



HAL
open science

Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (d-Bi₂O₃ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique

Kévin Laurent

► To cite this version:

Kévin Laurent. Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (d-Bi₂O₃ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique. Autre [cond-mat.other]. Université Paris-Est, 2008. Français. <NNT : 2008PEST0221>. <tel-00470542>

HAL Id: tel-00470542

<https://theses.hal.science/tel-00470542v1>

Submitted on 6 Apr 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.



HAL Authorization

Université Paris-Est

THÈSE

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Kevin LAURENT

Soutenue le 08 juillet 2008

Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques
et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques
(δ -Bi₂O₃ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique

Jury

Mme CHASSAING Elisabeth (rapporteur)	DR – CNRS
Mme LEPRINCE-WANG Yamin (directrice de thèse)	MCF – HDR – UPE
Mme LEVY-CLEMENT Claude (rapporteur)	DR – CNRS
M. MILLS Pierre (examineur)	Prof. – UPE
M. YU Dapeng (examineur)	Prof. – PKU Chine

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et Interfaces (LPMDI, CNRS-UMR8108) de l'Université Paris-Est.

Je tiens à remercier en premier lieu Madame Yamin Leprince-Wang, directrice de ma thèse, Maître de Conférences – HDR de l'Université Paris-Est pour m'avoir permis de découvrir le monde de la recherche, de m'avoir transmis son savoir dans de nombreux domaines et de m'avoir très bien formé pour l'avenir.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur Dapeng Yu, Professeur de Peking University, qui m'a reçu pour un séjour doctorant de trois mois au sein de son laboratoire de recherche et m'a permis de faire des avancées significatives. Je le remercie également de sa participation au jury de ma soutenance.

Je tiens également à remercier Monsieur Pierre Mills, Professeur émérite de l'Université Paris-Est, d'avoir accepté d'être président de mon jury de thèse, et pour ses discussions très instructives.

Je suis également reconnaissant envers Madame Michèle Adler, directrice du LPMDI, qui m'a bien accueilli dans son laboratoire.

Je remercie Mesdames Elisabeth Chassaing et Claude Lévy-Clément pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je les remercie aussi pour leurs conseils avisés sur la rédaction de la thèse.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur Guillaume Wang et à Madame Sandrine Nenez, membres de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (CNRS-UMR7182), pour leur aide très précieuse sur les différentes analyses structurales et morphologiques réalisées.

Je tiens à remercier également Monsieur Bernard Prunet-Foch pour ses conseils avisés donnés lors de la rédaction de mon manuscrit.

Je remercie tous les membres du LPMDI, particulièrement les thésards pour leur soutien et leur compréhension dans les moments difficiles.

Je remercie enfin toute ma famille, sans qui rien de cela n'aurait été possible.

Table des matières

<u>Introduction</u>	1
<u>Chapitre I. Présentation des oxydes étudiés</u>	3
I-1. Généralités sur $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	3
I-1-1. L'oxyde de Bi (III)	3
I-1-2. Polymorphisme de l'oxyde de Bismuth (III)	4
I-2. Propriétés électriques de Bi_2O_3	8
I-3. Stabilisation de la structure $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	10
I-4. Intérêts d'étude de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et applications	11
I-5. Généralités sur ZnO	13
I-5-1. La phase Würtzite en détail (pur ZnO)	13
I-5-2. Les propriétés électromécaniques du cristal de ZnO	14
I-5-3. Les propriétés optoélectroniques de ZnO	14
I-6. Intérêts d'étude & applications de ZnO	17
I-7. Bibliographie	19
<u>Chapitre II. Méthodes expérimentales</u>	21
II-1. La synthèse par électrochimie	21
II-1-1. Le principe	21
II-1-2. Le montage	23
II-2. La Mesure de conductivité	27
II-2-1. Le principe de la mesure	27
II-2-2. Dispositif expérimental	29
II-3. La diffraction des rayons X	31

II-3-1. Le principe	31
II-3-2. Dispositif expérimental	33
II-4. La spectroscopie Raman	34
II-4-1. Le principe	34
II-4-2. Dispositif expérimental	36
II-5. Les mesures de photoluminescence	37
II-5-1. Structure de bande des solides	37
II-5-2. Influence des défauts sur la structure de bande	39
II-5-3. Principe de la photoluminescence	40
II-5-4. Dispositif expérimental	41
II-6. Bibliographie	42
<u>Chapitre III. Synthèse et caractérisation de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$</u>	43
III-1. Principe et mécanisme	43
III-2. Etude de la solution par voltampérométrie cyclique	46
III-3. Etude des dépôts réalisés par la méthode potentiostatique	56
III-4. Etude des dépôts réalisés par la méthode galvanostatique	60
III-5. Etude des propriétés électriques	73
III-5-1. Etudes des dépôts réalisés sur l'inox	73
III-5-2. Etude des dépôts réalisés sur Argent doré et or	80
III-6. Conclusion	82
III-7. Bibliographie	83
<u>Chapitre IV. Synthèse et caractérisation</u> <u>des couches minces de ZnO</u>	85
IV-1. Principe et mécanisme	85
IV-2. Etude par voltampérométrie cyclique	87
IV-3. Dépôt de ZnO par la méthode potentiostatique	92

IV-4. Etude des dépôts réalisés par la méthode galvanostatique	107
IV-5. Etude des dépôts sur Si dopé p	116
IV-6. Traitement thermique des couches ZnO	123
IV-6-1. Traitement thermique dans l'Ar	123
IV-6-2. Traitement thermique dans NH ₃	132
IV-7. Etude des propriétés électriques des couches minces	137
IV-8. Conclusion	142
IV-9. Bibliographie	143
<u>Chapitre V. Synthèse et caractérisation de nanofils de ZnO</u>	145
V-1. Electrodeposition de nanofils de ZnO	145
V-2. Caractérisation structurale des nanofils	148
V-3. Photoluminescence des nanofils de ZnO	155
V-4. Conclusion	157
V-5. Bibliographie	158
<u>Conclusion</u>	159

Introduction générale

L'étude des propriétés physiques des matériaux de tailles nanométriques ou nanostructurés, présente un grand intérêt par la communauté scientifique et industrielle. En effet, lorsque l'on diminue la taille d'un objet pour atteindre une taille nanométrique, les propriétés physiques de ces objets s'en trouvent modifiées. La synthèse de micro- et nano-systèmes est également un enjeu majeur au niveau industriel, où la course à la miniaturisation des systèmes fait rage.

Parmi un grand nombre de techniques d'élaboration de matériaux micro- ou nanostructurés, on peut citer la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition). Ces méthodes sont les plus utilisées et sont très au point, mais elles nécessitent la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Il existe d'autres méthodes d'élaboration moins onéreuses et plus accessibles, notamment l'électrodéposition et la synthèse sol-gel.

La synthèse par voie électrochimique a été choisie pour notre étude, car elle est peu onéreuse, simple à mettre en œuvre et conduit à la formation de matériaux de haute qualité. Elle présente également l'avantage d'une grande souplesse d'utilisation aussi bien pour le dépôt en couche mince que pour la réalisation de nanofils, ceci en utilisant les membranes nanoporeuses.

Le premier objectif de l'étude sur la phase δ -Bi₂O₃ était l'obtention de cette phase pure et stable à température ambiante, restait ensuite à caractériser ses propriétés physiques. L'intérêt ultime de l'étude résidait dans la possibilité de réaliser une pile à combustible de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) fonctionnant à basse température, sachant que δ -Bi₂O₃ est un excellent conducteur d'ions d'oxygène. Faute de moyens techniques, nous n'avons pas pu aboutir à la réalisation de cette application concrète. C'est la raison pour la thèse, dans sa seconde partie, s'est orientée vers l'étude de l'électrodéposition du ZnO qui fait partie des matériaux semi-conducteurs ayant à la fois des propriétés optiques, chimiques et piézoélectriques intéressantes : il est ainsi considéré comme un matériau très prometteur dans une large gamme d'applications allant de l'optoélectronique à l'électromécanique en passant par les détecteurs de gaz.

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à la présentation des deux oxydes étudiés : la phase δ de l'oxyde de bismuth ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$), et l'oxyde de zinc (ZnO). Les structures des deux oxydes, ainsi que leurs principales propriétés physiques seront présentées.

Le second chapitre décrit la méthode de synthèse par voie électrochimique : description de l'installation, conditions d'élaboration électrochimique. On y trouve également la brève présentation des différentes méthodes expérimentales utilisées pour caractériser les couches minces et les nanofils d'oxydes ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et ZnO).

La synthèse de la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ en couches minces par électrodéposition, ainsi que la caractérisation des films de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sont détaillées dans le chapitre III. Les propriétés électriques des couches minces de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ont été mises en évidence.

Le chapitre IV présente les différents résultats obtenus lors de la synthèse de couches minces de ZnO, par différentes méthodes d'électrodéposition. Les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces de ZnO ont été étudiées en détail par différentes techniques : DRX, diffusion Raman, MEB, AFM et Photoluminescence.

Enfin, le chapitre V est consacré à la synthèse de nanofils de ZnO électrodéposés par la méthode dite « Template » et à leur caractérisation structurale par microscopie électronique en transmission (MET) et MET à haute résolution. La photoluminescence a aussi été brièvement développée pour les nanofils de ZnO.

Chapitre I. Présentation des oxydes étudiés : δ - Bi_2O_3 et ZnO

I-1. Généralités sur δ - Bi_2O_3

Le bismuth présente quatre degrés d'oxydation différents ; le degré (II) (III) (IV) et (V) avec respectivement Bi^{2+} Bi^{3+} Bi^{4+} et Bi^{5+} . Il existe par conséquent un grand nombre de structures d'oxydes différents avec des compositions mixtes de degré d'oxydation (*Tableau I-1* [1]). De plus, les oxydes de bismuth ont une forte tendance à la non stoechiométrie ce qui conduit à la présence d'un grand nombre de structure déficitaire en oxygène.

Nombre d'oxydation	Composé stoechiométrique
+ 2	BiO
+ 3	Bi_2O_3
+ 3, + 5	Bi_4O_7
+ 4	Bi_2O_4
+ 5	Bi_2O_5

Tableau I-1. Différents degrés d'oxydation présentés par le Bismuth et ses oxydes correspondants [1].

I-1-1. L'oxyde de Bi (III)

Le degré d'oxydation stable du bismuth est le degré (III), l'oxyde de bismuth (III) se présente sous forme de Bi_2O_3 . Il existe 4 phases cristallographiques différentes pour cet oxyde [2], les phases α , β , γ et δ . Les phases α et δ sont les deux phases stables de l'oxyde de Bismuth : la phase α est stable à basse température et la phase δ à haute température, la transition s'effectue à une température de 729°C . Les phases γ et β sont deux phases métastables obtenues lors du refroidissement de la phase δ , elles se transforment en phase α à basse température. Les différentes phases de Bi_2O_3 et leur domaine de stabilité sont représentées sur la *Figure I-1*.

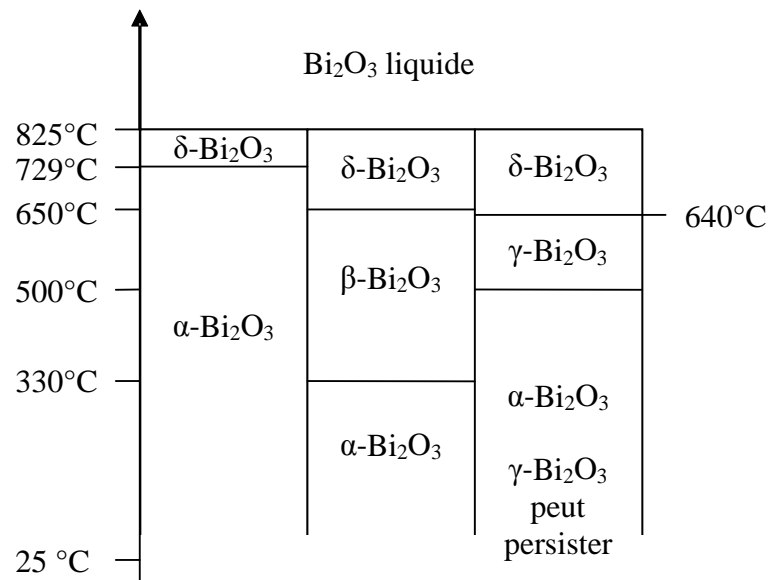


Figure I-1. Les différentes phases de Bi_2O_3 en fonction de la température et de la méthode de refroidissement.

I-1-2. Polymorphisme de l'oxyde de Bismuth (III)

Etant donné le polymorphisme de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 il est important de connaître la structure des différentes phases pour pouvoir comprendre leurs comportements physique, mécanique ou optique. Nous allons donc détailler ces différentes structures.

- Phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$

La phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est la phase stable à température ambiante de l'oxyde de bismuth (III). La phase α cristallise dans un réseau de type monoclinique, sa maille est représentée sur la Figure I-2, les paramètres de la maille primitive sont : $a = 5,83 \text{ \AA}$, $b = 8,14 \text{ \AA}$, $c = 13,78 \text{ \AA}$ et $\beta = 113^\circ$ [2]. Cette structure peut être décrite plus simplement par un empilement de différentes couches composées d'atomes de bismuth et d'oxygène.

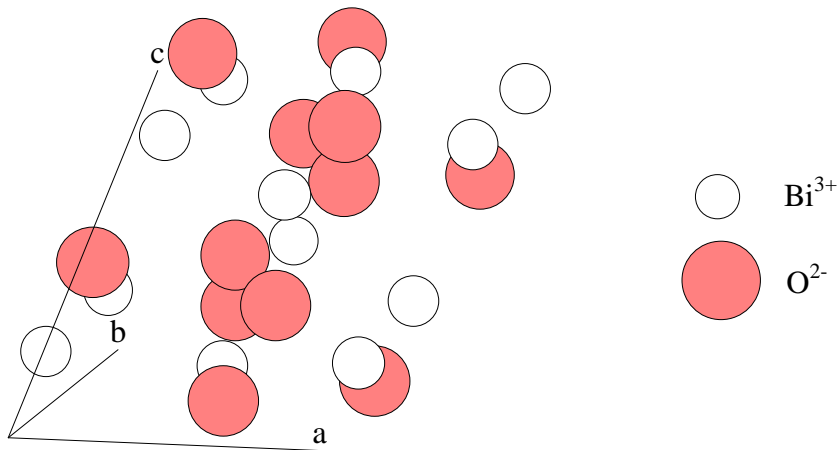


Figure I-2. Schéma de la maille cristalline de la phase α - Bi_2O_3 .

- Phase β - Bi_2O_3

La phase β - Bi_2O_3 est obtenue lors du refroidissement à partir de la phase δ . Cette structure est observée dans un domaine de température allant de 650°C à 300°C . La structure de la phase β est de type tétragonal, les paramètres de la maille primitive sont : $a = 10,93 \text{ \AA}$ et $c = 5,62 \text{ \AA}$ [2]. Le schéma de la maille est représenté sur la Figure I-3. Cette phase est métastable, elle se transforme en phase α à une température d'environ 300°C . La structure tétragonale de cette phase peut être assimilée à la structure de la phase δ (cfc) déformée.

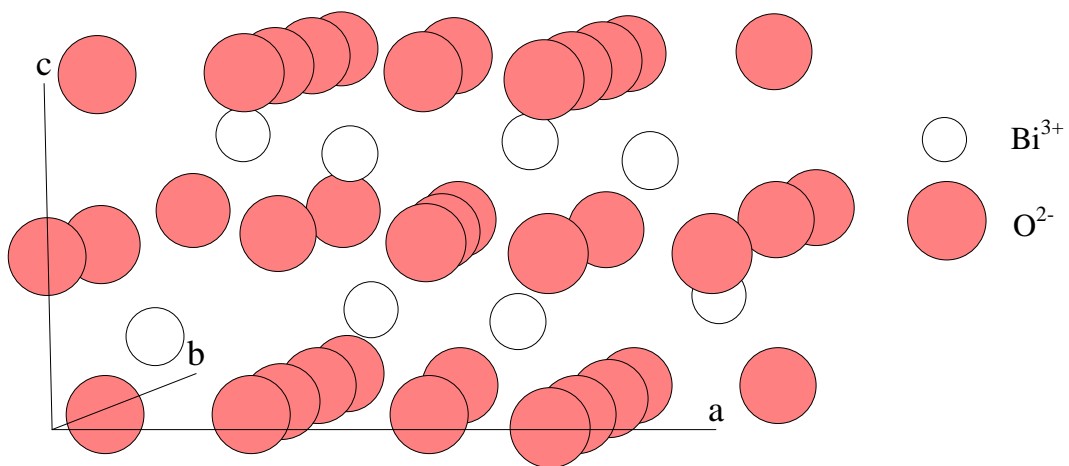


Figure I-3. Schéma de la maille primitive de la phase β - Bi_2O_3 .

- Phase γ - Bi_2O_3

La phase γ - Bi_2O_3 est également obtenue lors du refroidissement de la phase δ , elle est stable dans un domaine de température allant de 640°C à 500°C . Cette phase peut également être observée à température ambiante mélangée avec la phase α . La structure de cette phase est de type cubique centrée (*Figure I-4*) avec comme paramètre de maille $a = 10,08 \text{ \AA}$ [2].

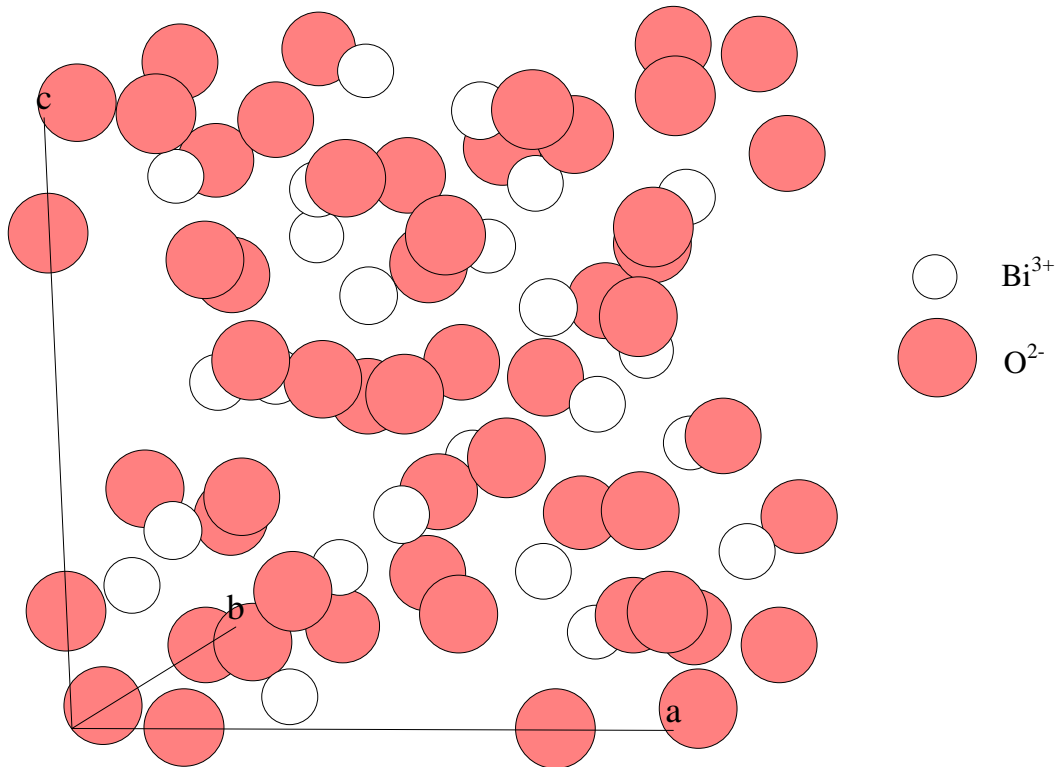


Figure I-4. Schéma de la maille primitive de la phase γ - Bi_2O_3 .

- Phase δ - Bi_2O_3

La phase δ - Bi_2O_3 est la phase stable à haute température de l'oxyde de Bismuth, entre 729°C et 825°C (température de fusion de Bi_2O_3). La structure de cette phase est de type cubique à faces centrées (*cfc*), avec comme paramètre de maille $a = 5,53 \text{ \AA}$ [2]. Cette structure peut-être comparée à une structure de type fluorine (CaF_2) déficitaire. Les atomes de Bi^{3+} forment un réseau *cfc* et les atomes d'oxygène occupent les trois-quarts des sites tétraédriques de la maille. La répartition des oxygènes dans la maille est toujours sujette à controverse, plusieurs modèles ont été proposés :

Le premier modèle de structure proposé pour la phase stable à haute température de l'oxyde de bismuth a été faite par Sillen en 1937 [2]. Ce modèle dont la maille est présentée sur la *Figure I-5* montre un empilement de type *cfc* des atomes de Bi^{3+} et une occupation aux trois-quarts des sites tétraédriques du réseau cationique. Le sous-réseau anionique est organisé, les lacunes sont orientées selon l'axe $[111]$ de l'empilement *cfc* cationique.

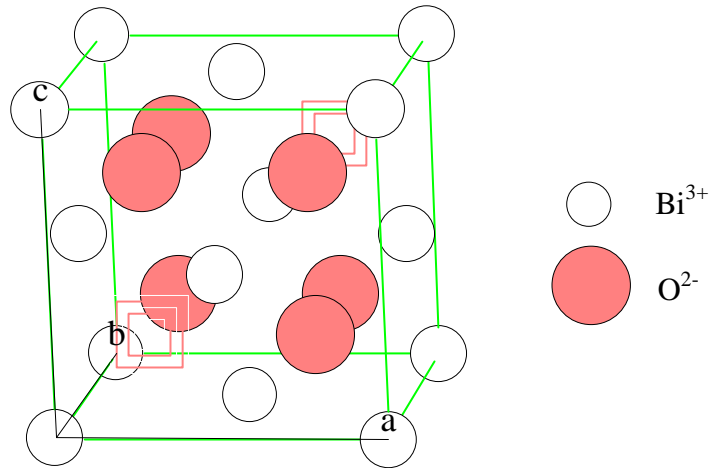


Figure I-5. Description de la structure de la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ selon le modèle proposé par Sillen.

Un second modèle a été proposé par Gattow et Schroeder [3] en 1962, il décrivait la structure de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ de la même manière que Sillen mais l'occupation du sous-réseau anionique était statistique (*Figure I-6*).

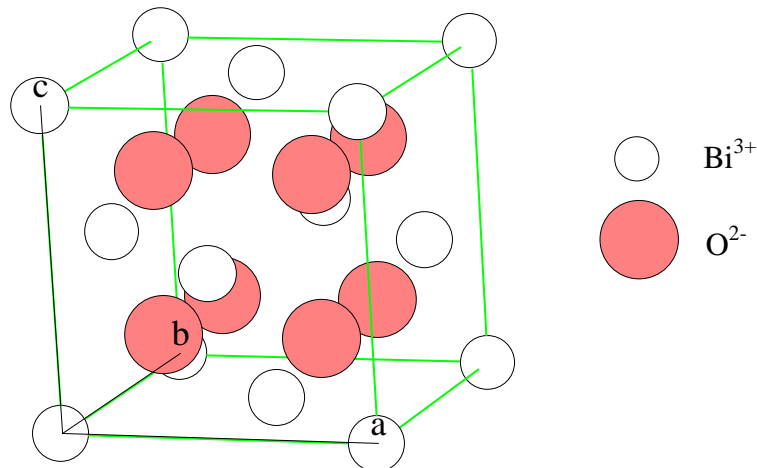


Figure I-6. Description de la structure de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ selon le modèle de Gattow et Schroeder.

Un troisième modèle a été proposé par Willis [4] en 1964, il décrit une structure dans laquelle les sites tétraédriques occupés par les atomes d'oxygène n'est pas fixe mais décalé

dans la direction [111] de la maille (*Figure I-7*), ce qui conduit à la présence de 4 sites décalés vers les faces du tétraèdre de bismuth. Il en résulte une occupation statistique de 6 des 32 sites disponibles dans la maille.

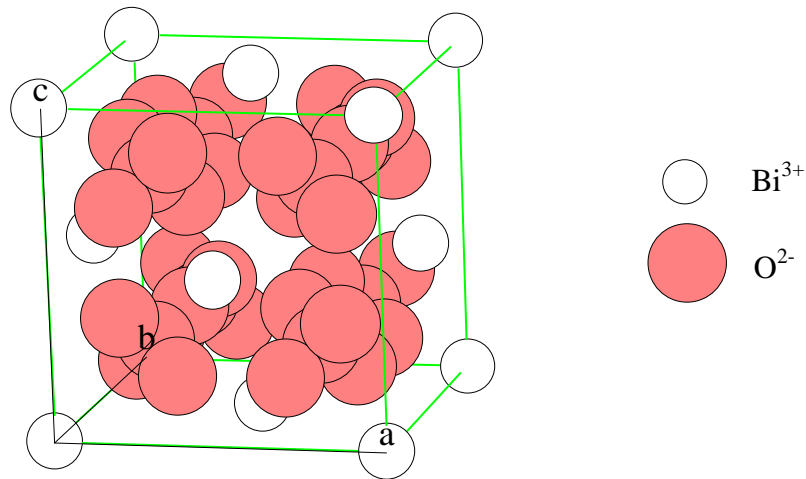


Figure I-7. Description de la structure $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ selon le modèle de Willis.

Les différentes phases cristallines de l'oxyde de bismuth ont été présentées. La structure de la phase stable à basse température ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) est une structure ordonnée et de faible symétrie, alors qu'à l'inverse la structure stable à haute température ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) est une structure à haute symétrie et fortement désordonnée. Ces différences importantes entre les deux phases stables de Bi_2O_3 prédisent des propriétés physiques très différentes entre ces deux phases.

I-2. Propriétés électriques de Bi_2O_3

Les propriétés électriques des différentes phases de l'oxyde de bismuth ont été étudiées par Harwig et Gerards dans les années 1980 [5], ces travaux restent une référence en la matière. Les résultats obtenus sont résumés dans la *Figure I-8*, qui représente la conductivité des différentes phases de Bi_2O_3 en fonction de la température.

Il apparaît clairement que la conductivité de Bi_2O_3 dépend fortement de sa structure. En effet, on observe un saut de conductivité de 3 ordres de grandeur lors de la transition de la phase α vers la phase δ . Harwig et *al.* ont déterminé le type de conductivité de chaque phase et ont conclu que :

- La phase α possède une conductivité de type électronique (type p). La phase α ne montre pas de conductivité ionique.

- Les phases β et γ possèdent une conductivité de type mixte ionique-électronique et leur énergie d'activation (E_a) est de 1,37 eV et 0,98 eV respectivement. Le fait que ces deux phases soient des phases métastables est un problème important pour de possibles applications.

- La phase δ possède une conductivité de type ionique uniquement. Les mesures d'énergie d'activation donne une valeur de 0,40 eV pour E_a , mais le plus important ici est la valeur de la conductivité ionique ($2,5 \text{ S.cm}^{-1}$ à 750°C) qui est de 3 ordres de grandeur supérieure aux autres phases. La principale raison avancée pour ce changement brutale de conductivité est le désordre très élevé sur le sous-réseau oxygène de la phase δ . En effet le sous-réseau oxygène constitué des sites tétraédriques du réseau *cfv* n'est occupé qu'à 75% et il est soumis à une oscillation anharmonique [6] qui augmente considérablement la mobilité des anions. Les calculs de l'entropie du système reflètent bien le comportement de la phase δ . En effet, lors du passage de la phase α vers la phase δ , le gain en entropie est égal à 75% du gain lors du passage de la phase α vers l'état liquide. On parle alors de comportement proche du liquide pour la conductivité de la phase δ .

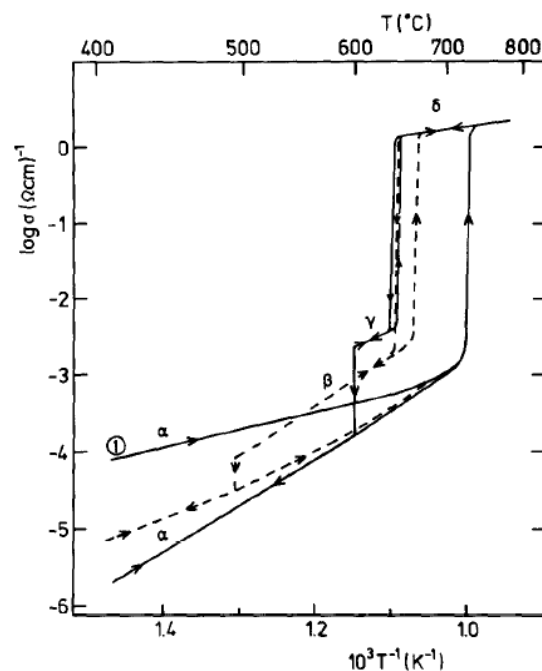


Figure I-8. Courbes représentant la conductivité électrique des différentes phases de Bi_2O_3 en fonction de la température.

I-3. Stabilisation de la structure δ -Bi₂O₃

Les propriétés de conduction ioniques exceptionnelles présentées par la phase δ -Bi₂O₃ en font un matériau très intéressant dans plusieurs domaines, notamment pour des applications en tant qu'électrolytes solides pour les piles à combustible, capteurs d'oxygène ou membranes de filtration d'oxygène. Le problème majeur pour l'utilisation de ce matériau est son domaine très réduit de stabilité entre 725°C et 825°C.

Beaucoup d'études ont été menées afin d'étendre ce domaine de stabilité, notamment par ajout d'un élément de substitution. Les résultats montrent que la structure *cfc* de la phase δ peut-être stabilisée à température ambiante par substitution des atomes de Bi³⁺ par un élément avec des propriétés proches tel que les lanthanides [7], mais aussi par WO₃ [8], Y₂O₃ [9] ou encore des mélanges de ces éléments [10]. Les meilleurs résultats sont obtenus par substitution de Bi³⁺ par un mélange (Bi₂O₃)_{0,735}(Er₂O₃)_{0,245}(WO₃)_{0,05} [10], mais la conductivité résultante est bien inférieure à celle de la phase δ pure.

En 1998, M. Alexe *et al.* ont observé la formation de petits îlots de structure δ -Bi₂O₃ lorsqu'ils ont essayé de synthétiser des couches minces de Bi₄Ti₃O₁₂ par CVD (Chemical Vapor Deposition) [11]. C'est la première fois que l'on observait la phase δ -Bi₂O₃ pure à température ambiante. Ces petits îlots étaient de tailles nanométriques et stables à température ambiante. Ensuite, en 1999 Switzer *et al.* [12] a démontré la possibilité de synthétiser la phase δ pure en couche mince par une méthode électrochimique, il a ainsi réalisé des couches minces épitaxiées de δ -Bi₂O₃ sur des substrats en or monocristallin.

La méthode de synthèse des couches minces δ -Bi₂O₃ par CVD a été développée par Takeyama *et al.* ces dernières années, ils ont réussi à déposer des couches minces épitaxiées δ -Bi₂O₃ sur plusieurs types de substrats tels que le *c*-saphir [13], CaF₂ [14] ou encore sur YSZ (Y₂O₃ - ZrO₂) [15] à hautes températures (800 – 850°C)

La synthèse par PVD (Physical Vapor Deposition) [16] et la synthèse par oxydation à chaud (350°C) de nanofils de Bismuth [17] sont également deux autres méthodes de synthèse possibles pour obtenir la phase δ pure. Plus récemment Helfen *et al.* [18] ont réussi à déposer des couches minces δ -Bi₂O₃ pur sur des substrats métalliques tels que l'inox 304, l'or polycristallin ou encore l'argent doré.

I-4. Intérêts d'étude de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et applications

Comme nous l'avons vu précédemment l'oxyde de bismuth en phase delta présente une conduction ionique exceptionnelle et une conduction électronique très faible, l'une des applications majeures de ce type de matériaux est, en tant qu'électrolyte solide, pour les piles à combustible de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pourrait aussi être utilisé dans le domaine des capteurs d'oxygène, la filtration d'air ou encore dans l'électrolyse à haute température.

La première pile à combustible a été réalisée par Grove [19] dans la première moitié du XIX^{ème} siècle, les piles à combustibles étaient alors les premiers supports électriques haute puissance. L'avènement des machines thermiques dans la même période a mis entre parenthèses le développement des piles à combustibles. Toutefois la recherche n'a pas totalement cessé et certaines améliorations ont été apportées notamment au niveau des catalyseurs [20], et des piles hautes températures à électrolytes solides [21].

Type de pile	AFC (Alkaline Fuel Cell)	PEMFC (Polymer Exchange Membran Fuel Cell)	PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)	MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)	SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)
Type d'électrolyte	Solution de KOH	Membrane polymère conductrice de protons	Acide phosphorique	Sels carbonates de Li et K dans matrice LiAlO_2	Zircone yttrée
Température de fonctionnement	60-80°C	60-100°C	180-220°C	600-660°C	700-1000°C
Type de combustible utilisé	H_2	H_2 (pur ou réformé)	H_2 , CH_4 , CH_3OH	H_2 , CH_4 (pur ou réformé)	H_2 , CH_4 , CH_3OH
Oxydant	O_2 pur	Air	Air	Air	Air
Domaines d'applications	Spatial	Transports, portable	Cogénération	Cogénération, centrale de production	Cogénération, centrale de production

Tableau I-2. Les différents types de piles à combustible et leurs principales caractéristiques.

Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible est assez simple, il consiste en la transformation d'énergie électrochimique en énergie électrique. Il existe plusieurs types de piles à combustible classés le plus souvent selon la température de fonctionnement ou le type d'ions présent dans l'électrolyte. Les principaux types de piles à combustibles et leurs caractéristiques sont détaillés dans le *Tableau I-2*.

Puisque l'oxyde de bismuth en phase δ possède une conductivité ionique importante, notre intérêt s'est alors porté sur un type particulier de piles à combustibles : les SOFC. Le principe de fonctionnement de ce type de piles est représenté sur la *Figure I-9*. Le cœur du système est constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte solide. Lorsqu'une charge est appliquée à la pile, le comburant (oxygène) est réduit au niveau de la cathode, puis est transporté à travers l'électrolyte vers l'anode où s'effectue la réaction avec le combustible. Il apparaît clairement que le matériau composant l'électrolyte doit être un très bon conducteur ionique et en même temps isolant électronique pour éviter tout court-circuit du système. De plus, l'électrolyte doit aussi être imperméable aux gaz et être stable en atmosphère oxydante et réductrice.

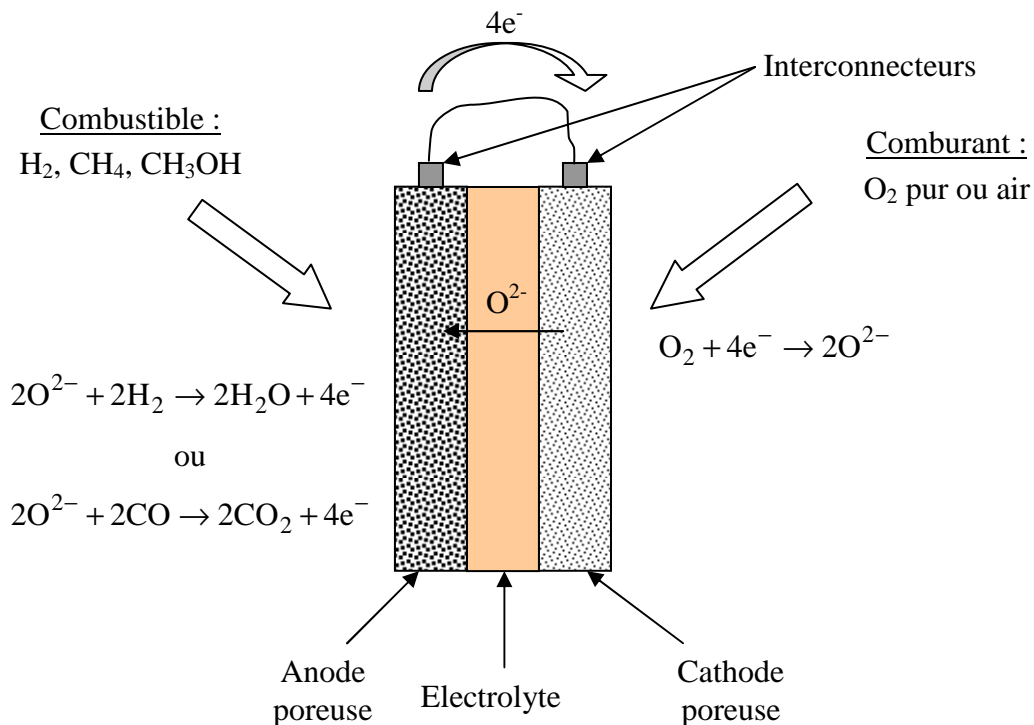


Figure I-9. Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible de type SOFC.

I-5. Généralités sur ZnO

On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc : la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt). La structure Wurtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante, la structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubiques, et la structure Rocksalt (NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Wurtzite. Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique. Nous nous intéresserons uniquement à la structure de type Wurtzite dans cette thèse.

I-5-1. La phase Wurtzite en détail (pur ZnO)

La *Figure I-10* représente la maille primitive de la structure Wurtzite ZnO, les paramètres de maille sont $a = 3,2498 \text{ \AA}$, $c = 5,2066 \text{ \AA}$ et $\beta = 120^\circ$ [22]. On peut décrire simplement la structure par deux réseaux de type hexagonal compact (HC) l'un de Zn^{2+} et l'autre d' O^{2-} décalés d'un vecteur $\vec{u} = 0,379 c$ qui correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux. Il en résulte que la structure est un empilement de tétraèdres $\text{Zn}[\text{O}]_4$ imbriqués les uns dans les autres.

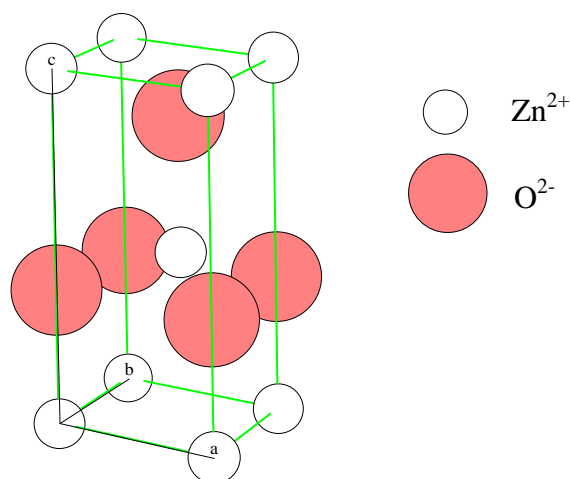


Figure I-10 Schéma de la maille primitive de la phase Wurtzite ZnO.

I-5-2. Les propriétés électromécaniques du cristal de ZnO

La structure du cristal ZnO appartient au groupe de symétrie C_{6v}^4 (P_{63mc}). Le cristal de ZnO présente des propriétés de piézoélectricité, c'est-à-dire que sous l'effet d'une tension mécanique le cristal se polarise (effet direct) et que à l'inverse, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal (effet inverse). Le cristal de ZnO étant anisotrope, ses constantes de piézoélectricité sont différentes selon son orientation. Les coefficients piézoélectriques e_{31} et e_{33} varient respectivement autour de $-0,52 \text{ C/m}^2$ et de $+1,20 \text{ C/m}^2$ [23].

I-5-3. Les propriétés optoélectroniques de ZnO

L'oxyde de zinc possède des propriétés électriques très intéressantes du point de vue de la microélectronique. Sa structure électronique a été largement étudiée [24-26], il en ressort que l'oxyde de zinc est un semi-conducteur à gap direct à température ambiante, la valeur du gap électronique de ZnO pur est d'environ $3,37 \text{ eV}$, supérieur aux semi-conducteurs classiques (*Tableau I-3*). La valeur du gap correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), c'est un paramètre fondamental pour les applications de type émission de lumière (diodes et lasers).

Composé	Si	AsGa	ZnO	GaN
Energie du Band-Gap (eV)	1,12	1,41	3,37	3,50
Energie de l'exciton (meV)	15	4,2	60	25

Tableau I-3. Comparaison de différents semi-conducteurs couramment utilisés dans l'industrie de la microélectronique.

L'énergie du premier exciton de ZnO est de 60 meV et celle du second exciton de 15 meV [21]. Ces énergies sont à comparer à l'énergie due à l'agitation thermique : $kT \approx 20 \text{ meV}$ (à température ambiante), cette énergie caractérise la stabilité de l'exciton donc de l'état excité. L'énergie du premier exciton de ZnO est bien supérieure à celle des matériaux semi-conducteurs classiques (*Tableau I-3*), ce qui en fait un matériau très prometteur pour de possibles applications dans le domaine laser.

L'indice de réfraction (n) est un paramètre important lorsque l'on désire fabriquer des systèmes optoélectroniques. La structure du cristal de ZnO est de type hexagonale compacte, ce qui conduit à une anisotropie des propriétés physiques. Dans le cas de l'indice de réfraction on obtient deux indices différents selon l'orientation du cristal, l'un noté n_o (polarisation $E //$ à l'axe c du cristal) et l'autre noté n_e (polarisation $E \perp$ à l'axe c du cristal). La *Figure I-11* montre la dispersion des indices de réfraction n_e et n_o en fonction de la longueur d'onde [27].

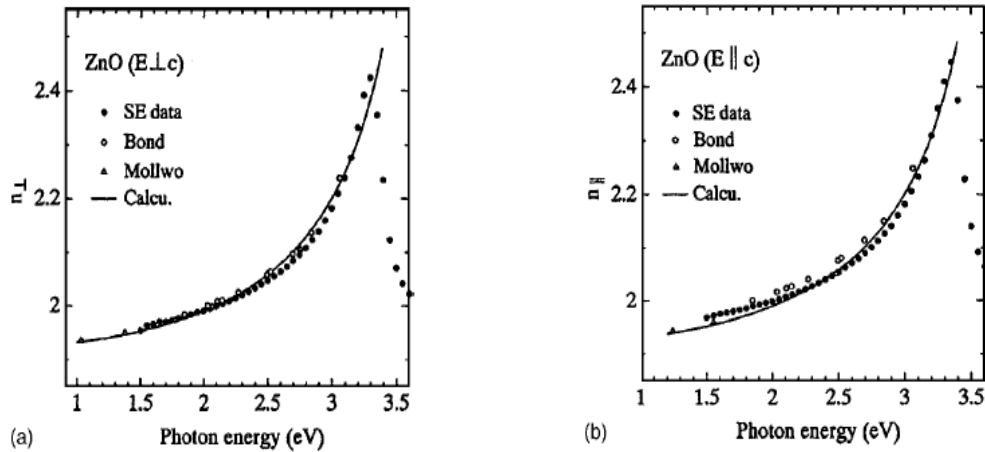


Figure I-11. Courbe de dispersion des indices de réfraction n_e (a) et n_o (b).

De nombreuses méthodes de synthèse ont été mises au point pour la fabrication de systèmes basés sur l'oxyde de zinc. Chacune de ces méthodes possède ses avantages et ses inconvénients.

La synthèse de couches minces de ZnO peut se faire par plusieurs méthodes chimiques ou physiques. On peut notamment citer la PVD [28,29] et la CVD/MOCVD [30-32] comme méthodes les plus couramment utilisées. Ces technologies de fabrication sont déjà mûres et conduisent à l'obtention de matériaux de haute qualité et de manière très contrôlée, cependant elles nécessitent des investissements et des coûts d'entretien lourds pour les équipements. Il existe d'autres méthodes moins onéreuses en investissements : la méthode sol-gel [33], l'électrochimie [34,35] ou encore la synthèse par "spray pyrolysis" [36]. Ces méthodes sont plus faciles à mettre en œuvre et conduisent à des matériaux de bonne qualité.

La synthèse de nano-structures basées sur l'oxyde de zinc est également un domaine en ébullition. En effet, lorsque l'on diminue suffisamment la taille des objets, on observe des modifications importantes des propriétés qu'elles soient mécaniques, optiques ou

électroniques. De plus, l'intérêt grandissant des industriels pour la miniaturisation des systèmes notamment dans le domaine de la microélectronique (pour les microprocesseurs par exemple) nécessite des études approfondies sur les effets de taille dans les systèmes à taille réduite.

