nucléation et la croissance des nanofils de ZnO. Pour cela, deux types de couches tampons de ZnO nanocristallins ont été déposées sur le TCO par deux techniques distinctes: la pyrolyse d'aérosol liquide (spray, voir § II.2.2.1) et l'électrodépôt. Cette étude est complétée par une étude des propriétés structurales des deux couches (couches tampon et réseaux de nanofils).

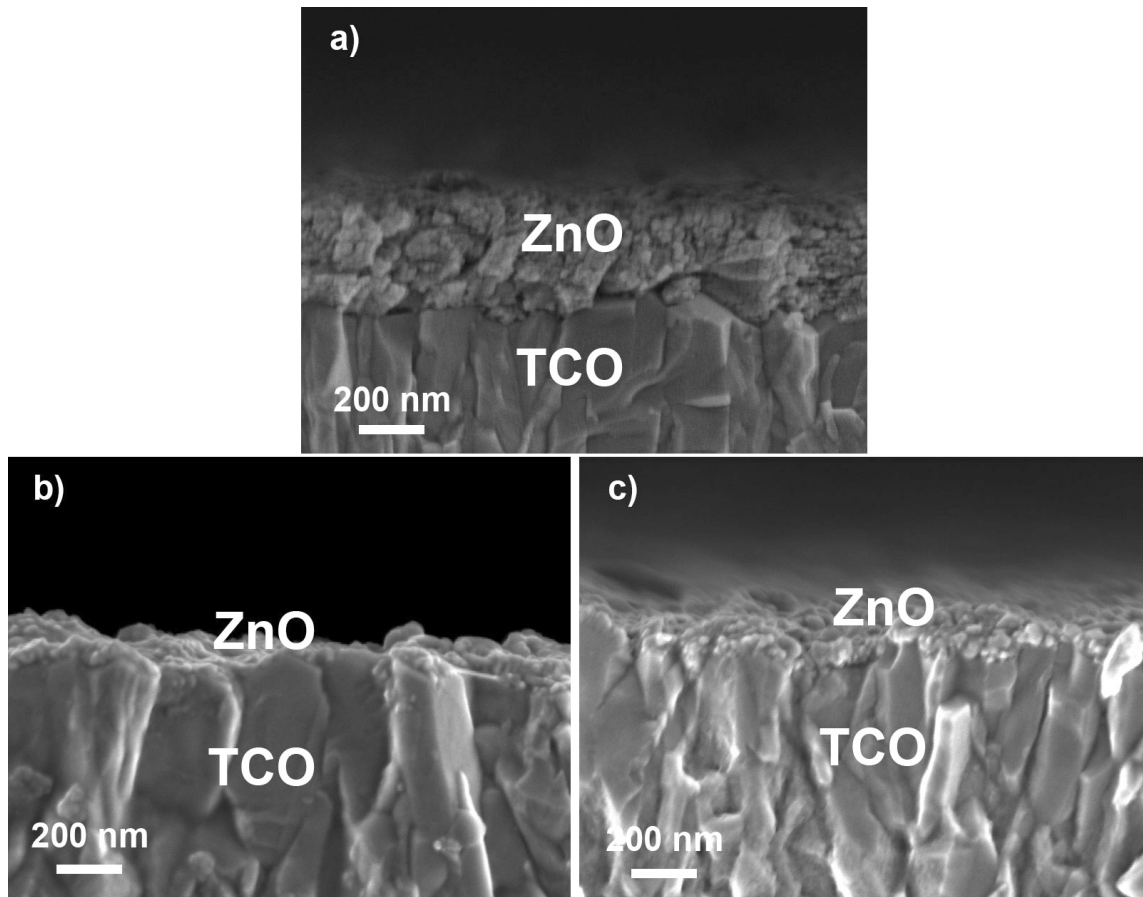
#### *Les couches tampons étudiées*

La figure III.1 présente l'image MEB du substrat nu (Figure III.1a) ainsi que les photos de trois couches tampons étudiées. Soit X (Figure III.1b) la couche tampon déposée par ECD à  $0,4 \text{ C/cm}^2$ , Y (Figure III.1c) et Z (Figure III.1d) deux couches tampons déposées par la méthode de spray effectué pendant 15 et 50 cycles, respectivement (voir la méthode de dépôt en détail de ces différentes couches dans la section II.2.2).



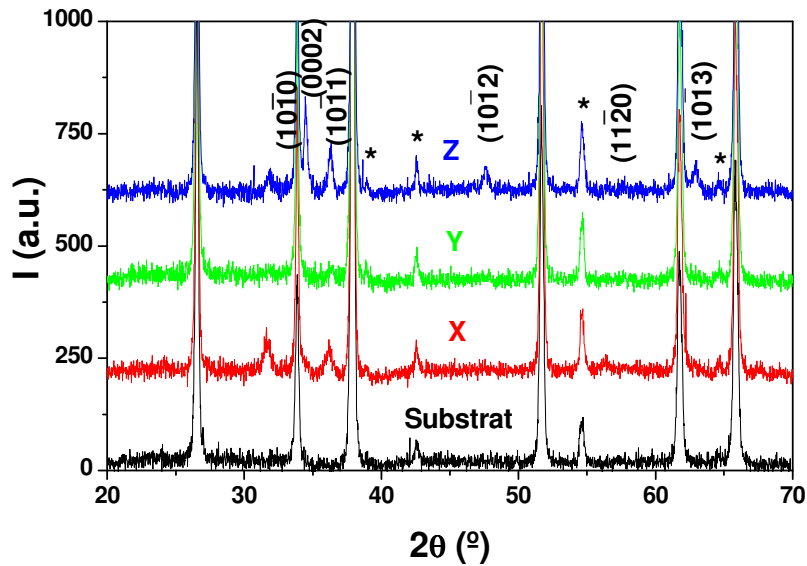
**Figure III.1 :** Images MEB en vues planes du (a) substrat nu, et des couches tampons de ZnO obtenus par : (b) électrodépôt (X), (c) 15 cycles de spray (Y) et (d) 50 cycles de spray (Z).

Le substrat (Figure III.1a) présente des faces pyramidales avec des tailles de 100-300 nm. La couche X (Figure III.1b) est constituée de grains de petites tailles de l'ordre de ~ 20 nm agglomérés entre eux avec une certaine porosité. La couche Y (Figure III.1c) montre une rugosité comparable à celle du substrat vierge (vu sa faible épaisseur ~ 60 nm). Les grains constituant cette couche ont une distribution de taille comprise entre 15 et 40 nm. Ces grains sont plus compacts que ceux de la couche X. En augmentant le nombre de cycles de spray jusqu'à 50 (Z, Figure III.1d), la taille des grains augmente, pour arriver à une couche d'agglomérats constitués de petites et grandes particules avec une grande dispersion de l'ordre de 15-100 nm. L'agglomération des grains est peut être due au recuit que nous faisons après le dépôt de spray, ce qui n'est pas le cas pour la couche X. Ces trois couches possèdent des tailles de grains et des porosités différentes. D'autre part, les épaisseurs des ces couches X, Y et Z sont estimées à 350, 60 et 125 nm, respectivement à partir des coupes transverses des échantillons ci-dessus, présentées à la figure III.2.



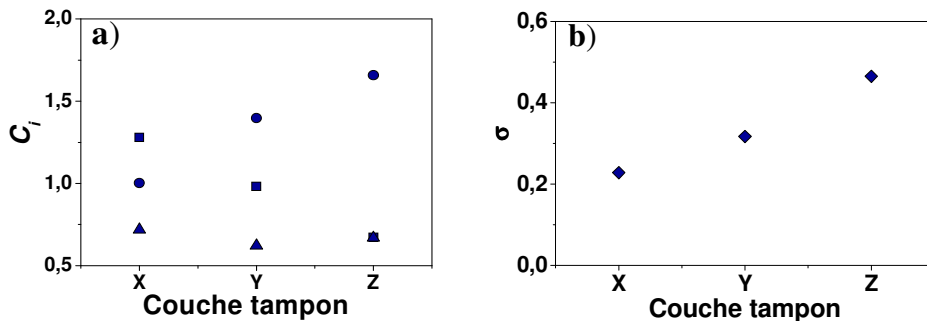
**Figure III.2** : Images MEB en coupes transverses des couches tampons de ZnO obtenus par : (a) électrodépôt (X), (b) 15 cycles de spray (Y) et (c) 50 cycles de spray (Z).

Afin d'identifier les propriétés structurales de ces différentes couches nous avons procédé à des mesures de diffraction de rayons X. Les spectres DRX des couches tampons (X, Y et Z) de la figure III.1 sont présentés à la figure III.3. Celui du substrat nu est aussi présenté par comparaison. Les faibles intensités des pics de diffraction qui correspondent au TCO ( $\text{SnO}_2$  tétragonal) sont marquées par des étoiles [1]. Les sommets des pics de TCO les plus intenses ne sont pas présentés pour plus de clarté. Les pics des diffractogrammes obtenus (Figure III.3) sont indexés en totalité en considérant la phase  $\text{SnO}_2$  tétragonale et la phase ZnO hexagonale wurtzite. Ceci indique que les couches tampons étudiées ne contiennent pas de phases additionnelles à celle du ZnO.



**Figure III.3** : Spectres de diffraction de rayons X du substrat nu et des couches tampons de ZnO X, Y et Z. Les indices des pics correspondent à la phase wurtzite de ZnO. Les étoiles indiquent les pics de SnO<sub>2</sub> (phase tétragonale) de faibles intensités.

Les orientations cristallographiques sont étudiées quantitativement en utilisant l'analyse de texture de Harris [2]. Les coefficients de texture ( $C_i$ ) des plans  $(10\bar{1}0)$ ,  $(0002)$  et  $(10\bar{1}1)$ , ainsi que les degrés d'orientation préférentielle ( $\sigma$ ) des différentes couches tampons, sont calculés et présentés dans les graphes a et b de la figure III.4 (Les formules de calcul de  $C_i$  et  $\sigma$  ont été données dans le chapitre II). Nous n'avons pas pris en compte les pics des plans  $(10\bar{1}2)$ ,  $(1120)$  et  $(10\bar{1}3)$  vu leurs faibles intensités. Les  $C_i$  donnent des informations sur l'orientation des plans  $i$  par rapport aux échantillons de référence (orientés aléatoirement) stockés dans la base de données (PDF). Le  $\sigma$  est utilisé pour comparer les orientations préférentielles des différents échantillons. Une valeur de  $\sigma = 0$ , indique que l'échantillon n'est pas orienté.



**Figure III.4** (a) Les coefficients de texture ( $C_i$ ) et (b) les degrés de l'orientation préférentielle ( $\sigma$ ) des différentes couches tampons de ZnO : X, Y et Z. (Carrés) :  $C_{(10\bar{1}0)}$ , (Cercles) :  $C_{(0002)}$ , et (Triangles) :  $C_{(10\bar{1}1)}$ . Les valeurs de sigma (losange) sont calculées en considérant les réflexions  $(10\bar{1}0)$ ,  $(0002)$  et  $(10\bar{1}1)$  des couches tampons avec l'angle  $2\theta$  compris entre 10 et 70°.

Les graphes des figures III.4a et b montrent que la couche tampon X est orientée aléatoirement, tandis que les couches Y et Z présentent une orientation préférentielle selon la direction [0001], avec Z qui est la plus orientée. La taille des cristallites (Tableau III.1) des couches tampons est aussi calculée à partir de la formule de Scherrer (Equation II.2) en utilisant les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des différents pics. En considérant seulement les largeurs de à mi-hauteur (FWHM) des pics  $(10\bar{1}0)$ ,  $(0002)$  et  $(10\bar{1}1)$ , nous trouvons que la taille moyenne des cristallites de la couche X est de 17 nm. Une différence de FWHM des différents pics d'une couche analysée par DRX indique une morphologie de cristallites anisotrope, ce qui est le cas pour les couches Y et Z. Une taille de cristallite de 27 nm est calculée pour la couche Z dans la direction perpendiculaire au plan  $(10\bar{1}0)$ . Malheureusement, nous n'avons pas pu calculer la taille des cristallites de la couche Y à cause de la faible intensité des pics de diffraction de ZnO, provenant de la faible épaisseur de cette couche (~60nm). Néanmoins, nous pouvons considérer que sa taille est comprise entre celle de X et Z.

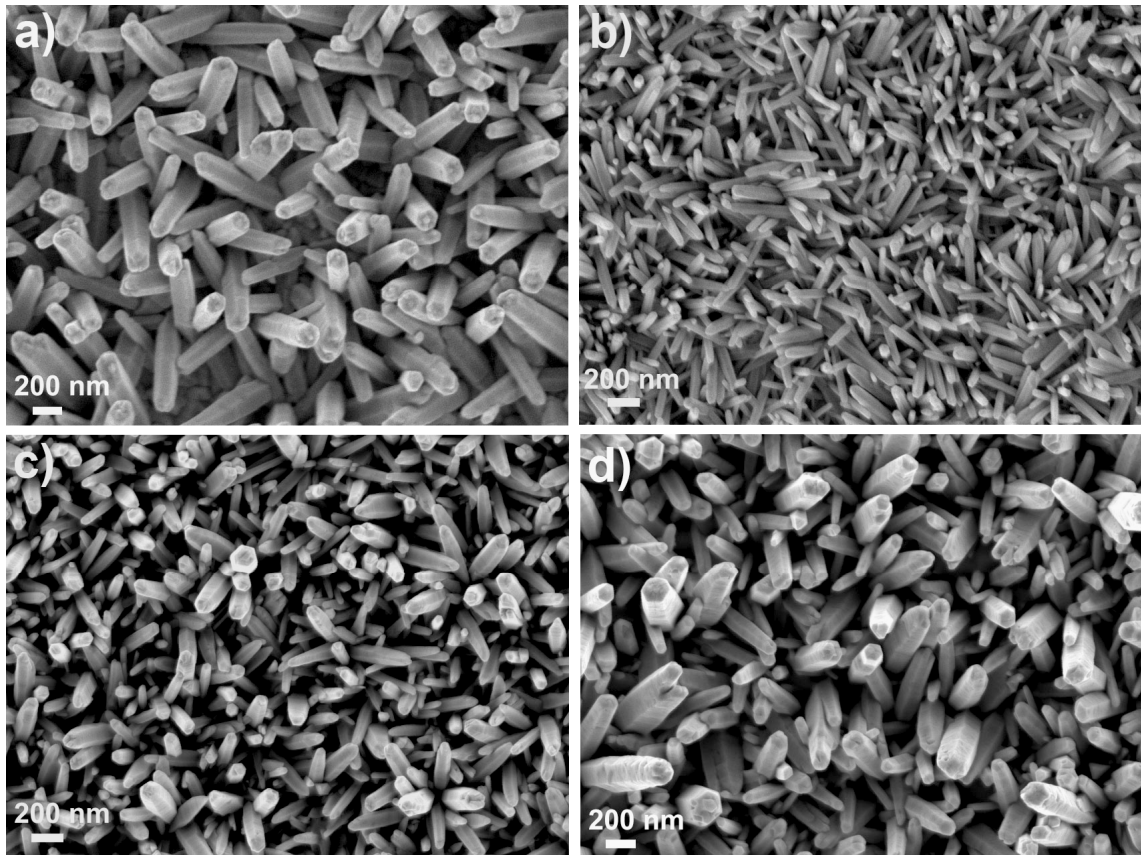
En comparant les tailles des cristallites calculées à partir de la formule de Scherrer avec les tailles des grains obtenues par estimation à partir des photos MEB, nous trouvons que les valeurs obtenues pour la couche X (17 et 20 nm, respectivement) sont bien en accord pour les deux estimations. Concernant la couche Z, la différence obtenue entre la taille des cristallites calculée (27 nm) et la taille des grains estimée (15-100 nm) pourrait indiquer que les grains de cette couche sont peut être constitués de plusieurs domaines structuraux. Mais d'autre part, la taille des cristallites peut être considérée comme étant une valeur moyenne des différentes tailles de grains constituant la couche Z (15-100 nm). Cela est effectivement suggéré par la présence de grandes plaquettes hexagonales (morphologie typique pour les monocristaux de ZnO) observées à la figure III.1d.

Pour voir l'influence de la nature de la couche tampon sur la nucléation et la croissance des nanofils de ZnO, nous avons déposé sur les couches présentées à la figure III.1 des réseaux de nanofils de ZnO en utilisant les mêmes conditions opératoires pour les quatre couches et qui sont :  $[ZnCl_2] = 5 \times 10^{-4}$  M,  $[KCl] = 0,1$  M,  $O_2$  saturé,  $q = 10$  C/cm<sup>2</sup>,  $V = -1$  V vs ECS et  $T = 80$  °C.

### ***Morphologie***

Les réseaux de nanofils présentés dans les figures III.5a, b, c et d ont été déposés sur le substrat nu et les couches tampons X, Y et Z, respectivement de la figure III.1. Plusieurs séries d'échantillons ont été déposées pour voir la reproductibilité. Une forte variation de la

densité et du diamètre des réseaux de nanofils dépendante de la nature de la couche tampon est mise en évidence sur les photos MEB prises en vues planes.



**Figure III.5 :** Images MEB en vues planes de nanofils de ZnO obtenus par électrodépôt sur (a) le substrat nu, et sur les couches tampons de ZnO de la figure III.1 obtenues par : (b) électrodépôt (X), (c) 15 cycles de spray (Y) et (d) 50 cycles de spray (Z).

Une analyse statistique faite sur ces dépôts (Tableau III.1) montre que la densité des nanofils augmente, au moins d'un facteur de 3, lorsque l'on passe des réseaux déposés sur le substrat nu à ceux déposés sur les trois couches tampons (X, Y et Z). Cela indique que les couches tampons nanocristallines offrent plus de points de nucléation que le TCO nu, ce qui conduit à une densité des nanofils plus faible sur ce dernier ( $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ). D'autre part, la densité des nanofils double en passant des couches déposées par spray ( $3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) à celles déposées sur la couche X électrodéposée ( $6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ), pour la même raison que précédemment.

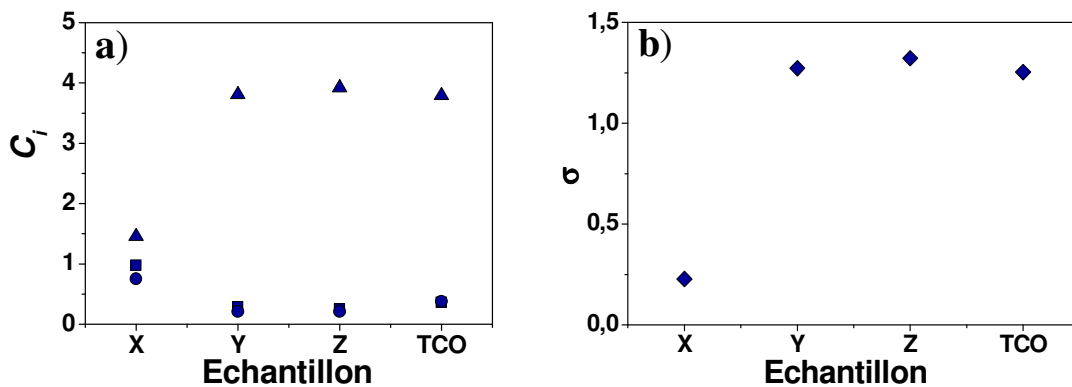
**Tableau III.1** Epaisseurs, taille des grains et des cristallites des différentes couches tampons ainsi que les dimensions et les densités des nanofils de ZnO déposés sur ces couches et sur le TCO nu.

Couche tampon	Technique de dépôt	Epaisseur (nm)	Taille des grains (nm)	Taille des cristallites (nm)	Diamètre des nanofils (nm)	Densité des nanofils (cm <sup>-2</sup> )
X	ECD	350	~20	17	45	6x10 <sup>9</sup>
Y	Spray	60	15-40	-	100	3x10 <sup>9</sup>
Z	Spray	125	15-100	27	160	3x10 <sup>9</sup>
-	-	-	-	-	155	1x10 <sup>9</sup>

Le diamètre des nanofils a été également analysé (Tableau III.1). Une augmentation de 45 à 160 nm est observée pour les couches de nanofils déposées respectivement sur la couche X vers celles déposées sur la couche Z. Cette augmentation de diamètre va dans le même sens que la taille de grains estimée des couches tampons sur lesquelles les nanofils sont déposés. De plus, une dispersion considérable de diamètre (> 20 %) est observée pour les nanofils déposés sur la couche tampon Z. Ceci peut être dû à la grande dispersion de taille des nanoparticules rencontrées dans cette couche (15-100 nm).

**Propriétés structurales**

Les spectres DRX des nanofils de la figure III.5 ont été analysés, et les résultats du calcul des  $\sigma$  et des  $C_i$  concernant les plans (10 $\bar{1}$ 0), (0002) et (10 $\bar{1}$ 1) sont indiqués dans les graphes a et b de la figure III.6.



**Figure III.6** (a) Coefficients de texture ( $C_i$ ) ; (b) Degrés d'orientation préférentielle ( $\sigma$ ) des différents réseaux de nanofils de ZnO. Cercles:  $C_{10\bar{1}0}$ , triangles :  $C_{0002}$ , et carrés :  $C_{10\bar{1}1}$ . Les valeurs de sigma (losanges) ont été calculées en considérant les réflexions (10 $\bar{1}$ 0), (0002) et (10 $\bar{1}$ 1) des couches tampons avec  $2\theta$  compris entre 10 et 70°.

Les  $C_i$  (Figure III.6a) les plus élevés (triangles) pour ces quatre dépôts correspondent à ceux de la direction [0001] confirmant l'orientation de ces nanofils selon l'axe  $c$ . Le degré

d'orientation des nanofils de ZnO (Figure III.6b) est influencé par la couche tampon, et donc le  $\sigma$  le plus petit est celui des nanofils déposés sur la couche X. Comme les nanofils de ZnO déposés par cette méthode sont monocristallins [3], le degré d'orientation permet d'avoir une idée de leur verticalité. Ainsi, les nanofils déposés sur la couche X sont moins verticaux que ceux déposés sur les autres couches tampons (Figure III.5b et III.6b). Cela est peut être dû à la nucléation préférentielle des nanofils, sur les plans  $c$  des grains constituant la couche X, qui ne sont pas parallèles aux TCO.

### ***Conclusion***

Le diamètre et la verticalité des nanofils sont influencés par la taille et l'orientation des cristallites de la couche tampon. Cela explique que les nanofils les plus petits (45 nm) et les moins verticaux sont obtenus avec la couche tampon X. Donc, l'utilisation de la couche tampon, permet de varier les diamètres dans une large gamme (45–160 nm). Elle permet aussi d'augmenter la densité des réseaux de nanofils d'un facteur 6 par rapport à ceux déposés sur le substrat nu.

Finalement, nous avons démontré que la couche tampon non seulement peut servir de barrière électronique bloquante dans les dispositifs photovoltaïques, mais aussi qu'elle permet de jouer sur les dimensions et les orientations cristallographiques des réseaux de nanofils de ZnO.

### **III.2.2 Effet de la concentration du précurseur de zinc ([ZnCl<sub>2</sub>])**

Le chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>) est utilisé pour l'électrodépôt des nanofils de ZnO, comme précurseur des ions Zn<sup>2+</sup>. Même s'il y a eu des études sur l'influence de [ZnCl<sub>2</sub>] sur la composition chimique du dépôt [4], l'effet de la concentration de ces ions sur la croissance des nanofils n'a pas encore été étudié de façon systématique. Dans cette partie, plusieurs dépôts en fonction de [ZnCl<sub>2</sub>] ont été étudiés.

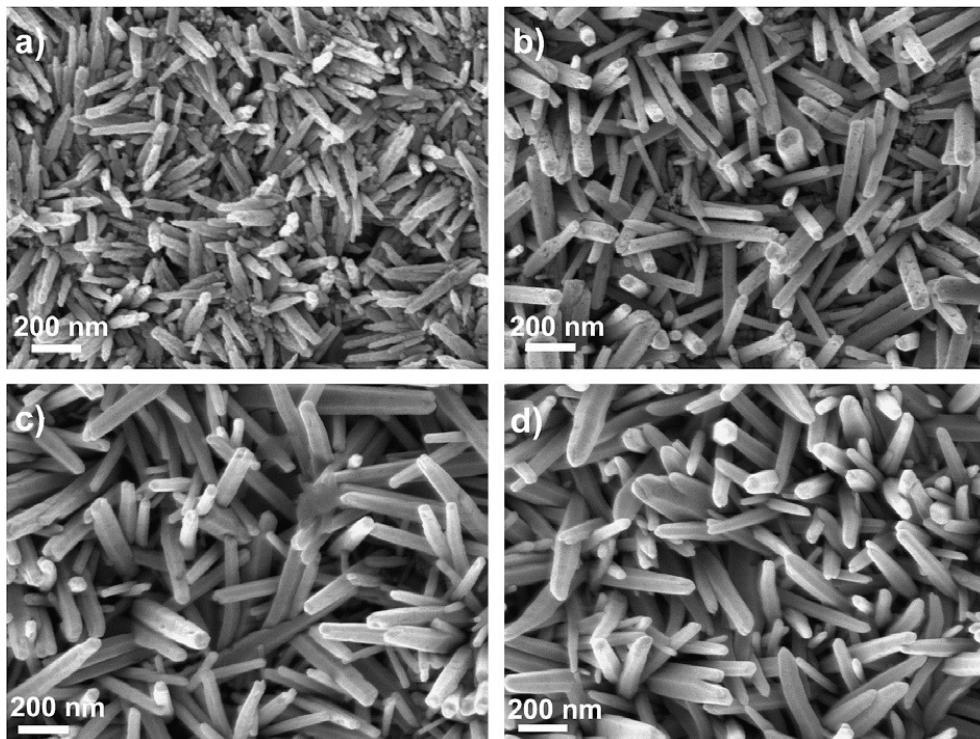
Les conditions opératoires utilisées sont les mêmes que pour les dépôts de nanofils de la section II.2.1 ([KCl] = 0,1 M, O<sub>2</sub> saturé, V = -1 V vs ECS, T = 80 °C), sauf que la densité de charge est fixée à 20 (série 1) ou à 70 (série 2) C/cm<sup>2</sup>, la concentration de ZnCl<sub>2</sub> variant entre 5x10<sup>-5</sup> et 1x10<sup>-3</sup> M pour chacune des deux séries. Nous avons choisi cette gamme de concentration, car pour des valeurs inférieures à 5x10<sup>-5</sup> M, aucun dépôt de ZnO n'est observé. Cela est dû à la très faible quantité d'ions Zn<sup>2+</sup> présents. Pour des concentrations supérieures à 1x10<sup>-3</sup> M, nous avons obtenu une couche compacte de colonnes de ZnO collés les unes aux



autres (Annexe A). Enfin, quand la concentration de  $\text{ZnCl}_2$  dépasse des valeurs de  $10^{-2}$  M, des plaquettes d'hydroxychlorure de zinc ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ ) sont obtenues [21]. Pour cette série, les dépôts ont été réalisés sur la couche tampon X nanocristalline de ZnO (ECD). Plusieurs séries d'échantillons ont été effectuées confirmant la reproductibilité de dépôt.

### *Morphologie*

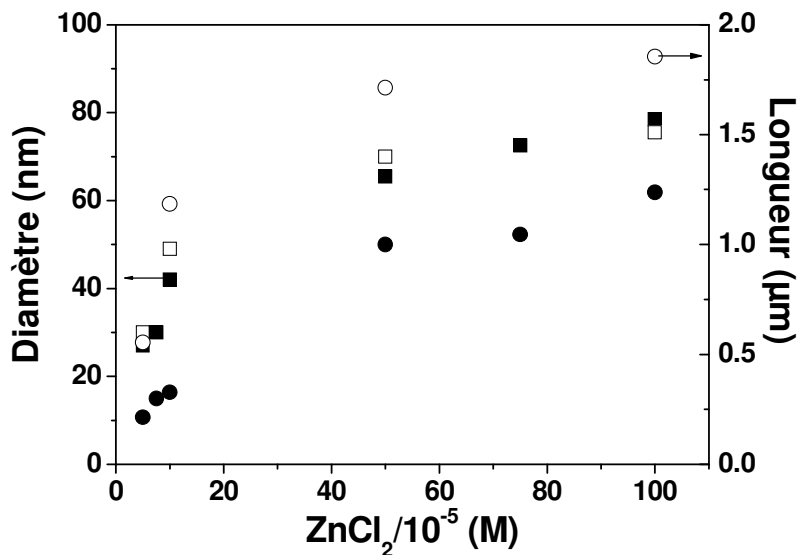
La figure III.7 montre les photos MEB des dépôts de nanofils de ZnO obtenus à des concentrations croissantes de  $\text{ZnCl}_2$  ( $5 \times 10^{-5}$  –  $1 \times 10^{-3}$  M). Une augmentation du diamètre des nanofils en fonction de  $[\text{ZnCl}_2]$  est observée. Cela n'est pas surprenant car l'augmentation de la taille des particules synthétisées en solution augmente normalement avec la concentration des précurseurs [5]. Vayssieres [6] a montré, par dépôt chimique en solution, en utilisant des concentrations relativement élevées ( $>1 \times 10^{-3}$  M), que l'augmentation de la concentration des précurseurs de zinc permet d'augmenter le diamètre des nanofils. Mais il est important de noter que le dépôt par méthode électrochimique permet d'approfondir le rôle des précurseurs de zinc à faible concentration tout en maintenant la concentration en  $\text{O}_2$  constante.



**Figure III.7** Images MEB en vue plane des réseaux de nanofils de ZnO déposés sur la couche tampon X en utilisant différentes concentrations de  $\text{ZnCl}_2$  : (a)  $5 \times 10^{-5}$  M ; (b)  $1 \times 10^{-4}$  M ; (c)  $5 \times 10^{-4}$  M et (d)  $1 \times 10^{-3}$  M.  $q = 20 \text{ C/cm}^2$ .

Le graphe de la figure III.8 montre l'évolution du diamètre (carrés) et de la longueur (cercles) des nanofils en fonction de  $[\text{ZnCl}_2]$  pour les séries 1 ( $20 \text{ C/cm}^2$ , caractères pleins) et

2 ( $70 \text{ C/cm}^2$ , caractères vides). Ces deux séries ne montrent pas seulement une augmentation du diamètre, mais aussi une augmentation importante de la longueur. Cette augmentation des dimensions semble être plus significative à des faibles concentrations de  $\text{ZnCl}_2$  ( $\leq 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ). Un diamètre de  $\sim 25 \text{ nm}$  est obtenu pour  $[\text{ZnCl}_2] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ . Ce diamètre est peu différent de la taille des cristallites observées dans la couche tampon X ( $\sim 20 \text{ nm}$ ) (Section II.2.1). Donc, dans ces conditions de dépôts ( $[\text{ZnCl}_2] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ), le diamètre des nanofils reste à peu près constant depuis la nucléation jusqu'à la croissance. Cela n'est pas le cas pour des concentrations supérieures. Par exemple à  $[\text{ZnCl}_2] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ , la taille des cristallites est de  $\sim 20 \text{ nm}$  et le diamètre des nanofils est de  $\sim 80 \text{ nm}$ . Pourtant, il est important de noter que les diamètres des nanofils, à mêmes  $[\text{ZnCl}_2]$ , n'ont pas trop augmenté ( $< 15 \%$ ) en passant de la série 1 vers la série 2. Cela indique qu'à partir d'un certain moment il n'y a plus d'augmentation du diamètre des nanofils.

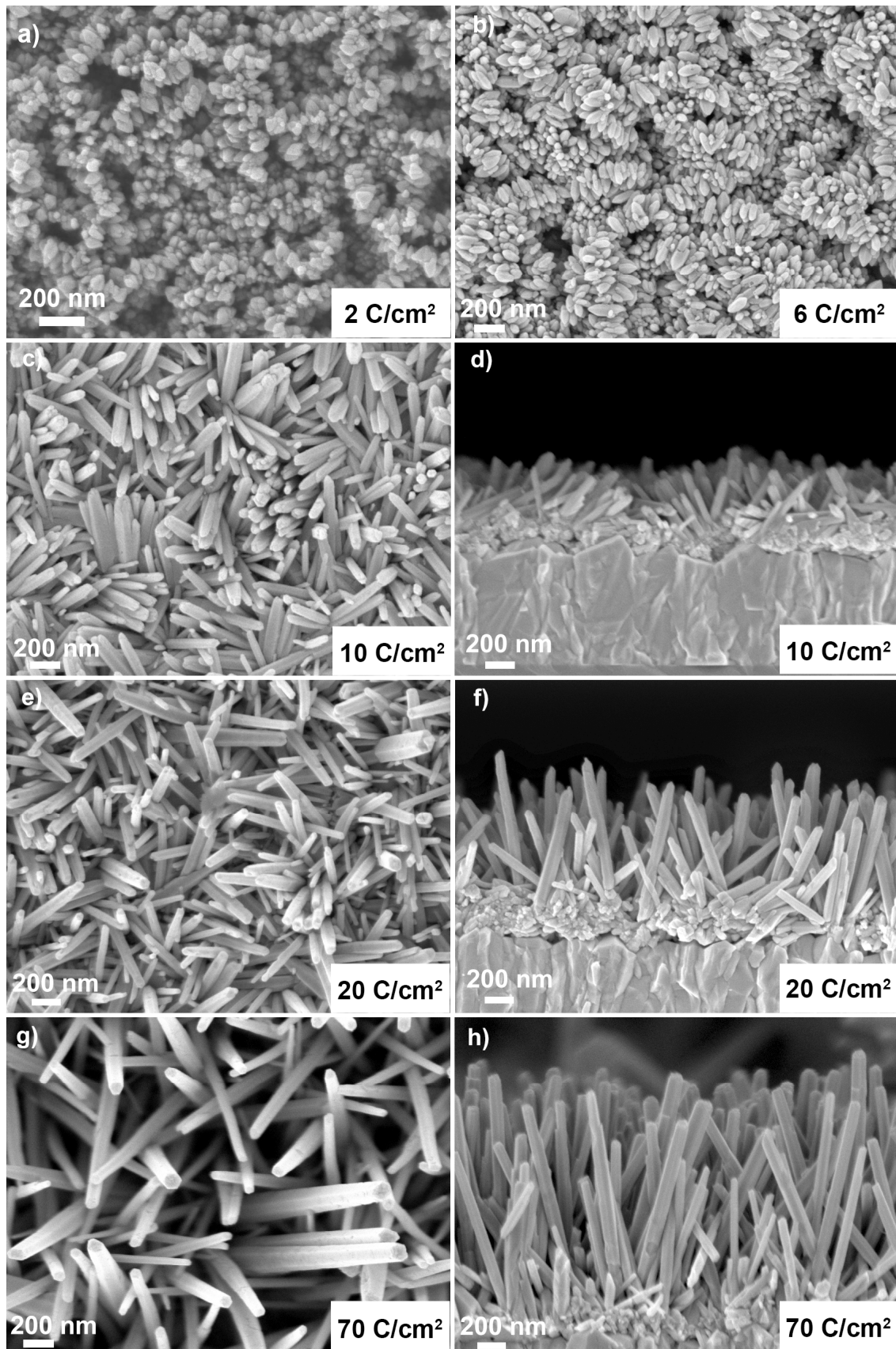


**Figure III.8** Dimensions des nanofils de ZnO (diamètre (carrés) et longueur (cercles)) en fonction de  $[\text{ZnCl}_2]$  pour deux séries d'échantillons obtenus à  $20 \text{ C/cm}^2$  (symboles pleins) et à  $70 \text{ C/cm}^2$  (symboles vides).

Evidemment les longueurs des nanofils de la deuxième série sont supérieures à ceux de la première, vue la densité de charge appliquée de  $70 \text{ C/cm}^2$ , donc la quantité de matière déposée étant plus grande que celle de la première série.

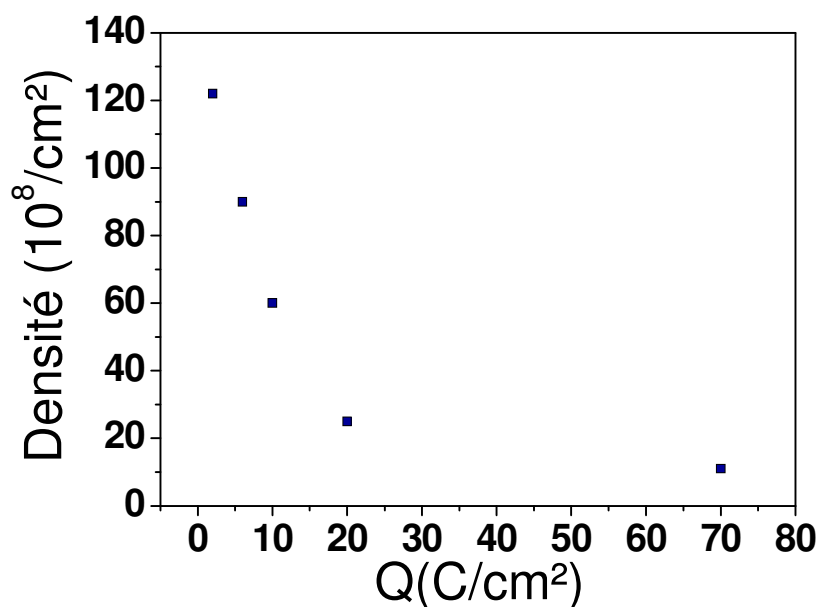
Généralement, la formation des réseaux de nanofils par méthode chimique en solution donne lieu à une augmentation des diamètres au cours de l'étape de croissance, ce qui entraîne la formation d'une couche compacte après un certain laps de temps. Cela peut limiter l'augmentation du facteur de rugosité ( $F_R$ ) [7, 8] et en plus diminuer le facteur de surface-sur-volume au cours de la croissance. Par contre, la figure III.8 montre bien qu'il n'y a pas de

croissance latérale significative pendant l'électrodépôt entre 20 et 70 C/cm<sup>2</sup>. Cela est très intéressant pour obtenir des nanofils avec un rapport élevé longueur/diamètre et donc un rapport surface/volume grand. Pour mieux comprendre le mécanisme de croissance des réseaux de nanofils de ZnO par la méthode électrochimique utilisée dans cette étude et pour voir l'évolution des diamètres dans une gamme plus large de densités de charge appliquées, nous avons effectué une série de dépôts entre 2 et 70 C/cm<sup>2</sup> à [ZnCl<sub>2</sub>] fixée à 5x10<sup>-4</sup> M.



**Figure III.9** Images MEB des réseaux de nanofils de ZnO obtenus à différentes densités de charge : (a) 2 C/cm<sup>2</sup>; (b) 6 C/cm<sup>2</sup>; (c) et (d) 10 C/cm<sup>2</sup>; (e) et (f) 20 C/cm<sup>2</sup>; (g) et (h) 70 C/cm<sup>2</sup>.

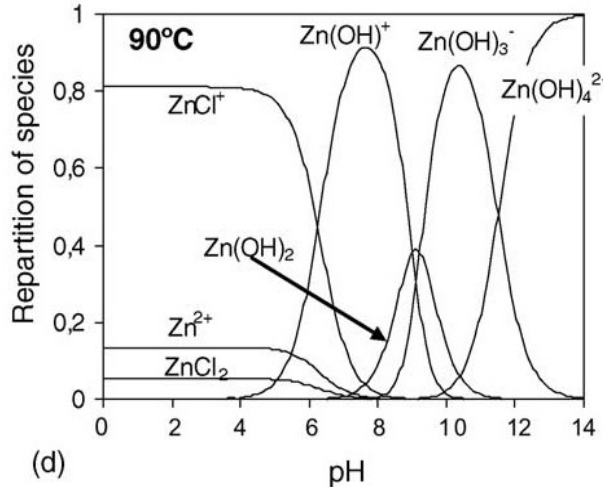
L'évolution de la morphologie du ZnO électrodéposé en fonction de la densité de charge entre 2 et 70 C/cm<sup>2</sup> est présentée à la figure III.9. Des réseaux de nanocristaux pyramidaux (ou nanopyramides) sont obtenus à 2 C/cm<sup>2</sup> (Figure III.9a). A cause de sa faible épaisseur, la rugosité de cette couche ressemble à celle de la couche tampon X (Figure III.1b). D'autre part, des réseaux de nanofils sont obtenus à des densités de charge  $\geq 6$  C/cm<sup>2</sup> (figure III.9b, c, d, e et g), dont le diamètre reste à peu près constant en fonction de temps de dépôt. Une estimation de la densité des réseaux de nanofils, à partir des vues planes prises au MEB, a été réalisée sur ces dépôts (le détail de l'estimation est présenté dans la section §II.5.3). La figure III.10 montre l'évolution de la densité des nanofils en fonction de la densité de charge. Nous remarquons qu'au fur et à mesure que la densité de charge augmente la densité des réseaux de nanofils diminue, ce qui est bien visible sur les vues planes des photos MEB présentées dans la figure III.9. Puisque nous utilisons la même couche tampon pour faire ces dépôts, l'étape de nucléation n'intervient pas dans cette variation. Nous remarquons également d'après les coupes transverses (Figure III.9d, f et g) que les nanofils les plus verticaux sont les plus longs.



**Figure III.10** La densité des nanofils de ZnO en fonction de la densité de charge appliquée.

Même si la structure interne du ZnO favorise la croissance anisotrope selon la direction [0001] [9], la concentration locale des espèces autour des nanofils peut affecter leur croissance. Le groupe de Lincot [10], a étudié thermochimiquement la répartition des espèces provenant de la dissociation de ZnCl<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de [KCl] = 0,1 M. Il a trouvé que les espèces les plus solubles à des températures supérieures à 50 °C sont les cations

$ZnCl^+$ , résultant en une teneur de  $Zn^{2+}$  inférieure à 20 % à 90 °C (Figure III.11). Donc pour un rapport de  $[ZnCl_2]/[O_2] < 1,25$  comme dans le cas de cette étude, la concentration des ions  $Zn^{2+}$  devra toujours être inférieure à celle de  $O_2$ .



**Figure III.11** Distribution des complexes solubles de  $ZnCl_2$  en fonction du pH de la solution à 90 °C.[10]

De plus, comme le coefficient de diffusion des ions  $Zn^{2+}$  [11] dans une solution aqueuse de  $ZnCl_2$  est inférieur à celui de l'oxygène moléculaire [10], ce dernier arrive plus rapidement à la surface de la cathode et se réduit donc en  $OH^-$  (Equations I.7 et I.8). Les ions  $Zn^{2+}$  réagissent avec les ions  $OH^-$  déjà adsorbés à la surface de la cathode pour former  $ZnO$  (Equation I.1). Au cours de la croissance des nanofils de  $ZnO$ , les ions  $Zn^{2+}$  provenant de la solution réagissent sur la surface des nanofils la plus facile d'accès. En regardant par exemple la figure III.9h, nous remarquons que les surfaces les plus accessibles sont les sommets des nanofils les plus éloignés de la cathode donc les nanofils les plus verticaux. Pour cela, les nanofils les plus verticaux sont plus longs que ceux qui sont inclinés car au bout d'un certain moment les nanofils les plus inclinés cessent de croître et les plus longs continuent. Ce qui explique bien la diminution de la densité des réseaux de nanofils avec l'augmentation de la densité de charge (Figure III.10). De plus, puisque les ions  $Zn^{2+}$  réagissent seulement avec les  $OH^-$  adsorbés aux sommets des nanofils, il n'y a pas de variation des diamètres au cours du temps. Aussi le diamètre des nanofils est déterminé dans une étape précédant celle de la croissance. Dans la première étape de croissance et pour des densités de charge inférieures à  $2 C/cm^2$  nous avons obtenu des nanocristaux de formes pyramidales (Figure III.9a). La taille de ces pyramides va certainement dépendre de la concentration de  $Zn^{2+}$  à la surface de l'électrode et donc de la solution. Alors une augmentation de  $[ZnCl_2]$  donne lieu à des

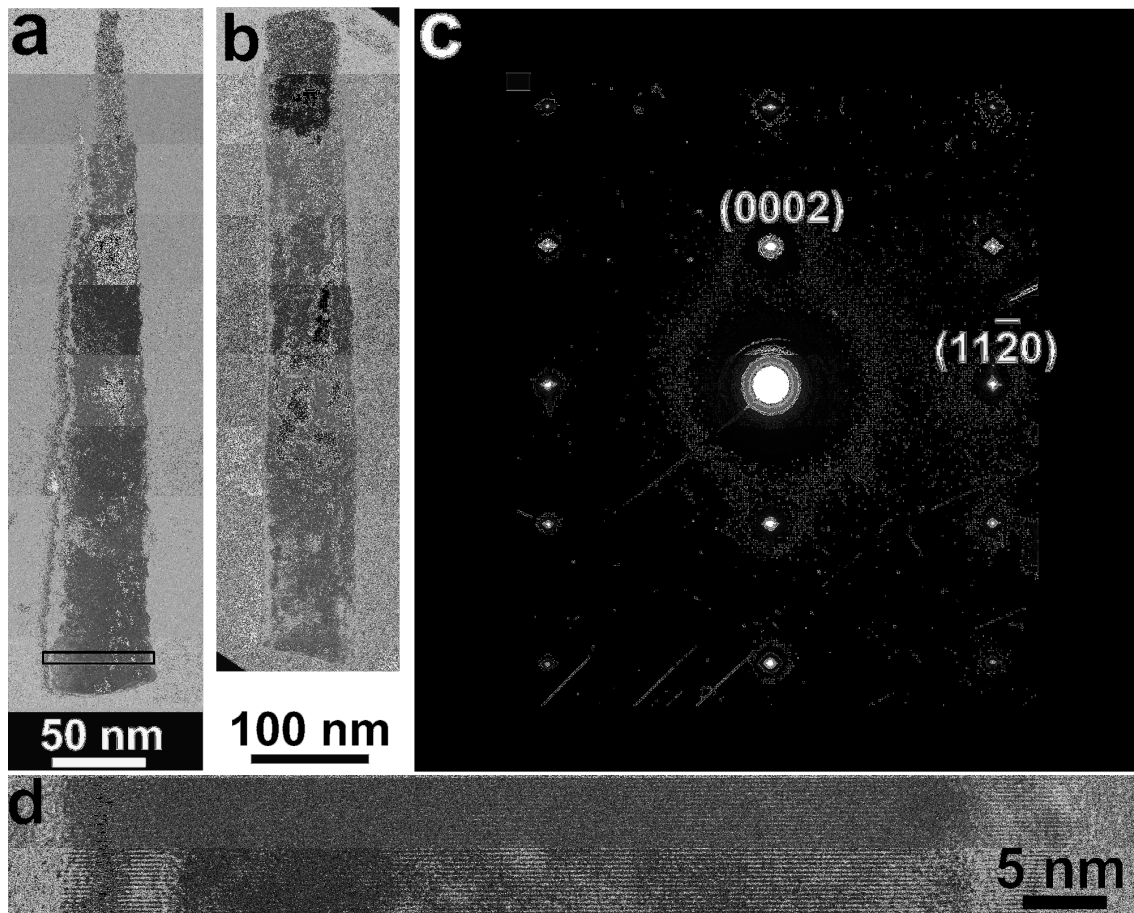


maximale < 10 % pour l'échantillon déposé à  $1 \times 10^{-3}$  M. Cette faible valeur du rendement suggère que le dépôt de ZnO est limité par la faible concentration de  $Zn^{2+}$  sur la surface de la cathode. Nous pouvons déduire que le rapport entre la diffusion de  $Zn^{2+}$  et de  $O_2$  vers la cathode, ainsi que la vitesse de production de  $OH^-$  sont des paramètres très importants qui jouent sur le mécanisme de croissance des nanofils de ZnO.

### ***Propriétés structurales***

La figure III.13 présentent les images MET à champ clair de nanofils détachés des réseaux des échantillons obtenus avec la concentration la plus faible ( $5 \times 10^{-5}$  M) (a) et la plus élevée ( $1 \times 10^{-3}$  M) (b) de  $ZnCl_2$  et à une densité de charge de  $70 \text{ C/cm}^2$ . Les longueurs de ces deux nanofils ne peuvent pas être prises comme des tailles moyennes de tous les nanofils constituant les réseaux à cause de la méthode de préparation des échantillons pour l'analyse MET (il y a de très fortes chances que les nanofils se soient cassés à des endroits différents de la base du nanofil). Par contre, le diamètre correspond à la taille réelle du nanofil car la fracture était perpendiculaire à l'axe longitudinal. Le nanofil de la figure III.13a présente une forme conique, qui est due à la faible  $[ZnCl_2]$  et à la quantité de  $Zn^{2+}$  qui diminue durant l'ECD pour  $70 \text{ C/cm}^2$ . Cette diminution de diamètre n'est pas très visible pour ceux qui sont obtenus à la densité de charge de  $20 \text{ C/cm}^2$  (figure III.7a). Pour éviter l'appauvrissement en  $[Zn^{2+}]$ , nous pouvons utiliser un volume de solution plus grand contenant donc plus de  $Zn^{2+}$  ou injecter du  $ZnCl_2$  au cours de l'ECD pour garder la concentration de  $Zn^{2+}$  constante. En revanche, la morphologie conique des nanofils permet d'obtenir des nanoaiguilles (nanoneedles) qui sont très intéressantes pour l'émission de champ [12, 13]. Nous remarquons que le diamètre du nanofil de la figure III.13b, qui est déposé à une concentration 20 fois plus élevée ( $1 \times 10^{-3}$  M) que  $5 \times 10^{-5}$  M, est à peu près constant tout au long de l'axe longitudinal.



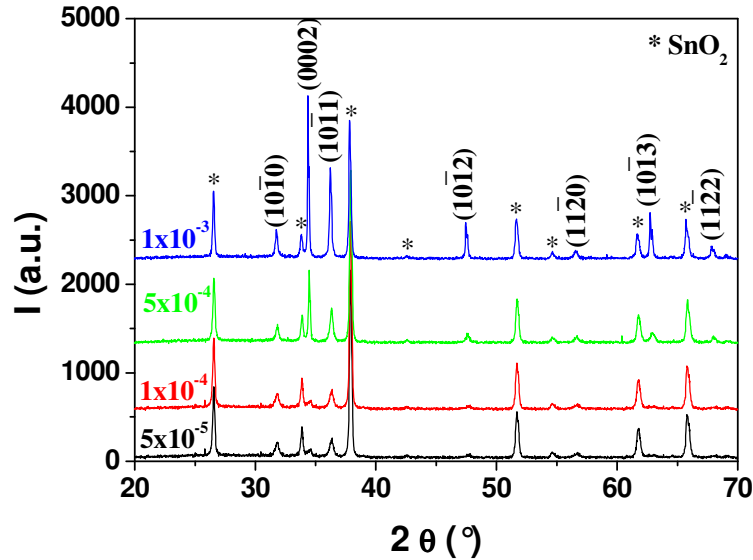


**Figure III.13** Images MET à champ clair des nanofils de ZnO monocristallins obtenus à partir de la série à  $70 \text{ C/cm}^2$  : (a)  $[\text{ZnCl}_2] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ; (b)  $[\text{ZnCl}_2] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$  ; (c) Cliché de diffraction du nanofil monocristallin de (b) ; (d) Image MET à haute résolution de la région marquée par un rectangle à la base du nanofil dans (a).