Les études sur la synthèse de nanostructures à base de ZnO sont très nombreuses et la variété de structures obtenues pour ZnO est grande comme on peut le voir sur la *Figure I-12*.

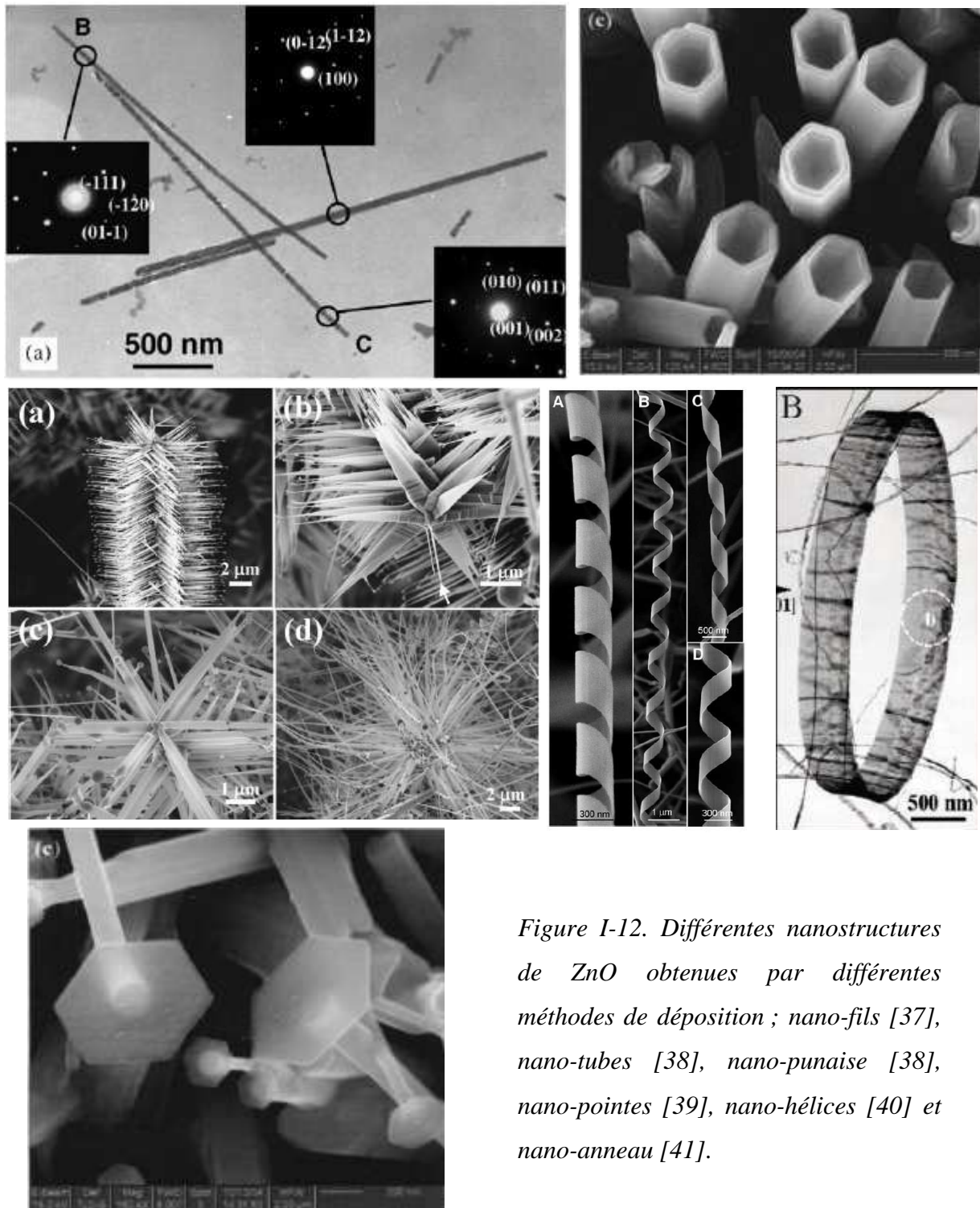


Figure I-12. Différentes nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes de déposition ; nano-fils [37], nano-tubes [38], nano-punaise [38], nano-pointes [39], nano-hélices [40] et nano-anneau [41].

I-6. Intérêts d'étude & applications de ZnO

Les domaines d'applications de ZnO sont extrêmement variés. L'oxyde de zinc est déjà utilisé dans certains domaines comme la catalyse, les varistances (résistances variables) ou les crèmes de protection solaire, mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés de ZnO paraissent les plus prometteuses.

- LED/nanoLED/Laser

Dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED) l'oxyde de zinc est un candidat intéressant à cause de sa valeur de gap de 367 nm qui se situe dans l'UV et permettrait l'obtention de diodes émettant dans le spectre UV. Grâce à l'énergie de son premier exciton de 60 meV, valeur bien supérieure à l'agitation thermique à 25°C qui est de 20 meV, il est possible d'envisager la fabrication d'un laser solide émettant dans l'UV et fonctionnant à température ambiante. La possibilité de générer de la lumière laser à partir de nanofils de ZnO permet également d'envisager la réalisation de nanolaser.

La possibilité de doper le ZnO par d'autres éléments tels que Mg permet de moduler la valeur du band-gap [42] et ainsi obtenir des lasers ou des diodes avec des valeurs de band-gap prédéfinies.

- TCO (transparent conducting oxide)

Le domaine de la photovoltaïque est aujourd'hui en pleine expansion. En effet, le problème préoccupant du réchauffement climatique combiné à la nécessité de diversifier les moyens de production d'énergie a poussé ces dernières années à l'amélioration des systèmes photovoltaïques. Comme nous l'avons vu précédemment ZnO possède un gap aux environs de 367 nm qui est donc situé dans le proche UV, ZnO est donc transparent dans le spectre visible. De plus, l'oxyde de zinc peut être dopé avec de forte concentration et on peut obtenir des conductivités électriques importantes de l'ordre de $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. Ces propriétés de transparence à la lumière visible et de bonne conductivité électrique sont très intéressantes pour les applications nécessitant des électrodes transparentes.

L'oxyde de zinc est aussi envisagé comme matériau support dans les cellules solaires. En utilisant une surface nanostructurée de ZnO comme support, on peut envisager d'augmenter la surface effective de la cellule et d'en améliorer le rendement [43].

- Nanogénérateur d'électricité

Basé sur les propriétés piézoélectriques de ZnO, Z.L. Wang a émis l'idée de génération d'énergie grâce à l'effet piézoélectrique généré par le mouvement de surfaces organisées de nanofils ZnO [44] (Figure I-13).

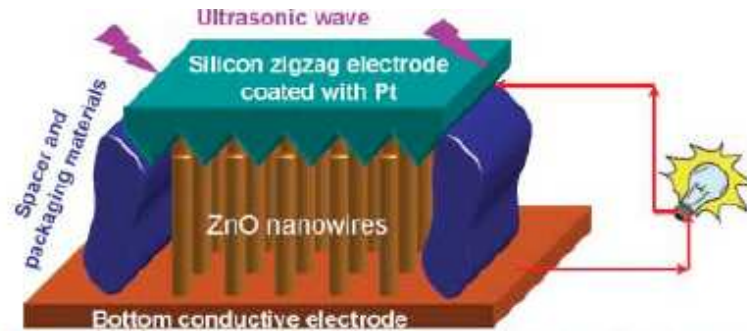


Figure I-13. Schéma d'un générateur de courant par conversion d'énergie mécanique en énergie électrique [44].

- Ferro-magnétisme à température ambiante

Un autre domaine extrêmement intéressant pour le ZnO réside dans la possibilité de le doper par des éléments du groupe 3d. En effet, le dopage par de tels ions permettrait d'observer des transitions ferromagnétiques proches de la température ambiante (Figure I-14)[45]. Si la possibilité de fabriquer des structures ferromagnétiques à température ambiante était concrétisée, cela pourrait ouvrir la voie à de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique avec, comme possibles applications des transistors à effet de champs magnétique.

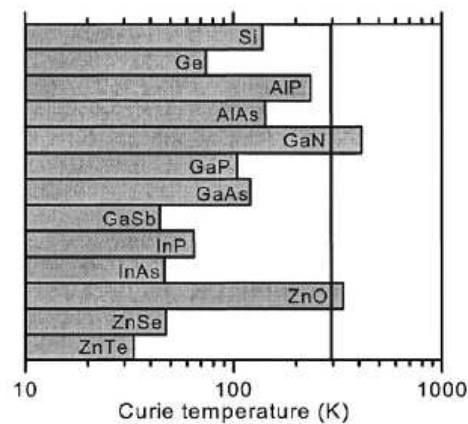


Figure I-14. Calcul théorique des températures de Curie T_c en fonction de la matrice hôte, pour une concentration en Mn 5% [45].

I-7. Bibliographie

- [1] M. Pourbaix, J. Van Muydler, Rapport technique R.T. 48 du CEBELCOR (mai 1957).
- [2] L.G. Sillen, Arkiv for Kemi, Mineralogi och Geologi, band 12A, n°18. 1937.
- [3] G. Gattow, H. Schroder, Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie, **318** (1962) 176.
- [4] B.T.M. Willis, Acta Crystallographia, **18** (1965) 75.
- [5] H.A. Harwig, A.G. Gerards, Journal of Solid State Chemistry, **26** (1978) 265.
- [6] B.T.M. Willis, Proceeding review society A, **274** (1963) 134.
- [7] P. Shuk, H-D. Wiemhöfer, U. Guth, W. Göpel, M. Greenblatt, Solid State Ionics, **89** (1996) 179.
- [8] T. Takahashi, H. Iwahara, Journal of Applied Electrochemistry, **3** (1973) 64.
- [9] A. Watanabe, Solid State Ionics, **86** (1996) 1427.
- [10] A. Watanabe, M. Sekita, Solid State Ionics, **176** (2005) 2429.
- [11] M. Alexe, J.F. Scott, C. Curran, N.D. Zakharov, D. Hesse, A. Pignolet, Applied Physics Letters, **73** (1998) 1592.
- [12] J.A. Switzer, M.G. Shumsky, E.W. Bohanam, Science, **284** (1999) 293.
- [13] T. Takeyama, N. Takahashi, T. Nakamura, S. Itoh, Journal of Crystal Growth, **275** (2005) 460.
- [14] T. Takeyama, N. Takahashi, T. Nakamura, S. Itoh, Materials Research Bulletin, **41** (2006) 1690.
- [15] T. Takeyama, N. Takahashi, T. Nakamura, S. Itoh, Surface & Coatings Technology, **200** (2006) 4797.
- [16] H.T. Fan, S.S. Pan, X.M. Teng, C. Ye, G.H. Li, L.D. Zhang, Thin Solid Films, **513** (2006) 142.
- [17] C.C. Huang, I.C. Leu, K.Z. Fung, Electrochemical and Solid-State Letters, **8** (2005) A204.
- [18] A. Helfen, Thèse de doctorat de l'Université de Marne-la-Vallée (2004).
- [19] W.R. Grove, Philosophical Magazine, **86** (1839) 127.
- [20] L. Mond, C. Langer, Proceedings of the Royal Society, **46** (1889) 296.
- [21] E. Baur, J. Tobler, Zeitschrift für Elektrochemie, **6** (1933) 169.
- [22] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00-036-1451.
- [23] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, Journal of Applied Physics, **98** (2005) 041301.

- [24] R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylen, I. Lindau, *Surface Science*, **373** (1997) 409.
- [25] K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, M. Nakatake, *Physical Review B*, **68** (2003) 125417.
- [26] W. Gopel, J. Pollmann, I. Ivanov, B. Reihl, *Physical Review B*, **26** (1982) 3144.
- [27] Y.S. Park, J.R. Shneider, *Journal of Applied Physics*, **39** (1968) 3049.
- [28] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, **348** (1999) 165.
- [29] Y. Zhou, P.J. Kelly, A. Postill, O. Abu-Zeid, A.A. Alnajjar, *Thin Solid Films*, **447** (2004) 33.
- [30] M. Purcia, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, R. Gavrilă, *Thin Solid Films*, **403** (2002) 485.
- [31] J.D. Ye, S.L. Gu, F. Qin, S.M. Zhu, S.M. Liu, X. Zhou, W. Liu, L.Q. Hu, R. Zhang, Y. Shi, Y.D. Zheng, Y.D. Ye, *Applied Physics A*, **81** (2005) 809.
- [32] B.P. Zhang, K. Wakatsuki, N.T. Binh, N. Usami, Y. Segawa, *Thin Solid Films*, **449** (2004) 12.
- [33] Z.B. Shao, C.Y. Wang, S.D. Geng, X.D. Sun, S.J. Geng, *Journal of Materials Processing Technology*, **178** (2006) 247.
- [34] S. Peulon, D. Lincot, *Advanced Materials*, **8** (1996) 166.
- [35] M. Izaki, T. Omi, *Applied Physics Letters*, **68** (1996) 2439.
- [36] S. Major, A. Banerjee, K.L. Chopra, *Thin Solid Films*, **143** (1986) 19.
- [37] Y. Leprince, G.Y. Wang, X.Z. Zhang, D.P. Yu, *Journal of Crystal Growth*, **287** (2006) 89.
- [38] Y.J. Xing, Z.H. Xi, Z.Q. Xue, X.D. Zhang, J.H. Song, R.M. Wang, J. Xu, Y. Song, S.L. Zhang, D.P. Yu, *Applied Physics Letters*, **83** (2003) 1689.
- [39] P.X. Gao, Z.L. Wang, *Applied Physics Letters*, **84** (2004) 2883.
- [40] P.X. Gao, Y. Ding, W.J. Mai, W.L. Hughes, C.S. Lao, Z.L. Wang, *Science*, **309** (2005) 1700.
- [41] X.Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, Z.L. Wang, *Science*, **303** (2004) 1348.
- [42] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, *Applied Physics Letters*, **72** (1998) 2466.
- [43] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Comptes-Rendus Chimie*, **9** (2006) 717.
- [44] X. Wang, J. Song, J. Liu, Z.L. Wang, *Science*, **316** (2007) 102.
- [45] T. Diehl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert D. Ferrand, *Science*, **287** (2000) 1019.

Chapitre II. Méthodes expérimentales

II-1. La synthèse par électrochimie

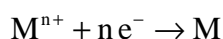
L'électrochimie s'intéresse aux interactions entre la chimie et l'électricité. Les réactions électrochimiques sont des phénomènes qui se manifestent aux interfaces entre deux matériaux conducteurs (électrique et ionique) lorsqu'on y applique un transfert de charge. Ce transfert de charge entre les deux matériaux implique des changements d'états d'oxydation et donc des changements de propriétés.

Les domaines d'applications de l'électrochimie sont nombreux : on peut citer notamment l'électrosynthèse, le traitement de surface, le stockage/conversion de l'énergie et les méthodes d'analyses. Nous allons nous intéresser aux réactions électrochimiques ayant lieu en solution aqueuse, entre l'électrolyte (la solution ionique) et des électrodes métalliques (substrats), ceci dans le but de synthétiser des couches minces d'oxydes métalliques.

II-1-1. Le principe

Lorsqu'un métal (M) est plongé dans une solution contenant des ions, on observe l'apparition de charges à l'interface métal-solution, celles-ci conduisent à la formation d'une zone de charges appelée double couche électrochimique. Il y a alors apparition d'une différence de potentiel (ddp) entre les deux milieux appelée tension absolue de l'électrode. Cette différence de potentiel n'est pas directement mesurable, on la mesure en la comparant à la tension absolue d'une électrode de référence. Le potentiel ainsi mesuré est appelé potentiel libre ou potentiel de circuit ouvert.

Les équilibres des espèces en solution sont décrits par les équations de Nernst. On peut alors déterminer les conditions nécessaires à appliquer au système pour réaliser l'électrodéposition du matériau choisi. Par exemple, pour un équilibre entre un métal (M) et son ion métallique (M^{n+}), on a :



Le potentiel d'équilibre est :
$$E_{\text{équilibre}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right)$$

avec :

$E_{\text{équilibre}}$: potentiel électrochimique du système.

E_0 : potentiel standard du couple M^{n+}/M dans les conditions standard, c'est-à-dire à $\text{pH} = 0$, $T = 25^\circ\text{C}$ et pression 1 atmosphère.

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

T : température du système (K).

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction.

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

a_i : activité de l'espèce i . En règle générale, on définit l'activité des solides égale à 1, l'activité d'une espèce ionique égale à sa concentration dans le milieu, et celle d'un gaz égale à la pression partielle de ce gaz.

Grâce à ces équations, il est possible de déterminer les domaines de stabilité des espèces métalliques en solution. On obtient ainsi des diagrammes pH-potentiel, un exemple est montré sur la *Figure II-1* dans le cas du zinc.

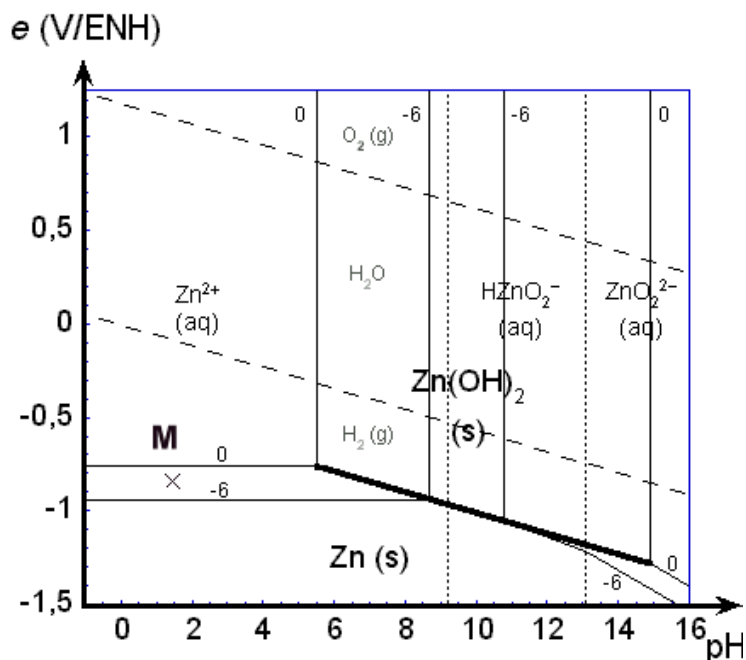


Figure II-1. Diagramme d'équilibre pH-potentiel du Zinc.

Pour les travaux de cette thèse, nous nous intéresserons à l'élaboration d'oxydes par voie électrochimique.

Il existe différentes méthodes d'élaboration d'oxydes par voie électrochimique :

- L'oxydation directe d'une électrode métallique : le métal constituant l'électrode est alors oxydé, l'oxyde se formant à la surface. Cette technique est surtout utilisée dans le traitement des surfaces, par exemple pour la synthèse de couches anti-corrosion sur les aciers.

- L'électrodéposition cathodique par variation locale du pH : cette technique consiste en la réduction d'une espèce chimique conduisant à la variation locale (surface de la cathode) du pH. Cette variation locale du pH induit alors le dépôt d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques suivant les conditions d'élaboration. Cette méthode de synthèse est très utilisée dans le domaine de la recherche, car elle permet notamment de déposer différents oxydes (TiO_2 [1], PbO_2 [2]).

- L'oxydation anodique d'ions métalliques solubilisés : Pour cela, d'une part les ions métalliques solubles dans le milieu doivent posséder au moins deux états d'oxydation différents (par exemple Fe^{2+} et Fe^{3+}) et d'autre part le matériau que l'on désire former doit être insoluble dans le milieu de synthèse. Dans ces conditions on peut oxyder les ions métalliques vers un plus haut degré d'oxydation et ainsi déposer une couche d'oxyde correspondant.

II-1-2. Le montage

Le montage utilisé par notre équipe de recherche pour effectuer l'électrodéposition est représenté sur la *Figure II-2*. Il s'agit d'un montage typique à trois électrodes contrôlé par un potentiostat/Galvanostat (PGZ100, Radiometer Analytical).

Les trois électrodes sont :

- L'électrode de travail : c'est le substrat sur lequel on va réaliser le dépôt. La nature de l'électrode de travail est importante, elle est choisie en fonction de sa stabilité, de son domaine de polarisation, de ses paramètres de maille, mais également en fonction des études que l'on souhaite faire ultérieurement pour caractériser le matériau déposé. Dans notre cas, plusieurs types de substrats ont été utilisés pour réaliser l'électrode de travail : l'or, l'argent, le cuivre, l'acier inoxydable de type 304 ou encore le silicium doré.

- L'électrode de référence : c'est l'électrode qui nous permet de mesurer les potentiels appliqués à l'électrode de travail. L'électrode de référence en électrochimie est l'électrode normale à hydrogène (ENH), son potentiel est choisi comme l'origine des potentiels thermodynamiques à toutes températures. Ce type d'électrode de référence n'est pas aisé à utiliser, on lui préfère souvent les électrodes de référence dites secondaires, telles que : l'électrode au calomel saturé (ECS, + 0,245 V_{/ENH}), l'électrode au sulfate mercurieux (ESM, + 0,651 V_{/ENH}) ou encore l'électrode Ag/AgCl (+ 0,221 V_{/ENH}). Différents types d'électrodes de référence ont été utilisés en fonction des conditions d'élaboration. Toutes les électrodes sont à jonctions de type fibre, c'est-à-dire que le contact entre la solution et l'électrode se fait par un capillaire très fin.

- La contre-électrode : elle est généralement en platine ou en carbone, mais elle peut aussi être constituée du métal que l'on cherche à déposer. Elle doit avoir une surface plus importante que l'électrode de travail pour obtenir une meilleure homogénéité du champ électrique. Elle sert également à la mesure du courant qui traverse la solution. Dans nos expériences, nous avons utilisé une électrode en platine.

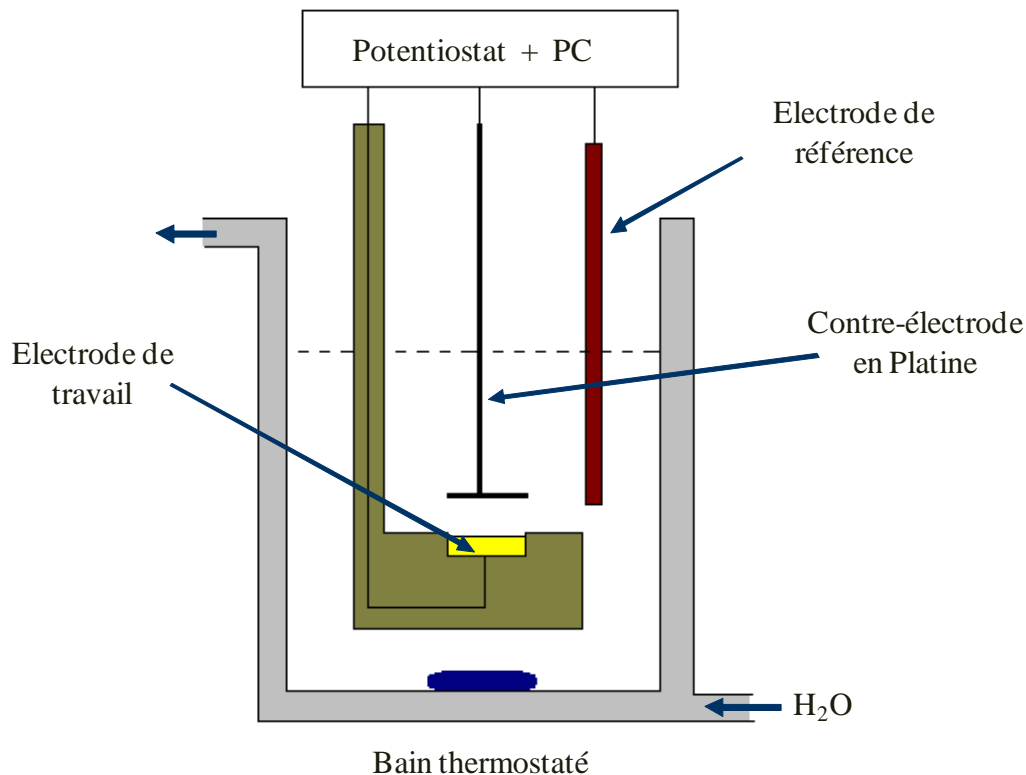


Figure II-2. Schéma du montage électrochimique.

Le montage à trois électrodes est immergé dans la solution électrolytique dont la température est contrôlée par un bain thermostaté (*Figure II-2*), l'agitation étant assurée par un agitateur magnétique. Le système connecté à un potentiostat/galvanostat est contrôlé par un PC, il permet d'utiliser différentes méthodes de déposition :

- *La voltamétrie cyclique* : cette méthode consiste en un balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposée. On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode-électrolyte. Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique et de courant anodique lorsque celui-ci est positif.

- *La chronoampérométrie* : cette méthode consiste en la mesure de l'évolution du courant traversant le système en fonction du temps de dépôt lorsqu'une différence de potentiel (ddp) est appliquée aux bornes d'un système électrochimique. Cette méthode est aussi appelée méthode *potentiostatique*.

- *La chronopotentiométrie* : cette méthode consiste en la mesure de la ddp qui apparaît aux bornes d'un système lorsqu'un courant le traverse. Elle est aussi appelée méthode *galvanostatique* ou *intentiostatique*.

Synthèse de nanofils

Dans le cas de la synthèse de nanofils, nous avons utilisé la méthode dite « template » (de matrice ou moule), c'est-à-dire que l'on utilise une matrice dans lequel on fait croître notre oxyde sous forme de nanofils.

Il existe plusieurs types de matrice pour la synthèse de nanofils, les deux matrices les plus couramment utilisées sont les membranes d'alumine (AAO) [3,4] et les membranes de polycarbonate [5,6]. Les membranes que nous avons utilisées pour la synthèse de nanofils sont celles de polycarbonates. Notre choix s'est porté sur ce type de membrane car elles sont facilement dissoutes dans le chloroforme, solvant qui n'endommage pas les nanofils. Leurs principales caractéristiques sont rassemblées dans le *Tableau II-1*.

Type de membrane	Diamètre des pores (nm)		Densité de pores (pores/cm ²)	Épaisseur de la membrane (μm)	Δd/d ₀ (%)
	Nominal (d ₀)	Expérimental (d)			
M90	90	~ 150	1 × 10 ⁹	16	~ 67%
M60	60	~ 100	2 × 10 ⁹	16	~ 67%
M30	30	~ 60	2 × 10 ⁹	16	~ 100%
M10	10	~ 30	6 × 10 ⁸	6	~ 200%

Tableau II-1. Différentes caractéristiques des membranes de polycarbonate utilisées.

Les membranes de polycarbonate sont recouvertes par une fine couche d'or (30 – 50 nm), afin de les rendre conductrices (*Figure II-3*). Elles sont ensuite utilisées en tant que substrat pour le dépôt de nanofils par voie électrochimique. Le mécanisme est comparable au dépôt de couches minces, mais ici le milieu est confiné et l'agitation de la solution a peu d'effet sur la croissance.

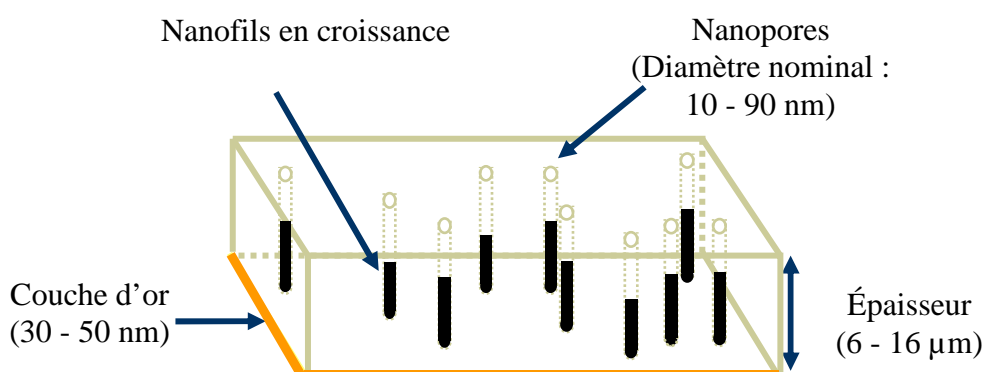


Figure II-3. Membrane polycarbonate utilisée pour la déposition de nanofils.

II-2. La Mesure de conductivité

II-2-1. Le principe de la mesure

La conductivité électrique résulte de la migration des porteurs de charges mobiles dans un solide soumis à l'action d'un champ électrique. La conductivité électrique σ est donnée par la somme des différentes conductivités associées à chaque porteur :

$$\sigma = \sum_j \sigma_j = \sum_j c_j q_j \mu_j$$

Avec σ_j conductivité partielle associée au porteur de type j ; c_j concentration en porteur j ; q_j charge des porteurs j , et μ_j mobilité des porteurs j .

On définit alors le nombre de transport t_j :

$$t_j = \frac{\sigma_j}{\sigma} \quad \text{et} \quad \sum_j t_j = 1$$

Le nombre de transport t_j définit la part de conductivité due à chaque porteur. Il convient alors de séparer les porteurs de charges en deux sous-groupes : les porteurs de charges électroniques $t_e = t_n + t_p$ (n pour les porteurs négatifs et p pour les porteurs positifs) et les porteurs de charges ioniques $t_i = t_a + t_c$ (a pour les porteurs anioniques et c pour les porteurs cationiques). Tout solide possédant un caractère ionique possède une conductivité mixte de type électronique et ionique. Cependant lorsque le nombre $t_i \geq 0,99$, on néglige la conductivité électronique et le solide est alors dit conducteur ionique ; à l'inverse, lorsque $t_e \geq 0,99$, on le désigne comme conducteur électronique.

Il existe différentes techniques pour caractériser les propriétés électriques des matériaux. On peut étudier la conductivité électrique en courant continu ou en courant alternatif, à fréquence fixe ou à fréquence variable. La mesure de conductivité en courant alternatif permet de s'affranchir des phénomènes de polarisation des électrodes et permet d'obtenir la conductivité réelle du matériau lorsque la fréquence utilisée est adéquate. Dans notre cas, nous avons choisi de réaliser les mesures de conductivité en courant alternatif à fréquence variable afin d'obtenir le maximum d'information sur le matériau étudié.

Lorsque l'on applique une tension sinusoïdale de type $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$ de fréquence $f = \frac{2\pi}{\omega}$ (avec la tension complexe $\bar{V}(t) = V_0 \exp(j\omega t)$) aux bornes d'un système, celui-ci est parcouru par un courant :

$$\bar{i}(t) = I_0 \exp(j(\omega t - \phi)) = \frac{\bar{V}(t)}{\bar{Z}}$$

Où \bar{Z} représente l'impédance du système et défini par :

$$\bar{Z} = \frac{\bar{V}(t)}{\bar{i}(t)} = \frac{V_0 \exp(j\phi)}{I_0} = Z(\cos(\phi) + j \sin(\phi)) = Z' + jZ''$$

La partie réelle de l'impédance complexe $\text{Re}(\bar{Z}) = Z' = Z \cos(\phi)$ représente la résistance, et la partie imaginaire $\text{Im}(\bar{Z}) = Z'' = Z \sin(\phi)$ représente la réactance du système.

Représentation graphique

En règle générale, les caractéristiques électriques du système sont représentées dans le plan complexe ($Z', -Z''$). On reporte alors les couples de valeurs ($Z', -Z''$) pour un balayage en fréquence le plus large possible afin d'observer le maximum de phénomènes. Un spectre Nyquist de balayage en fréquence est représenté sur la *Figure II-4*, il s'agit d'un spectre Nyquist obtenu pour un oxyde.

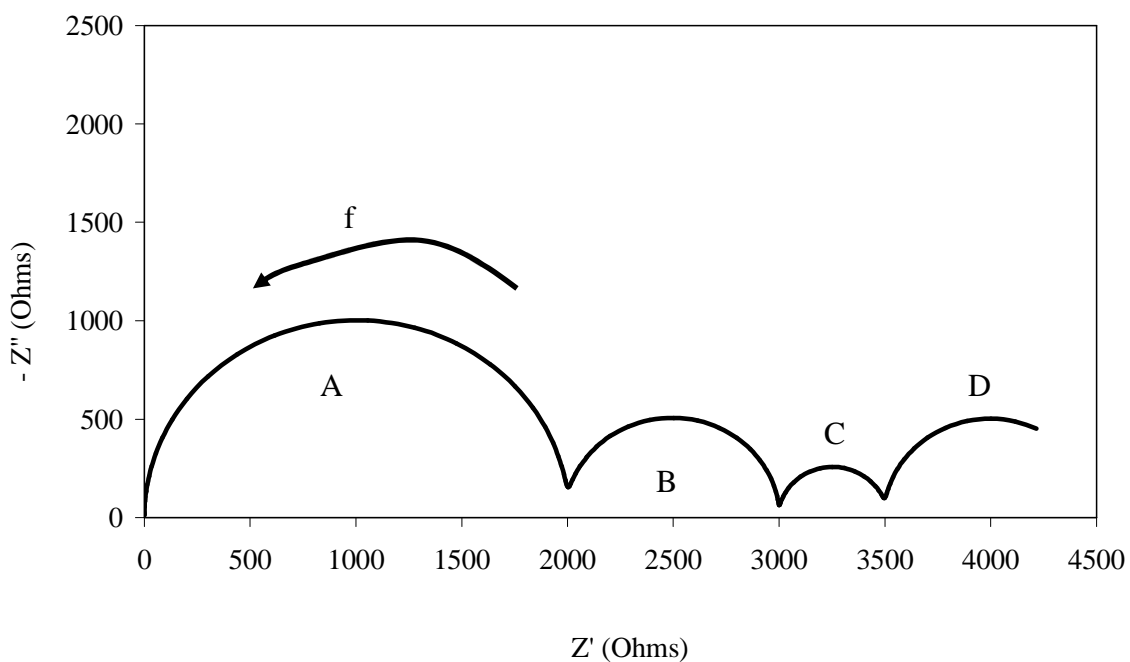


Figure II-4. Spectre d'impédance typique pour un matériau de type oxyde.

On observe généralement, pour les oxydes 4 demi-cercles, chacun représentant un phénomène différent dans la cellule de mesure. Chaque phénomène est caractérisé par une constante de temps spécifique.

Les arcs de cercles A et B correspondent à des phénomènes liés aux hautes fréquences et sont attribués aux propriétés électriques des grains et des joints de grains.

Les arcs de cercles C et D observés dans le domaine des basses fréquences sont associés aux phénomènes de polarisation des électrodes.

Les spectres d'impédance observés sont analogues à ceux obtenus pour les circuits électriques constitués d'éléments résistifs ou capacitifs. Les spectres obtenus sont alors décomposés en plusieurs éléments constitutifs d'un circuit électronique, on forme alors un circuit électrique équivalent. On obtient en général une chaîne de plusieurs éléments de type RC (une résistance et une capacité en parallèle) en série. Chaque RC représente un phénomène, les valeurs de capacité typiquement observées pour un conducteur ionique sont :

- Capacité des grains : de l'ordre du picofarad.
- Capacité des joints de grains : de l'ordre du nanofarad.
- Capacité des électrodes : de l'ordre du microfarad.

II-2-2. Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé pour les expériences de conductivité est représenté sur la *Figure II-5*. Le montage expérimental est constitué de plusieurs parties :

- Un four permettant d'atteindre des températures de 1200°C avec une précision de $\pm 1^\circ\text{C}$, il est contrôlé par un régulateur Eurotherm.
- La chambre expérimentale constituée d'un tube en alumine (céramique réfractaire) pouvant supporter des températures de plus de 2000°C, et d'un système électrique en platine ($T_f = 1700^\circ\text{C}$) pour la mesure de la conductivité.
- Un impédancemètre de type SOLARTRON SI 2160 permettant de déterminer l'impédance électrique du système par corrélation de la réponse $i(t)$ du matériau à deux signaux synchrones (l'un en phase et l'autre déphasé de $\pi/2$). Le balayage en fréquence peut se faire entre 1 mHz et 10 MHz.

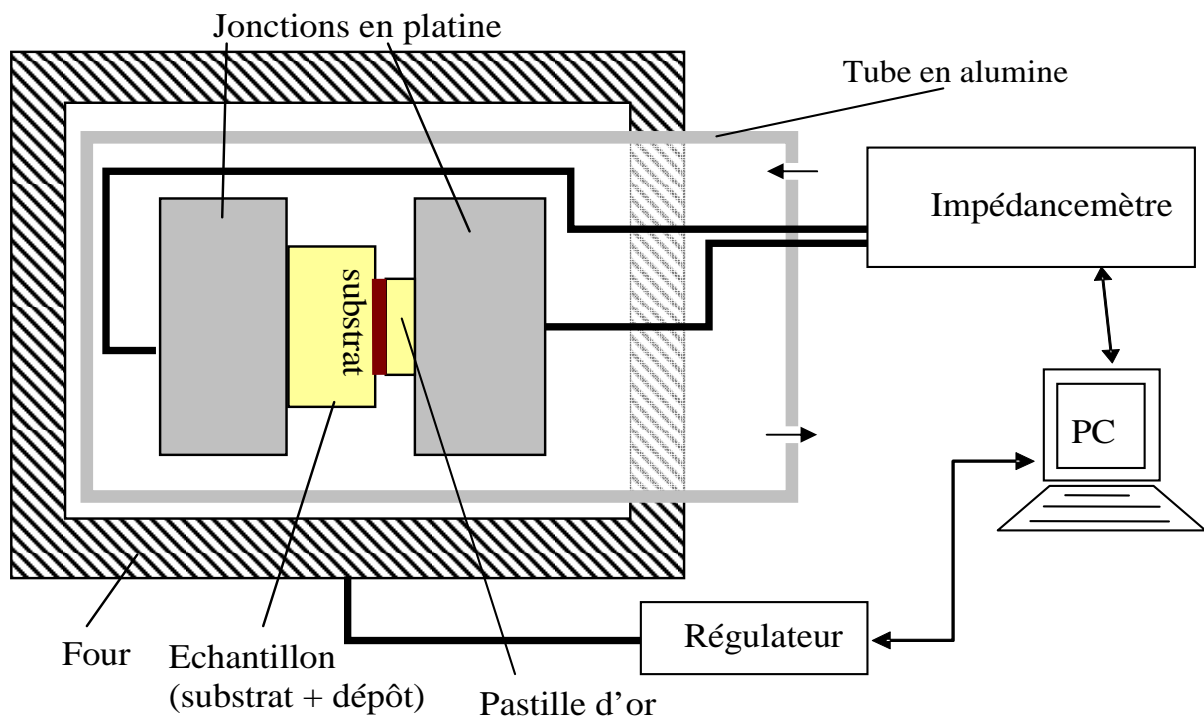


Figure II-5. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la mesure de conductivité.

II-3. La diffraction des rayons X

II-3-1. Le principe

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des grains.

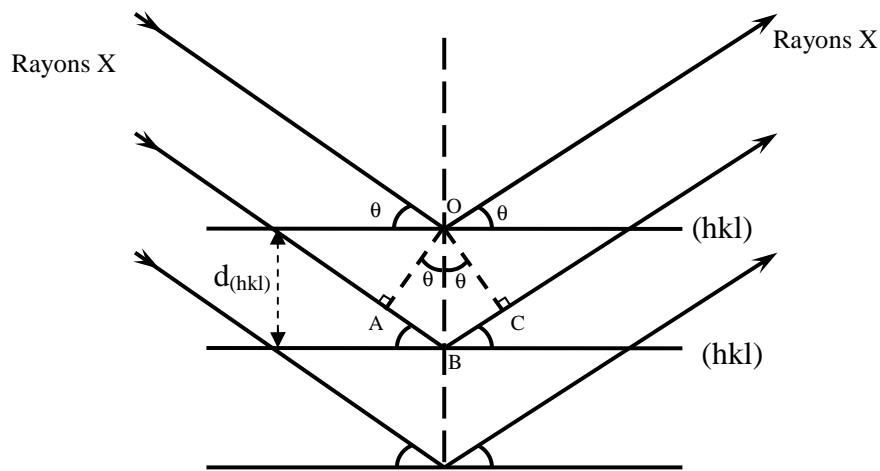


Figure II-6. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h , k et l .

Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (cf. Figure II-6). La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d_{(hkl)} \times \sin \theta = n \lambda$$

avec :

$d_{(hkl)}$: distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la réflexion.

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

Dès lors, pour obtenir la valeur des différentes distances interréticulaires, il suffit de déterminer les valeurs de θ , pour lesquelles le matériau diffracte.

Exploitation

Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffractions ; chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indice (hkl). L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (fiches ASTM - American Society for Testing Materials).

Le calcul de la taille des grains a pu se faire grâce à la méthode de Scherrer [7] basée sur l'élargissement des pics de diffraction dû à la taille des cristallites :

$$L_{(hkl)} = \frac{k\lambda}{\beta_e \cos \theta_{(hkl)}}$$

avec :

$L_{(hkl)}$: diamètre moyen des cristallites dans la direction perpendiculaire à la famille de plans (hkl).

k : facteur de forme. Ce facteur vaut 0,9 pour des cristallites de forme isotrope ou quasi-isotrope.

λ : longueur d'onde des rayons X.

β_e : largeur de la raie (hkl) considérée, corrigée : $\beta_e = \sqrt{\beta^2 - \beta_0^2}$.

β : représente la largeur à mi-hauteur observée dans le diagramme de diffraction

β_0 : représente l'élargissement expérimental, il est évalué sur chaque appareil à l'aide d'un monocristal.

$\theta_{(hkl)}$: angle de diffraction de la raie (hkl).

En exploitant plus finement les diagrammes de diffraction de rayons X, on peut également remonter aux contraintes résiduelles des films par la méthode de Williamson-Hall ou Halder-Wagner [8].

La diffraction des rayons X permet également de déterminer l'orientation des cristaux des couches et ainsi de déterminer les directions privilégiées de croissance. Le calcul des coefficients de texture des différents pics s'effectue ensuite à l'aide de la formule suivante [9]

$$TC_{(hkl)} = \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_{o(hkl)}}}{N^{-1} \sum \frac{I_{(hkl)}}{I_{o(hkl)}}}$$

avec :

TC (hkl) : coefficient de texture de la raie (hkl).

$I_{(hkl)}$: intensité de la raie (hkl).

$I_{o(hkl)}$: intensité référence de la raie (hkl).

N : nombre de pics considérés.

II-3-2. Dispositif expérimental

Il existe plusieurs types de montage pour étudier la diffraction des rayons X, la méthode de Bragg-Brentano est la plus couramment utilisée et est celle qui a été utilisée pour nos mesures. Le dispositif expérimental est représenté sur la *Figure II-7*, c'est un dispositif à deux cercles. Il comprend :

- un tube à rayons X monochromatique, le porte-échantillon et le détecteur de rayons X.
- un cercle goniométrique sur lequel se déplace le détecteur de photons X et un cercle de focalisation sur lequel le rayonnement diffusé est concentré avant la détection.

Les rayons X incidents sont diffractés par l'échantillon et récoltés par le détecteur de photons X, ce détecteur compte le nombre de photons reçus en fonction de l'angle 2θ formé entre le détecteur et le faisceau de rayons X incident. On obtient ainsi des diagrammes de diffraction nous donnant l'intensité de photons diffractés (nombre coups) en fonction de 2θ .

La longueur d'onde des rayons X dépend de la nature de l'anticathode utilisée pour leur génération. Deux matériaux sont très utilisés le cobalt et le cuivre. Pour le cuivre, on utilise la raie $K_{\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$, et pour le cobalt, la raie $K_{\alpha} = 1,7909 \text{ \AA}$.

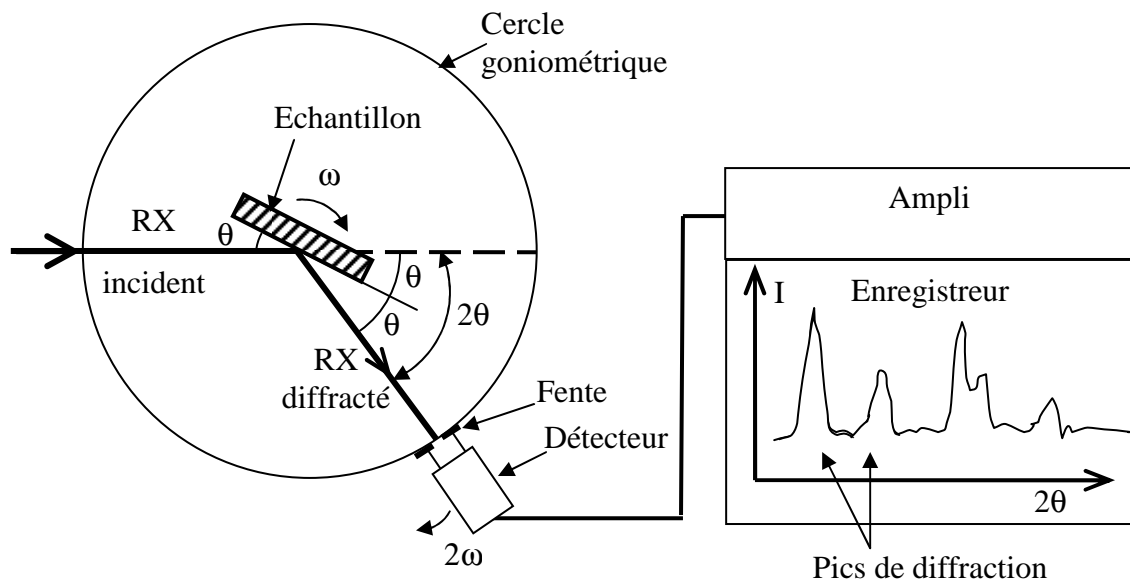


Figure II-7. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

II-4. La spectroscopie Raman

II-4-1. Le principe

L'effet Raman a été découvert par un physicien indien Chandrashekhara Venkata Râman en 1928. La spectroscopie Raman consiste en l'observation du rayonnement diffusé par un matériau (Figure II-8). L'effet Raman est le phénomène physique par lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière incidente par diffusion inélastique des photons. Cette modification de la fréquence lumineuse correspond à un échange d'énergie entre les photons incidents et le matériau. Cet échange d'énergie peut avoir plusieurs origines : vibrations du cristal, excitation magnétique... L'étude de ces variations d'énergie permet alors de remonter à certaines propriétés structurales du matériau étudié.

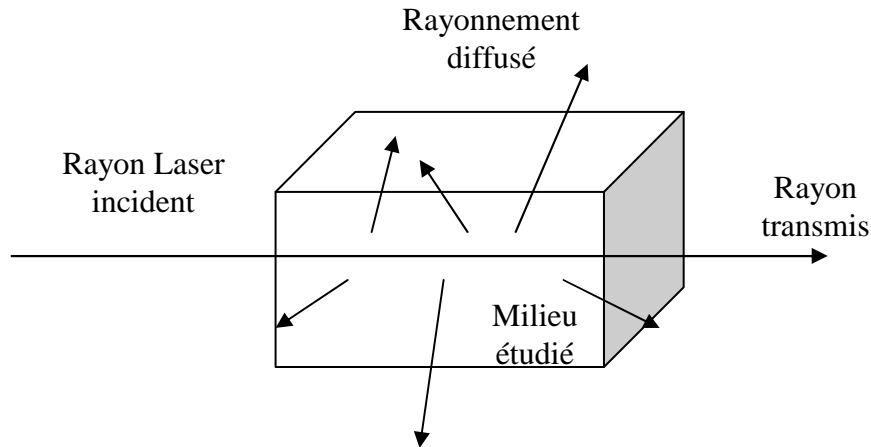


Figure II-8. Diffusion de la lumière dans un milieu.

Lorsqu'un photon interagit avec les électrons constituant les liaisons d'un matériau (cf *Figure II-9*), les électrons sont alors excités vers des niveaux d'énergie virtuels de vibrations. Lorsque ces électrons relaxent, ils interagissent avec les photons en modifiant leur énergie. Plusieurs phénomènes peuvent alors être observés au cours de cette relaxation :

- La diffusion Rayleigh : ce phénomène correspond à la diffusion élastique d'un photon, il n'y a pas d'échange d'énergie. Le photon garde la même énergie $h\nu$.

- La diffusion Stokes Raman : dans ce cas il y a diffusion inélastique d'un photon, il y a transfert d'énergie au matériau (création d'un phonon). Le photon diffusé est alors d'énergie $h(\nu-\nu_1)$.

- La diffusion anti-Stokes Raman : dans ce cas, il y a diffusion inélastique d'un photon, et transfert d'énergie du matériau au photon (absorption d'un phonon). Le photon diffusé est alors d'énergie $h(\nu+\nu_2)$.

Il est à noter que la diffusion Rayleigh concerne 1 photon sur 10^4 , et que l'effet Raman concerne seulement 1 photon sur 10^8 .

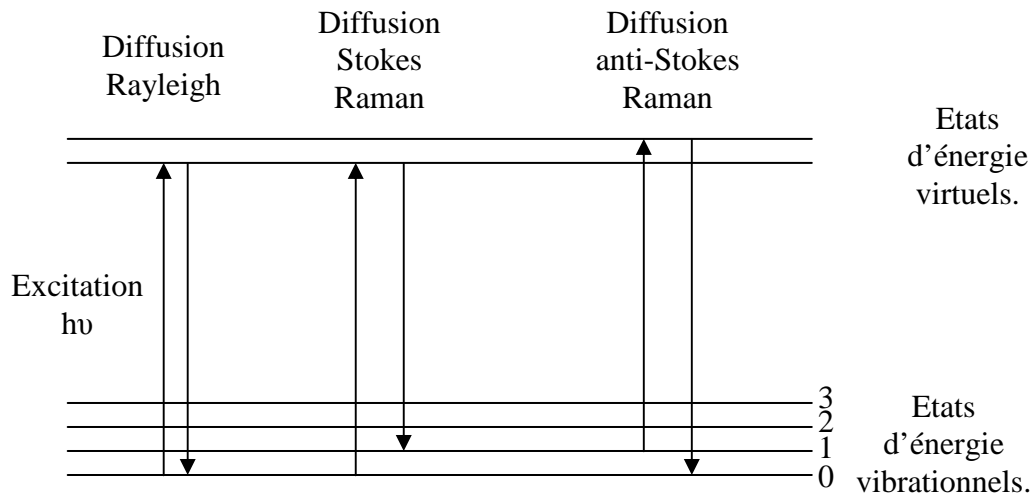


Figure II-9. Principe de la spectroscopie Raman.

La spectroscopie Raman permet donc de déterminer les différents niveaux d'énergie vibrationnels et de les relier aux structures des cristaux. En effet, la position des niveaux d'énergie est directement liée à la structure du matériau et à la nature des liaisons interatomiques dans le cristal.

La longueur d'onde utilisée pour la spectroscopie Raman est peu importante, car elle implique des états virtuels d'énergie, on peut réaliser la spectroscopie Raman en utilisant n'importe quelle longueur d'onde pourvu qu'elle soit monochromatique et qu'elle n'induit pas de phénomènes de photoluminescence.

Par contre, la géométrie utilisée lors des expériences est très importante, car elle peut influencer sur les spectres obtenus. L'effet Raman est très dépendant de la polarisation de la lumière incidente, mais aussi de l'orientation des cristaux du matériau.

II-4-2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour étudier la diffusion Raman est montré sur la Figure II-10. Les mesures de la diffusion Raman que nous avons réalisées sont en fait du micro-Raman. La géométrie utilisée permet l'étude du rayonnement Raman rétrodiffusé.

Le dispositif comprend :

- Une source de lumière monochromatique, on utilise un laser Ar^+ émettant à 515 nm avec une puissance de sortie réglable entre 20 mW et 400 mW.
- Un microscope optique, qui permet la focalisation du faisceau sur la surface du dépôt. La taille de la zone irradiée est de l'ordre du micromètre carré, et la profondeur scannée est de l'ordre du micron.
- Un système de miroirs et de filtres, qui permettent d'isoler la diffusion Raman
- Un détecteur permettant d'analyser l'énergie des photons rétrodiffusés.

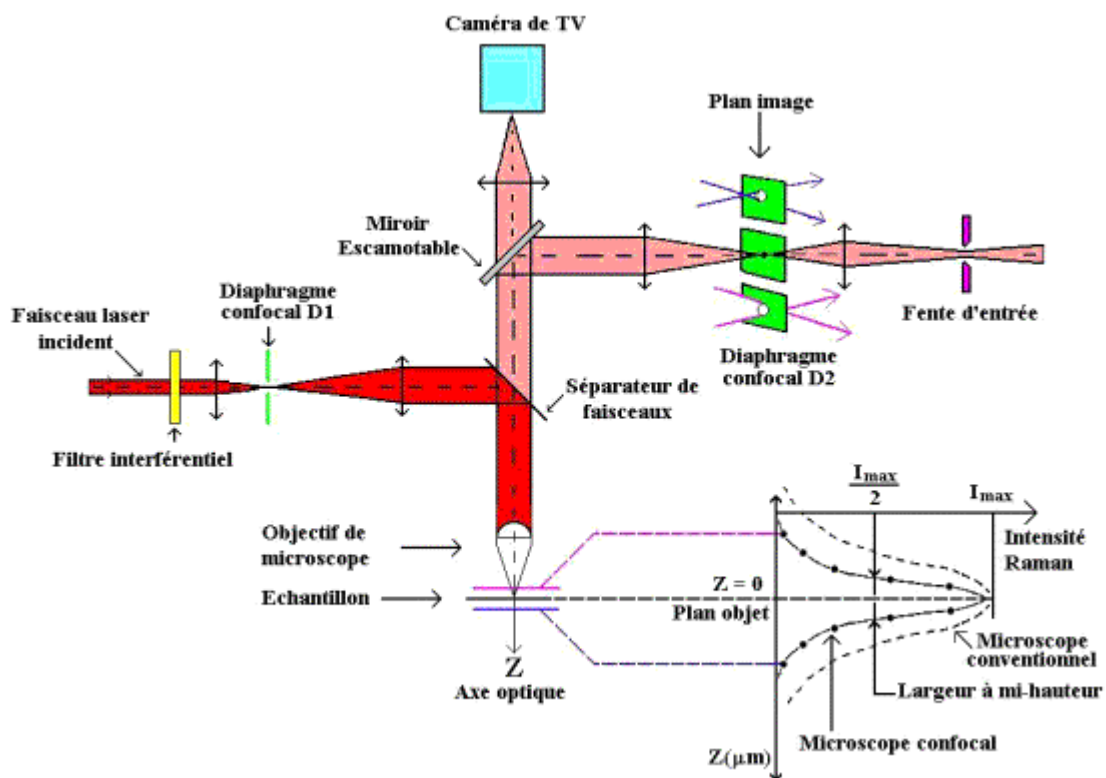


Figure II-10. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour étudier la diffusion Raman.

II-5. Les mesures de photoluminescence

II-5-1. Structure de bande des solides

La structure électronique des solides est une donnée importante pour comprendre les propriétés électriques et optiques des matériaux. Ces diagrammes de structure sont en général assez complexes (Figure II-11). Les énergies mises en jeu lors du processus de luminescence

étant assez faibles et n'impliquant pas les niveaux profonds en énergie, on peut simplifier ces diagrammes pour se focaliser sur le gap. L'énergie du gap (de la bande interdite) est l'énergie qui sépare la bande de valence BV (occupée par les électrons) et la bande de conduction BC (non-occupée).

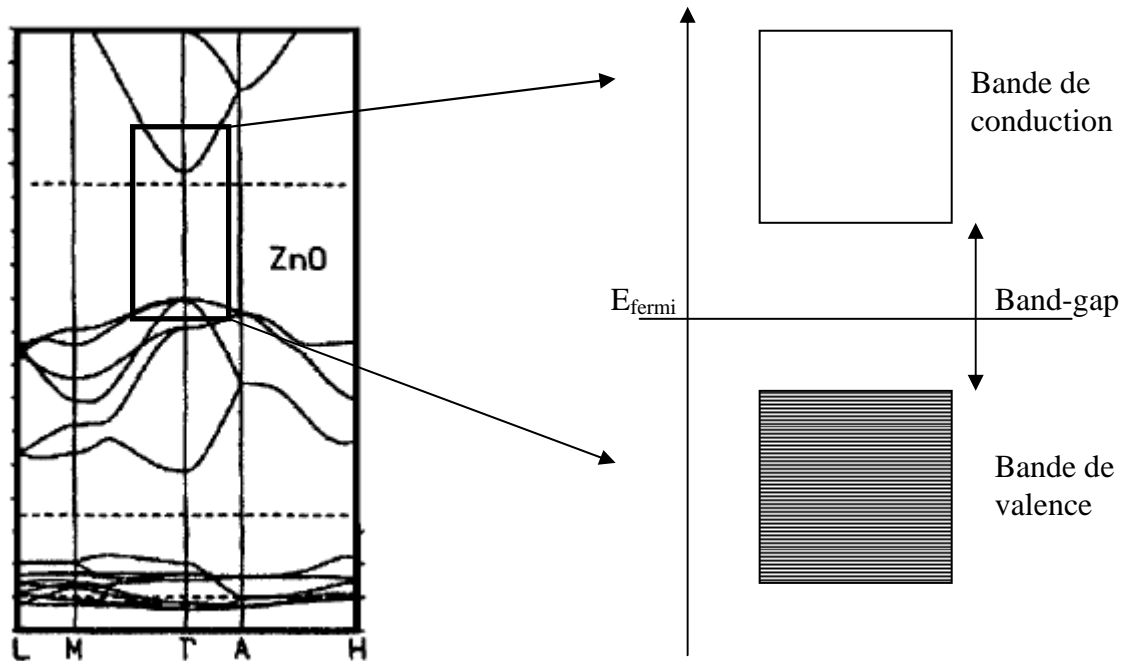


Figure II-11. Diagramme électronique de ZnO et schéma simplifié de celui-ci.

Sur la Figure II-12 sont représentés les diagrammes électroniques typiques de trois matériaux différents : isolant, semi conducteur, et métallique. La principale différence se situe entre les matériaux semi conducteurs et les conducteurs. Pour les matériaux conducteurs, la BV et la BC se chevauchent, ce qui permet aux électrons de circuler facilement car l'énergie à apporter pour les mouvoir est faible. Dans le cas des semi conducteurs, il faut donner une énergie équivalente à la valeur du gap pour mouvoir les électrons (énergie d'activation). La différence entre les matériaux semi conducteurs et isolants se situe essentiellement dans la valeur de l'énergie du gap qui est beaucoup plus importante dans le cas des matériaux isolants.

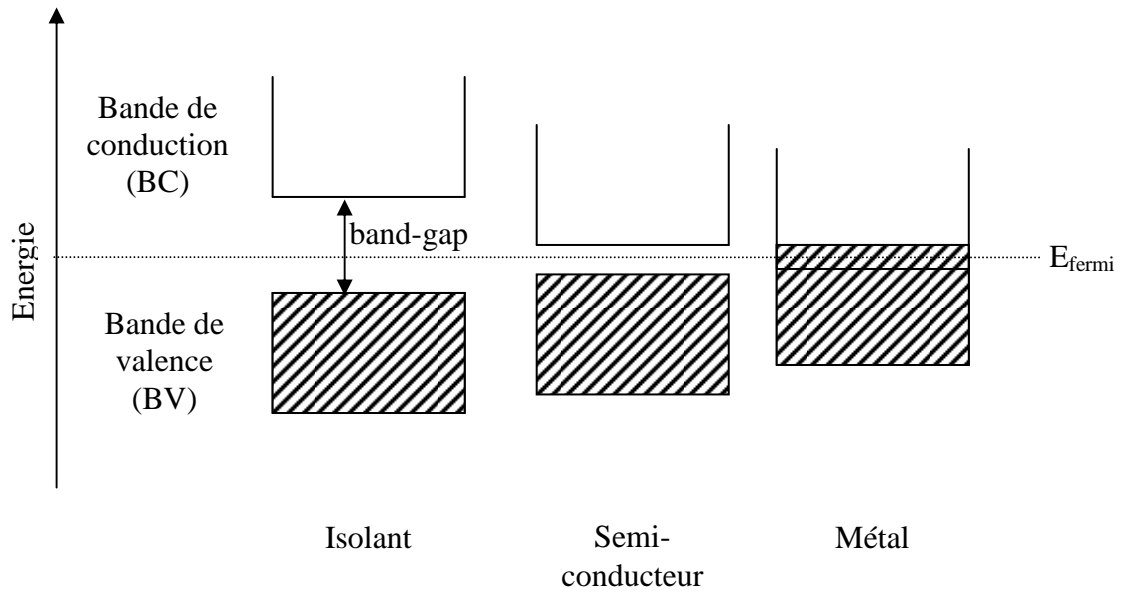


Figure II-12. Schéma représentant la structure électronique de différents types de matériaux.

II-5-2. Influence des défauts sur la structure de bande

Les solides cristallins ne sont jamais parfaits, il existe toujours des défauts et ces défauts sont visibles dans les diagrammes de bande des solides. Par exemple, pour le cristal de ZnO, les défauts sur le réseau cristallin peuvent se présenter sous forme d'atomes manquants ou d'atomes en position interstitielle, mais également sous forme d'impuretés métalliques. Ces défauts induisent alors des niveaux d'énergie discrets dans le diagramme électronique de ces matériaux comme le montre la Figure II-13.

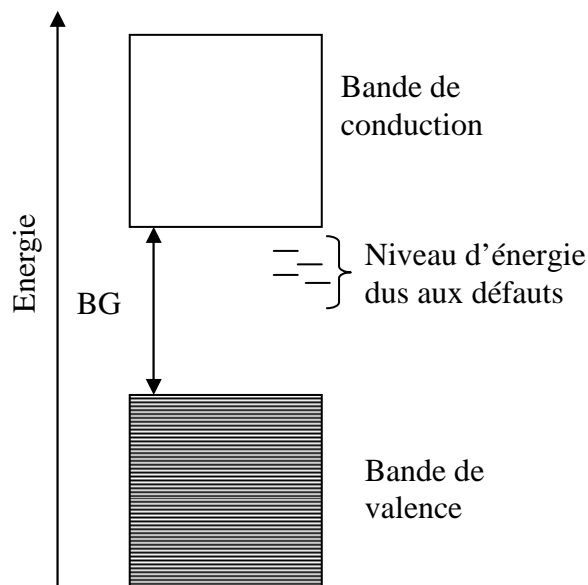


Figure II-13. Schéma de bande pour ZnO.

II-5-3. Principe de la photoluminescence

La photoluminescence est le moyen par lequel les électrons émettent de la lumière lorsqu'ils se trouvent dans des états excités en énergie et tendent à revenir vers leur état initial (*Figure II-14*). Dans la pratique, on excite un matériau avec de la lumière dont l'énergie est supérieure au band-gap du matériau et on observe le rayonnement émis par le matériau.

Une fois les électrons présents dans leur état excité, ils tendent à retourner vers leur état initial en perdant de l'énergie. Ils peuvent le faire de deux manières différentes :

Par transition non-radiative : les électrons perdent de l'énergie en interagissant avec le réseau cristallin (création de phonons). Ces transitions sont observées par la spectroscopie Raman.

Par transition radiative : les électrons perdent de l'énergie en émettant des photons dont l'énergie est égale à la différence entre le niveau initial et le niveau final.

La majeure partie du rayonnement émis provient généralement de la transition directe BC-BV, par suite l'énergie des photons émis correspond à la valeur du gap. La présence de niveaux énergétiques situés dans le gap électronique va induire des relaxations d'énergie plus faibles, c'est-à-dire une émission de photon de plus basse énergie.

Le but des expériences de photoluminescence est de déterminer la présence de défauts dans le cristal et essayer de déterminer leur nature, ceux-ci pouvant influencer de manière importante les propriétés électriques et optiques du système.

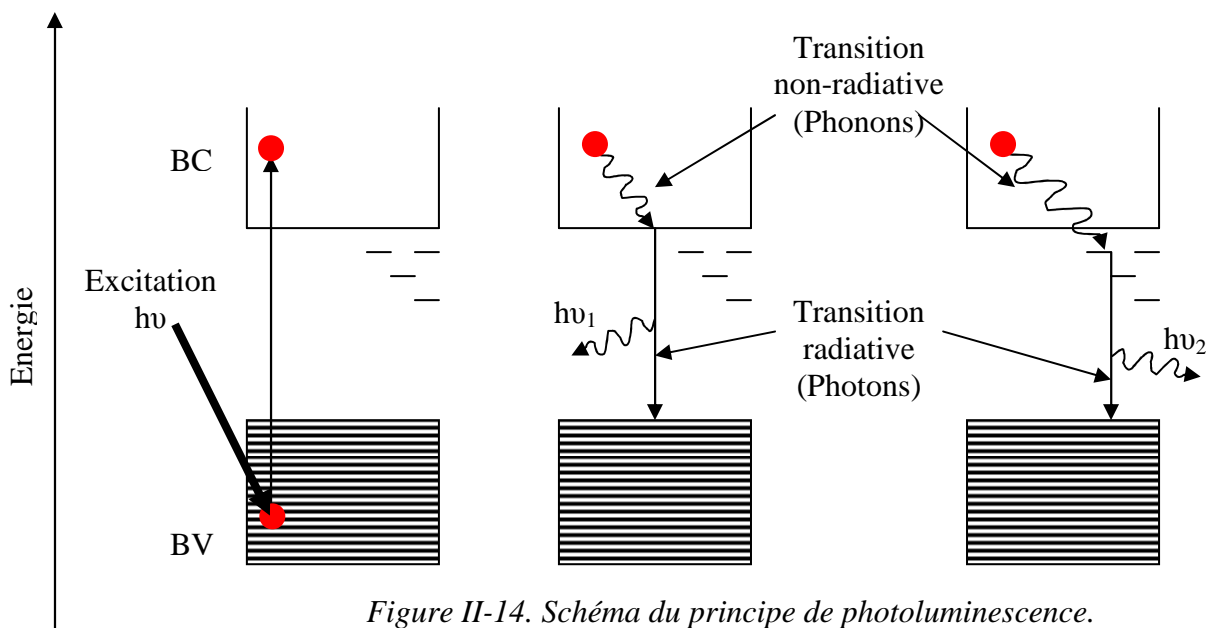


Figure II-14. Schéma du principe de photoluminescence.

II-5-4. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est identique à celui utilisé pour la spectroscopie Raman (*Figure II-10*). La seule différence est la nature du laser utilisé pour exciter le matériau. Le choix de la longueur d'onde utilisée en photoluminescence est très important et dépend du gap du matériau étudié. Dans notre étude de la photoluminescence de ZnO nous avons utilisé un laser Hélium-Cadmium émettant à une longueur d'onde de 325 nm (laser UV), cette énergie est légèrement supérieure à l'énergie du band-gap de ZnO (367 nm).

La couche mince est placée sous le microscope, on irradie le dépôt avec la lumière laser. Les électrons du matériau se trouvent alors excités. Il s'ensuit plusieurs étapes de désexcitation qui peuvent conduire à l'émission de photons. Lorsque les électrons du matériau se désexcitent ils émettent des photons, le rayonnement est alors analysé. La géométrie utilisée pour l'étude de la photoluminescence est telle que seul le rayonnement émis perpendiculairement à la surface du dépôt est analysé.

II-6. Bibliographie

- [1] I.G. Casella, M. Gatta, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **494** (2000) 12.
- [2] A.B. Velichenko, D.V. Girenko, S.V. Kovalyov, A.N. Gnatenko, R. Amadelli, F.I. Danilov, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **454** (1998) 203.
- [3] Y.H. Lee, I.C. Leub, M.T. Wu, J.H. Yen, K.Z. Funga, *Journal of Alloys and Compounds*, **427** (2007) 213.
- [4] Y. Yanga, H. Chena, Y. Meib, J. Chena, X. Wub, X. Baob, *Solid State Communications*, **123** (2002) 279.
- [5] E.A. Dalchielea, R.E. Marottia, A. Cortesb, G. Riverosc, H. Go, mezb, L. Martı, nezd,R. Romerod, D. Leinend, F. Martind, J.R. Ramos-Barrado, *Physica E*, **37** (2007) 184.
- [6] M. Motoyama, Y. Fukunaka, T. Sakka, Y.H. Ogata, *Electrochimica Acta*, **53** (2007) 205.
- [7] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, **2** (1918) 96.
- [8] T. Ungár, A. Borbély. *Applied Physics Letters*, **69** (1996), 3173.
- [9] E.A. Dalchiele, P. Giorgi, R.E. Marotti, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, R. Ayouci, D. Leinen, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **70** (2001) 245.

Chapitre III. Synthèse et caractérisation de δ -Bi₂O₃

Ce chapitre sera consacré à la synthèse par voie électrochimique de δ -Bi₂O₃ et à la caractérisation morphologique et structurale des couches minces électrodéposées. Les propriétés de conduction électrique seront abordées à la fin du chapitre.

III-1. Principe et mécanisme

La synthèse par électrodéposition de δ -Bi₂O₃ a été rapportée pour la première fois par Switzer *et al.* en 1999 [1]. Pour des couches minces, cette méthode consiste en l'oxydation anodique d'ions métalliques solubilisés à basse température (65°C). Le bismuth possède deux degrés d'oxydation différents stables : le degré (III) avec Bi³⁺ et le degré (V) avec Bi⁵⁺. On procède ainsi à l'oxydation des ions Bi³⁺ vers Bi⁵⁺. La composition de la solution électrolytique utilisée pour la synthèse de couches mince δ -Bi₂O₃ est décrite dans le *Tableau III-1*.

Nom	Formule chimique	Concentration
Hydroxyde de potassium	KOH	2,5 M
Acide Tartrique	HOOC-(CHOH) ₂ -COOH	0,25 M
Nitrate de Bismuth pentahydraté	Bi(NO ₃) ₃ , 5 H ₂ O	0,1 M

Tableau III-1. Composition de l'électrolyte pour la synthèse de δ -Bi₂O₃ [1].

Les équilibres électrochimiques sont déterminés par les équations de Nernst (§ II-1) et permettent d'établir le diagramme relatif à la stabilité du bismuth en solution. Le diagramme de stabilité du bismuth en fonction du pH et du potentiel est reporté sur la *Figure III-1* [2].

La valeur du pH de la solution décrite dans le *Tableau III-1* est très élevée, supérieure à 14. Si l'on se rapporte au diagramme de stabilité du bismuth (*Figure III-1*), la solution ne devrait pas être stable et les ions Bi^{3+} devraient précipiter sous forme de Bi_2O_3 . Pourtant la solution obtenue est limpide. Dans un milieu fortement basique à chaud, Bi_2O_3 se dissocie légèrement à l'état BiO_2^- , mais cette dissociation n'explique pas le fait que la solution obtenue soit limpide. En effet, lors de la préparation de la solution, si l'on ajoute le nitrate de bismuth avant l'acide tartrique, on observe un précipité blanc. Alors qu'à l'inverse, si l'acide tartrique est déjà présent dans la solution, la solution obtenue est limpide. Cette observation fait apparaître que l'acide tartrique joue un rôle très important dans la stabilité du Bi (III) en solution, en formant des complexes métalliques stables.

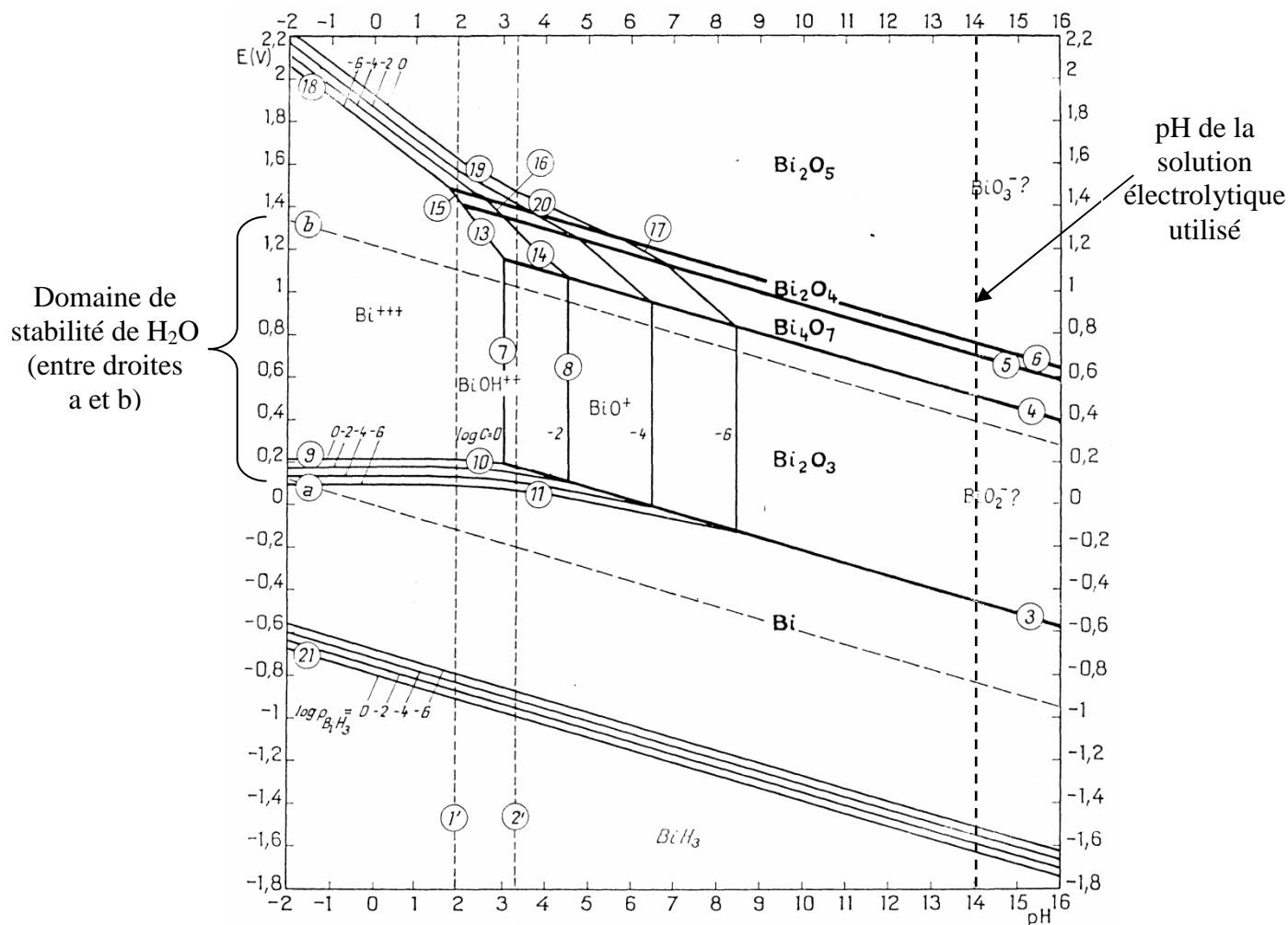
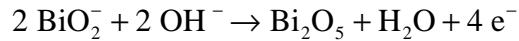


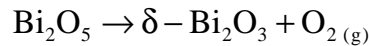
Figure III-1. Diagramme de stabilité pH-potential du bismuth en solution. Ce diagramme est établi pour une température de 25°C [2].

Le mécanisme proposé

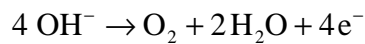
Le mécanisme proposé par Switzer *et al* [1] repose sur le principe que les espèces présentes en solution sont BiO_2^- . Ils ont proposé la réaction globale :



Les espèces Bi (III) sont oxydées vers l'état Bi (V) en milieu basique, ce qui conduit à la formation d'un film instable d'oxyde de bismuth (V) : Bi_2O_5 . Le caractère oxydant de Bi_2O_5 est très prononcé, en effet son domaine de stabilité se situe nettement au-dessus de celui de l'eau (*Figure III-1*). Le film de Bi_2O_5 ainsi formé est instable et se réduit spontanément en Bi_2O_3 . La réaction de réduction de Bi (V) en Bi (III) s'accompagne d'un dégagement d'oxygène que nous pouvons observer durant la synthèse. L'oxyde de bismuth (III) ainsi obtenu après réduction du film est de structure $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.



On peut remarquer que lorsque l'on désire oxyder le Bi (III) vers le degré (V) on doit franchir la courbe correspondant à l'oxydation de l'eau (courbe b sur la *Figure III-1*). Cette réaction, décrite ci-dessous, sera donc en compétition avec l'oxydation du Bi (III).



$$E_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}}^0 - 0,067 \times \text{pH}$$

$$E_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}} = + 0,27 \text{ V}_{\text{ENH}} \quad (\text{Dans nos conditions expérimentales})$$

Il faut noter que le potentiel d'oxydation de l'eau décrit par les équations précédentes ne tient pas compte des surtensions à appliquer en fonction de la nature de l'électrode utilisée. Le dégagement gazeux observé lors de la synthèse de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ peut alors provenir soit de la réaction d'oxydation de l'eau, soit de la réaction du film mince de Bi_2O_5 .

III-2. Etude de la solution par voltampérométrie cyclique

L'oxydation anodique du Bi (III) en Bi (V) a d'abord été étudiée par voltampérométrie cyclique. Cette étude nous donne des informations complémentaires sur les potentiels d'oxydation du couple Bi (III)/ Bi (V) dans les conditions très basiques et en présence d'acide tartrique. La surface de l'électrode est de $0,2 \text{ cm}^2$.

La Figure III-2 présente la courbe de polarisation de la solution électrolytique réalisée avec un substrat en or massif. Le balayage en potentiel se fait entre $-1,5 \text{ V}_{\text{ENH}}$ et $+2 \text{ V}_{\text{ENH}}$. La vitesse de balayage est fixée à 100 mV/s et la température du bain est maintenue à 65°C durant l'expérience.

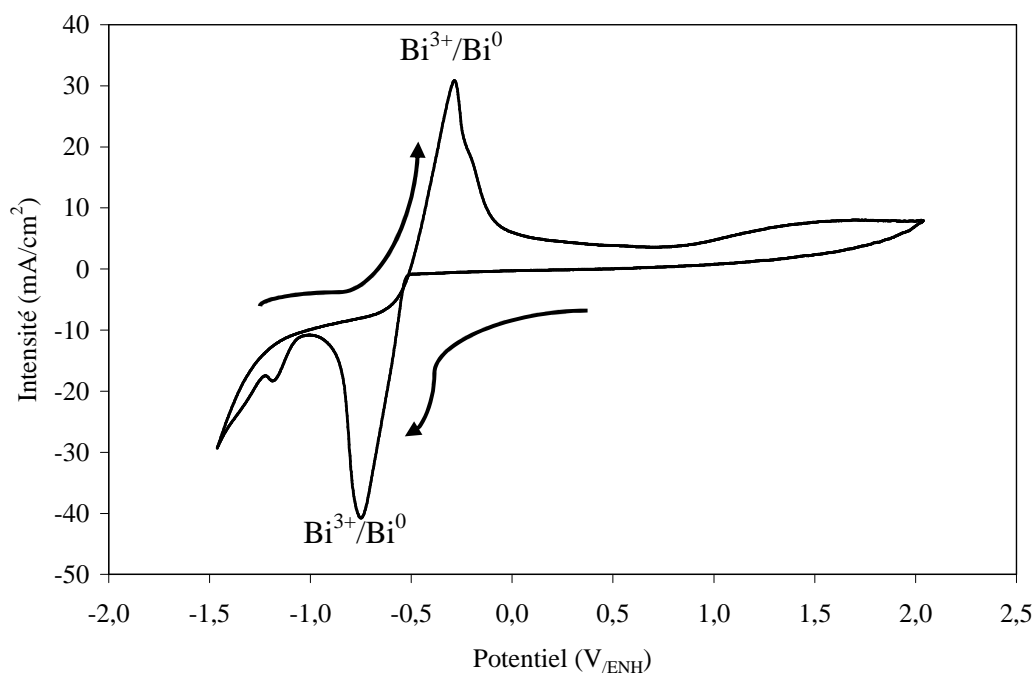
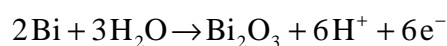


Figure III-2. Voltampérométrie cyclique de la solution contenant $0,1 \text{ M}$ de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $0,25 \text{ M}$ d'acide tartrique et $2,5 \text{ M}$ de KOH . La vitesse de balayage est de 100 mV/s , la température du bain est de 65°C et l'électrode de travail est en or massif.

La courbe de voltampérométrie cyclique réalisée sur une large gamme de potentiel nous donne plusieurs informations. Tout d'abord, on observe sur la branche cathodique (potentiel décroissant) la réduction du Bi^{3+} en bismuth métallique à un potentiel de $-0,5 \text{ V}_{\text{ENH}}$. Le potentiel observé pour ce couple $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0$ est en adéquation avec le potentiel prédit par les équations de Nernst [2]. La réaction électrochimique observée est :



Le potentiel associé est :

$$E = 0,371 - 0,067 \times \text{pH} = -0,57 \text{ V}_{\text{ENH}}$$

Pour les potentiels encore plus négatifs, nous observons un dégagement gazeux important dû à la réaction de réduction de l'eau.

Lors du parcours de la branche anodique (potentiel croissant), on observe le mécanisme inverse, c'est-à-dire, l'oxydation du bismuth en Bi^{3+} à un potentiel de $-0,5 \text{ V}_{\text{ENH}}$. Comme on peut le voir sur la courbe de voltampérométrie la réaction d'oxydation se poursuit lors du balayage des potentiels positifs, l'intensité du courant traversant la solution étant non nulle. De plus, on observe la persistance d'un dépôt noir sur l'électrode dû probablement à du bismuth métallique.

La branche anodique présente une augmentation d'intensité vers $+1 \text{ V}_{\text{ENH}}$, suivie d'un palier d'intensité de $+1,5 \text{ V}$ jusque $+2 \text{ V}_{\text{ENH}}$. Pour mieux comprendre la réaction électrochimique mise en jeu lors de ce palier, un voltampérogramme a été réalisé entre 0 V_{ENH} et $+2 \text{ V}_{\text{ENH}}$ afin d'éviter le dépôt de bismuth métallique et d'observer les réactions ayant lieu lors du balayage anodique. Le voltampérogramme est présenté sur la *Figure III-3*.

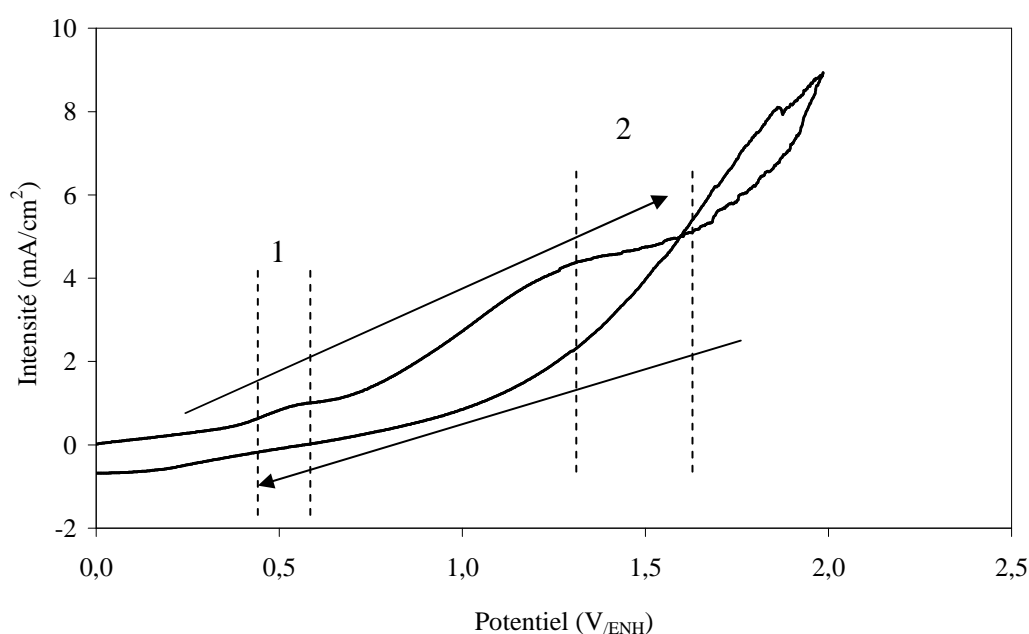
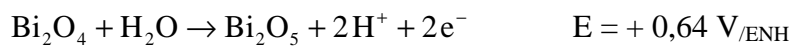
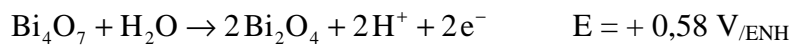
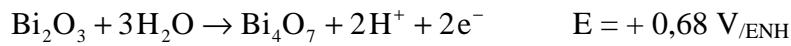
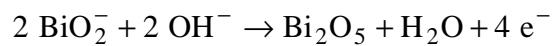


Figure III-3. Voltampérométrie cyclique de la solution contenant 0,1 M de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 0,25 M d'acide tartrique et 2,5 M de KOH. La vitesse de balayage est de 100 mV/s, la température du bain est de 65°C et l'électrode de travail est en or massif.

Sur la courbe présentée sur la *Figure III-3*, on observe la présence de deux paliers pendant le balayage de la branche anodique. Les deux paliers notés 1 et 2, correspondent à deux réactions d'oxydation différentes. La première vague d'oxydation commence à un potentiel de + 0,40 V_{/ENH} et la seconde vague à un potentiel de + 0,70 V_{/ENH}. Or, d'après le diagramme pH-potentiel du bismuth, on devrait observer trois paliers d'oxydations correspondant aux réactions lors du balayage des potentiels anodiques.



Il est possible dans certains cas de n'observer qu'un seul palier de diffusion lors de l'oxydation d'espèces ioniques possédant plusieurs degrés d'oxydation. Cependant les potentiels observés lors des différents cycles de voltampérométrie ne correspondent pas aux potentiels calculés à partir des équations de Nernst. Les équations données ci-dessus correspondent à l'oxydation de solides, or dans notre cas les espèces sont ioniques. L'équation de dépôt de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ proposée par Switzer *et al* est donnée ci-dessous. Cette réaction implique la présence d'un seul potentiel de déposition.



Pour nous assurer que les réactions électrochimiques observées sont dues à l'oxydation de Bi^{3+} , nous avons réalisé des expériences de polarisation dans une solution ne contenant pas les ions Bi^{3+} . Les cycles observés sont montrés sur la *Figure III-4*, la vitesse de balayage est de 100 mV/s.