Le cliché de diffraction des électrons obtenu quand le faisceau est focalisé sur le nanofil de la figure III.13b est présenté à la figure III.13c. L'observation est faite dans l'axe de zone  $[12\bar{3}0]$ . Le cliché de diffraction montre que le nanofil a une structure hexagonale wurtzite, sa croissance se fait suivant l'axe  $[0001]$  et il est monocristallin. La figure III.13d présente l'image à haute résolution du MET (HRTEM) de la région marquée par un rectangle à la base du nanofil de la figure III.11a et qui montre que ce nanofil est aussi monocristallin.

La figure III.14 représente les diffractogrammes de rayons X des réseaux de nanofils, de la figure III.5, déposés à différentes  $[\text{ZnCl}_2]$  avec une densité de charge de  $20 \text{ C/cm}^2$ . Les pics de diffraction marqués par des étoiles correspondent à la phase tétragonale de  $\text{SnO}_2$  (TCO). Les autres pics correspondent à la structure Wurtzite de ZnO. Aucune phase additionnelle n'est détectée dans tous les échantillons de ZnO, ce qui prouve que la variation de  $[\text{ZnCl}_2]$ , dans la gamme étudiée ici, est une voie efficace pour jouer sur les dimensions des

nanofils sans produire de composés indésirables. D'autre part les intensités des pics de ZnO augmentent quand  $[ZnCl_2]$  augmente, cela est due à l'augmentation de la quantité de matière déposée.



**Figure III.14** : Spectres de diffraction des rayons X des réseaux de nanofils de ZnO déposés à une densité de charge de  $20 \text{ C/cm}^2$  à différentes concentrations de  $ZnCl_2$ . Les indices des pics correspondent à la phase Wurtzite de ZnO. Les étoiles indiquent les pics de phase  $SnO_2$  tétragonale.

Les orientations cristallographiques ont été étudiées quantitativement au moyen de l'analyse de texture de Harris [2]. Les  $C_i$  des six plans  $(10\bar{1}0)$ ,  $(0002)$ ,  $(10\bar{1}1)$ ,  $(10\bar{1}2)$ ,  $(11\bar{2}0)$  et  $(10\bar{1}3)$  ont été pris en considération pour cette analyse. Les plans  $(11\bar{2}2)$  et  $(20\bar{2}1)$  sont exclus à cause de leurs faibles intensités de pics. Les  $C_i$  et les  $\sigma$  des différents échantillons sont indiqués dans le tableau III.2.

**Tableau III.2**  $C_i$  et  $\sigma$  des réseaux de nanofils déposés à différentes  $[ZnCl_2]$

$[ZnCl_2]$ (M)	$C_{(10\bar{1}0)}$	$C_{(0002)}$	$C_{(10\bar{1}1)}$	$C_{(10\bar{1}2)}$	$C_{(11\bar{2}0)}$	$C_{(10\bar{1}3)}$	$\sigma$
$5 \times 10^{-5}$	1,22	1,02	0,85	1,16	1,02	0,90	0,14
$1 \times 10^{-4}$	0,90	1,48	0,88	1,32	0,62	0,88	0,27
$5 \times 10^{-4}$	0,62	2,82	0,62	0,91	0,54	0,76	0,75
$1 \times 10^{-3}$	0,42	2,70	0,67	1,24	0,26	1,22	0,78

Les  $\sigma$  les plus élevés correspondent aux échantillons déposés à des concentrations de  $5 \times 10^{-4}$  et  $1 \times 10^{-3}$  M (Figure III.5c et d, respectivement) qui sont constitués par les réseaux de nanofils les plus verticaux. Comme le cliché de diffraction des électrons de la Figure III.10c indique que les nanofils de ZnO sont orientés selon l'axe  $c$ , donc  $C_{(0002)}$  donne des informations sur la

verticalité des nanofils. Ainsi, les diffractogrammes peuvent être utilisés pour la détermination de la verticalité des réseaux.

Les conditions d'ECD utilisées dans cette étude favorisent la croissance des nanofils les plus verticaux par rapport à ceux qui sont inclinés conduisant à une croissance sélective des nanofils. Donc la verticalité des nanofils peut être déduite par la longueur de ces derniers (Figure III.7). Ainsi, comme c'est indiqué dans la figure III.8 la longueur des nanofils la plus élevée correspond à la solution de  $\text{ZnCl}_2$  la plus concentrée. Donc le dépôt obtenu à cette concentration correspond aux réseaux de nanofils les plus verticaux.

### ***Conclusion***

Des nanofils de diamètre compris entre 25 et 80 nm ont été obtenus en modifiant seulement la concentration de  $\text{ZnCl}_2$ . Pour  $q > 2 \text{ C/cm}^2$  aucune croissance latérale des nanofils en fonction de la densité de charge n'a été observée, impliquant que cette croissance a lieu seulement à la première étape de croissance. Cette méthode permet donc d'augmenter le facteur de rugosité ( $F_R$ ) sans être limité par la densité de charge appliquée, car même en utilisant un temps relativement long ( $> 70 \text{ C/cm}^2$ ) nous n'arriverons pas à une coalescence des nanofils. Non seulement  $F_R$  peut être augmenté mais aussi le rapport surface-sur-volume qui pourra être modifié d'une façon contrôlée en variant le diamètre des nanofils, d'où le grand intérêt de cette méthode.

Puisque la structure interne des nanofils favorise la croissance anisotropique selon la direction [0001], la formation des cristaux pyramidaux est une étape intermédiaire entre la nucléation et la croissance des nanofils (ou la première étape de croissance). Les conditions électrochimiques de dépôt utilisées dans cette étude favorisent une vitesse de réduction plus rapide de  $\text{O}_2$  que celle de la diffusion de  $\text{Zn}^{2+}$  à la cathode. Ceci qui conduit au dépôt de  $\text{ZnO}$  seulement au sommet des nanofils et limite la croissance latérale. Finalement, des nanoaiguilles sont obtenues à des faibles concentrations de  $\text{ZnCl}_2$  ( $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) quand la quantité de  $\text{Zn}^{2+}$  dans la solution diminue ( $70 \text{ C/cm}^2$ ).

### **III.2.3 Effet de la concentration de l'électrolyte support ([KCl])**

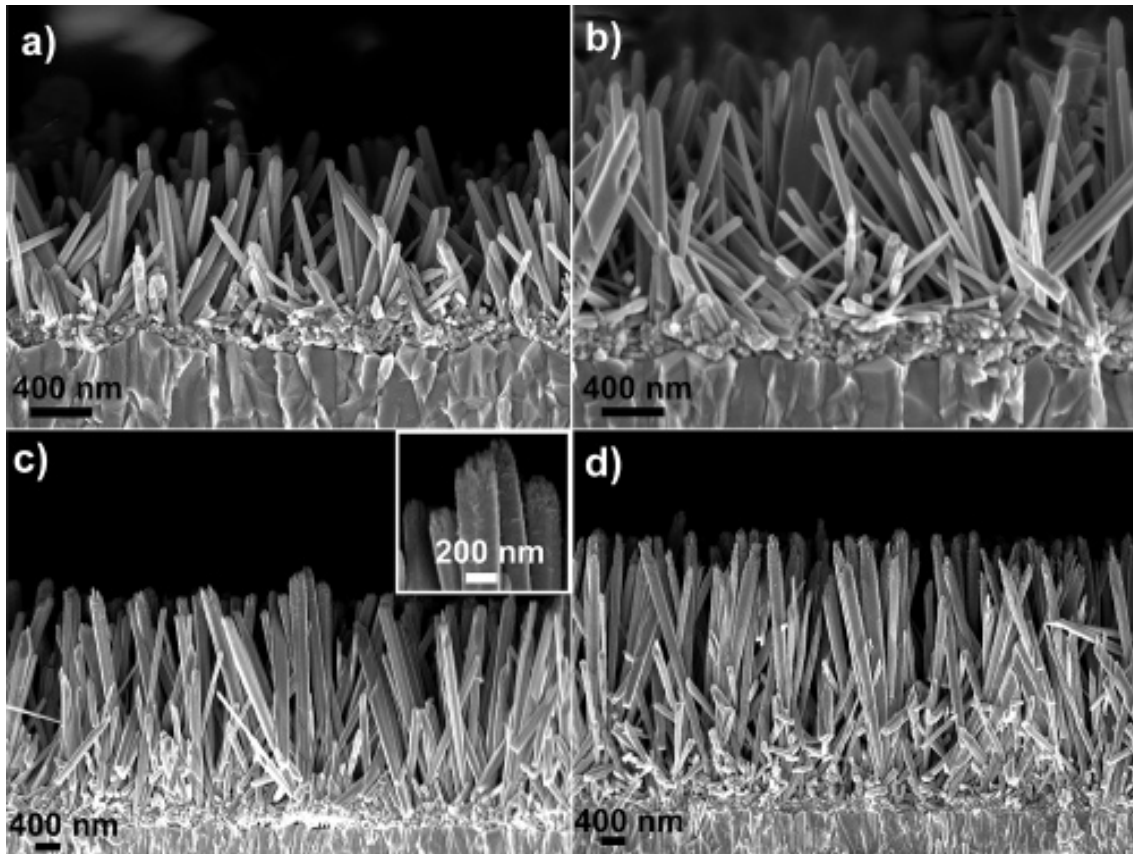
En général, KCl est utilisé en excès par rapport au précurseur de zinc dans la solution d'électrolyse ; son rôle est de maintenir la force ionique constante dans la solution. Outre ce rôle, la concentration de KCl pourra avoir d'autres effets sur la croissance des nanofils de ZnO. Dans l'étude présentée à la section III.2.2 nous avons montré que la vitesse de réduction de O<sub>2</sub> était très importante par rapport à la diffusion des ions Zn<sup>2+</sup> pour [KCl] = 0,1 M. Des études concernant la réduction de l'oxygène sur des surfaces métalliques comme par exemple l'argent [14] et le nickel [15] montrent que la variation de la concentration des ions chlorures dans la solution peut affecter le mécanisme de réduction de O<sub>2</sub> (échange de 2 ou 4 e<sup>-</sup>). De plus, Xu et al. [16] lors de l'étude du rôle des ions Cl<sup>-</sup> dans le dépôt de ZnO par la réduction électrochimique des nitrates ont obtenu différentes morphologies de ZnO, en jouant sur l'adsorption de Cl<sup>-</sup> sur les surfaces (0001) du cristal.

Pour étudier l'effet de la concentration de KCl sur la croissance des nanofils déposés par la réduction cathodique de O<sub>2</sub>, nous avons effectué l'ECD des réseaux de nanofils à différentes [KCl] dans une gamme comprise entre 5x10<sup>-2</sup> M et 3,4 M (concentration légèrement inférieure à la saturation de KCl). Nous avons gardé tous les autres paramètres de dépôt constants ([ZnCl<sub>2</sub>] = 5x10<sup>-4</sup> M, O<sub>2</sub> saturé, T = 80 °C, V = -1 V vs ECS, q = 20 C/cm<sup>2</sup>). Cette série d'échantillon a été effectuée plusieurs fois pour confirmer la reproductibilité.

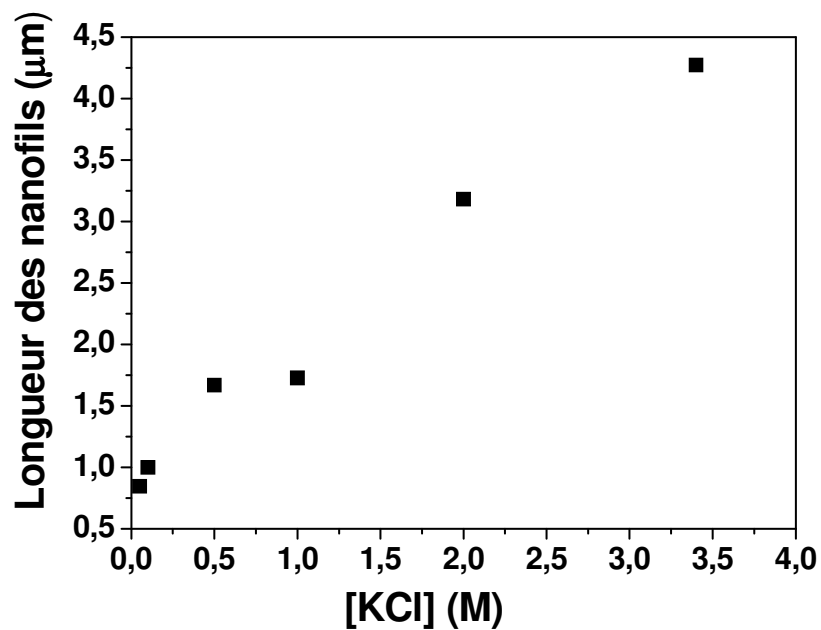
#### ***Morphologie***

La figure III.15 présente les images MEB des coupes transverses de nanofils déposés à différentes [KCl]. Une augmentation importante de 0,6 à 4,4 µm de la longueur des nanofils est observée quand [KCl] augmente de 5x10<sup>-2</sup> M à 3,4 M. Il faut noter que les échelles des images MEB de la figure III.15 sont différentes afin de comparer plus facilement les dimensions.

Comme nous l'avons démontré dans la section III.2.2 (Figure III.9), les nanofils les plus inclinés sont les plus courts tandis ce que les plus verticaux sont les plus longs. Cette observation est confirmée dans les dépôts de la figure III.15. La longueur des nanofils est estimée à partir de ces images MEB et reportée dans le graphe de la figure III.16.

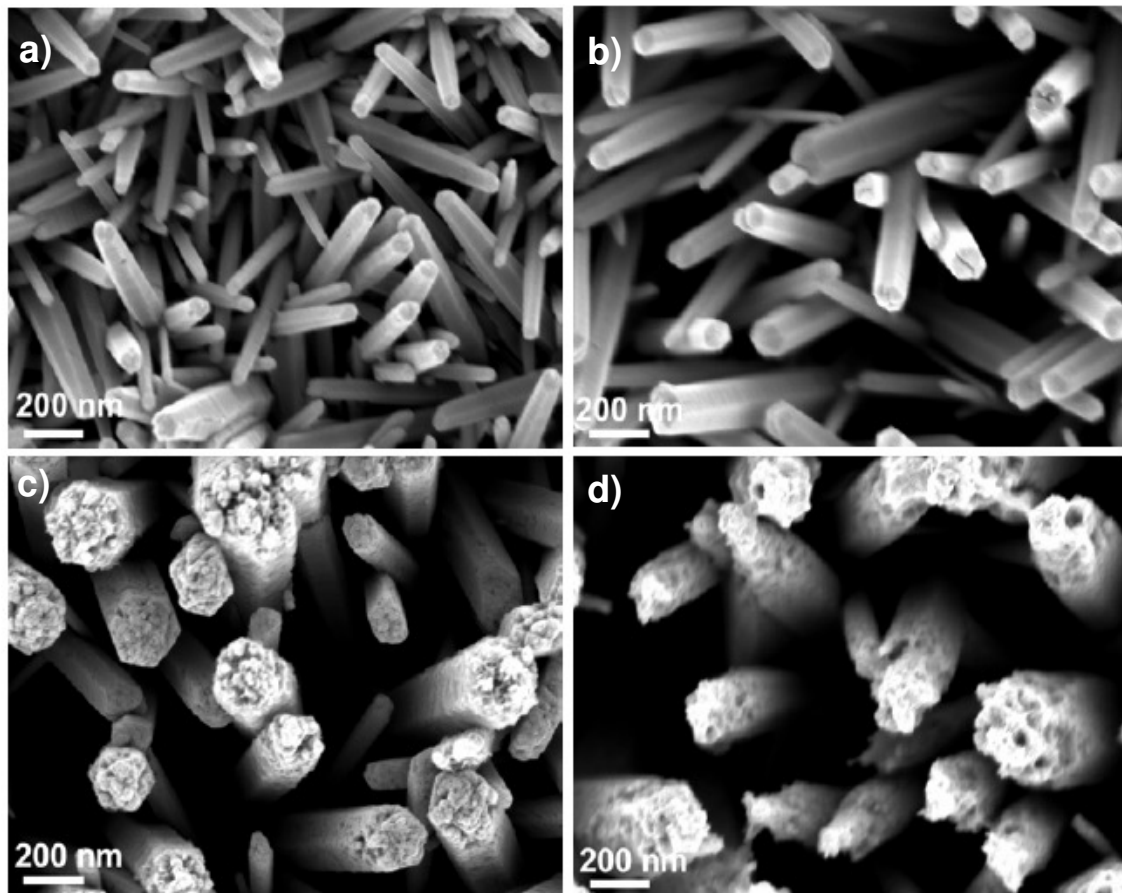


**Figure III.15** Images MEB des coupes transverses des réseaux de nanofils de ZnO déposés sur la couche tampon X (surface de  $2 \text{ cm}^2$ ). Les réseaux de nanofils de ZnO ont été obtenus à partir de différentes  $[\text{KCl}]$  : (a)  $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ , (b)  $1 \text{ M}$ , (c)  $2 \text{ M}$  et (d)  $3,4 \text{ M}$ . Le volume de la solution est de  $100 \text{ ml}$ . La densité de charge utilisée est de  $20 \text{ C/cm}^2$ . L'insert de (c) montre les sommets de nanofils à fort grossissement. Il faut noter que les échelles des figures (a) et (b) sont différentes de celles de (c) et (d).



**Figure III.16** Longueurs estimées des nanofils de ZnO en fonction de  $[\text{KCl}]$ .

Les images MEB (Figure III.15) suggèrent que la quantité de matière de ZnO déposée augmente avec [KCl]. Cela est peut être dû au changement du mécanisme de croissance, différent de celui rencontré à [KCl] = 0,1 M et exposé précédemment (section III.2). Les valeurs du rendement de dépôt défini dans la section III.2.2 sont reportées dans le tableau III.3. Des rendements de 3 et 18 % ont été obtenus pour les échantillons déposés respectivement à la plus faible ( $5 \times 10^{-2}$  M) et la plus forte concentration (3,4 M) de KCl. Les valeurs obtenues du rendement sont considérées comme des valeurs approximatives dues à l'inexactitude de la pesée. De plus nous avons remarqué qu'il y a des inhomogénéités de croissance aux sommets des nanofils obtenus pour [KCl]  $\geq$  2M (insert de la figure III.15c et les figures III.17c et d).



**Figure III.17** Images MEB des vues planes des réseaux de nanofils de ZnO déposés sur la couche tampon X (surface de 2 cm<sup>2</sup>). Les réseaux de nanofils de ZnO ont été obtenus à partir de différentes [KCl] : (a)  $5 \times 10^{-2}$  M, (b) 1 M, (c) 2 M et (d) 3,4 M. Le volume de la solution est de 100 ml. La densité de charge utilisée est de 20 C/cm<sup>2</sup>.

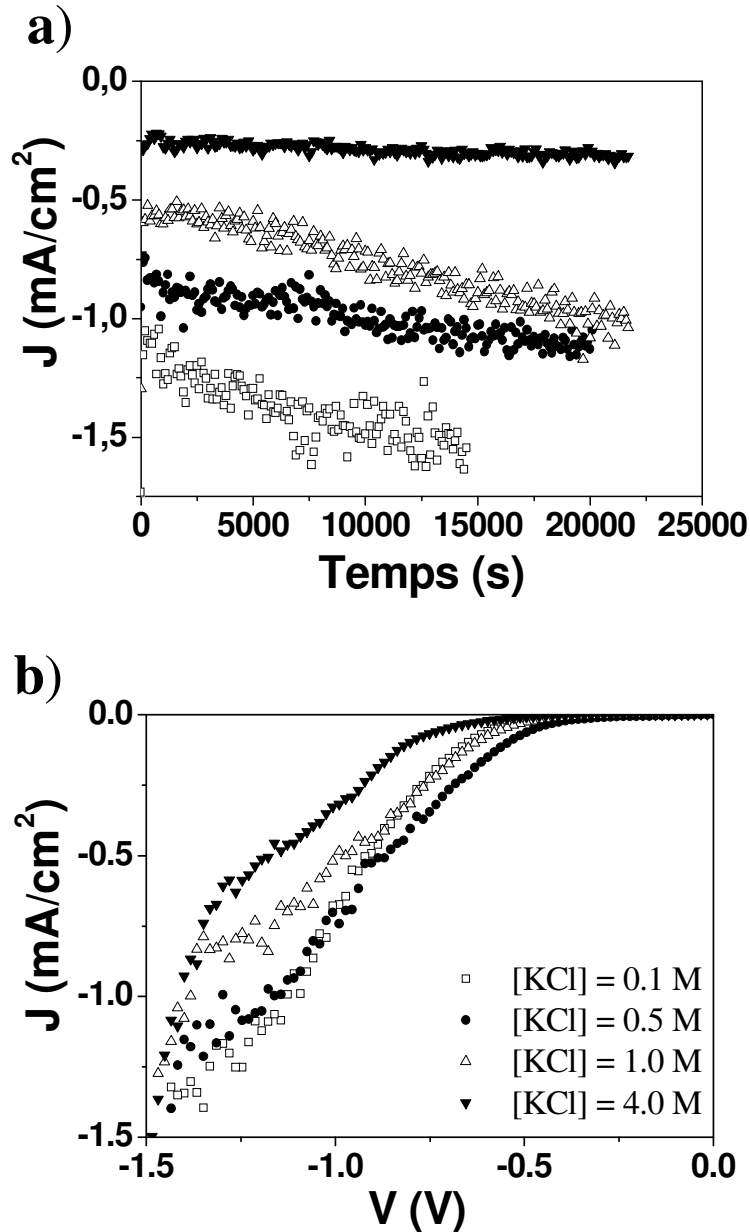
Ces morphologies mal définies aux sommets des nanofils ont aussi été observées dans les réseaux déposés aux conditions de la figure III.13a (70 C/cm<sup>2</sup> et [ZnCl<sub>2</sub>] =  $5 \times 10^{-5}$  M) pour lesquelles nous avons supposé qu'il y a un appauvrissement des espèces Zn<sup>2+</sup>. Pour vérifier si

c'est la même raison ici, nous avons effectué un dépôt de nanofils, en utilisant les conditions utilisées pour la série ci-dessus (Figure III.17) mais en utilisant un volume de solution de 200 ml au lieu de 100 ml pour augmenter la quantité de  $Zn^{2+}$ . Cette solution a donné naissance à des nanofils avec des terminaisons mieux cristallisées et un rendement de dépôt  $\geq 40\%$  en utilisant une densité de charge de  $10\text{ C/cm}^2$ . Ce rendement est plus significatif que celui obtenu dans 100 ml de solution. Ainsi, en faisant varier  $[KCl]$ , le rendement de dépôt varie entre  $\sim 3$  et  $42\%$ , ce qui montre l'intérêt de cette stratégie pour déposer des nanofils de ZnO à un rendement de dépôt relativement élevé. Les vues planes de la figure III.17 montrent également la diminution de la densité des réseaux en fonction de la longueur des nanofils, ce qui confirme l'hypothèse faite sur la verticalité des nanofils (Figure III.15). En parallèle à la variation de la densité des réseaux et des longueurs de nanofils, un calcul statistique des diamètres montre que pour les échantillons déposés à  $[KCl] < 1\text{ M}$  le diamètre obtenu est compris entre 70 et 80 nm, tandis que pour  $[KCl] > 1\text{ M}$  le diamètre est supérieur à 300 nm.

**Tableau III.3** Les conditions expérimentales et les valeurs estimées de masses et de rendements des dépôts pour les réseaux de nanofils de ZnO obtenus à différentes  $[KCl]$ .

$[KCl]$ (M)	Surface de la cathode ( $\text{cm}^2$ )	Volume de la solution (ml)	Densité de charge ( $\text{C/cm}^2$ )	Masse (mg)	Rendement de dépôt (%)
0,05	2	100	20	0,5	3
0,1	2	100	20	0,9	5
1	2	100	20	1,6	9
3,4	2	100	20	3,0	18
3,4	1	200	10	1,8	42
3,4	1	200	20	3,3	39

La variation des dimensions des nanofils avec la variation de  $[KCl]$  peut être due à la modification de la répartition des espèces autour des nanofils durant le dépôt. Nous avons démontré dans la section III.2.2 qu'à  $[KCl] = 0,1\text{ M}$  les ions  $Zn^{2+}$  réagissent préférentiellement au sommet des nanofils à cause de la vitesse de réduction de  $O_2$  relativement rapide par rapport à la diffusion des ions  $Zn^{2+}$ . Durant le dépôt de ZnO, l'étude de la densité du courant de réduction de  $O_2$  peut permettre d'évaluer le changement de la vitesse de production des ions  $OH^-$ . Les courbes chrono-ampérométriques ont donc été systématiquement mesurées durant l'ECD de ZnO. La figure III.18a montre la variation des densités de courant mesurées pour les dépôts de la figure III.15 en fonction du temps à différentes concentrations de KCl.



**Figure III.18** (a) Courbes chronoampérométriques obtenues durant l'électrodépôt des réseaux de nanofils de ZnO en utilisant différentes [KCl] (b) Courbes de voltammétrie cyclique obtenues sur le TCO à différentes [KCl] en balayage cathodique. La légende est la même pour les deux figures.

Une diminution importante de la densité de courant est observée lorsque [KCl] augmente. Puisque la densité de charge utilisée est la même pour ces quatre dépôts, lorsque [KCl] augmente la densité de courant diminue, donc le temps pour le dépôt de ZnO augmente (Figure III.18a). Cet effet est peut être dû aux différents mécanismes qui peuvent avoir lieu pendant la production des ions OH<sup>-</sup> (Equations I.7 et 8) ou à la modification de la surface de ZnO durant la croissance. Pour vérifier cette dernière hypothèse, nous avons effectué des voltammétries cycliques dans des solutions identiques à celles utilisées pour les dépôts des nanofils de ZnO de la figure III.17. Les courbes de voltammétrie cyclique sont effectuées sur

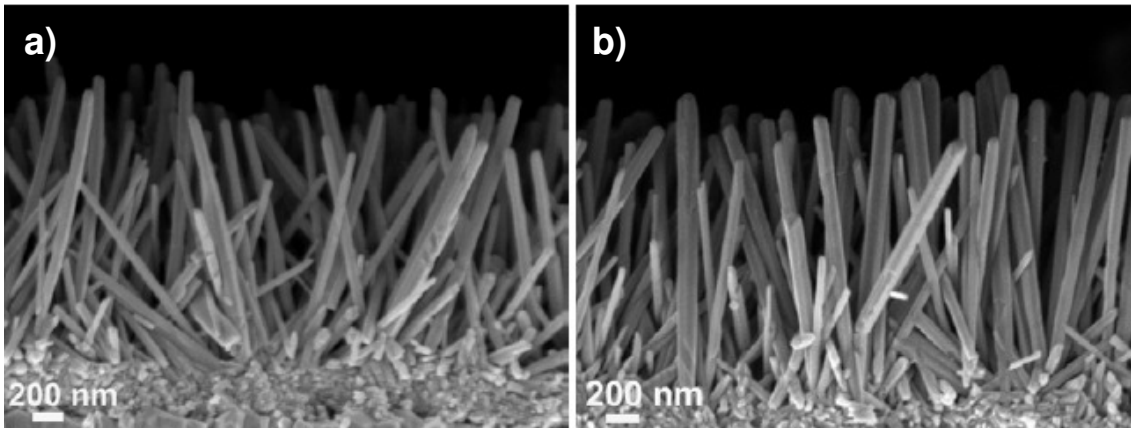


le substrat et deux balayages sont effectués. Durant le premier balayage et après la réduction de l' $O_2$  en  $OH^-$  (Equations I.7 et/ou I.8), ces derniers réagissent avec les ions  $Zn^{2+}$  pour produire ZnO (Equation 1) qui se dépose à la surface de la cathode. Aussi, nous avons présenté le deuxième scan dans la figure III.18b, car ce dernier donne des informations sur la réduction de  $O_2$  à la surface de ZnO (et pas sur celle de substrat). Comme dans le cas des courbes chrono-ampérométrique résultantes des dépôts de nanofils (Figure III.18a), la densité de courant de réduction de  $O_2$  diminue en fonction de  $[KCl]$  sur une couche plane de ZnO (Figure III.18b). Donc la diminution de la densité de courant avec l'augmentation de  $[KCl]$  est probablement due au changement de mécanisme de réduction de  $O_2$ . Une compétition entre les  $OH^-$  (provenant de la réduction de  $O_2$ ) et les  $Cl^-$  (provenant de la dissociation de KCl dans l'eau) à la surface de ZnO pourrait être à l'origine de ce changement.

Des études sur la réduction électrochimique de  $O_2$  [17] montrent que le mécanisme par échange de deux électrons (Equation I.7) est cinétiquement plus lent que celui à quatre électrons. D'autres études faites sur la réduction de l'oxygène moléculaire sur des surfaces métalliques comme l'argent [14] et le nickel [15], montrent que la présence de  $Cl^-$  dans la solution peut favoriser le procédé de réduction à deux électrons (Equation I.7) par rapport à celui à quatre électrons (Equation I.8). Un phénomène similaire peut avoir lieu dans notre cas lors de la variation de  $[Cl^-]$  dans la solution. Goux et al [18], ont étudié la réduction d' $O_2$  sur une surface de ZnO et ils ont trouvé que le nombre effectif d'électrons échangés durant la réduction est  $\sim 3,2$  pour  $[KCl] = 0,1$  M. Toutes ces constatations sont importantes et montrent le rôle que peuvent jouer les ions chlorures sur le mécanisme de réduction de  $O_2$ .

Dans le mécanisme de réduction de  $O_2$  en ions  $OH^-$  avec l'échange de deux électrons (Equation I.7) nous pouvons avoir une formation de  $H_2O_2$  comme produit secondaire. Ce dernier pourra à son tour se réduire à des potentiels proches de celui de  $O_2$  et former des ions  $OH^-$  (Equation 5) et ensuite précipiter avec les ions de zinc et former le ZnO (Equation 1). Mais  $H_2O_2$  possède des activités électrocatalytiques plus faibles que ceux de  $O_2$  [19]. Ces considérations diminuent la probabilité de disposer de cette contribution dans notre cas.

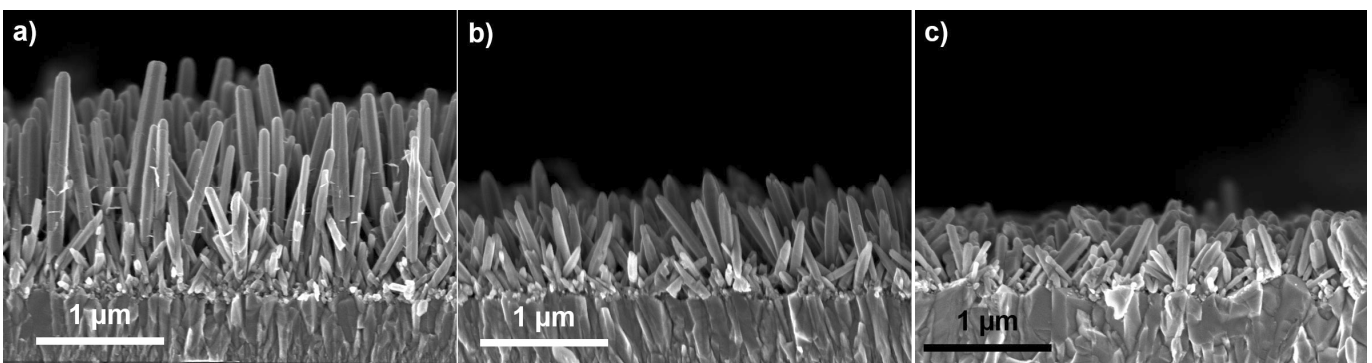
Il est important de vérifier si les ions  $K^+$  provenant de la dissociation de KCl dans l'eau peuvent influencer sur le dépôt des nanofils. Pour cela, nous avons effectué plusieurs dépôts (pour voir la reproductibilité) avec  $[KCl] = 0,1$  M et avec  $[NaCl] = 0,1$  M en gardant tous les autres paramètres constants ( $[ZnCl_2] = 5 \times 10^{-4}$  M,  $O_2$  saturé,  $T = 80$  °C,  $V = -1$  V vs ECS,  $q = 20$  C/cm<sup>2</sup>). Les coupes transverses de ces dépôts sont présentées dans les photos MEB de la Figure III.19.



**Figure III.19** Images MEB des coupes transverses des réseaux de nanofils de ZnO déposés à avec : (a) 0,1 M de KCl et b) 0,1 M de NaCl.

Nous n'avons pas observé de différences significatives dans les dimensions des nanofils réalisés avec ces deux cations (Figure III.19) ce qui renforce notre discussion sur le rôle essentiel que joue seulement l'anion  $\text{Cl}^-$  sur le dépôt des nanofils.

L'augmentation de  $[\text{Cl}^-]$  diminue la vitesse de production d' $\text{OH}^-$  car la densité de courant de réduction d' $\text{O}_2$  diminue, ce qui peut faciliter la diffusion des ions  $\text{Zn}^{2+}$  vers la cathode et donc augmenter le rendement de dépôt de ZnO. Pour évaluer l'influence de la vitesse de production de  $\text{OH}^-$  sur le rendement de dépôt, nous avons effectué des dépôts à différentes densités de courant ( $-0,8$  et  $-1,2 \text{ mA/cm}^2$ ) en gardant la concentration de KCl constante (0,1 M).

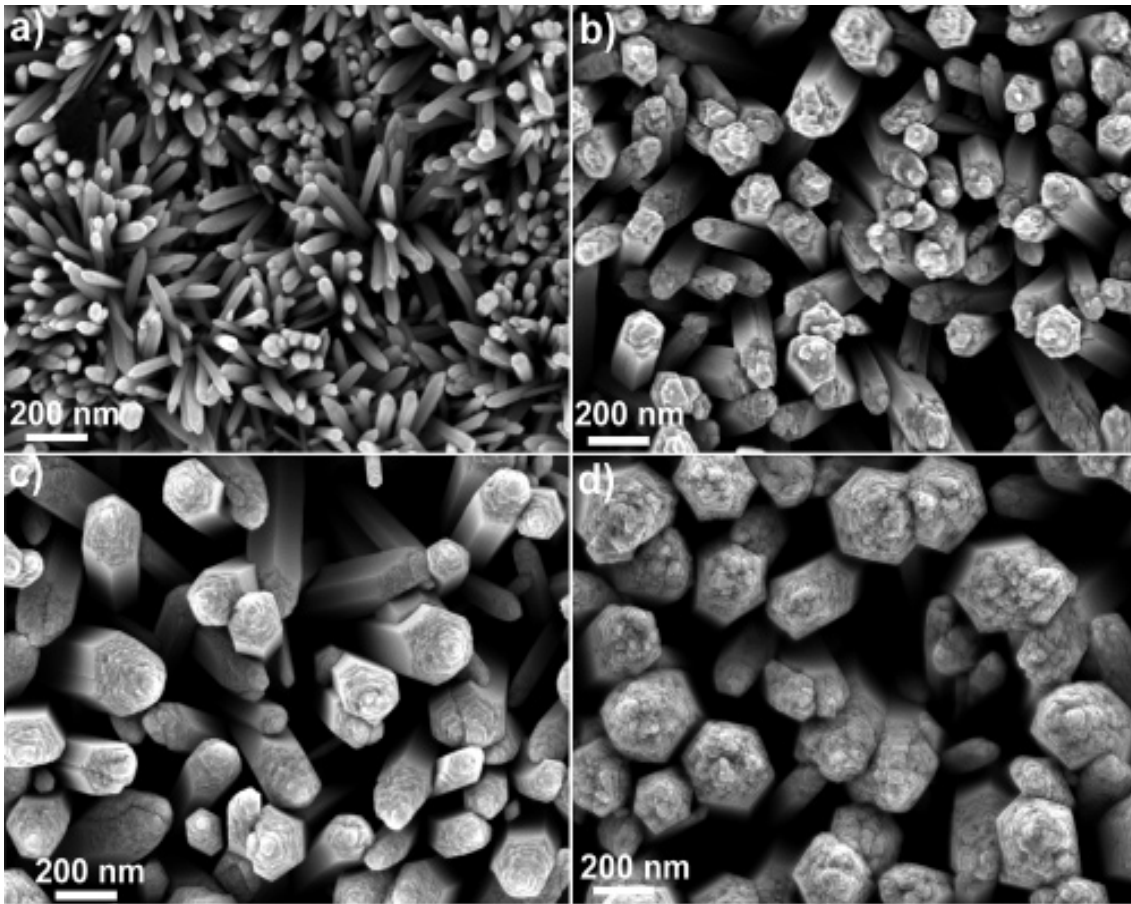


**Figure III.20** Images MEB des coupes transverses des réseaux de nanofils de ZnO déposés à différentes densités de courant imposées : (a)  $-0,32 \text{ mA/cm}^2$ , (b)  $-0,8$  et (c)  $-1,2 \text{ mA/cm}^2$  ( $[\text{ZnCl}_2] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{KCl}] = 0,1 \text{ M}$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$  et  $q = 10 \text{ C/cm}^2$ ).

La figure III.20 montre que la longueur des nanofils diminue lorsque la densité de courant augmente donc quand la vitesse de production d' $\text{OH}^-$  augmente. Cela explique le lien entre les résultats des figures III.17 et 18 qui indiquent que pour des faibles densités de courant le rendement de dépôt augmente. Aussi faire varier  $[\text{KCl}]$  est une méthode efficace pour jouer sur la vitesse de réduction d' $\text{O}_2$ . Une production lente d'ions  $\text{OH}^-$  résulte d'un

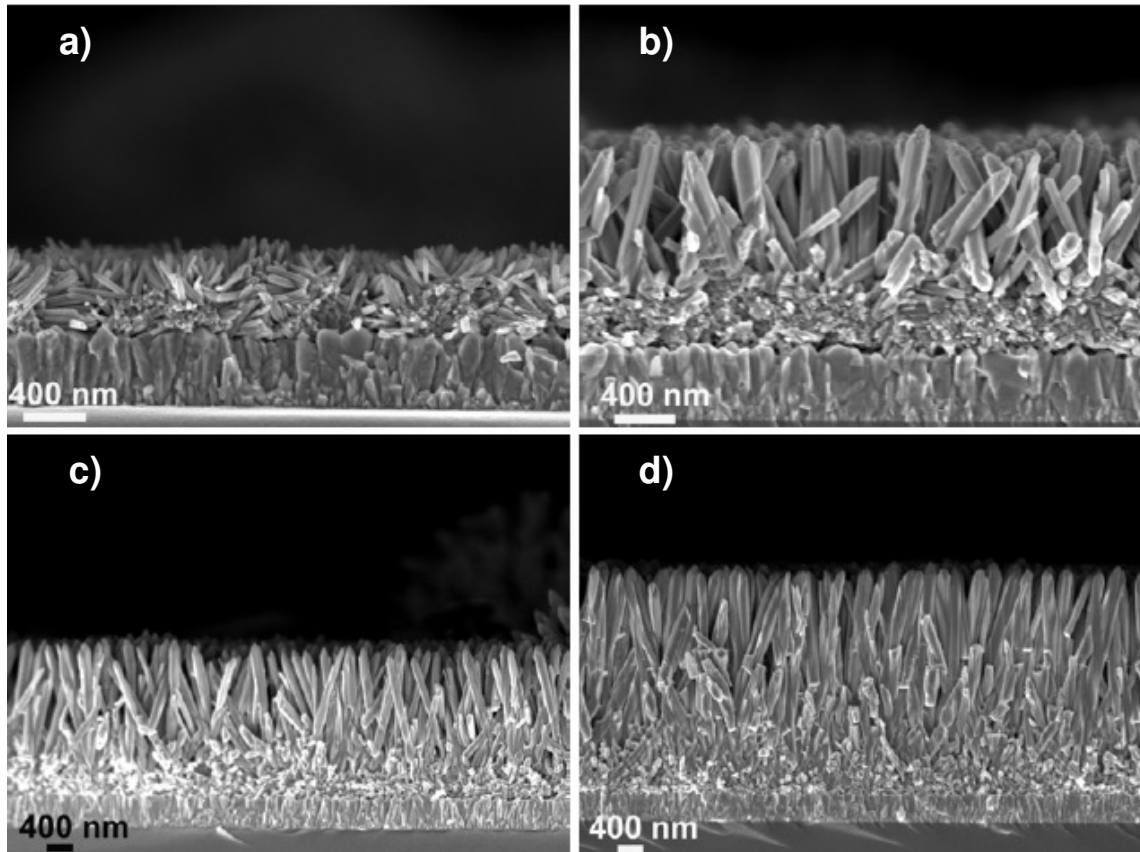
rendement de dépôt plus élevé et des nanofils plus longs même si la quantité de  $\text{OH}^-$  totale produite reste constante.

Les résultats de la figure III.17 ont montré qu'il y a une augmentation assez remarquable du diamètre pour  $[\text{KCl}] > 1 \text{ M}$ . Cette évolution est en accord avec la suggestion proposée par Xu et al [16] à propos du rôle de  $\text{Cl}^-$  comme stabilisant des faces (0001) qui contiennent les terminaisons zinc de ZnO. De plus, Dulub et al [20] ont montré que l'adsorption des charges négatives sur les faces (0001) de ZnO peut réduire la densité de charge de ces surfaces. Etant donné que les nanofils de ZnO croissent préférentiellement selon la direction [0001] (voir les propriétés structurales de la section III.2.2), on s'attend à ce que l'adsorption des  $\text{Cl}^-$  sur les faces (0001) ralentisse la croissance selon la direction perpendiculaire à cette face. Mais, il faut considérer que l'augmentation de  $[\text{KCl}]$  peut aussi modifier la concentration locale des ions  $\text{Zn}^{2+}$  autour des nanofils à cause de la diminution de la vitesse de production de  $\text{OH}^-$ . Pour analyser tout cela en détail, nous allons étudier la croissance des nanofils en fonction de la densité de charge appliquée à une concentration de KCl élevée (3,4 M). Quatre dépôts de nanofils de ZnO ont été réalisés dans les mêmes conditions de dépôt ( $[\text{ZnCl}_2] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{KCl}] = 3,4 \text{ M}$ ,  $\text{O}_2$  saturé,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V = -1 \text{ V vs ECS}$ ,  $V_{\text{Solution}} = 200 \text{ ml}$ ) mais en variant la densité de charge entre 1 et  $10 \text{ C/cm}^2$ . Les micrographies de ces dépôts sont présentées à la figure III.21.



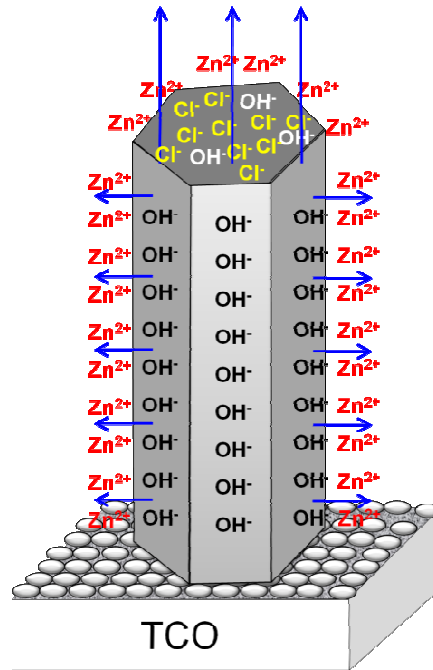
**Figure III.21** Images MEB des vues planes des réseaux de nanofils de ZnO déposés sur une surface de  $1 \text{ cm}^2$  de la couche tampon X. Les réseaux de nanofils de ZnO sont obtenus à partir de  $[\text{KCl}] = 3,4 \text{ M}$  et à différentes densités de charge appliquées : (a) :  $1 \text{ C/cm}^2$  ;  $2,5 \text{ C/cm}^2$  ;  $5 \text{ C/cm}^2$  et  $10 \text{ C/cm}^2$ . Le volume de la solution est de  $100 \text{ ml}$ .

Des réseaux de nanofils possédant des diamètres compris entre  $30$  et  $300 \text{ nm}$  sont obtenus en variant la densité de charge de  $1$  à  $10 \text{ C/cm}^2$ . Rappelons qu'à des densités de charge  $\geq 20 \text{ C/cm}^2$  nous commençons à avoir une coalescence des nanofils voire des couches compactes parce que le diamètre augmente. Cela implique qu'en utilisant des  $[\text{KCl}]$  élevées nous pouvons en même temps augmenter le diamètre et la longueur des nanofils. L'évolution de ces derniers est représentée dans les coupes transverses des images MEB de la figure III.22.



**Figure III.22** Images MEB des coupes transverses des réseaux de nanofils de ZnO déposés sur une surface de  $1 \text{ cm}^2$  de la couche tampon X. Les réseaux de nanofils de ZnO sont obtenus à partir de  $[\text{KCl}] = 3,4 \text{ M}$  et à différentes densités de charge appliquées : (a) :  $1 \text{ C/cm}^2$  ;  $2,5 \text{ C/cm}^2$  ;  $5 \text{ C/cm}^2$  et  $10 \text{ C/cm}^2$ . Le volume de la solution est de  $100 \text{ ml}$ .

Cette augmentation des dimensions pourrait être due à l'adsorption des ions  $\text{Cl}^-$  sur les plans (0001), ce qui peut entraîner un ralentissement de la croissance suivant la direction [0001] et aussi à la diminution de la vitesse de production des ions  $\text{OH}^-$ . Donc, au lieu de réagir directement aux sommets des nanofils, les ions  $\text{Zn}^{2+}$  peuvent diffuser entre les nanofils et réagir avec les ions  $\text{OH}^-$  adsorbés sur les faces latérales conduisant à une croissance latérale remarquable. Mais dans tous les cas, la vitesse de croissance des nanofils est plus grande suivant l'axe  $c$  à cause de la structure interne de ZnO. La figure III.23 montre le schéma proposé expliquant le mécanisme de croissance. La taille des flèches est proportionnelle à la vitesse de croissance selon le sens, ce qui montre que la croissance longitudinale est plus rapide que la croissance latérale.



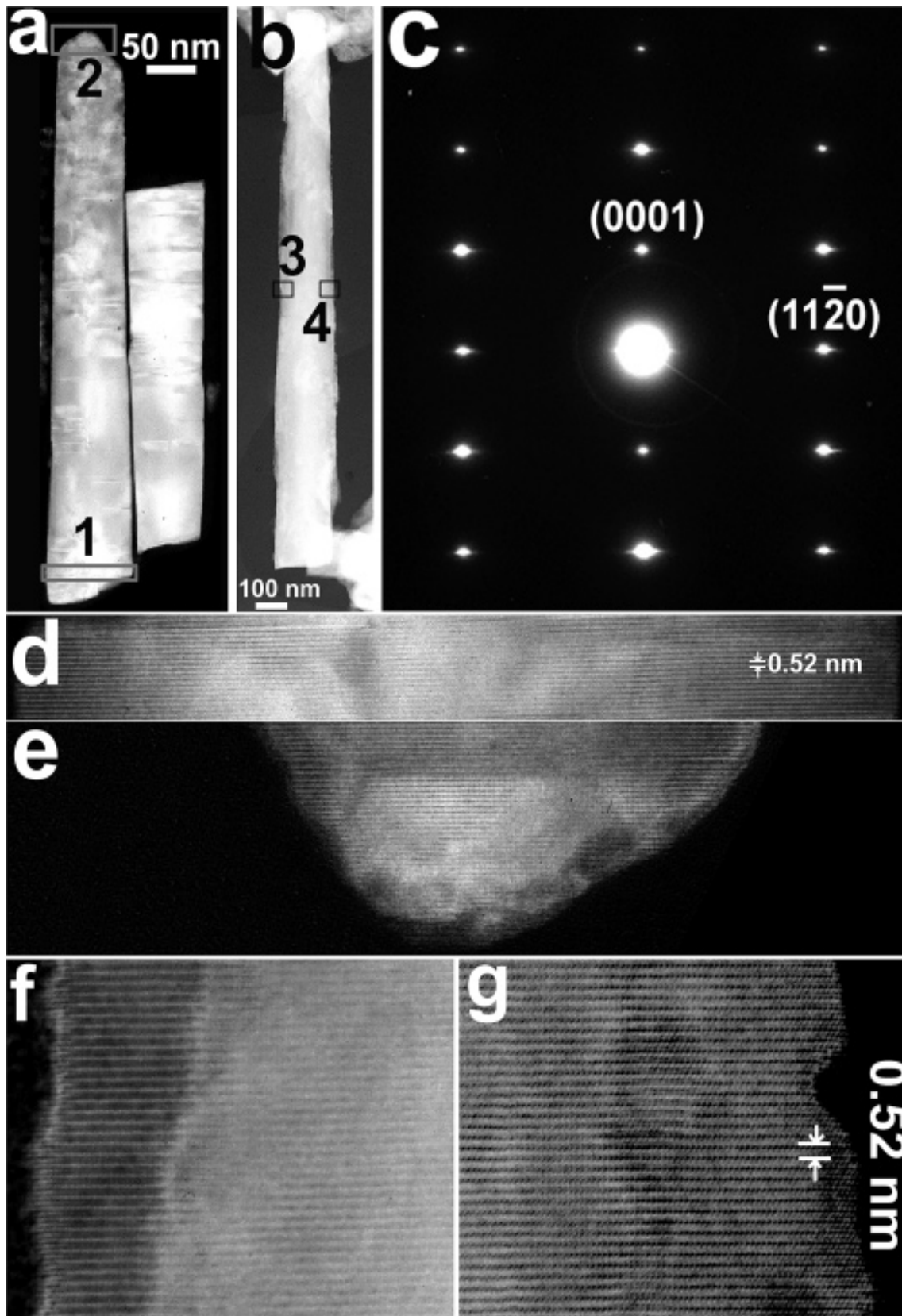
**Figure III.23** Schéma de mécanisme de croissance des nanofils de ZnO à des concentrations en  $\text{Cl}^-$  élevées. Les flèches indiquent les directions de croissance. La longueur des flèches est proportionnelle à la vitesse de croissance.

### *Propriétés structurales*

Les propriétés structurales des nanofils déposés en fonction de  $[\text{KCl}]$  ont été analysées par MET et DRX. La figure III.24 présente les images MET des nanofils arrachés du substrat des échantillons déposés à  $[\text{KCl}] = 5 \times 10^{-2}$  (a) et 3,4 (b) M correspondant aux figures III.15a et d, respectivement. Pour la même raison que dans la section III.2.2 les longueurs des nanofils ne peuvent pas être considérées comme des valeurs moyennes de ceux du réseau. Les nanofils de la figure III.24a présente un diamètre de  $\sim 80$  nm qui est plus petit que celui de la figure III.24b (200 nm) qui est obtenu à 3,4 M de  $[\text{KCl}]$ . Ces valeurs correspondent bien à celles observées sur les figures III.15a et d. Le diamètre des nanofils est généralement plus fin au sommet qu'à la base. Cela peut être attribué à la diminution de  $[\text{Zn}^{2+}]$  au cours de temps avec les volumes de solution de 100 ml.