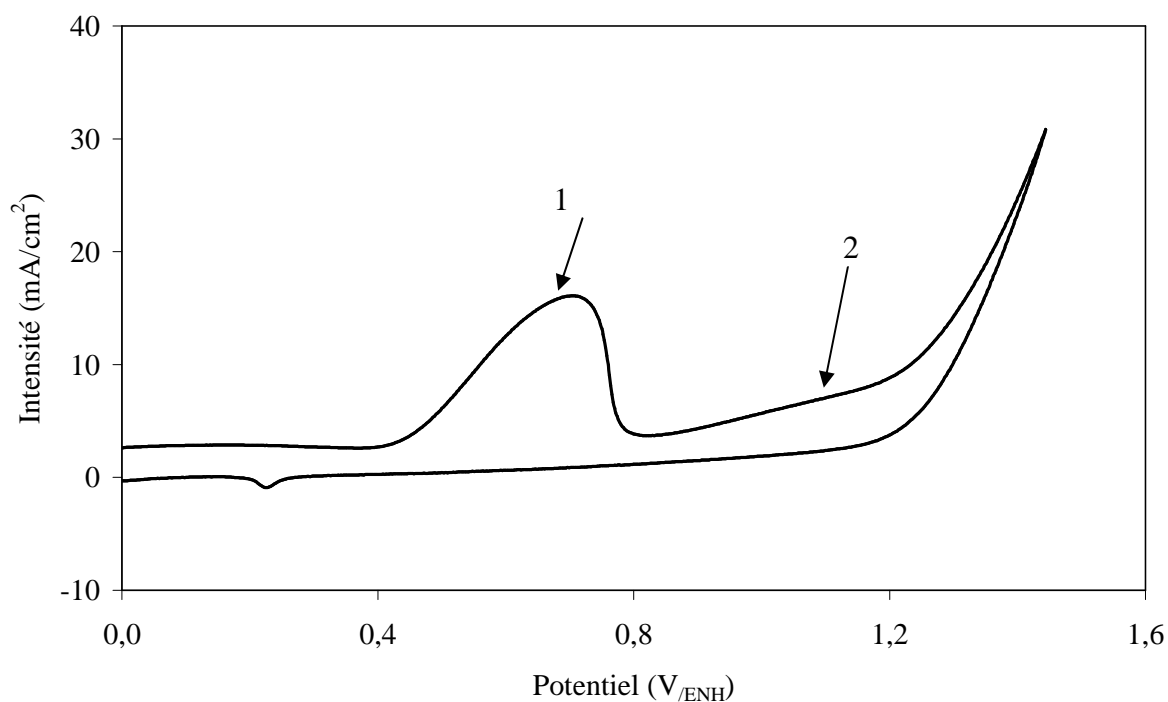


Figure III-4. Voltampérométrie cyclique de la solution contenant 0,25 M d'acide tartrique et 2,5 M de KOH. La vitesse de balayage est de 100 mV/s, la température du bain est de 65°C et l'électrode de travail est en or massif.

La courbe de voltampérométrie cyclique réalisée sur une solution ne comportant pas d'ions Bi^{3+} montre une première vague d'oxydation très intense à partir d'environ + 0,40 V_{ENH} , puis une seconde vague plus faible vers + 0,70 V_{ENH} . Pour les potentiels plus anodiques, on observe la réaction d'oxydation de l'eau.

Ces deux vagues d'oxydation sont donc relatives à l'oxydation de l'acide tartrique. Les deux vagues d'oxydation observées dans la solution électrolytique contenant du Bi^{3+} , sont alors supposées dues à l'oxydation de l'acide tartrique et non à l'oxydation des ions Bi^{3+} . On ne peut avec certitude écarter le fait que l'oxydation de Bi^{3+} vers Bi^{5+} n'a pas lieu.

La courbe de voltampérométrie cyclique obtenue à partir d'une expérience réalisée sur un substrat en or massif avec une vitesse de balayage de 10 mV/s est montrée sur la *Figure III-5*. Lors du parcours de la première branche anodique, on observe que la vague d'oxydation commence vers + 0,20 V_{ENH} , et la seconde vers + 0,67 V_{ENH} . Ces deux valeurs de potentiels d'oxydation sont en accord avec les résultats précédents. Lors du second cycle, on observe que l'intensité des deux vagues d'oxydation est beaucoup plus faible. L'intensité est diminuée, ceci est dû au fait qu'une couche de Bi_2O_3 s'est formée qui limite ainsi la

conduction électrique du système. On obtient ainsi une couche d'oxyde de bismuth qui peut alors être caractérisée.

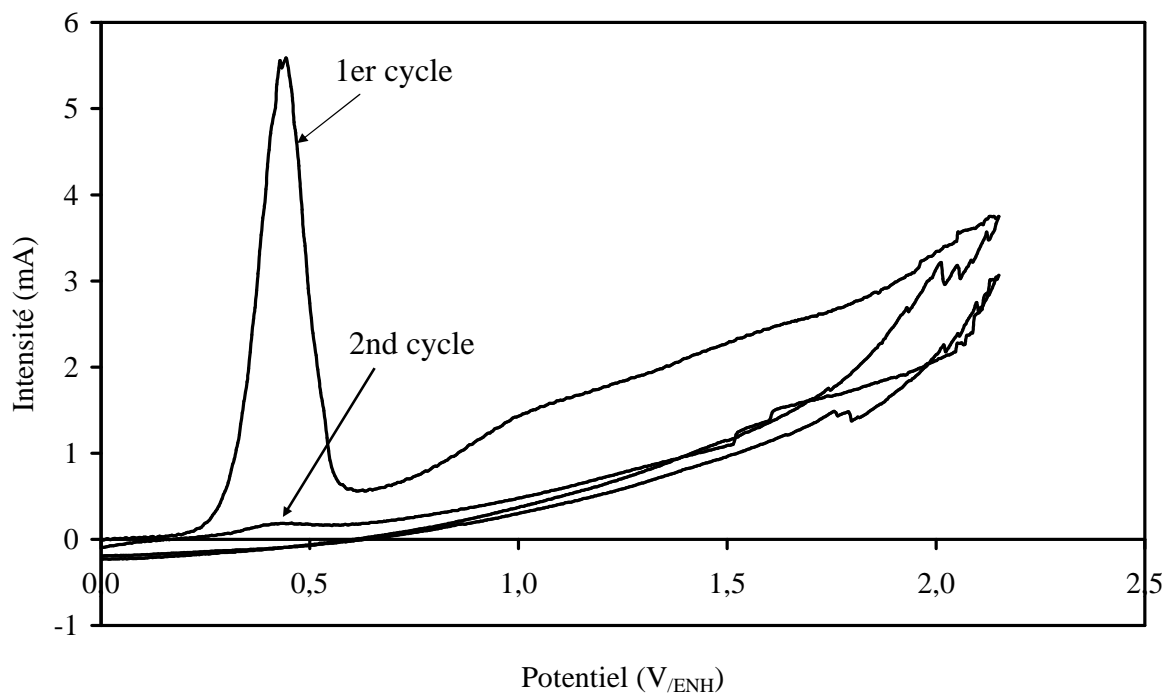


Figure III-5. Voltampérométrie cyclique de la solution contenant 0,1 M de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 0,25 M d'acide tartrique et 2,5 M de KOH. La vitesse de balayage est de **10 mV/s**, la température du bain est de 65°C et l'électrode de travail est en or massif.

Les dépôts réalisés sur des substrats en argent doré sont intéressants pour les mesures de conductivité. En effet, l'argent présente une très bonne conductivité électronique et également une bonne perméabilité à l'oxygène, c'est pourquoi nous allons étudier un dépôt réalisé par voltampérométrie cyclique sur l'argent doré.

La courbe de voltampérométrie cyclique réalisée sur un substrat d'argent doré est montrée sur la Figure III-6. Il apparaît tout d'abord que c'est seulement pendant le premier cycle que l'on observe une réaction électrochimique. En effet, la vague d'oxydation n'est présente que lors du premier balayage. La vague d'oxydation est très intense elle atteint une intensité de 15 mA pour un potentiel de + 0,41 V_{ENH} . On observe également la seconde vague d'oxydation (Figure III-6) vers + 0,80 V_{ENH} .

Les cycles suivants ne présentent aucun pic caractéristique d'une réaction d'oxydoréduction, de plus les intensités du courant observées sont très faibles et varient

linéairement avec le potentiel imposé. On peut donc dire que la surface n'est plus active, il n'y a plus de réaction et donc la croissance du film est stoppée.

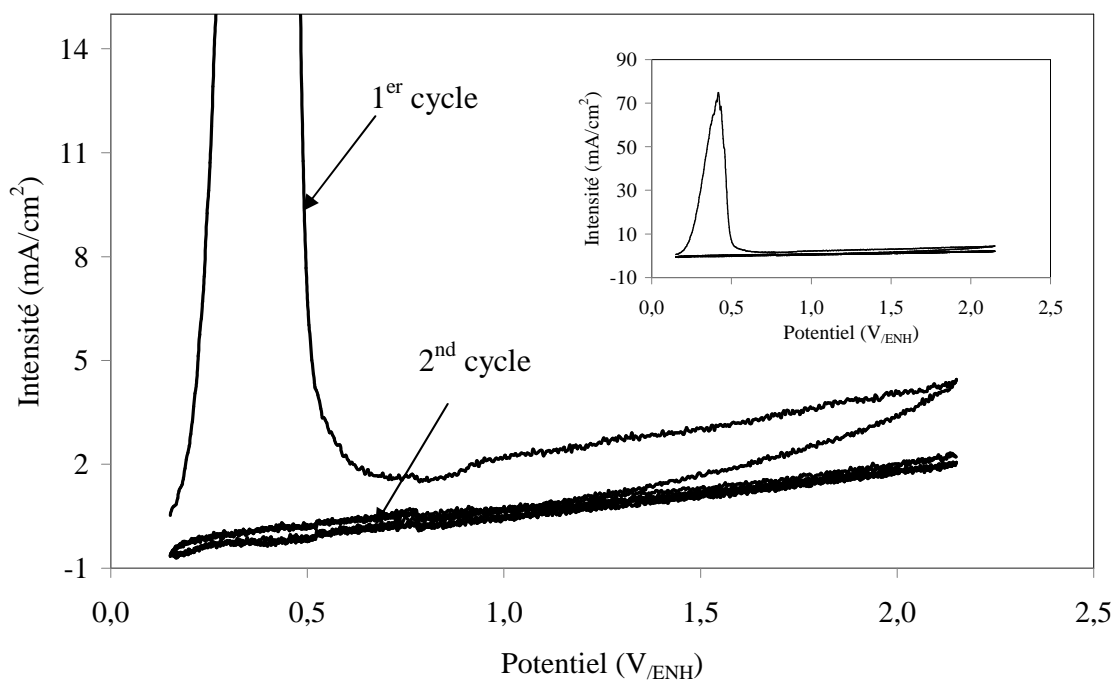


Figure III-6. Voltampérométrie cyclique de la solution contenant 0,1 M de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 0,25 M d'acide tartrique et 2,5 M de KOH. La vitesse de balayage est de 10 mV/s, la température du bain est de 65°C et l'électrode de travail est en **argent doré**.

Diffraction des rayons X

Le dépôt réalisé par voltampérométrie cyclique a été étudié par diffraction des rayons X. Le diffractogramme X est montré sur la Figure III-7. Ce spectre a été réalisé avec des rayons X de longueur d'onde $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$.

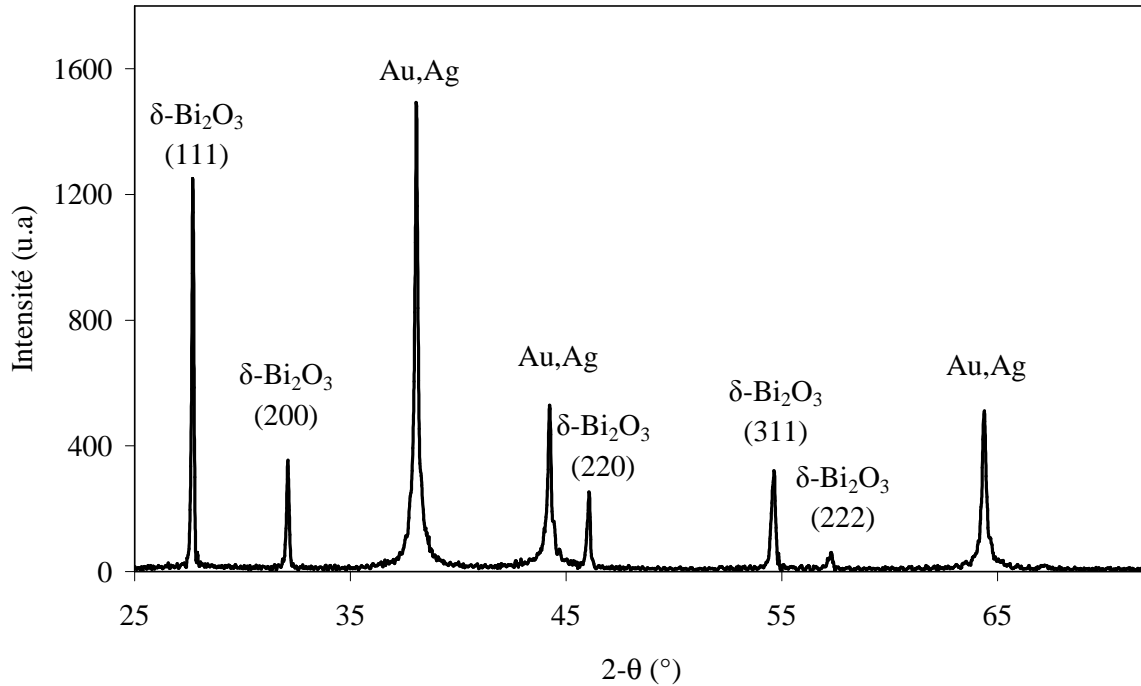


Figure III-7. Diffractogramme X d'un dépôt réalisé par voltamétrie cyclique sur argent doré.

L'identification des pics de diffraction nous indique que seule la phase δ est présente. Les pics de diffraction du substrat (argent doré) sont aussi présents. On observe une superposition des pics de diffraction de l'or et de l'argent, ce qui laisse apparaître un seul pic de diffraction légèrement élargi. En effet, l'or et l'argent présentent la même structure cristallographique *cfc* et ont des paramètres de maille très proches ($a_{Au} = 4,078 \text{ \AA}$ [3] et $a_{Ag} = 4,085 \text{ \AA}$ [4]), leurs diffractogrammes sont donc très proches.

Les différentes caractéristiques des pics observés dans le diffractogramme relatif à notre dépôt sont rassemblées dans le *Tableau III-2*. Les différentes valeurs des angles de diffraction (2θ) sont alors converties en distances interréticulaires à l'aide de la formule :

$$d_{(hkl)} = \frac{\lambda}{2 \times \sin(\theta_{(hkl)})}$$

La liste des distances interréticulaires est alors comparée aux bases de données sur les matériaux (Fiches ASTM). Les pics de diffraction observés correspondent bien à la structure $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [5]. La structure de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ étant *cfc*, on utilise la formule suivante pour calculer le paramètre de maille a de la structure :

$$d_{(hkl)}^2 = \frac{a^2}{(h^2 + k^2 + l^2)}$$

Les différentes valeurs du paramètre de maille cubique a sont calculées en fonction de $d_{(hkl)}$ et sont reportées dans le *Tableau III-2*. La valeur du paramètre de maille est en moyenne $a = 5,572 \text{ \AA}$. La valeur du paramètre a déterminée pour le dépôt réalisé sur l'argent doré est supérieure à la valeur observée dans la littérature ($a = 5,531 \text{ \AA}$) [5]. La différence $\delta a = 0,041 \text{ \AA}$ ($\sim 7\%$) est assez importante, elle peut être expliquée par :

- Le désaccord paramétrique entre le substrat et le matériau déposé. Dans notre cas, l'or possède un paramètre de maille de $4,078 \text{ \AA}$ et $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ un paramètre de maille de $5,531 \text{ \AA}$.
- La méthode d'élaboration. La valeur observée dans la littérature concerne la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ synthétisée sur un substrat d'or monocristallin, la croissance du film $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se fait alors de manière épitaxiale sur l'or.

2θ (°)	$d_{(hkl)}$	Indexation			a (Å)
		h	k	l	
27,694	3,219	1	1	1	5,575
32,102	2,786	2	0	0	5,572
46,040	1,970	2	2	0	5,571
54,610	1,679	3	1	1	5,569
57,241	1,608	2	2	2	5,571

Tableau III-2. Liste des différentes raies de diffraction, calcul du paramètre de maille a .

L'étude de la diffusion Raman effectuée sur l'échantillon précédent nous donne des informations qui viennent en complément de celles que fournit la diffraction des rayons X sur la structure de nos dépôts $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Le spectre de diffusion Raman du dépôt précédemment observé aux rayons X est montré sur la *Figure III-8*.

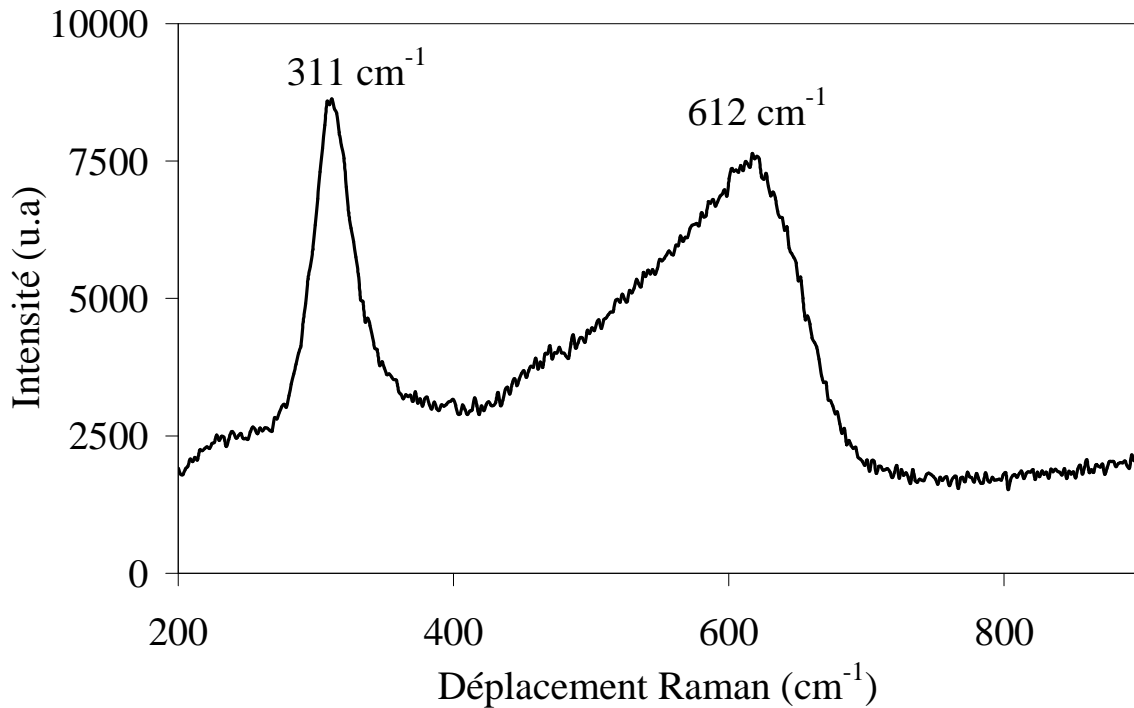


Figure III-8. Spectre de diffusion Raman d'un dépôt réalisé par voltamétrie cyclique sur un substrat en argent doré.

Les études disponibles sur la diffusion Raman de la phase δ - Bi_2O_3 sont assez rares. On peut citer l'étude de Hardcastle *et al* [6] dans laquelle la structure des phases δ et β ont été étudiées. Il faut noter que cette étude de la diffusion Raman a été effectuée sur des échantillons contenant des éléments stabilisant de la structure β ou δ . Dans le cas de la structure *cfc* de δ - Bi_2O_3 , l'élément Bi était substitué par le Nb ou le Ta avec un ratio 4 : 1.

Hardcastle *et al* décrivent une structure δ - Bi_2O_3 comme un enchaînement de polyèdres de type Bi^{3+}O_5 et Bi^{5+}O_4 . Ils ont alors déterminé une formule empirique reliant le déplacement Raman et la longueur de la liaison Bi-O. Cette formule a été obtenue en comparant les différentes valeurs de la longueur de liaison Bi-O dans différents solides avec leurs déplacements Raman. Dans le cas de Bi_2O_3 , on peut lier directement la valeur du déplacement Raman à la distance Bi-O par l'équation :

$$\nu = 92760 e^{-2,511 \times R}$$

avec :

ν : déplacement Raman (en cm^{-1})

R : longueur de la liaison Bi-O

Les polyèdres de type Bi^{5+}O_4 dont la longueur de liaison Bi-O est de 1,92 Å ont une vibration à 825 cm^{-1} . Les polyèdres de type Bi^{3+}O_5 possèdent deux longueurs de liaisons différentes $1 \times 2,04\text{ Å}$ et $4 \times 2,26\text{ Å}$ correspondant respectivement à 320 cm^{-1} et 550 cm^{-1} en fréquences de vibrations.

Les spectres de diffusion montrent deux pics distincts, le premier aux environs de 310 cm^{-1} et le second vers 610 cm^{-1} . Ces deux pics sont en accord avec les observations réalisées par Hardcastle *et al.* Nous notons cependant l'absence du pic relatif à la présence de Bi^{5+} situé vers 825 cm^{-1} .

Le pic situé vers 610 cm^{-1} est de forme dissymétrique. Cette forme de pic caractérise une distribution dans les longueurs de liaisons des polyèdres de coordination de type Bi^{3+}O_5 . Le pic est plus élargi vers les déplacements faibles. Ceci indique que la liaison Bi-O n'est pas identique dans tout le solide. Une énergie de vibration plus faible est traduite par une distance Bi-O plus importante. Cette dispersion de la valeur de la liaison Bi-O dans le dépôt provient du désordre présent sur le réseau oxygène au sein de couches minces.

Conclusion

L'étude réalisée par voltampérométrie cyclique sur la solution électrolytique nous indique que le mécanisme de déposition est assez complexe et qu'il implique des réactions d'oxydoréduction de l'acide tartrique. Il est donc difficile de déterminer un potentiel d'oxydation des espèces Bi^{3+} , et par suite de déterminer un potentiel efficace pour déposer des couches minces de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Il apparaît néanmoins que la déposition s'effectue lorsque le potentiel appliqué au système est supérieur à $+1\text{ V}_{/\text{ENH}}$.

La croissance des couches minces de structure $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ peut être réalisée par la méthode de voltampérométrie cyclique. Les dépôts obtenus sont de structure purement $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, le paramètre de maille cubique a est plus grand que celui observé dans la littérature [5]. Par ailleurs, les études de diffusion Raman ont montré la présence de désordre dans la structure.

III-3. Etude des dépôts réalisés par la méthode potentiostatique

Les études en voltampérométrie cyclique ont permis d'observer la déposition de films minces d'oxydes de bismuth lorsque le potentiel était supérieur à $V = + 1 V_{/ENH}$. Nous avons donc essayé de déposer des couches minces $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ en utilisant un potentiel proche de $+ 1 V_{/ENH}$. La Figure III-9 montre trois courbes de dépôts obtenus pour des potentiels appliqués de $+ 1,10 V$, $+ 1,15 V$ et $+ 1,25 V$ respectivement. La durée du dépôt est d'une heure, la température du bain est maintenue à 65°C , et le substrat utilisé est l'inox polycristallin.

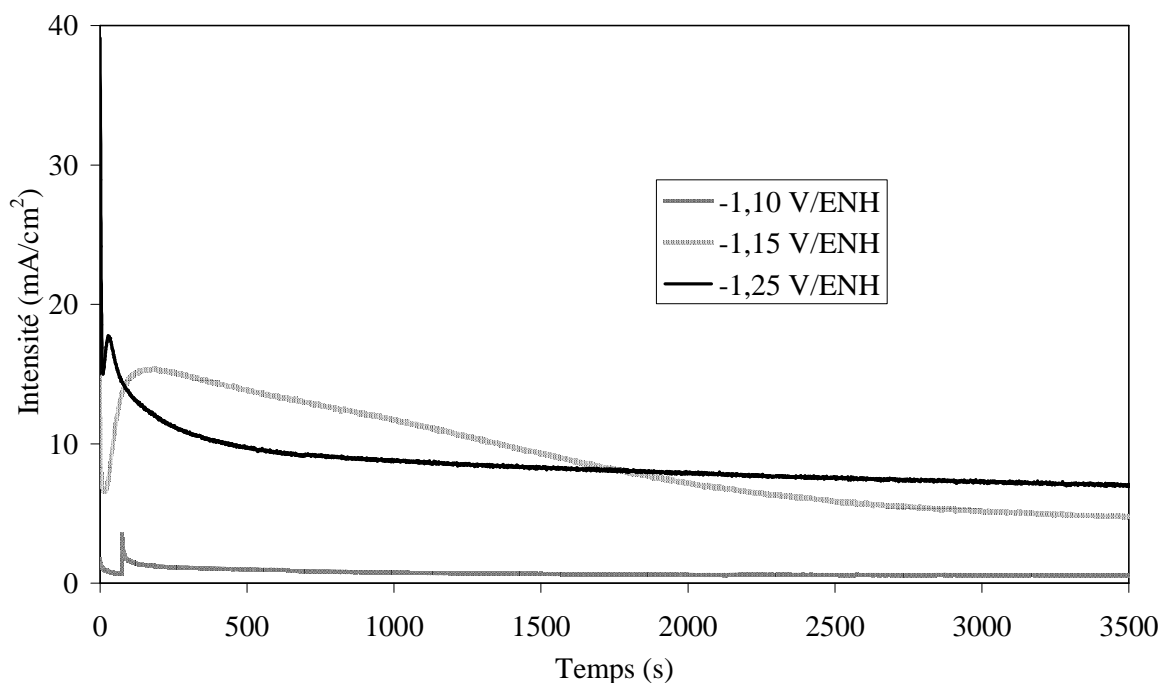


Figure III-9. Courbes d'ampérométrie enregistrées sur substrat en inox. La solution est composée de $0,1 M$ de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $0,25 M$ d'acide tartrique et $2,5 M$ de KOH .

Lorsque le potentiel appliqué au système est inférieur à $+ 1,10 V_{/ENH}$, on n'observe pas de dépôt, et l'intensité parcourant le système reste très faible. Lorsque le potentiel appliqué est de $+ 1,15 V_{/ENH}$, on observe la formation d'un dépôt de couleur bleu foncé – violet et lorsque le potentiel appliqué au système est supérieur à $+ 1,25 V_{/ENH}$ les dépôts obtenus présentent une coloration orangée. L'application de potentiels supérieurs à $+ 1,30 V_{/ENH}$ entraîne un dégagement gazeux très important, et aucun dépôt n'est observé. Les surfaces en inox sont très détériorées dans ce cas.

Les dépôts obtenus par cette méthode semblent être de faible épaisseur et sont aussi très rugueux. Néanmoins, les caractérisations vont montrer que la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est bien présente.

Le diffractogramme X de l'échantillon déposé sur l'inox (304) avec un potentiel de + 1,25 V_{ENH} est montré sur la *Figure III-10*. La phase pure $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est bien présente dans le dépôt, on observe aussi les pics de diffraction du substrat en inox (304).

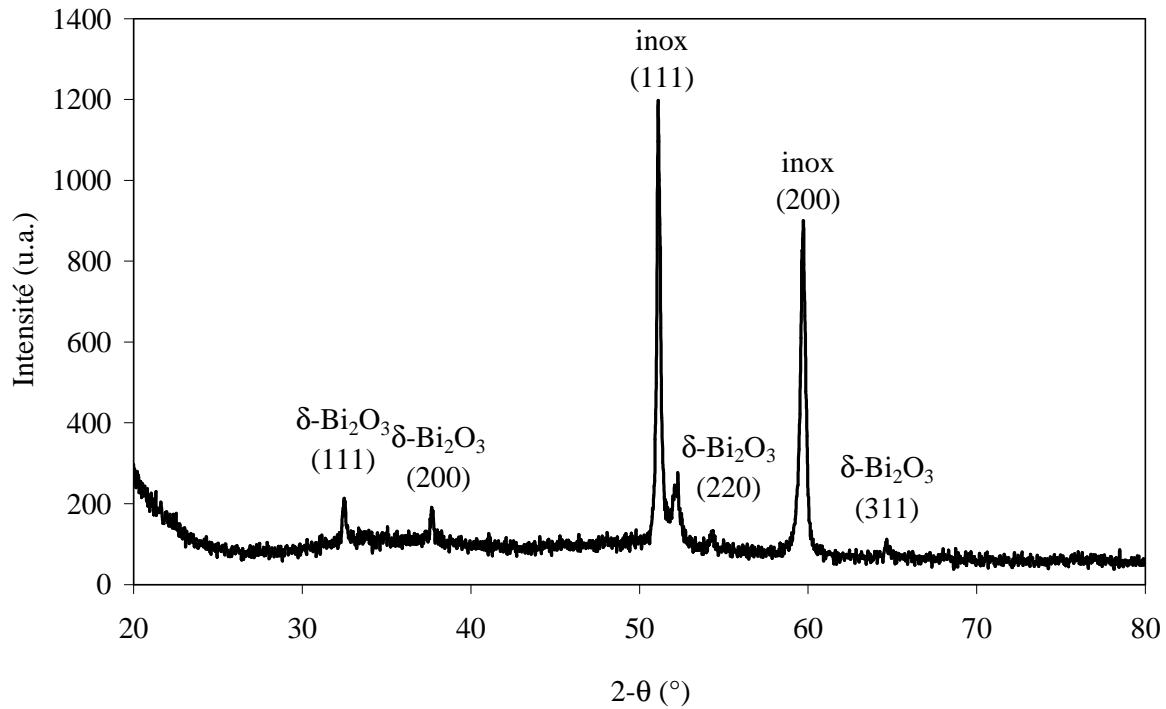


Figure III-10. Diffractogramme X d'un dépôt réalisé avec un potentiel de + 1,25 V_{ENH} .

Les différentes caractéristiques des pics de diffraction observées sont rassemblées dans le *Tableau III-3*. Les principaux pics de diffraction de la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sont observés et le paramètre de maille calculé est de 5,536 Å. La valeur obtenue pour le paramètre a est proche de celle observée dans la littérature (5,531 Å). L'intensité des pics de diffraction est faible par rapport aux autres dépôts étudiés. En effet, les dépôts réalisés par ampérométrie sont de très faible épaisseur ce qui conduit à de faibles intensités de diffraction.

2θ (°)	$d_{(hkl)}$	Indexation			a (Å)
		h	k	l	
32,501	3,196	1	1	1	5,536
37,689	2,769	2	0	0	5,538
54,380	1,957	2	2	0	5,537
64,670	1,672	3	1	1	5,546

Tableau III-3. Indexation des différents pics de diffraction pour l'échantillon déposé avec un potentiel de $+ 1,25 V_{/ENH}$.

Le spectre de diffusion Raman du dépôt est montré sur la *Figure III-11*. On observe le même type de spectre que dans le cas de dépôts obtenus par voltampérométrie cyclique. La structure observée correspond bien à la structure de δ - Bi_2O_3 . Les intensités observées lors des expériences de diffusion Raman sont très faibles pour les mêmes raisons précisées dans le cas de la diffraction des rayons X. L'élargissement du pic situé à 618 cm^{-1} est moins important que pour les dépôts réalisés par voltampérométrie cyclique, cela indique que le désordre sur le réseau anionique en oxygène est moins grand.

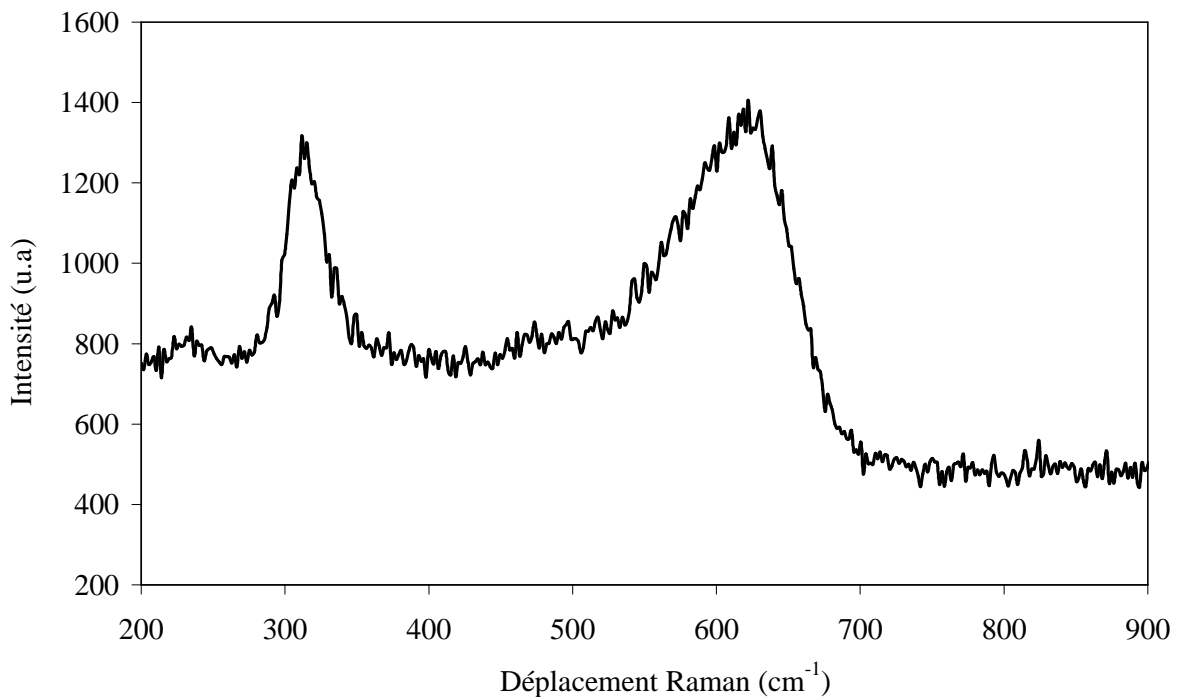


Figure III-11. Spectre Raman de l'échantillon déposé avec $V = + 1,25 V_{/ENH}$.

Conclusion

Les dépôts réalisés par la méthode potentiostatique à $V = + 1,25 V_{/ENH}$ présentent bien la structure $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, la valeur du paramètre de maille de la structure $a = 5,531 \text{ \AA}$ est très proche de celle fournie dans la littérature. Les couches minces sont de faibles épaisseurs comme le montre la faible intensité des raies de diffractions des rayons X et la faible intensité de la diffusion Raman. La structure du dépôt observée par diffusion Raman montre un désordre sur le réseau anionique oxygène moins important que lors de dépôts réalisés par voltamétrie cyclique. On remarque aussi que les dépôts obtenus en mode potentiostatique occasionnent un dégagement d'oxygène important à la surface des substrats.

Etant donné que lors de la croissance de couches minces par la méthode potentiostatique ampérométrie la différence de potentiel est fixée, le film mince d'oxyde de bismuth (V) déposé ne peut subir une réduction vers le niveau (III) pour former Bi_2O_3 . Cette limitation conduit donc à une certaine difficulté de formation du dépôt par cette méthode.

III-4. Etude des dépôts réalisés par la méthode galvanostatique

La synthèse de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ par la méthode galvanostatique a également été utilisée, c'est celle qui a donné les meilleurs résultats.

Plusieurs dépôts ont été réalisés en faisant varier la densité de courant passant dans la solution. La densité de courant utilisée est comprise entre 1 mA/cm^2 et 5 mA/cm^2 [1]. Tous les dépôts ont été réalisés sur une surface de $0,2 \text{ cm}^2$. Les courbes de potentiométrie sont représentées sur la *Figure III-12*.

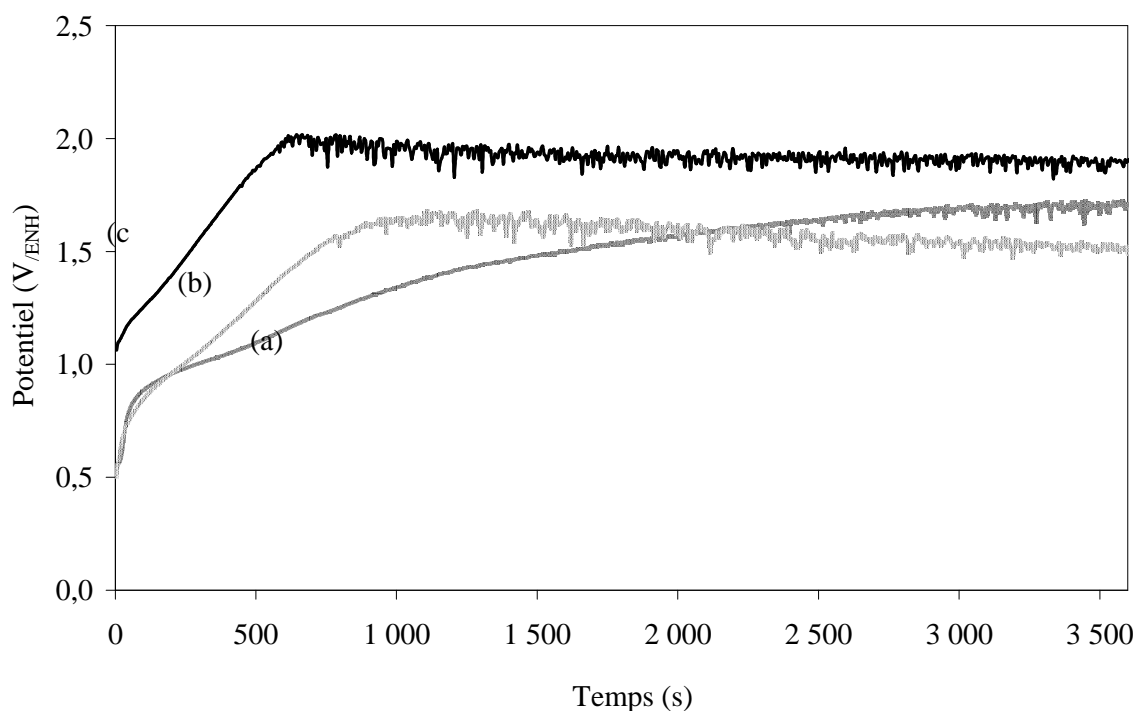


Figure III-12. Courbe de potentiométrie enregistrées pendant l'application d'un courant de 1 mA/cm² (a), 2,5 mA/cm² (b) et 5 mA/cm² (c). La solution est composée de 0,1 M de Bi(NO₃)₃, 0,25 M d'acide tartrique et 2,5 M de KOH.

Les dépôts réalisés par potentiométrie sont semblables en aspect à ceux obtenus par voltamétrie cyclique. Les courbes de potentiométrie montrent que le potentiel atteint lors des expériences est très élevé supérieur à $+ 1,5 \text{ V}_{\text{ENH}}$. La valeur du potentiel du palier n'est pas toujours la même, de plus elle est fonction de la densité de courant imposée.

Etude structurale des dépôts

Deux échantillons ont été observés par diffraction des rayons X, ceux déposés à 1 mA/cm^2 et à 5 mA/cm^2 . Le diffractogramme X de l'échantillon déposé avec une densité de

courant de 5 mA/cm^2 est reporté sur la *Figure III-13*. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés avec un pas de $0,03$ degré et un temps d'intégration de 3 secondes. La longueur d'onde des rayons X utilisés est : $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$.

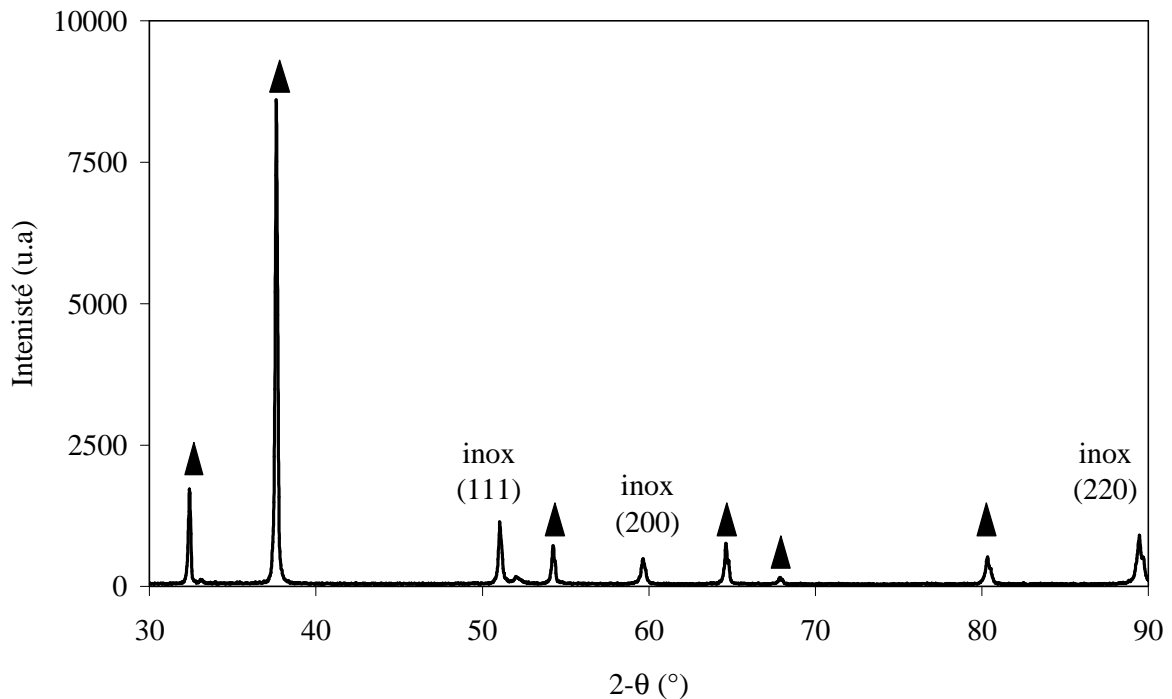


Figure III-13. Diffractogramme X d'un échantillon déposé à 5 mA/cm^2 sur un substrat en inox (304). Les triangles (▲) représentent les pics de diffractions de la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Le diffractogramme est bien caractéristique de la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, l'indexation de tous les pics de diffraction le prouve. Les différentes caractéristiques des pics sont reportées dans le *Tableau III-4*. On observe un paramètre de maille légèrement supérieur lorsque la densité de courant utilisée est plus importante. Le paramètre de maille observé pour une densité de courant de 1 mA/cm^2 est très proche de la littérature alors que dans le cas d'une densité de courant de 5 mA/cm^2 ce paramètre est légèrement supérieur. Ceci montre que la méthode de dépôt de la couche influence plus le paramètre de maille que la nature du substrat utilisé.

Densité de courant de dépôt	Paramètre de maille cubique a	Taille des grains (nm)
5 mA/cm^2	$5,550 \text{ \AA}$	58
1 mA/cm^2	$5,531 \text{ \AA}$	78

Tableau III-4. Paramètre de maille et taille des grains calculés pour deux échantillons déposés à 5 mA/cm^2 et 1 mA/cm^2 .

La taille des grains calculée par la méthode de Scherrer est très légèrement supérieure avec une densité de courant plus importante, mais cette différence n'est pas vraiment significative.

La méthode de Scherrer (§ II-3) nous permet de calculer une taille de grain moyenne des dépôts. Cette méthode, basée sur l'élargissement des pics de diffraction, nous donne une taille de grain pour chaque pic de diffraction du spectre, elles sont montrées dans le *Tableau III-5*.

On remarque que les valeurs de taille de grains calculées en fonction du pic de diffraction considéré sont à peu près constantes ce qui tend à confirmer l'hypothèse de grains sphériques ou de forme très proche.

Raie d'indice (hkl) considérée	Taille des grains (nm) échantillon déposé à 5 mA/cm^2	Taille des grains (nm) échantillon déposé à 1 mA/cm^2
(111)	58	76
(200)	59	80
(220)	53	80
(311)	52	78
(222)	48	77
(400)	40	82
(420)	51	71

Tableau III-5. Taille des grains calculés en fonction des différentes raies de diffraction observées pour deux dépôts réalisés à 1 mA/cm^2 et 5 mA/cm^2 .

Diffusion Raman

L'étude de la diffusion Raman sur les échantillons déposés à différentes valeurs de densité de courant est montrée sur la *Figure III-14*. Les spectres obtenus sont de la même nature que ceux observés lors de dépôts en potentiel constant ou en voltamétrie cyclique. On observe deux pics caractéristiques vers 310 cm^{-1} et 610 cm^{-1} . L'influence des conditions d'élaboration (ou de croissance) n'est pas visible sur les spectres de diffusion Raman.

L'élargissement du pic observé vers 610 cm^{-1} est beaucoup plus faible que lors de la synthèse par voltampérométrie cyclique. Le réseau est donc moins désordonné que dans le cas de la déposition par voltamétrie cyclique.

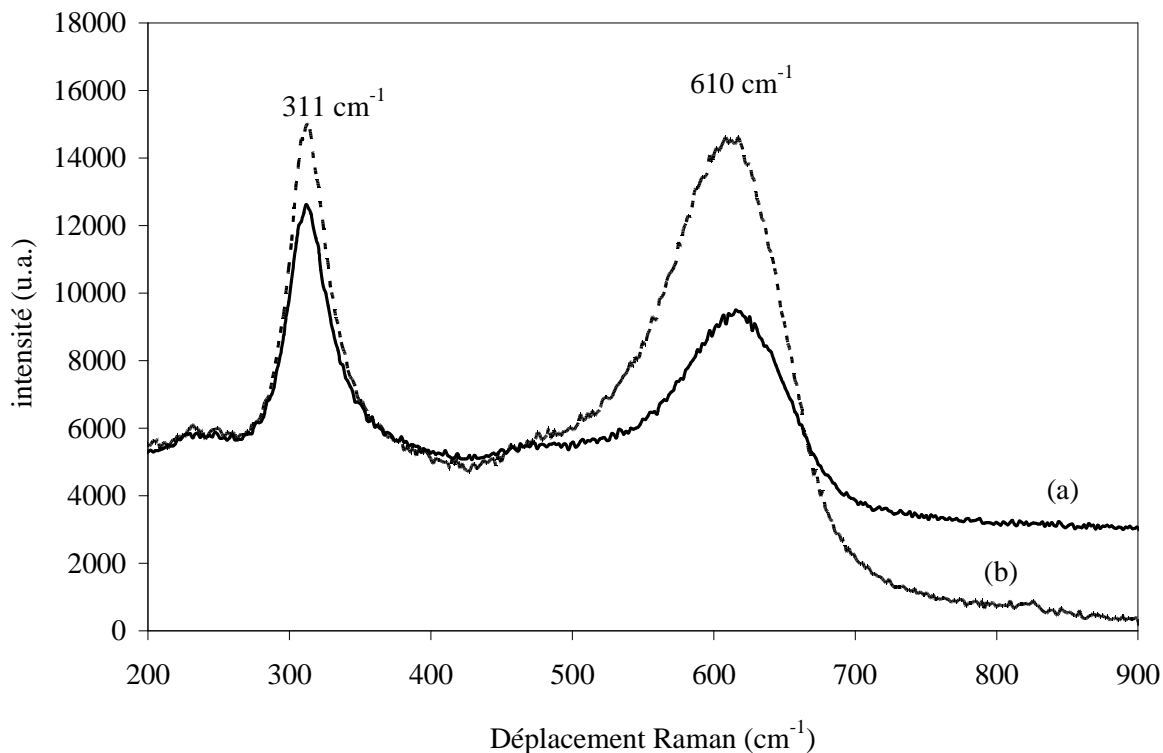


Figure III-14. Spectres de diffusion Raman de deux dépôts réalisés avec une intensité de 1 mA/cm^2 (a) et 5 mA/cm^2 (b).

Microscopie à balayage électronique (MEB)

Les dépôts $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sont observés au microscope électronique à balayage afin de voir l'influence des conditions de déposition sur la microstructure des échantillons. Les images obtenues par MEB à partir de deux dépôts réalisés respectivement avec une densité de courant de $2,5\text{ mA/cm}^2$ et de 5 mA/cm^2 sont présentées sur la Figure III-15.

Le dépôt est homogène sur toute la surface du substrat, mais on note la présence de piqûres. Ces piqûres sont réparties de manière aléatoire à la surface des couches minces, nous pensons qu'elles sont dues à la réaction d'oxydation de l'eau qui entraîne un dégagement gazeux d'oxygène. Ce dégagement gazeux peut également provenir de la réaction de réduction du film de Bi_2O_5 , mais nous devrions alors observer une répartition plus homogène de ces piqûres.

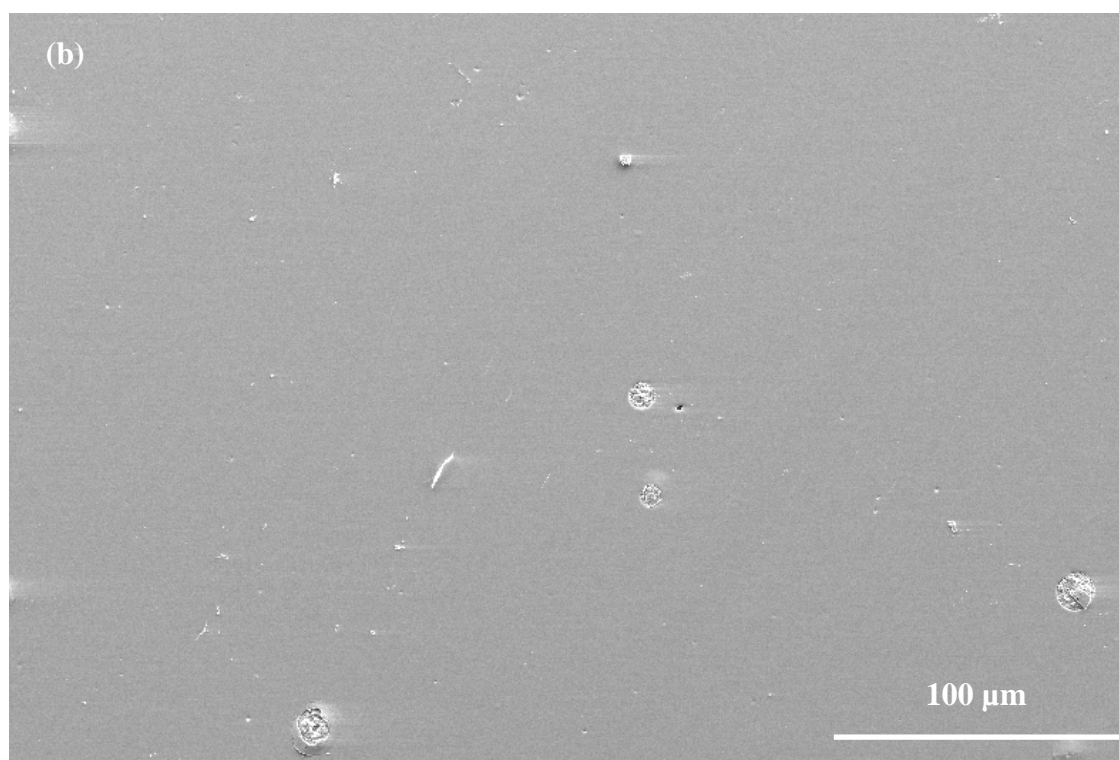


Figure III-15. Images MEB observées sur des dépôts de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ réalisés avec une densité de courant de $2,5 \text{ mA/cm}^2$ (a) et de 5 mA/cm^2 (b) sur un substrat en inox.

Sur la *Figure III-16*, on a réalisé un zoom sur les piqûres observées sur les deux échantillons. L'aspect de surface de l'échantillon synthétisé avec une densité de courant 5 mA/cm² paraît plus lisse, il semble que cet échantillon possède une granulométrie moins élevée que l'échantillon synthétisé avec une densité de courant de 2,5 mA/cm².

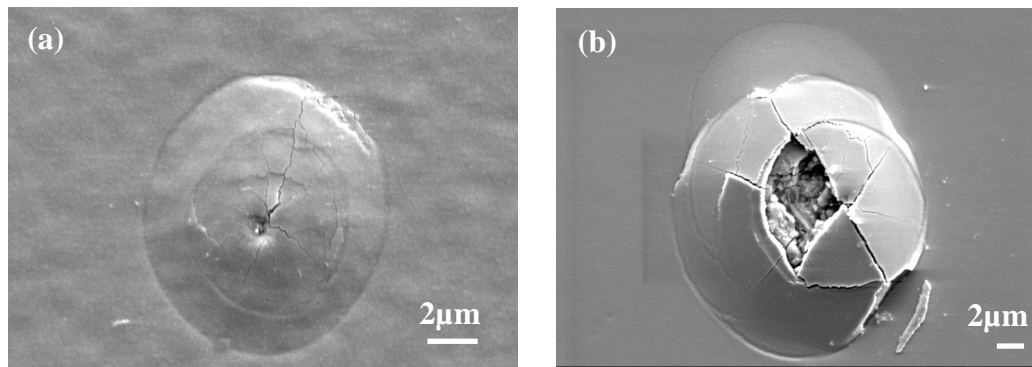


Figure III-16. Images MEB des dépôts de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ réalisés à 2,5 mA/cm² (a) et 5 mA/cm² (b), sur des substrats en inox.

Comme on le voit sur les images, les piqûres sur les échantillons synthétisés avec une densité de courant de 5 mA/cm² sont de diamètre plus important et plus ouvertes. Nous supposons que la vitesse de croissance de la couche à 5 mA/cm² est relativement plus importante ce qui empêche certaines bulles d'oxygène de se libérer pendant la croissance. Ces piqûres pourraient poser quelques problèmes lors des mesures de conductivité, et occasionner des courts-circuits. Lors de nos mesures de conductivité, nous n'avons pourtant pas été gêné par ces piqûres. Nous avons émis alors l'hypothèse selon laquelle ces piqûres proviennent du pompage sous vide intense dans la chambre de MEB lors de l'observation en microscopie électronique. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué des observations à l'aide d'un MEB environnemental où le vide n'est pas aussi intense que dans le MEB conventionnel. Effectivement, les images obtenues (malgré une qualité inférieure) montrent une surface plus homogène et les piqûres sont moins présentes. Les quelques piqûres observées sont beaucoup moins nombreuses et moins ouvertes (*Figure III-17*). Nous pouvons donc conclure que le pompage sous vide poussé réalisés lors des observations au MEB conventionnel provoque et/ou aggrave les piqûres.

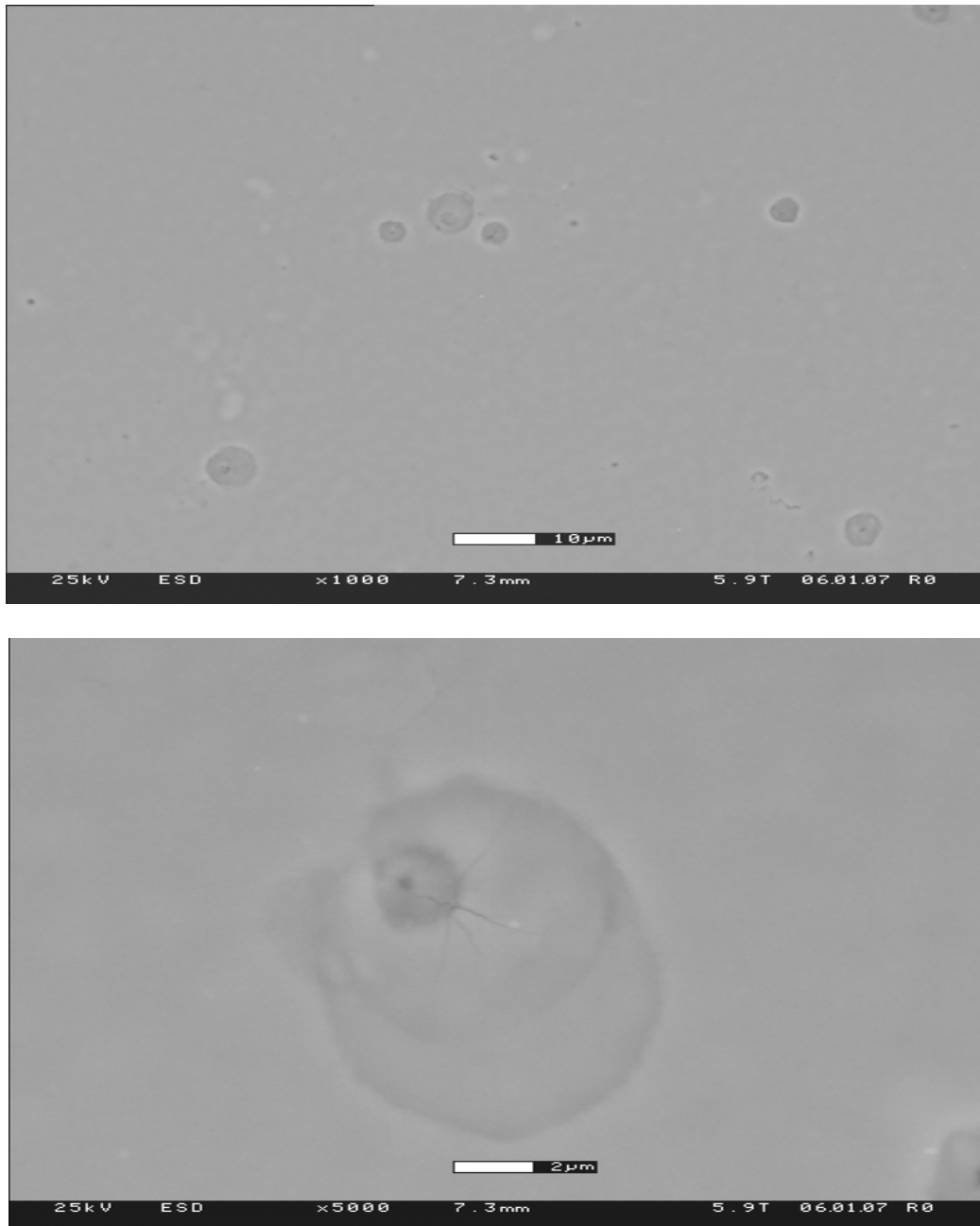


Figure III-17. Images MEB environnemental observées sur des dépôts de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ réalisés avec une densité de courant de 5 mA/cm^2 sur un substrat en inox.

Microscopie électronique en transmission (MET)

L'échantillon déposé sur un substrat en inox dans les conditions standard à été préparé pour l'observation au MET. Pour que l'échantillon soit observable au MET, c'est-à-dire transparent aux électrons, l'épaisseur de l'échantillon doit être très faible, inférieure à 100 nm. Une préparation en lames minces du dépôt est donc nécessaire. Nos échantillons ont été préparés par la méthode dite « Tripode » [7]. C'est une technique d'amincissement purement

mécanique. Elle diminue fortement, ou totalement, le temps d'amincissement ionique des échantillons qui peut entraîner la modification de la structure cristalline pour certains matériaux fragiles. La préparation consiste en l'amincissement progressif des échantillons par une série de polissages mécaniques. Le polissage de l'échantillon se fait à l'aide d'une série de disques diamantés de différentes granulométries allant de 30 μm à 0,5 μm , suivi d'un polissage sur feutre à l'aide d'une suspension de silice colloïdale. Les échantillons sont alors rincés abondamment avec de l'eau et de l'alcool, pour enlever toute trace de silice.

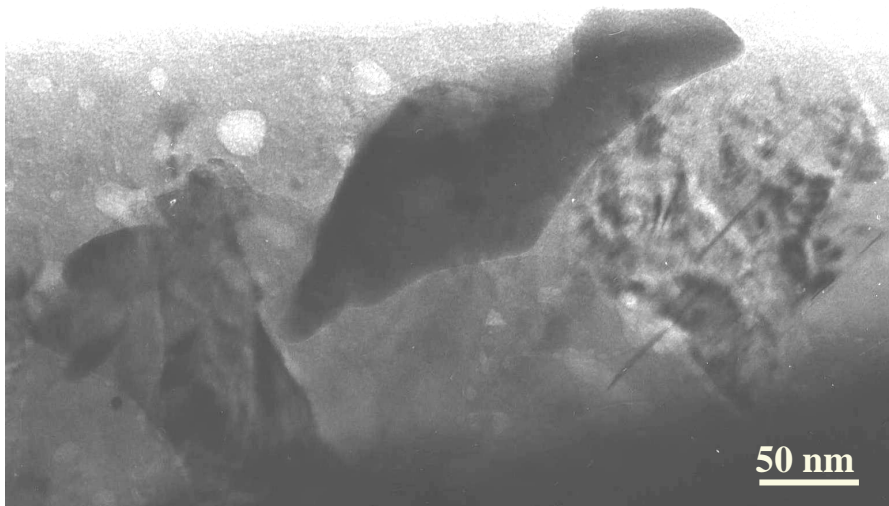


Figure III-18. Image de microscopie électronique en transmission en vue plane, réalisée sur un dépôt de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sur Inox.

Les observations en MET montrent que les couches minces sont constituées de grains de taille nanométrique. La plupart des clichés MET révèlent que le dépôt possède une structure polycristalline avec une taille de grains d'environ 100 nm (*Figure III-18*). Ceci dit certains clichés MET nous montrent des zones où la taille des cristallites est beaucoup plus faible (~ 10 nm). La *Figure III-19* présente deux images MET dont une conventionnelle (a) et une à haute résolution (b), toutes les deux mettent en évidence l'existence des nanocristallites.

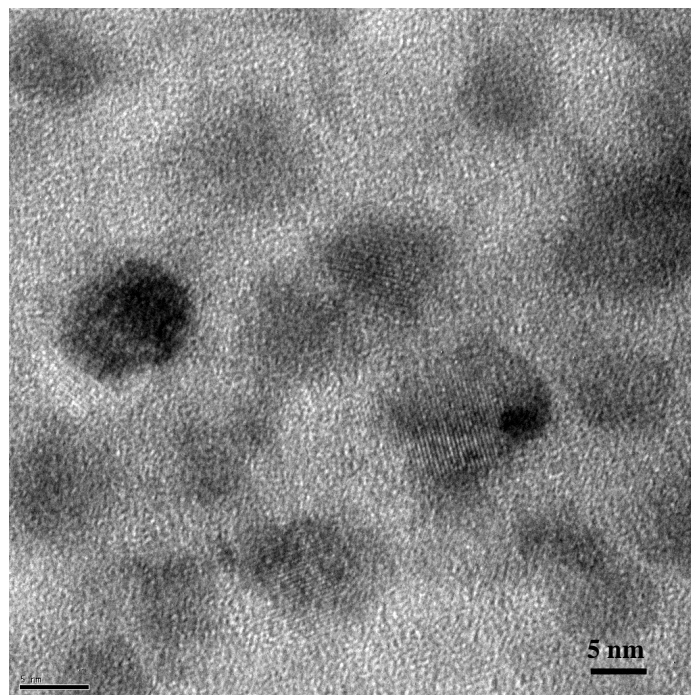
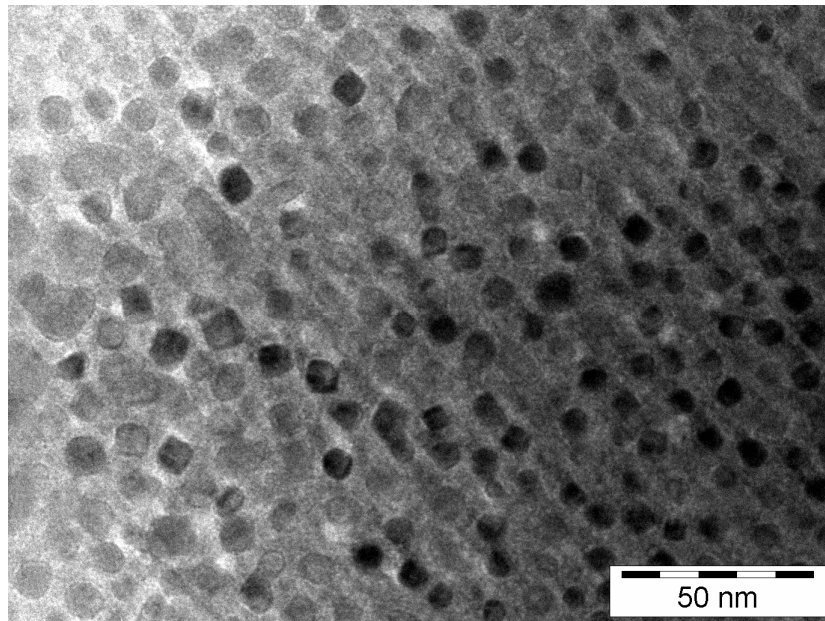


Figure III-19. Images MET (a) et HRMET (b) en vue plane, montrent des zones possédant des nanocristallites de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Dans les zones où les cristallites ont une taille de 100 nm, nous observons aussi la coexistence de cristallites de 10 nm (*Figure III-20 (a)*). Le diffractogramme d'électrons (*Figure III-20 (b)*) présente plusieurs anneaux concentriques (structure polycristalline typique). Chaque anneau représente une certaine distance interréticulaire de la structure cristalline du matériau. Les différentes valeurs des distances interréticulaires observées sur les

diffractogrammes électroniques nous permettent d'identifier la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Ces anneaux fins et bien lumineux indiquent aussi une très bonne cristallinité du dépôt.

Nous remarquons que les résultats issus de l'analyse au MET sont en bon accord avec ceux obtenus en DRX. Sachant que la méthode de DRX est globale, donc la taille des grains calculée d'après la formule de Scherrer est une valeur moyenne. Or le MET observe le dépôt de manière très locale.

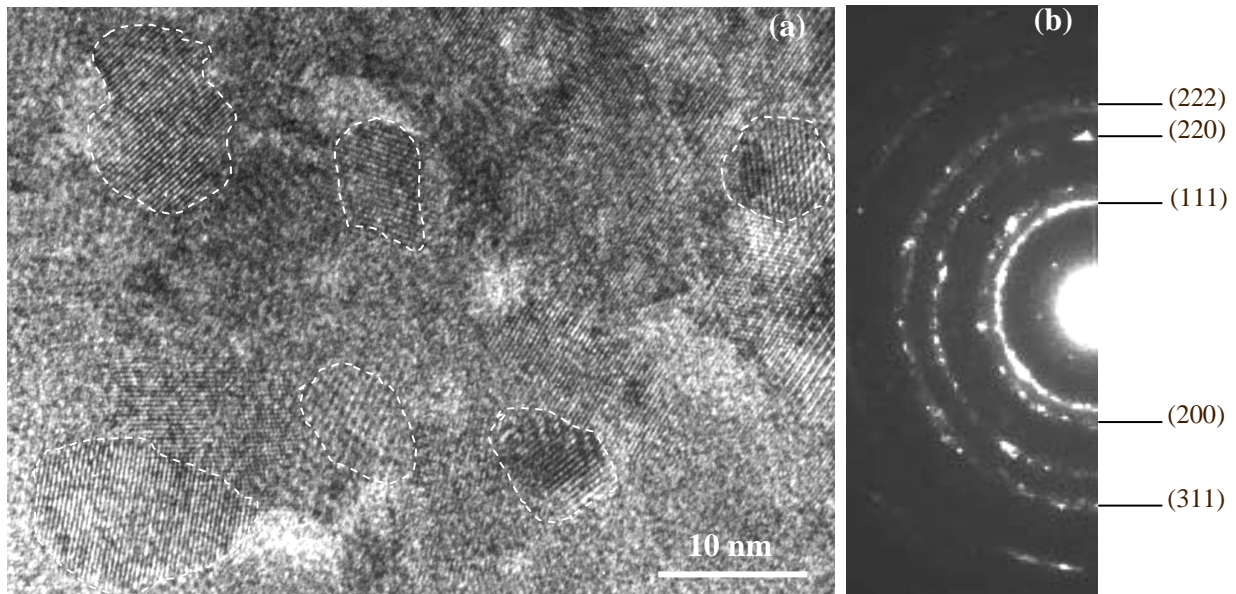


Figure III-20. Image obtenue par microscopie électronique en transmission à haute résolution (a), et son diffractogramme électronique (b).

La synthèse de nano-particules par différents procédés de fabrication permet d'obtenir des phases hors équilibre thermodynamiquement [8-10]. La stabilité de ces nano-particules est attribuée au rapport surface/volume qui, dans le cas de nano-particules, est très élevée comparé au matériau massif. La nanostructure présentée par les dépôts obtenus peut alors expliquer la stabilité de la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ à température ambiante.

Influence de la nature du substrat

Dans ce paragraphe nous nous sommes intéressés à l'influence du substrat sur la croissance des couches minces de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Etant données les conditions de synthèse très oxydantes, nous avons limité le choix des substrats à l'acier inoxydable, l'argent doré, l'or et

le cuivre. L'utilisation du cuivre n'a pas posé de problème particulier, bien que dans ce cas la solution soit très basique.

Courbes électrochimiques de croissance

Les différentes courbes électrochimiques durant la croissance de Bi_2O_3 en fonction de la nature du substrat sont reportées sur la *Figure III-21*. Les dépôts ont été réalisés par applications d'une densité de courant de 5 mA/cm^2 pendant une durée d'une heure à $T = 65^\circ\text{C}$.

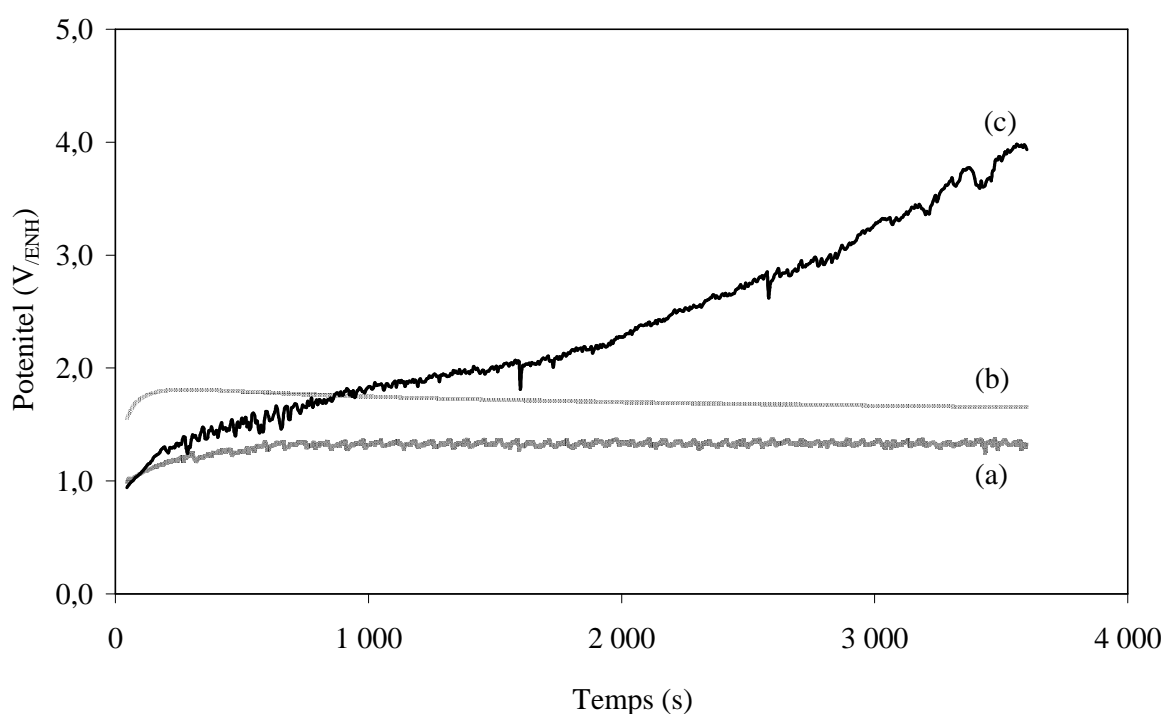


Figure III-21. Courbes de chronopotentiométrie enregistrées sur l'inox (a), l'or (b) et le cuivre (c), pendant l'application d'un courant de 5 mA/cm^2 . La solution est composée de 0,1 M de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 0,25 M d'acide tartrique et 2,5 M de KOH.

Comme on peut le voir sur la *Figure III-21* la courbe de potentiométrie enregistrée sur le cuivre montre un potentiel croissant et qui atteint une valeur très élevée. Le potentiel atteint pour les dépôts sur le cuivre est ici supérieur à $+4 \text{ V}_{\text{ENH}}$. Des valeurs si élevées de potentiels ne sont pas compatibles avec des réactions électrochimiques, nous pensons que l'augmentation du potentiel observé correspond en fait au caractère isolant de la couche d'oxyde de bismuth déposée. En effet, on force le passage d'un courant de 5 mA/cm^2 à travers

le système, mais celui-ci devient moins conducteur avec la croissance du film. Pour maintenir un courant de 5 mA/cm², la couche se comporte alors comme un condensateur, et le potentiel de l'électrode augmente.

Diffraction des rayons X

Quelle que soit la surface utilisée pour la synthèse de couches minces δ -Bi₂O₃, la phase obtenue est la phase δ -Bi₂O₃ pure. Les différentes caractéristiques des diffractogrammes sont rassemblées dans le *Tableau III-6*.

	Paramètre de maille cubique (Å)	Taille de grains (nm)	Coefficient de texture		
			TC (111)	TC (200)	TC (220)
Au	5,541	74	2,19	0,42	0,37
Ag doré	5,546	80	0,65	1,67	0,68
inox doré	5,547	80	0,86	1,52	0,61
inox	5,556	68	0,82	1,53	0,64
cuivre	5,534	38	0,60	1,89	0,50

Tableau III-6. Comparatif des différentes caractéristiques du dépôt réalisé sur différents substrats.

Les dépôts réalisés sur les substrats dorés présentent un paramètre de maille d'environ 5,545 Å, très proche de celui observé lors du dépôt sur un substrat d'or massif. Par contre, les dépôts réalisés sur le cuivre ou l'inox présentent un paramètre de maille différent. Cette différence entre les paramètres de maille observés sur les différents substrats est due probablement à la différence des paramètres de maille entre ces substrats. Cela peut également être dû à la méthode de synthèse, car les substrats utilisés sont polycristallin et ne montrent donc pas d'orientation préférentielle.

La taille des grains obtenus par la méthode de Scherrer montre aussi une influence du substrat. En fait, la taille des grains est plus petite dans le cas des dépôts réalisés sur le cuivre qui est de 38 nm, contre 70 – 80 nm dans les autres cas.

L'orientation des dépôts a aussi été calculée, et les coefficients de texture associés aux différents pics de diffraction sont rassemblés dans le *Tableau III-6*. On observe que les dépôts sont orientés selon l'axe (111) de la maille de δ -Bi₂O₃ pour les dépôts réalisés sur l'or

polycristallin, et qu'ils sont plutôt orientés selon l'axe (200) pour les autres substrats. Cette direction privilégiée de croissance selon l'axe (111) pour les dépôts sur l'or n'est pas très bien comprise. En effet, les dépôts réalisés sur les substrats dorés ne présentent pas la même orientation, ce qui tend à montrer que la surface obtenue lors de la dorure de l'argent et de l'inox est différente de la surface de l'or polycristallin massif.

Diffusion Raman

L'étude de la diffusion Raman en fonction de la nature du substrat n'a pas montré de différence significative entre les dépôts réalisés sur différents substrats métalliques (*Figure III-22*). Les spectres de diffusion présentent les deux pics caractéristiques de la phase δ -Bi₂O₃, le désordre sur le réseau oxygène est toujours présent.

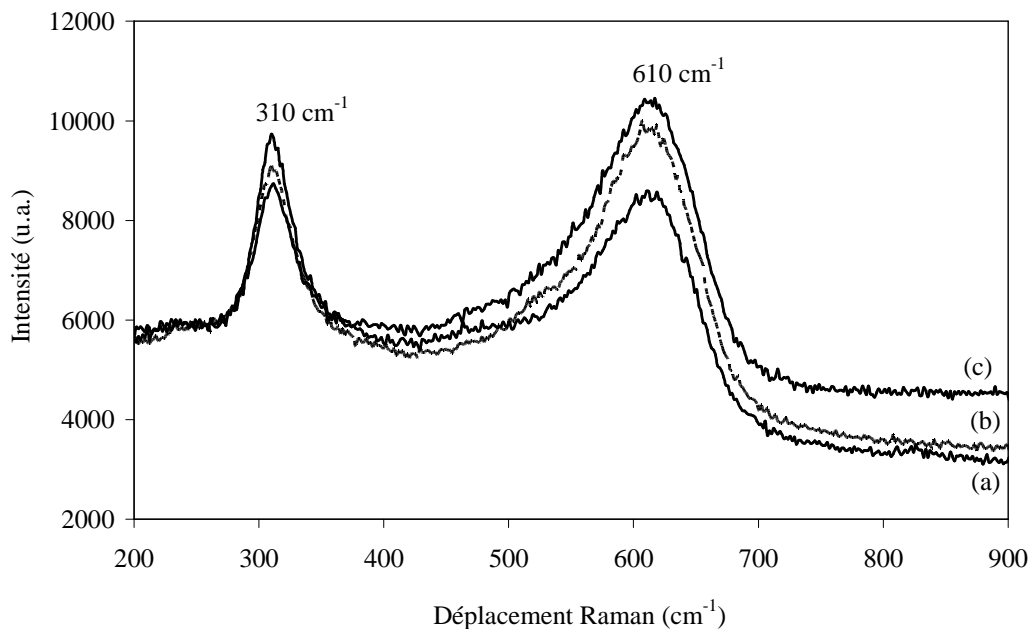


Figure III-22. Spectres de diffusion Raman des dépôts réalisés sur l'inox (a), l'or (b) et le cuivre (c), pendant l'application d'un courant de 5 mA/cm².

Conclusion

Les dépôts réalisés par la méthode galvanostatique présentent une meilleure cristallinité que les dépôts réalisés par la méthode potentiostatique. Les études structurales montrent que l'intensité utilisée pour effectuer la croissance a une influence importante sur la morphologie du dépôt. Les dépôts réalisés avec une densité de courant de 5 mA/cm² ont une rugosité de surface inférieure à celle des dépôts réalisés avec une densité de courant plus faible, mais ils présentent des piqûres plus grosses (bien que moins nombreuses). Ces piqûres

présentes à la surface des dépôts sont profondes et mettent en évidence la réaction parasite d'oxydation de l'eau lors du processus électrochimique durant la croissance.

Les études structurales par diffraction des rayons X montrent que les dépôts sont bien cristallisés dans la phase δ pure, et que le paramètre de maille des dépôts varie en fonction de la nature du substrat utilisé. La taille moyenne des grains observés par diffraction des rayons X est de l'ordre de 50 nm.

III-5. Etude des propriétés électriques

Dans ce paragraphe, nous allons décrire le comportement électrique de nos couches minces $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Les couches minces $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ont un comportement électrique différent selon le substrat utilisé.

III-5-1. Etudes des dépôts réalisés sur l'inox

La première étude concerne les dépôts réalisés sur des substrats en acier inoxydable de type 304. Le montage utilisé pour cette étude est décrit dans le paragraphe II-2. Une fois le dépôt réalisé, l'échantillon est inséré dans la chambre de mesure, le contact est assuré par une pastille en argent dont la surface de contact est inférieure à celle du dépôt. On réalise alors un système de type sandwich constitué de deux électrodes qui sont le substrat et la pastille d'argent autour du dépôt de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (*Figure III-23*).

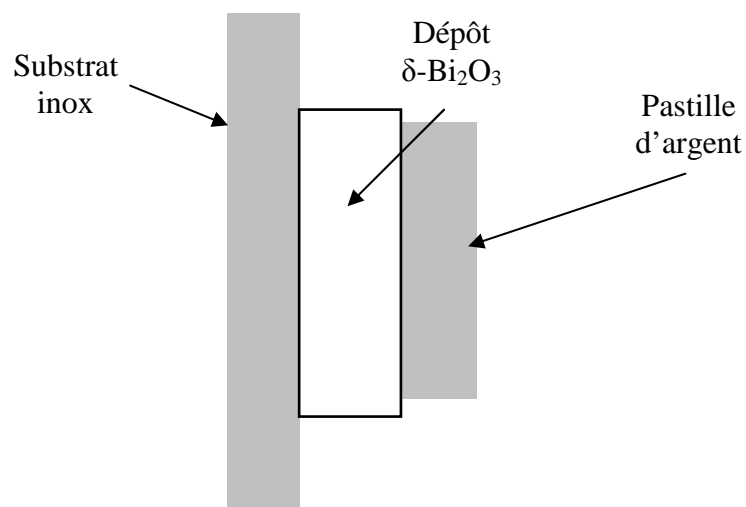


Figure III-23. Schéma du positionnement de l'échantillon dans la cellule de mesure électrique.

Les spectres d'impédance présentés dans cette thèse sont ceux enregistrés lors de la descente en température, car nous constatons qu'ils sont de meilleure qualité par rapport à ceux enregistrés lors des montées en température. En fait, l'effet de la température sur l'amélioration des contacts est très important, surtout pour le contact entre le dépôt et la pastille d'argent.

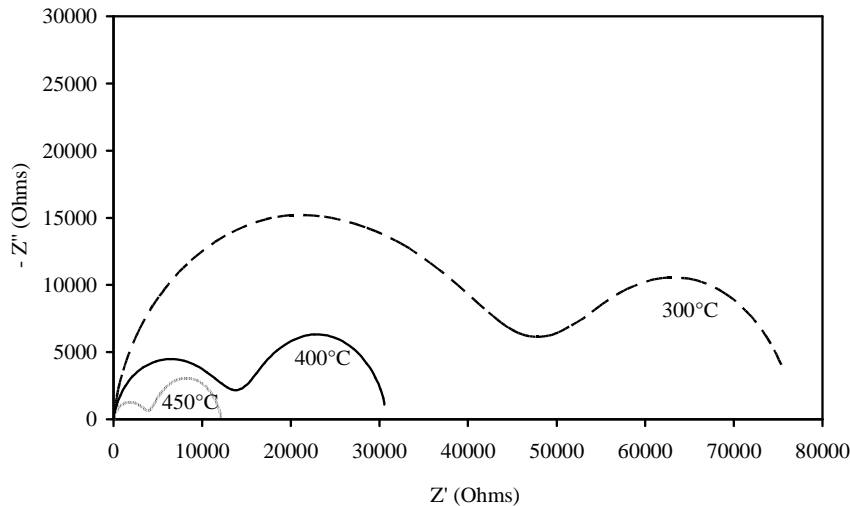


Figure III-24. Spectre d'impédance d'un dépôt de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sur un substrat en inox à différentes températures.

A chaque température, on enregistre plusieurs spectres d'impédance pour vérifier la stabilité et la reproductibilité de la mesure dans le temps. Les spectres d'impédance d'un dépôt sur inox sont reportés sur la Figure III-24.

Les spectres présentent les caractéristiques typiques des spectres d'impédance observés pour un matériau de type oxyde. On peut noter que les effets de polarisation des électrodes ne sont pas observables, les demi-cercles obtenus lors des balayages en fréquences sont uniquement dus à des phénomènes ayant lieu dans le matériau. La conduction électrique totale du système se décompose en deux parties :

- La conduction des grains (σ_g).
- La conduction des joints de grains (σ_{gb})

$$\sigma_{\text{totale}} = \sigma_{\text{grains}} + \sigma_{\text{joints de grains}}$$

Pour un matériau diélectrique, le schéma équivalent électrique est la juxtaposition d'une capacité électrique et d'une résistance en parallèle (Figure III-25), pour chaque part de la conductivité électrique.

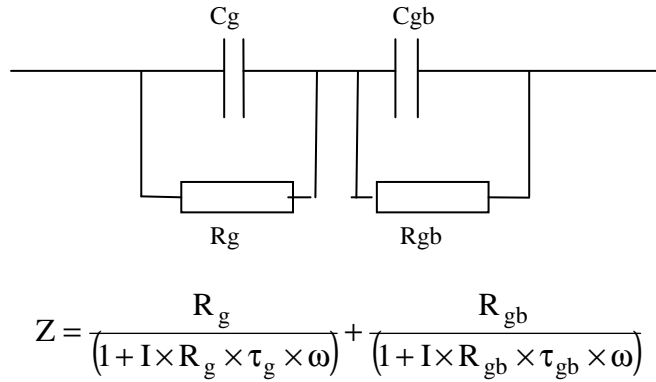


Figure III-25. Schéma électrique équivalent pour un matériau diélectrique. Modèle 2RC.

Les résultats obtenus en utilisant un tel montage équivalent sont éloignés de l'expérience comme on peut le voir sur la Figure III-26. En effet, ce modèle est constitué d'éléments parfaits ce qui ne correspond pas à la réalité de l'expérience. Il faut que les éléments du modèle tiennent compte des inhomogénéités du système étudié. Les caractéristiques des différents éléments utilisés dans le modèle 2RC sont rassemblées dans le Tableau III-7. Les valeurs obtenues sont alors éloignées de l'expérience comme en témoignent les pourcentages d'erreurs élevés.

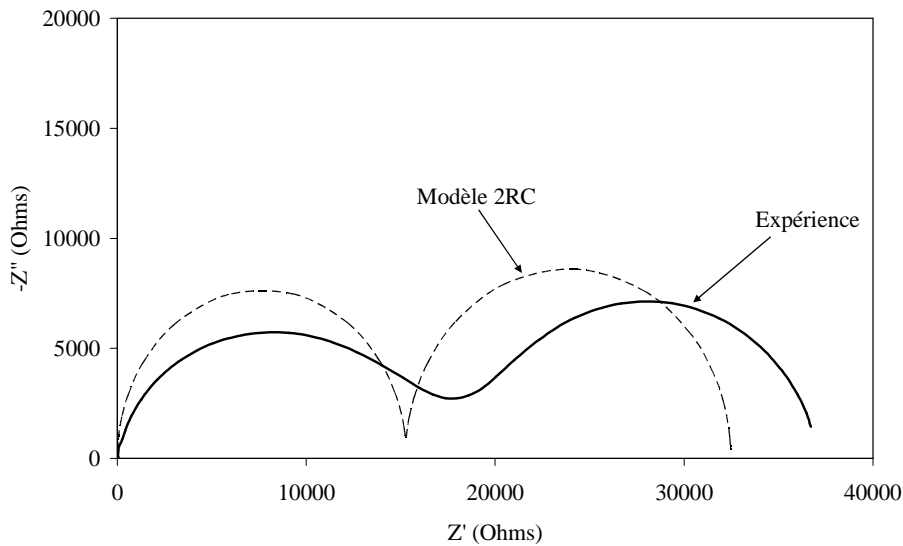
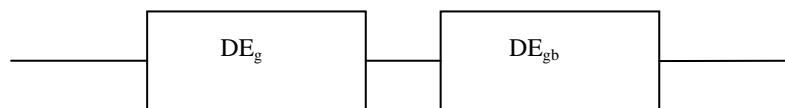


Figure III-26. Diagramme de Nyquist obtenus lors de l'expérience, et comparaison avec le modèle de type 2RC.

	Résistance (Ohms)	% d'erreur		Temps de relaxation (s)	% d'erreur
R_g	15279	5	C_g	2,08E-10	4
R_{gb}	17198	24	C_{gb}	2,20E-07	11

Tableau III-7. Valeurs des différentes caractéristiques électriques des éléments du modèle 2RC.

Nous avons alors choisi d'utiliser un autre modèle, basé sur une distribution d'élément noté DE [12,13]. Chacun de ces éléments est constitué d'un élément de phase constante (CPE) en parallèle avec une résistance, ce sont ces éléments dits à phase constante qui intègre le paramètre d'inhomogénéité du matériau. Le schéma équivalent et l'équation de l'impédance d'un tel système est montré sur la *Figure III-27*.



$$Z = \left(\frac{R_g}{1 + (I \times R_g \times \tau_g \times \omega)^{P_g}} \right) + \left(\frac{R_{gb}}{1 + (I \times R_{gb} \times \tau_{gb} \times \omega)^{P_{gb}}} \right)$$

Figure III-27. Schéma équivalent du comportement électrique des dépôts. Modèle 2DE.

Les résultats obtenus à l'aide du modèle 2DE (*Figure III-28*) sont beaucoup plus proche des résultats expérimentaux. Les différentes valeurs des caractéristiques électriques des éléments sont rassemblées dans le *Tableau III-8*. L'utilisation du modèle 2DE conduit alors à de meilleures précisions sur les valeurs de la résistance du système. Par la suite, nous utiliserons uniquement ce modèle afin de déterminer les caractéristiques électriques des couches minces étudiées.