Les clichés de diffraction des électrons sont effectués au sommet du nanofil le plus long de la figure III.24a et sur le nanofil de la figure III.24b. Le même cliché de diffraction (Figure III.24c) est observé pour les deux nanofils, et les deux observations sont faites selon l'axe  $[11\bar{2}0]$ . Ce cliché de diffraction montre que les nanofils ont une structure hexagonale wurtzite, leur croissance se fait suivant l'axe  $[0001]$  et ils sont monocristallins. Les HRTEM (Figure III.24d-g) confirment la croissance selon l'axe  $[0001]$  ainsi que la monocristallinité des

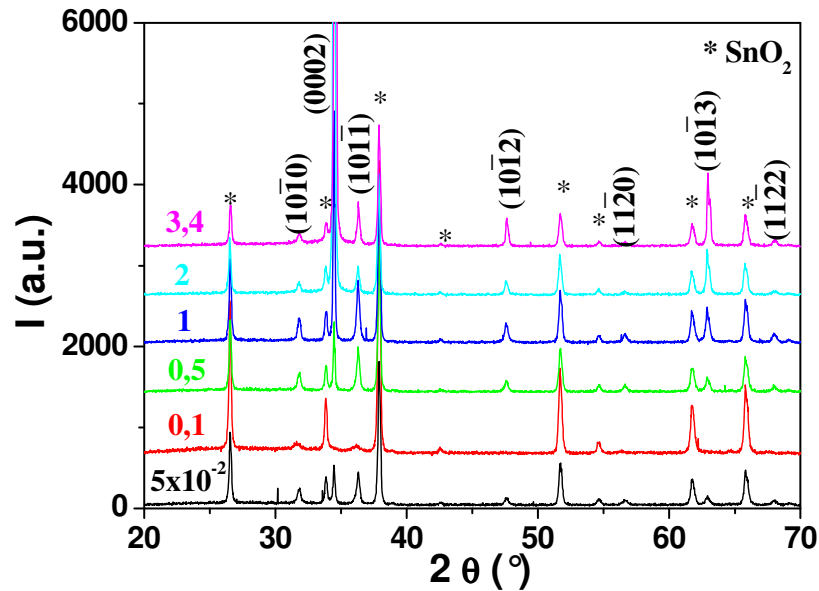
nanofils de ZnO. Les deux HRTEM prises des deux extrémités du nanofil de la figure III.24a (d et e), montrent la monocristallinité tout au long du nanofil. Les HRTEMs des deux régions 3 et 4 de la figure III.24c présentés dans les figures III.24f et g, respectivement montrent qu'il n'y a pas d'inclusions d'ions chlorure malgré la concentration relativement élevée de KCl (3,4 M) utilisée pour réaliser ce dépôt (confirmer par le DRX de la figure III.25). De plus, ces deux figures montrent la monocristallinité du dépôt fait à cette concentration.



**Figure III.24** Images MET à faible résolution des nanofils de ZnO monocristallins obtenus en utilisant différentes  $[KCl]$  : (a)  $5 \times 10^{-2}$  M; (b)  $[ZnCl_2] = 3,4$  M ; (c) Cliché de diffraction du nanofil (b) monocristallin. d, e, f et g sont les images MET à haute résolution des différentes régions marquées par des rectangles sur les deux nanofils (d, e, f, et g correspondent aux rectangles 1, 2, 3, et 4, respectivement).



La figure III.25 présente les diffractogrammes des réseaux de nanofils déposés à différentes concentrations de KCl. Malgré les concentrations relativement élevées ( $\geq 1\text{M}$ ) qui sont utilisées pour faire les dépôts et malgré les éventuelles adsorptions des ions  $\text{Cl}^-$ , aucune phase additionnelle n'est observée dans les différents DRX de la figure III.25.



**Figure III.25** Spectres de diffraction des rayons X des réseaux de nanofils de ZnO déposés à différentes concentration de KCl. Les indices des pics correspondent à la phase Wurtzite de ZnO. Les étoiles indiquent les pics de la phase  $\text{SnO}_2$  tétragonale.

### Conclusion

Jusqu'à maintenant le KCl a été utilisé comme électrolyte support dans l'ECD. Cette étude montre que le KCl possède un autre rôle sur la vitesse de production des ions  $\text{OH}^-$ . La réduction d' $\text{O}_2$  diminue lorsque  $[\text{KCl}]$  augmente ce qui entraîne une augmentation importante du rendement de dépôt de 3 à 40 % pour  $[\text{Cl}^-] = 0,1$  et 3,4 M, respectivement. D'autre part, le KCl peut jouer sur le mécanisme de croissance des nanofils, et nous avons démontré qu'au delà de 1 M, des croissances latérales peuvent avoir lieu en donnant des nanofils de diamètres  $\geq 300$  nm.

Donc cette étude donne une autre piste pour contrôler les dimensions des nanofils en variant seulement la concentration de l'électrolyte support tout en déposant des nanofils monocristallins.

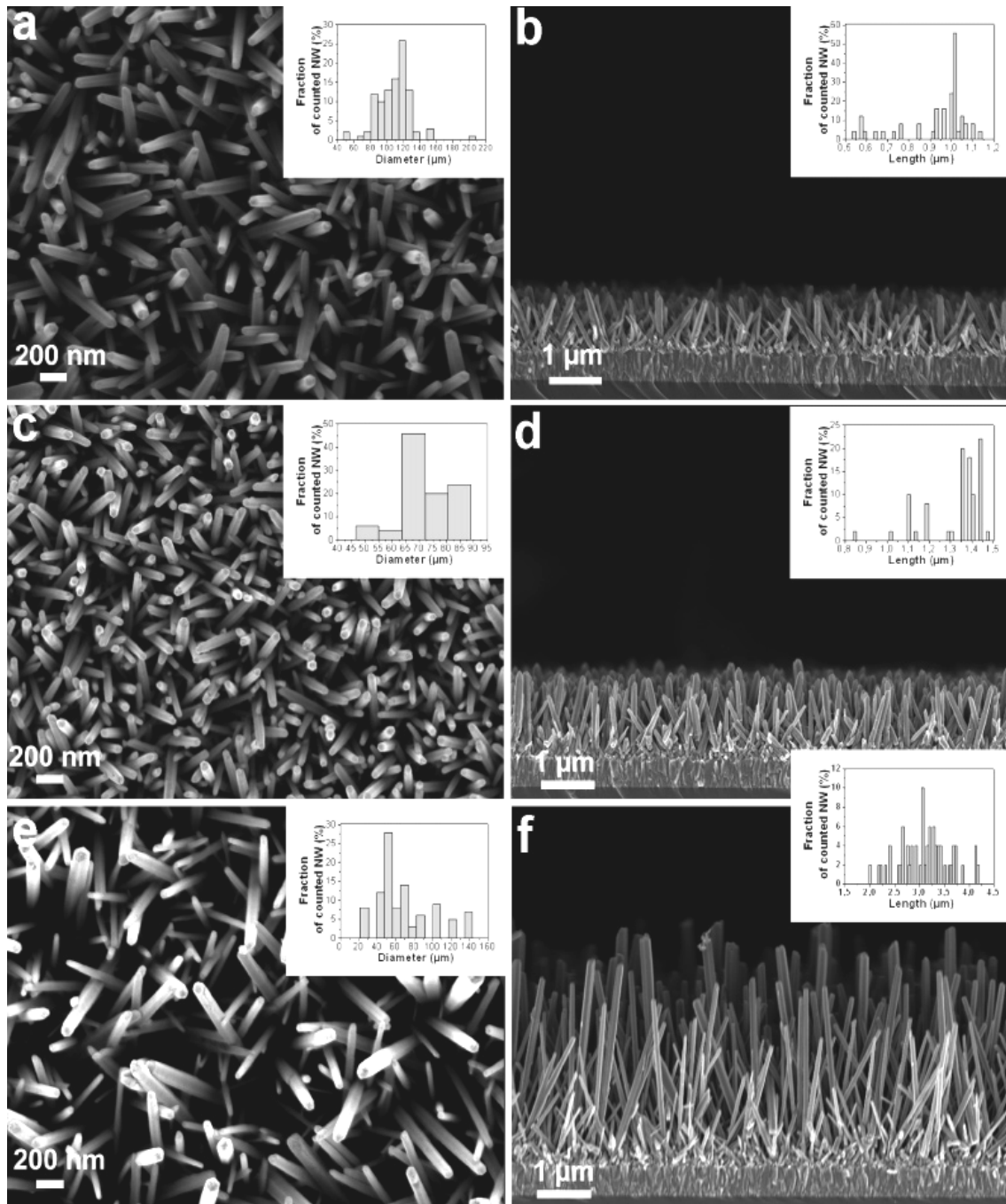
### **III.2.4 Effet de la nature de l'anion dans la solution de dépôt**

Les deux études précédentes ont montré que le fait de jouer sur les concentrations de  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{KCl}$  permet d'agir non seulement sur les dimensions des nanofils, mais aussi de comprendre le rôle des ions constituant la solution de dépôt sur la réduction électrochimique de l'oxygène moléculaire. A côté de leur rôle d'électrolyte support les ions  $\text{Cl}^-$  présents dans le  $\text{KCl}$  ont montré qu'ils peuvent jouer un rôle important sur le contrôle de la vitesse de réduction de  $\text{O}_2$  et agir sur les dimensions des nanofils au cours de la croissance. Donc le rôle de l'anion dans la solution n'est pas négligeable sur le procédé de dépôt. Aussi faire varier la nature de l'anion dans la solution peut avoir une influence sur le dépôt. Toutes ces considérations nous ont poussés à étudier l'influence de la nature de l'anion dans le précurseur de zinc et l'électrolyte support sur la croissance des réseaux de nanofils de  $\text{ZnO}$ .

Trois différentes solutions contenant trois précurseurs de zinc et électrolytes support différents ont été utilisées. Les précurseurs de zinc utilisés à des concentrations de  $5 \times 10^{-4}$  M sont : le  $\text{ZnCl}_2$ , le sulfate de zinc ( $\text{ZnSO}_4$ ) et l'acétate de zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) avec comme électrolytes support à 0,1 M le chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ), le sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) et l'acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), respectivement. Nous avons utilisé des électrolytes support contenant le cation  $\text{Na}^+$ , à cause de la disponibilité de ces derniers dans le laboratoire. En plus nous avons démontré dans section III.2.3 que les cations n'interviennent pas sur la nature de dépôt de  $\text{ZnO}$  (Figure III.16). Les autres conditions opératoires sont fixées ( $\text{O}_2$  saturé,  $T = 80$  °C,  $V = -1$  V vs ECS,  $q = 20$  C/cm<sup>2</sup>). Il faut noter que dans cette étude nous avons utilisé la couche tampon Y (20 cycles de Spray) donc les dimensions des nanofils obtenus ne sont comparables aux deux études précédentes.

#### ***Morphologie***

La nature de l'anion dans les solutions de dépôt entraîne une variation des diamètres et des longueurs de nanofils comme nous pouvons l'observer sur les vues planes (Figure III.26a, c et e) et les coupes transverses (Figure III.26b, d et f) des photos MEB de la figure III.26. Les inserts dans les différentes figures montrent la dispersion des dimensions (diamètres et longueurs) des nanofils sur plusieurs échantillons pour des mêmes conditions expérimentales.



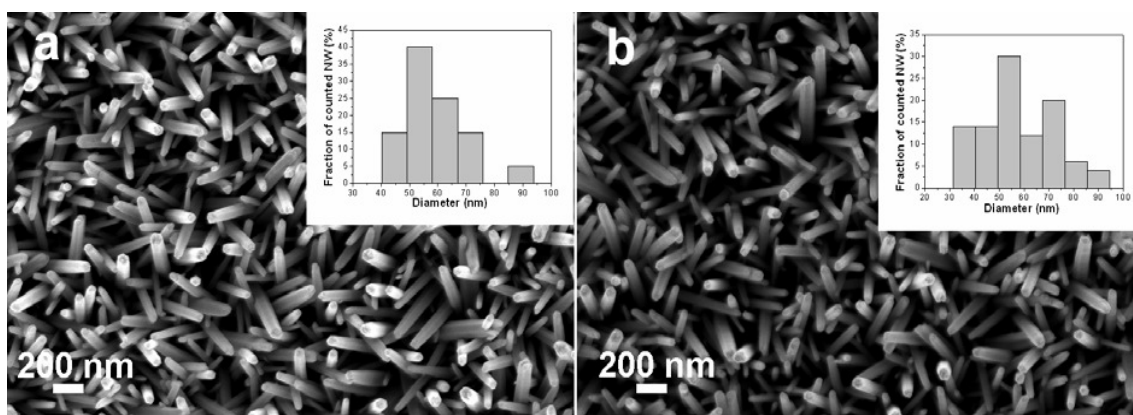
**Figure III.26** Images MEB des réseaux de nanofils de ZnO obtenus à partir des solutions de : chlorure (a) et (b); sulfate (c) et (d); et acétate (e) et (f). (a), (c) et (e) correspondent aux vues planes. (b), (d) et (f) correspondent aux coupes transverses. La concentration des précurseurs de zinc et des électrolytes supports est :  $5 \times 10^{-4}$  M et 0,1 M, respectivement. Les inserts présentent la dispersion de taille pour chaque échantillon.

Toutes les dimensions ainsi que les densités des réseaux et les  $F_R$  (facteur de rugosité) qui sont représentées dans le tableau III.4 sont estimées en moyennant les valeurs des dimensions de plusieurs échantillons à partir des figures III.26, 27 et des images MEB représentées dans l'annexe B.

**Tableau III.4** Les densités de charges appliquées, les dimensions et les densités des réseaux de nanofils de ZnO ainsi que les  $F_R$  en fonction de la nature de l'anion.

Anions	Densité de charge (C/cm <sup>2</sup> )	Diamètre (nm)	Densité des réseaux (nanofils/cm <sup>2</sup> )	Longueur (µm)	$F_R$
Cl <sup>-</sup>	20	110	5 x 10 <sup>9</sup>	1,0	9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	20	80	6 x 10 <sup>9</sup>	1,4	20
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	20	65	3 x 10 <sup>9</sup>	3,3	60
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	10	65	4,5 x 10 <sup>9</sup>	1,7	16

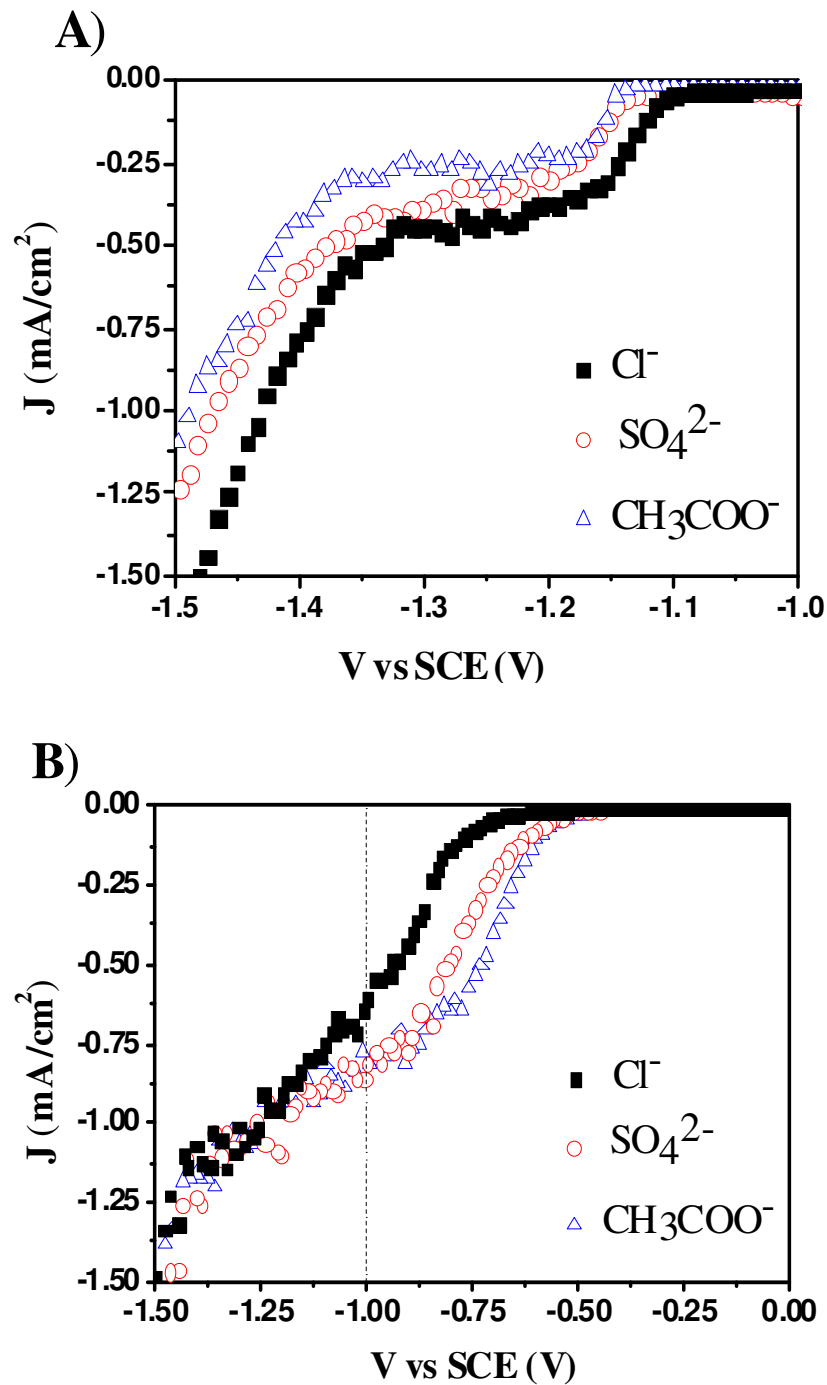
Les images MEB de la figure III.26 montrent que le diamètre des nanofils diminue et que leur longueur augmente lorsque l'on passe d'un dépôt réalisé dans une solution de Cl<sup>-</sup> (d = 110 nm, L = 1 µm) vers un dépôt réalisé avec CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (d = 65 nm, L = 3,3 µm). Les dimensions des nanofils déposés avec la solution de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (d = 80 nm, L = 1,4 µm) sont comprises entre ces deux derniers. De plus la densité des réseaux diminue à peu près de moitié en passant des nanofils déposés dans les solutions de Cl<sup>-</sup> et de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (5 x 10<sup>9</sup> et 6 x 10<sup>9</sup> nanofils /cm<sup>2</sup>, respectivement) aux nanofils déposés dans la solution de CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (3 x 10<sup>9</sup> nanofils /cm<sup>2</sup>). Cette diminution est en accord avec l'étude faite en fonction de la densité de charge à [KCl] = 0,1 M présentée dans la figure III.9, ce qui montre que lorsque la longueur augmente la densité des nanofils diminue (ce phénomène est montré dans le schéma de la figure III.12). Pour confirmer cette tendance pour un autre anion, nous avons effectué un dépôt à 10 C/cm<sup>2</sup> avec l'acétate en utilisant les mêmes conditions de dépôt que ceux des figures III.26e et f. Ces résultats sont présentés dans les figures III.27a et b. Le diamètre obtenu est égal à ~ 65 nm et la densité est de ~ 4,5 x 10<sup>9</sup> nanofils/cm<sup>2</sup>. Ces deux informations montrent qu'il n'y a pas eu lieu de croissance latérale au cours de la croissance car le diamètre moyen des nanofils est à peu près pareil que celui obtenu à 20 C/cm<sup>2</sup> (Figure III.26e). De plus, la densité des réseaux a augmenté d'un facteur proche de ~ 50 % à 10 C/cm<sup>2</sup> et la distribution taille a diminué par rapport dépôt réalisé à 20 C/cm<sup>2</sup>. Cela n'est pas étonnant, car nous avons vu dans les études précédentes que la dispersion de taille augmente avec l'augmentation des longueurs des nanofils (par exemple figure III.7) et la densité diminue à cause des nanofils les plus droits qui empêchent la croissance des nanofils les moins verticaux.



**Figure III.27** Images MEB des réseaux de nanofils de ZnO obtenus à partir de la solution d'acétate à une densité de charge de  $10 \text{ C/cm}^2$ . La concentration des précurseurs de zinc et des électrolytes supports sont :  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  et  $0,1 \text{ M}$ , respectivement. Les inserts montrent la dispersion de taille pour chaque échantillon.

En revenant à la figure III.26 nous remarquons aussi une bonne augmentation ( $\sim \times 7$ ) de  $F_R$  quand les ions chlorures sont remplacés par les ions acétate (Tableau III.4).

Nous avons vu dans l'étude réalisée en fonction de  $[\text{ZnCl}_2]$  (Section III.2.2) et à  $[\text{KCl}] = 0,1 \text{ M}$  que les dimensions (surtout le diamètre) des nanofils sont influencées par la concentration des ions  $\text{Zn}^{2+}$  à la surface de la cathode dans la première étape de croissance. Ici nous avons vu qu'une variation de diamètre des nanofils est également observée lorsque l'anion ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) change. Cette variation pourra également être influencée par la concentration des ions  $\text{Zn}^{2+}$  à la surface de la cathode. La concentration des précurseurs de zinc est constante dans la solution de dépôt ( $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ), mais **la diffusion des  $\text{Zn}^{2+}$  vers la cathode** pourra se réaliser différemment d'une solution à une autre, ce qui fait changer leur concentration à la surface de l'électrode. Pour vérifier cela nous avons étudié par voltammétrie cyclique, la diffusion de ces ions à la cathode dans les trois solutions. Ces derniers sont étudiés sur le substrat nu, en utilisant une concentration de précurseur de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$  et  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) de  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  et d'électrolyte support ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) de  $0,1 \text{ M}$ , à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  et à une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV/s}$ . Pour exclure la réduction de l' $\text{O}_2$  des courbes voltampérométriques et pour plus de clarté en ce qui concerne la diffusion des ions  $\text{Zn}^{2+}$ , nous avons désaéré la solution avec un flux d'argon 10 minutes avant (à l'intérieur de la solution) et pendant (au dessus de la solution) les mesures. La figure III.28a présente les trois courbes de voltammétrie cyclique des trois solutions entre  $-1$  et  $-1,5 \text{ V}$ . Seules les polarisations cathodiques sont montrées pour plus de clarté. La brusque augmentation de la densité de courant, indépendamment des solutions, pour des potentiels inférieurs à  $-1,4 \text{ V}$  est attribué à l'évolution de l'hydrogène dans la solution, à laquelle nous n'intéressons pas dans cette étude.



**Figure III.28** Balayages cathodiques des courbes de voltammétrie cyclique obtenus sur la couche tampon Y en utilisant différents précurseurs de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$  et  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) à  $5 \times 10^{-4}$  M et différents électrolytes supports ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) à 0,1 M. (A) la solution est désaérée (B) la solution est saturée en  $\text{O}_2$ .

La densité de courant de réduction des ions  $\text{Zn}^{2+}$  augmente à partir de -1,1 V pour la solution de chlorure, et à partir de -1,15 V pour les solutions de sulfate et d'acétate. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs trouvées pour la réduction de  $\text{Zn}^{2+}$  en Zn métallique par Peulon et al. [21] ( $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}_{(s)}$ ). Ces augmentations de densité de courant sont

suivies d'un plateau de diffusion pour les trois solutions. Dans cette région le courant est normalement limité par la diffusion des ions  $Zn^{2+}$  vers la cathode. Donc nous pouvons déduire que la diffusion de  $Zn^{2+}$  augmente de la solution d'acétate vers la solution de chlorure en passant par celle de sulfate. Cette tendance est bien cohérente avec la variation de coefficient de diffusion des ions  $Zn^{2+}$  dans différentes solutions étudiées dans la littérature [11, 22]. En parallèle, la formation des complexes de zinc peut aussi agir sur la diffusion des ions  $Zn^{2+}$  vers la cathode.

Puisque la précipitation de ZnO (Equation I.1) est relativement rapide, la concentration de  $Zn^{2+}$  à proximité de la cathode peut encore dépendre de la vitesse de production de  $OH^-$  (Equation I.7 et/ou I.8). Pour analyser la variation de **la vitesse de réduction de  $O_2$**  ou celle de production de  $OH^-$  dans les différents électrolytes support, nous avons effectué une autre étude voltampérométrique avec des solutions similaires à l'étude précédente mais en ajoutant dans ce cas l' $O_2$  saturé (mêmes solutions utilisées pour le dépôt des nanofils). La figure III.28b montre les courbes de voltammétrie cyclique mesurées entre 0 et -1,5 V, et pour la même raison que précédemment seulement les polarisations cathodiques sont montrées. Vu la présence de  $O_2$  dans les différentes solutions, l'accroissement de courant se fait plutôt entre -0,5 et -0,8 V (potentiels du début de la réduction d' $O_2$ ). Un décalage très net du potentiel de réduction, de -0,55 à -0,7 V, est observé lorsque l'on passe de la courbe mesurée avec la solution d'acétate à celle de chlorure. A partir de -1,1 V la différence entre la densité de courant des différentes courbes voltampérométriques n'est pas claire car à ce potentiel se passe la réduction des ions  $Zn^{2+}$  en Zn (Figure III.28a) qui est en compétition avec celle de l' $O_2$ . En se plaçant à -1 V, le potentiel que nous appliquons pour la réduction de l' $O_2$  (Equation I.7 et/ou I.8) et l'ECD des nanofils de ZnO (Equation I.1), nous trouvons que le courant cathodique est de -0,54, -0,76 et -0,85 mA/cm<sup>2</sup> pour les solutions de chlorure, sulfate et acétate, respectivement. Alors la production d' $OH^-$  la plus rapide est obtenue avec la solution d'acétate. Par contre la figure III.28a montre qu'avec cette solution le  $Zn^{2+}$  diffuse plus lentement vers la cathode qu'avec les deux autres solutions. En conséquence, une faible diffusion des ions  $Zn^{2+}$  avec une grande vitesse de production des ions  $OH^-$  pourra conduire à une faible concentration de  $Zn^{2+}$  sur la cathode. Donc un rapport relativement élevé entre la réduction de l' $O_2$  et la diffusion de  $Zn^{2+}$  peut ralentir la croissance latérale même durant la première étape de croissance. Donc, en partant de cette idée et en comparant les figures III.28a et b pour les trois solutions, nous pouvons déduire que les nanofils obtenus avec la solution de chlorure et d'acétate devront avoir le plus petit et le plus grand facteur de forme

(diamètre/longueur). Ceci est bien confirmé dans les photos MEB de la figure III.26 et dans le tableau III.4.

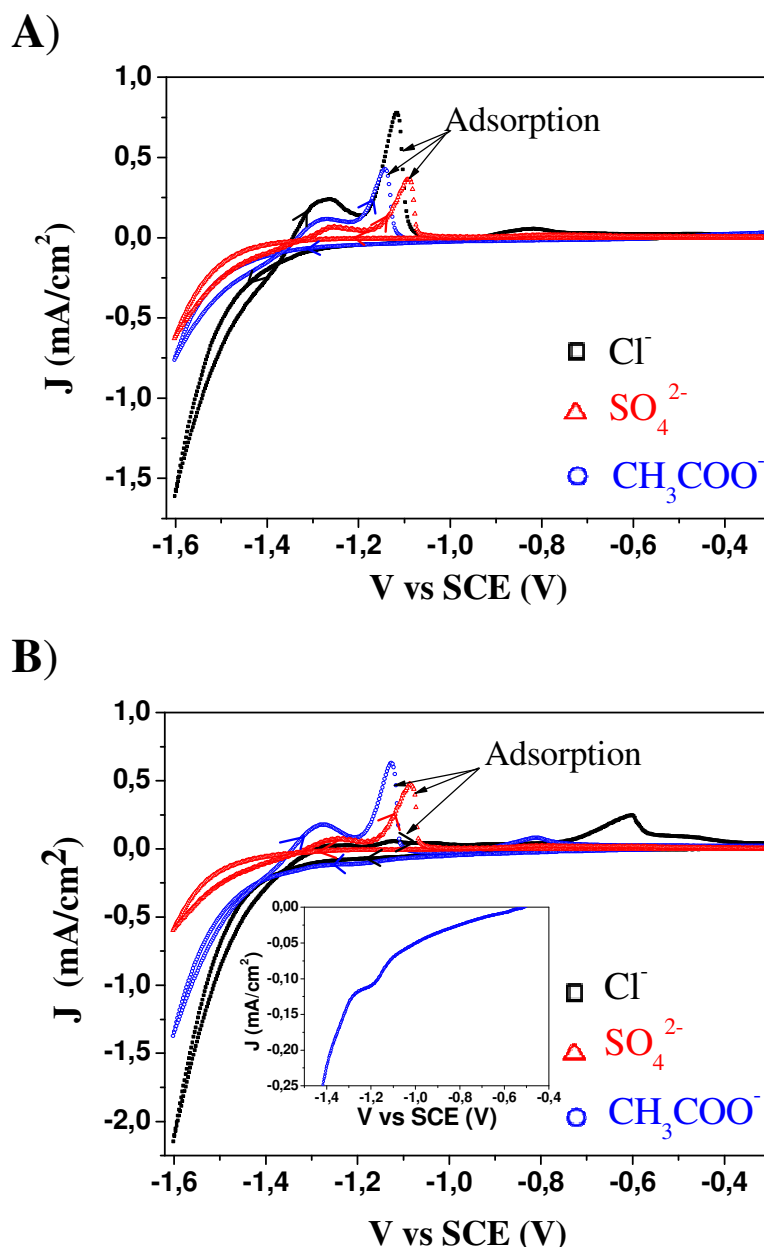
Les différents comportements de diffusion de  $Zn^{2+}$  et des vitesses de production d' $OH^-$  dans les trois différentes solutions ayant été comparés, il reste à expliquer pourquoi la vitesse de réduction de l' $O_2$  est différente d'une solution à une autre. La différence la plus remarquable entre les solutions, dans la figure III.28b, est observée dans la région de transfert de charge (entre -0,6 et -0,9 V). Puisque la cinétique du transfert de charge dépend fortement de l'état de surface de la cathode, l'adsorption des ions  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $CH_3COO^-$  sur le ZnO peut expliquer les différences de vitesse de réductions de l' $O_2$  dans les trois solutions.

L'adsorption des halogènes et des anions polyatomiques sur les surfaces métalliques a été largement étudié par voltammétrie cyclique et d'autres techniques complémentaires (voir la revue de Magnussen [23]). Concernant les anions utilisés dans cette étude, des travaux ont montré que l'adsorption des ions sulfate sur Cu(111) est plus faible que celle des ions chlorures [24, 25].

D'après nos connaissances et jusqu'à maintenant, il n'y a pas d'étude concernant l'adsorption de  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $CH_3COO^-$  sur les surfaces de ZnO. Nous allons donc réaliser cette étude pour voir la tendance d'adsorption de ces ions sur le ZnO et pour essayer de comprendre les différences rencontrées dans la vitesse de réduction de l' $O_2$  dans ces trois solutions.

La voltammétrie cyclique est réalisée sur le substrat recouvert de la couche nanocristalline de ZnO (couche tampon Y). Nous avons utilisé des solutions à des concentrations de  $5 \times 10^{-3}$  M de NaCl,  $Na_2SO_4$  et  $CH_3COONa$  et nous avons fixé la force ionique du milieu par un électrolyte support qui est le perchlorate de sodium ( $NaClO_4$ ) à une concentration de 0,1 M. La température et la vitesse de balayage utilisées sont 80 °C et 150 mV/s, respectivement. Deux scans successifs ont été effectués pour cette étude. Comme précédemment nous avons exclu la présence d'oxygène par un flux d'argon.

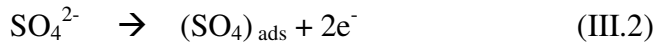




**Figure III.29** Courbes de voltammétrie cyclique obtenues sur la couche tampon Y dans des solutions de NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et CH<sub>3</sub>COONa à  $5 \times 10^{-3}$  M et de NaClO<sub>4</sub> à 0,1 M. A) Premier balayage et B) Deuxième balayage. L'insert représente le balayage cathodique de la solution d'acétate.

La figure III.29a présente les premiers scans pour les trois solutions. En suivant les flèches indiquées sur cette figure, aucun courant cathodique n'est observé à part l'évolution de H<sub>2</sub> à partir de -1,4 V. Durant le balayage dans le sens inverse, un pic anodique apparaît à -1,3 V suivi d'un autre pic plus intense entre -1,1 et -1,2 V pour les trois anions. La même tendance a été observée en ce qui concerne l'adsorption de l'acétate sur les électrodes de platine [26]. Par similitude, les pics les plus intenses semblent avoir comme origine l'adsorption de Cl<sup>-</sup> (Equation III.1), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Equation III.2) et CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (Equation III.3). Des

caractéristiques similaires ont été démontrées concernant l'adsorption des anions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sur les faces (111) des électrodes de cuivre [25, 27].

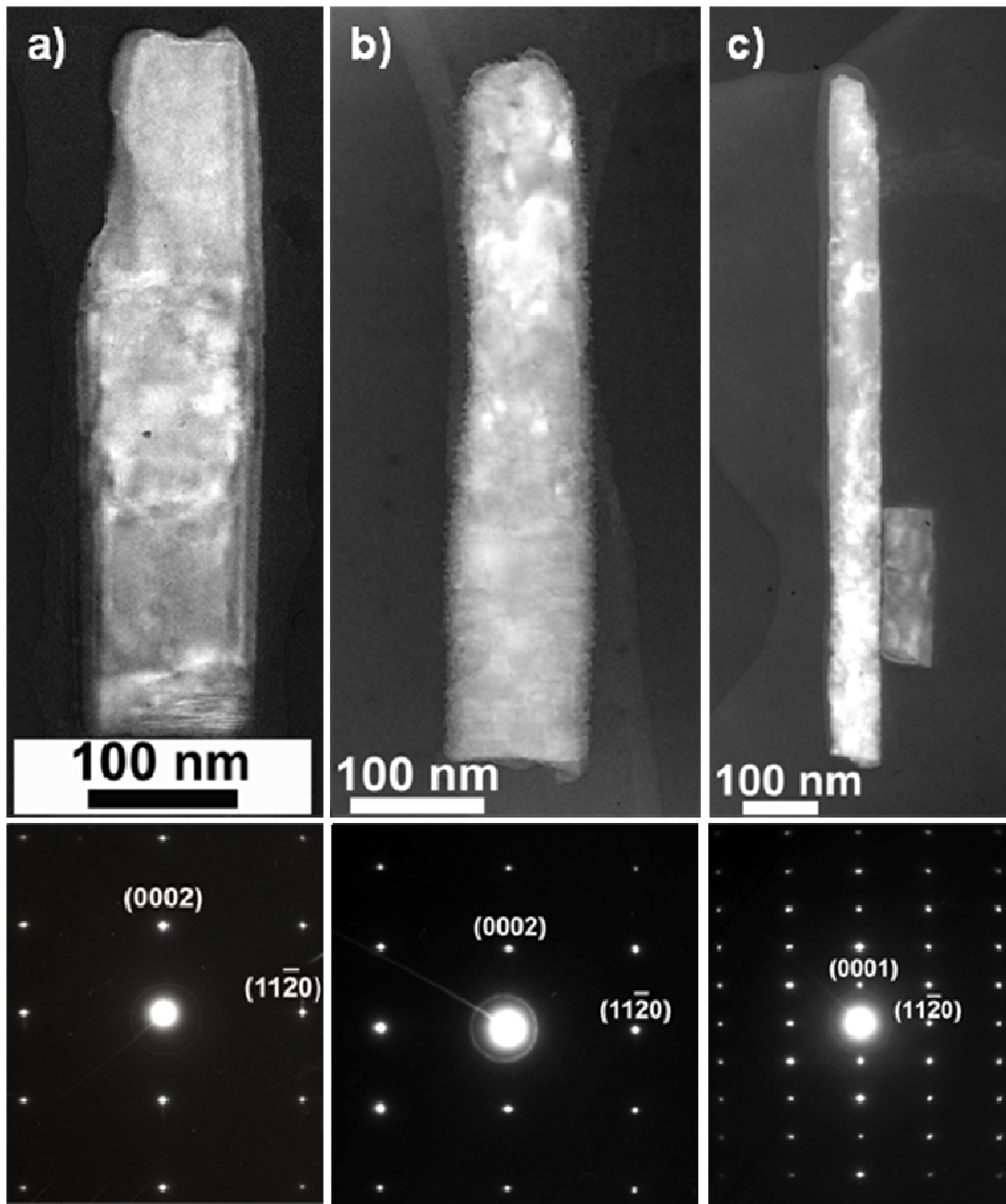


La figure III.29a montre que le pic anodique le plus intense ( $\sim 0,8 \text{ mA/cm}^2$ ) correspond à l'adsorption des ions chlorure. En comparant à celui de  $\text{Cl}^-$ , les deux autres pics moins intenses ne présentent pas une grande différence entre eux.

Durant le second scan (Figure III.29b), un faible courant cathodique apparaît (insert de la figure III.29b correspondant à la solution d'acétate) aux alentours de  $-1,2 \text{ V}$ . Cette vague cathodique est peut être due à la désorption des espèces adsorbées durant le balayage anodique du premier scan, ce phénomène ayant été observé sur la surface de  $\text{Cu}(111)$  [24, 25]. D'autre côté, au contraire du premier scan le pic le plus intense observé dans le cas de  $\text{Cl}^-$  a diminué voire disparu durant ce deuxième balayage. C'est peut être dû à la saturation de la surface de l'électrode durant l'adsorption anodique au cours du premier scan, ce qui ne laisse pas de sites actifs pour permettre leur adsorption durant le deuxième scan. Par contre, les pics d'adsorption de  $\text{SO}_4^{2-}$  et de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  n'ont pas été modifiés entre le premier et le deuxième balayage. Ce qui implique que la surface de l'électrode présente encore des sites actifs pour que le  $\text{SO}_4^{2-}$  et le  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  puissent s'adsorber durant le deuxième balayage. Ces deux observations nous amène à conclure que les interactions (chimisorption et/ou physisorption) entre la surface de  $\text{ZnO}$  et les ions  $\text{Cl}^-$  sont plus fortes que celles avec  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Ainsi les différents comportements d'adsorption des anions vis à vis du  $\text{ZnO}$  apparaissent comme la cause principale des différentes vitesses de réduction de l' $\text{O}_2$  observées. Cette constatation va dans le même sens que l'étude de la réduction de l' $\text{O}_2$  à la surface du nickel observé par Jiang et al [28].

***Propriétés structurales***

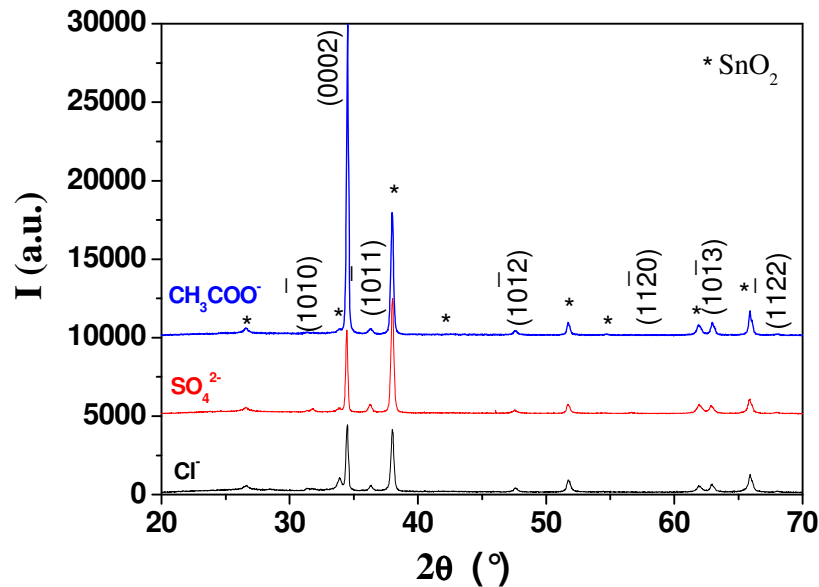
La figure III.30 représente les images de MET obtenues pour les nanofils arrachés du substrat des trois échantillons déposés dans différentes solutions d'anion: chlorure, sulfate et acétate correspondent à la figure 30a, b et c, respectivement. Les longueurs des nanofils présentés dans ces images ne correspondent pas forcément à la longueur moyenne des nanofils pour la même raison que les études précédentes (Sections III.2 et III.3). Ce dernier point est vérifié avec le petit nanofil dans la figure III.30c. La même tendance concernant les diamètres rencontrée dans la figure III.26 est confirmée par les images MET à champ clair des figures III.30a, b et c, à savoir une diminution de diamètre en passant des nanofils déposés dans la solution de chlorure vers ceux déposés dans la solution d'acétate en passant par ceux obtenus avec le sulfate. Les clichés de diffraction des électrons effectués sur ces nanofils sont réalisés selon l'axe  $[12\bar{3}0]$  pour ceux de la figure III.30a et b et selon l'axe  $[11\bar{2}0]$  pour celui de la figure III.30c. Les trois clichés de diffraction montrent que les nanofils déposés dans les trois solutions sont monocristallins.



**Figure III.30** Images MET à champ clair des nanofils de ZnO monocristallins obtenus en utilisant différents types d'anions : (a) chlorure, (b) sulfate, (c) acétate. Il faut noter que les échelles sont différentes. Le cliché de diffraction de chaque nanofil est placé en dessous.

La présence des différents anions pourrait aboutir à la formation d'espèces insolubles sur les dépôts. Les spectres DRX des nanofils de ZnO déposés dans les différentes solutions sont présentés à la figure III.31. Comme dans les DRX précédents les pics correspondants au substrat sont indexés par des étoiles. Aucune phase supplémentaire à celles du  $\text{SnO}_2$  et ZnO n'est détectée dans les spectres de diffraction. En plus les pics les plus intenses correspondent

aux plans (0002) de ZnO, ce qui montre que les nanofils sont bien orientés selon la direction [0001].



**Figure III.31** Spectres de diffraction des rayons X des réseaux de nanofils de ZnO déposés dans les différentes solutions. Les indices des pics correspondent à la phase Wurtzite de ZnO. Les étoiles indiquent les pics de la phase SnO<sub>2</sub> tétragonale.

Les propriétés structurales analysées ci-dessus montrent que le fait de changer la nature de l'anion dans le précurseur de zinc et l'électrolyte support permet de varier les dimensions des nanofils tout en évitant la présence de phases additionnelles.

### **Conclusion**

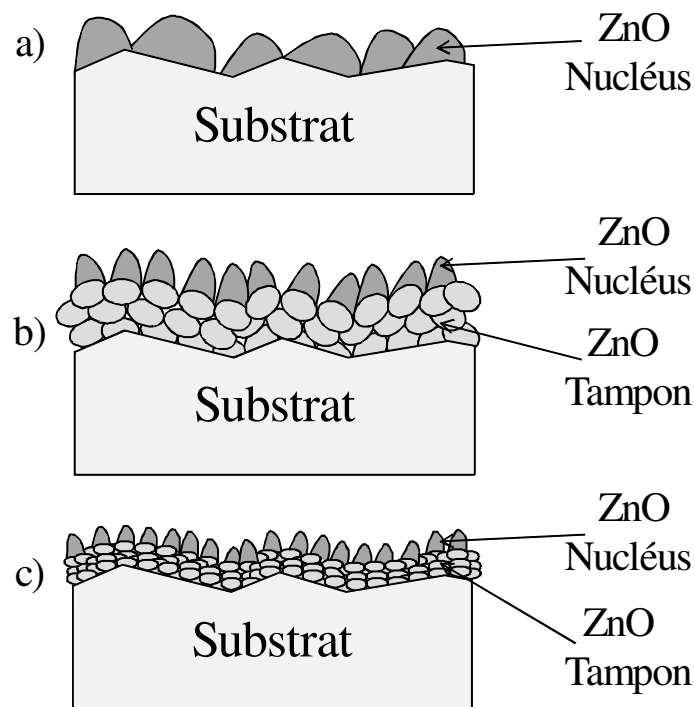
Une large gamme de diamètre (65-110 nm), de longueur des nanofils (1-3,3 μm) et de  $F_R$  (9-70) est obtenue en changeant seulement la nature de l'anion dans la solution utilisée pour le dépôt. Dans cette étude le rapport entre la vitesse de production d' $\text{OH}^-$  et la diffusion de  $\text{Zn}^{2+}$  vers la cathode est contrôlé par la nature de l'anion utilisé et non pas par les concentrations en précurseur de zinc ou en électrolyte support. En plus l'étude des courbes de voltammétrie cyclique sur l'adsorption des anions sur la surface du ZnO a permis de justifier les différentes vitesses de production des  $\text{OH}^-$  observées. L'absence de phases additionnelles autres que celles de ZnO monocristallin a été prouvée à partir de l'étude des propriétés structurales. Aussi, le fait de changer la nature des anions semble être une méthode très intéressante pour jouer sur les dimensions des nanofils tout en gardant fixes les propriétés cristallographiques (structurales) du ZnO.

### III.3 Mécanisme de croissance des nanofils de ZnO

Dans la section III.2 nous avons proposé plusieurs méthodes pour contrôler les dimensions et les densités des réseaux de nanofils par la réduction électrochimique de l' $O_2$ . Un récapitulatif des résultats obtenus avec ces méthodes nous permet de proposer des mécanismes de formation des nanofils de ZnO depuis l'étape de nucléation jusqu'à la croissance en passant par l'étape intermédiaire qui est la première étape de croissance. Donc ce paragraphe va être divisé en trois parties expliquant le mécanisme de formation des nanofils de ZnO en se basant sur les études faites dans la section III.2.

#### III.3.1 Nucléation

L'étude réalisée dans la section III.2.1 a montré que le diamètre et la densité des nanofils obtenus étaient liés aux dimensions des cristallites constituant les couches tampons (Tableau III.1). Ce comportement est très probablement dû à l'étape de nucléation des nanofils. Cette étape de dépôt n'est pas détectable au MEB, vu la faible taille des nuclei. Néanmoins, en se basant sur l'étude de formation des nanofils sur les différentes couches tampon, nous avons proposé des schémas montrant l'étape de nucléation dans trois situations différentes (Figure III.32).

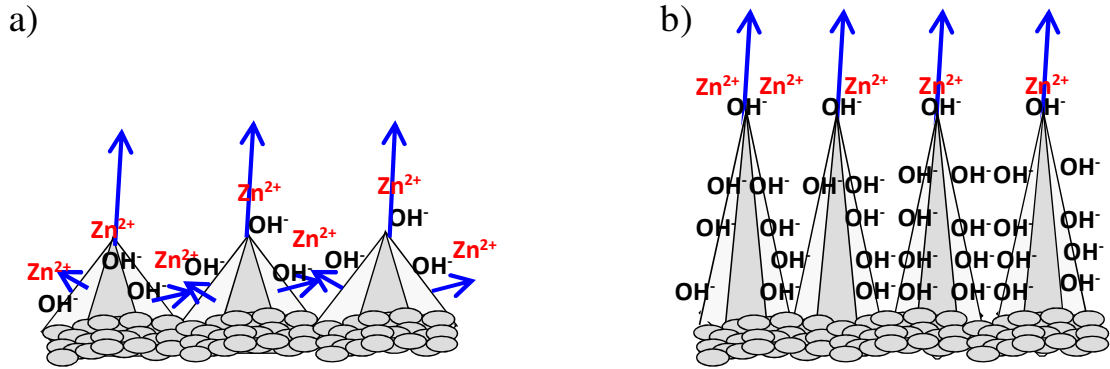



**Figure III.32** Mécanisme de nucléation de ZnO. (a) sur le substrat, (b) et (c) sur des différentes tailles de grains de la couche tampon.

Les schémas montrent que la taille des nuclei de ZnO diminue en fonction la taille des cristaux de la couche antérieure. Dans le cas des dépôts sur le substrat, la nucléation de ZnO se fait sur les faces de cristaux de SnO<sub>2</sub>: F donnant lieu à des nuclei relativement grands (Figure III.32a) et bien séparés les uns des autres. Cela explique les diamètres des nanofils relativement grands et la faible densité des réseaux obtenus dans ce cas. Concernant les couches tampons, (Figure III.32b et c) elles sont déposées en couches homogènes sur le substrat, et présentent donc une rugosité à peu près similaire à ce dernier. Par contre, la taille des cristaux constituant la couche tampon de la figure III.32b étant plus grande que celle des cristaux de la figure III.32c, cela entraîne des nuclei plus grands pour la première. C'est la raison pour laquelle nous obtenons des nanofils de diamètre plus petits pour la couche tampon constituée par des cristallites relativement petites (par exemple la couche tampon X).

### III.3.2 Première étape: croissance des nanopyramides

La première étape précède l'étape de croissance de nanofils et succède à celle de la nucléation. Nous avons déjà présenté une photo MEB montrant cette étape dans la figure III.9a. Normalement cette étape est observable juste avant la croissance des nanofils, comme par exemple dans le cas de  $[KCl] = 0,1 \text{ M}$  et pour des densités de charge inférieures à  $2 \text{ C/cm}^2$ . Après la formation des nuclei de ZnO dans l'étape de nucléation (Figure III.32), ces derniers augmentent de taille, durant l'ECD, pour former des nanocristaux de forme pyramidale (ou nanopyramides) comme indiqué dans la figure III.9a et les schémas de la figure III.33. Plusieurs paramètres peuvent avoir une influence sur la taille de ces nanopyramides. Bien entendu si la taille des nuclei d'une couche est supérieure à celle d'une autre, la taille des pyramides sera également plus grande. Cela est vrai si nous comparons deux dépôts faits dans les mêmes conditions mais avec des couches tampons contenant des cristallites de tailles différentes (Figure III.32b et c). Mais si nous prenons le cas inverse en comparant deux dépôts réalisés sur une couche tampon possédant une taille de cristallites similaire et avec deux solutions de dépôts différentes, ce sont ces dernières qui vont déterminer la taille des nanopyramides.



**Figure III.33** Schéma de mécanisme de la première étape de croissance de ZnO. Les symboles  indiquent une couche tampon quelconque. Les flèches indiquent les directions de croissance. La longueur des flèches est proportionnelle à la vitesse de croissance.

Dans la section II.2.4 nous avons utilisé la couche tampon Y pour étudier l'influence de la nature de l'anion sur les dimensions des nanofils. Dans cette étude nous avons utilisé de faibles concentrations d'électrolytes support (0,1 M) ce qui empêche la croissance latérale des nanofils. Nous avons montré que l'adsorption des anions à la surface de la couche tampon de ZnO agit sur la vitesse de production des ions  $\text{OH}^-$  (Equation I.7 et/ou I.8) et donc sur la vitesse de dépôt des nanofils de ZnO (Equation I.1). Quand la vitesse de production de  $\text{OH}^-$  se fait relativement lentement, comme c'est le cas avec la solution constituée d'ions chlorure, les ions  $\text{Zn}^{2+}$  peuvent donc réagir avec les ions  $\text{OH}^-$  dans tous les directions et former des nanopyramides larges (Figure III.33a). Par contre, quand les ions  $\text{OH}^-$  se produisent plus rapidement, comme dans le cas de la solution d'acétate, les ions  $\text{Zn}^{2+}$  réagissent plus rapidement avec les  $\text{OH}^-$  produits (sur les sommets des pyramides), donnant suite à des nanopyramides plus étroites et plus longues (Figure III.33b).

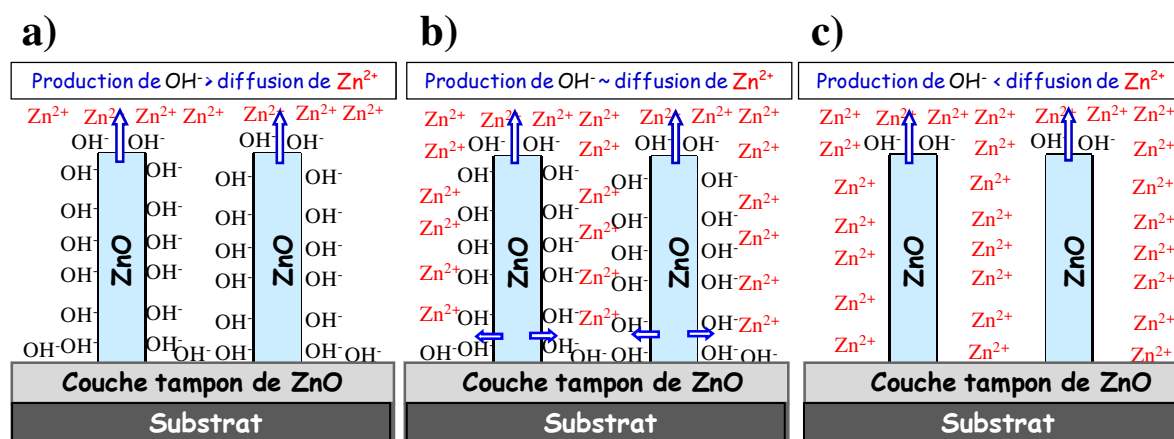
Finalement, les résultats obtenus pour les réseaux de nanofils de ZnO en fonction de la nature de l'anion dans la solution de dépôt justifient bien ce mécanisme proposé. Les diamètres des nanofils de ZnO dans la solution de chlorure sont plus grands que ceux obtenus dans la solution d'acétate. De plus, nous n'avons pas observé de variations des diamètres significatives pour des densités de charge supérieures à  $2 \text{ C/cm}^2$ .

### III.3.3 Deuxième étape : croissance des nanofils

Après la formation des nanopyramides, commence l'étape de croissance des nanofils. Dans cette étape nous avons rencontré plusieurs types de croissance. Quasiment toutes les études que nous avons abordées dans la section II, suggèrent que la répartition des espèces



autour des nanofils est influencée par le rapport entre la vitesse de production de  $\text{OH}^-$  et la diffusion de  $\text{Zn}^{2+}$  vers la cathode. Ici nous proposons dans les schémas de la figure III.34, une répartition de ces deux ions autour des nanofils de ZnO dans trois situations extrêmes différentes. Comme la cinétique de la réaction I.1 est généralement très rapide, ces différentes répartitions dépendent principalement de la cinétique de réduction de  $\text{O}_2$  (Equation I.7 et/ou I.8) et sur la diffusion des ions  $\text{Zn}^{2+}$  vers la cathode.



**Figure III.34** Vue schématique de la répartition des espèces durant la croissance des nanofils de ZnO quand : (a) la vitesse de production de  $\text{OH}^-$  est plus rapide que la diffusion de  $\text{Zn}^{2+}$ , (b) la vitesse de production de  $\text{OH}^-$  est similaire à la diffusion de  $\text{Zn}^{2+}$  et (c) la vitesse de production de  $\text{OH}^-$  est plus lente que la diffusion de  $\text{Zn}^{2+}$ . Les flèches indiquent la direction de croissance et leurs tailles indiquent la vitesse.

La figure III.34a présente le cas où la vitesse de production de  $\text{OH}^-$  est plus rapide que la diffusion de  $\text{Zn}^{2+}$  vers la cathode. Cette situation peut correspondre aux études faites à des faibles concentrations d'électrolyte support ( $\leq 0,1$  M) et pour lesquelles la croissance des nanofils était seulement dans la direction de l'axe  $c$  (Figure III.9). Donc comme le schéma l'indique, les ions  $\text{Zn}^{2+}$  réagissent aux sommets des nanofils avec les  $\text{OH}^-$  déjà adsorbés à la surface donnant lieu à une croissance longitudinale (direction des flèches). Le rendement espéré pour cette situation est faible ce qui est vérifié expérimentalement (3-6 %) à cause de la quantité d'ions  $\text{OH}^-$  produits sur les faces latérales des nanofils et qui n'étaient pas consommés par le  $\text{Zn}^{2+}$  pour produire le ZnO.

Dans la figure III.34b la vitesse de production de  $\text{OH}^-$  est à peu près similaire à celle de la diffusion de  $\text{Zn}^{2+}$  vers la cathode. Contrairement à la situation précédente les ions  $\text{Zn}^{2+}$  peuvent diffuser entre les nanofils de ZnO et réagir avec les ions  $\text{OH}^-$  adsorbés sur les faces latérales et en même temps réagir aux sommets des nanofils. Donc dans ce cas nous pouvons avoir une croissance dans les deux directions. Toutefois, la croissance longitudinale sera normalement favorisée par rapport à la croissance latérale à cause de la structure interne de

ZnO [9] qui favorise la croissance selon l'axe  $c$ . Mais, cela peut dépendre de l'adsorption des espèces sur la surface (0001) qui peuvent la stabiliser. Ce scénario peut correspondre aux dépôts réalisés avec des concentrations de  $\text{KCl} = 3,4 \text{ M}$  (Figure III.21). Les rendements de dépôt trouvés pour ces conditions sont relativement élevés ( $\sim 42 \%$ ) par rapport au cas précédent car ici une grande partie des ions  $\text{OH}^-$  produits est consommée par les ions  $\text{Zn}^{2+}$ .

La figure III.34c correspond au cas contraire à celui de la figure III.34a c'est-à-dire le cas où la diffusion de  $\text{Zn}^{2+}$  vers la cathode est plus rapide que celle de la production de  $\text{OH}^-$ . Donc dans ce cas nous espérons une croissance longitudinale.

Une étude plus détaillée sur ces trois situations de croissance est expliquée dans la référence [29].

### **III.3.4 Conclusion**

Un mécanisme de formation des réseaux de nanofils de ZnO à partir de la réduction électrochimique de l'oxygène moléculaire est proposé en détail depuis l'étape de nucléation jusqu'à celle de croissance. Le rôle de la couche tampon, de la nature des anions, de la concentration des précurseurs de zinc et de l'électrolyte support sur les différentes étapes de formation est abordé. Le contrôle des dimensions du ZnO électrodéposé dans ces différentes morphologies (nucléus, nanopyramides et nanofils) peut aussi être maîtrisé.

## **III.4 Conclusion générale**

Le dépôt des réseaux de nanofils de ZnO monocristallin à partir de la réduction cathodique de  $\text{O}_2$  moléculaire a été étudié dans ce chapitre. Le mécanisme de formation des nanofils de ZnO depuis l'étape de nucléation jusqu'à l'étape de croissance est proposé en se basant sur les études faites sur les paramètres de dépôt. La taille et les orientations cristallographiques des cristallites de la couche tampon agissent sur la formation des nanofils à l'étape de nucléation. La nature de la solution ainsi que les concentrations des espèces qui la constituent jouent des rôles très importants sur le contrôle des dimensions dans la première étape de croissance et durant la croissance des nanofils. De plus, les régimes de croissances longitudinales et latérales ont été bien optimisés par cette méthode. Les principales conclusions qui ressortent à partir des différents paramètres étudiés systématiquement pour la

première fois, dans la méthode de réduction de  $O_2$ , sur le contrôle des dimensions des nanofils de ZnO sont les suivantes :

- **La couche tampon** agit sur le diamètre, la densité et la verticalité des nanofils.
- **La concentration du précurseur de zinc** agit sur le diamètre et la longueur des nanofils.
- **La concentration de l'électrolyte support** contrôle la vitesse de dépôt et agit sur le diamètre et la longueur des nanofils.
- **La nature de l'anion** dans la solution d'électrolyse permet de contrôler la vitesse de dépôt en agissant sur le diamètre et la longueur des nanofils.

Le but de ces études était de contrôler les dimensions des réseaux de nanofils de ZnO. A partir de maintenant et grâce aux résultats obtenus, le facteur de rugosité et le rapport surface-sur-volume des réseaux nanostructurés des nanofils de ZnO peuvent être contrôlés sur de larges gammes.

### III.5 Références

- [1] Powder Diffraction File 00-041-1445, PDF-2 Database Sets, International Center for Diffraction Data, Newton Square, PA (1993)
- [2] H.R. Moutinho, M.M. Al-Jassim, D.H. Levi, P.C. Dippo, L.L. Kazmerski, *J. Vac. Sci. Technol., A*, 16, 1251 (1998)
- [3] C. Lévy-Clément, J. Elias, R. Tena-Zaera, in: L. Vayssières (Ed.), *Proc. SPIE, Solar Hydrogen and Nanotechnology*, 6340, 63, 400R (2006)
- [4] S. Peulon, D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 864 (1998)
- [5] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, 105, 1025 (2005)
- [6] L. Vayssières, *Adv. Mater.*, 15, 464 (2003)
- [7] M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, P. Yang, *Nat. Mater.*, 4, 455 (2005)
- [8] D. Kieven, T. Dittrich, A. Belaidi, J. Tornow, K. Schwarzburg, N. Allsop, M. Lux-Steiner *Appl. Phys. Lett.*, 92, 153107 (2008)
- [9] W.J. Li, E.W. Shi, W.Z. Zhong, Z.W. Yin, *J. Cryst. Growth*, 203,186 (1999)
- [10] A. Goux, T. Pauporté, J. Chivot, D. Lincot, *Electrochim. Acta*, 50, 2239 (2005)
- [11] S.F. Patil, A.V. Borhade, M. Nath, *Appl. Radiat. Isot.*, 45, 1 (1994)
- [12] J.J. Chen, M.H. Yu, W.L. Zhou, K. Sun, L.M. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 173119 (2005)
- [13] Y.B. Li, Y. Bando, D. Golberg, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 3603 (2004)
- [14] E.S. Brandt, *J. Electroanal. Chem.*, 150, 97 (1983)
- [15] C.Q. Cui, S.P. Jiang, A.C.C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1535 (1992)
- [16] L. Xu, Y. Guo, Q. Liao, J. Zhang, D. Xu, *J. Phys. Chem. B*, 109, 13519 (2005)
- [17] W.E. Mustain, J. Prakash, *J. Electrochem. Soc.*, 154, A668 (2007)
- [18] A. Goux, T. Pauporté, D. Lincot, *Electrochim. Acta*, 51, 3168 (2006)
- [19] T. Pauporté, D. Lincot, *J. Electroanal. Chem.*, 54, 517 (2001)
- [20] O. Dulub, U. Diebold, G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.*, 90, 16102 (2003)
- [21] S. Peulon, D. Lincot, *Adv. Mater.*, 8, 166 (1996)
- [22] J. Yu, H. Cao, Y. Chen, L. Kang, H. Yang, *J. Electroanal. Chem.*, 69, 474 (1999)
- [23] O.M. Magnussen, *Chem. Rev.*, 102, 679 (2002)
- [24] M. Kruff, B. Wohlmann, C. Stuhlmann, K. Wandelt, *Surf. Sci.*, 337, 601(1997)
- [25] M. Wilms, P. Broekmann, M. Kruff, Z. Park, C. Stuhlmann, K. Wandelt, *Surf. Sci.*, 83, 402 (1998)

- [26] T. Fukuda, A. Aramata, *J. Electroanal. Chem.*, 112, 467 (1999)
- [27] B. Wohlmann, Z. Park, M. Krufft, C. Stuhlmann, K. Wandelt, *Colloids Surf. A*, 15, 134 (1998)
- [28] S.P. Jiang, C.Q. Cui, A.C.C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 3599 (1991)
- [29] R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, I. Mora-Seró, Y.Luo, J.Bisquert, *Phys. Stat. Sol. a*, *in press* (2008)

# *Formation des réseaux de nanotubes de ZnO*

---

## **IV.1 Introduction**

Ce chapitre étudie la formation des réseaux de nanotubes de ZnO à partir des réseaux de nanofils. Après optimisation de leur formation, les dimensions de ces nanotubes seront contrôlées de façon précise. Ainsi ce chapitre sera divisé comme suivant :

La première partie concerne la formation des réseaux de nanotubes par optimisation de plusieurs paramètres.

Dans la deuxième partie nous étudions la formation des nanotubes à dimensions contrôlées.

Les propriétés structurales des nanotubes à différentes dimensions seront présentées dans la troisième partie et nous terminons le chapitre par une conclusion générale.

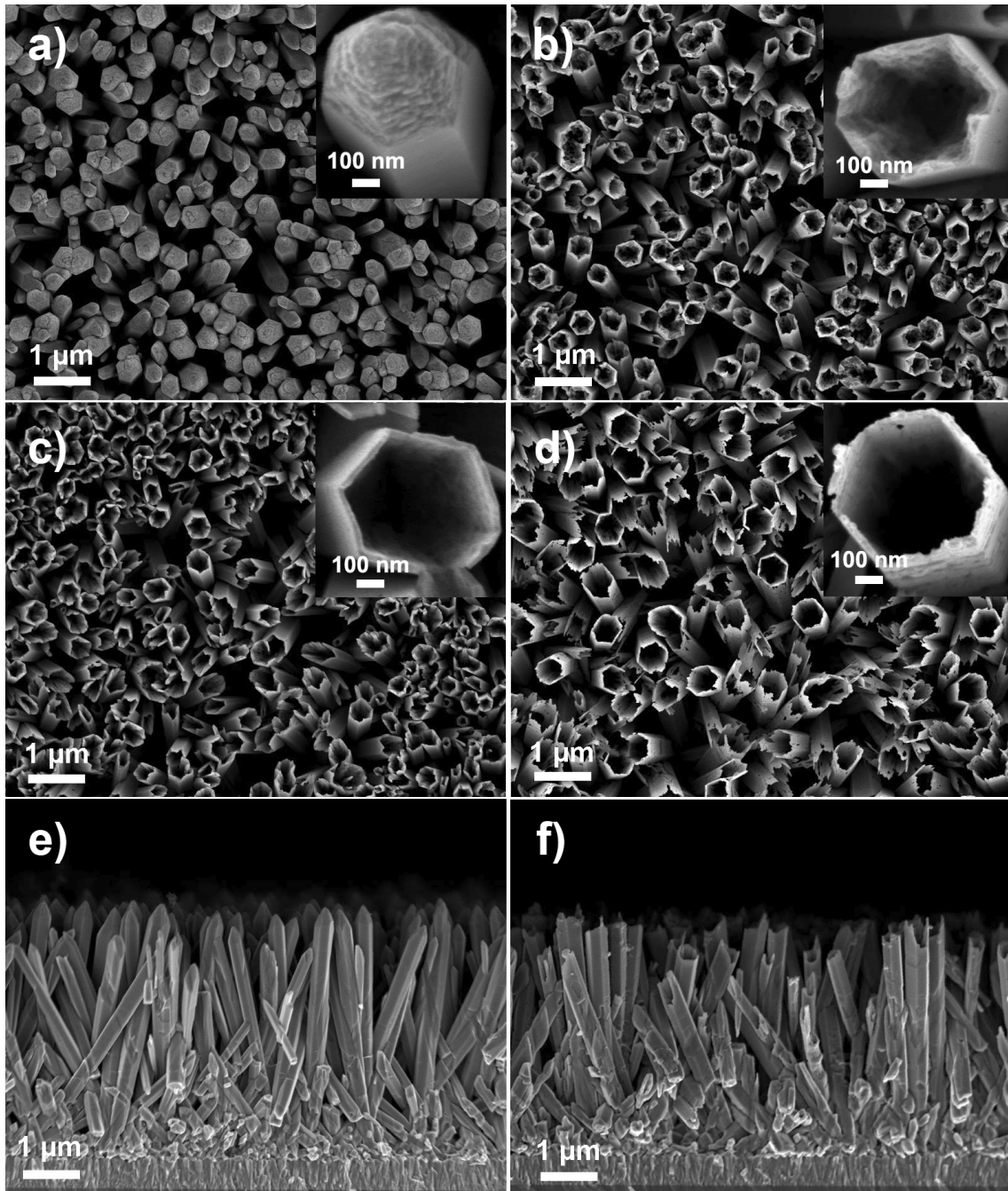
## IV.2 Formation des réseaux de nanotubes de ZnO

### IV.2.1 Introduction

Nos résultats dans l'étude concernant l'électrodépôt des réseaux de nanofils de ZnO à différentes [KCl] suggèrent que l'adsorption des ions  $\text{Cl}^-$  à la surface (0001) peut entrer en compétition avec les ions  $\text{OH}^-$  produits par la réduction de l' $\text{O}_2$  (Equations I.7 et 8), et donner lieu à des croissances latérales de nanofils dans certaines conditions ( $[\text{KCl}] \geq 1 \text{ M}$ ). **Maintenant la question que nous nous posons est la suivante : que se passe-t-il quand la production des ions  $\text{OH}^-$  s'arrête, c'est-à-dire quand le processus électrochimique s'arrête ?** A priori, puisque l'adsorption des ions  $\text{Cl}^-$  semble être indépendante du processus électrochimique, ces derniers peuvent continuer, sans la production des ions  $\text{OH}^-$ , à s'adsorber sur la surface la moins stable des nanofils de ZnO qui est (0001). Pour répondre à cette question nous avons étudié les effets des solutions contenant des ions  $\text{Cl}^-$  à différentes concentration, sur les réseaux de nanofils de ZnO.

### IV.2.2 Influence de la concentration de KCl

Pour cette étude nous avons utilisé des réseaux de nanofils de ZnO déposés dans les conditions suivantes :  $[\text{ZnCl}_2] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{KCl}] = 3,4 \text{ M}$ ,  $\text{O}_2$  saturée,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V = -1 \text{ V}$  vs ECS,  $q = 10 \text{ C/cm}^2$  et couche tampon Y. Quatre échantillons déposés dans ces conditions sont plongés pendant 3 h dans des solutions de [KCl] variant entre 0,1 et 3,4 M à 80 °C sans appliquer de courant. Cette série d'échantillon a été répétée plusieurs fois pour confirmer la validité de la méthode. Les photos MEB des figures IV.1a-d montrent les vues planes des échantillons plongés dans les solutions à différentes concentrations de KCl (0,1-3,4 M).



**Figure IV.1** Images MEB de : (a) ; (b), (c) et (d) réseaux de nanofils de ZnO trempés dans différentes solutions de [KCl] (0,1 ; 1, 2 et 3.4 M, respectivement) durant 3 h et à 80 °C. Les inserts montrent les images de haute résolution des nanostructures 1D de ZnO. Les figures (e) et (f) correspondent aux coupes transverses des réseaux montrés dans les figures (a) et (d), respectivement.

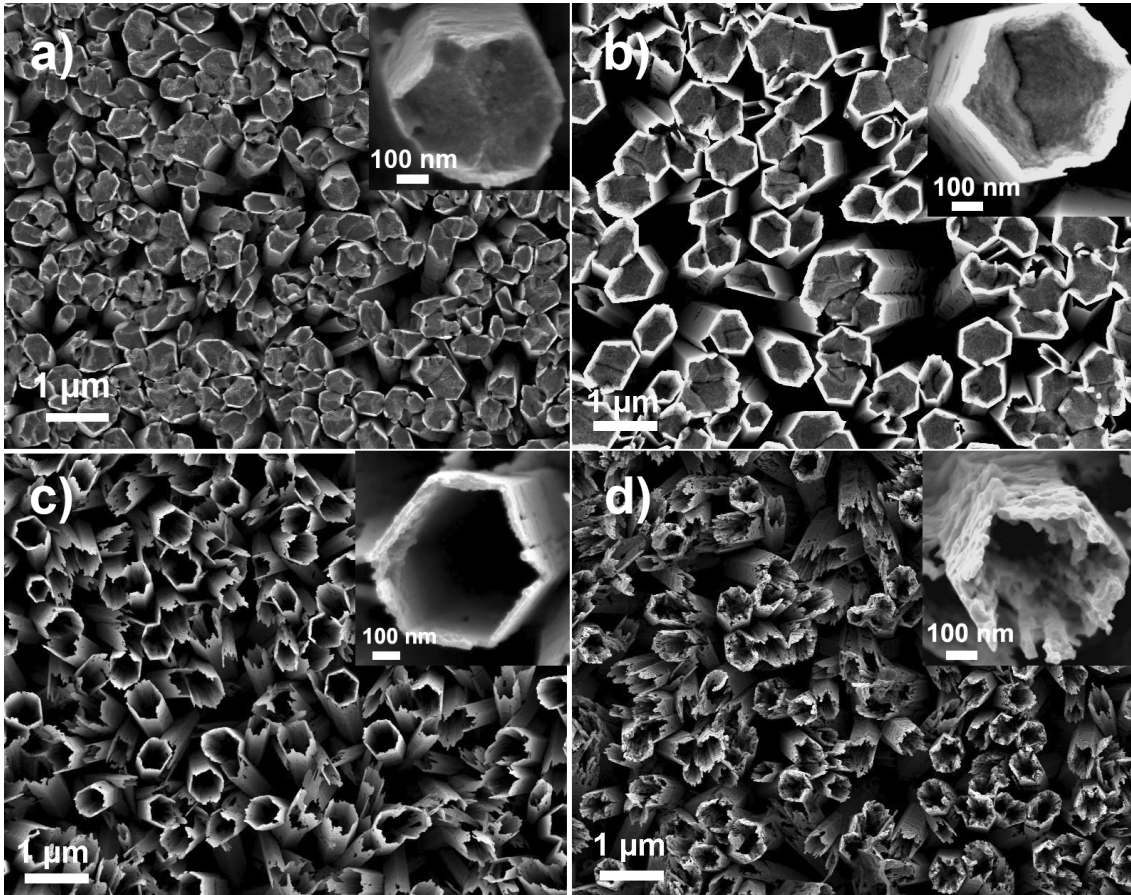
Les réseaux des nanofils trempés dans la solution 0,1 M de KCl (Figure IV.1a) ne présentent aucun changement de morphologie. Le diamètre et la longueur moyenne estimés des nanofils constituant ce dépôt sont  $\sim 500$  nm et  $\sim 5$   $\mu$ m, respectivement. Des résultats différents sont observés avec les autres concentrations de KCl. En regardant les micrographies MEB des figures IV.1b, c et d, nous remarquons qu'il y a une dissolution partielle et



homogène aux centres des nanofils dans les réseaux et que les nanofils ont transformés en nanotubes. Toutefois il n'y a pas de variations significatives des diamètres externes de ces nanotubes par rapport à ceux des nanofils de la figure IV.1a. Cette dissolution semble être plus efficace quand [KCl] augmente (Inserts des figures IV.1b, c et d). En d'autres termes, quand [KCl] augmente la profondeur des trous augmente et l'épaisseur des parois diminue. La profondeur des trous générés n'est pas facile à déterminer à partir des photos MEB, en revanche l'insert de la figure IV.1b montre bien que les nanotubes ne sont pas totalement creux à [KCl] = 1 M. Par similitude nous avons supposé que pour les deux autres réseaux (Figures IV.1c et d) la profondeur de nanofils dissous dans les nanotubes augmente au fur et à mesure que [KCl] augmente. Concernant les épaisseurs des parois, des estimations faites sur plusieurs échantillons montrent qu'elles diminuent de ~45 à ~20 nm quand la concentration de KCl augmente de 1 à 3,4 M. En ce qui concerne la longueur des nanotubes, les images MEB des coupes transverses des figures IV.1a et d montrent qu'il n'y a pas de différence entre les réseaux de nanofils (Figure IV.1e) et les nanotubes dissous à 3,4 M de KCl (Figure IV.1f). Cela implique que la dissolution se fait seulement aux centres des sommets des nanofils de ZnO et continue en profondeur sans attaquer les parois latérales. Cette dissolution sélective renforce notre hypothèse concernant l'adsorption des ions chlorure durant l'ECD sur les faces (0001) pour favoriser les croissances latérales durant le procédé de dépôt.

### IV.2.3 Influence de la température et de la durée de trempage

Nous avons étudié l'influence de la température de la solution sur la dissolution du cœur des nanofils. L'étude a été réalisée entre 25 et 80 °C dans la solution de [KCl] = 3,4 M et durant 3h. Nous avons remarqué que la dissolution est plus rapide quand la température augmente. Les figures IV.2a et c montrent des nanofils dissous après 3 h dans une solution de KCl à 3,4 M à 25 et 80 °C, respectivement. Les épaisseurs des parois (~ 20 nm) des deux réseaux de nanotubes sont à peu près égales. L'épaisseur des parois des nanotubes semble être indépendante de la température.

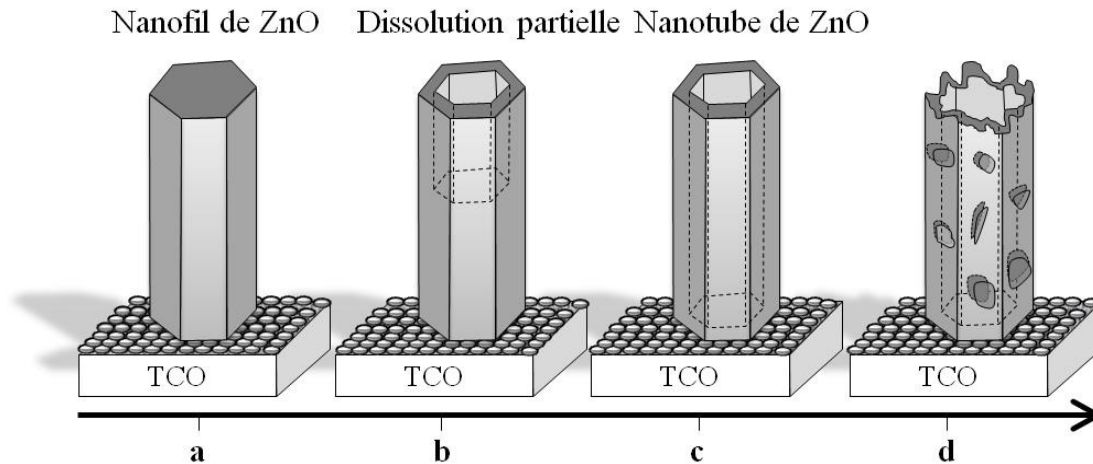


**Figure IV.2** Image MEB de vue plane des réseaux de nanofils de ZnO trempés dans une solution de  $[KCl] = 3,4 \text{ M}$  durant : (a) 3h et à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ; (b), (c) et (d) 0,5, 3 et 5 h à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivement.

Pour déterminer la durée de trempage conduisant à la dissolution complète du cœur des nanotubes, nous avons effectué une série d'échantillons avec les conditions optimisées précédemment ( $[KCl] = 3,4 \text{ M}$  et  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en fonction de la durée de trempage.

Les figures IV.2 b, c et d présentent trois réseaux de nanofils (à l'origine) dissous pendant 0,5, 3 et 5 h, respectivement. Les épaisseurs des parois des nanotubes dissous après 0,5 h dans la solution (Figure IV.2b) sont à peu près égales (20 nm) à celles obtenues après 3 h (Figure IV.2c). Ceci montre que l'épaisseur des parois des nanotubes est indépendante de la durée de trempage. Pour une durée de 5h (Figure IV.2d), nous observons une dégradation des parois des nanotubes, donnant lieu à des dégradations complètes du ZnO au bout d'un certain moment (vérifié pour un échantillon plongé pendant 9h). Donc le temps optimal pour la dissolution complète des cœurs des nanofils à ces dimensions ( $d \sim 0,5 \text{ nm}$ ,  $L \sim 5 \mu\text{m}$ ) sans dégradation des parois est d'environ 3h. Mais il est important de noter que nous n'avons pas obtenu de nanotubes à des diamètres inférieurs à 150 nm (dégradation homogène des sommets des nanofils). Cela a été confirmé par des études de MET (Figure IV.4). Le schéma de la

figure IV.3 est adapté aux étapes de dissolution indépendamment des dimensions spécifiques des nanofils obtenus par ECD.



**Figure IV.3** Schéma du procédé de dissolution. (a) et (d) correspondent à la plus courte et la plus longue période de dissolution, respectivement.

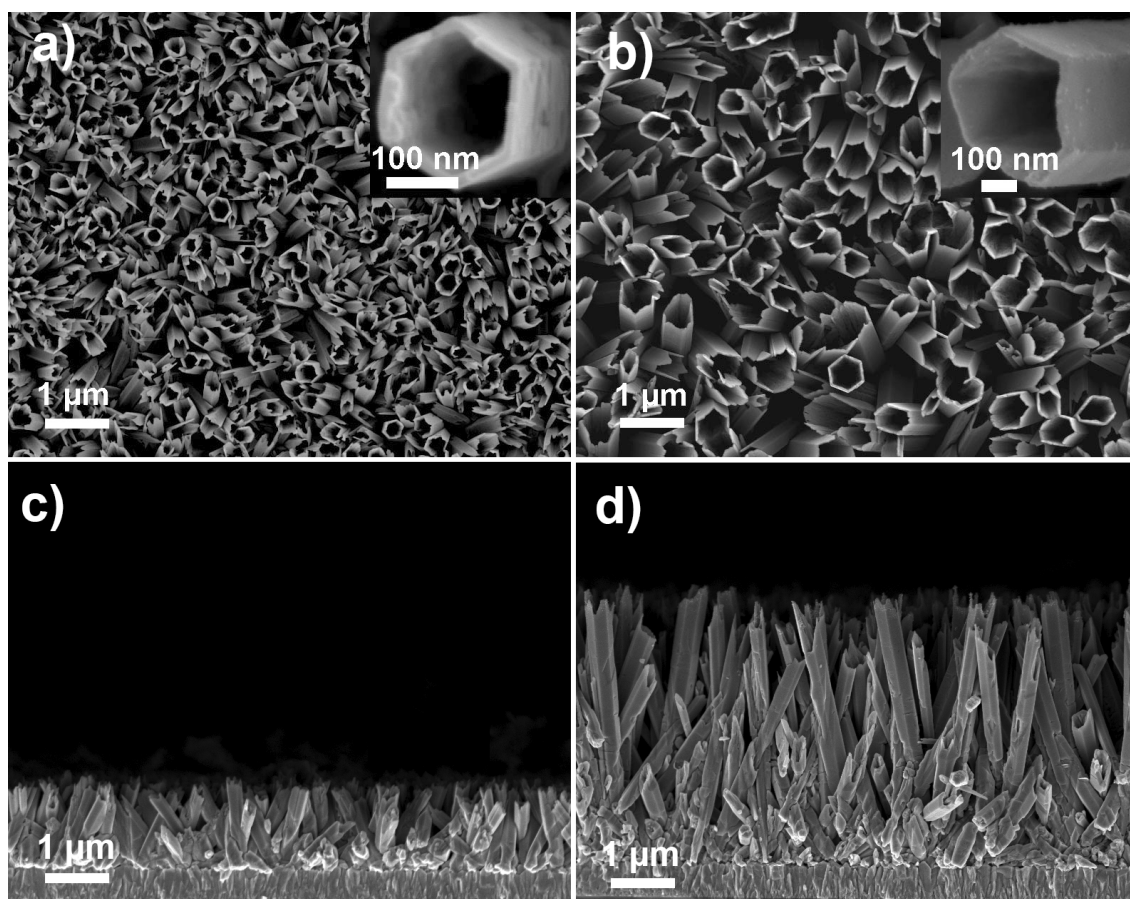
#### IV.2.4 Mécanisme proposé

Le ZnO possède deux surfaces polaires de charges opposées perpendiculaire à la direction  $[0001]$ . Ces surfaces se terminent par des ions  $Zn^{2+}$  ou  $O^{2-}$  sur les surfaces  $(0001)$  et  $(000\bar{1})$  de ZnO, respectivement, ce qui aboutit à la génération d'un moment dipolaire parallèle à l'axe  $c$ . La stabilité des surfaces  $(0001)$  et  $(000\bar{1})$  exige qu'elles soient respectivement la plus positive et la plus négative [1]. Normalement la structure cristallographique typique de ZnO possède une surface sommet  $(0001)$ , une surface base  $(000\bar{1})$ , et une surface non polaire  $(10\bar{1}0)$  parallèle à l'axe  $c$  [2]. Si les nanofils de ZnO possèdent les mêmes caractéristiques, les ions  $Cl^-$  doivent s'adsorber sur les charges positives de la surface la moins stable du ZnO  $(0001)$ . Les faces  $(10\bar{1}0)$  étant considérées comme les surfaces les plus stables de ZnO [3, 4], l'adsorption des ions chlorure sur les surfaces latérales doivent être les moins probables. L'adsorption des  $Cl^-$  sur la surface  $(0001)$  de ZnO qui se termine par le zinc peut participer à la formation de complexes solubles comme par exemple  $ZnCl^+$ . Cela peut conduire à une dissolution de ZnO de la face  $(0001)$ , générant des nanotubes sans toucher aux faces latérales  $(10\bar{1}0)$ .

## **IV.3 Réseaux de nanotubes de ZnO à dimensions contrôlé**

### **IV.3.1 Contrôle des dimensions externes**

Une fois les conditions d'obtention des nanotubes optimisées ( $[KCl] = 3,4 \text{ M}$ ,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $t = 3\text{h}$  pour  $d = 500 \text{ nm}$  et  $L = 5 \text{ }\mu\text{m}$ ), nous passons à l'étape de variation de leurs dimensions. Les études faites dans la section III.2 sur le contrôle des dimensions des nanofils de ZnO peuvent être appliquées ici pour former des nanotubes à des dimensions contrôlées. Alors, pour faire diminuer en même temps le diamètre et la longueur des nanofils, nous avons tout simplement diminué la densité de charge appliquée pour ce dépôt ( $2,5 \text{ C/cm}^2$ ). Cette stratégie de contrôle des dimensions permet de faire varier en même temps la longueur et le diamètre des nanofils (Figure III.22). Mais les compétences acquises pendant cette thèse nous permettent aussi de faire varier le diamètre et la longueur de façon indépendante (Voir Chapitre III). Des réseaux de nanofils de ZnO de diamètre  $200 \text{ nm}$  et longueur de  $1,3 \text{ }\mu\text{m}$  sont obtenus à une densité de charge de  $2,5 \text{ C/cm}^2$ . Après l'optimisation de la durée de trempage, nous avons obtenu à partir de ces nanofils des nanotubes complètement creux (images MET figures IV.8 et IV.9) après  $2 \text{ h}$  de trempage. La figure IV.4 montre les nanotubes obtenus dans ces conditions en comparaison avec les nanotubes obtenus à  $10 \text{ C/cm}^2$ . Donc des nanofils avec une large gamme de dimensions ( $d = 200\text{-}500 \text{ nm}$ ,  $L = 1,3\text{-}5 \text{ }\mu\text{m}$ ) peuvent être obtenus en changeant les paramètres électrochimiques pour déposer les nanofils et en optimisant la durée de trempage.



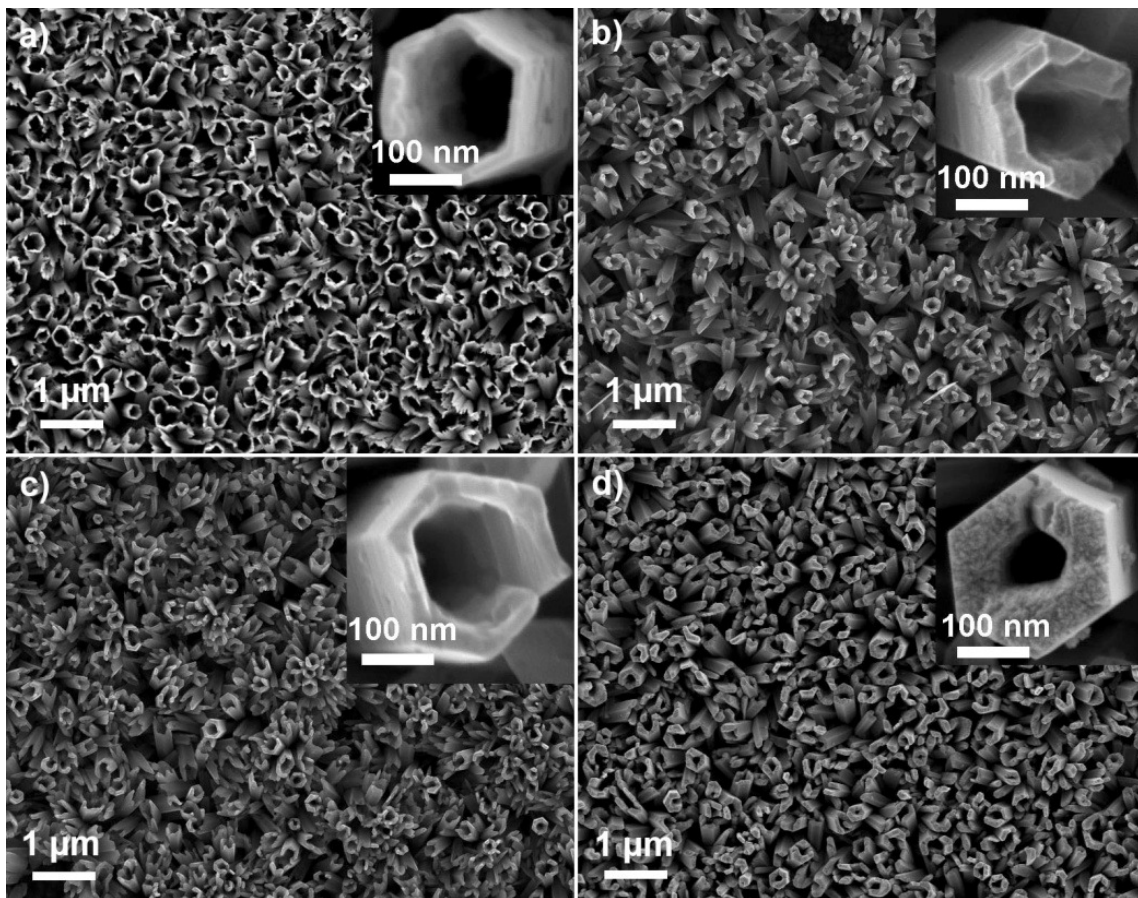
**Figure IV.4** Images MEB de deux réseaux de nanotubes de ZnO à différentes dimensions obtenus à :  $2,5 \text{ C/cm}^2$  ((a) et (c)) et  $10 \text{ C/cm}^2$  ((b) et (d)) durant la première étape de dépôt.

Cette méthode permet dans certains cas (quand  $[\text{KCl}] = 3,4 \text{ M}$ ) d'utiliser la même solution de dépôt des nanofils pour fabriquer des nanotubes. Nous avons fait des essais avec et sans  $\text{ZnCl}_2$  ( $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) dans la solution de KCl, le pH bouge très peu (0,2-0,3) et nous n'avons pas trouvé de différences très importantes concernant la dissolution dans les deux cas.

### IV.3.2 Contrôle de l'épaisseur des parois

Le contrôle des épaisseurs des murs que nous avons proposé en faisant varier  $[\text{KCl}]$  entre 1 et 3,4 M dans la section IV.2.2 nous permet de varier ces épaisseurs entre 20 et 45 nm. En plus nous avons remarqué dans la figure IV.1b que même si l'épaisseur est de 45 nm, nous ne pouvons pas dissoudre tout le cœur du nanotube à moins d'augmenter la durée de trempage. Dans cette étude, nous proposons une méthode pour contrôler les épaisseurs des nanotubes en ajoutant une troisième étape aux deux étapes précédentes (ECD des nanofils et formation des nanotubes) et en partant des nanotubes à faibles épaisseurs ( $\sim 20 \text{ nm}$ ).

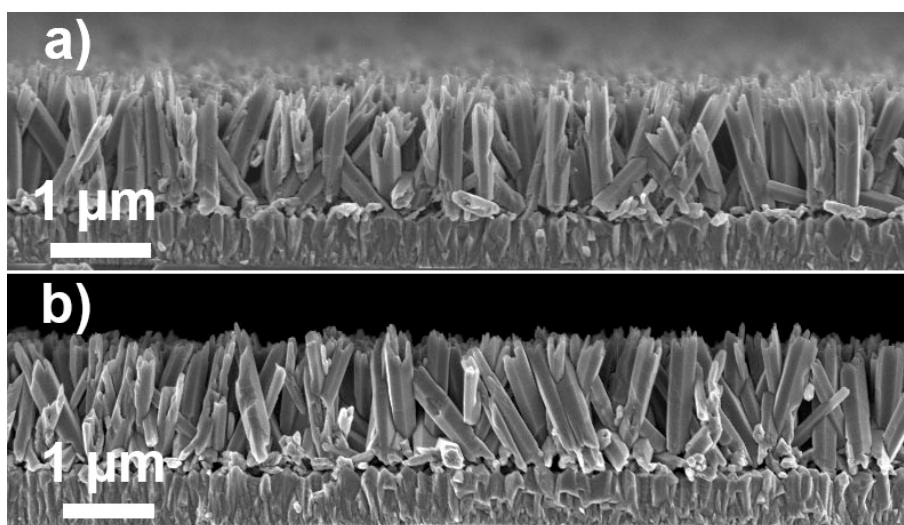
Cette méthode consiste à prendre des réseaux de nanotubes déjà formés sur le TCO comme cathode et de faire croître du ZnO sur les nanotubes par électrodépôt dans les mêmes conditions qui ont permis d'obtenir les nanofils de ZnO à  $[KCl] = 0,1 \text{ M}$ . Les conditions d'ECD sont :  $[ZnCl_2] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[KCl] = 0,1 \text{ M}$ ,  $O_2$  saturée,  $V = -1 \text{ V vs ECS}$  et  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les réseaux de nanotubes choisis pour faire le dépôt sont ceux obtenus pour les conditions d'ECD à  $2,5 \text{ C/cm}^2$  et ils sont représentés dans l'image MEB de la figure IV.5a. Les densités de charge appliquées sur ces derniers sont 1, 2,5 et  $5 \text{ C/cm}^2$  (Figures IV.5b, c et d, respectivement).



**Figure IV. 5** (a) image MEB des réseaux de nanotubes obtenus après la deuxième étape. (b), (c) et (d) : réseaux des nanotubes de ZnO obtenus à la troisième étape après passage de  $1 \text{ C/cm}^2$ ,  $2,5 \text{ C/cm}^2$  et  $5 \text{ C/cm}^2$ , respectivement.  $[KCl]$  utilisée dans la troisième étape est à  $0,1 \text{ M}$ .

Une variation importante des épaisseurs des murs est observée en modifiant la densité de charge. L'épaisseur des murs dans les réseaux de nanotubes augmente de 20 (Figure IV.5a) jusqu'à 85 nm (Figure IV.5d) en passant de 1 à  $5 \text{ C/cm}^2$ . Il faut bien noter que l'augmentation des épaisseurs, observées à partir des vues planes, se fait seulement à l'intérieur des nanotubes, le diamètre externe reste constant.

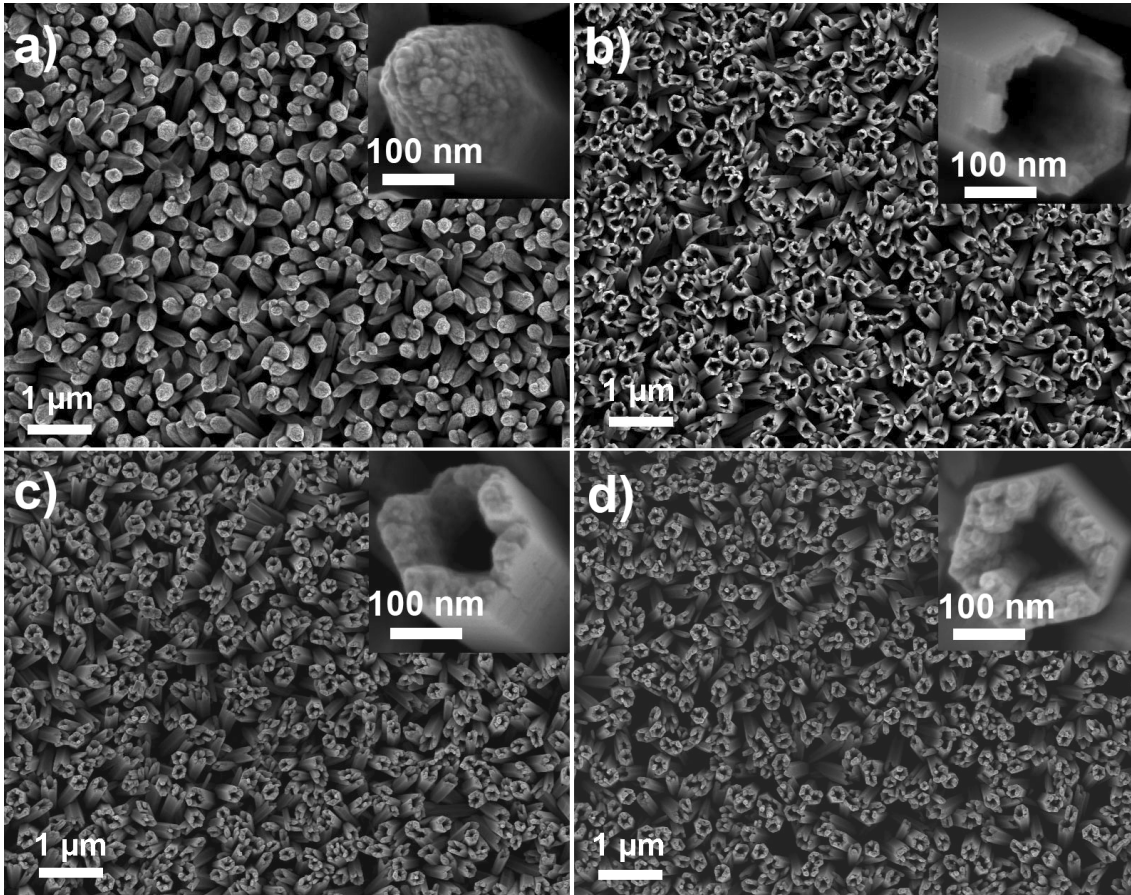




**Figure IV.6** Images MEB des coupes transverses des réseaux de nanotubes obtenus après (a) la deuxième étape et (b) la troisième étape à  $5 \text{ C/cm}^2$ .

La figure IV.6 montre les images MEB des coupes transverses des nanotubes obtenus à partir de la deuxième étape (Figure IV.5a) et des nanotubes obtenus après la troisième étape à  $5 \text{ C/cm}^2$  (Figure IV.5b). Des différences significatives de longueur ne sont pas identifiées entre ces deux réseaux de nanotubes. En conjuguant les résultats des figures IV.5 et 6 nous pouvons déduire que le dépôt de ZnO se fait seulement à l'intérieur des nanotubes.

Le procédé de formation des nanotubes, avec des épaisseurs de parois contrôlées, par les trois étapes (ECD<sub>1</sub>+dissolution+ECD<sub>2</sub>) peut se faire aussi en utilisant la même solution depuis le début (ECD<sub>1</sub>) jusqu'à la fin (ECD<sub>2</sub>). Les réseaux de nanofils de la figure IV.7a sont obtenus dans les conditions de dépôts suivantes :  $[\text{ZnCl}_2] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{KCl}] = 3,4 \text{ M}$ ,  $\text{O}_2$  saturée,  $V = -1 \text{ V vs ECS}$  et  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ces nanofils sont conservés dans la même solution pendant deux heures après l'ECD pour avoir une dissolution complète de leurs cœurs et se transformer en réseaux de nanotubes (Figure IV.7b) d'épaisseur 20 nm. Ces derniers sont gardés aussi dans la même solution pour faire la troisième étape (ECD<sub>2</sub>) en utilisant les mêmes conditions de dépôt des nanofils de la première étape (ECD<sub>1</sub>). Cette étape est réalisée avec deux densités de charge différentes de 0,25 et  $0,5 \text{ C/cm}^2$ .



**Figure IV.7** Image MEB (a) des réseaux de nanofils de ZnO obtenus à la première étape ; (b) des réseaux de nanotubes obtenus à la deuxième étape ; (c) et (d) : réseaux des nanotubes de ZnO obtenus à la troisième étape après passage de  $0,25 \text{ C/cm}^2$  et  $0,5 \text{ C/cm}^2$ , respectivement. [KCl] utilisée dans la troisième étape est à  $3,4 \text{ M}$ .

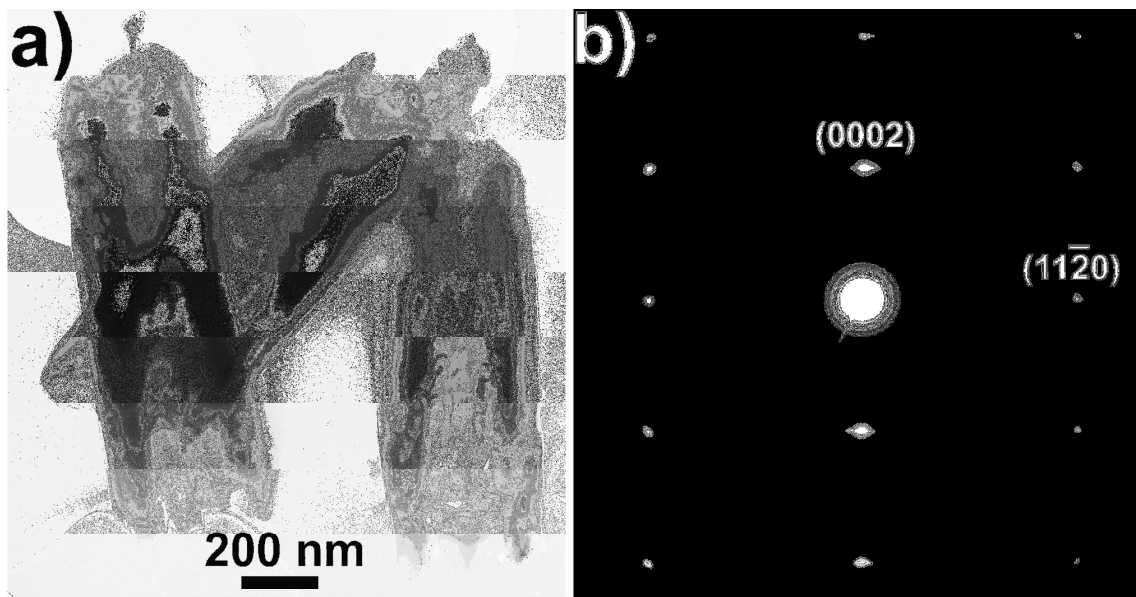
Une augmentation du diamètre interne est observée en passant des nanotubes obtenus dans la deuxième étape (dissolution, figure IV.7b) vers ceux obtenus après la troisième étape ( $\text{ECD}_2$ , figures IV.7c et d). Les nanotubes obtenus dans cette étude après la dissolution (Figure IV.7b) possèdent des épaisseurs de  $\sim 20 \text{ nm}$ , ce qui montre la bonne reproductibilité de cette méthode pour obtenir des réseaux de nanotubes. La troisième étape est réalisée à des densités de charge inférieures à celles de l'étude précédente ( $0,25\text{-}0,5 \text{ C/cm}^2$  contre  $1\text{-}5 \text{ C/cm}^2$  pour l'étude précédente) et donne lieu à une augmentation relativement importante de l'épaisseur des murs. Ces dernières augmentent de  $20$  à  $60 \text{ nm}$  (Figure IV.7c) puis à  $80 \text{ nm}$  (Figure IV.7d) en utilisant respectivement des densités de charge de  $0,25$  et  $0,5 \text{ C/cm}^2$ , tandis que dans l'étude précédente des augmentations des épaisseurs similaires ont été obtenues en utilisant des densités de charge 10 fois plus grandes ( $2,5$  et  $5 \text{ C/cm}^2$ , figure IV.5). Cette augmentation des épaisseurs des parois à de faibles densités de charge confirme notre hypothèse concernant l'augmentation du rapport production des ions  $\text{OH}^-$  sur la diffusion des ions  $\text{Zn}^{2+}$  avec l'augmentation de  $[\text{Cl}^-]$  et le rendement de dépôt. Cette dernière étude présente un grand



intérêt d'un point de vue industriel car elle permet de faire tout le procédé dans la même solution sans manipuler l'échantillon.