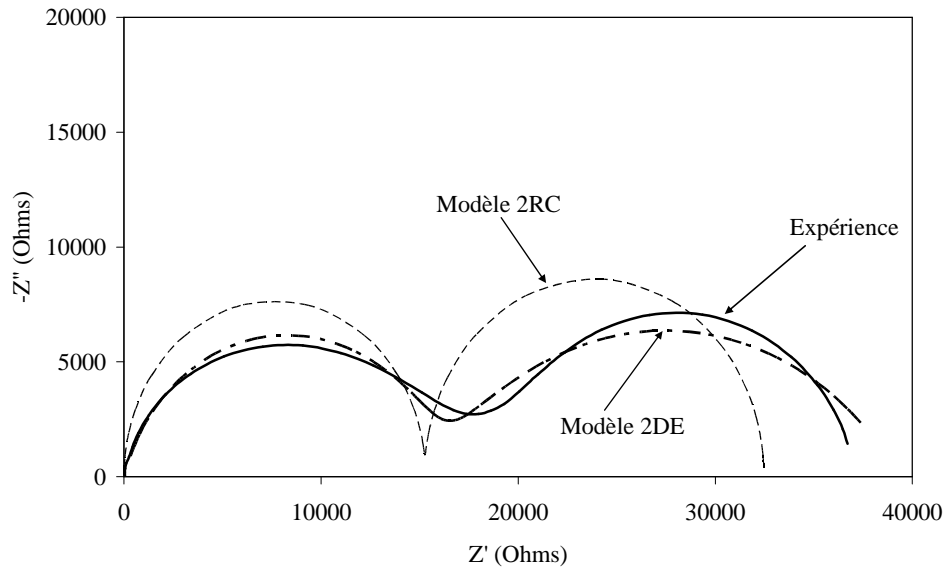


Figure III-28. Comparaison entre les deux modèles utilisés et l'expérience.

	Résistance (Ohms)	%d'erreur		Temps de relaxation (s)	%d'erreur		Valeur de l'exposant	%d'erreur
R_g	15852	2	C_g	3,07E-10	2	P_g	0,8213	1
R_{gb}	23469	4	C_{gb}	3,00E-07	8	P_{gb}	0,62914	5

Tableau III-8. Valeurs des différentes caractéristiques électrique des éléments du modèle 2DE.

La Figure III-29 montre l'évolution de la constante temporelle de chaque élément en fonction de la température. La constante temporelle est directement liée à la constante diélectrique de l'élément considéré. On observe que la constante temporelle du matériau évolue très légèrement en fonction de la température, elle reste néanmoins proche de $4 \cdot 10^{-10}$ s. La valeur de la constante diélectrique calculée est dans ces conditions égale à $\epsilon_r = 4$.

La valeur de la constante temporelle attribuée à la relaxation des joints de grains évolue en fonction de la température : à basse température elle est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-9}$ s et, pour des températures de 350 – 400°C, elle est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-7}$ s.

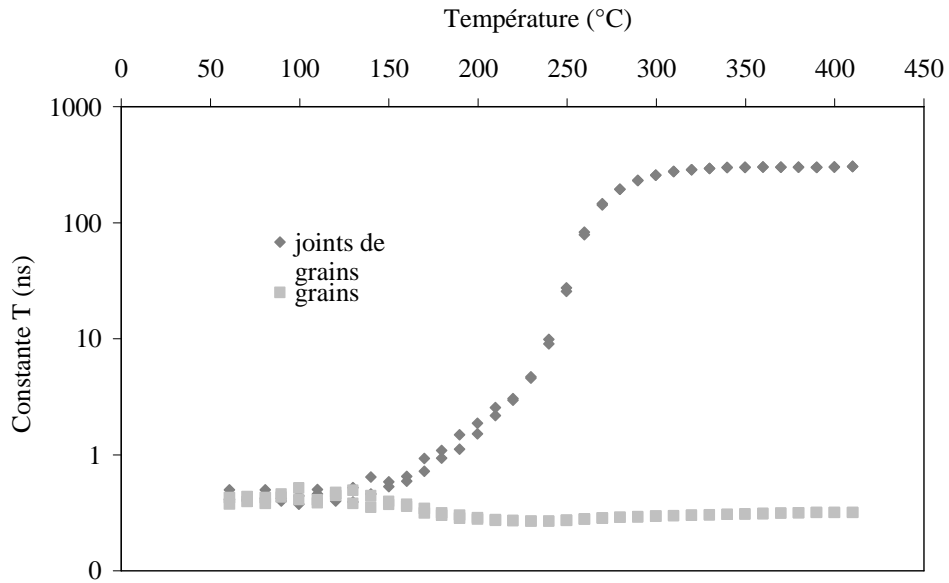


Figure III-29. Evolution de la constante temporelle des deux éléments en fonction de la température.

Les mesures de la résistance des grains et des joints de grains sont également extraites en fonction de la température. Les valeurs de la conductivité sont ensuite déterminées à l'aide de l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{s}$$

avec :

σ : représente la conductivité ($S \cdot cm^{-1}$)

R : représente la résistance du matériau (Ohms)

l : représente l'épaisseur du dépôt (cm)

s : représente la surface du contact entre la pastille d'argent et le dépôt (cm^2) (Figure III-21).

L'évolution de la conductivité en fonction de la température suit une loi de type Arrhenius. L'énergie d'activation de la conduction est alors déduite des courbes $\ln(\sigma T) = f(1/T)$. Ces courbes sont tracées sur la Figure III-30.

$$\sigma \times T = e \frac{-E_a}{R \times T}$$

avec :

σ : la conductivité (S·cm-1)

T : la température (K)

R : la constante des gaz parfaits : 8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹

E_a : énergie d'activation (Joules)

On observe que l'énergie d'activation n'est pas la même à basse température et à haute température. Pour les basses températures (zone 1), l'énergie d'activation est égale à 0,22 eV, alors que pour les hautes températures (zone 2) E_a est égale à 0,85 eV.

Pour les basses températures, la conductivité est essentiellement due à la conductivité électronique du matériau, alors que, pour les températures plus élevées on observe l'apparition d'une conductivité ionique qui se superpose à la conductivité électronique.

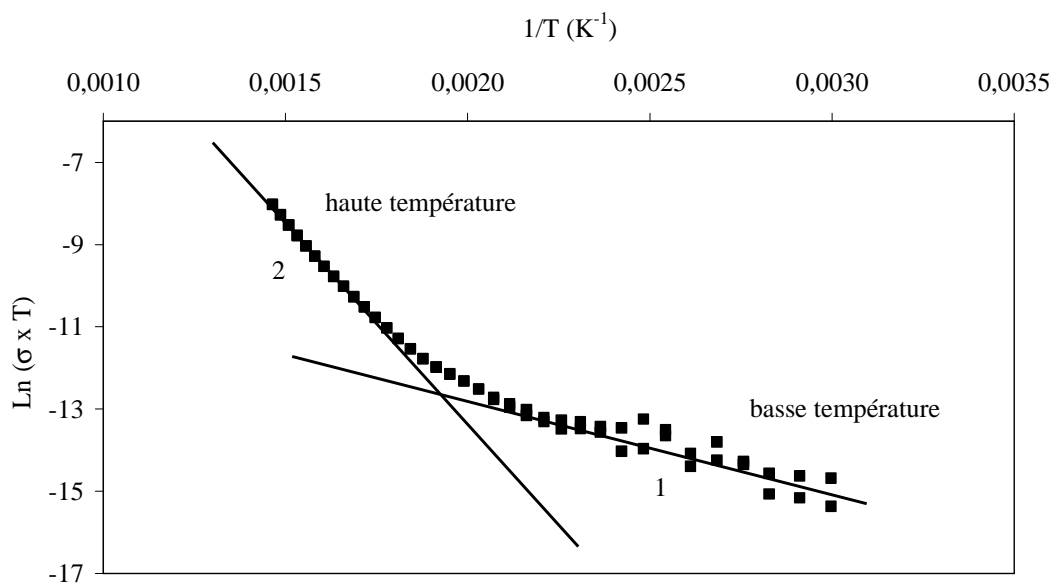


Figure III-30. Courbe de conductivité en fonction de la température pour les deux éléments. Deux régimes différents de conductivité sont observés, à basse température noté 1 et à plus haute température noté 2.

Les valeurs de conductivité électrique observées dans le cas de dépôts réalisés sur des substrats en inox sont très faibles, de l'ordre de $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. En effet, l'acier inoxydable est un mauvais conducteur ionique, de plus ces propriétés catalytiques de réduction de l'oxygène sont pauvres. Les mesures ainsi réalisées, nous permettent d'obtenir, dans une certaine mesure, la conductivité électronique de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

III-5-2. Etude des dépôts réalisés sur argent doré et or

Les dépôts réalisés sur l'argent doré et l'or montrent un comportement différent de celui observé pour les dépôts réalisés sur l'inox (304). Les spectres d'impédance ne montrent pas de comportement capacitif, juste un comportement de type résistif. Les valeurs d'impédance mesurées sont très faibles, et sont peut-être la raison pour laquelle nous n'observons pas de comportement capacitif.

L'évolution de l'impédance des couches est représentée sur la *Figure III-31* en fonction de la température. Les valeurs d'impédance sont alors transformées en conductivité ce qui nous permet de tracer les courbes $\text{Ln}(\sigma T) = f(1/T)$ (*Figure III-32*).

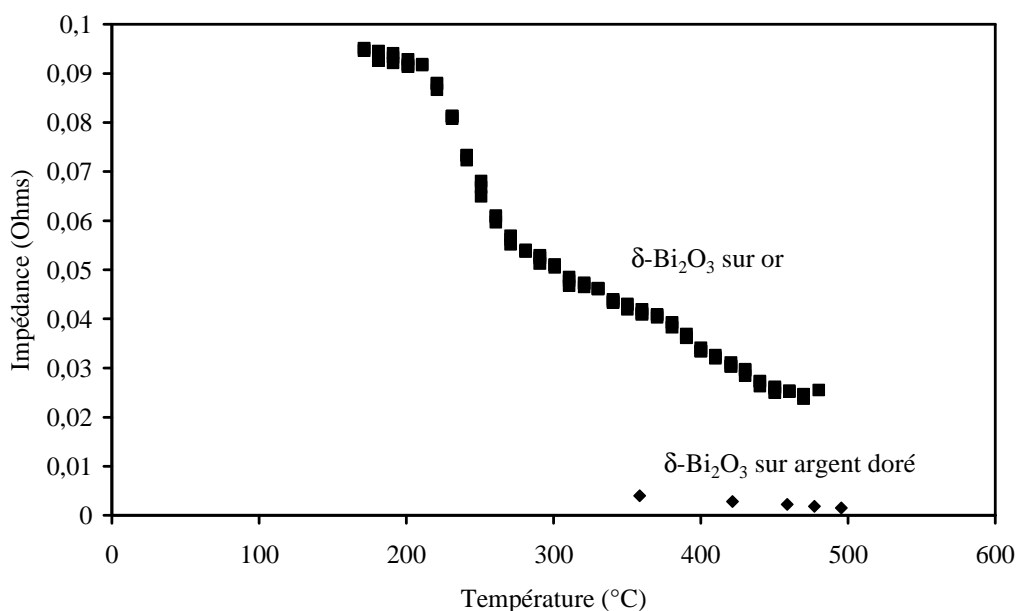


Figure III-31. Courbe représentant l'évolution de l'impédance en fonction de la température.

Selon l'équation établie précédemment, nous pouvons déterminer les énergies d'activation des dépôts. L'énergie d'activation de la conductivité, est de 0,34 eV dans le cas

de dépôts réalisés sur l'argent doré et de 0,18 eV pour les dépôts réalisés sur l'or. L'énergie d'activation observée pour les dépôts réalisés sur l'argent doré est proche de l'énergie d'activation observée dans la littérature pour la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, qui est de 0,40 eV [14]. Les valeurs de la conductivité observées pour les dépôts réalisés sur l'argent doré sont de l'ordre de $4 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 360°C .

La différence de comportement entre les dépôts réalisés sur l'or et sur l'argent doré peut s'expliquer par le fait que l'or est un moins bon catalyseur de la réduction de l'oxygène que l'argent.

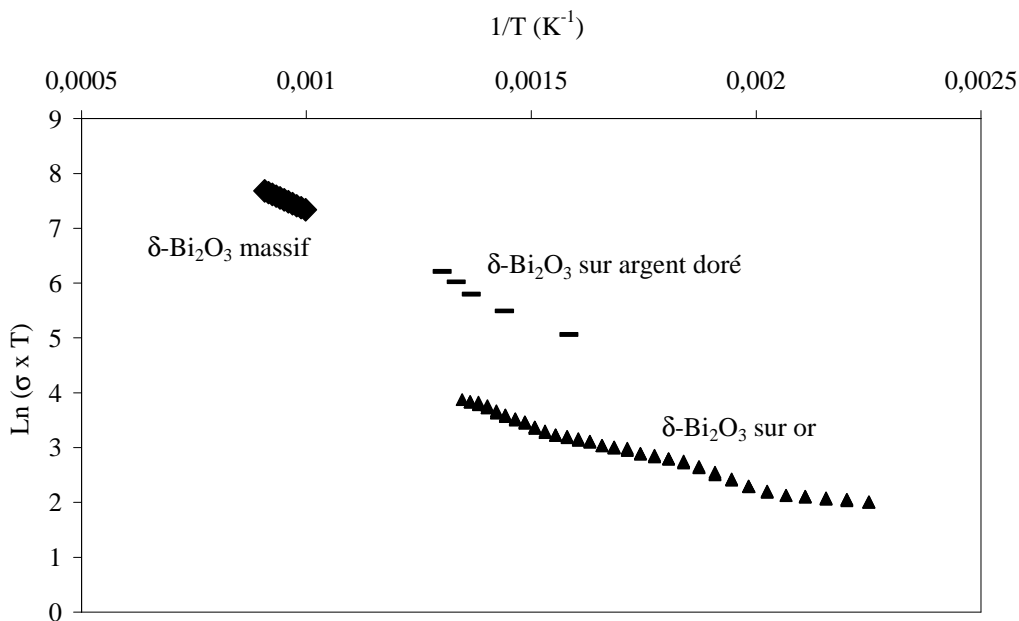


Figure III-32. Courbe de conductivité de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pour l'échantillon massif [14], ainsi que nos dépôts sur l'argent doré et sur l'or polycristallin.

Conclusion

Les dépôts réalisés sur les substrats en inox (304) montrent une conductivité très faible ($\sigma \approx 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) comparée à celle des dépôts réalisés sur l'or ou l'argent doré ($\sigma \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). La différence de comportement observée est attribuée aux mauvaises propriétés de l'inox à réduire l'oxygène. La différence de comportement entre les dépôts réalisés sur des substrats en argent et en or, provient de la meilleure perméabilité aux ions oxygène de l'argent par rapport à l'or. L'énergie d'activation de la conductivité des dépôts réalisés sur l'argent doré (0,34 eV) est très proche de celle observée pour le matériau massif (0,40 eV). Ceci tend à montrer que le comportement électrique des couches minces électrodéposées est proche du comportement du matériau massif.

III-6. Conclusion

Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre que le mécanisme de déposition de couches de structure $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ était complexe. La déposition de couches minces de structure $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ peut se faire de deux manières différentes, soit par voltampérométrie cyclique, soit par potentiométrie. Les couches minces ainsi déposées montrent bien la structure de la phase δ , les paramètres de maille sont légèrement supérieurs aux valeurs observées dans la littérature et la taille des grains calculée par la méthode de Scherrer varie d'environ 50 à 70 nm selon la méthode de déposition utilisée.

Les observations par MEB montrent que les dépôts sont denses et que leur surface est lisse. Des piqûres dans les couches sont néanmoins observées, elles trouvent leur origine dans le dégagement d'oxygène qui a lieu lors du processus de déposition, ou dans la réaction parasite d'oxydation de l'eau.

La structure des couches observée par MET est constituée de grains de taille moyenne (100 – 150 nm) et de plus petits grains (10 – 15 nm). La présence de grains de taille nanométrique serait alors responsable de la stabilité de la phase δ à température ambiante.

Les mesures de conductivité, des dépôts de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ élaborés sur différentes surfaces métalliques montrent un comportement différent selon la nature du substrat utilisé. Les dépôts réalisés sur l'inox possèdent des conductivités très faibles (de l'ordre de $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) alors que les dépôts réalisés sur l'argent doré possèdent une conductivité bien supérieure ($4\cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 360°C). La différence de comportement est attribuée à la nature du substrat choisi, l'argent possédant une meilleure perméabilité à l'oxygène et de meilleures propriétés catalytiques de réduction que l'inox.

III-7. Bibliographie

- [1] J.A. Switzer, M.G. Shumsky, E.W. Bohanam, *Science*, 284 (1999) 293.
- [2] J. V. Muydler, M. Pourbaix, *Rapport Technique 48 CEBELCOR mai 1957*.
- [3] International Centre of Diffraction Data, Release 2002 Powder Diffraction File, JCPDS File N° 66-2870.
- [4] International Centre of Diffraction Data, Release 2002 Powder Diffraction File, JCPDS File N° 04-0783.
- [5] International Centre of Diffraction Data, Release 2002 Powder Diffraction File, JCPDS File N° 27-0052.
- [6] F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, *Journal of Solid State Chemistry*, **97** (1992) 319.
- [7] A. Helfen, *Thèse de doctorat, Université de Marne la Vallée (2004)*.
- [8] S. Rousselot, M.P. Bichat, D. Guay, L. Roué, *Journal of Power Sources*, **175** (2008) 621.
- [9] V. Bhattacharya, E. Yamasue, K.N. Ishihara, K. Chattopadhyay, *Acta Materialia* **53** (2005) 4593
- [10] Z.P. Xia, Y.Q. Shen, J.J. Shen, Z.Q. Li, *Journal of Alloys and Compounds*, **453** (2008) 185.
- [11] T. Nikolov, M. Aroyo, E. Klein And S. Ikonopisov, *Thin Solid Films*, **30** (1975) 37.
- [12] J.R. Macdonald, *Solid State Ionics*, **15** (1985) 159.
- [13] R.L. Hurt, J.R. Macdonald, *Solid State Ionics*, **20** (1986) 111.
- [14] H. A. Harwig, A. G. Gerards, *Journal of Solid State Chemistry*, **26** (1978) 265.

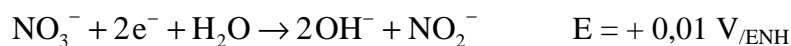
Chapitre IV. Synthèse et caractérisation des couches minces ZnO

Dans ce chapitre, nous aborderons la synthèse de films minces d'oxyde de zinc par voie électrochimique. Nous montrerons en particulier que les conditions mêmes dans lesquelles ils sont élaborés ont une grande influence sur la structure, la morphologie et les propriétés optiques des couches formées.

IV-1. Principe et mécanisme

L'électrodéposition de couches minces de ZnO peut se faire de plusieurs manières. La méthode d'élévation du pH local est la plus utilisée et est celle qui a été choisie pour cette étude.

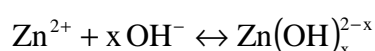
Cette méthode consiste à produire des ions OH⁻ au niveau de l'électrode de travail et, de ce fait, à augmenter localement le pH à l'interface électrode/électrolyte. La production d'ions OH⁻ se fait par réduction électrochimique d'un précurseur. Plusieurs précurseurs sont utilisés dans la littérature, tels que l'oxygène [1], les nitrates [2] ou encore l'eau oxygénée [3]. Les réactions mises en jeu pour les différents précurseurs sont données ci-dessous.



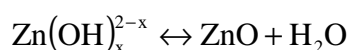
L'utilisation des ions nitrates comme précurseur conduit à la formation de dérivés gênants, notamment des nitrites, qui s'accumulent dans le bain électrochimique durant la synthèse. L'oxygène est le précurseur idéal, mais sa faible solubilité dans l'eau et la difficulté de contrôler sa concentration en réduit son utilisation. Par contre l'eau oxygénée est très soluble dans l'eau (> 10 M), de plus les produits de la réaction sont neutres, c'est la raison pour laquelle nous avons retenu ce précurseur pour réaliser des dépôts d'oxyde de zinc.

Dans notre cas, les ions OH^- seront ainsi formés par réduction de l'eau oxygénée à la surface de l'électrode, ils vont ensuite diffuser dans le milieu et ainsi créer un gradient de concentration à l'interface électrode/électrolyte.

Le diagramme de stabilité pH-Potentiel relatif au zinc est montré sur la *Figure IV-1*. L'augmentation du pH au niveau de l'électrode, qui est due à la réaction de réduction de l'eau oxygénée, correspond à un déplacement sur le diagramme pH-Potentiel vers les pH plus élevés. De plus, si la concentration en OH^- est suffisamment élevée, on observe la formation d'un précipité de $\text{Zn}(\text{OH})_x^{2-x}$.



Les hydroxydes de zinc ainsi formés ne sont pas stables et se transforment en oxyde de zinc thermodynamiquement plus stables :



L'équilibre de cette réaction sera fortement déplacé vers la droite avec des températures élevées. Nous travaillerons donc à des températures les plus élevées possible.

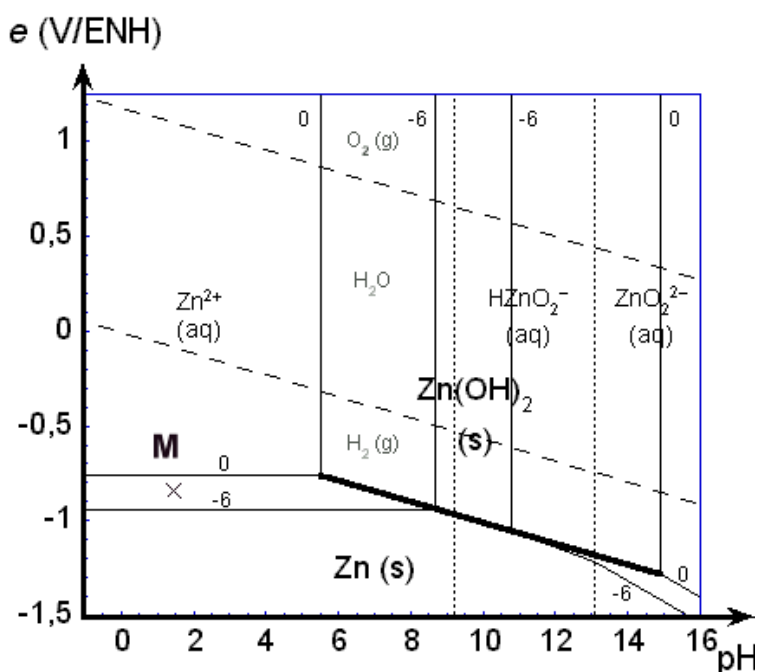
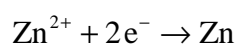


Figure IV-1. Diagramme de stabilité du zinc en solution [4].

IV-2. Etude par voltampérométrie cyclique

Les courbes de voltampérométrie cyclique de la solution électrolytique nous permettent de déterminer les potentiels d'oxydoréduction des différents couples présents dans la solution et par suite de déterminer la faisabilité de la réaction, ainsi que les plages potentiellement utilisables pour effectuer le dépôt.

La solution électrolytique utilisée pour le dépôt contient plusieurs espèces susceptibles de réagir, notamment Zn^{2+} , H_2O_2 et H_2O . Dans un premier temps, nous avons déterminé la plage de potentiel de réduction de Zn^{2+} en zinc métallique dans nos conditions expérimentales. En effet, si l'on désire déposer de l'oxyde de zinc, il est nécessaire d'éviter la réaction de réduction de Zn^{2+} en zinc métallique. La réaction d'oxydo-réduction est :



La relation de Nernst associée à cette réaction est :

$$E = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \times \text{Ln} [\text{Zn}^{2+}]$$

La solution étudiée est composée de 5 mM de Zn^{2+} , et de 0,1 M de KCl. L'utilisation de KCl est nécessaire pour permettre le passage du courant dans la solution. Les réactions d'oxydoréduction liées aux couples K^+/K et Cl^-/Cl_2 ne sont pas observées dans les plages de potentiel étudiées. La courbe de voltampérométrie cyclique enregistrée pour la solution contenant 5 mM de Zn^{2+} est présentée sur la *Figure IV-2*.

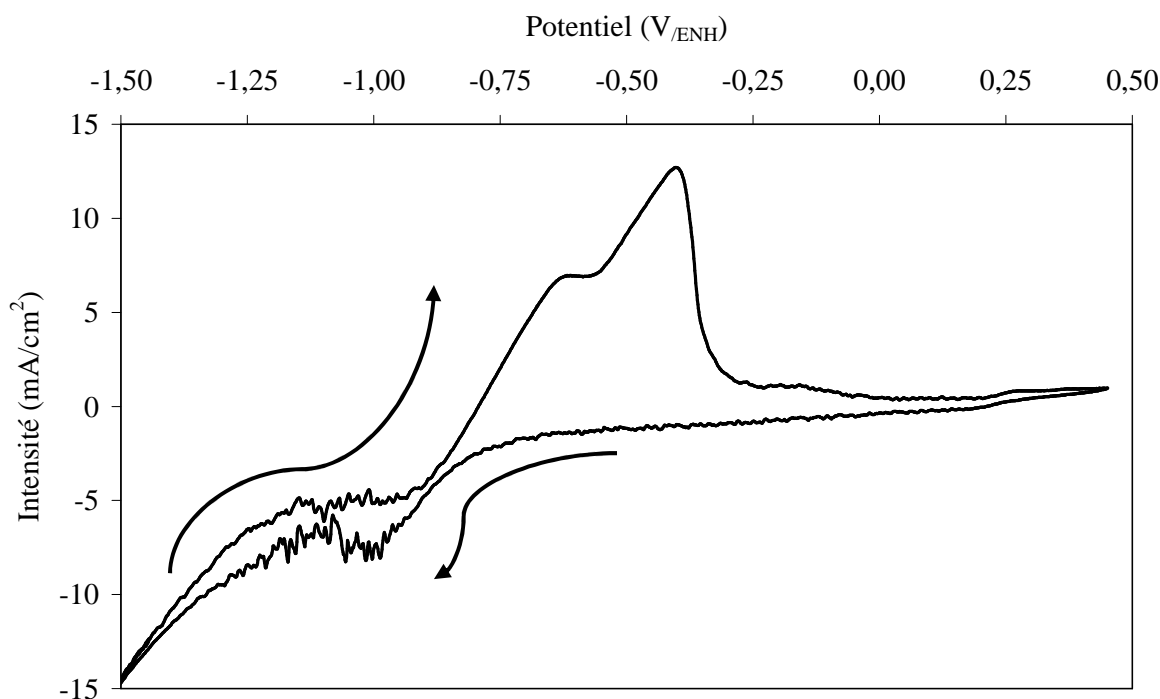
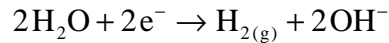


Figure IV-2. Voltampérométrie cyclique réalisée sur un substrat en or massif. L'électrolyte est composé de 5 mM $ZnCl_2$ et de 0,1 M de KCl. La température est maintenue à 70°C et la vitesse de balayage est de 50 mV/s.

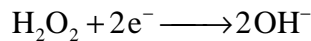
Lors du balayage des potentiels cathodiques (potentiels décroissants), on observe une vague de réduction commençant vers $-0,8 V_{/ENH}$. Cette vague de réduction correspond à la réduction de Zn^{2+} en Zn^0 . Le potentiel associé à cette réaction (donné par la relation de Nernst décrite précédemment) est de $-0,62 V_{/ENH}$ dans les conditions expérimentales choisies. La différence observée entre le potentiel théorique décrit par la relation de Nernst et le potentiel de réduction observé expérimentalement est due à la surtension qu'il est nécessaire d'appliquer à l'électrode en or pour observer la réaction.

Pour des potentiels cathodiques plus élevés, on observe la réaction de réduction de l'eau. Etant données les surtensions qu'il nous a été nécessaire d'appliquer, nous pouvons dire que, dans notre cas, la réaction de réduction de l'eau se produit à des potentiels négatifs plus importants que la relation de Nernst ne le prédit. En effet, le potentiel prédit par la relation de Nernst est de $-0,47 V_{/ENH}$, or nous observons qu'il est nécessaire d'appliquer un potentiel supérieur à $-1 V_{/ENH}$ pour observer la réaction de réduction de l'eau. Lors du balayage inverse des potentiels, la réaction d'oxydation du zinc est observée à un potentiel décalé d'environ 500 mV.



$$E = E_0 - 0,067 \text{ pH} = -0,47 \text{ V}_{/\text{ENH}} \quad (\text{dans les conditions expérimentales})$$

La réaction de réduction de H_2O_2 est la réaction qui va contrôler la croissance des couches minces de ZnO , car c'est celle qui va permettre la création des ions OH^- . La demi-équation de réduction de H_2O_2 est :



Le potentiel associé à la réaction est donné par la relation de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \times \text{Ln} \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{OH}^-]^2} = +0,69 \text{ V}_{/\text{ENH}} \quad (\text{relation de Nernst})$$

Le potentiel de réduction est de $+0,69 \text{ V}_{/\text{ENH}}$ pour la réduction de H_2O_2 dans les conditions expérimentales choisies, c'est-à-dire à $\text{pH} = 7$, $T = 70^\circ\text{C}$ et en présence de 5 mM de H_2O_2 .

Ce potentiel de réduction de H_2O_2 donné ne tient pas compte des surtensions à appliquer au système pour observer la réaction. Cette surtension va dépendre de la nature de l'électrode de travail (substrat métallique) utilisée. L'étude en voltampérométrie cyclique nous permet ainsi de déterminer le potentiel de réduction de H_2O_2 sur les différentes surfaces métalliques.

Différents substrats ont été utilisés : l'or, l'argent, le cuivre et l'inox (304). Les courbes de voltampérométrie cyclique obtenues avec ces différents substrats, en utilisant une solution contenant 5 mM de H_2O_2 et $0,1 \text{ M}$ de KCl sont montrées sur la *Figure IV-3*. Le balayage en potentiel commence à partir du potentiel libre qui se crée entre la solution électrolytique et l'électrode (sans appliquer de différence de potentiel au système).

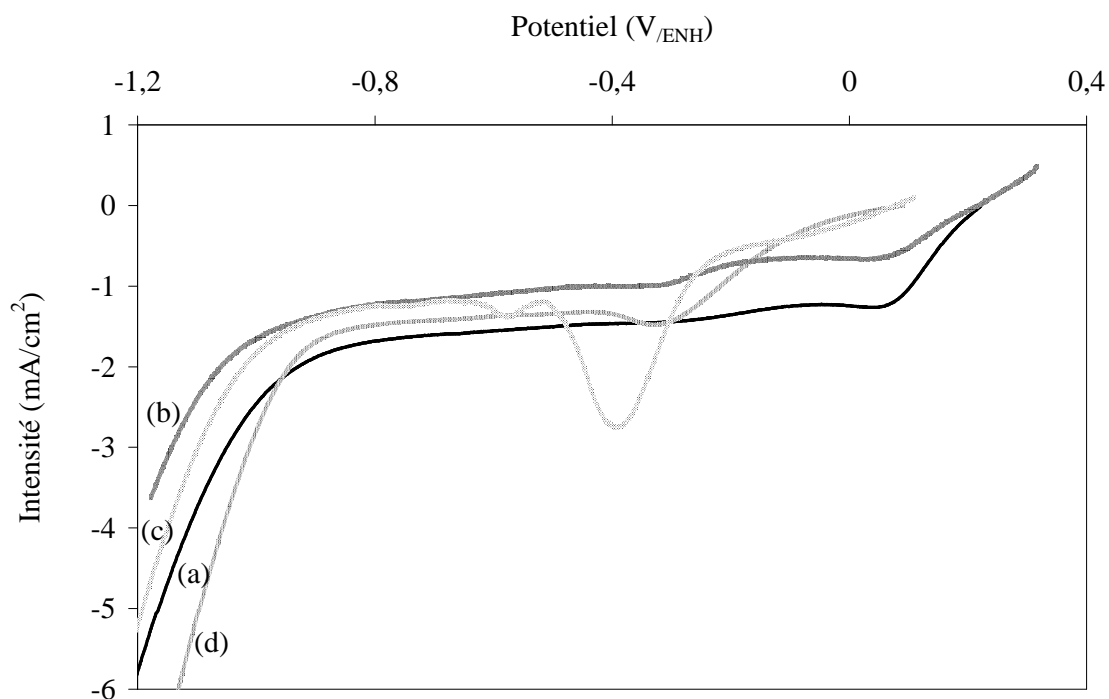


Figure IV-3. Voltampérométrie cyclique réalisée sur l'or (a), l'argent (b), le cuivre (c) et l'inox (304) (d). L'électrolyte est composé 0,1 M de KCl et de 5mM de H_2O_2 . La température est de $70^\circ C$ et la vitesse de balayage est de 50 mV/s.

Le potentiel libre qui se crée est différent selon la nature du métal constituant l'électrode, la nature de la double couche électronique est donc différente en fonction du substrat utilisé. Lorsque l'on balaye le système en potentiels décroissants, on observe que le potentiel nécessaire pour engager la vague de réduction de H_2O_2 varie selon la nature du substrat utilisé. Dans le cas du cuivre, la vague de réduction débute à partir de $-0,25 V_{/ENH}$, alors que dans le cas de l'argent ou de l'or elle est engagée à partir d'environ $+0,20 V_{/ENH}$. Ainsi la surtension à appliquer au système pour observer la réaction de réduction est différente selon la nature du substrat utilisé, ceci devra être pris en compte lors du dépôt de ZnO. La surtension à appliquer au système est liée à la cinétique de la réaction qui est différente en fonction du métal utilisé.

Une fois la réaction de réduction engagée, l'intensité de la réaction est stable (palier de diffusion) jusqu'aux environs de $-0,9 V_{/ENH}$. Une augmentation rapide de l'intensité est ensuite observée pour les potentiels plus négatifs correspondant à la réaction de réduction de l'eau.

Les différentes courbes de voltampérométrie cyclique réalisées en présence de Zn^{2+} et de H_2O_2 sont reportées sur la *Figure IV-4*. Lors de ces cycles, on observe toujours la vague de réduction de H_2O_2 (+ 0,05 $V_{/ENH}$) et celle de Zn^{2+} (- 0,80 $V_{/ENH}$). La plage de potentiel permettant de déposer le ZnO sans présence de zinc métallique s'étend alors entre ces deux potentiels.

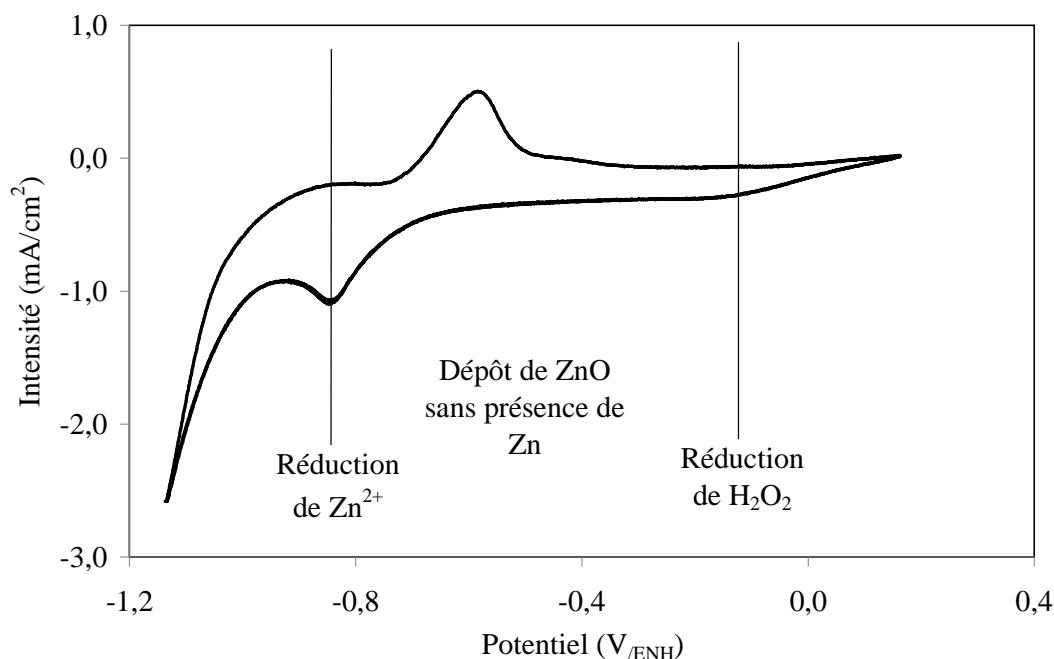


Figure IV-4. Voltampérométrie cyclique réalisée sur un substrat en or massif. L'électrolyte est composé de 5 mM H_2O_2 , 5 mM $ZnCl_2$ et 0,1 M KCl , la température est maintenue à 70°C et la vitesse de balayage est de 50 mV/s.

Etant donné que les surtensions à appliquer pour obtenir la réduction de H_2O_2 sont différentes en fonction de la nature du substrat utilisé, nous utiliserons les potentiels les plus négatifs pour pouvoir comparer les résultats. On choisira donc un potentiel compris entre - 0,7 et - 0,8 $V_{/ENH}$, en essayant d'obtenir le courant le plus élevé, qui conduit à la formation d'une plus grande quantité de ZnO avec une vitesse plus importante.

IV-3. Dépôt de ZnO par la méthode potentiostatique

Dans notre étude, les couches minces de ZnO ont été déposées par application d'un potentiel constant de $-1,5 \text{ V}_{\text{MSE}}$ sur différents substrats métalliques (le cuivre, l'or, le silicium doré, l'argent et l'inox 304), ceci pendant une durée d'une heure. Les substrats ont été polis mécaniquement en utilisant des disques de carbure de silicium de différentes granulométries afin d'obtenir des surfaces de départ identiques, excepté pour les substrats en silicium doré, lesquels sont utilisés directement.

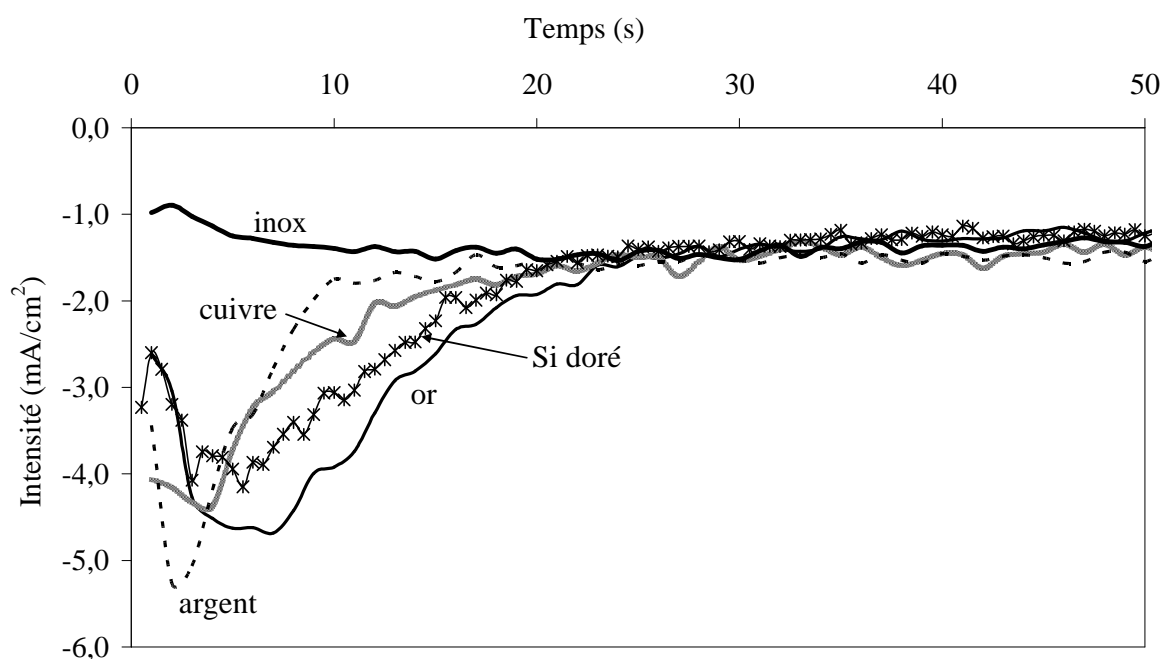


Figure IV-5. Courbes d'ampérométrie obtenues lors de la synthèse de couches minces de ZnO sur différentes surfaces métalliques. L'électrolyte est composé de 5 mM ZnCl_2 , 5 mM de H_2O_2 et de 0,1 M de KCl.

L'influence de la nature du substrat sur le dépôt électrochimique est montrée sur la Figure IV-5. On observe une rapide augmentation de l'intensité de la réaction au début de la croissance du dépôt, une fois le maximum atteint, l'intensité de la réaction diminue progressivement et tend vers une valeur stable d'environ $-200 \mu\text{A}$ jusqu'à l'arrêt de la croissance.

Cette première partie du dépôt correspond à l'évolution de la surface de l'électrode de travail. En effet, la différence observée entre les courbes au début du dépôt correspond au

moment où le substrat métallique constitue l'électrode. La surface de l'électrode se couvrant progressivement de ZnO, le substrat métallique n'intervient alors plus dans la réaction électrochimique. Au-delà de ce début, nous observons avec le temps le même palier de dépôt quel que soit le substrat de départ. Nous pouvons donc dire que la différence de forme des courbes de dépôts au début de la croissance du ZnO est due à la différence des propriétés de réduction de H₂O₂ présentées par les différents métaux étudiés.

Diffraction des rayons X

La structure des dépôts obtenus par mode potentiostatique a été étudiée par diffraction des rayons X. La *Figure IV-6* montre le diffractogramme X d'un dépôt réalisé sur un substrat d'or massif.

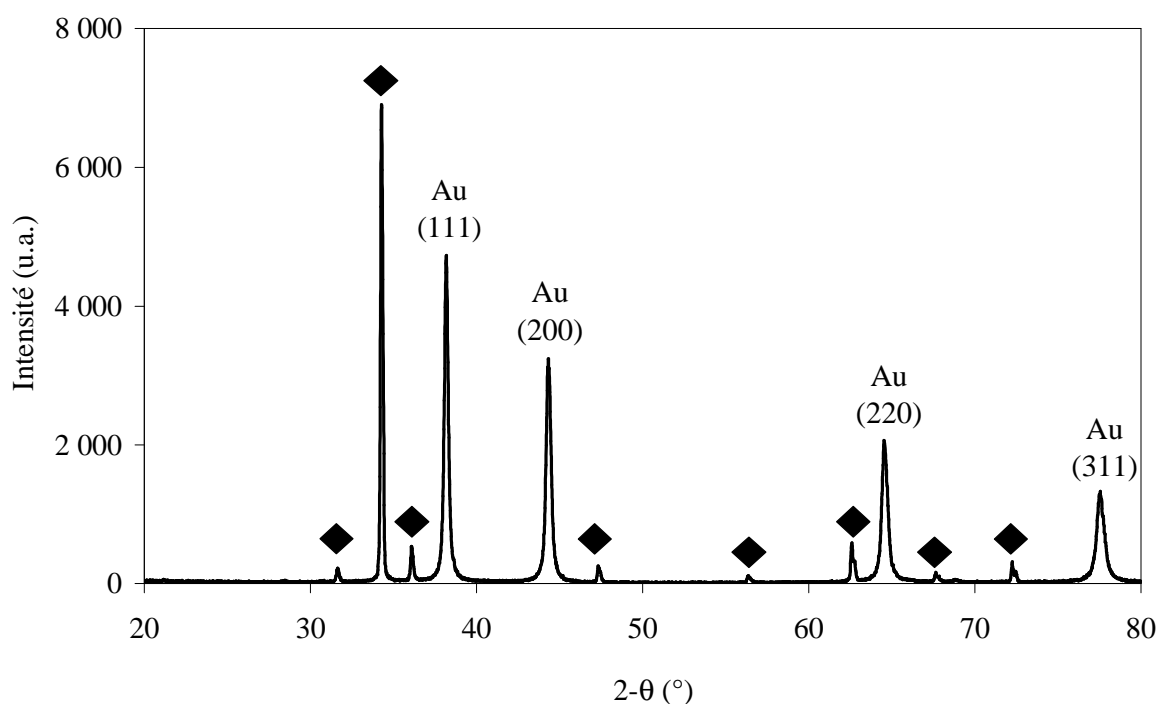


Figure IV-6. Diffractogramme X d'un dépôt de ZnO déposé sur un substrat en or massif. Les losanges (◆) indiquent les pics de diffraction de la phase Würtzite de ZnO.