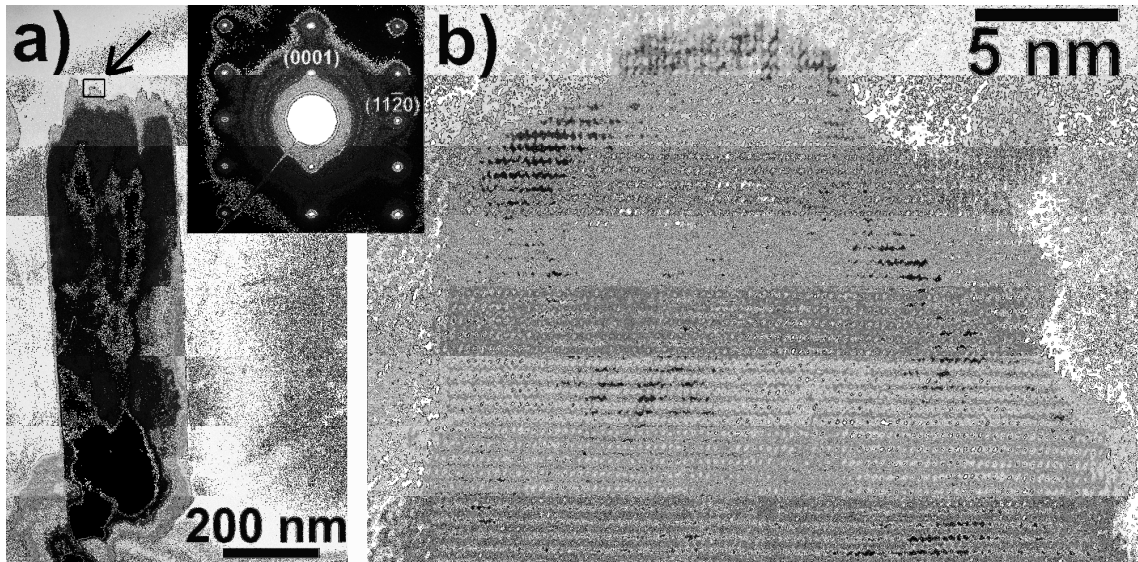
#### IV.4 Propriétés structurales

Les propriétés structurales des nanotubes de ZnO sont analysées par MET et DRX. La figure IV.8a présente les images MET de trois nanotubes détachés de l'échantillon de la figure IV.5a. La dissolution totale du cœur des nanotubes est bien observée (Figure IV.8a). En plus, l'épaisseur des parois semble être homogène tout au long des nanotubes. La figure IV.8b présente le cliché de diffraction des électrons du nanotube placé à gauche de la figure IV.8a. Ce cliché de diffraction montre que le nanotube a une structure hexagonale Wurtzite, contenant l'axe  $[0001]$  parallèle à l'axe longitudinal et qu'il est monocristallin. La dissolution du cœur des nanofils n'a pas donc changé les propriétés structurales des nanotubes par rapport aux nanofils (Figure III.24).



**Figure IV.8** (a) Image MET à champ clair des nanotubes de ZnO obtenus après la deuxième étape dans les mêmes conditions que celles de la figure 6.a ; (b) Cliché de diffraction du nanotube qui est placé à gauche dans (a).

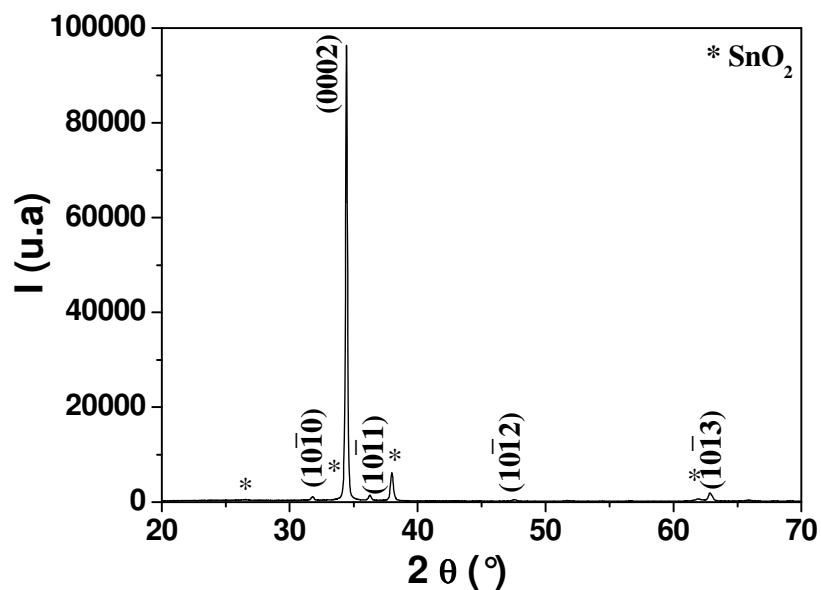
A la fin des trois étapes de formation, les nanotubes obtenus ont été analysés par MET pour voir si leurs propriétés structurales ont changé. La figure IV.9 présente les images MET d'un nanotube détaché de l'échantillon obtenu après la troisième étape à  $5 \text{ C/cm}^2$  (Figure IV.5d).



**Figure IV.9** (a) Image MET à champ clair d'un nanotube de ZnO obtenu après la troisième étape dans les mêmes conditions que celles de la figure 7.d. Insert : cliché de diffraction. (b) Images MET à haute résolution de la région encadrée du nanotube de la figure (a).

Malheureusement, vu l'épaisseur obtenue pour ces nanotubes (85 nm), il est difficile de voir la porosité par des observations MET (Figure IV.9a) car les électrons doivent passer deux parois de 85 nm et les différences de contrastes ne sont pas observées. Les inhomogénéités du sommet de ce nanotube nous ont permis de réaliser une analyse HRTEM d'une des parois (85 nm). La figure IV.9b présente cette analyse du sommet du nanotube (flèche dans la figure 9a) et confirme la croissance selon l'axe [0001] ainsi que la monocristallinité de ce nanotube. De plus, le cliché de diffraction des électrons effectué sur ce nanotube montre qu'il a une structure monocristalline.

Le spectre DRX effectué sur cet échantillon, montre que malgré la concentration élevée de KCl utilisée pour la dissolution des nanofils et malgré les éventuelles adsorptions des ions Cl<sup>-</sup>, aucune phase additionnelle au ZnO n'est observée (Figure IV.10).



**Figure IV.10** Spectre de diffraction des rayons X d'un réseau de nanotubes de ZnO obtenus dans la deuxième étape. Les indices des pics correspondent à la phase Wurtzite de ZnO. Les étoiles indiquent les pics de la phase SnO<sub>2</sub> tétragonale.

Malgré les traitements que les nanotubes ont subis, leurs propriétés structurales restent inchangées par rapport aux deux étapes précédentes (ECD des nanofils et formation des nanotubes).

## IV.5 Conclusion générale

La formation des nanotubes de ZnO à dimensions externes ( $d = 200\text{-}500\text{ nm}$ ,  $L = 1,3\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$ ) contrôlées à partir de la dissolution sélective des nanofils de ZnO a été étudiée. L'effet de plusieurs paramètres sur l'optimisation de la dissolution complète des nanotubes a été montré. La concentration de KCl joue sur la vitesse de la dissolution et sur l'épaisseur des murs (20-45 nm). La température de la solution agit sur la vitesse de dissolution. Par contre, la variation des épaisseurs des parois est indépendante de la température. Le temps de trempage dans les solutions est optimisé dans une large gamme de dimensions. L'avantage de cette méthode par rapport aux autres méthodes utilisant la dissolution des nanofils est le milieu neutre ( $\text{pH}\sim 7$ ) de la solution. De plus, en excluant la méthode publiée par She et al. [5] pendant la rédaction de ce manuscrit, le temps nécessaire pour la formation des nanotubes par les autres méthodes de dissolution (12-24 h) limite leur utilisation au niveau industriel.

De plus, une troisième étape électrochimique ajoutée à l'ECD des nanofils et à la formation des nanotubes de ZnO permet de jouer sur le diamètre interne des nanotubes. Des épaisseurs

de parois de 20 à 85 nm sont obtenues en appliquant des densités de charge de 1 à 5 C/cm<sup>2</sup>. Aucune variation du diamètre externe ni des longueurs des nanotubes n'a été identifiée au cours du deuxième électrodépôt, la croissance ayant lieu seulement à l'intérieur des nanotubes. Cette méthode permet de passer à nouveau des nanotubes aux nanofils en augmentant la densité de charge. En plus, cette méthode est applicable à toutes les dimensions de nanotubes, à condition d'estimer la densité de charge nécessaire pour avoir l'épaisseur voulue. Il est important de signaler que la formation des nanotubes à épaisseurs des murs et dimensions contrôlées peut se faire en utilisant une seule solution pour les trois étapes de formation. Cela augmente l'intérêt de cette méthode pour une utilisation au niveau industriel. Finalement les dimensions externes et internes des nanotubes pourront être façonnées dans une gamme plus large que celle obtenue ici, en modifiant la densité de charges (ECD<sub>1</sub> et ECD<sub>2</sub>) et la durée de trempage. Cette étude permet non seulement d'augmenter le facteur de rugosité mais aussi les rapports surface-sur-volume qui peuvent atteindre des valeurs proches voire plus élevées que celles des couches de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>.

## **IV.6 Références**

- [1] C. Noguera, *J. Phys.: Condens. Matter*, 12, R367 (2000)
- [2] W.J. Li, E.W. Shi, W.Z. Zhong, Z.W. Yin, *J. Crys. Growth.*, 203, 186 (1999)
- [3] B. Meyer, D. Marx, *Phys. Rev. B*, 67, 35403 (2003)
- [4] U. Diebold, L.V. Koplitz, O. Dulub, *App. Surf. Sc.*, 237, 336 (2004)
- [5] G. She, X. Zhang, W. Shi, X. Jack, C. Chang, C. Lee, S. Lee, C. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 053111 (2008)

## *Propriétés Electriques et Optiques*

---

### **V.1 Introduction**

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés électriques et optiques des réseaux de nanofils de ZnO. Dans le chapitre III nous avons montré différentes méthodes pour contrôler les dimensions de ces nanofils en étudiant différentes compositions de solutions. Le présent chapitre est divisé en deux parties :

Dans la première partie nous étudierons la variation de la densité de porteurs de charge des nanofils de ZnO obtenus avec différents types de solutions.

Dans la deuxième partie nous étudions la variation des propriétés optiques des réseaux de nanofils de ZnO en fonction de la nature de la solution de dépôt utilisée. L'effet de la variation des dimensions des nanofils et de leur morphologie sur les propriétés optiques est aussi étudié.

### V.2 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des réseaux de nanofils de ZnO sont étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Une partie de cette étude a été faite pendant un stage d'un mois, au sein de l'équipe du Professeur J. Bisquert au Département de Physique de l'Université Jaume I à Castellon en Espagne.

Cette section va être divisée en trois parties :

Dans la première partie nous montrerons comment obtenir la densité des porteurs de charge (donneurs pour les semiconducteurs de types n) des nanofils de ZnO à partir du traitement des données expérimentales et des modélisations.

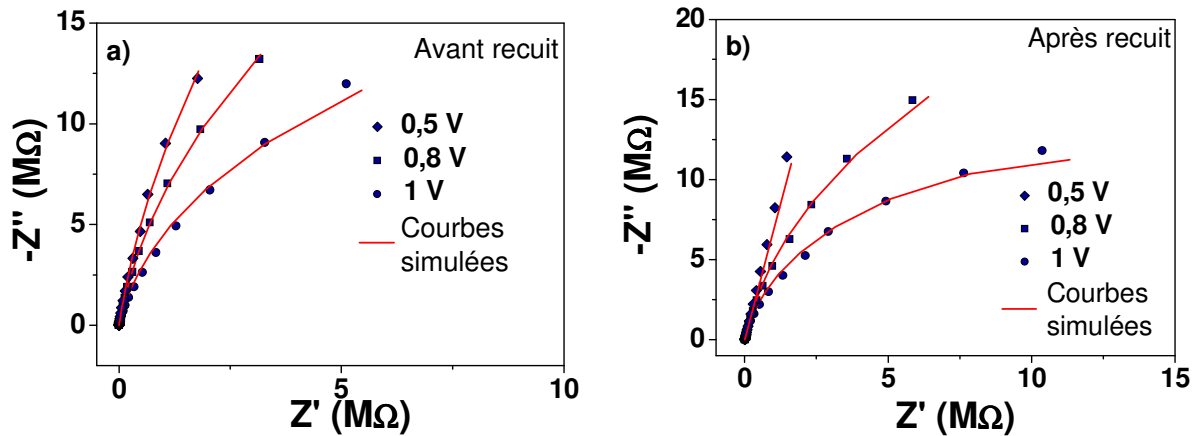
Dans la deuxième et la troisième partie nous étudierons la variation des densités de donneurs des réseaux de nanofils obtenus en fonction des concentrations de KCl et ZnCl<sub>2</sub>.

#### V.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique : traitement des données expérimentales et modélisation

Dans cette section nous présentons les différentes étapes suivies pour déterminer la densité de donneurs des nanofils de ZnO par SIE. Pour cela, nous présentons comme exemple le cas d'un échantillon sans recuit et celui d'un échantillon recuit. Comme nous le verrons dans cette section, le recuit change considérablement la densité de porteurs ( $N_d$ ). En conséquence, ce choix nous permet de montrer le protocole suivi pour des échantillons avec des densités de donneurs relativement élevées (échantillons non recuits) et aussi faibles (échantillons recuits) pour la détermination des  $N_d$  des nanofils de ZnO déposés dans différentes conditions.

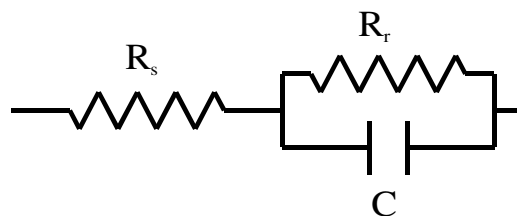
A titre d'exemple, la figure V.1 montre les diagrammes d'impédances mesurés expérimentalement à trois potentiels différents (0,5, 0,8 et 1 V vs Ag/AgCl) et dans une gamme de fréquences données (dans notre cas entre 500 kHz et 5 mHz). Le réseau de nanofils choisi est obtenu dans les conditions suivantes :  $[ZnCl_2] = 5 \times 10^{-4}$  M,  $[KCl] = 0,1$  M,  $q = 20$  C/cm<sup>2</sup>, O<sub>2</sub> saturé, T = 80 °C, V = -1 V vs ECS et couche tampon Y. Les impédances en fonction du potentiel sont reportées en figure V.3. Après les mesures de SIE, les échantillons ont été recuits dans un four tubulaire pendant une heure à 450 °C à l'air avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min, les échantillons étant placés dans le four à la température ambiante et maintenus jusqu'à la fin du refroidissement après le recuit. Les graphes des figures V.1a et

V.1b correspondent respectivement à des échantillons avant et après recuit. Dans les deux cas on voit la même tendance en fonction du potentiel. La courbe prend la forme d'un arc lorsque le potentiel augmente. Les mesures de SIE ont été faites sur plusieurs séries dans des conditions similaires pour vérifier la reproductibilité des résultats.



**Figure V.1 :** Diagrammes d'impédance à différents potentiels : (a) avant et (b) après recuit. Les lignes pleines représentent les ajustements obtenus à partir des équations V.1 et V.2

Après avoir mesuré les diagrammes d'impédances, la deuxième étape consiste à proposer un circuit équivalent. Le schéma de la figure V.2 montre le circuit équivalent qui a été considéré pour un nanofil de ZnO. Il est constitué d'une résistance série ( $R_s$ ) qui est la somme de toutes les résistances en série du système (résistance de contact, résistance à l'interface TCO/ZnO, etc.) liée en série à une résistance ( $R_r$ : résistance de recombinaison) en association avec une capacitance ( $C$ ) en parallèle correspondant à l'interface ZnO/électrolyte. La valeur de  $R_r$  obtenue, est très élevée de l'ordre du  $M\Omega$ , à cause de l'électrolyte ( $LiClO_4$  dans  $C_3H_4O_3$ ) qui a été choisi pour éviter le transfert de charge, ce qui permet d'estimer plus précisément la capacitance en parallèle  $C$ .



**Figure V.2 :** Représentation schématique du circuit équivalent proposé pour un nanofil de ZnO.

Les équations V.1 et V.2, qui correspondent au circuit de la figure V.2 sont ensuite utilisées pour simuler les diagrammes expérimentaux. Les valeurs des différentes variables ( $R_s$ ,  $R_r$  et  $C$ ) sont affinées (en utilisant le logiciel ZView) pour chaque potentiel jusqu'à ce



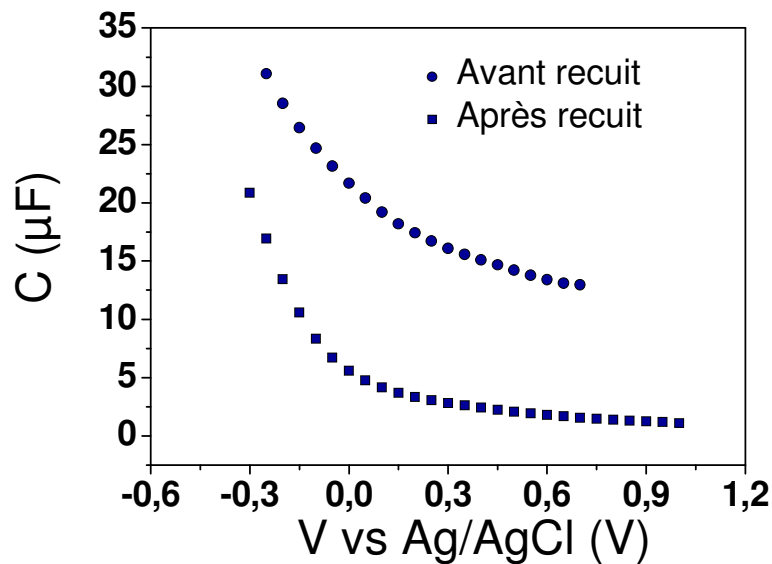
qu'elles soient en accord avec les données expérimentales (symboles dans la figure V.1). Les courbes simulées sont reportées dans les figures V.1a et V.1b.

$$\left( Z' + R_s - \frac{R_r}{2} \right)^2 + Z''^2 = \left( \frac{R_r}{2} \right)^2 \quad (V.1)$$

$$Z = R_s + \left( j\omega C + \frac{1}{R_r} \right)^{-1} \quad (V.2)$$

Z est le module de l'impédance, Z' la partie réelle et Z'' la partie imaginaire ( $j = \sqrt{-1}$ ).  $\omega$  est la pulsation qui est égale à  $2\pi f$ , f étant la fréquence.

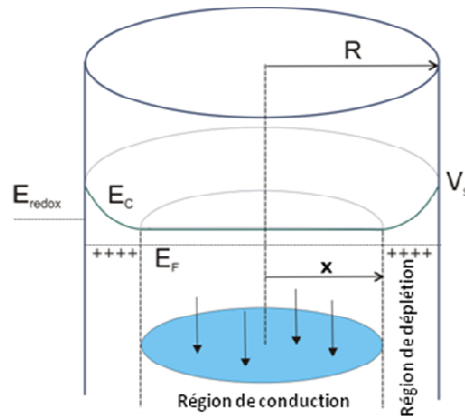
Les capacitances obtenues en fonction du potentiel, avant et après recuit, sont reportées dans la figure V.3. Il faut noter que le potentiel est choisi dans la plage qui est gouvernée par la région de déplétion des nanofils de ZnO (Schéma de la figure V.4).



**Figure V.3 :** Courbes de capacitance en fonction du potentiel des nanofils de ZnO avant (Cercles) et après (Carrés) recuit.

Comme nous pouvons l'observer sur les courbes de la figure V.3, le recuit a un effet important sur la capacitance. Cette dernière diminue lorsque l'échantillon est recuit.

Un paramètre très important dans les matériaux semiconducteurs est le type de conductivité (n ou p) de la densité de porteur de charges. L'analyse de Mott-Schottky (MS) est une technique standard utilisée pour déterminer le potentiel de bande plate et la densité de porteurs aux interfaces planes semiconducteur/liquide. Mora-Sero et al. [1] ont développé une méthode pour déterminer  $N_d$  à partir de l'analyse de MS en tenant compte de la morphologie cylindrique des nanofils de ZnO (Figure V.4).



**Figure V.4 :** Représentation schématique du diagramme d'énergie suivant la direction radiale du nanofil, de rayon  $R$ , indiquant la région de déplétion à la surface et la région neutre au centre avec un rayon de valeur  $x$ .  $E_{redox}$  est le potentiel redox de l'électrolyte,  $E_C$  est l'énergie de la bande de conduction,  $E_F$  est le niveau de Fermi [1,2].

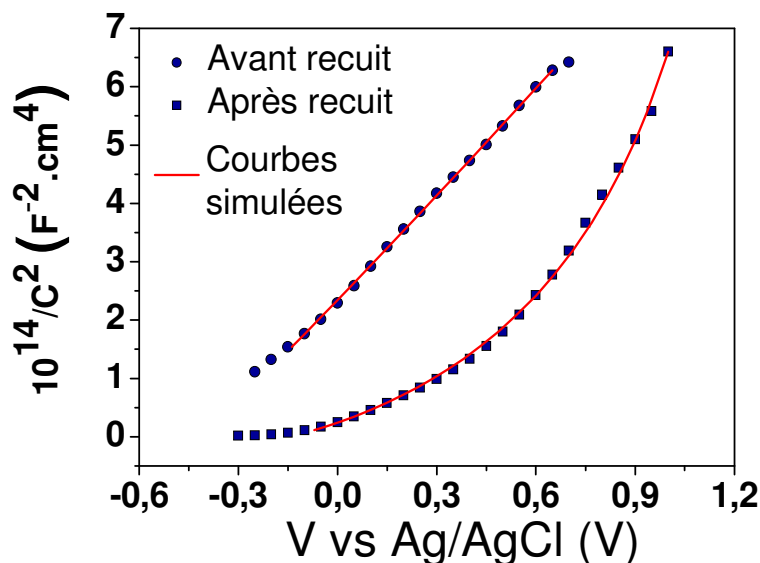
Les valeurs de  $N_d$  sont obtenues en ajustant les courbes de capacitance par les équations V.3 et V.4 et en tenant compte des dimensions et des densités des nanofils étudiés.

$$V_{sc} = -\frac{N_d q}{2\epsilon} \left[ \frac{1}{2}(R^2 - x^2) + R^2 \ln\left(\frac{x}{R}\right) \right] \quad (V.3)$$

$$C_{tot} = \frac{2\pi\epsilon L D S}{\ln\left(\frac{R}{x}\right)} \quad (V.4)$$

$q$  est la charge de l'électron ( $1,6021 \times 10^{-19}$  C),  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ ,  $\epsilon_r$  est la constante diélectrique de ZnO qui est égale à 8,47,  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14}$  F/cm,  $R$  est le rayon des nanofils,  $x$  est la distance de la région de déplétion (Schéma de la figure V.3),  $L$  est la longueur des nanofils,  $D$  est la densité des nanofils par rapport à une surface plane et  $S$  est la surface plane totale de la région mesurée.

A partir des valeurs obtenues de  $C$  (Figure V.4) on calcule  $1/C^2$  et on les trace en fonction du potentiel (caractéristique Mott-Schottky, figure V.5). Ainsi l'affinement de ces courbes à l'aide des équations V.3 et V.4 permet de déterminer  $N_d$ . Il est important de noter que nous avons utilisé dans ces équations des valeurs moyennes, pour les dimensions et la densité des nanofils, estimées à partir des images MEB. En conséquence, les valeurs de  $N_d$  peuvent présenter une incertitude importante. Ainsi, des incertitudes largement inférieures à un ordre de grandeur sont espérées.



**Figure V.5 :** Courbes de Mott-Schottky des nanofils de ZnO avant (Cercles) et après (Carrés) recuit. Les lignes pleines représentent l'ajustement des résultats expérimentaux en utilisant les équations V.3 et V.4.

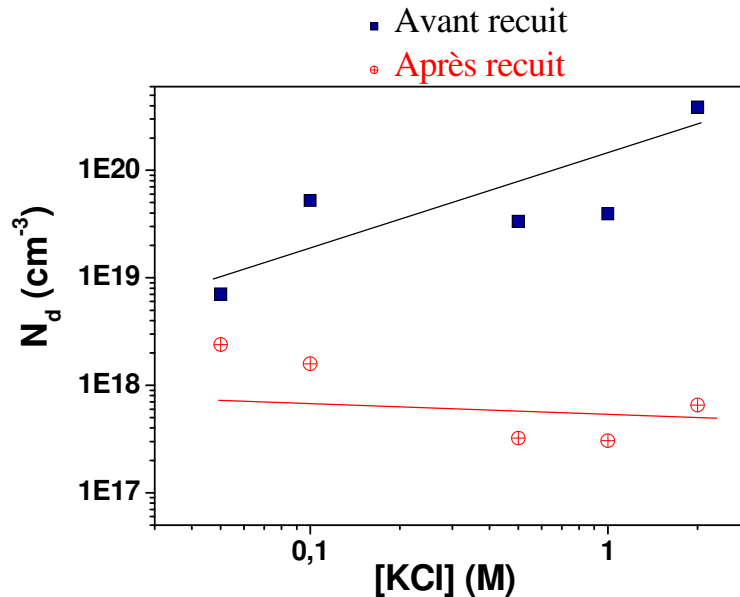
La figure V.5, montre que la caractéristique Mott-Schottky de l'échantillon non recuit présente une allure linéaire en fonction du potentiel ce qui est similaire au comportement habituel des électrodes compactes [3]. Tandis que celle de l'échantillon recuit présente une allure non linéaire et montre clairement l'effet de la morphologie des nanofils cylindriques. Cela est dû à l'augmentation de l'épaisseur de la région de déplétion pour les nanofils recuits qui possèdent une densité de porteurs  $N_d$  plus faible [1].

Les valeurs de  $N_d$  obtenues avant et après recuit sont respectivement  $8 \times 10^{19}$  et  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Cette différence de presque deux ordres de grandeur montre que le recuit à l'air est une stratégie très efficace pour diminuer le  $N_d$  des réseaux de nanofils de ZnO obtenus par voie électrochimique. Cela augmente l'intérêt pour les utiliser dans les dispositifs optoélectroniques nanostructurés qui exigent des nanofils de ZnO faiblement dopés.

### V.2.2 Effet de [KCl] (0,1-3,4 M) sur le dopage des nanofils de ZnO

Pour étudier l'influence de la concentration en chlorure sur le nombre de donneurs dans le ZnO, des mesures de SIE ont été réalisées sur plusieurs séries d'échantillons de réseaux de nanofils déposés avec des solutions de [KCl] variant de  $5 \times 10^{-2}$  à 3,4 M. Toutes les autres conditions de dépôts étant fixées ( $[\text{ZnCl}_2] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{O}_2$  saturé,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V = -1 \text{ V vs ECS}$ , couche tampon Y), une densité de charge de  $20 \text{ C/cm}^2$  a été utilisées pour les

échantillons déposés avec  $[KCl] \leq 1 \text{ M}$  et de  $5 \text{ C/cm}^2$  pour ceux déposés avec  $[KCl] > 1 \text{ M}$ . La limitation à une densité de charge de  $5 \text{ C/cm}^2$  pour les échantillons déposés à  $[KCl] > 1 \text{ M}$  a été choisie afin de garder le diamètre constant et éviter des variations du rapport surface-sur-volume. La figure V.6 montre l'évolution de la densité des donneurs ( $N_d$ ) en fonction de  $[KCl]$  avant (carrés) et après (cercles) recuit pour une des séries analysées et qui peut être considérée la plus représentative.



**Figure V.6 :** Densité de donneurs des nanofils de ZnO avant (carrés) et après (cercles) recuit, en fonction de la concentration de KCl. Les lignes pleines ne correspondent pas à un ajustement et elles sont utilisées pour guider l'œil.

Une augmentation importante de  $N_d$  (de  $\sim 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  jusqu'à  $\sim 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) en fonction de  $[KCl]$  est identifiée pour les échantillons non recuits. Par contre, après le recuit, les variations de  $N_d$  en fonction de  $[KCl]$  sont moins importantes ( $2 \times 10^{18}$ - $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). On observe même une légère diminution de  $N_d$  en fonction de  $[KCl]$ . La densité des donneurs des nanofils déposés en utilisant des concentrations de KCl élevées diminue plus fortement avec le recuit.

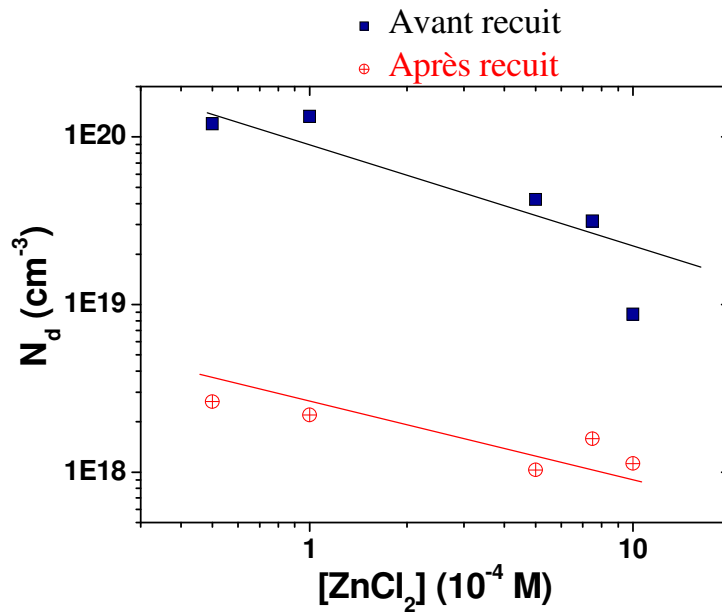
Nous avons vu dans la section III.2.3 que le rendement de dépôt augmente de 3 à 42 % en faisant varier  $[KCl]$  entre  $5 \times 10^{-2}$  et 3,4 M. La vitesse de réduction de l'oxygène diminue, pour  $[KCl]$  élevée, ce qui fait augmenter le rapport  $[Zn^{2+}] / [OH^-]$  autour des nanofils durant leur croissance (Figure III.31b).

L'énergie de formation des défauts intrinsèques comme les lacunes d'oxygène ( $V_O$ ) et/ou des atomes de zinc en position interstitielle ( $Zn_i$ ) diminue dans des conditions riches en zinc [4, 5]. Ainsi, l'augmentation du rapport  $[Zn^{2+}]/[OH^-]$  peut conduire à une augmentation de  $V_O$  et/ou  $Zn_i$  dans les nanofils de ZnO. Comme ces défauts peuvent agir comme des

donneurs d'électrons, cela peut expliquer l'augmentation de  $N_d$  en fonction de  $[KCl]$  pour les échantillons non recuits. Comme la migration de  $Zn_i$  à la température de recuit (450 °C) peut être très rapide [6, 7] et que de plus l'oxygène de l'air peut diminuer la concentration des  $V_O$ , une influence du recuit plus forte est sur les défauts intrinsèques que sur les impuretés extrinsèques espérées comme par exemple des atomes Cl placés dans la maille de ZnO. Dans ce cas, les propriétés électriques des nanofils recuits seraient déterminées par les impuretés de Cl. Mais comme la densité des donneurs des nanofils recuits ne montre pas une dépendance claire avec les impuretés de Cl, les atomes de chlore (s'ils existent) ne semblent pas avoir joué un rôle électrique majeur. Ce résultat est complété par des études effectuées sur les propriétés optiques (Photoluminescence [8], Annexe D) et structurales [2] (Annexe C) qui confirment que le changement des propriétés physiques des nanofils de ZnO est principalement dû aux impuretés intrinsèques (très probablement  $Zn_i$ ) et non aux impuretés de Cl qui jouent un rôle mineur. Cela suggère la présence d'un mécanisme d'autopurification des nanofils de ZnO face aux ions chlorures, qui s'adsorbent sur la surface des nanofils pendant l'électrodépôt et modifient leur mécanisme de croissance. Cependant, le chlore ne s'insérerait pas en grandes quantités dans la maille de ZnO. Le mécanisme d'autopurification pourrait être basé sur la formation d'un complexe du genre chlorure de zinc ( $ZnCl^+$ ) facilement soluble dans des solutions aqueuses. Cette hypothèse est renforcée par la conversion de nanofils en nanotubes observée dans les solutions concentrées en ions chlorures (Chapitre IV).

### V.2.3 Effet de $[ZnCl_2]$ ( $5 \times 10^{-5}$ - $1 \times 10^{-3}$ M) sur le dopage des nanofils de ZnO

Cette série de dépôt est réalisée à  $[KCl]$  constante (0,1 M) et  $[ZnCl_2]$  variable comprise entre  $5 \times 10^{-5}$  M et  $1 \times 10^{-3}$  M. Les conditions fixes de cette série sont les suivantes :  $O_2$  saturée,  $T = 80$  °C,  $V = -1$  V vs ECS, couche tampon Y et  $q = 20$  C/cm<sup>2</sup>. Le recuit est réalisé de la même façon que pour l'étude précédente. Les valeurs de  $N_d$  avant (carrés) et après recuit (cercles) sont indiquées dans la figure V.7. Comme dans le cas de la section V.2.2 les mesures de SIE ont été faites sur plusieurs séries à des conditions similaires pour vérifier la reproductibilité des résultats.



**Figure V.7 :** Densité de donneurs des nanofils de ZnO avant (Carrés) et après (Cercles) recuit, en fonction de la concentration de  $\text{ZnCl}_2$ . Les lignes pleines ne correspondent pas à un ajustement et elles sont utilisées pour guider l'œil.

La densité des donneurs des nanofils, non recuits, diminue de  $10^{20}$  jusqu'à  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  lorsque la concentration de  $\text{ZnCl}_2$  augmente de  $5 \times 10^{-5}$  à  $1 \times 10^{-3}$  M. Le même comportement est observé après recuit mais avec des valeurs plus faibles. En comparant les valeurs des deux séries de mesures (avant et après recuit) pour chaque  $[\text{ZnCl}_2]$  on remarque qu'il y a une diminution importante (facteur 10-100) de  $N_d$  quand les échantillons sont recuits. Contrairement au cas de  $[\text{KCl}]$ , ici le rapport  $N_d$  non recuit/ $N_d$  recuit reste à peu près constant en fonction de  $[\text{ZnCl}_2]$ . Cela suggère que la quantité de défauts intrinsèques (très sensibles au recuit) ne change pas significativement dans les nanofils déposés en utilisant des  $[\text{ZnCl}_2]$  différentes. Dans ce cas là, la variation de  $N_d$  pourrait être due à la présence de dopants extrinsèques tels que le chlore. Cependant, en première approximation, nous pouvons considérer que la concentration de chlore dans la solution de dépôt est constante parce qu'elle est principalement déterminée par  $[\text{KCl}]$  (0.1 M) qui était constante pour tous les échantillons. De plus, les résultats de la section V.2.2 suggèrent que la concentration de chlore est relativement faible même pour les échantillons déposés en utilisant de concentrations de  $\text{KCl}$  très élevées (3.4 M). Par contre, l'augmentation de  $[\text{ZnCl}_2]$  se traduit elle par une diminution du pH ( $\sim 6.5$  pour  $5 \times 10^{-5}$  M et  $\sim 5.5$  pour  $1 \times 10^{-3}$  M). Le groupe de Lincot a publié que la chimie des solutions des dépôts utilisées ici est très sensible au pH dans cette gamme [9]. Cela pourrait jouer sur l'incorporation des impuretés de chlore dans la maille de ZnO. Des études

structurales et de photoluminescences approfondies, utiles pour l'étude de l'influence de la variation de [KCl] [2] (Voir Annexe C), sont en cours de réalisation pour obtenir des informations sur l'effet de [ZnCl<sub>2</sub>] sur les propriétés physiques des nanofils de ZnO.

### V.2.4 Conclusion

La densité des donneurs des réseaux de nanofils de ZnO varie dans une large gamme ( $5 \times 10^{17}$ - $5 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>) en fonction des conditions de dépôts et de recuit. Cette étude montre l'importance des concentrations de KCl et ZnCl<sub>2</sub> non seulement sur le contrôle des dimensions, mais aussi sur le contrôle de la densité des donneurs des nanofils de ZnO.

Nous avons vu dans le chapitre III que la variation de la concentration de KCl et ZnCl<sub>2</sub> dans la solution du dépôt modifie la répartition des espèces autour de ces derniers durant leur croissance. Le changement de [KCl] semble générer de faibles déviations dans la stœchiométrie des nanofils de ZnO (formation de défauts intrinsèques), de telle façon que les propriétés électriques des nanofils sont principalement influencées par ses défauts, en laissant une contribution minoritaire aux impuretés de chlore qui n'a pas été totalement déterminée pour le moment.

## V.3 Propriétés optiques

Dans cette section nous étudions par spectroscopie optique les propriétés optiques des nanofils et des nanotubes de ZnO. Dans la première partie nous nous intéressons à l'effet de la nature de la solution utilisée pour faire les dépôts sur les propriétés optiques des nanofils de ZnO. Dans la deuxième partie nous étudions l'effet des dimensions sur la diffusion de la lumière.

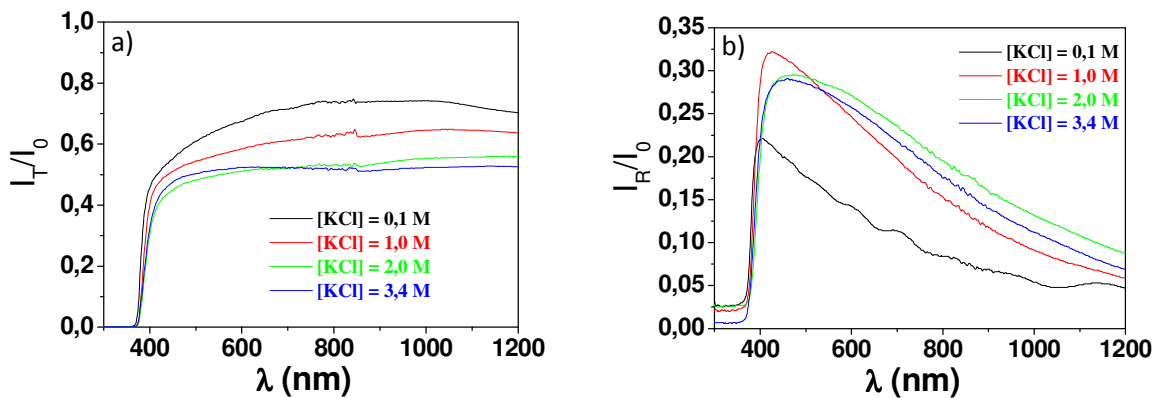
### V.3.1 Influence de la nature de la solution sur les propriétés optiques des nanofils de ZnO

#### V.3.1.1 Effet de [KCl] (0,1-3,4 M) sur les propriétés optiques des nanofils de ZnO

Pour cette étude les dépôts de nanofils de ZnO ont été obtenus en variant [KCl] entre 0,1 et 3,4 M. Les conditions opératoires qui sont gardées fixes sont les suivantes : [ZnCl<sub>2</sub>] =  $5 \times 10^{-4}$  M, O<sub>2</sub> saturée, T = 80 °C, V = -1 V vs ECS, q = 20 C/cm<sup>2</sup> et la couche tampon Y. La

morphologie et les dimensions des nanofils obtenus pour cette étude ont été décrites dans la section III.2.3.

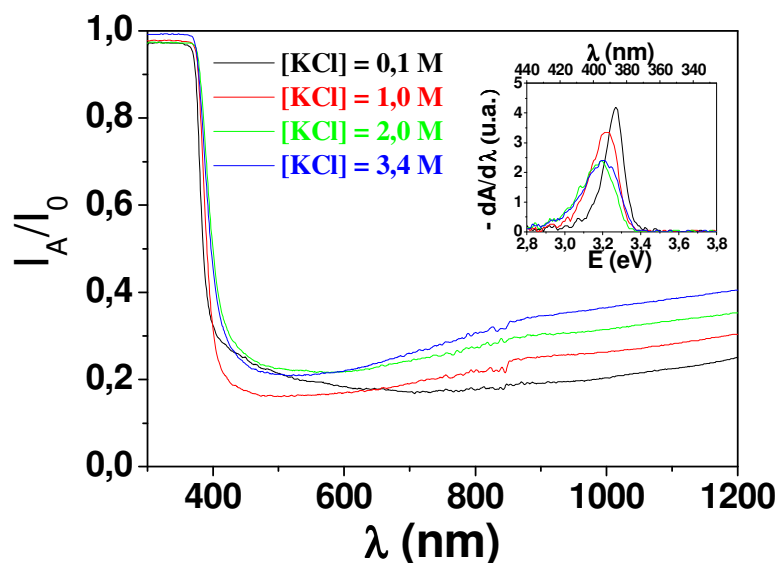
Les spectres de transmission totale de cette série d'échantillons (verre/ $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{ZnO}_{\text{tampon}}/\text{ZnO}_{\text{nanofils}}$ ) sont présentés dans la figure V.8a. Une forte chute de la transmission est observée aux alentours de  $\sim 370$  nm. Cela indique que les nanofils de ZnO absorbent la lumière à des longueurs d'onde inférieures à cette valeur qui est proche du gap de ZnO à température ambiante (regarder la référence [10]). La transmission dans le visible (Figure V.8a) diminue de 65 à 50 % (à  $\lambda = 650$  nm) quand la concentration de KCl augmente. Comme les nanofils ont des diamètres comparables à la valeur de la longueur d'onde de la lumière visible, ils peuvent agir comme des centres de diffusion. Aussi les différences de transmission observées peuvent être dues à des différences dans la diffusion de la lumière. Dans ce contexte, la réflectivité totale a été aussi mesurée pour analyser les variations de la radiation diffuse. La réflectivité totale augmente pour  $\lambda > 400$  nm en fonction de [KCl]. Dans la section III.2.3 nous avons montré que la longueur des nanofils augmente avec [KCl]. Cette augmentation peut favoriser le phénomène de diffusion multiple et donc augmenter la radiation diffuse.



**Figure V.8 :** Spectres de transmission (a) et de réflectivité (b) des échantillons (verre/ $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{ZnO}_{\text{tampon}}/\text{ZnO}_{\text{nanofils}}$ ) en fonction de la concentration de KCl.

Les spectres d'absorption sont obtenus à partir des mesures de transmission et de réflectivité et sont représentés dans la figure V.9 (voir équation de la section II.5.4). Une faible absorption ( $\sim 20$  %) est observée pour tous les échantillons dans le domaine du visible puis augmente lorsque  $\lambda > 800$  nm. Une légère augmentation attribuée aux porteurs libres du  $\text{SnO}_2$  dopé au fluor constituant le TCO est aussi observée pour les substrats nus. Comme l'absorption pour  $\lambda > 800$  nm augmente avec KCl, elle semble être liée aux porteurs libres dans les nanofils de ZnO car leur concentration augmente avec [KCl] (Section V.2.2).



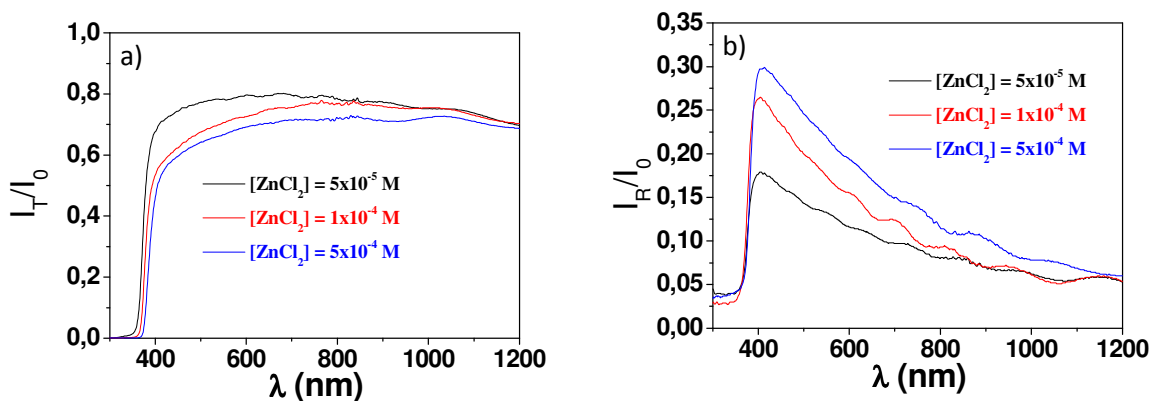


**Figure V.9 :** Spectres d'absorption des échantillons (verre/ SnO<sub>2</sub> :F/ZnO<sub>tampon</sub>/ZnO<sub>nanofils</sub>) en fonction de la concentration de KCl. L'insert présente les dérivées premières des spectres d'absorption.

Le gap optique est déterminé à partir du maximum de la dérivée première des spectres d'absorption (insert de la figure V.9). Les valeurs obtenues pour ce dernier sont comprises entre 3,19 et 3,27 eV (Tableau V.1).

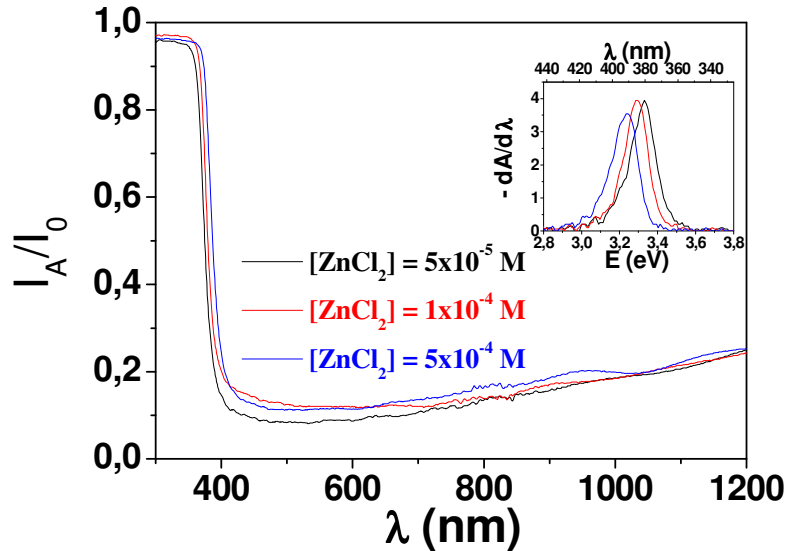
### V.3.1.2 Effet de $[ZnCl_2]$ ( $5 \times 10^{-5}$ - $5 \times 10^{-4}$ M) sur les propriétés optiques des nanofils de ZnO

Dans cette partie nous étudions l'effet de  $[ZnCl_2]$  sur la variation des propriétés optiques des nanofils de ZnO. Les conditions de dépôt que nous avons fixées pour cette étude sont les suivantes :  $[KCl] = 0,1$  M, O<sub>2</sub> saturée, T = 80 °C, V = -1 V vs ECS, q = 20 C/cm<sup>2</sup> et la couche tampon Y. La concentration de ZnCl<sub>2</sub> varie entre  $5 \times 10^{-5}$  et  $5 \times 10^{-4}$  M. La morphologie et les dimensions obtenues pour les nanofils dans ces conditions sont décrites dans la section III.2.2.



**Figure V.10 :** Spectres de transmission (a) et de réflectivité (b) des échantillons (Verre/SnO<sub>2</sub> :F/ZnO<sub>tampon</sub>/ZnO<sub>nanofils</sub>) en fonction de la concentration de ZnCl<sub>2</sub>.

Une diminution de la transmission totale de 78 à 65 % (à  $\lambda = 650$  nm) est observée quand la concentration augmente de  $5 \times 10^{-5}$  à  $5 \times 10^{-4}$  M (Figure V.9a). Ces différences sont principalement dues aux changements de la diffusion, comme le montre la figure V.10b.



**Figure V.11** : Spectres d'absorption des échantillons (Verre/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>tampon</sub>/ZnO<sub>nanofils</sub>) en fonction de la concentration de ZnCl<sub>2</sub>. L'insert présente les dérivées premières des spectres d'absorption.

Les spectres d'absorption présentés à la figure V.11 permettent d'observer la faible absorption des nanofils dans le domaine du visible (~10 % à 650 nm). Le maximum des dérivées premières correspondant au gap optique de ZnO diminue de 3,33 à 3,27 eV quand [ZnCl<sub>2</sub>] augmente de  $5 \times 10^{-5}$  à  $5 \times 10^{-4}$  M (Tableau V.1). Pas de différence d'absorption pour  $\lambda > 800$  nm, est observée (Figure V.11), qui est similaire à celle observée pour les substrats nus (verre/SnO<sub>2</sub>: F). Cela suggère que la légère augmentation de l'absorption dans cette gamme spectrale est due au SnO<sub>2</sub>: F.

**Tableau V.1** Energies des gaps optiques obtenus à partir des maxima des dérivées premières des spectres d'absorption en fonction de la concentration de KCl et ZnCl<sub>2</sub>.

[KCl] (M)	[ZnCl <sub>2</sub> ] (M)	Gap (eV)
0,1	$5 \times 10^{-5}$	3,33
0,1	$1 \times 10^{-4}$	3,29
0,1	$5 \times 10^{-4}$	3,27
1	$5 \times 10^{-4}$	3,23
2	$5 \times 10^{-4}$	3,21
3,4	$5 \times 10^{-4}$	3,19

### V.3.1.3 Conclusion

Une augmentation de l'absorption pour  $\lambda > 800$  nm a été observée quand la concentration de KCl augmente, suggérant une augmentation des électrons libres en bon accord avec les mesures électriques de la section V.2. Le gap optique semble principalement déterminé par la diffusion de la lumière dans les réseaux de nanofils. En général, il diminue pour les échantillons qui présentent une diffusion majeure et semble dépendre des dimensions des nanofils. Mais ces dimensions, en terme de longueur et de diamètre des nanofils varient en même temps quand on modifie [KCl] ou [ZnCl<sub>2</sub>]. Cela ne permet pas de voir l'influence de chaque dimension individuellement. Une étude, en fonction du diamètre et de la longueur serait nécessaire pour voir l'influence de chacun d'entre eux sur les propriétés optiques.

### V.3.2 Influence des dimensions des nanofils de ZnO sur leurs propriétés optiques

Les méthodes étudiées dans le chapitre III pour contrôler les dimensions des nanofils de ZnO sont utilisées dans cette partie pour étudier les propriétés optiques. Nous avons vu dans le chapitre III que les dimensions des nanofils de ZnO peuvent être contrôlées par plusieurs méthodes. Le but ici est de voir l'influence de chaque dimension (diamètre ou longueur) individuellement. Dans un premier temps nous avons fixé les diamètres des nanofils et fait varier leur longueur. Dans un deuxième temps nous avons fixé la longueur et fait varier le diamètre.

#### V.3.2.1 Variation de la longueur des nanofils de ZnO

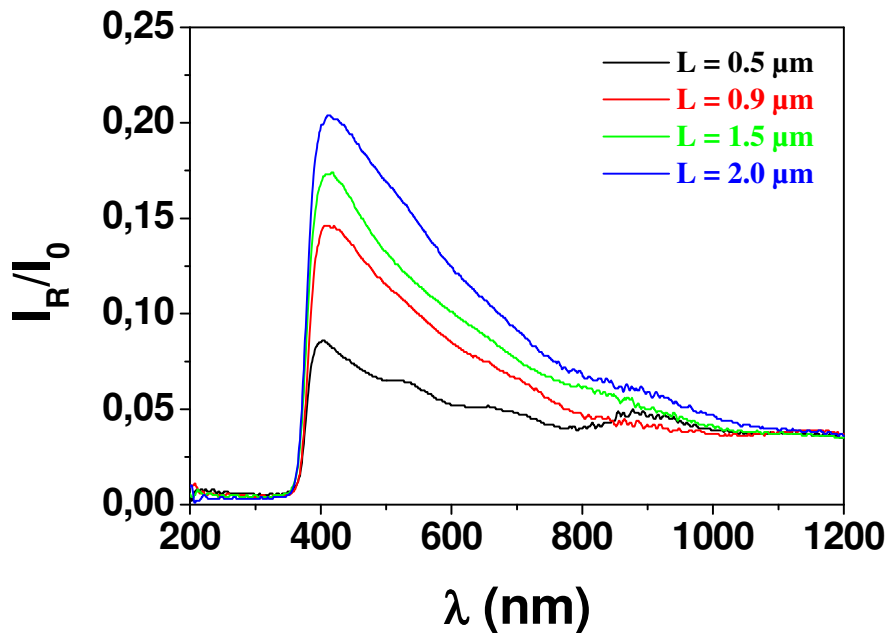
Les paramètres fixés dans cette étude sont : [KCl] = 1 M, O<sub>2</sub> saturée, T = 80 °C, V = -1 V vs ECS et la couche tampon Y. Les paramètres étudiés sont : [ZnCl<sub>2</sub>] et la densité de charge Q. Les dimensions et conditions de dépôt de quatre échantillons, qui peuvent être considérées comme représentatives de plusieurs séries d'échantillons, sont indiquées dans le tableau V.2.

*Tableau V.2 : Dimensions des nanofils de ZnO à différentes conditions de dépôt.*

Longueur (µm)	Diamètre (nm)	[ZnCl <sub>2</sub> ] (M)	q (C/cm <sup>2</sup> )
0,5	95	5x10 <sup>-4</sup>	5
0,9	103	5x10 <sup>-4</sup>	10
1,5	90	1x10 <sup>-4</sup>	20
2,0	95	1x10 <sup>-4</sup>	38

Des longueurs comprises entre 0,5 et 2  $\mu\text{m}$  et des diamètres de  $\sim 95$  nm sont obtenus pour cette série d'échantillons réalisés avec les conditions présentées ci dessus.

La réflectivité totale de ces échantillons (verre/ $\text{SnO}_2$ :F/ $\text{ZnO}_{\text{tampon}}$ / $\text{ZnO}_{\text{nanofils}}$ ) a été mesurée pour analyser l'influence de la longueur des nanofils sur la diffusion de la lumière (Figure V.12).



**Figure V.12 :** Spectres de réflectivité en fonction de la longueur des échantillons (Verre/  $\text{SnO}_2$ :F/ $\text{ZnO}_{\text{tampon}}$ / $\text{ZnO}_{\text{nanofils}}$ ). Le diamètre des nanofils est constant ( $d \sim 95$  nm).

Une augmentation de la réflectivité en fonction de la longueur des nanofils est observée entre 400 et 800 nm dans les spectres de la figure V.12. D'autre part le maximum de tous les spectres est détecté vers  $\sim 410$  nm. Concernant le dépôt des nanofils de 0,5  $\mu\text{m}$  de longueur, nous remarquons l'apparition de certaines interférences au delà de 400 nm. Vu la faible longueur des nanofils pour ce dépôt, la lumière ne diffuse pas suffisamment et les interférences provoquées par la couche de  $\text{SnO}_2$ :F (couche compacte avec une faible rugosité) sont encore observées. Les interférences disparaissent et l'intensité de la réflectivité augmente quand la longueur des nanofils augmente. Ce phénomène est dû à la diffusion multiple du faisceau lumineux lors de son trajet dans l'échantillon qui augmente quand la longueur des nanofils augmente. En d'autres termes quand le faisceau lumineux arrive à la surface des nanofils il diffuse dans tous les sens, rencontre d'autres nanofils et diffuse de nouveau et ainsi de suite. Donc des nanofils plus longs peuvent augmenter les centres de diffusion sur les surfaces des nanofils.

V.3.2.2 Variation du diamètre des nanofils de ZnO

Contrairement à l'étude précédente, ici nous avons fait varier plusieurs paramètres pour garder la longueur des nanofils constante tout en variant leur diamètre. Les paramètres fixes pour l'ECD sont : O<sub>2</sub> saturée, T = 80 °C, V = -1 V vs ECS.

Tableau V.3 : Dimensions des nanofils de ZnO à différentes conditions de dépôt.

Diamètre (nm)	Longueur (µm)	[ZnCl <sub>2</sub> ] (M)	[KCl] (M)	q (C/cm <sup>2</sup> )	Substrat
105	1,52	1x10 <sup>-4</sup>	1	38	Tampon Y
133	1,40	5x10 <sup>-4</sup>	3,4	2,5	Tampon Y
180	1,44	5x10 <sup>-4</sup>	1	10	Tampon Y
330	1,50*	5x10 <sup>-4</sup>	3,4	4	TCO

\* La longueur totale des nanofils est ~ 2 µm, mais la longueur effective est de 1,5 µm car ils sont totalement collés sur leur partie inférieure formant une couche compacte d'épaisseur ~ 0,5 µm.

Le Tableau V.3 présente les dimensions et conditions de dépôt de quatre échantillons représentatifs de plusieurs séries d'échantillons déposés pour cette étude. Leurs diamètres varient entre 105 et 330 nm, et leurs longueurs sont à peu près égales à 1,5 µm.

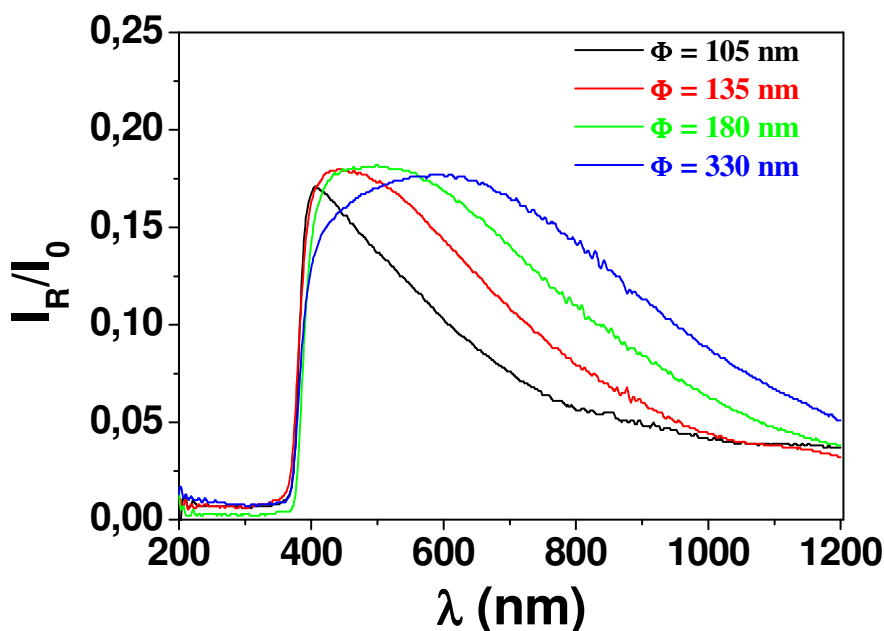
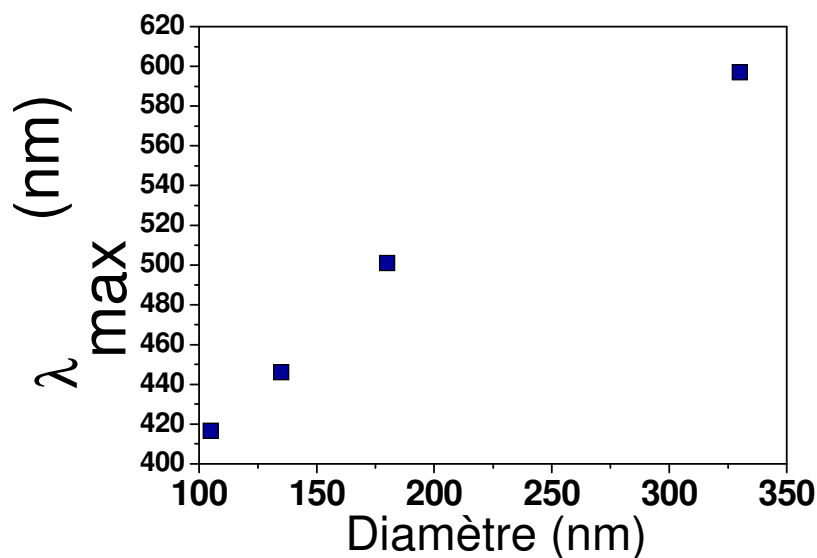


Figure V.13 : Spectres de réflectivité en fonction du diamètre des échantillons (Verre/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>tampon</sub>/ZnO<sub>nanofils</sub>) à longueur constante.

Les spectres de réflectivité totale de cette série sont reportés en figure V.13. Tous les spectres mesurés présentent des maxima à environ 17 %. Cela n'est pas surprenant car nous avons vu

dans la figure V.12 que les réflectivités augmentent presque linéairement avec la longueur des nanofils. Par conséquent, pour des longueurs de nanofils égales, comme dans ce cas, les maximas des spectres sont à peu près à la même hauteur. Contrairement à l'étude concernant la variation de la longueur, nous remarquons dans cette étude que lorsque le diamètre augmente les maximas des courbes de réflectivité totale ( $\lambda_{\max}$ ) se décalent vers les grandes longueurs d'onde. Cela semble confirmer que les nanofils de ZnO agissent comme centres de diffusion, car l'augmentation de leur diamètre améliore la diffusion des longueurs d'ondes plus longues. Bien que la théorie de Mie [11, 12] permette de résoudre des équations de Maxwell pour la diffusion des ondes électromagnétiques pour n'importe quelle taille d'objet, l'analyse quantitative de la diffusion de la lumière dans les réseaux de nanofils étudiés ici reste complexe car il faut considérer la diffusion multiple et, de plus, le désordre du système qui est relativement élevé. Cela rend encore plus important les résultats expérimentaux ici obtenus, qui montrent que le contrôle des dimensions des nanofils permet d'agir sur la diffusion de la lumière sur une large gamme spectrale de façon contrôlée. Dans ce cadre, une relation empirique peut être proposée à partir des mesures de réflectivité totale faites ici. Les valeurs de  $\lambda_{\max}$  tirées de la Figure V.13 sont donc représentées en fonction des diamètres des nanofils (Figure V.14). Une augmentation linéaire de  $\lambda_{\max}$  est observée en fonction des diamètres. Il faut noter que les valeurs tirées de  $\lambda_{\max}$  pour les diamètres  $\leq 135$  nm sont des valeurs apparentes. Comme observé dans la figure V.10 les nanofils de ZnO absorbent vers  $\sim 370$  nm, donc le maximum de diffusion pour les nanofils possédant des diamètres  $\leq 135$  nm n'est pas visible dans les spectres de réflectivité totale. Il est important de signaler que la couleur des échantillons change considérablement, les échantillons qui contiennent des nanofils de petit diamètre ( $\sim 100$  nm) sont plutôt transparents à l'oeil nu et ceux de gros diamètre ( $> 300$  nm) présentent une couleur blanchâtre. Cela correspond bien à l'augmentation importante ( $> 2$ ) observée pour la réflectivité totale à  $\lambda = 650$  nm quand le diamètre passe de 105 à 330 nm.



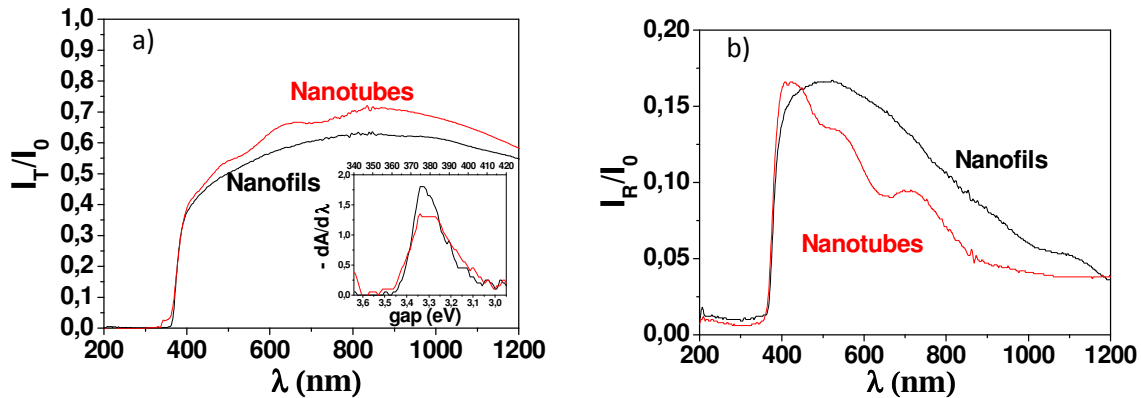
**Figure V.14** : Evolution de la longueur d'onde maximale en fonction du diamètre des nanofils de ZnO.

### V.3.3 Propriétés optiques des nanofils et nanotubes de ZnO

Il est important d'étudier l'influence de la morphologie sur les propriétés optiques du ZnO. Dans cette étude, des réseaux de nanofils et de nanotubes ont été mesurés et comparés par spectroscopie optique. Les deux réseaux de nanostructures (nanofils et nanotubes) ont été choisis de façon à ce que les dimensions externes (diamètres externes et longueurs) soient similaires. Les conditions opératoires fixes choisies pour l'obtention du dépôt de nanofils sont les suivantes :  $[\text{ZnCl}_2] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{KCl}] = 3,4 \text{ M}$ ,  $\text{O}_2$  saturée,  $q = 2,5 \text{ C/cm}^2$ ,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V = -1 \text{ V}$  vs ECS et couche tampon Y. Les nanotubes sont obtenus à partir de ces réseaux de nanofils conservés dans la même solution pendant 2 h.

Les dimensions externes des nanofils et des nanotubes obtenues sont 200 nm et 1,5  $\mu\text{m}$  pour le diamètre externe et la longueur, respectivement. L'épaisseur des murs des nanotubes sont de  $\sim 20 \text{ nm}$ .

Les spectres de transmission et de réflectivité pour les deux échantillons (nanofils et nanotubes) sont présentés à la figure V.15.



**Figure V.15 :** Spectres de transmission (a) et de réflectivité (b) des nanofils et des nanotubes des échantillons (Verre/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>tampou</sub>/ZnO<sub>nanofils</sub>). L'insert représente les dérivées des spectres d'absorption obtenus à partir de (a) et (b).

Comme dans les études précédentes, une chute brutale de la transmission (T) à 370 nm est observée pour l'échantillon de nanofils correspondant au gap optique du ZnO (~ 3,3 eV). Concernant les nanotubes la valeur de transmission ne revient pas à 0 %. Cela peut être dû au fait que la quantité de ZnO dans le réseau de nanotubes n'est pas suffisante pour absorber tout le faisceau incident. En conséquence, une petite partie (~ 0.5 %) du faisceau est absorbé dans la couche de SnO<sub>2</sub>:F (gap ~ 318 nm). En effet, comme les nanotubes présentent une morphologie très poreuse une petite partie du faisceau incident peut arriver sur la couche de SnO<sub>2</sub>:F sans être absorbée dans le ZnO. La figure V.15a montre une augmentation remarquable, de 58 à 66 % (à  $\lambda = 650$  nm), de la transmission quand nous passons des nanofils aux nanotubes. Cela peut être dû à des différences d'absorption de la lumière visible, mais aussi de sa diffusion. Pour approfondir cela, nous avons réalisé des mesures de réflectivité totale (Figure V.15b). Un même maximum des deux spectres est observé à ~ 17 %. Cela n'est pas surprenant, car comme nous l'avons montré dans les deux sections précédentes la longueur des nanofils détermine les maxima des spectres, ce qui est aussi valable pour des nanofils et des nanotubes ayant des mêmes longueurs. Mais la position des maxima vis-à-vis de la longueur d'onde n'est pas la même pour les deux nanostructures. Nous avons vu dans l'étude de la série des propriétés optiques en fonction du diamètre (section V.3.2.2) que lorsque l'espace entre les nanofils augmente et donc que le diamètre diminue, le maximum des pics décale vers les faibles longueurs d'onde. Un effet similaire est observé ici, car les nanotubes peuvent être considérés comme des nanofils de diamètre égal à l'épaisseur de leur mur (~ 20 nm). De plus, des interférences sont clairement observées dans les spectres de transmission et de réflectivité des réseaux de nanotubes. Elles peuvent provenir



de la couche de  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , mais elles pourraient être aussi générées par les nanotubes eux-mêmes parce qu'ils ne présentent pas de pointes coniques comme les nanofils (Figure IV.1a). La morphologie des pointes et l'homogénéité en longueur a été très récemment identifiée comme un paramètre majeur pour la formation des interférences optiques dans des réseaux de nanofils totalement verticaux [13].

Le gap optique estimé des deux réseaux a été obtenu à partir de la dérivée première du spectre d'absorption (Inset de la figure V.15), et les valeurs sont de  $\sim 3,33$  eV pour les deux échantillons.

### V.3.4 Conclusion

Cette étude montre que la variation des dimensions et de la morphologie des nanostructures 1D de ZnO joue un rôle très important sur le contrôle de la diffusion de la lumière. Les nanofils de diamètre relativement gros ( $> 300$  nm) sont très intéressants pour induire une diffusion efficace dans toute la gamme de longueurs d'onde de la lumière visible. Cela peut être très intéressant pour leur application dans des cellules solaires nanostructurées ou des stratégies plus compliquées comme l'introduction de couches additionnelles [14] ou de cristaux photoniques [15, 16] déjà proposés pour augmenter leur rendement.

### V.4 Conclusion générale

Les propriétés électriques et optiques des nanostructures 1D de ZnO en fonction des conditions de dépôts, des dimensions et des morphologies ont été étudiées dans ce chapitre. L'étude des propriétés électriques des nanofils de ZnO obtenus à différentes conditions de dépôt montre que :

- La densité de donneurs ( $N_d$ ) augmente depuis  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  jusqu'à des valeurs supérieures à  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  quand [KCl], utilisé comme électrolyte support pour la formation des nanofils de ZnO, augmente.
- $N_d$  diminue depuis  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  jusqu'à moins de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  lorsque la concentration de  $\text{ZnCl}_2$ , utilisé comme précurseur de zinc pour le dépôt des nanofils de ZnO, augmente.

- Le rapport entre les valeurs de  $N_d$  d'échantillons avant et après recuit augmente pour ceux obtenus à  $[KCl] \geq 1 \text{ M}$  suggérant l'augmentation des défauts intrinsèques pour des concentrations de KCl élevées.
- Le recuit des échantillons permet dans tous les cas de diminuer  $N_d$  au moins d'un facteur 10.

Les principales conclusions qui ressortent des études des propriétés optiques sont les suivantes:

- L'augmentation de la longueur des nanofils permet d'augmenter la diffusion de la lumière pour des longueurs d'onde entre 400 et 800 nm.
- L'augmentation du diamètre des nanofils augmente la diffusion pour les grandes longueurs d'onde.
- Le gap optique de ZnO varie légèrement (3.19-3.33 eV) avec la variation des dimensions et de la morphologie. En général, il diminue pour les échantillons où la diffusion de la lumière est plus grande.

## V.5 Références

- [1] Mora-Seró, F. Fabregat-Santiago, B. Denier, J. Bisquert, R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 203117 (2006)
- [2] R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, C. Bekeny, T. Voss, I. Mora-Seró, J. Bisquert, *J. Phys. Chem. C*, Soumise (2008)
- [3] Sze, S. M., *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed., New York: Wiley-Interscience Appendix G (1981)
- [4] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B*, 61, 15019 (2000)
- [5] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 63, 75205, (2003)
- [6] A. Janotti, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B*, 76, 165202 (2007)
- [7] D. C. Look, G.C. Farlow, P. Reunchan, S. Limpumnong, S. B. Zhang, K. Nordlund, *Phys. Rev. Lett.*, 95, 225502 (2005)
- [8] C. Bekeny, T. Voss, J. Gutowski, R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, I. Mora-Seró, J. Bisquert, *Nanotechnology*, Soumise (2008)
- [9] A. Goux, T. Pauporté, J. Chivot, D. Lincot, *Electrochim. Acta*, 50, 2239 (2005)
- [10] O. Madelung, *Semiconductors Basic Data*; Springer-Verlag: Berlin, (1996)
- [11] A. Ishimaru, *Wave Propagation and Scattering in Random Media* (IEEE Press) (1999)
- [12] N.M. Lawandy, R.M. Balachandran, A.S.L. Gomes, E. Sauvain, *Nature (London)*, 368, 436, (1994)
- [13] Y.J. Lee, D.S. Ruby, D.W. Peters, B.B. McKenzie, J.W.O. Hsu, *Nano Letters*, 5, 1501, (2008)
- [14] A. Kay, M. Gratzel, *Sol. En. Mater. & Sol. Cel.*, 44, 99 (1996)
- [15] S. Nishimura, N. Abrams, B.A. Lewis, L.I. Halaoui, T.E. Mallouk, K.D. Benkstein, J. van de Lagemaat, A.J. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 6306 (2003)
- [16] A. Mihi, F.J. Lopez-Alcaraz, H. Miguez, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 193110 (2006)

# *Les nanofils et les nanotubes de ZnO dans les cellules ETA*

---

## **VI.1 Introduction**

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence des dimensions des réseaux de nanofils et des nanotubes de ZnO obtenues dans les chapitres précédents sur la performance de la cellule solaire de type ETA de ZnO/CdSe/CuSCN.

Dans la première partie, nous analysons l'absorption de la lumière dans les réseaux de nanofils et de nanotubes de ZnO/CdSe (cœur/enveloppe).

Dans la deuxième partie, nous optimisons l'imprégnation de CuSCN dans les réseaux de nanofils de ZnO en utilisant différentes méthodes de dépôt. Cette étude est complétée par des mesures électriques sur les différents dépôts de ZnO/CuSCN obtenus.

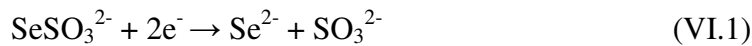
Dans la troisième partie et selon les résultats des mesures électriques nous choisirons la méthode de CuSCN la plus adaptée pour la fabrication de la cellule solaire ETA et nous déterminerons l'épaisseur optimale de CuSCN donnant le meilleur rendement de conversion.

Dans la quatrième partie nous étudions l'effet des dimensions et de la morphologie des nanostructures unidimensionnelles de ZnO sur le rendement de conversion de la cellule ETA ZnO/CdSe/CuSCN. Nous terminons ce chapitre par une conclusion générale.

## VI.2 Sensibilisation à la lumière solaire : ZnO/CdSe

### VI.2.1 Introduction

Le choix de l'absorbeur est basé sur les propriétés d'absorber la lumière dans le domaine visible ( $1,1 < E_g < 1,8$  eV) et de permettre le transfert de charges dans les semiconducteurs à large bande interdite. Des expériences photoélectrochimiques montrent que les couches minces de CdS [1] et CdSe [2] et ainsi que les boîtes quantiques de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [3], PbS [4] et InP [5], peuvent bien répondre à ces critères. En parallèle, il faut que l'absorbeur soit capable de couvrir d'une façon homogène les nanostructures des semiconducteurs de type n ou p comme par exemple les nanostructures unidimensionnelles (1D) de ZnO de type n. Les absorbeurs peuvent être déposés par des techniques en phase vapeur (a-Si :H [6], CdTe [7] et CuInS<sub>2</sub> [8]), mais le dépôt en solution reste une alternative bien adaptée et à faible coût. Parmi les absorbeurs déposés en solution et à température ambiante, le CdSe obtenu par méthode électrochimique [9] a montré une très bonne absorption de la lumière et un recouvrement homogène des réseaux de nanofils de ZnO [10, 11]. Nous avons repris la méthode publiée par Lévy-Clément et al. [10] décrite brièvement dans le chapitre II pour faire le dépôt électrochimique de CdSe basé sur les réactions suivantes [12] :



Dans le chapitre précédent nous avons étudié les propriétés optiques des réseaux de nanofils et de nanotubes de ZnO de dimensions variées. Dans ce paragraphe nous avons déposé une couche fine de CdSe sur les nanofils et les nanotubes afin d'étudier l'influence des dimensions et de la morphologie sur l'absorption de la lumière.

Dans la première et la deuxième partie nous montrons l'effet de la longueur et du diamètre des structures 1D composites (nanofils de ZnO/CdSe) sur l'absorption de la lumière.

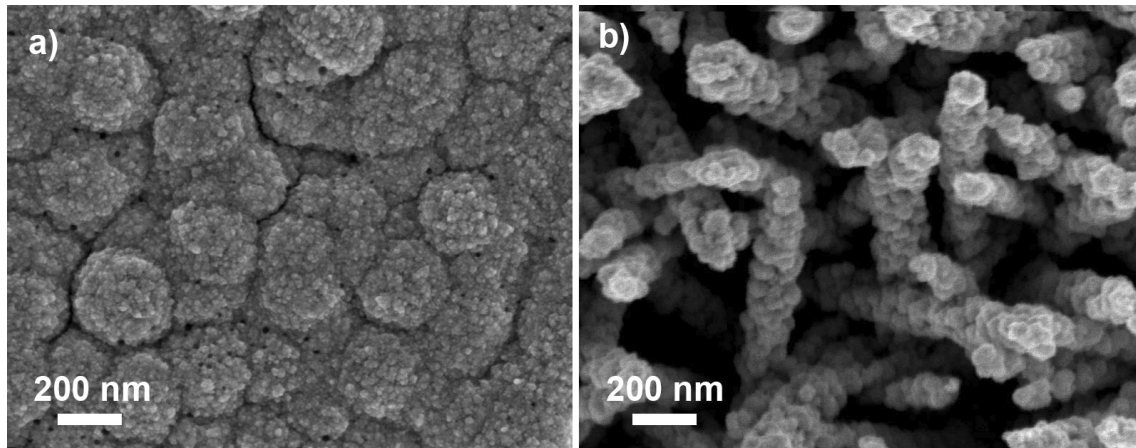
Dans la troisième partie nous avons étudié l'influence de la morphologie, des nanofils aux nanotubes de ZnO et comparé les résultats avec ceux des nanofils.

## VI.2.2 Influence de la longueur des nanofils ZnO/CdSe

Pour montrer l'influence de la longueur des nanofils ZnO/CdSe nous avons choisi les échantillons extrêmes de la série des nanofils avec une croissance latérale (en fonction du diamètre) et à longueur constante (Section V.3.1.2.). Le dépôt de CdSe sur ces échantillons a été effectué avec une densité de charge constante,  $q = 0,25 \text{ C/cm}^2$ .

### *Morphologie*

La figure VI.1 montre les couches de CdSe, déposés à une densité de charge constante ( $0,25 \text{ C/cm}^2$ ), sur les nanofils de ZnO possédant des longueurs de  $0,5$  et  $2 \mu\text{m}$  (Figure VI.1a et b, respectivement) et un diamètre constant de  $\sim 100 \text{ nm}$ .



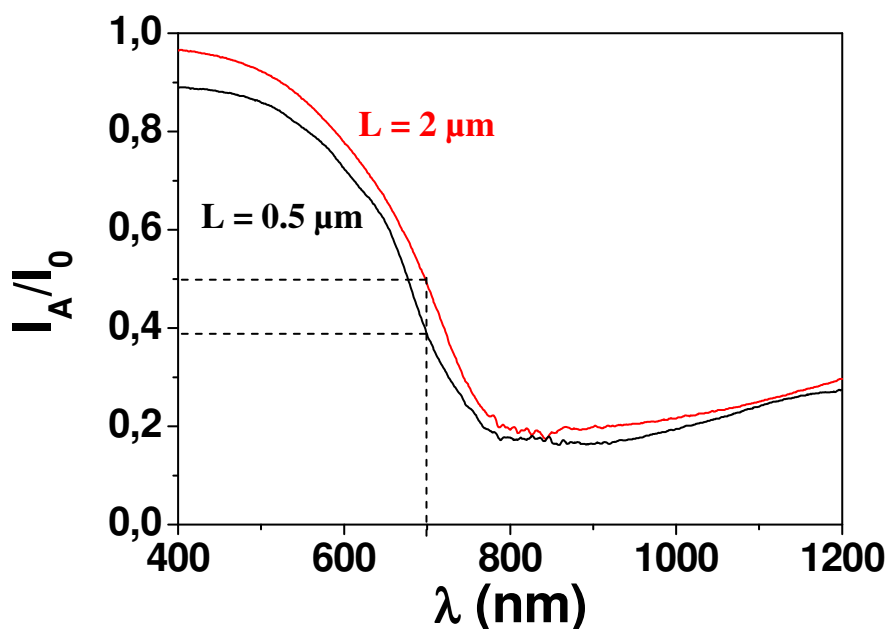
**Figure VI.1 :** Images MEB des vues planes des réseaux de ZnO/CdSe cœur/enveloppe à longueur des nanofils varié : (a)  $L = 0,5 \mu\text{m}$  et (b)  $L = 2 \mu\text{m}$  et à diamètre constant  $\phi = 100 \text{ nm}$ .

Vu le faible facteur de rugosité des nanofils de la figure VI.1a ( $F_R \sim 5$ ), la quantité de CdSe déposée ( $0,25 \text{ C/cm}^2$ ) est telle qu'elle recouvre tout l'espace entre les nanofils et donne lieu à une couche presque compacte. Nous n'avons donc pas pu estimer l'épaisseur de CdSe déposée sur les nanofils. Par contre, la couche de CdSe déposée sur les nanofils de ZnO possédant une longueur de  $\sim 2 \mu\text{m}$  et un  $F_R$  de  $\sim 20$  garde l'aspect des réseaux des nanofils. L'épaisseur de CdSe dans ce cas est obtenue en faisant la différence entre le diamètre moyen des nanofils, résultant des études statistiques, avant et après dépôt du CdSe. L'épaisseur estimée de CdSe pour ce dernier cas est  $\sim 20 \text{ nm}$ . Vu la faible taille des grains constituant la couche de CdSe, il est difficile de l'estimer à partir des images MEB. En revanche, Tena-Zaera et al. [13] ont estimé la taille des cristallites à l'aide de l'affinement de Rietveld [14]

des diffractogrammes des diffractions des Rayons X mesurés expérimentalement. Ils ont trouvé des tailles des cristallites de 3 nm en utilisant des conditions de dépôts similaires aux nôtres. En plus, ils ont trouvé que la rugosité diminue et que la taille des grains augmente après recuit à 350 °C à l'air. Il est important de noter qu'il n'y a pas eu de dissolution des nanofils dans la solution de dépôt alcaline, d'où l'intérêt de cette méthode pour déposer des couches fines de CdSe sur les nanofils de ZnO.

### Propriétés optiques

Les spectres d'absorption obtenus à partir des spectres de transmission et réflectivité totale, des couches de ZnO/CdSe de la figure VI.1 sont représentés dans la figure VI.2.



**Figure VI.2 :** Spectres d'absorption des échantillons  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{ZnO}_{\text{spray}}/\text{ZnO}_{\text{nanofils}}/\text{CdSe}$  avec longueurs des nanofils de ZnO différentes (0,5 et 2  $\mu\text{m}$ ).

En comparant les deux spectres dans tout le domaine de longueur d'onde, on remarque que l'absorption augmente avec la longueur des nanofils. Cela peut être dû à l'augmentation de la diffusion de la lumière dans les réseaux de nanofils quand la longueur augmente (Figure V.10). Une diminution abrupte de l'absorption est observée dans les deux cas vers les grandes longueurs d'onde, indiquant le gap optique de CdSe (vers  $\lambda \sim 700$  nm [13]). En comparant le comportement de l'absorption avec celui de la réflectivité (Figure V.10), nous remarquons que l'augmentation la plus significative de la réflectivité en fonction de la longueur des nanofils se situe à  $\lambda \sim 410$  nm. Le maximum du spectre de réflectivité augmente presque du

triple à cette valeur de  $\lambda$  quand la longueur des nanofils augmente de 0,5 à 2  $\mu\text{m}$ , ce qui n'est pas le cas pour l'absorption (augmentation d'un facteur de 1,1 à  $\lambda \sim 410 \text{ nm}$ ). Par contre, pour des longueurs d'onde proches du gap de CdSe ( $\sim 700 \text{ nm}$ ) la réflectivité n'augmente que d'un facteur 2 ( $R = 5 \text{ à } 10 \%$ ) et l'absorption d'un facteur 1,3 ( $A = 38 \text{ à } 49 \%$ ) lorsque la longueur des nanofils augmente de 0,5 à 2  $\mu\text{m}$ . En conséquence, il semble que les différences d'absorption sont plus sensibles à celles de la diffusion pour les longueurs d'onde auxquelles le coefficient d'absorption du CdSe est plus faible

Une analyse quantitative des spectres d'absorption a été effectuée en utilisant l'absorption effective ( $A_E$ ) qui est calculée à partir de l'équation VI.1 [11] :

$$A_E = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A(\lambda) J_0(\lambda) d\lambda / \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} J_0(\lambda) d\lambda \quad (\text{VI.1})$$

Avec  $J_0$  le flux solaire sous AM 1,5. Les valeurs de  $A_E$  obtenues entre 400 et 725 nm varient respectivement de 71 à 78 % pour des nanofils de longueur 0,5 et 2  $\mu\text{m}$ .

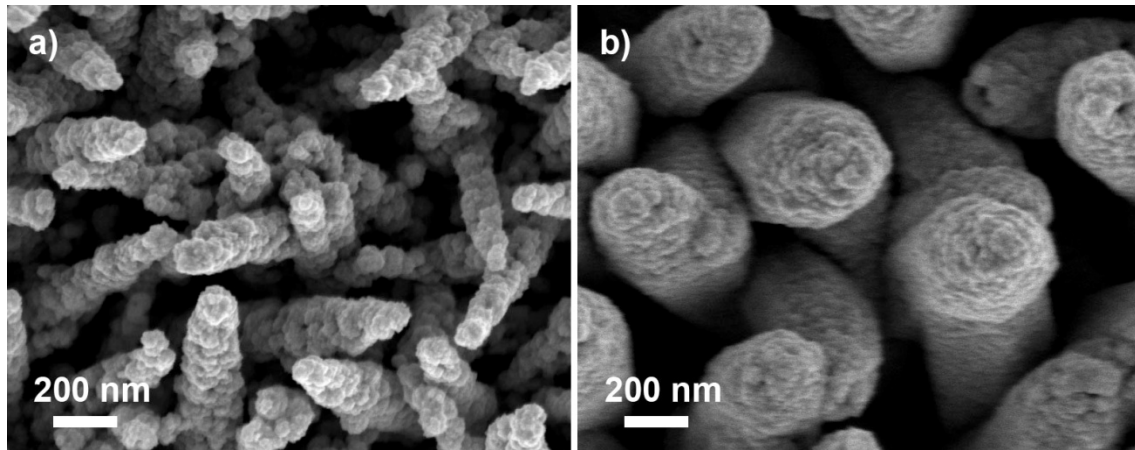
### **VI.2.3 Influence du diamètre des nanofils ZnO/CdSe**

La longueur des nanofils joue un rôle important sur l'augmentation de l'absorption de la lumière (cf. paragraphe VI.2.2). Pour cela, dans cette section nous avons étudié l'influence du diamètre, en gardant constante la longueur des nanofils. Donc, nous avons choisi les échantillons possédant le plus faible et le plus grand diamètre des séries des nanofils de ZnO du chapitre précédent (Paragraphe V.3.2.2) et nous avons déposé une quantité de CdSe similaire ( $0,25 \text{ C/cm}^2$ ).

#### ***Morphologie***

Le CdSe a été déposé sur les réseaux de nanofils de diamètres  $\sim 100$  et  $330 \text{ nm}$  (Figure VI.3a et b, respectivement) et de même longueur aux alentours de  $1,5 \mu\text{m}$ .



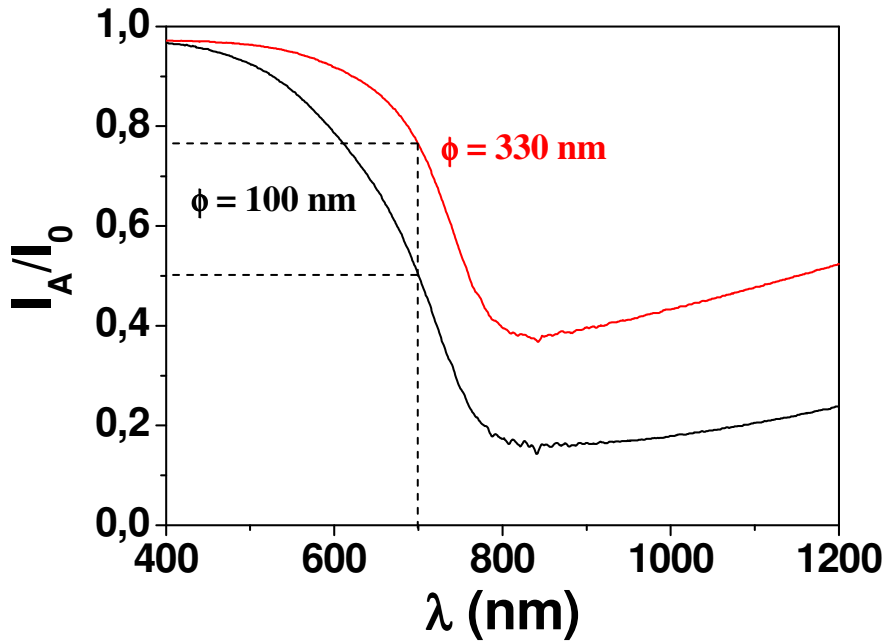


**Figure VI.3 :** Images MEB des vues plane des réseaux de ZnO/CdSe cœur/enveloppe à diamètre des nanofils varié : (a)  $\phi = 100$  nm et (b)  $\phi = 330$  nm et à longueur constante  $L = 1,5$   $\mu\text{m}$ .

Les figures VI.3a et b montrent que le CdSe couvre totalement les deux réseaux de nanofils de ZnO. Dans les deux cas le CdSe déposé est constitué d'agglomérats de grains, qui sont plus grands dans le cas de nanofils de faible diamètre (Figure VI.3a). Les nanofils (ZnO/CdSe) obtenus pour l'échantillon possédant des diamètres (ZnO) de  $\sim 105$  nm (Figure VI.3a) sont bien espacés les uns des autres et l'épaisseur de CdSe obtenue est  $\sim 35$  nm. Tandis que dans le deuxième cas (Figure VI.3b) les nanofils sont plus proches les uns des autres vu leur grand diamètre et la couche de CdSe estimée est de 20 nm. Cette diminution de l'épaisseur de CdSe pour des nanofils de ZnO de 105 à 330 nm n'est pas surprenante car le facteur de rugosité augmente respectivement de la valeur 10 à 16.

### *Propriétés optiques*

Les spectres d'absorption des deux échantillons obtenus ci-dessus sont comparés dans la figure VI.4. Une augmentation importante de l'absorption est bien visible quand le diamètre des nanofils augmente. Dans les deux cas la couche de CdSe absorbe une partie importante de la lumière incidente entre 400 et 800 nm.



**Figure VI.4 :** Spectres d'absorption des réseaux de  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{ZnO}_{\text{spray}}/\text{ZnO}_{\text{nanofils}}/\text{CdSe}$  pour deux diamètres des nanofils de ZnO différents (100 et 330 nm).

Les absorbances effectives ( $A_E$ ) ont été calculées entre 400 et 725 nm à partir de la formule VI.1. Les valeurs de  $A_E$  obtenues pour les nanofils de diamètres 100 et 330 nm sont respectivement 78 et 88 %. Cette augmentation de  $A_E$  est en bonne corrélation avec l'augmentation de la diffusion de la lumière en fonction du diamètre des nanofils (Figure V.11). Mais contrairement à l'effet observé dans le cas de la variation de la longueur, le maximum des spectres de réflectivité se déplacent vers les grandes longueurs d'onde quand le diamètre augmente. Cela génère des différences importantes dans les spectres d'absorption de la figure VI.4. En fait si on compare ces spectres dans la région du gap du CdSe ( $\lambda \sim 700$  nm) on trouve que l'absorption s'accroît de 50 à 78 % (Lignes pointillées de la figure VI.4) quand le diamètre augmente de 100 à 330 nm. En plus, il est important de noter que cette différence d'absorption est due principalement aux différences de diffusion de la lumière dans les deux réseaux de nanofils (Figure V.11) et non aux différences dans le gap électronique, parce que CdSe a été déposé dans les mêmes conditions dans les deux cas.

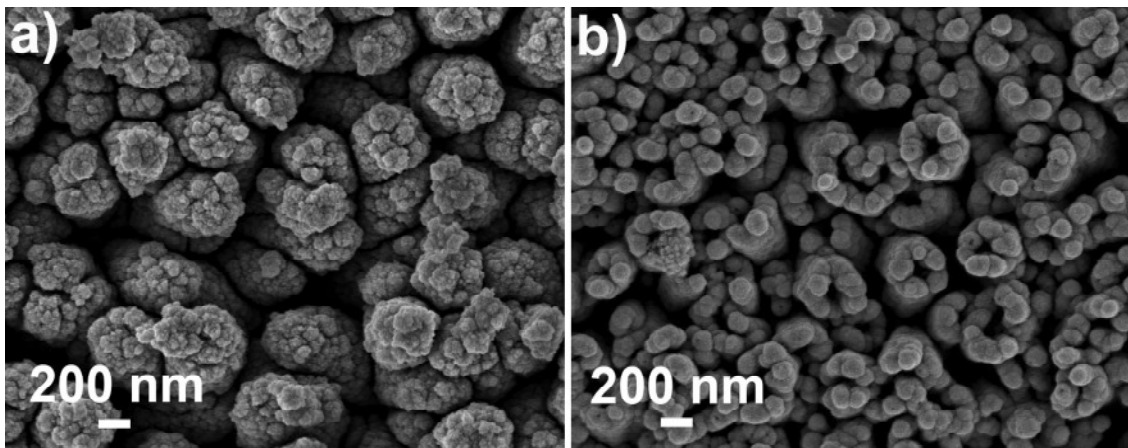
Ainsi, le contrôle du diamètre des nanofils est une méthode intéressante pour augmenter efficacement l'absorption de la lumière aux grandes longueurs d'onde. Ceci s'ajoute à l'étude faite en fonction de la longueur des nanofils et augmente l'intérêt de contrôler les dimensions pour l'utilisation des nanofils de ZnO comme des "building blocks" dans les cellules solaires nanostructurées.

### VI.2.4 Influence de la morphologie nanofils-nanotubes

Dans cette section nous étudions l'influence de la morphologie des structures 1D sur l'absorption de la lumière. Pour cela nous comparons des réseaux de nanofils et de nanotubes obtenus avec les mêmes dimensions externes. Les deux nanostructures ont été faites selon l'étude du chapitre précédent du paragraphe V.3.3. Comme précédemment, la densité de charge utilisée pour déposer le CdSe sur les deux échantillons est la même de  $0,35 \text{ C/cm}^2$ .

#### *Morphologie*

Les images MEB des nanofils et des nanotubes ZnO/CdSe sont représentées dans la figure VI.5.

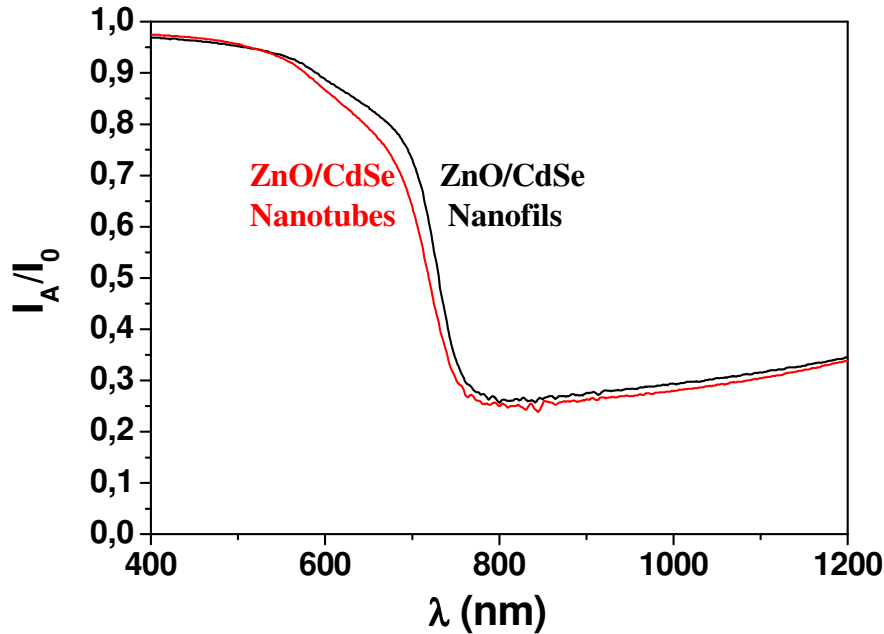


**Figure VI.5 :** Images MEB des vues planes des réseaux de nanofils (a) et de nanotubes (b) de ZnO/CdSe (cœur/enveloppe) avec des dimensions externes constantes.

Comme on peut le constater la couche de CdSe couvre totalement les deux structures 1D. Malgré la possible différence de réactivité entre la surface interne et externe des nanotubes (Section VI.4), la croissance de CdSe sur ces derniers semble être similaire sur les parois externes et internes (Figure VI.5b). Comme pour le cas des réseaux des nanofils [7, 10], ceci offre la possibilité d'utiliser les réseaux de nanotubes comme des "buildings blocks" dans les cellules solaires nanostructurées de type ETA. Les épaisseurs estimées des couches de CdSe déposées sur les nanofils et les nanotubes sont respectivement 50 et 25 nm.

### Propriétés optiques

Les spectres d'absorption des nanofils et des nanotubes de ZnO couverts de CdSe sont présentés dans la figure VI.6.



**Figure VI.6 :** Spectres d'absorption des échantillons de nanofils ( $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{ZnO}_{\text{spray}}/\text{ZnO}_{\text{nanofils}}/\text{CdSe}$ ) et de nanotubes ( $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{ZnO}_{\text{spray}}/\text{ZnO}_{\text{nanotubes}}/\text{CdSe}$ ).

Une faible différence est observée entre les deux spectres d'absorption et des valeurs estimées de  $A_E$  ( $400 < \lambda < 725 \text{ nm}$ ) de 88 et 86 % ont été obtenues pour les nanofils et les nanotubes. Ainsi le passage des nanofils aux nanotubes de mêmes dimensions externes, permet de réduire (~ moitié) l'épaisseur de la couche de CdSe de 50 à 25 nm tout en gardant une absorbance effective presque constante. Cela montre l'importance de l'augmentation du facteur de rugosité (dans ce cas lié à une augmentation du rapport surface-sur-volume) sur la sensibilisation à la lumière des nanostructures 1D, ce qui sera important pour améliorer la performance des cellules solaires.

### VI.2.5 Conclusion

Cette section montre l'intérêt de contrôler les dimensions des nanofils et de passer à la morphologie de nanotubes sur la sensibilisation des oxydes à grand gap à la lumière. Nous avons vu qu'en variant le facteur de rugosité et le rapport longueur sur diamètre nous pouvons contrôler l'épaisseur de CdSe et l'absorption de la lumière. Ainsi d'après l'étude de Taretto et

Rau [15], l'épaisseur optimale pour l'absorbeur est de 15-20 nm. Cette valeur devrait diminuer les pertes par recombinaison en donnant des rendements de conversions jusqu'à 15 % pour les cellules solaires de type ETA. La prochaine étape sera de finaliser la fabrication de la cellule ETA (ZnO/CdSe/CuSCN) et de voir l'influence des dimensions et de la morphologie sur ses performances.

### VI.3 Fabrication de la cellule ETA

#### VI.3.1 Dépôt de CuSCN par différentes voies

Plusieurs matériaux inorganiques à large bande interdite peuvent être utilisés comme collecteurs de trous comme par exemple CuI, [16-18] CuSCN [17-23], CuAlO<sub>2</sub> [24] et NiO [25]. Parmi tous ces matériaux CuSCN semble présenter le meilleur compromis entre la difficulté de le déposer et les performances [26]. Jusqu'à maintenant, dans les cellules ETA nanostructurées, CuSCN (3,4 eV) est le plus utilisé comme semi-conducteur inorganique de type p [10, 11, 27].