Les diffractogrammes X observés montrent bien la présence de la phase B4 de ZnO type Würtzite [5]. Les différents paramètres calculés de la structure ZnO sont résumés dans le *Tableau IV-1*. On constate que, pour les dépôts réalisés sur le cuivre et l'argent, seul le pic (002) de ZnO est présent. Les dépôts réalisés sur les autres substrats sont légèrement moins

orientés, comme en témoignent les différents coefficients de texture calculés à partir de l'équation :

$$TC_{(hkl)} = \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_{o(hkl)}}}{N^{-1} \sum \frac{I_{(hkl)}}{I_{o(hkl)}}}$$

Les valeurs des paramètres de maille a et c extraites des diffractogrammes sont supérieures à celle observée classiquement pour ZnO qui est de $a = 3,249 \text{ \AA}$ et $c = 5,207 \text{ \AA}$ [5]. Cette différence est significative, elle peut être due à plusieurs facteurs :

- la différence des paramètres de maille entre le substrat et ZnO,
- la présence d'impuretés dans la structure cristalline du dépôt [6],
- la présence de contraintes liées à la méthode de fabrication utilisée [7].

Substrat	Paramètre a (Å)	Paramètre c (Å)	Coefficient de texture		
			TC ₍₁₀₀₎	TC ₍₀₀₂₎	TC ₍₁₀₁₎
Ag	-	5,237	0	3,00	0
Cu	-	5,236	0	3,00	0
Au	3,261	5,224	0,05	2,89	0,06
Inox	3,257	5,216	0,06	2,90	0,04
Si doré	3,251	5,228	0,02	2,97	0,01

Tableau IV-1. Paramètres de maille et coefficients de texture calculés à partir des diffractogrammes X en fonction du type de substrat utilisé.

Les tailles des grains calculées par la méthode de Scherrer sont reportées dans le *Tableau IV-2*. Ces tailles calculées en fonction du pic de diffraction montrent une dispersion importante. Cette observation nous donne une information sur la forme des grains. En effet, l'élargissement des pics de diffraction dans la direction (002) est beaucoup plus faible que dans les autres directions, ceci indique que les grains sont étirés dans la direction (002). Ainsi la structure polycristalline du dépôt est probablement une structure de type colonnaire comme beaucoup d'oxydes en couches minces [8,9].

2θ (°)	Plan de diffraction	Intensité relative (%)	Taille des grains (nm)
36,968	(100)	5,3	68
40,093	(002)	100	423
42,236	(101)	14,3	85
55,617	(102)	6,2	113
66,586	(110)	2	39
74,211	(103)	9,9	69

Tableau IV-2. Taille de grains calculée avec la méthode de Scherrer en fonction de l'angle de diffraction considéré, dépôt réalisé sur de l'inox.

Observation par diffusion Raman

L'oxyde de zinc cristallise dans le réseau de type hexagonal compact (HC), le groupe de symétrie ponctuel est C_{6v}^4 . La théorie des groupes appliquée à la symétrie du cristal de ZnO donne la symétrie $A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1$ au point Γ de la zone Brillouin. Les symétries actives en spectroscopie Raman sont les symétries A_1 , E_1 , $2E_2$, les symétries de type B_1 ne sont observables qu'en spectroscopie Infrarouge, et elles ne sont pas actives en spectroscopie Raman. Les symétries de type A_1 et E_1 sont polaires, elles seront donc chacune dédoublées en une composante de type longitudinal (LO) et une de type transversal (TO).

Les spectres de diffusion Raman des différentes couches de ZnO électrodéposées sur différentes surfaces métalliques sont présentés sur la *Figure IV-7*. L'incidence de la lumière est normale au plan de l'échantillon. On observe ainsi la lumière rétrodiffusée par la couche.

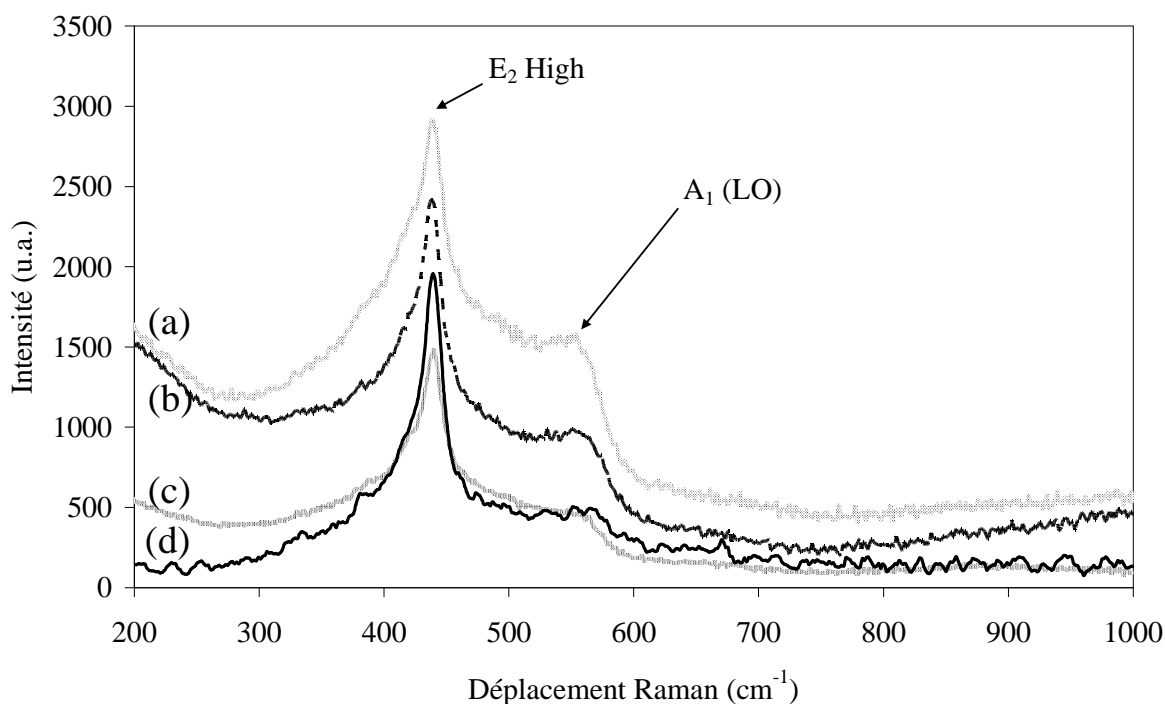


Figure IV-7. Spectre de diffusion Raman de dépôts réalisés sur le cuivre (a), l'inox (b), l'or (c) et le silicium doré (d).

Les spectres de diffusion Raman obtenus pour nos dépôts présentent deux pics de diffusion, le premier centré sur 439 cm^{-1} et le second moins bien défini vers 560 cm^{-1} . Le pic de diffusion situé à 439 cm^{-1} est attribué au mode de vibration de type E_2 (high). L'attribution du second pic de diffusion Raman est plus difficile étant donnée la forme du pic et la valeur différente de celles relevées dans la littérature [10]. La littérature nous indique que pour un cristal de ZnO, le mode de vibration A_1 (LO) possède une énergie de vibration de 575 cm^{-1} et celle de type E_1 (LO) une énergie de 585 cm^{-1} . Nous attribuons alors le pic de diffusion observé à la vibration de type A_1 (LO) car elle est plus proche des valeurs observées dans la littérature. Cette hypothèse est renforcée par des considérations géométriques du système d'observation. En effet, pour une incidence de la lumière normale à la surface, seuls les modes de vibrations de type E_2 (high) et A_1 (LO) sont autorisés par la théorie de la symétrie des groupes, si les dépôts sont orientés selon l'axe c du cristal de ZnO.

Les dépôts réalisés sur différents substrats métalliques montrent le même type de spectre Raman. La nature de la surface métallique ne semble donc pas influencer la structure cristalline du ZnO électrodéposé.

Substrat utilisé	Déplacement Raman E₂ (High) (cm⁻¹)	Contrainte calculée (GPa)
Si doré	439,1	0,5
Au	439,0	0,4
inox	439,0	0,4
cuiivre	438,5	0,3

Tableau IV-3. Déplacements Raman observés pour les dépôts réalisés sur différents substrats et les contraintes calculées à partir du mode de vibration E₂.

Les énergies de vibrations observées lors des différentes expériences de diffusion Raman sont directement liées à la nature des liaisons dans le matériau. Le mode vibration E₂ (High) est directement corrélé à la vibration du sous-réseau oxygène [10]. La différence observée entre les valeurs expérimentales et les valeurs de la littérature indique que la nature des liaisons dans nos dépôts est légèrement différente de celle de ZnO massif.

Le mode de vibration E₂ (High) possède un déplacement Raman de 439 cm⁻¹. Cette énergie de vibration est plus élevée que la valeur attribuée à ce mode de vibration dans le cas du ZnO massif qui est de 437 cm⁻¹ [11]. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de la déformation de la structure de ZnO. La principale raison étant la présence de contraintes résiduelles à l'intérieur du dépôt, contraintes qui sont dues à la méthode de fabrication. Descremps *et al.* [12] ont montré que l'évolution de la fréquence de vibration du mode E₂ (High) en fonction de la contrainte appliquée est linéaire, et que la relation reliant la contrainte σ et $\Delta\nu$ est :

$$\Delta\nu = - 4,4 \times \sigma$$

avec :

$\Delta\nu$: différence de vibration du mode E₂ (High) observée sous contrainte et sans contrainte, exprimée en cm⁻¹.

σ : contrainte mécanique exercée sur la couche mince de ZnO, elle est exprimée en GPa.

A partir de cette relation, nous avons pu calculer les différentes valeurs des contraintes (voir *Tableau IV-3*). On observe une contrainte comprise entre 0,3 et 0,5 GPa. Ces valeurs de contraintes sont assez faibles, elles sont en adéquation avec la littérature dans laquelle des contraintes compressives de l'ordre de 0,9 à 9 GPa sont observées pour des couches minces de ZnO déposées sur du silicium [11].

Microscopie à balayage électronique (MEB)

L'aspect de surface des couches minces électrodéposées a été étudié par microscopie à balayage électronique. Les dépôts réalisés sur les différents substrats métalliques ont été observés et les images obtenues sont présentées sur la *Figure IV-8*.

Les dépôts réalisés sur différentes surfaces métalliques présentent des microstructures assez différentes selon la nature du substrat utilisé. Les dépôts réalisés sur l'or polycristallin (*Figure IV-8 (a)*) présentent une surface composée de grains de formes allongées. Par ailleurs les dépôts réalisés sur le silicium doré possèdent une surface constituée de feuilles de formes hexagonales. La différence de microstructure observée entre les dépôts sur l'or massif et sur le silicium doré, vient vraisemblablement de la microstructure différente présentée par les surfaces de départ. Les couches minces de ZnO déposées sur l'inox (*Figure IV-8 (c)*) présentent aussi une microstructure différente : la surface de la couche présente des aspérités de très faible taille, ce qui rend l'aspect des couches très rugueux. Par contre, la couche mince déposée sur le cuivre (*Figure IV-8 (d)*) présente une surface dense et lisse, néanmoins, on observe que la surface n'est pas totalement couverte par le ZnO.

Les analyses par EDXS montrent que le rapport [Zn]/[O] est légèrement inférieur à 1. Ceci indique que le dépôt est légèrement excédentaire en oxygène, ces observations seront corrélées avec les observations réalisées par photoluminescence.

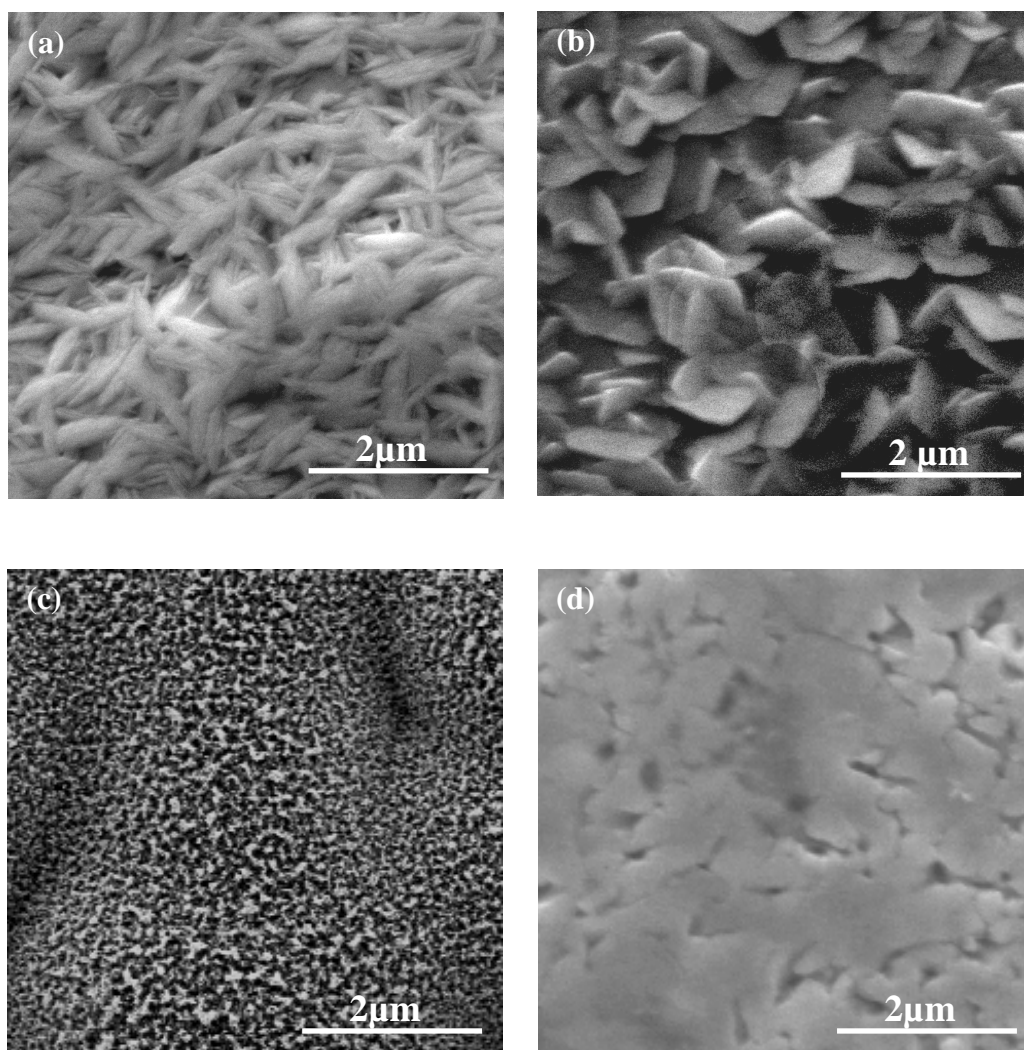


Figure IV-8. Images MEB des dépôts ZnO réalisés sur l'or (a), le silicium doré (b) l'inox (c) et le cuivre (d).

Microscopie à force atomique (AFM)

Ces échantillons ont aussi été étudiés par AFM, les images obtenues sont montrées sur la Figure IV-9. Les différentes caractéristiques des couches minces de ZnO sont extraites et sont présentées dans le Tableau IV-4. Ces images confirment les observations réalisées par microscopie à balayage électronique. Les dépôts réalisés sur l'or (Figure IV-9 (a)) sont homogènes et leur rugosité de surface observée est de 28 nm. Les images montrent néanmoins des variations dans l'épaisseur (contraste observé) des dépôts. Ceci est dû à la méthode de préparation des substrats. En effet, les substrats en or polycristallin sont polis mécaniquement. La dernière étape du polissage étant un polissage mécanique à l'aide d'une suspension

colloïdale ($\phi = 50 \text{ nm}$), il en résulte que les surfaces obtenues possèdent une rugosité initiale qui se retrouve après le dépôt.

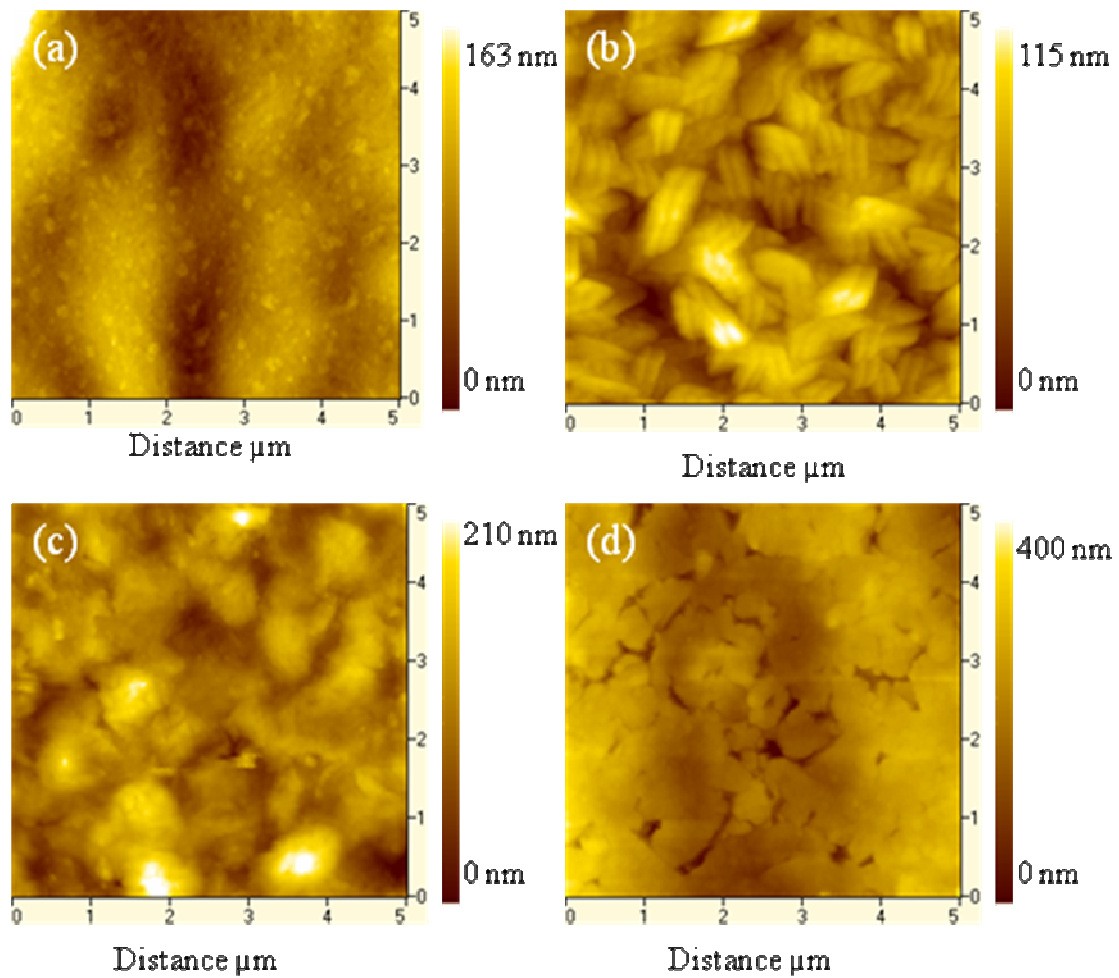


Figure IV-9. Images obtenues par microscopie à force atomique sur les substrats en or (a), en silicium doré (b), inox (c) et cuivre (d).

Dans le cas des dépôts réalisés sur le silicium doré, la surface des dépôts observée par AFM montre également une bonne homogénéité. Dans ce cas, la rugosité des substrats initiaux est négligeable comparée à celle observée après dépôt. La rugosité des dépôts estimée est de 20 nm dans ce cas.

La rugosité des dépôts obtenus sur les substrats en inox est d'environ 34 nm, le polissage des substrats se fait dans les mêmes conditions que pour les substrats en or. Pour les films déposés sur le cuivre, la rugosité calculée est relativement importante, environ 65 nm. Cette valeur de rugosité est en fait une moyenne de rugosités calculée sur l'ensemble de l'image. Cette valeur rend compte des trous observés en MEB dans les couches minces.

Substrat	Rugosité RMS (nm)
Inox	34
Cuivre	65
Or	28
Si doré	20

Tableau IV-4. Rugosité observée pour différents substrats, valeur moyennée par RMS.

Photoluminescence

La mesure de photoluminescence obtenue sur un dépôt réalisé sur silicium doré est montrée sur la *Figure IV-10*. Les spectres de photoluminescence obtenus sur les couches minces déposées sur différents substrats sont identiques, nous avons donc choisi de ne présenter que le spectre réalisé sur le silicium doré. Les différents spectres sont alors déconvolués à l'aide de fonctions de type gaussienne, ce qui permet d'isoler les différents types d'émission.

Le pic d'émission situé dans l'UV vers 350-370 nm est en fait composé de trois pics différents et chacun représente un mécanisme d'émission différent. La mesure en photoluminescence a été traitée par un logiciel d'ajustement, les caractéristiques des différents pics obtenus par déconvolution du spectre expérimental sont présentées dans le *Tableau IV-5*.

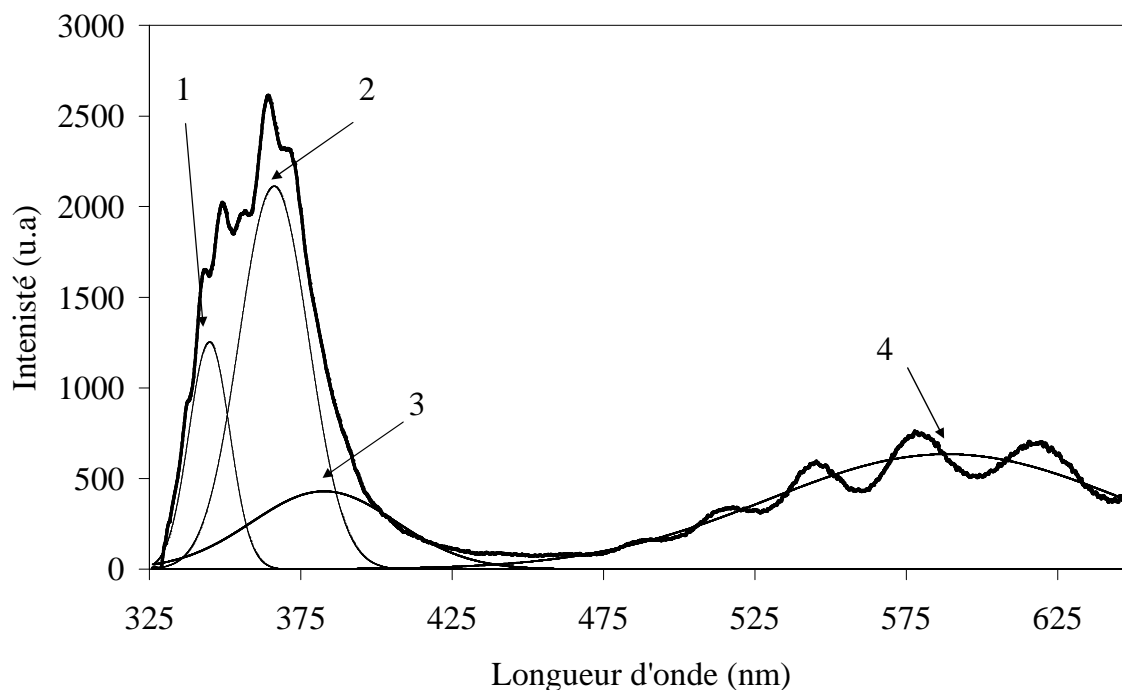


Figure IV-10. Spectre de photoluminescence observé pour une couche mince de ZnO déposée sur un substrat de silicium doré.

N° pic	Centre (nm)	Centre (eV)	FWHM (nm)	Intensité (u.a)
1	344,8	3,60	16	1250
2	366,1	3,39	27	2113
3	382,5	3,24	56	430
4	588,3	2,11	139	635

Tableau IV-5. Caractéristiques des différentes émissions observées en photoluminescence.

Le premier pic, centré sur 344 nm, possède une énergie supérieure à la valeur référencée pour le ZnO qui est de 368 nm. Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de cette augmentation de la valeur du band-gap (BG) de ZnO :

- Un effet de Taille. En effet, lorsque la taille des cristaux diminue suffisamment, la structure électronique du matériau change, on observe alors des effets de confinement quantique. Pour l'oxyde de zinc, la taille critique nécessaire pour l'observation d'effet de confinement est donnée par la valeur du rayon de Bohr, qui est égale à 2 – 5 nm selon la littérature [13]. Cet effet n'est donc pas la raison de l'émission observée à 344

nm étant donné que la taille des grains de nos dépôts est largement supérieure à ces valeurs.

- Un effet de type Burstein-Moss [14]. L'effet Burstein-Moss est un effet très connu dans le milieu des semi-conducteurs, il a pour conséquence une forte augmentation de la concentration d'électrons dans la bande de conduction (Figure IV-11). Il en résulte une augmentation de la valeur du BG observée pour ZnO. Cette augmentation de la valeur du BG est proportionnelle à la concentration en électrons dans la bande de conduction. Cette explication n'a pas été retenue dans notre cas, car nous pensons que l'effet Burstein-Moss implique l'augmentation du BG seulement, et non l'apparition d'un nouveau pic.

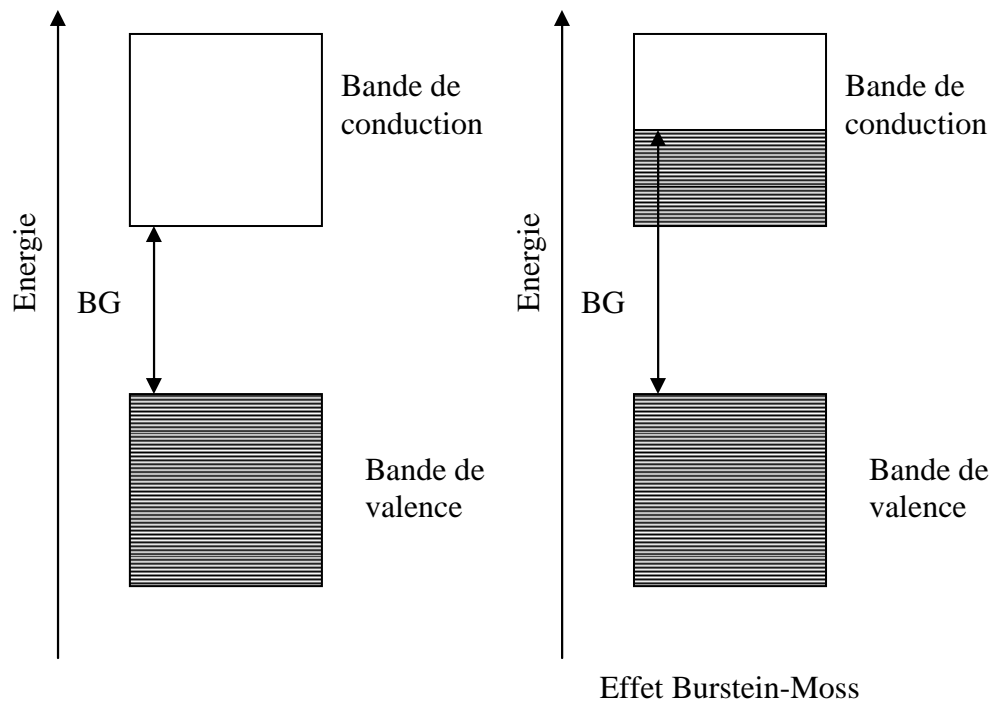
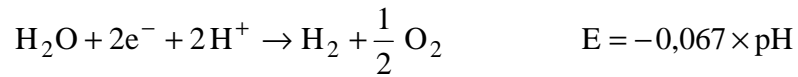


Figure IV-11. Schéma illustrant l'effet Burstein-Moss dans un semi-conducteur.

- Emission d'un autre composé. L'émission d'un autre composé est aussi possible. Bien qu'aucun autre composé n'ait été détecté par diffractions des rayons X, ni par diffusion Raman, c'est l'explication la plus probable dans notre cas. En effet lors de la déposition, certaines espèces telles que $Zn(OH)_x$ peuvent rester dans les dépôts et ne pas être déshydratées. Les études de recuit par PL (voir paragraphe IV-5) mettront en évidence la disparition du pic correspondant à $Zn(OH)_x$.

L'émission de ZnO est observée vers 366 nm, ce qui correspond à un BG de 3,39 eV qui est en accord avec la littérature. Néanmoins elle est légèrement supérieure aux valeurs habituellement observées, autour de 370-372 nm [11]. Cet écart peut être expliqué par l'effet Burstein-Moss qui apparaîtrait avec la présence de Zn(OH)_x d'une part et d'Hydrogène dans la structure d'autre part. La présence d'hydrogène est liée à la réaction de réduction de l'eau.



L'émission observée à 382 nm est attribuée à la présence de défauts structuraux dans le cristal de ZnO. Cette bande d'émission est appelée Urbach Tail [15].

L'émission observée dans la partie visible du spectre est centrée sur une valeur de 580 nm (2,11 eV). L'origine de l'émission de ZnO dans le domaine visible, est toujours un sujet à controverse. L'origine de cette émission provient de défauts intrinsèques ou extrinsèques au matériau. Trois émissions sont généralement observées dans le cas de ZnO :

L'émission de couleur verte (\approx 525 nm ou 2,5 eV) [16]. Son origine est toujours sujette à controverse, mais elle est généralement reliée à la présence de lacunes en oxygène.

L'émission de couleur jaune-orange (\approx 580 nm ou 2,1 eV) [16]. Elle est généralement attribuée à la présence d'un excès d'oxygène dans le ZnO.

L'émission de couleur rouge (\approx 640-680 nm ou 1,8-1,9 eV) [16]. Cette émission est beaucoup moins observée et semble être également liée à la présence de lacunes en oxygène comme l'émission dans le vert. Elle impliquerait des niveaux de transition différents de ceux observés pour l'émission dans le vert.

L'émission qui est observée dans le cas de nos couches minces est alors attribuée à la présence d'un excès d'oxygène dans la structure de ZnO. Ces résultats sont en accord avec les observations réalisées par EDXS, et seront rediscutés dans la partie concernant le traitement thermique des couches minces (§ IV-6).

Sur la *Figure IV-10*, nous observons aussi des oscillations sur les spectres de photoluminescence. La présence de ces oscillations est attribuée au phénomène d'interférences dues à l'épaisseur du film de ZnO électrodéposés.

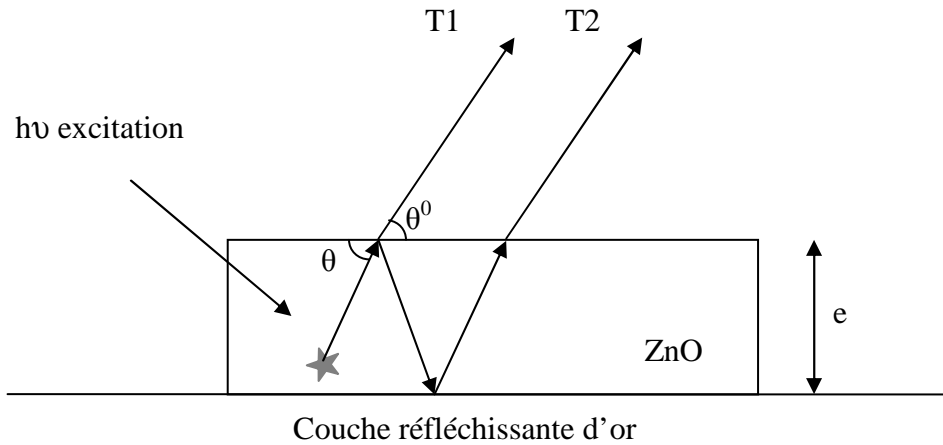


Figure IV-12. Schéma montrant le phénomène d'interférences dans les couches minces de ZnO.

Le système composé de la couche mince de ZnO et du substrat en silicium doré constitue un interféromètre de type Fabry-Pérot. Pour ce type d'interféromètre, la séparation entre deux maxima d'intensité est déterminée par l'équation suivante :

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2e * \left[n - \lambda \frac{dn}{d\lambda} \right]}$$

avec : λ : longueur d'onde
 e : épaisseur de la couche
 n : indice de réfraction du matériau
 $dn/d\lambda$: dispersion de l'indice de réfraction.

La dispersion ($dn/d\lambda$) de l'indice de réfraction du matériau est supposée nulle dans la gamme de longueur d'onde étudiée. L'approximation est justifiée en remarquant, sur la Figure IV-13, que $\Delta\lambda$ est quasi constant en fonction de λ . On remplace alors les longueurs d'onde en énergie, et l'équation précédente peut être simplifiée, il vient :

$$\Delta E = \frac{hc}{2ne}$$

avec : ΔE : différence d'énergie séparant deux maxima d'intensité.
 n : indice de réfraction du milieu considéré
 e : épaisseur de la couche mince
 h : constante de Planck
 c : vitesse de la lumière dans le vide.

L'épaisseur de cette même couche mince de ZnO a été mesurée à l'aide d'un profilomètre, elle est d'environ 1,9 μm . Par suite, dans le domaine de longueur d'onde étudié (1,9 – 2,9 eV), l'indice de réfraction calculé est égal à 1,90.

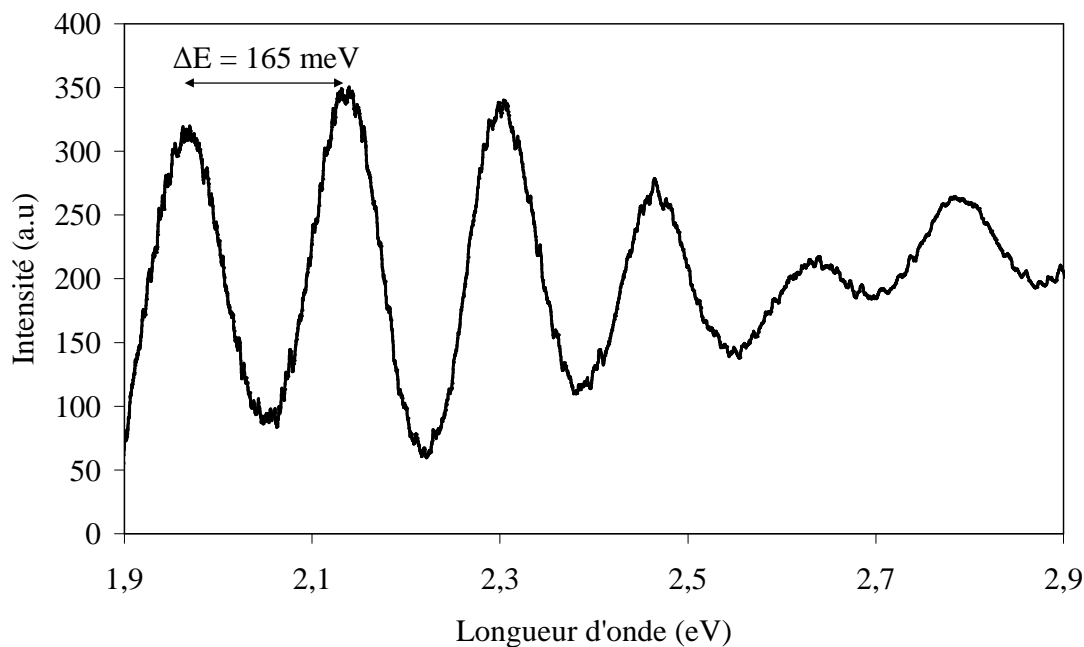


Figure IV-13. Oscillations observées lors des expériences de photoluminescence sur les couches minces ZnO électrodéposées.

Conclusion

La structure identifiée par diffraction des rayons X est la structure Würtzite de ZnO pur. Les paramètres de maille des couches minces de ZnO sont plus élevés que pour le matériau pur. L'origine de cet écart n'est pas encore bien comprise, elle peut résulter de contraintes résiduelles liées à la méthode de fabrication et des substrats utilisés ; elle peut également provenir de la présence d'impuretés dans le cristal. La croissance des couches minces de ZnO se fait clairement dans la direction c de la maille cristalline de ZnO. L'orientation est très prononcée dans le cas des dépôts sur le cuivre et sur l'argent puisque l'on observe des pics de diffraction de type (002).

Les couches minces de ZnO, élaborées par la méthode potentiostatique sur différents substrats métalliques, montrent des microstructures différentes selon la nature du substrat utilisé. Les mesures d'AFM et les observations au MEB montrent que les couches déposées sur les substrats en silicium doré présentent un état de surface lisse et homogène de meilleure

qualité que ceux obtenus sur les autres substrats. Ceci est à attribuer à l'excellente qualité de la surface du substrat initial.

La diffusion Raman confirme l'orientation des couches minces de ZnO. On observe également la présence de contraintes dans le matériau de l'ordre de 0,4 GPa.

Les expériences de photoluminescence nous ont permis de déterminer les propriétés d'émission des couches minces élaborées. Nous avons ainsi observé la présence d'une émission vers 345 nm que nous avons attribuée à l'hydroxyde de zinc dans le dépôt, ainsi qu'un effet de type Burstein-Moss dû certainement à la présence de H₂ dans les couches. A partir des oscillations présentes sur les spectres de photoluminescence, nous avons pu remonter à l'indice de réfraction n des films ZnO électrodéposés. L'indice de réfraction ainsi calculé est d'environ 1,90 pour les longueurs d'ondes comprises entre 1,9 et 2,9 eV.

IV-4. Etude des dépôts réalisés par la méthode galvanostatique

La méthode de déposition galvanostatique est assez peu utilisée dans la synthèse de ZnO. L'avantage de cette méthode est que l'on contrôle la charge traversant le système et que l'on peut ainsi contrôler la vitesse de croissance. Mais, l'inconvénient est que l'on ne peut pas définir la réaction qui se produit à l'interface électrode/électrolyte.

Nous avons essayé de déposer des couches minces de ZnO par cette méthode. Les densités de courant ont été choisies en fonction de l'intensité observée lors du dépôt de couches minces par ampérométrie. Les intensités observées lors de ces expériences ont montré l'établissement d'un courant d'environ $-200 \mu\text{A}$ pour une surface de $0,2 \text{ cm}^2$ (surface effective du dépôt de nos échantillons). Nous avons donc choisi quelques intensités autour de cette valeur pour déposer des couches minces de ZnO.

Les courbes de potentiométrie enregistrées pour différentes valeurs de courants imposés sont reportées sur la *Figure IV-14*. Le substrat choisi pour effectuer cette étude est le silicium doré.

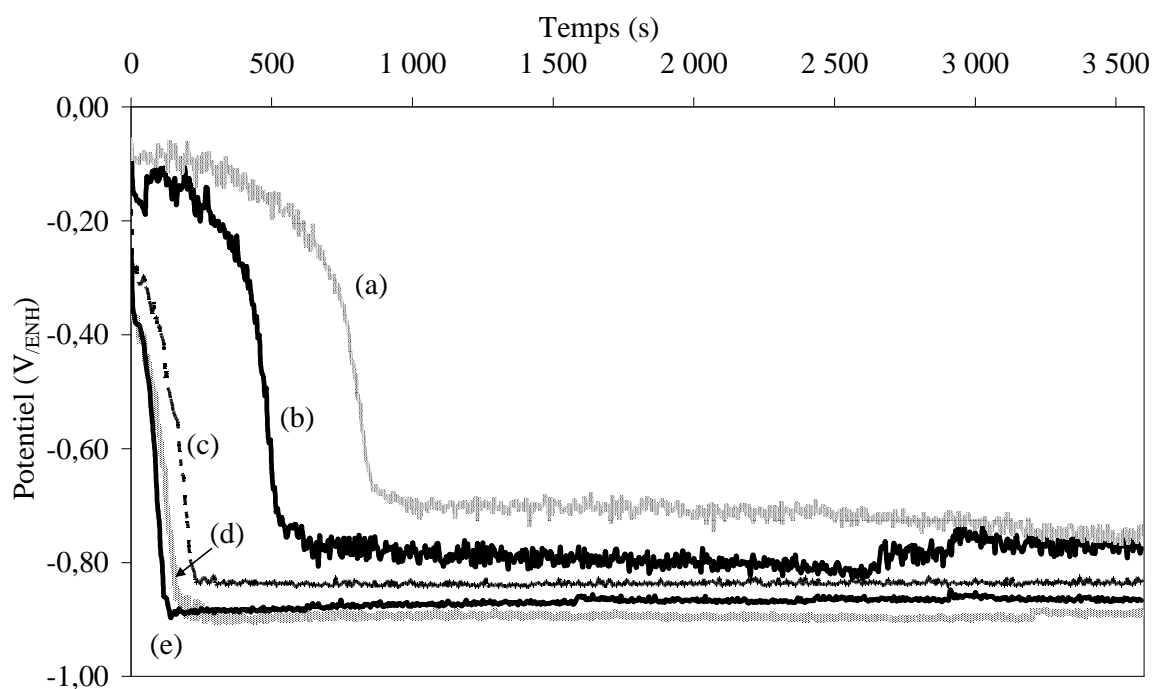


Figure IV-14. Courbes de potentiométrie enregistrées pour différentes valeurs de courant, – $100 \mu\text{A}$ (a), – $150 \mu\text{A}$ (b), – $200 \mu\text{A}$ (c), – $250 \mu\text{A}$ (d) et – $300 \mu\text{A}$ (e).

Les courbes obtenues en intensité constante montrent que l'utilisation d'une intensité faible, induit un temps plus long pour l'établissement de la réaction de dépôt.

Les spectres de diffusion Raman des dépôts réalisés avec une intensité constante diffèrent peu des spectres obtenus sur les dépôts réalisés à potentiels constants. On observe toujours la présence de la vibration de type E_2 (High), ainsi que la vibration de type A_1 (LO) (Figure IV-15). Néanmoins, les intensités des vibrations de type A_1 (LO) et E_2 (High) sont plus intenses lorsque l'intensité de dépôt est élevée, ce qui indique que les liaisons dans le matériaux sont légèrement différentes. On suppose alors que les dépôts réalisés avec une intensité importante possèdent une meilleure qualité cristalline.

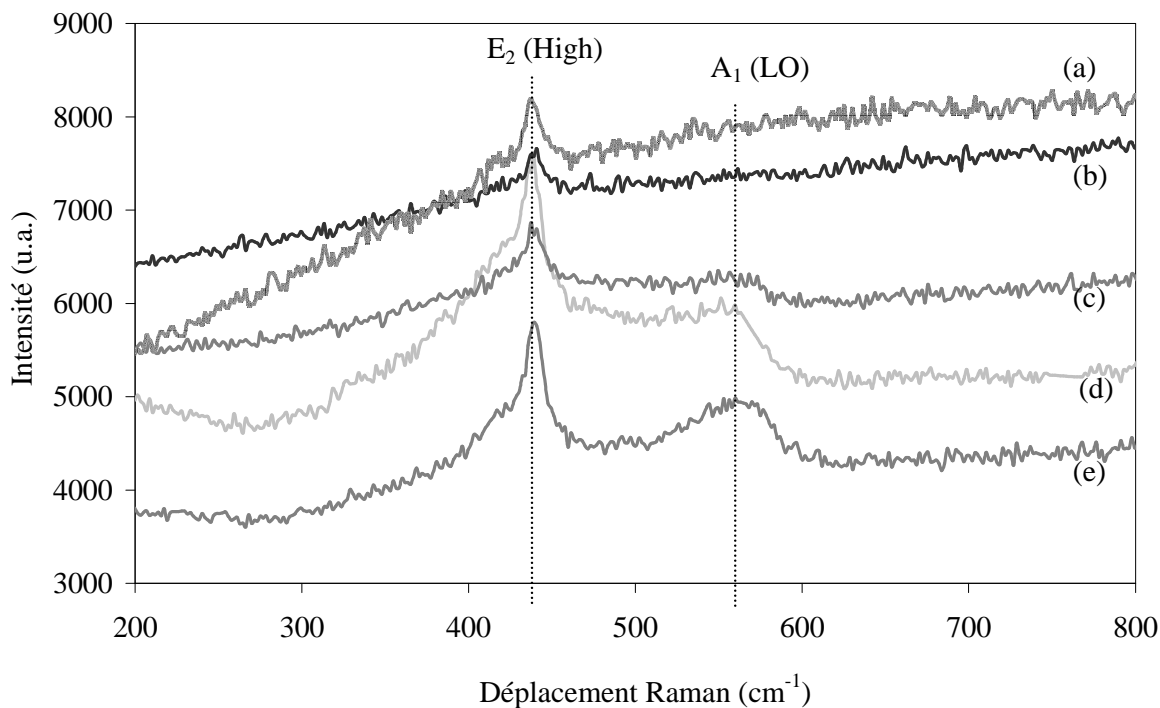


Figure IV-15. Spectres de diffusion Raman pour différents dépôts réalisés par la méthode potentiométrique avec une intensité de $-100 \mu\text{A}$ (a), $-150 \mu\text{A}$ (b), $-200 \mu\text{A}$ (c), $-250 \mu\text{A}$ (d) et $-300 \mu\text{A}$ (e).