Jusqu'à présent, CuSCN a été déposé sur des nanostructures soit par méthode d'imprégnation chimique [26] soit par dépôt électrochimique [22, 23, 28, 29]. Dans cette dernière approche CuSCN est déposé dans des solutions organiques sans complexant ou à partir de solutions aqueuses en utilisant un complexant.

Concernant la méthode de dépôt dans des solvants organiques, l'équipe de Könenkamp [29] a utilisé une solution constituée de Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (précurseur de Cu(II)) et de KSCN dans l'éthanol pour déposer de CuSCN. Ils ont réussi à déposer ce dernier dans des pores de diamètre d'un polymère de ~ 100 nm.

Wu et al. [23] ont déposé CuSCN par ECD en utilisant une solution aqueuse contenant de l'éthylenediamine tétra-acétique (EDTA) comme complexant des ions Cu (II). Cette solution dispose d'un pH acide (2-2,6) qui peut provoquer la dissolution du ZnO lors de la fabrication de la cellule ETA. Par contre, Ni et al. [22] ont déposé électrochimiquement CuSCN en utilisant une solution légèrement basique (pH~ 9) constituée de KSCN et de CuSO<sub>4</sub> comme précurseurs respectifs de SCN<sup>-</sup> et de Cu<sup>2+</sup>, et en complexant ce dernier par l'aide triéthanolamine (TEA). Récemment ce même groupe a déposé par cette méthode de CuSCN sur des réseaux des nanofils de ZnO [30] sans qu'aucune dégradation de ZnO n'ait été observée.

L'équipe de Lévy-Clément [10, 11] a adapté la méthode d'imprégnation chimique de CuSCN [26] (décrit en détail dans le chapitre II) pour remplir l'espace entre les réseaux de ZnO/CdSe

(cœur/enveloppe) pour la fabrication des cellules ETA. Cette méthode a montré une bonne infiltration du CuSCN entre les réseaux nanostructurés. De même, Larramona et al. [27] ont développé une autre configuration de cellule ETA qui est basée sur des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> (~ 40 nm) recouvertes de CdS, en utilisant la méthode d'imprégnation du CuSCN.

Dans la suite nous allons reprendre les trois méthodes présentées ci-dessus pour déposer CuSCN sur ZnO afin d'optimiser son épaisseur et son imprégnation. Ensuite nous étudierons les propriétés électriques de ZnO/CuSCN pour choisir la méthode conduisant aux meilleures interfaces.

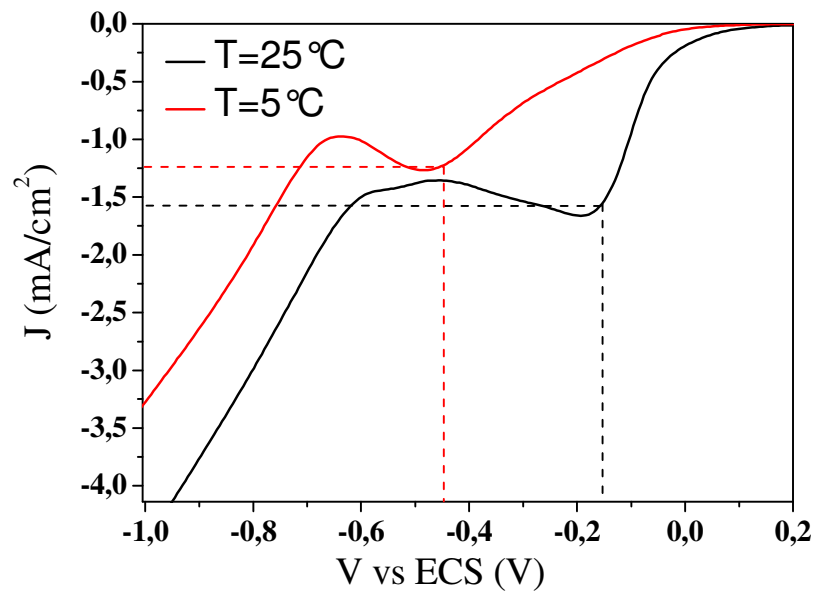
### **Méthode d'ECD dans une solution organique**

Pour cette étude nous avons repris la méthode de Könenkamp et al. [29] pour déposer CuSCN. La solution utilisée par ce groupe était constituée de [Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] = 5x10<sup>-2</sup> M et de [KSCN] = 2,5x10<sup>-2</sup> M dans l'éthanol.

Le potentiel utilisé pour le dépôt de CuSCN a été choisi à partir d'une étude de voltammétrie cyclique faite avec la même solution à température ambiante. La figure VI.7 montre la polarisation cathodique effectuée à une vitesse de balayage de 50 mV/s sur le TCO à 25 °C. Deux accroissements du courant cathodique sont détectés. D'après l'étude de Könenkamp [29], le premier pic cathodique correspond à la réduction des cations CuSCN<sup>+</sup> (provenant de la réaction des ions Cu<sup>2+</sup> présent dans la solution avec les ions SCN<sup>-</sup>, Equation VI.3) en CuSCN (Equation VI.4). D'autres études [22] suggèrent que la première augmentation de courant peut correspondre à la réduction des ions Cu<sup>2+</sup> en Cu<sup>+</sup> (Equation VI.4). Ainsi ce dernier peut réagir avec SCN<sup>-</sup> pour former CuSCN (Equation VI.5).

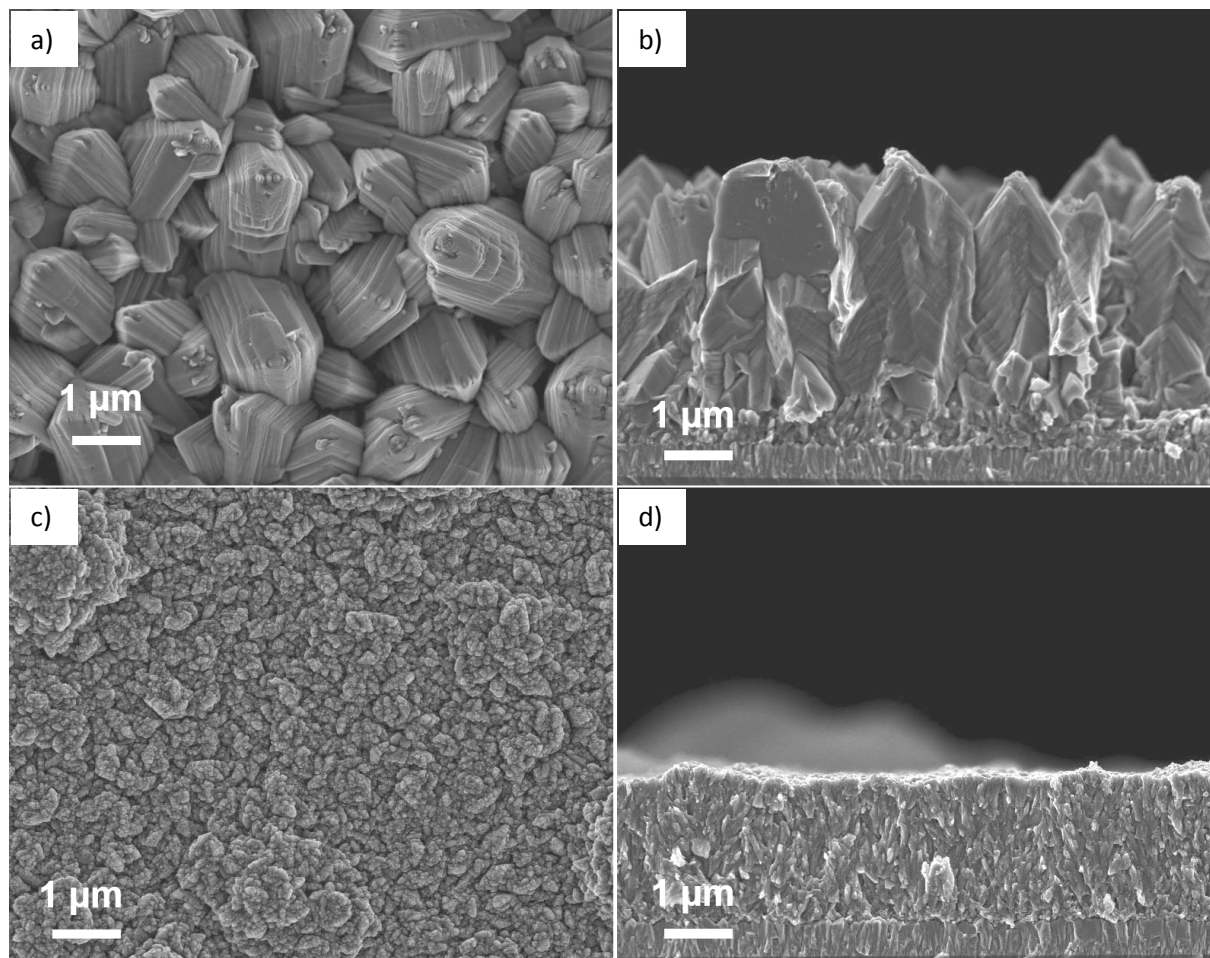


Le deuxième accroissement du courant correspond à la réduction des ions Cu<sup>2+</sup> en cuivre métallique (Cu).



**Figure VI.7** Balayages cathodiques des courbes de voltammétrie cyclique obtenues sur le verre conducteur à 5 °C (Rouge) et à 25 °C (Noir).

Pour voir la validité de la méthode, nous avons tout d'abord effectué des dépôts sur le verre conducteur avec la même solution présentée ci-dessus à un potentiel de -0,14 V vs ECS (Voir ligne pointillée dans la figure VI.7) et une densité de charge de 0,6 C/cm<sup>2</sup>. Les images MEB de la figure VI.8a et b montrent la morphologie du dépôt obtenue.



**Figure VI.8 :** Images MEB des vues planes (a) et (c) et des coupes transverses (b) et (d) de CuSCN obtenu par la méthode d'électrodépôt dans l'éthanol à 25 °C (a) et (b) et 5 °C (c) et (d).

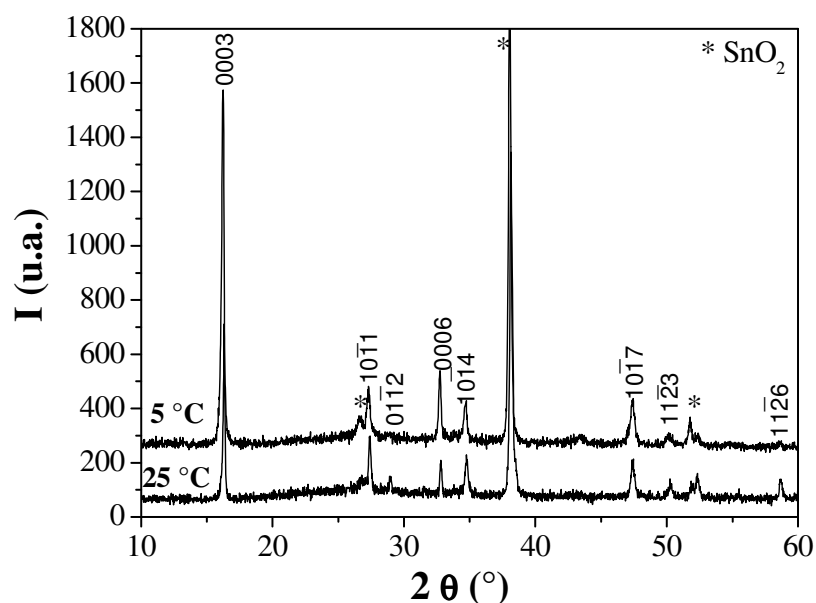
La vue plane (Figure VI.8a) et la coupe transverse (Figure VI.8b) de ce dépôt montrent une couche compacte constituée des blocs de microcristaux pyramidaux de largeur supérieure à 2 μm et d'épaisseur de ~ 4,5 μm. Vu la taille de ces microcristaux, il pourrait être difficile de remplir les espaces (50-100 nm) entre les nanofils de ZnO. Une stratégie pour diminuer la taille de ces particules et la vitesse de croissance est peut être de faire le dépôt à des températures plus faibles [22]. En changeant la température, le potentiel de la première vague pourra changer. Pour cela nous avons effectué la voltammétrie cyclique avec la même solution de dépôt mais à 5 °C (Figure VI.7, courbe rouge). Une allure similaire à celle obtenue à 25 °C est obtenue à 5 °C (Figure VI.7). En comparant ces deux courbes on trouve que lorsque la température de la solution diminue, le potentiel du premier accroissement dans la région de transfert de charge passe de - 0,14 à - 0,44 V et que la densité de courant diminue (Voir les lignes pointillées de la figure VI.7).

Par la suite nous avons imposé un potentiel de - 0,44 V pour effectuer le dépôt à 5 °C. La densité de charge utilisée est de 0,5 C/cm<sup>2</sup>. La morphologie de ce dernier est représentée dans



les images MEB des figures VI.8c et d. Une couche compacte et granuleuse formée de grains de plusieurs dizaines de nanomètres est obtenue (Figure VI.8a). La coupe transverse (Figure VI.8b) de ce dépôt montre que l'épaisseur de cette couche compacte est de  $\sim 2 \mu\text{m}$ . Cette épaisseur peut varier en changeant la densité de charge utilisée.

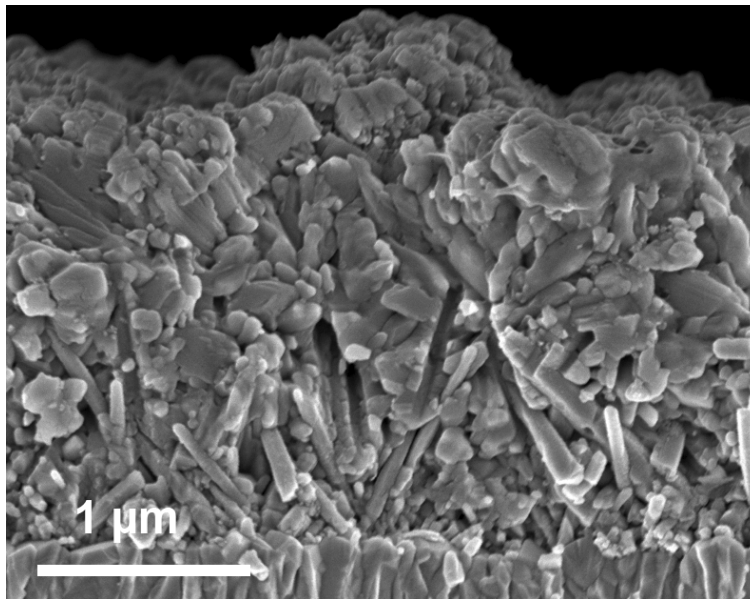
Le CuSCN en phase solide existe sous deux formes polymorphiques, le  $\alpha$ -CuSCN avec une structure orthorhombique et le  $\beta$ -CuSCN qui possède une structure pyramidale trigonale [31], telle que les couches des ions  $\text{SCN}^-$  séparent les plans Cu, et que de fortes liaisons simples Cu-S lient ces deux couches ensemble [31]. Des études montrent que la forme  $\beta$ -CuSCN est la plus stable et la plus abondante [31-33]. Afin d'identifier la nature chimique des dépôts obtenus, ces derniers ont été analysés par diffraction de rayon X. La figure VI.9 représente les spectres de diffraction de rayons X des couches de la figure VI.8. Les pics de diffraction marqués par des étoiles correspondent à la phase tétragonale de  $\text{SnO}_2$  (TCO). Les autres pics correspondent à la structure  $\beta$ -CuSCN. Aucune phase additionnelle est remarquée dans les deux échantillons. De plus les cristallites de CuSCN sont orientées préférentiellement selon l'axe  $c$  (direction [0001]).



**Figure VI.9** Spectres de diffraction des rayons X des dépôts de CuSCN obtenus par électrodépôt dans l'éthanol à différentes températures. Les indices des pics correspondent à la phase  $\beta$  de CuSCN. Les étoiles indiquent les pics de  $\text{SnO}_2$  en phase tétragonale.

Konenkamp et al [29] ont montré que la morphologie du CuSCN est très sensible au changement du potentiel de réduction de  $\text{CuSCN}^+$ . Pour cela, le potentiel de réduction des ions  $\text{CuSCN}^+$  à  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  a été optimisé sur les réseaux de nanofils de ZnO en effectuant la voltammétrie cyclique sur ces derniers. Le potentiel optimal trouvé est  $-0,2 \text{ V}$ . Nous avons

appliqué ce potentiel pour effectuer le dépôt de  $\beta$ -CuSCN sur les réseaux des nanofils de ZnO. La densité de charge utilisée est de  $0,6 \text{ C/cm}^2$ . Cette densité de charge a été optimisée afin d'obtenir une épaisseur spécifique de CuSCN. L'échantillon des nanofils de ZnO choisi a été obtenu avec les conditions suivantes :  $[\text{ZnCl}_2] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{KCl}] = 0,1 \text{ M}$ ,  $\text{O}_2$  saturé,  $q = 20 \text{ C/cm}^2$ ,  $V = -1 \text{ V vs ECS}$ ,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  et la couche tampon Y. Le diamètre et la longueur de ces nanofils sont respectivement  $\sim 100 \text{ nm}$  et  $\sim 1,3 \text{ } \mu\text{m}$ . La coupe transverse du dépôt ZnO/CuSCN est présentée dans l'image MEB de la figure VI.10.



**Figure VI.10 :** Image MEB de la coupe transverse des nanofils de ZnO recouverts de CuSCN obtenu par la méthode d'électrodépôt dans l'éthanol à  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Un bon recouvrement du CuSCN tout au long des nanofils de ZnO est bien identifié dans la figure VI.10. La densité de charge appliquée ici ( $0,6 \text{ C/cm}^2$ ) offre une épaisseur de  $\sim 1 \text{ } \mu\text{m}$  de CuSCN au-dessus des nanofils. De plus la vue plane de ce dépôt (non montré ici) révèle un aspect similaire à la couche de la figure VI.8c. Ces résultats confortent l'importance de cette méthode pour déposer de  $\beta$ -CuSCN dans des réseaux extrêmement nanostructurés.

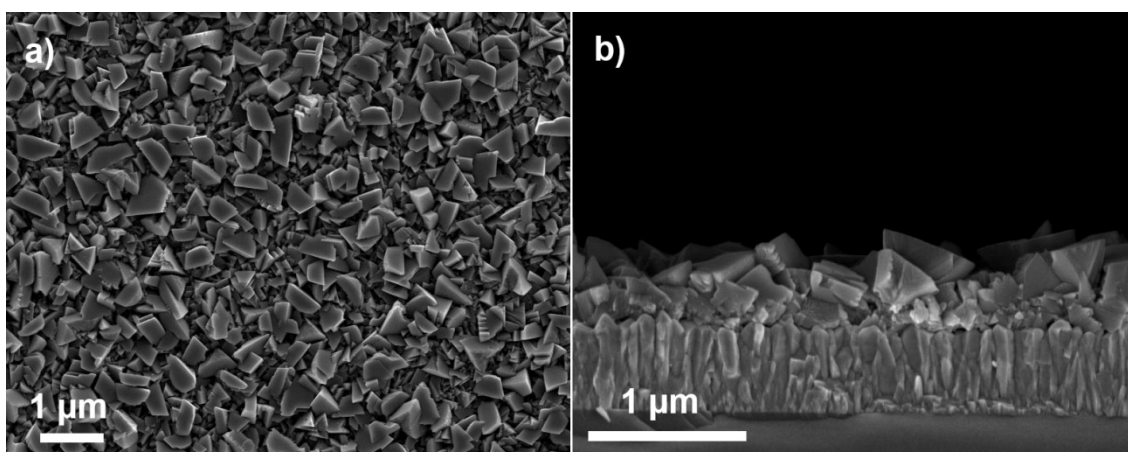
### **Méthode d'ECD dans une solution aqueuse**

Dans cette étude nous utilisons la méthode de dépôt de CuSCN dans une solution aqueuse développée par Ni et al. [22]. Ce groupe a étudié systématiquement plusieurs paramètres (température, potentiel, concentration...) pour l'optimisation du dépôt. A partir de ces paramètres étudiés nous avons choisi ceux qui permettent d'obtenir la phase  $\beta$  de CuSCN

et présentent des morphologies adaptées à l'imprégnation dans les nanostructures (1D) de ZnO.

Le précurseur des  $\text{SCN}^-$ , dans cette approche, est utilisé en excès par rapport à  $\text{Cu}^{2+}$  avec des concentrations de 0,05 M pour KSCN et 0,01 M pour  $\text{CuSO}_4$ . Contrairement à la méthode en solution organique, dans cette étude le TEA (0,1 M) est utilisé comme complexant des ions de cuivre puisqu'on travaille en milieu aqueux. Le dépôt de CuSCN est réalisé en mode potentiostatique à  $-0,55$  V vs ECS et à température ambiante. Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont complexés par le TEA et ne réagissent pas directement avec  $\text{SCN}^-$  avant le début du processus électrochimique. Après l'application d'un potentiel cathodique les ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont réduits en  $\text{Cu}^+$  et réagissent avec  $\text{SCN}^-$  pour former CuSCN.

Tout d'abord, nous avons effectué un dépôt sur le verre conducteur et à une densité de charge de  $0,1$  C/cm<sup>2</sup>. Cette dernière a été choisie pour déterminer la vitesse de dépôt afin d'estimer par la suite la valeur optimale à déposer sur les nanofils pour obtenir l'épaisseur voulue. Le dépôt obtenu est présenté en figure VI.11.

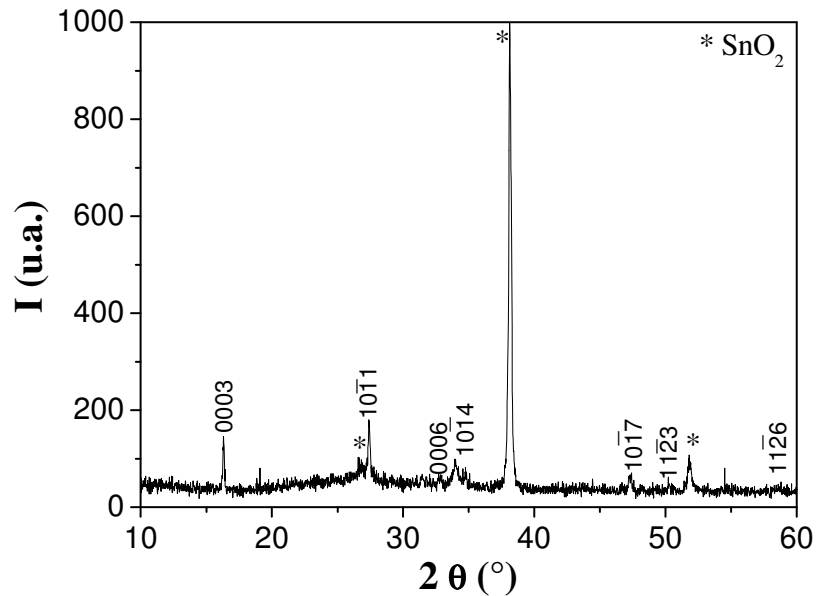


**Figure VI.11 :** Images MEB de la vue plane (a) et de la coupe transverse (b) de CuSCN obtenu par la méthode d'électrodépôt dans une solution aqueuse.

Des cristaux de formes pyramidales à bases triangulaires et avec une grande distribution de taille (largeur comprise entre 50 et 350 nm) sont visibles dans la vue plane de la figure VI.6a. Cette morphologie obtenue n'est pas surprenante car elle correspond à la structure cristallographique de  $\beta$ -CuSCN [31]. L'image MEB de la coupe transverse (Figure VI.11b) montre que la couche a une épaisseur de 400 nm et confirme bien la forme pyramidale des cristaux, dont le sommet est dirigé vers le côté du substrat.

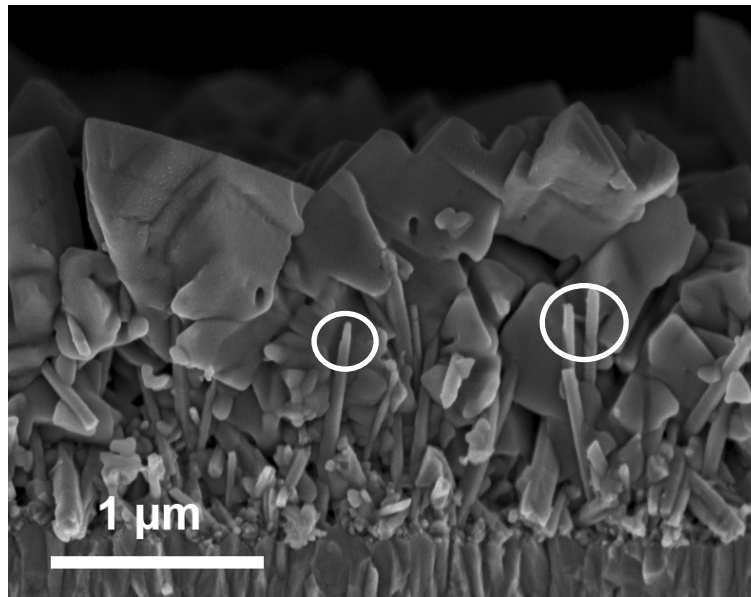
Pour confirmer l'existence de la phase  $\beta$  de CuSCN, nous avons analysé le dépôt obtenu ci-dessus par DRX. Le spectre de DRX qui est présenté dans la figure VI.12 montre

que le dépôt obtenu est constitué seulement de  $\beta$ -CuSCN sans phases additionnelles. Les étoiles dans le spectre indiquent la phase tétragonale de  $\text{SnO}_2$  (TCO).



**Figure VI.12** Spectre de diffraction des rayons X du dépôt de CuSCN obtenus par électrodépôt dans une solution aqueuse. Les indices des pics correspondent à la phase  $\beta$  de CuSCN. Les étoiles indiquent les pics de  $\text{SnO}_2$ .

Une couche de CuSCN a été déposée avec les mêmes conditions de ci-dessus sur les réseaux de nanofils de ZnO et sa morphologie est observée dans la coupe transverse de la figure VI.13. Nous avons estimé qu'une densité de charge de  $0,5 \text{ C/cm}^2$  pour déposer cette couche permettrait d'obtenir une épaisseur au-dessus des sommets des nanofils comme dans le cas précédent ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ). De plus, les réseaux des nanofils dans ce cas ont été faits avec les mêmes conditions que lors de l'étude précédente, pour une meilleure comparaison.

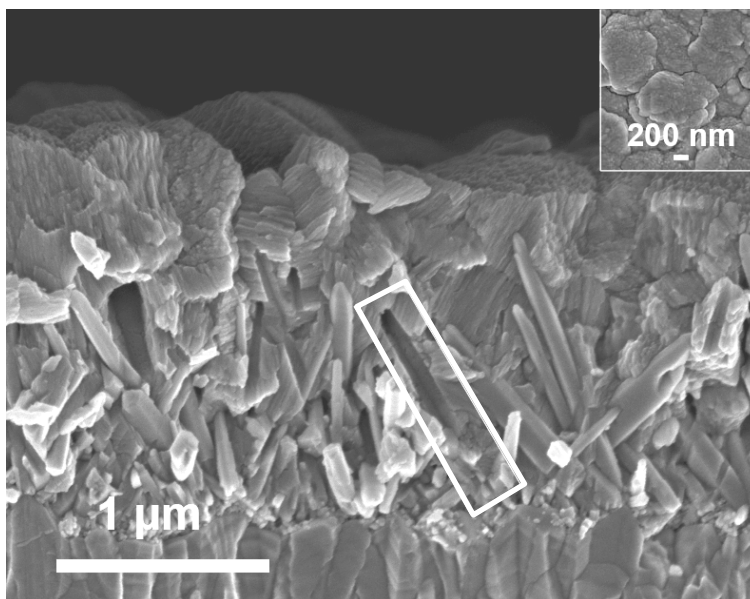


**Figure VI.13 :** Image MEB de la coupe transverse des nanofils de ZnO couverts par CuSCN obtenu par la méthode d'électrodépôt dans une solution aqueuse.

Une bonne imprégnation, de  $\beta$ -CuSCN, jusqu'à la base des nanofils est observée dans la figure VI.13. Mais le recouvrement de ces derniers n'est pas tout à fait total ni homogène puisqu'on distingue dans les cercles de la figure VI.13 des nanofils qui ne sont pas recouverts jusqu'à leur sommet. De plus la partie supérieure de cette couche montre une rugosité supérieure à celle du  $\beta$ -CuSCN déposé dans le solvant organique.

#### **Méthode d'imprégnation chimique**

Cette méthode de dépôt a été étudiée précédemment dans notre laboratoire pour déposer le  $\beta$ -CuSCN lors de la fabrication des cellules ETA basées sur les nanofils de ZnO/CdSe [10, 11]. Elle est expliquée en détail dans le chapitre II. Durant la thèse, nous avons optimisé la température à une valeur de 100 °C pour avoir un bon compromis entre la vitesse de dépôt et l'imprégnation de  $\beta$ -CuSCN entre les nanofils de ZnO. Dans cette étude un volume de 0,06 ml/cm<sup>2</sup> de la solution de dépôt est déposé sur les nanofils pour avoir une épaisseur au-dessus de ces derniers proche aux cas précédents. Les nanofils de ZnO utilisés dans cette étude sont obtenus avec les mêmes conditions de dépôt que précédemment. Le dépôt de ZnO/CuSCN est présenté dans la figure VI.14.



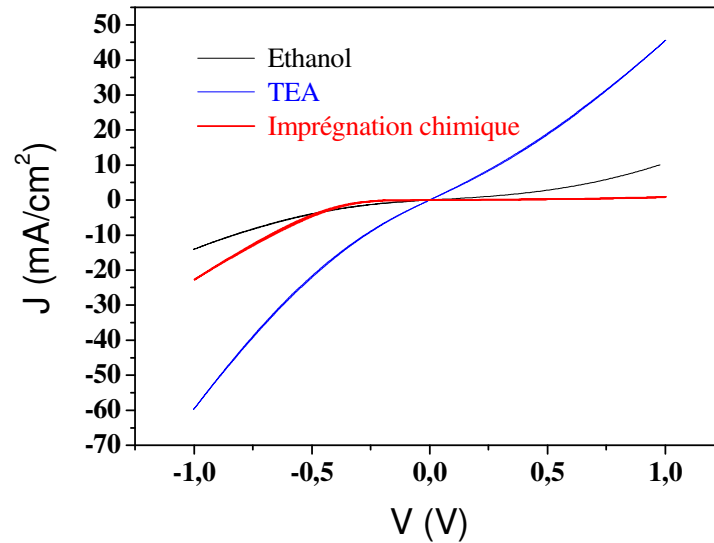
**Figure VI.14 :** Images MEB de la coupe transverse des nanofils de ZnO couverts par CuSCN obtenu par la méthode d'imprégnation. L'insert représente la vue plane de ce dépôt.

La figure VI.14 montre que le CuSCN couvre toute la surface des nanofils. Ceci est confirmé par les empreintes des nanofils (cassés lors de la préparation de l'échantillon pour le MEB) notamment celle qui est montrée dans le rectangle de la photo. La comparaison avec les dépôts de CuSCN précédents montre que le dépôt par imprégnation chimique présente une compacité plus élevée et une faible rugosité (Voir l'insert de la figure VI.14).

### ***Propriétés électriques***

Les structures verre/SnO<sub>2</sub>:F/ZnO<sub>tampon</sub>/ZnO<sub>nanofils</sub>/CuSCN obtenues par les trois méthodes citées ci-dessus ont été recouvertes d'une couche mince d'or (voir la méthode de dépôt dans la section II.4.2).

En principe, ces échantillons constitués par un semiconducteur de type n (ZnO) et un autre de type p (CuSCN) doivent montrer un comportement électrique typique d'une jonction p-n. Pour vérifier cela, nous avons mesuré à l'obscurité les courbes J-V de ces dépôts. La figure VI.15 montre les caractéristiques J-V de l'hétérostructure TCO/ZnO/CuSCN/Au avec le CuSCN obtenu par les trois méthodes de dépôt.



**Figure VI.15 :** Courbes densité de courant-potential à l'obscurité des hétérostructures  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{ZnO}_{\text{tampon}}/\text{ZnO}_{\text{nanofils}}/\text{CuSCN}/\text{Au}$  avec CuSCN obtenu par trois différentes voies de dépôts.

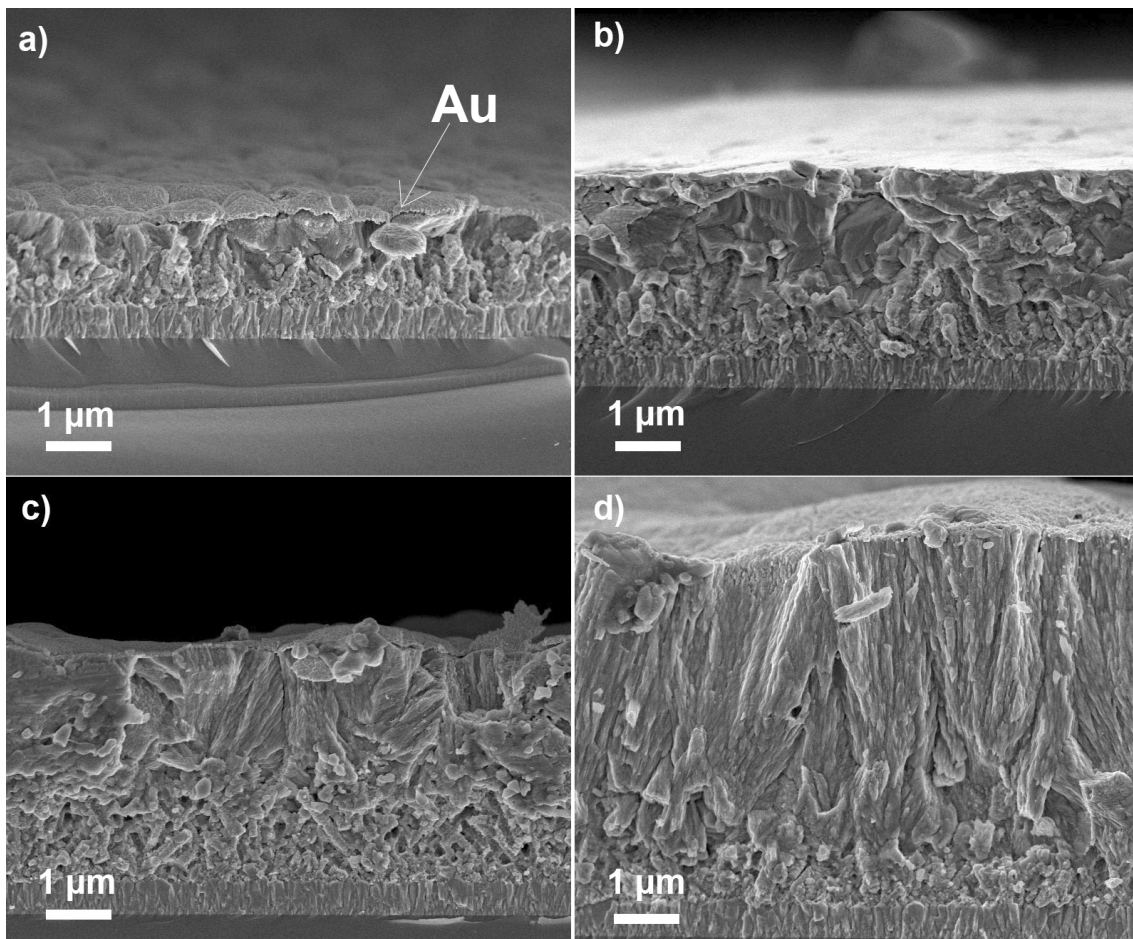
Parmi les trois courbes J-V, celle concernant le CuSCN obtenue par méthode d'imprégnation chimique montre le comportement le plus redressant (caractéristique J-V typique d'une diode p-n). Celle obtenue avec la méthode de TEA est presque linéaire (caractéristique typique d'une résistance ohmique). Ceci est peut-être dû au mauvais recouvrement des nanofils de ZnO par CuSCN comme on peut le constater dans l'image MEB de la coupe transverse dans la figure VI.13 (cercles). Donc la couche d'or peut être en contact avec le ZnO et provoquer des courts-circuits. Malgré le bon recouvrement de CuSCN obtenu dans la solution d'éthanol (Figure VI.10), la courbe J-V a un caractère moins redresseur moins que celle du CuSCN déposé par imprégnation. Cela est probablement dû à des différences dans l'interface ZnO/CuSCN et/ou dans les propriétés électriques du CuSCN. Toutes ces considérations nous ont conduit à synthétiser le CuSCN par la méthode d'imprégnation chimique pour fabriquer la cellule ETA.

### VI.3.2 Optimisation de l'épaisseur de CuSCN pour la cellule ETA

Dans cette section nous avons déposé, par la méthode d'imprégnation chimique des couches de CuSCN de différentes épaisseurs, afin de trouver les conditions optimales pour avoir de meilleures caractéristiques de la cellule ETA : ZnO/CdSe/CuSCN.

### **Morphologie**

Quatre réseaux de nanofils de ZnO déposés avec des conditions similaires ( $[\text{ZnCl}_2] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{KCl}] = 0,1 \text{ M}$ ,  $\text{O}_2$  saturé,  $q = 20 \text{ C/cm}^2$ ,  $V = -1 \text{ V vs ECS}$ ,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  et la couche tampon Y) avec des nanofils de mêmes dimensions ( $\phi \sim 100 \text{ nm}$  et  $L \sim 1,3 \text{ }\mu\text{m}$ ) ont été utilisés dans cette étude. Sur les nanofils nous avons déposé une couche mince de CdSe (30 – 40 nm). Tena-Zaera et al. ont démontré qu'un traitement thermique à l'air des nanofils de ZnO/CdSe améliore considérablement leurs propriétés électroniques [13]. Pour cela, nous avons recuit à l'air pendant 1 heure à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  les nanofils ZnO/CdSe avant de déposer les couches de CuSCN de différentes épaisseurs. Les volumes déposés sur les couches ZnO/CdSe sont les suivants : 0,04, 0,08, 0,12 et 0,15  $\text{ml/cm}^2$ . La fabrication de la cellule ETA est finalisée en déposant un contact électrique d'or d'épaisseur homogène ( $\sim 50 \text{ nm}$ ) sur la structure ZnO/CdSe/CuSCN.

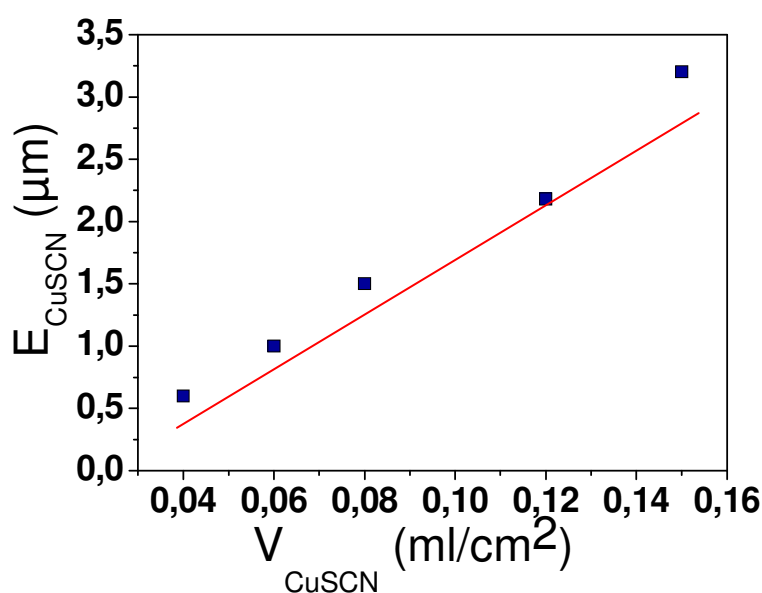


**Figure VI.16 :** Images MEB des coupes transverses des cellules ETA ZnO/CdSe/CuSCN/Au en fonction de l'épaisseur de CuSCN obtenu par la méthode d'imprégnation chimique. La flèche dans (a) indique la couche d'or.

La figure VI.16 montre les micrographies MEB des coupes transverses des cellules ETA complètes ( $\text{TCO}/\text{ZnO}_{\text{tampon}}/\text{ZnO}_{\text{nanofils}}/\text{CdSe}/\text{CuSCN}/\text{Au}$ ) obtenues avec des épaisseurs



variables de CuSCN. Dans la plupart des cas, CuSCN pénètre de façon homogène jusqu'au fond des réseaux et recouvre toutes les nanostructures. Ces quatre échantillons confirment la reproductibilité de cette méthode pour obtenir des couches homogènes de CuSCN insérées dans des réseaux nanostructurés. De plus la couche mince d'or (indiquée par la flèche dans la figure VI.16a) est homogène et possède une épaisseur constante de ~ 50 nm. Comme attendu l'épaisseur de la couche de CuSCN augmente lorsque le volume de la solution déposée augmente. Le graphe de la figure VI.17 montre l'épaisseur estimée de CuSCN à partir des sommets des réseaux de ZnO/CdSe en fonction du volume de CuSCN déposé. Cette estimation est faite en retranchant l'épaisseur totale (à partir de la couche de SnO<sub>2</sub>:F) de la longueur des nanofils (L ~ 1,3 μm). Le volume nécessaire pour remplir l'espace entre les réseaux de nanofils jusqu'à leurs sommets et à ces dimensions est alors de ~ 0,035 ml/cm<sup>2</sup> pour des longueurs de 1,3 μm soit ~ 0,027 ml/cm<sup>2</sup>/μm. Ce volume servira de base pour estimer celui à utiliser pour remplir l'espace des nanofils de n'importe quelle longueur.



**Figure VI.17 :** Représentation graphique de l'épaisseur de CuSCN, à partir des sommets de ZnO/CdSe, en fonction du volume de la solution du dépôt.

Cette étude nous a permis d'établir une formule qui permet de calculer le volume de la solution nécessaire pour obtenir l'épaisseur voulue de CuSCN sur n'importe quelle longueur des réseaux des nanofils. La formule est la suivante :

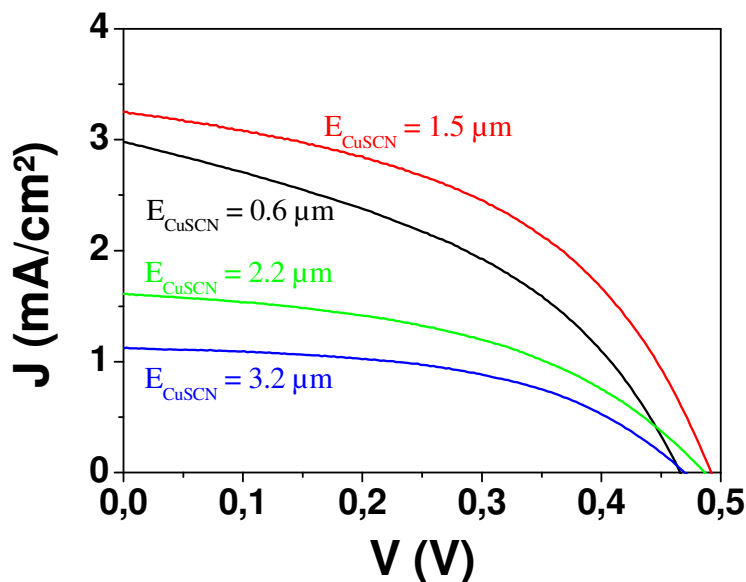
$$V_{\text{CuSCN}} = 0,027 \times L + 0,035 \times E_{\text{CuSCN}} \quad (\text{VI.7})$$

$V_{\text{CuSCN}}$  est le volume de la solution de CuSCN en  $\text{ml}/\text{cm}^2$ ,  $L$  la longueur des nanofils dans un réseau donné en  $\mu\text{m}$  et  $E_{\text{CuSCN}}$  est l'épaisseur de CuSCN au dessus des sommets des nanofils dans les réseaux en  $\mu\text{m}$ . Il est évident que cette formule donne des valeurs estimées du volume, car nous n'avons pas tenu en compte de la porosité qui peut changer d'un échantillon à l'autre en fonction des conditions.

Comme l'évolution de l'épaisseur est presque linéaire en fonction du volume de la solution (Figure VI.17), donc nous pouvons déposer par cette méthode des épaisseurs contrôlées en variant le volume de la solution de dépôt à  $10^{-2} \text{ ml}/\text{cm}^2$  près.

### **Mesures J-V**

Les mesures de densités de courant – tensions ont été faites sur les quatre cellules ETA obtenues avec différentes épaisseurs de CuSCN (0,6-3,2  $\mu\text{m}$ ) par une puissance lumineuse de  $500 \text{ W}/\text{m}^2$  ( $\sim 1/2$  soleil). Les résultats sont reportés en figure VI.18. La densité de courant de court-circuit ( $J_{\text{SC}}$ ) augmente quand on passe de la cellule obtenue avec  $E_{\text{CuSCN}} = 0,6 \mu\text{m}$  vers celle obtenue à  $1,5 \mu\text{m}$ . Ensuite  $J_{\text{SC}}$  diminue quand  $E_{\text{CuSCN}}$  augmente de  $1,5$  à  $3,2 \mu\text{m}$ .  $J_{\text{SC}}$  atteint donc sa valeur maximale pour une épaisseur  $E_{\text{CuSCN}} = 1,5 \mu\text{m}$ . Le potentiel à circuit ouvert ( $V_{\text{OC}}$ ) le plus faible est obtenu pour  $E_{\text{CuSCN}}$  la plus faible.



**Figure VI.18 :** Courbes densité de courant-potential à  $1/2$  soleil ( $500 \text{ W}/\text{m}^2$ ) des cellules ETA ZnO/CdSe/CuSCN/Au en fonction de l'épaisseur de CuSCN au dessus des nanofils.

Les valeurs de  $J_{\text{SC}}$ ,  $V_{\text{OC}}$ , le facteur de forme ( $FF$ ) ainsi que les rendements de conversion ( $\eta$ ) sont données dans le tableau VI.1. Comme on peut le constater la valeur maximale du

rendement de conversion de l'énergie ( $\eta = 1,52 \%$ ) est obtenue pour  $E_{CuSCN} = 1,5 \mu m$ . En fait quand on dépasse cette épaisseur le rendement commence à diminuer jusqu'à  $0,56 \%$  pour  $E_{CuSCN} = 3,2 \mu m$ . Cette tendance a été confirmée par plusieurs séries de cellules faites dans ces conditions et les meilleurs résultats correspondent pour la plupart des cas aux cellules obtenues avec  $E_{CuSCN}$  comprises entre  $0,6$  et  $1,5 \mu m$ . Pour le moment nous ne savons pas expliqué cette variation en fonction de  $E_{CuSCN}$ . Des études complémentaires des propriétés électriques du CuSCN et de l'interface ZnO/CuSCN seront nécessaires pour comprendre ces résultats. Cette étude ne peut être considérée que comme une étude préliminaire d'optimisation car une dispersion considérable dans les résultats a été observée entre les différentes séries réalisées. Cela semble indiquer qu'une meilleure optimisation du dépôt de CuSCN est encore nécessaire.

**Tableau VI.1 :** Caractéristiques des cellules ETA en fonction de l'épaisseur de CuSCN au dessus des nanofils de ZnO, obtenus à partir de la figure VI.18.

$E_{CuSCN} (\mu m)$	$J_{SC} (mA/cm^2)$	$V_{OC} (V)$	$FF$	$\eta (\%)$
0,6	2,96	0,47	0,42	1,07
1,5	3,2	0,49	0,48	1,52
2,2	1,64	0,47	0,46	0,73
3,2	1,13	0,47	0,51	0,56

Cette étude nous permet de conclure que l'épaisseur de CuSCN déposée au dessus des nanofils de ZnO joue un rôle important sur la performance de la cellule ETA. Pour cela dans les études suivant, nous garderons cette épaisseur constante en variant le volume de CuSCN à déposer en fonction des longueurs des nanofils ou des nanotubes de ZnO.

### **VI.3.3 Effet des dimensions des nanofils de ZnO sur la performance de la cellule ETA**

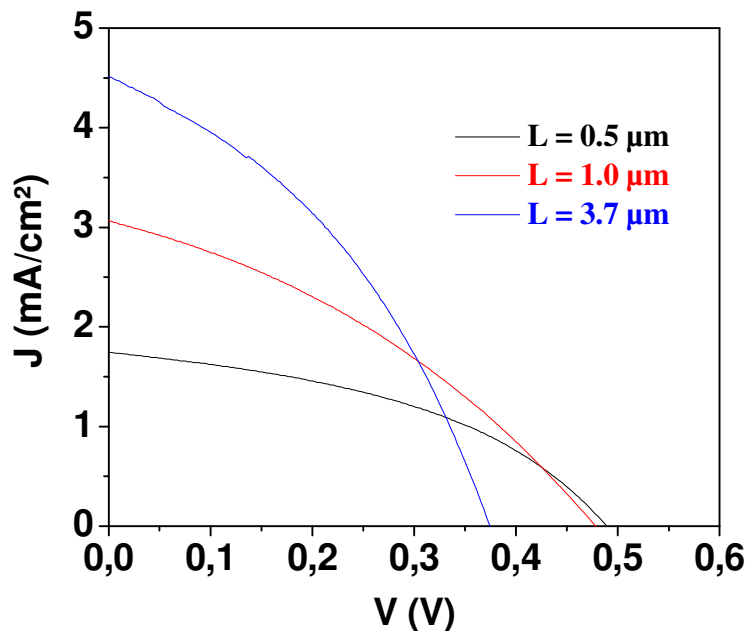
Après l'optimisation de l'épaisseur de la couche de CuSCN sur les dépôts de ZnO/CdSe, nous étudions dans cette section l'effet de la longueur des nanofils de ZnO sur la performance de la cellule ETA. Pour cela nous avons, tout d'abord fait une série d'échantillons de nanofils de ZnO de diamètre constant et de différentes longueurs. Le diamètre fixé est de  $\sim 100$  nm et la longueur varie entre  $0,5$  et  $3,7 \mu m$ . Sur ces nanofils nous avons déposé une couche mince de CdSe avec une densité de charge constante ( $Q \sim 0,25 C/cm^2$ ) pour tous les échantillons. Pour rappel, l'épaisseur de cette couche mince diminue quand la longueur voire le facteur de rugosité des nanofils de ZnO augmente. Nous avons vu

dans la figure V.10a (Paragraphe V.3.2.1 que le dépôt de CdSe sur des nanofils de longueur 0,5  $\mu\text{m}$  remplit tout l'espace des réseaux. A cause de cela nous ne pouvons pas estimer l'épaisseur de CdSe sur ces nanofils, mais on peut considérer qu'elle est plus grande que celles obtenues pour les nanofils de 1 et 3,7  $\mu\text{m}$  (40 et 10 nm, respectivement). Après le recuit de ZnO/CdSe nous avons déposé CuSCN de façon à obtenir des épaisseurs de  $\sim 1,5 \mu\text{m}$  au dessus des sommets des nanofils. Les valeurs du volume de la solution de CuSCN utilisées sont reportées dans le tableau VI.2. Ces valeurs ont été calculées à partir de l'équation VI.7 pour obtenir une épaisseur de 1,5  $\mu\text{m}$ .

**Tableau VI.2 :** Volume de solution de CuSCN calculé pour obtenir une épaisseur de 1,5  $\mu\text{m}$  de CuSCN au dessus des nanofils, en fonction de la longueur des nanofils de ZnO/CdSe

Longueur des nanofils ZnO/CdSe ( $\mu\text{m}$ )	Volume de solution de CuSCN ( $\text{ml}/\text{cm}^2$ )
0,5	0,05
1	0,07
3,7	0,19

Les mesures de J-V des trois échantillons avec des nanofils de 0,5, 1 et 3,7  $\mu\text{m}$  sont représentées dans la figure VI.19.



**Figure VI.19 :** Courbes densité de courant-potential, sous une illumination de  $500 \text{ W}/\text{m}^2$  ( $\sim 1/2$  soleil), des cellules ETA ZnO/CdSe/CuSCN/Au en fonction de la longueur des nanofils de ZnO.

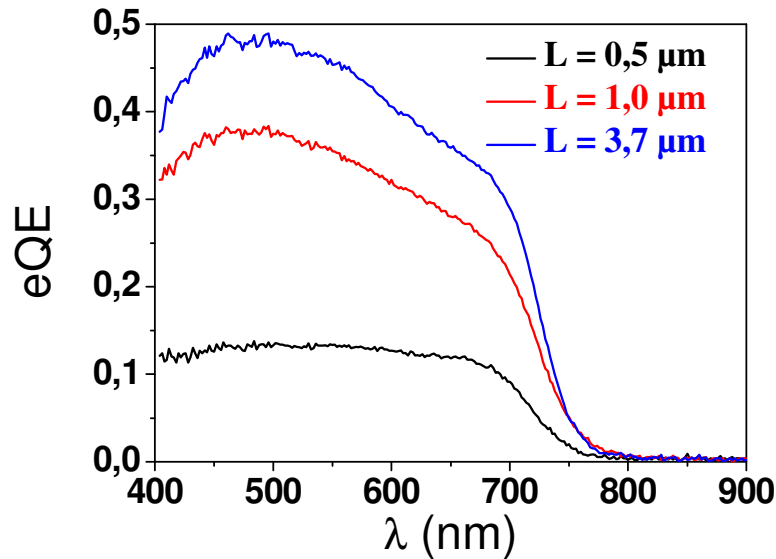
Une évolution importante des courbes J-V est remarquée avec la variation des longueurs des nanofils.  $J_{SC}$  augmente et  $V_{OC}$  diminue quand la longueur des nanofils augmente.

L'augmentation de  $J_{SC}$  est peut être due à plusieurs facteurs. D'une part à la diminution de l'épaisseur du CdSe avec l'augmentation de la longueur ce qui peut améliorer l'efficacité de la séparation des charges, quand l'épaisseur de CdSe est proche de la longueur de diffusion des porteurs de charge dans la couche de CdSe [34] et d'autre part à l'absorption de la lumière qui augmente avec la longueur des nanofils (Tableau VI.3). Nous attribuons la diminution de  $V_{OC}$  à l'augmentation des pertes par recombinaison des porteurs de charges qui peuvent avoir lieu lorsque  $F_R$  augmente (surface plus élevée). Tous ces résultats s'interprètent par une augmentation du rendement de conversion de la cellule ETA avec les longueurs des nanofils (Tableau VI.2).

**Tableau VI.3 :** Caractéristiques des cellules ETA obtenus à partir de la figure VI.19, ainsi que les  $A_E$  de ZnO/CdSe.

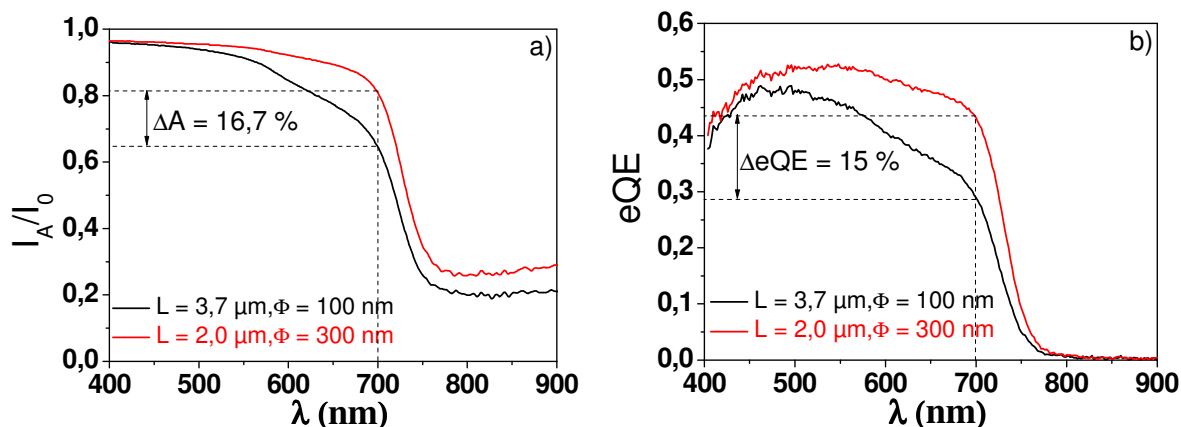
<b>L (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>V_{oc}</math> (V)</b>	<b><math>J_{sc}</math> (<math>\text{mA}/\text{cm}^2</math>)</b>	<b>FF</b>	<b><math>\eta</math> (%)</b>	<b><math>A_E</math> 400-725 nm (%)</b>
0,5	0,494	1,71	0,42	0,71	0,71
1	0,487	2,92	0,35	1,01	0,75
3,7	0,377	4,50	0,38	1,36	0,84

Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons aussi mesuré le rendement quantique externe (eQE) de ces trois cellules ETA dont les spectres sont reportés dans la figure VI.20. Une évolution similaire à celle des spectres d'absorption de ZnO/CdSe de la figure VI.2 en fonction de la longueur des nanofils observée. Le début de la diminution de l'absorption et du rendement quantique se déplace vers les grandes longueurs d'onde quand la longueur des nanofils augmente. La corrélation entre les spectres d'absorption et du rendement quantique suggère un bon alignement des bandes à l'interface ZnO/CdSe même en présence de CuSCN. De plus, eQE augmente de 12 à 49 % (à  $\lambda = 500$  nm) lorsque la longueur des nanofils augmente de 0,5 à 3,7  $\mu\text{m}$ .



**Figure VI.20 :** Variation spectrale du rendement quantique externe des cellules ETA ZnO/CdSe/CuSCN/Au pour des longueurs des nanofils de ZnO différentes.

Cette augmentation de eQE concorde avec la diminution de l'épaisseur de la couche de CdSe qui alors se rapproche de la longueur de diffusion des porteurs photogénérés dans cette couche (estimée entre 20 et 30 nm à partir d'une étude systématique faites en parallèle au sein de notre équipe [34]). Comme observé dans les spectres d'absorption (Figure VI.2) et d'après les images MEB de la figure VI.1, l'augmentation de la longueur permet de diminuer l'épaisseur de CdSe, d'augmenter  $A_E$  et de faciliter la séparation des charges. Nous avons remarqué dans les spectres de la figure VI.2 que l'absorption diminue considérablement à  $\lambda > 500$  nm quand le diamètre est faible ( $\sim 100$  nm) et que la longueur des nanofils varie. Des valeurs entre 38 et 49 % (à  $\lambda = 700$  nm) ont été obtenues pour des longueurs de nanofils comprises entre 0,5 et 2  $\mu\text{m}$ . Ce comportement est reproduit dans les mesures de rendement quantique de la figure VI.20. L'étude de l'absorption en fonction du diamètre des nanofils étudiée dans la section VI.2.3 a montré que lorsque le diamètre augmente de 100 à 330 nm l'absorption de la lumière augmente de 50 à 78 % à  $\lambda = 700$  nm. Cette augmentation (28 %) est plus importante que celle de la longueur (11 %). Pour vérifier ces hypothèses sur la performance de la cellule solaire ETA, nous comparons dans la figure VI.21 les spectres d'absorption et de eQE des nanofils les plus longs ( $L = 3,7 \mu\text{m}$ ,  $\phi = 100$  nm, figure VI.19 et 20) avec des nanofils à plus grand diamètre ( $L = 2 \mu\text{m}$ ,  $\phi = 300$  nm).



**Figure VI.21** : Spectres d'absorption de  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{ZnO}_{\text{tampon}}/\text{ZnO}_{\text{nanofils}}/\text{CdSe}$  (a) et rendement quantique externe des cellules ETA  $\text{ZnO}/\text{CdSe}/\text{CuSCN}/\text{Au}$  (b) à dimensions variées des nanofils de ZnO.

La figure VI.21a montre l'évolution de l'absorbance pour les deux échantillons de ZnO/CdSe de différentes dimensions. Nous remarquons que même si la longueur est relativement élevée (3,7  $\mu\text{m}$ ), l'échantillon avec des nanofils de diamètre 300 nm ( $L = 2 \mu\text{m}$ ) possède une absorption plus élevée. Les absorptions effectives estimées entre 400 et 725 nm sont respectivement de 84 et 90 % pour les nanofils de dimensions ( $L = 3,7 \mu\text{m}$ ,  $\phi = 100 \text{ nm}$ ) et ( $L = 2 \mu\text{m}$ ,  $\phi = 300 \text{ nm}$ ). Cette différence montre l'importance du diamètre pour augmenter  $A_E$  même si la longueur des nanofils est relativement faible,  $L = 2 \mu\text{m}$  par rapport à  $L = 3,7 \mu\text{m}$ . En comparant l'absorbance au niveau du gap optique de CdSe ( $\sim 700 \text{ nm}$ ) nous remarquons une importante augmentation ( $\Delta A = 16,7 \%$ ) quand le diamètre des nanofils augmente (voir lignes pointillées dans la figure VI.21a). Le comportement de l'absorption de la lumière est très similaire à celui du rendement quantique de la cellule ETA comme on peut le constater en comparant les graphes des figures VI.21a et b. eQE (Figure VI.21b) reste presque constant dans les grandes longueurs d'onde (450-700 nm) pour les nanofils à grands diamètre ( $\phi = 300 \text{ nm}$ ). En parallèle, en regardant l'évolution de A et eQE à 700 nm, nous trouvons une bonne coïncidence entre les deux types de spectre ( $\Delta A = 16,7 \%$  contre  $\Delta eQE = 15 \%$ ).

Les caractéristiques de ces deux cellules ETA après les mesures de densités de courant – tensions sous une illumination de  $500 \text{ W}/\text{m}^2$  (1/2-soleil) sont données dans le Tableau VI.4.

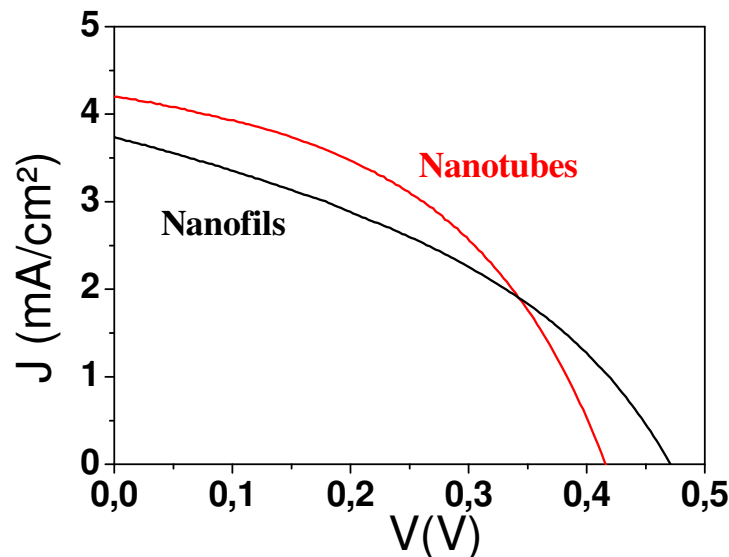
**Tableau VI.4 :** Caractéristiques des cellules ETA obtenus à partir de la figure VI.19, ainsi que les  $A_E$  de ZnO/CdSe.

L ( $\mu\text{m}$ )	$\phi$ (nm)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF	$\eta$ (%)	$A_E$ 400-725 nm (%)
3,7	100	0,377	4,5	0,40	1,36	0,84
2	<b>300</b>	0,46	4,9	0,45	2,05	0,9

Comme attendu, vu les résultats observés dans les spectres de rendement quantique,  $J_{SC}$  augmente quand le diamètre augmente.  $V_{OC}$  augmente dans le même sens ce qui est probablement dû à la différence de facteur de rugosité qui est plus élevé dans le cas des nanofils de grande longueur conduisant à l'augmentation des recombinaisons. Ces résultats se traduisent par une augmentation du rendement de conversion photovoltaïque quand le diamètre augmente (Tableau VI.3).

#### VI.3.4 Effet de la morphologie de ZnO sur la performance de la cellule ETA

Dans cette étude nous comparons les cellules ETA basées sur les réseaux de nanofils et de nanotubes pour voir l'effet du changement de la morphologie de ZnO. Pour cela, les deux échantillons obtenus dans la section VI.2.4 qui possèdent les mêmes dimensions externes de nanofils et de nanotubes ont été utilisés ici pour réaliser deux cellules ETA. Les courbes J-V obtenues pour ces deux cellules sont représentées dans la figure VI.22.



**Figure VI.22 :** Courbes densité de courant-potential à demi-soleil des cellules ETA ZnO/CdSe/CuSCN/Au basées sur les nanofils et les nanotubes de ZnO.



Une augmentation de  $J_{SC}$  de 3,8 à 4,2 mA/cm<sup>2</sup> et une diminution de  $V_{OC}$  de 0,48 à 0,42 V ont été observées lorsqu'on passe de la cellule ETA basée sur les nanofils vers celle basée sur les nanotubes de ZnO. Nous avons observé dans la section VI.2.4 que l'épaisseur de la couche de CdSe diminue presque de moitié et tandis que  $A_E$  reste à peu près constant, lorsqu'on passe des nanofils aux nanotubes. C'est probablement la raison pour laquelle nous observons une augmentation de  $J_{SC}$ , car d'une part lorsque l'épaisseur de CdSe diminue on s'approche de la longueur de diffusion des porteurs de charges dans la couche et, en conséquence, la séparation de charge se fait plus facilement. La diminution du  $V_{OC}$  est probablement due à l'augmentation des recombinaisons lorsque le facteur de rugosité augmente en passant des nanofils aux nanotubes. Finalement, l'estimation du rendement de conversion montre que dans le cas de la cellule ETA basée sur les nanotubes ce rendement (~ 1,75 %) est plus élevé que dans le cas des nanofils (~ 1,37 %).

### VI.3.5 Conclusion

Dans cette section les différentes parties de la cellule ETA : ZnO/CdSe/CuSCN ont été étudiées. L'effet de l'épaisseur de la couche de CuSCN, les dimensions des nanofils et la morphologie de ZnO jouent des rôles très importants sur la performance de cette cellule solaire nanostructurée. Le fait d'augmenter le facteur de rugosité de ZnO permet d'une part de diminuer l'épaisseur de la couche de CdSe tout en augmentant l'absorption de la lumière et d'autre part d'améliorer la performance électronique en rapprochant l'épaisseur de CdSe de sa longueur de diffusion. Les études faites dans cette section ont permis de montrer l'importance que peuvent jouer les dimensions et la morphologie de ZnO et les possibilités d'application de ces nanostructures 1D dans différents types de cellules solaires nanostructurées. L'optimisation de la configuration électronique permet d'augmenter l'absorption effective de la lumière et améliorer le courant de court-circuit. Finalement les pertes des recombinaisons quand le facteur de rugosité augmente peuvent être diminuées en utilisant des nanofils de large diamètre et pas nécessairement avec un grand  $F_R$ .

### VI.4 Conclusion générale

Ce chapitre montre les différentes étapes de fabrication de la cellule ETA de type ZnO/CdSe/CuSCN et l'influence de plusieurs paramètres sur sa performance. Les conclusions majeures qu'on peut tirer de ce chapitre sont les suivantes :

- Les dimensions et la morphologie des nanostructures 1D de ZnO jouent un rôle très important sur le contrôle de l'absorption de la lumière. Quand les dimensions (diamètres et longueurs) augmentent, l'absorption de la lumière augmente. Quand on passe de la morphologie nanofil vers celle de nanotube l'absorption reste à peu près constante, bien que l'épaisseur de la couche de CdSe, est divisée jusqu'à facteur 2
- Plusieurs méthodes pour préparer CuSCN ont été étudiées. Le dépôt de CuSCN par la méthode d'imprégnation offre le meilleur comportement électrique pour établir une jonction p-n entre ZnO et CuSCN.
- L'influence de l'épaisseur de CuSCN sur le rendement de conversion de la cellule ETA est critique. Une épaisseur optimale de ce matériau est proposée pour avoir une meilleure performance de la cellule ETA.
- Une réelle coïncidence entre les propriétés optiques du ZnO/CdSe et le rendement de la cellule a été montrée. Le rendement de conversion augmente quand le facteur de rugosité augmente. Cela est dû à une augmentation significative du  $J_{SC}$ . Cependant, l'augmentation du facteur de rugosité semble diminuer les valeurs du  $V_{OC}$ . Cela apparaît une limitation pour l'augmentation du rendement.
- La variation des dimensions des nanofils de ZnO permet d'augmenter l'absorption de la lumière à des  $\lambda$  élevées proche du gap optique de CdSe sans augmenter beaucoup le facteur de rugosité. Cela permet d'augmenter  $J_{SC}$  sans nécessairement diminuer  $V_{OC}$ .

Enfin, une étude complète de la cellule ETA basée sur le ZnO est présentée dans ce chapitre. L'évolution du rendement de conversion avec le facteur de rugosité du ZnO est encourageant et ouvre les portes pour des études sur d'autres types de cellules solaires. Des travaux plus fondamentaux sur la mobilité des trous dans CuSCN sont à prendre en considération car d'après les études faites dans ce chapitre, nous pouvons suggérer que les limitations concernant le rendement de conversion de la cellule ETA proviennent surtout de ce matériau.

## VI.5 Références

- [1] S. Kohtani, A. Kudo, T. Sakata, *Chem. Phys. Lett.*, 206, 166 (1993)
- [2] D. Liu, P.V. Kamat, *J Phys. Chem.*, 97, 10769 (1993)
- [3] L.M. Peter, K.G.U. Wijayantha, D.J. Riley, J.P. Waggett, *J. Phys. Chem. B*, 107, 8378 (2003)
- [4] R. Vogel, P. Hoyer, H. Weller, *J. Phys. Chem.*, 98, 3183 (1994)
- [5] Zaban, O.I. Micic, B.A. Gregg, A.J. Nozik, *Langmuir*, 14, 3153 (1998)
- [6] R. Konenkamp, K. Boedecker, M.C. Lux-Steiner, M. Poschenrieder, F. Zenia, C. Lévy-Clément, S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 2575 (2000)
- [7] R. Tena-Zaera, A. Katty, S. Bastide, C. Lévy-Clément, B. O'Regan, V. Munoz-Sanjosed, *Thin Solid Films*, 483, 372 (2005)
- [8] M. Nanu, L. Reijnen, B. Meester, J. Schoonman, A. Goossens, *Chem. Vap. Dep.*, 10, 45 (2004)
- [9] M. Cocivera, A. Darkowski, B. Love, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 2514 (1984)
- [10] C. Lévy-Clément, R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, *Adv. Mater.*, 17, 1512 (2005)
- [11] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Com. Ren. Chi.*, 9, 717 (2006)
- [12] J.P. Szabo, M.J. Cocivera, *J. Appl. Phys.*, 61, 4820 (1987)
- [13] R. Tena-Zaera, A. Katty, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Chem. Mater.*, 19, 1626 (2007)
- [14] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 2, 65 (1969)
- [15] K. Taretto, U. Rau, J.H. Werner, *Thin Solid Films*, 480, 8 (2005)
- [16] K. Tennakone, G. Kumara, I. Kottegoda, V. Perera, G. Aponsu, K. Wijayantha, *Sol. En. Mat. & Sol. Cells*, 55, 283 (1998)
- [17] K. Tennakone, G. Kumara, I. Kottegoda, V. Perera, G. Aponsu, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31, 2326 (1998)
- [18] B.R. Sankapal, E. Goncalves, A. Ennaoui, M.C. Lux-Steiner, *Thin Solid Films*, 451, 128 (2004)
- [19] B. O'Regan, F. Lenzmann, R. Muis, J. Wienke, *Chem. Mater.*, 14, 5023 (2002)
- [20] C. Rost, I. Sieber, S. Siebentritt, M.C. Lux-Steiner, R. Konenkamp, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 692 (1999)

- [21] G. Kumara, A. Konno, G. Senadeera, P. Jayaweera, D. De Silva, K. Tennakone, *Sol. En. Mat. & Sol. Cells*, 69, 195 (2001)
- [22] Y. Ni, Z. Jin, Y. Fu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 2966 (2007)
- [23] W.B. Wu, Z.G. Jin, Z. Hua, Y.N. Fu, J.J. Qiu, *Electrochim. Acta.*, 50, 2343 (2005)
- [24] L. Dloczik, Y. Tomm, R. Konenkamp, M.C. Lux-Steiner, T. Dittrich, *Thin Solid Films*, 451, 116 (2004)
- [25] J. Bandara, H. Weerasinghe, *Sol. En. Mat. & Sol. Cells*, 85, 385 (2005)
- [26] B. O'Regan, D.T. Schwartz, S.M. Zakeeruddin, M. Gratzel, *Adv. Mater.*, 12, 1263 (2000)
- [27] G. Larramona, C. Chone, A. Jacob, D. Sakakura, B. Delatouche, D. Péré, X. Cieren, M. Nagino, R. Bayon, *Chem. Mater.* 18, 1688 (2006)
- [28] K. Tennakone, A. Kumarasinghe, P. Sirimanne, G. Kumara, *Thin Solid Films*, 261, 307 (1995)
- [29] R. Engelhardt, R. Konenkamp, *J. App. Phys.*, 90, 4287 (2001)
- [30] Y.Ni, Z. Jin, K. Yu, Y. Fu, T. Liu, T. Wang, *Electrochim. Acta*, 53, 6048 (2008)
- [31] D.L. Smith, V.I. Saunders, *Acta. Crystallogr. B*, 37, 1807 (1981)
- [32] D.L. Smith, V.I. Saunders, *Acta. Crystallogr. B.*, 38, 907 (1982)
- [33] D. Kruger, E. Tschirch, *Chem. Ber. B.*, 74, 1378 (1941)
- [34] C. Liang, *Rapport de stage Master II "Matériaux pour les Structures et l'Energie"* Université d'Orsay-Paris XI (2008)



## CONCLUSION

---

---

Le but principal de cette thèse était d'étudier le mécanisme de formation des nanofils de ZnO par la méthode de réduction électrochimique de l'oxygène moléculaire afin de contrôler leurs dimensions et améliorer leur facteur de rugosité ainsi que leur rapport surface-sur volume. En parallèle, nous étions intéressés à trouver une structure 1D alternative aux nanofils qui pourrait posséder des propriétés physiques similaires et des surfaces spécifiques plus élevées, ce qui est le cas des nanotubes de ZnO. Ensuite, le but était d'utiliser ces nanostructures 1D de dimensions et morphologies contrôlées dans la fabrication de cellules solaires nanostructurées ETA (ZnO/CdSe/CuSCN).

Nous avons tout d'abord étudié systématiquement les paramètres de dépôt sur la formation des nanofils de ZnO depuis l'étape de nucléation jusqu'à celle de croissance et proposé un mécanisme de croissance. A partir de ces études plusieurs approches ont été proposées pour contrôler les dimensions et la densité des nanofils de ZnO. Ils sont les suivants :

- La **couche tampon de ZnO** permet de contrôler à la fois le diamètre et la densité des nanofils de ZnO dans l'étape de nucléation.
- La variation de la **concentration de ZnCl<sub>2</sub>** qui est utilisé comme précurseur des ions de zinc permet de contrôler le diamètre des nanofils dans la première étape de croissance.
- La **nature de l'anion** dans le précurseur de zinc et dans l'électrolyte support permet de varier à la fois le diamètre et la longueur des nanofils dans la première étape de croissance.
- La variation de la **concentration de KCl** qui est utilisée comme électrolyte support permet de déterminer le régime de croissance : latéral ou longitudinal dans l'étape de croissance dite à l'équilibre.

A partir des résultats obtenus nous avons trouvé que les nanofils de ZnO se forment selon deux régimes de croissance : longitudinale ou latérale. Ainsi, des nanofils de ZnO ont été contrôlés d'une façon très précise avec un diamètre variant entre 25 et 500 nm, une longueur variant entre 0,25 et 10  $\mu\text{m}$  et une densité variant entre  $1 \times 10^8$  et  $8 \times 10^9$  nanofils/cm<sup>2</sup>. En parallèle, une méthode a été proposée pour déposer des couches minces de ZnO en jouant sur les paramètres d'électrodépôt. Cette couche a été utilisée comme couche tampon qui a servi

de barrière électronique dans les cellules solaires nanostructurées ETA, tandis qu'elle joue un rôle majeur sur la nucléation des nanofils de ZnO.

La compréhension de l'effet de la concentration de KCl sur le mécanisme de formation des nanofils de ZnO nous a permis de développer une méthode qui consiste à adsorber les ions chlorure sur les sommets des nanofils pour les dissoudre de manière sélective et former des nanotubes. Des études systématiques en fonction de la concentration de KCl, de la température de la solution et du temps d'immersion des nanofils dans des solutions de KCl ont été faites pour obtenir des nanotubes totalement creux. En variant les dimensions des nanofils dans la première étape d'électrodépôt nous avons pu varier celles des nanotubes sur une large gamme ( $200 < \phi < 500$  nm et  $0,25 < L < 10$   $\mu$ m). L'épaisseur des parois a été contrôlée en ajoutant une troisième étape d'électrodépôt aux deux premières (électrodépôt et dissolution). Cette troisième étape nous a permis de varier précisément l'épaisseur des parois des nanotubes (20–200 nm). Le plus original dans cette étude est que les trois étapes peuvent avoir lieu dans une même solution, ce qui augmente son intérêt pour des applications industrielles.

Plusieurs propriétés physiques des nanofils et des nanotubes de ZnO ont été étudiées. Les propriétés électriques faites par spectroscopie d'impédance électrochimique en collaboration avec l'équipe du Professeur Bisquert sur des nanofils de ZnO obtenus avec différentes solutions montrent qu'il est possible de contrôler la densité de donneurs de ce matériau de plus de deux ordres de grandeur ( $5,5 \times 10^{17} - 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>). Les propriétés optiques de ZnO ont été aussi étudiées. Des effets importants sur la diffusion de la lumière dans les propriétés d'absorption ont été observés en variant les dimensions des nanofils et en passant aux nanotubes de ZnO. Ces résultats confortent l'intérêt d'utiliser des nanofils et des nanotubes comme briques ("building blocks") pour construire les cellules photovoltaïques.

Finalement, des études ont été faites sur l'application des réseaux de nanofils et de nanotubes de ZnO dans les cellules solaires nanostructurées ETA constituées de ZnO/CdSe/CuSCN. La variation des dimensions et du facteur de rugosité des nanostructures de ZnO 1D recouvertes de manière conforme par CdSe joue un rôle très important sur l'augmentation de l'absorption de la lumière sur tout le spectre visible. Cela permet d'augmenter le courant à court-circuit et le rendement quantique sans nécessairement augmenter beaucoup le facteur de rugosité. En conséquence, des résultats préliminaires

encourageants sur la cellule solaire ETA ont été trouvés en variant les dimensions des nanofils et en passant des nanofils aux nanotubes.





## ANNEXE A

---

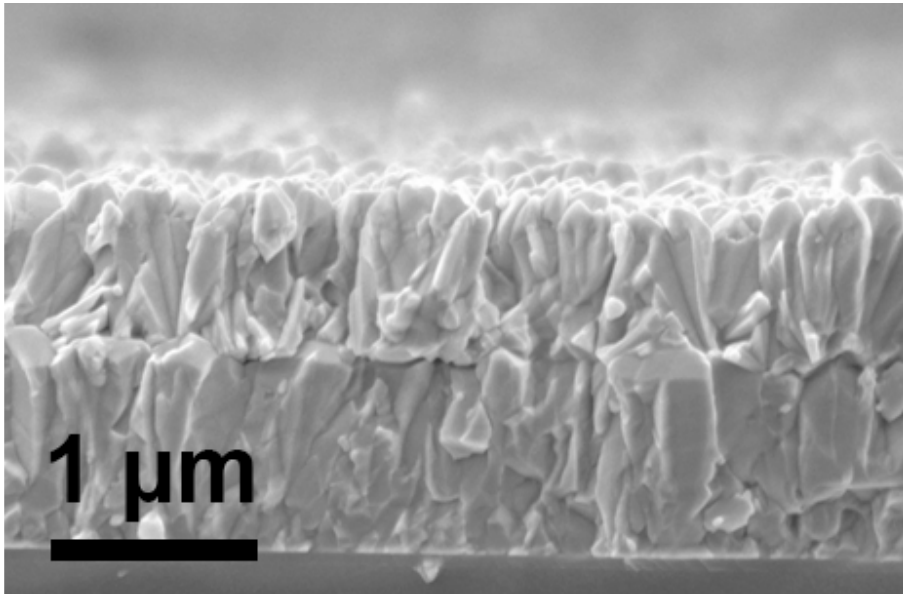
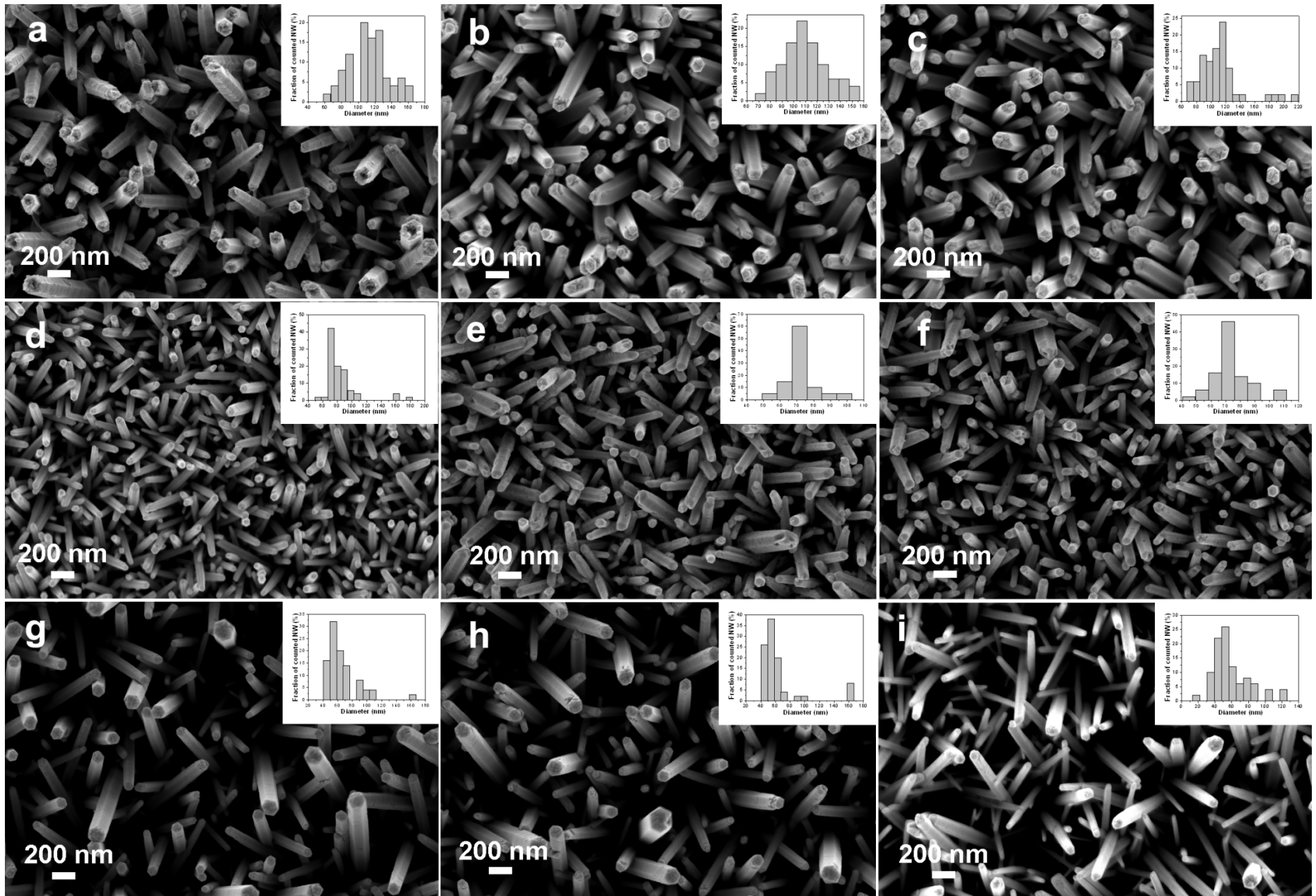


Image MEB de la coupe transverse des colonnes de ZnO collés les uns aux autres et obtenus aux conditions suivantes :  $[ZnCl_2] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$   $[KCl] = 0,1 \text{ M}$ ,  $O_2$  saturé,  $V = -1 \text{ V}$  vs ECS,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $q = 10 \text{ C/cm}^2$



ANNEXE B



Images MEB des réseaux de nanofils de ZnO obtenus à partir de la solution de chlorure (a), (b) et (c) , de la solution de sulfate (d), (e) et (f) et de la solution d'acétate (g), (h) et (i). Les concentrations des précurseurs de zinc et de l'électrolyte support sont respectivement  $5 \times 10^{-4}$  et 0,1 M. La densité de charge à été fixée à  $20 \text{ C/cm}^2$ . Les inserts dans la figure représentent des diagrammes indiquant la distribution de la taille des diamètres dans les différentes conditions de dépôt.



**Influence of the Potassium Chloride Concentration on  
the Physical Properties of Electrodeposited ZnO  
Nanowire Arrays**

*R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément*

Institut de Chimie et Matériaux de Paris-Est (ICMPE), CNRS, UMR 7182,  
Bât. F, 2-8 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

*C. Bekeny, T. Voss*

Institute of Solid State Physics, University of Bremen, P.O. Box 330440, 28334 BREMEN,  
Germany

*Ivan Mora-Seró, J. Bisquert*

Departament de Física, Universitat Jaume I, Av. de Vicent Sos Baynat s/n,  
12071 Castelló de la Plana, Spain

**Abstract:**

The structural, electrical, and optical properties of zinc oxide nanowire arrays electrodeposited from the reduction of molecular oxygen in aqueous solutions containing zinc chloride and potassium chloride are studied as a function of the potassium chloride concentration. The concentration is varied in a wide range ( $5 \times 10^{-5}$  - 3.4 M). The evolution of the lattice parameters suggests the formation of zinc interstitials, especially for  $[\text{KCl}] > 1$  M. The donor density of the as deposited nanowires, which was determined from electrochemical impedance spectroscopy (EIS), varies between  $7 \times 10^{18}$  and  $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Annealing in air (1 hour at  $450^\circ\text{C}$ ) decreases the donor density to  $10^{17}$  -  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , weakening the dependence with  $[\text{KCl}]$ . The linewidth of the near band-edge photoluminescence shows a correlation with the donor density. By correlating the variation of the lattice parameters, the donor density and the linewidth of the photoluminescence, we conclude that intrinsic defects play a dominant role. The incorporation of chlorine impurities appears to be of minor importance, but the concentration of chloride ions in the solution influences the formation of intrinsic defects by modifying the local composition of the electrolyte around the nanowires.



**Correlating the optical and electrical properties of electrochemically deposited ZnO nanowires**

*T. Voss, C. Bekeny, J. Gutowski*

Institute of Solid State Physics, University of Bremen, P.O Box 330440, 28334 Bremen, Germany

*R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément*

Institut de Chimie et Matériaux de Paris-Est (ICMPE), CNRS, UMR 7182, Bât. F, 2-8 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

*I. Mora-Seró, J. Bisquert*

Departament de Física, Universitat Jaume I, Av. de Vicent Sos Baynat s/n, 12071 Castelló de la Plana, Spain

**Abstract:**

We analyse the near-band-edge photoluminescence of electrochemically deposited ZnO nanowires and directly correlate the photoluminescence properties with the carrier concentration in the nanowires determined from electrochemical impedance spectroscopy. We find donor densities of  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  in the as-deposited nanowires, resulting from a high density of residual shallow donors. We show that the main near-band-edge emission in the as-deposited nanowires results from band-to-band recombination processes. An additional photoluminescence band is observed at 3.328 eV and scales with the diameter of the nanowires. We assign this band to recombination processes involving surface states. A blue shift of the main near-band-edge emission band with increasing donor density is also observed which we explain by the Burstein-Moss effect. We show that annealing at 500 °C in air reduces the donor density by more than one order of magnitude, leading to sharp excitonic transitions at low temperatures.





## PUBLICATIONS ET CONFERENCES

---

### I. Revues à comité de lecture

1. “*Determination of carrier density of ZnO nanowires by electrochemical techniques*”  
I. Mora-Seró, F. Fabregat-Santiago, B. Denier, J. Bisquert, R. Tena-Zaera, J. Elias and C. Lévy-Clément, **Applied Physics Letters** **89**, 203117 (2006)
2. “*Electrodeposition of ZnO nanowires with controlled dimensions for photovoltaic applications: role of buffer layer*”  
J. Elias, R. Tena-Zaera and C. Lévy-Clément, **Thin Solid Films** **515**, 8553 (2007)
3. “*Role of chloride ions on electrochemical deposition of ZnO nanowire arrays from O<sub>2</sub> reduction*”  
R. Tena-Zaera, J. Elias, G. Wang and C. Lévy-Clément, **Journal of Physical Chemistry C**, **111**, 16706 (2007)
4. “*Electrochemical deposition and characterization of ZnO nanowire arrays with tailored dimensions*”  
C. Lévy-Clément, J. Elias, R. Tena-Zaera, I. Mora-Seró, Y. Luo and J. Bisquert, **ECS Transactions** **6**, 405 (2007)
5. “*Effect of the Chemical Nature of the Anions on the Electrodeposition of ZnO Nanowire Arrays*”  
J. Elias, R. Tena-Zaera and C. Lévy-Clément **Journal of Physical Chemistry C**, **112**, 5736-5741 (2008)
6. “*Electrochemical deposition of ZnO nanowire arrays with tailored dimensions*”  
J. Elias, R. Tena-Zaera and C. Lévy-Clément, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **621**, 171-177 (2008)
7. “*Electrodeposition and Impedance Spectroscopy Characterization of ZnO Nanowire Arrays*”  
R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, I. Mora-Seró, Y.Luo and J.Bisquert, **Physica Status Solidi (a)**, **205**, 2345-2350 (2008)
8. “*Correlating the optical and electrical properties of electrochemically deposited ZnO nanowires*”  
C. Bekeny, T. Voss, J. Gutowski, R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, , I. Mora-Seró and J. Bisquert **Nanotechnology (sous presse)**
9. “*Conversion of ZnO nanowires into nanotubes with tailored dimensions*”  
J. Elias, R. Tena-Zaera and C. Lévy-Clément **Chemistry of Materials (sous presse)**
10. “*ZnO Nanotubes With Controlled Dimensions: Formation, Properties, Applications*”  
J. Elias, R. Tena-Zaera and C. Lévy-Clément **Physica Status Solidi (c) (sous presse)**
11. “*Influence of the Potassium Chloride Concentration on the Physical Properties of Electrodeposited ZnO*”

R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, C. Bekeny, T. Voss, I. Mora-Seró and J. Bisquert  
**Journal of Physical Chemistry C (soumise)**

12. “ZnO nanowire arrays: Optical scattering and sensitization to solar light”  
R. Tena-Zaera, J. Elias and C. Lévy-Clément **Applied Physics Letters (soumise)**

## II. Actes de colloques à comité de lecture

1. “Electrodeposition of arrays of ZnO nanostructures and application to photoelectrochemical devices”

C. Lévy-Clément, J. Elias, and R. Tena-Zaera, **Proceedings of the Society of Photo-optical Instrumentation Engineers (SPIE), Solar Hydrogen and Nanotechnology 6340 (2006) U219-U230**

2. “Electrodeposition of arrays of ZnO nanowire arrays with tailored dimensions: building blocks for photoelectrochemical devices”

R. Tena-Zaera, J. Elias and C. Lévy-Clément, **Proceedings of the Society of Photo-optical Instrumentation Engineers (SPIE), Solar Hydrogen and Nanotechnology II 6650 (2007) 66500A-1, A-11**

## III. Publication dans des revues sans comité de lecture

1. “Electrodépôt de nanofils de ZnO de dimensions contrôlées pour applications photovoltaïques”

R. Tena-Zaera, J. Elias and C. Lévy-Clément, **Matériaux 2006, Colloque Matériaux pour le Stockage de l’Energie et la protection de l’Environnement**

## IV. Conférences invitées

1. “Photoelectrochemical and ETA-solar cells based on vertically standing ZnO-core/CdSe-shell nanowires”

R. Tena-Zaera, J. Elias, A. Katty, S. Bastide and C. Lévy-Clément, **The Midnight Sun Meeting, Stockholm (Suède), (01/07/2006)**

2. “Electrodeposition of arrays of ZnO nanostructures and application to photoelectrochemical devices”

C. Lévy-Clément, J. Elias and R. Tena-Zaera, **Solar Hydrogen and Nanotechnology conference SPIE Symposium Optics and Photonics Nanotechnology conference – 2006, San Diego (USA), (12-18/08/2006)**

3. “Electrochemical deposition and characterization of ZnO nanowire arrays with tailored dimensions”

C. Lévy-Clément, J. Elias, R. Tena-Zaera, I. Mora-Seró, Y. Luo and J. Bisquert, **211<sup>st</sup> Electrochemical Society Meeting, Symposium E2 “Processes at the Semiconductor Solution Interface-2”, Chicago (USA) (06-11/05/2007)**

4. “Electrodeposition of ZnO nanowire arrays with tailored dimensions: building blocks for photoelectrochemical devices”

R. Tena-Zaera, J. Elias and C. Lévy-Clément, **Solar Hydrogen and Nanotechnology conference SPIE Symposium Optics and Photonics Nanotechnology conference – 2007, San Diego (USA), (26-30/08/2007)**

5. “*Electrodeposition of ZnO nanowire arrays with tailored dimensions and electrical properties*”

R. Tena-Zaera, J. Elias and C. Lévy-Clément, **E- MRS Fall Meeting 2007, Warsaw (Pologne), (17-21/09/2007)**

6. “*State of the art of ZnO electrodeposition*”

C. Lévy-Clément, R. Tena-Zaera and J. Elias, **International Conference on Materials for Advanced Technologies-2007 (ICMA-2007) Kolhapur (Inde), (15-17/11/2007)**

7. “*Conversion of ZnO nanowires into ZnO nanotubes with controlled dimensions*”

C. Lévy-Clément, J. Elias, R. Tena-Zaera, L. Chen, G. Wang **7th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies, Israel (15-18/09/2008).**

## **V. Communications à des congrès**

1. “*ZnO nanowire and nanoplatelet arrays electrodeposited and application to nanostructured solar cells*”

R. Tena-Zaera, J. Elias, A. Katty and C. Lévy-Clément, **Symposium on ZnO and Related Materials, E-MRS Spring Meeting, Nice (France), (29/05-02/06/2006) (oral)**

2. “*A study of photoelectrochemical and ETA solar cells based on an array of ZnO/CdSe core-shell nanowires*”

R. Tena-Zaera, J. Elias, A. Katty, S. Bastide and C. Lévy-Clément, **Symposium on Materials, Devices and Prospects for Sustainable Energies, E-MRS Spring Meeting, Nice (France), (29/05-02/06/2006) (oral)**

3. “*Electrodépôt de réseaux de nanofils de ZnO à morphologie contrôlée*”

J. Elias, R. Tena-Zaera, A. Katty and C. Lévy-Clément, **Colloque Electrochimie dans les nanosciences, Ste Française de Chimie, Paris (France), (31/05-1/06/2006) (poster)**

4. “*Annealed ZnO/CdSe core-shell nanowires: application to photoelectrochemical and ETA-solar cells*”

R. Tena-Zaera, J. Elias, A. Katty, S. Bastide, and C. Lévy-Clément, **16<sup>th</sup> International Conference on Photoconversion and Storage of Solar Energy, Upsalla (Suède), (2-7/07/2006) (poster)**

5. “*Nanostructured solar cells based on an array of vertical ZnO/CdSe core-shell nanowires*”

R. Tena-Zaera, J. Elias A. Katty, S. Bastide and C. Lévy-Clément, **21<sup>st</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden (Germany), (3-8/09/2006) (poster)**

6. “*Electrodeposition of ZnO nanowires with controlled dimensions for photovoltaic applications*”

J. Elias, R. Tena-Zaera and C. Lévy-Clément, **1<sup>st</sup> International Symposium on Transparent conductive oxides, Crete, (Greece) (23-25/10/2006) (oral)**

7. "*Electrodépôt de nanofils de ZnO de dimensions contrôlées pour applications photovoltaïques*"  
R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, **Matériaux 2006, Colloque Matériaux pour le Stockage de l'Energie et la protection de l'Environnement, Dijon, (France) (13-17/11/2006) (oral)**
  
8. "Electrodépôt de nanofils de ZnO de dimensions contrôlées"  
R. Tena-Zaera, J. Elias and C. Lévy-Clément, **GDR Nanofils Nanotubes Semiconducteurs, Lyon (France), (9/11/05/2007) (oral)**
  
9. "*Electrodépôt de réseaux de nanofils et couches compactes de ZnO: rôle des précurseurs de zinc*"  
J. Elias, R. Tena-Zaera and C. Lévy-Clément, **Journées d'Electrochimie 2007 (JE-07), Lyon (France), (2-6/07/2007) (oral)**
  
10. "*Correlating the optical and electrical properties of electrodeposited ZnO nanowires*"  
C. Bekeny, T. Voss, J. Gutowski, R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, I. Mora-Seró, J. Bisquert, **MRS fall meeting 2007, Boston (USA) (26 – 30/11/2007) (oral)**
  
11. "*A novel low temperature route to prepare ZnO nanotube arrays with controlled dimensions*"  
J. Elias, R. Tena-Zaera and C. Lévy-Clément, **213th ECS Meeting, Phoenix (USA), (18-22/05/2008) (oral)**
  
12. "*ZnO Nanotubes with Tailored Dimensions for Nanostructured Solar cells*"  
J. Elias, R. Tena-Zaera, G. Wang, C. Lévy-Clément **Journée annuelle de la société française de métallurgie et de matériaux, Paris (France) (04-06/06/2008) (oral)**
  
13. "*Electrodeposition of ZnO nanowire arrays: growth mechanism and physical properties*"  
R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, C. Bekeny, T. Voss, I. Mora-Seró, J. Bisquert **EMRS Meeting Strasbourg (France) (26-30/05/2008) (oral)**
  
14. "*Correlating the optical and electrical properties of electrodeposited ZnO nanowires: role of diameter*" C. Bekeny, T. Voss, J. Gutowski, R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, I. Mora-Seró, J. Bisquert, **29<sup>th</sup> ICPS Meeting Rio Janeiro (Brazil) (27/07-01/08/2008) (oral)**
  
15. "*Electrodeposited ZnO/CdSe core-shell nanowire arrays: building blocks for nanostructured solar cells*"  
C. Lévy-Clément, J. Elias, R. Tena-Zaera, I. Mora-Sero, F. Fabregat-Santiago and J. Bisquert **17<sup>th</sup> International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy Sidney (Australia) (27/07-01/08/2008) (oral)**

## Résumé

---

---

Le but de cette thèse a été de fabriquer des réseaux de nanofils et de nanotubes de l'oxyde de zinc (ZnO) à dimensions contrôlées en utilisant la méthode de réduction électrochimique de l'oxygène moléculaire. Plusieurs approches concernant le contrôle des dimensions de ces nanofils ont été investiguées. Des réseaux formés de nanofils de ZnO ont été obtenus dans une large gamme de diamètres (25-500 nm), de longueurs (0,25-10  $\mu\text{m}$ ) et de densité ( $1 \times 10^8$ - $8 \times 10^9$  nanofils/ $\text{cm}^2$ ) ont été obtenus. Après l'étude du mécanisme de formation des nanofils, nous avons proposé une nouvelle méthode pour obtenir des réseaux nanotubes de ZnO par dissolution des cœurs des nanofils. Les dimensions des réseaux de nanotubes ont été contrôlées en contrôlant ceux des nanofils lors de la première étape d'électrodépôt. Nous avons aussi montré que les épaisseurs des parois de ces nanotubes peuvent aisément être contrôlées par l'ajout d'une troisième étape d'électrodépôt. Les propriétés optiques, électriques et structurales des nanofils et des nanotubes de différentes dimensions et obtenus avec différentes conditions de dépôt ont été étudiées dans cette thèse. Finalement, des cellules ETA, constituées de ZnO/CdSe/CuSCN, ont été étudiées en utilisant les réseaux obtenus. Les effets de la morphologie et des dimensions des nanofils et nanotubes sur la diffusion de la lumière et la performance électronique des dispositifs ont été étudiés. Cela nous a permis de mieux comprendre les mécanismes optiques et électroniques impliqués dans ce type de cellule solaire ouvrant des possibilités pour améliorer leur performance.

## Summary

---

---

The goal of this thesis was to obtain arrays of zinc oxide (ZnO) nanowires and nanotubes with tailored dimensions. For this purpose, the formation mechanism of ZnO nanowire arrays by electroreduction of molecular oxygen was studied and several approaches concerning the control of nanowire dimensions were proposed. Arrays of ZnO nanowires with a wide range of diameter (25-500 nm), length (0.25-10  $\mu\text{m}$ ) and density ( $1 \times 10^8$ - $8 \times 10^9$  nanofils/ $\text{cm}^2$ ) were obtained. After the study of ZnO nanowire formation mechanism, we have proposed a novel method for obtaining arrays of ZnO nanotube by etching the nanowire cores. The nanotube dimensions were controlled by controlling those of the nanowires in the first electrodeposition step. We have also tuned the wall thickness of nanotubes by adding a third electrodeposition step. The optical, electrical and structural properties of ZnO nanowires and nanotubes with different dimensions and obtained with various parameters were studied. Finally, ETA solar cells, constituted of ZnO/CdSe/CuSCN, were studied by using ZnO nanowire and nanotube arrays. The effects of the morphology and dimensions of the ZnO 1D nanostructure on the light diffusion and the electronic performance of the devices were studied. This allowed us to gain further insight the optical and electronic mechanisms involved in the ETA solar cells opening possibilities to improve their performance.