La valeur obtenue pour la vibration de type E_2 (High) est de 439 cm^{-1} , cette valeur est plus élevée que celle observée dans la littérature, cependant elle est du même ordre de grandeur que celle observée lors du dépôt en mode potentiostatique. Cela signifie que les contraintes subies par les couches minces sont du même ordre de grandeur que celles subies par les dépôts réalisés en mode potentiostatique.

Etude de la morphologie de surface par MEB & AFM

Par contre, l'étude de la morphologie de la surface par MEB montre un aspect de surface des dépôts différent de celui observé pour ceux réalisés en mode potentiostatique (Figure IV-16).

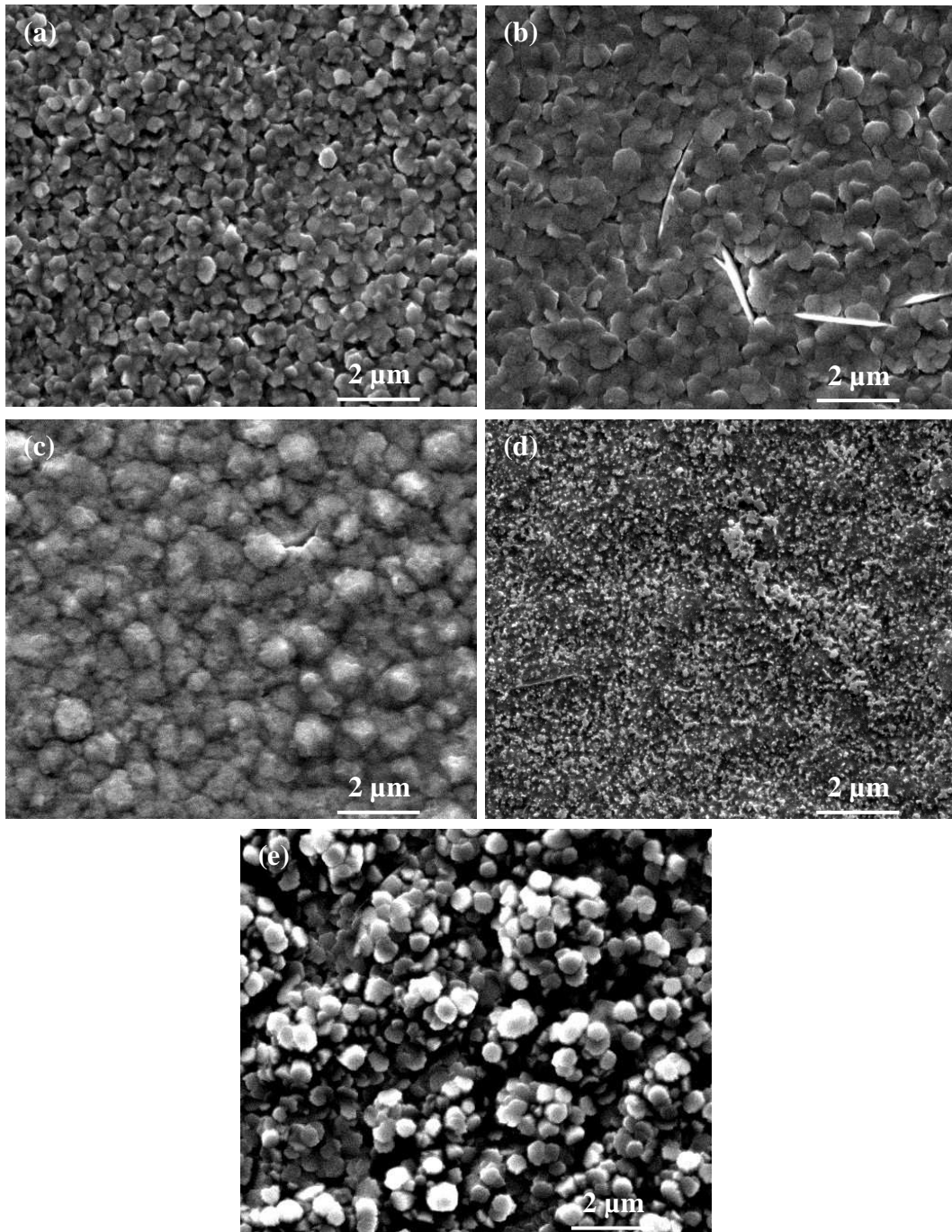


Figure IV-16. Images MEB prises sur des dépôts réalisés avec une intensité fixe de $-100 \mu\text{A}$ (a), $-150 \mu\text{A}$ (b), $-200 \mu\text{A}$ (c), $-250 \mu\text{A}$ (d) et $-300 \mu\text{A}$ (e).

Sur les images MEB on observe que, pour les dépôts réalisés avec une intensité de $-100 \mu\text{A}$ et $-150 \mu\text{A}$, l'aspect de surface est relativement proche (Figure IV-16 (a) et (b)) : tous les deux présentent des grains de symétrie hexagonales, ils sont de plus petite taille avec une intensité de dépôt de $-100 \mu\text{A}$. Les dépôts réalisés avec une intensité de $-200 \mu\text{A}$ (Figure IV-16 (c)) ont une surface plus lisse, et le dépôt paraît plus dense que celui réalisé

avec des intensités plus faibles. De plus on ne retrouve plus la symétrie hexagonale typique observée sur les dépôts précédents de ZnO. La surface des dépôts réalisés avec une intensité de $-250 \mu\text{A}$ (*Figure IV-16 (d)*) est encore plus lisse, mais la surface présente des aspérités de très petites tailles. Lorsque l'intensité utilisée lors du dépôt est de $-300 \mu\text{A}$ (*Figure IV-16 (e)*), on observe à nouveau la symétrie hexagonale de ZnO. Bref, on peut dire que la croissance ne se fait pas de la même manière en fonction de l'intensité imposée.

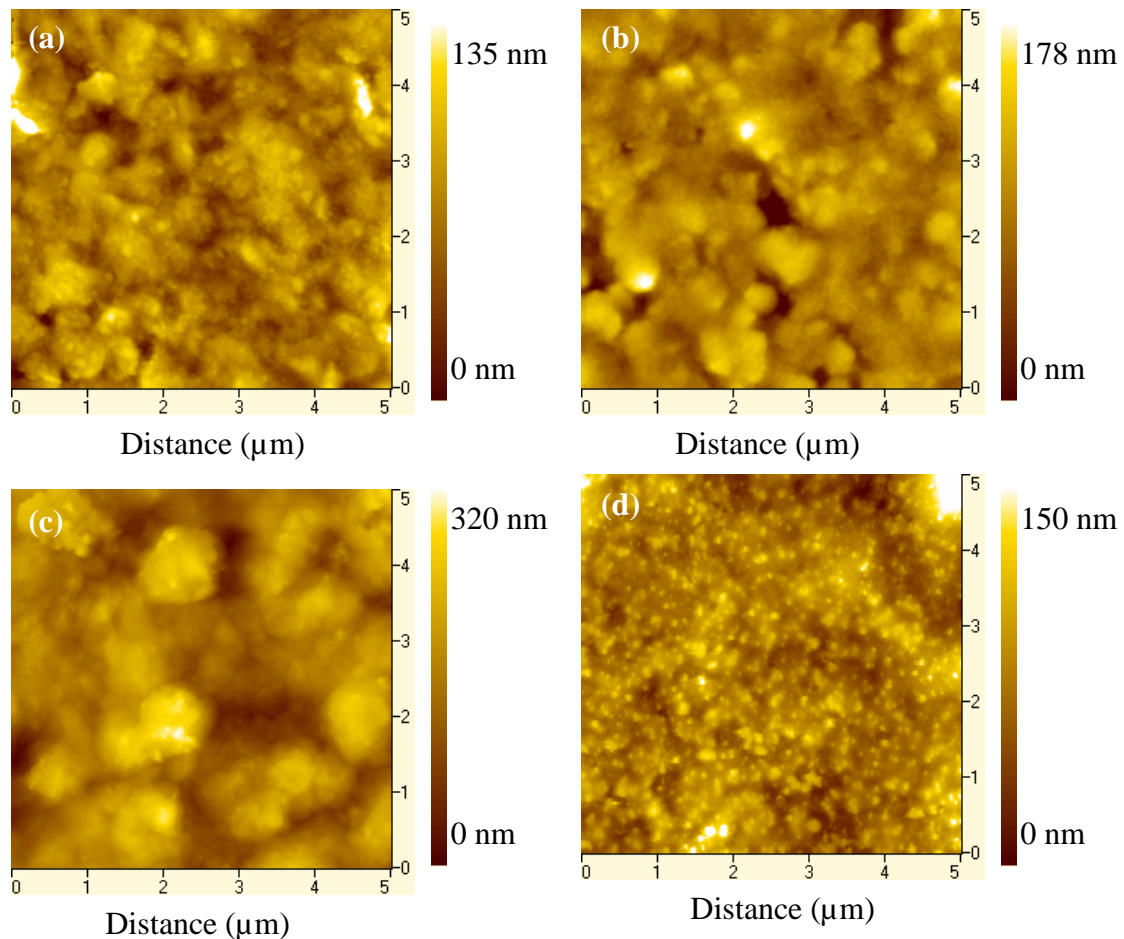


Figure IV-17. Images d'AFM prises sur des dépôts réalisés à $-100 \mu\text{A}$ (a), $-150 \mu\text{A}$ (b), $-200 \mu\text{A}$ (c) et $-250 \mu\text{A}$ (d).

La rugosité de surface a été déterminée par AFM. La *Figure IV-17* montre les images AFM obtenues sur des dépôts de ZnO réalisés avec les différentes valeurs d'intensité, de $-100 \mu\text{A}$ à $-250 \mu\text{A}$. Le dépôt réalisé avec une intensité de $-300 \mu\text{A}$ n'a pu être observé en raison d'une trop importante rugosité en surface du dépôt.

Les images AFM sont ensuite traitées et les valeurs de rugosité extraites des analyses sont résumées dans le *Tableau IV-6*. Nous constatons une rugosité relativement faible pour la couche mince de ZnO déposée à $-150 \mu\text{A}$, d'environ 20 nm. La rugosité la plus importante a été observée sur la couche déposée à $-200 \mu\text{A}$. Ces résultats sont tout à fait en accord avec ceux obtenus à partir de l'observation au MEB.

Intensité de déposition	Rugosité RMS (nm)
- 250 μA	24
- 200 μA	52
- 150 μA	21
- 100 μA	27

*Tableau IV-6. Mesures de rugosité
obtenues par AFM pour les
couches déposées à différentes*

Photoluminescence (PL)

Les échantillons ont aussi été analysés par PL. Les intensités de la PL, pour les dépôts réalisés avec une intensité de $-100 \mu\text{A}$ et $-300 \mu\text{A}$ (*Figure IV-18*), sont beaucoup plus faibles que pour les dépôts réalisés avec une intensité intermédiaire (*Figure IV-19*). Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de la faible intensité observée en photoluminescence pour ces deux échantillons. La faible intensité peut être due à la moins bonne qualité cristalline des dépôts mais également à une moins bonne qualité de surface des dépôts. L'épaisseur des couches peut aussi jouer un rôle sur l'intensité de la photoluminescence. On remarque que, pour le dépôt réalisé avec une intensité de $-100 \mu\text{A}$ (*Figure IV-18 (a)*), l'émission observée dans le visible, vers 575 nm est modifiée par la présence des interférences de type Fabry-Pérot (§ IV-3). Ces oscillations présentent une période très importante, ce qui indique que le dépôt est de faible épaisseur. Ces oscillations modifient de manière importante l'intensité du signal et il est difficile de déterminer avec précision la valeur exacte de l'émission associée à cette bande. Les oscillations sont d'ailleurs beaucoup moins prononcées pour le dépôt réalisé à $-300 \mu\text{A}$, la surface de la couche étant très rugueuse le phénomène d'interférences est moins prononcé.

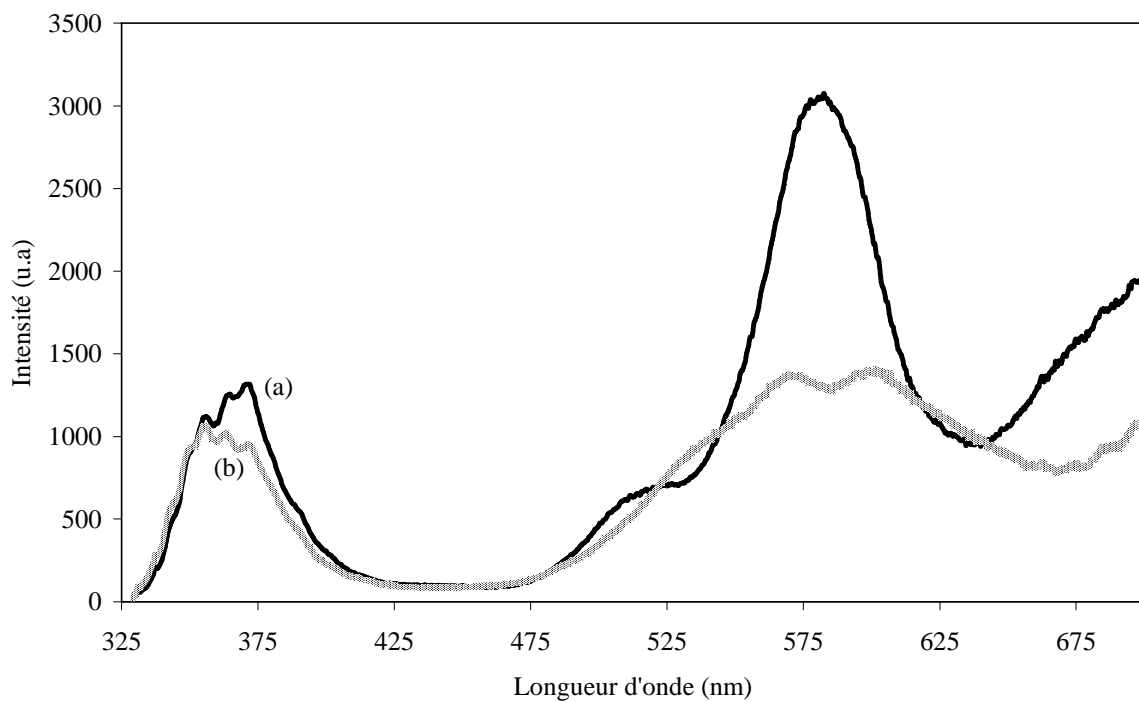


Figure IV-18. Spectres de photoluminescence des couches ZnO électrodéposées à $-100 \mu\text{A}$ (a) et $-300 \mu\text{A}$ (b).

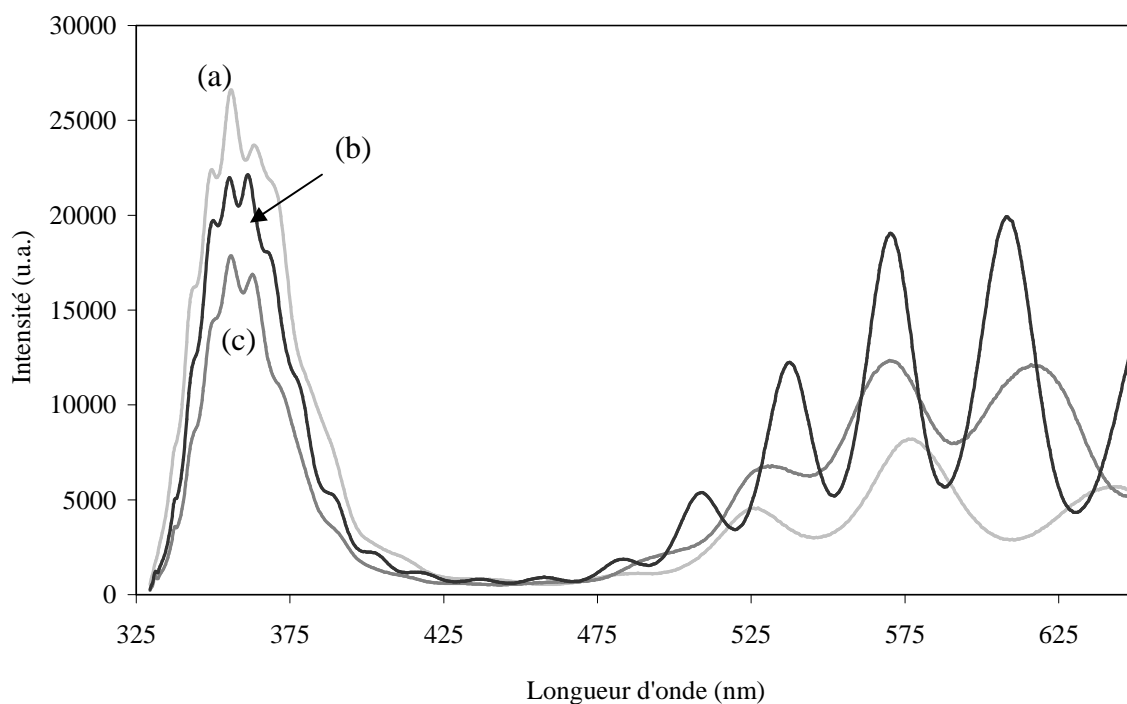


Figure IV-19. Spectres de photoluminescence pour différentes intensités de dépôt, $-150 \mu\text{A}$ (a), $-200 \mu\text{A}$ (b) et $-250 \mu\text{A}$ (c).

Pour les dépôts réalisés à $-150 \mu\text{A}$, $-200 \mu\text{A}$ et $-250 \mu\text{A}$, les spectres de photoluminescence sont présentés sur la *Figure IV-19*. Sur ces trois échantillons, bien que les intensités mesurées soient différentes, les émissions observées sont de même nature que pour les dépôts réalisés à $-100 \mu\text{A}$ et $-300 \mu\text{A}$. Pour mieux comprendre les émissions, le spectre de PL relatif au dépôt réalisé à $-250 \mu\text{A}$ et sa déconvolution sont montrés sur la *Figure IV-20*. Les différentes caractéristiques des émissions observées sont rassemblées dans le *Tableau IV-7*.

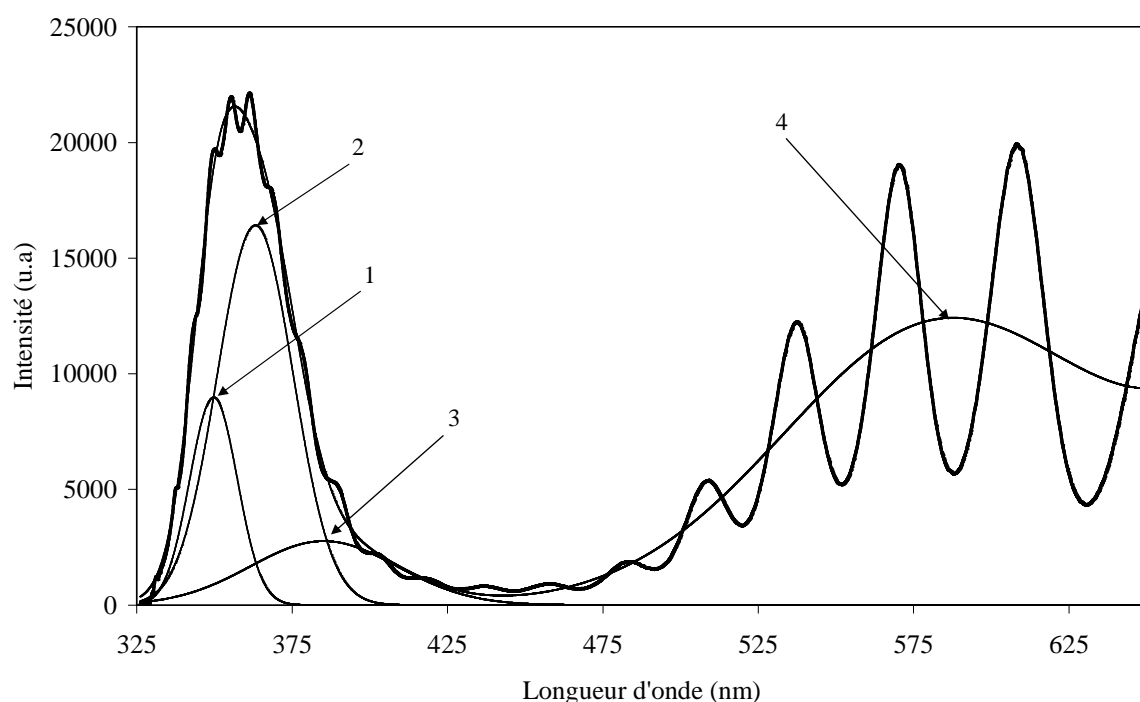


Figure IV-20. Spectres de photoluminescence de la couche mince de ZnO déposée avec une intensité de $-250 \mu\text{A}$.

N° pic	Position (nm)	Position (eV)	FWHM (nm)	Intensité (u.a)
1	349	3,55	18	8983
2	363	3,42	28	16609
3	386	3,21	53	2665
4	583	2,12	120	12070

Tableau IV-7. Caractéristiques des différentes émissions observées par PL pour un dépôt ZnO réalisé avec une intensité de $-200 \mu\text{A}$.

On remarque que les émissions sont identiques à celles observées lors du dépôt des couches minces par la méthode ampérométrique (paragraphe IV-2). La qualité des couches minces déposées par mode intensiostatique est donc très proche de la qualité des dépôts obtenus par mode potentiostatique. On remarque néanmoins que dans ce cas les intensités de la PL sont beaucoup plus importantes que lors du dépôt en mode potentiostatique.

L'étude des oscillations présentes dans les spectres de photoluminescence nous a permis de déterminer l'indice de réfraction n de nos dépôts ZnO décrits dans le paragraphe précédent. Si l'on considère que l'indice de réfraction n obtenu pour les couches déposées par ampérométrie est identique à celui des dépôts réalisés par potentiométrie, on peut alors déterminer l'épaisseur des couches obtenues. Les résultats sont présentés dans le *Tableau IV-8*. On observe une nette augmentation de l'épaisseur du dépôt ZnO en fonction de l'intensité appliquée.

Intensité de déposition	ΔE (meV)	épaisseur (μm)
- 150 μA	214	1,50
- 200 μA	173	1,88
- 250 μA	137	2,35

Tableau IV-8. Mesures des épaisseurs des couches de ZnO en fonction de l'intensité de déposition.

Conclusion

La diffusion Raman des couches minces de ZnO synthétisées par la méthode intensiostatique montre que les dépôts sont de nature très proche de celle des dépôts synthétisés par la méthode potentiostatique.

Les images MEB montrent que la morphologie des couches varie en fonction de l'intensité utilisée lors du dépôt : on observe bien la structure hexagonale pour les dépôts réalisés à $- 100 \mu\text{A}$, $- 150 \mu\text{A}$ et $- 300 \mu\text{A}$. Les dépôts réalisés à $- 200 \mu\text{A}$ et $- 250 \mu\text{A}$ montrent un aspect de surface plus homogène, mais avec des aspérités. Les observations AFM montrent que la rugosité des dépôts est faible, de l'ordre de 20 nm.

Les différentes émissions observées lors de la PL sont de même nature que celle observée lors de la déposition en mode potentiostatique, mais l'intensité est beaucoup plus importante.

IV-5. Etude des dépôts sur Si dopé p

La possibilité de déposer des couches minces d'oxydes sur des substrats de silicium est très importante, car ce sont des substrats largement utilisés dans l'industrie de la microélectronique.

Le silicium pur est un semi-conducteur, mais il peut être dopé à de fortes concentrations pour atteindre une résistivité de l'ordre de quelques $m\Omega/cm$. Le dépôt par la voie électrochimique nécessite des substrats ayant une très bonne conductivité électrique. Nous avons donc choisi de travailler avec des substrats en silicium fortement dopés en bore qui ont une résistivité comprise entre 1 et 5 $m\Omega/cm$.

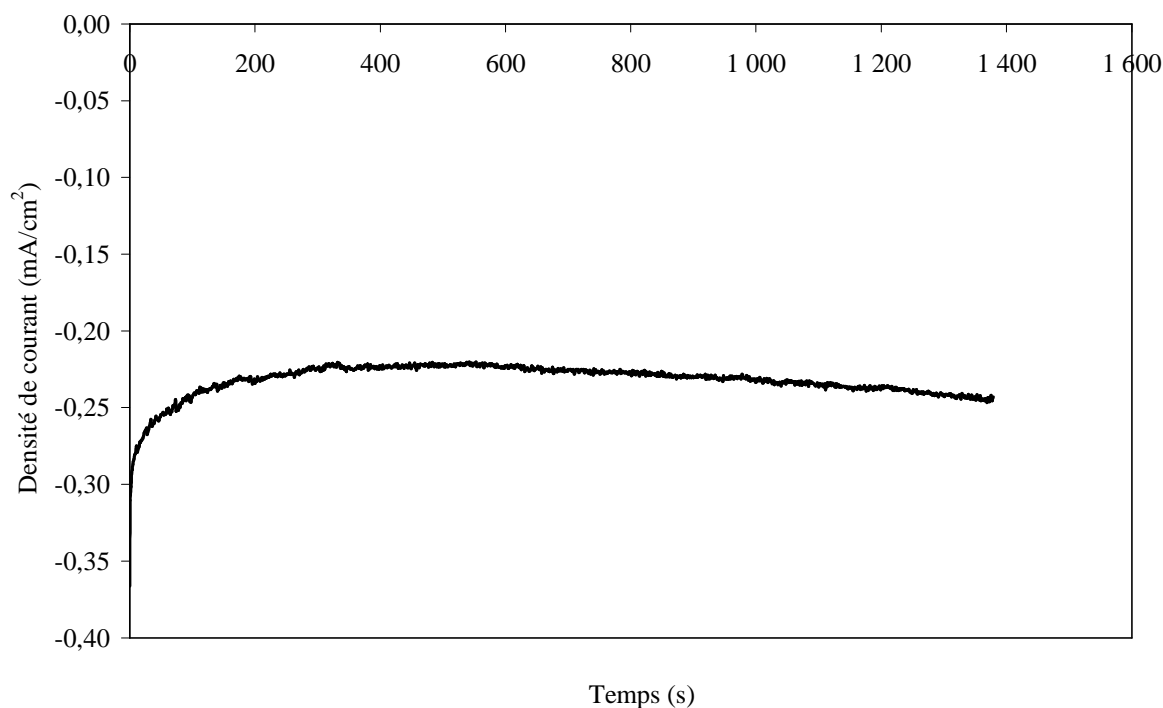


Figure IV-21. Courbe d'ampérométrie enregistrée sur un substrat de silicium dopé p. L'électrolyte est composé de 5 mM H_2O_2 , 5 mM $ZnCl_2$ et 0,1 M KCl , la température est maintenue à 70°C.

Les premiers essais réalisés sur ce type de substrats (silicium dopé p), avec des conditions électrochimiques habituelles de synthèse, n'ont donné lieu à aucune réaction. La *Figure IV-21* montre une des courbes d'ampérométrie enregistrée lors de l'application d'un potentiel $-1,5 V_{/MSE}$ à $70^\circ C$.

Le problème de ces substrats est qu'ils sont en fait « isolants » dans notre système. En effet, pour réaliser la synthèse de ZnO par réduction d'un précurseur oxygéné, le potentiel à appliquer à l'électrode (substrat) est négatif. On se trouve donc avec une électrode qui bloque le passage des électrons.

L'application d'une lumière assez énergétique permet la dissociation des charges à la surface du silicium. Nous avons donc utilisé une lampe de type halogène afin d'irradier la surface du silicium. La courbe d'ampérométrie enregistrée est présentée sur la *Figure IV-22*.

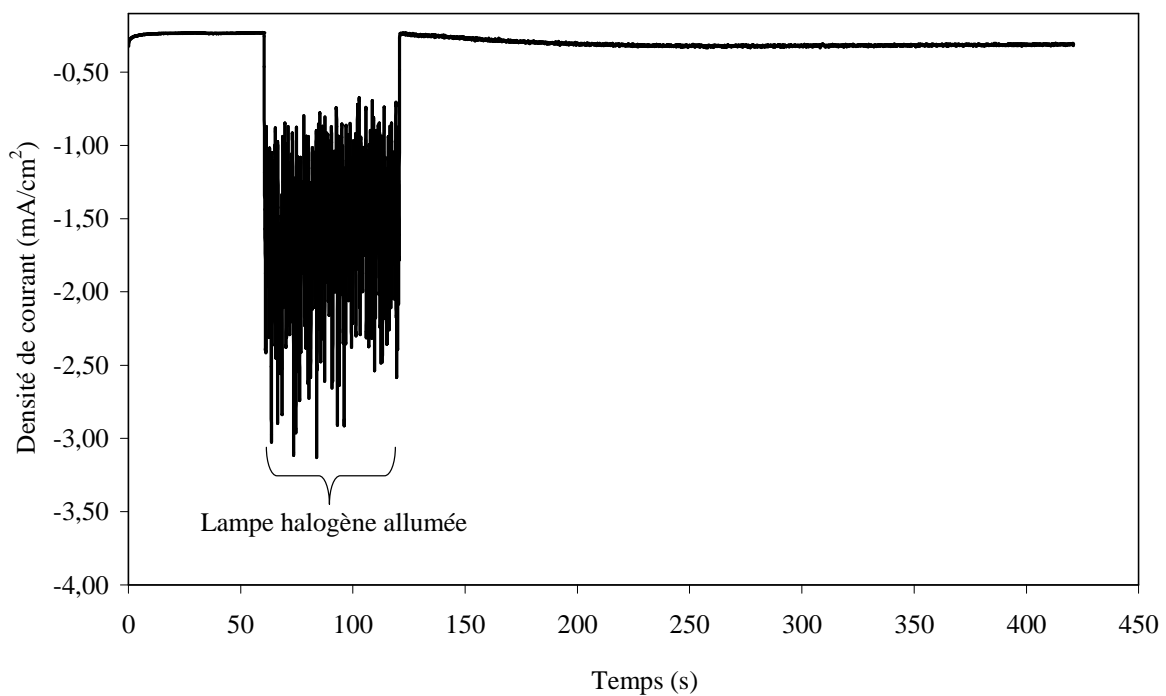


Figure IV-22. Courbe d'ampérométrie enregistrée lors de l'irradiation de la surface de silicium. Le potentiel est de $-1,5 V_{/MSE}$, la température est de $70^\circ C$.

La lampe halogène est allumée après 60 secondes, elle est ensuite éteinte après une minute d'irradiation. Lors de la première étape, durant laquelle la lumière n'est pas allumée, on observe une intensité faible d'environ $-0,05 mA$, analogue à celle observée lors de

l'expérience précédente. Ceci indique qu'il n'y a pas de croissance durant cette première période. Par contre on observe une brusque augmentation de l'intensité parcourant le système lorsque la lampe halogène est allumée. L'intensité observée est à ce moment d'environ $-0,35$ mA. De même, lorsque la lampe est éteinte, au bout d'une minute, l'intensité du courant diminue fortement pour atteindre une valeur d'environ $-0,05$ mA.

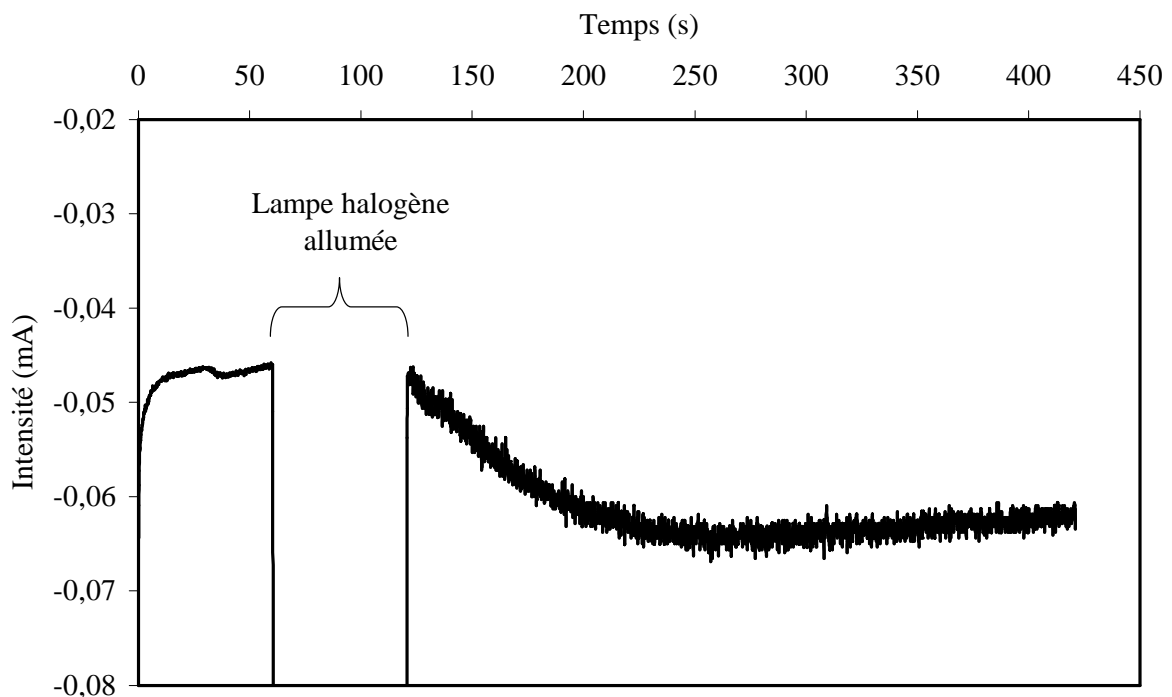


Figure IV-23. Courbe d'ampérométrie enregistrée sur substrat en silicium dopé de type p.

Une fois la lumière halogène éteinte, on observe une diminution immédiate du courant traversant le système, celui-ci atteint alors une valeur de $-0,05$ mA. Puis l'intensité augmente progressivement jusqu'à $-0,07$ mA (Figure IV-23). Nous pensons que cette augmentation de l'intensité est due à la réaction de dépôt qui peut désormais avoir lieu à la surface du ZnO qui vient d'être déposé.

L'aspect des dépôts réalisés par cette méthode a été étudié par microscopie à balayage électronique. Les images MEB des dépôts réalisés sont présentées sur la Figure IV-24. Les observations faites sur les dépôts réalisés avec une irradiation dont la durée varie de 1 minute à 4 minutes, montrent que le dépôt ne couvre pas la surface totale du silicium. Les dépôts sont constitués de plots de ZnO de forme non homogène. A plus fort grandissement (Figure IV-25), les images MEB montrent bien la présence de plots de taille micrométrique (environ $1 \mu\text{m}$) sur un dépôt réalisé avec une minute d'irradiation.

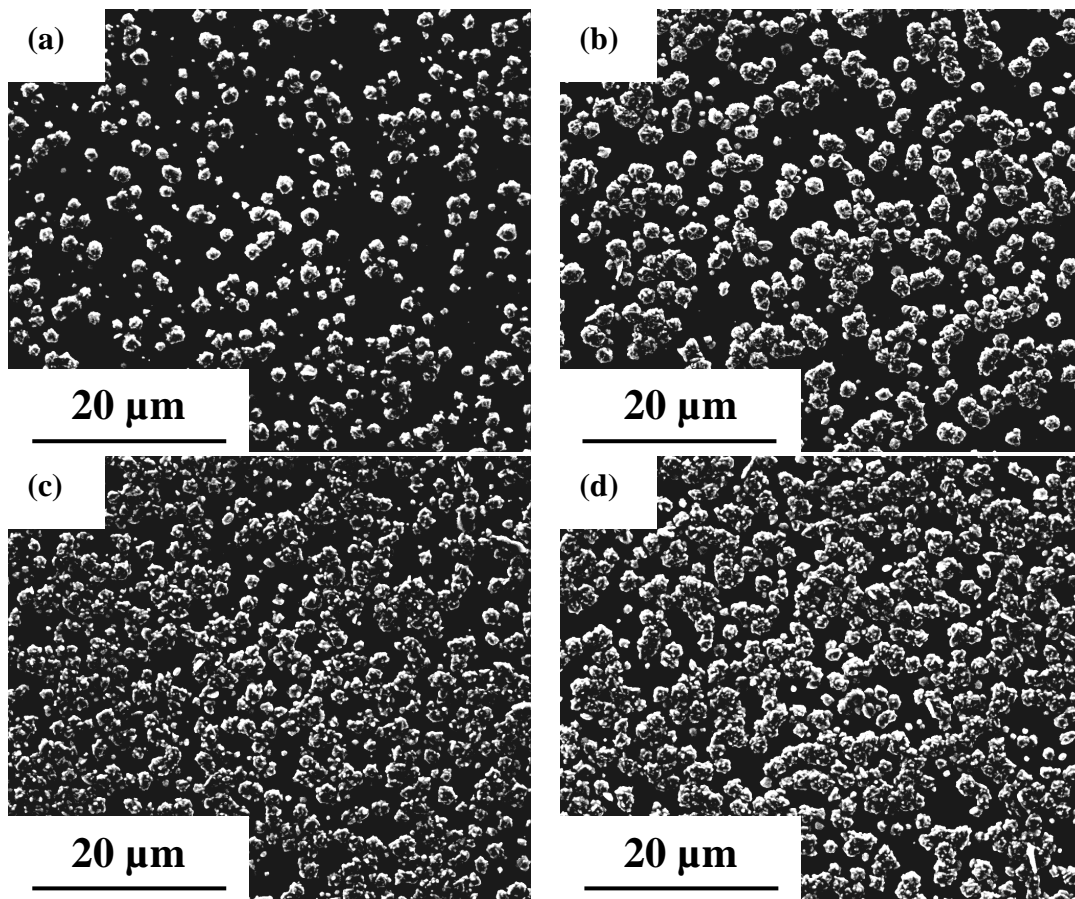


Figure IV-24. Images MEB des dépôts réalisés sur des substrats en silicium dopé p, par irradiation de lumière pendant 1 minute (a), 2 minutes (b), 3 minutes (c) et 4 minutes (d).

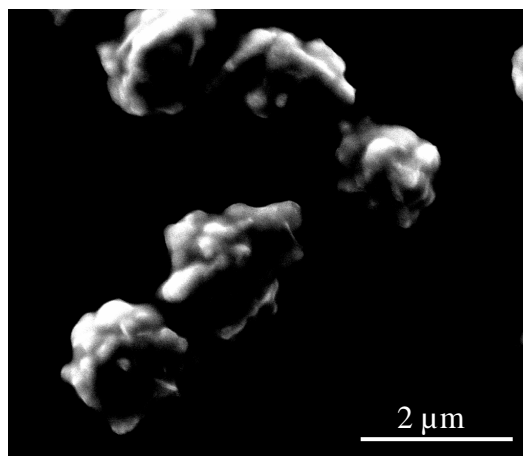


Figure IV-25. Zoom sur le dépôt réalisé sur le silicium dopé p avec une minute d'irradiation.

La mesure de la diffusion Raman de cet échantillon est montrée sur la *Figure IV-26*. Les différents pics de diffusion sont rassemblés dans le *Tableau IV-9*. Seul le pic E_2 (High) du ZnO est observé. Le dépôt de ZnO ne couvrant pas toute la surface, on retrouve les pics de diffusion Raman du silicium. Cette dernière est ici très intense et peut couvrir le signal d'autres vibrations relatives à la structure de ZnO.

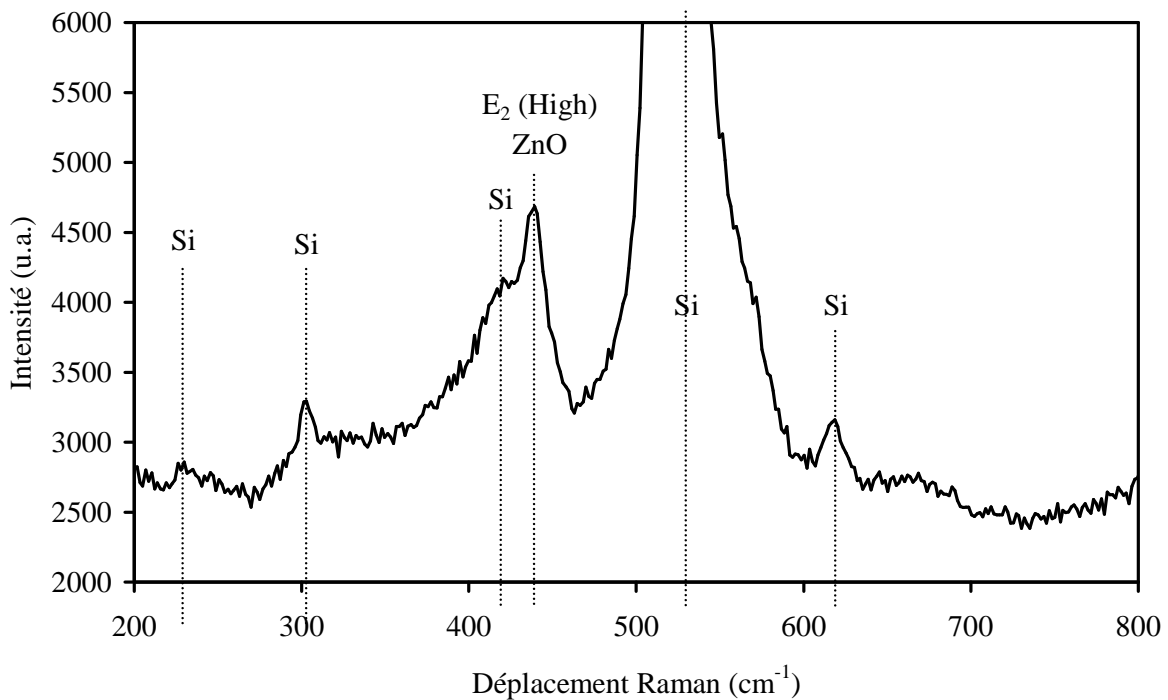


Figure IV-26. Spectre de diffusion Raman d'un dépôt réalisé sur silicium nu dopé p.

Déplacement Raman (cm ⁻¹)	Attribution de symétrie	Composé
226,13		Si
303,16		Si
421,15		Si
439,02	E_2 (high)	ZnO
520,35		Si
617,9		Si

Tableau IV-9. Attribution des différents déplacements Raman observés.

La vibration de symétrie E_2 est centrée sur une énergie de 439 cm^{-1} . Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe IV-2, les énergies de déplacement Raman sont influencées par les contraintes résiduelles présentes dans le dépôt. Pour les dépôts réalisés sur le silicium, on trouve un écart d'environ 2 cm^{-1} par rapport à la littérature. Cet écart est à peu

près identique à celui observé pour les dépôts en mode potentiostatique sur des substrats métalliques ou dans le cas du dépôt par la méthode potentiométrique. La contrainte calculée est de l'ordre de + 0,4 GPa.

Les spectres de photoluminescence obtenus pour les couches minces de ZnO élaborées sur le silicium dopé p sont montrés sur la *Figure IV-27*. Les différentes valeurs des émissions observées ont été extraites de la même manière que pour les précédentes expériences de photoluminescence, elles sont rassemblées dans le *Tableau IV-9*.

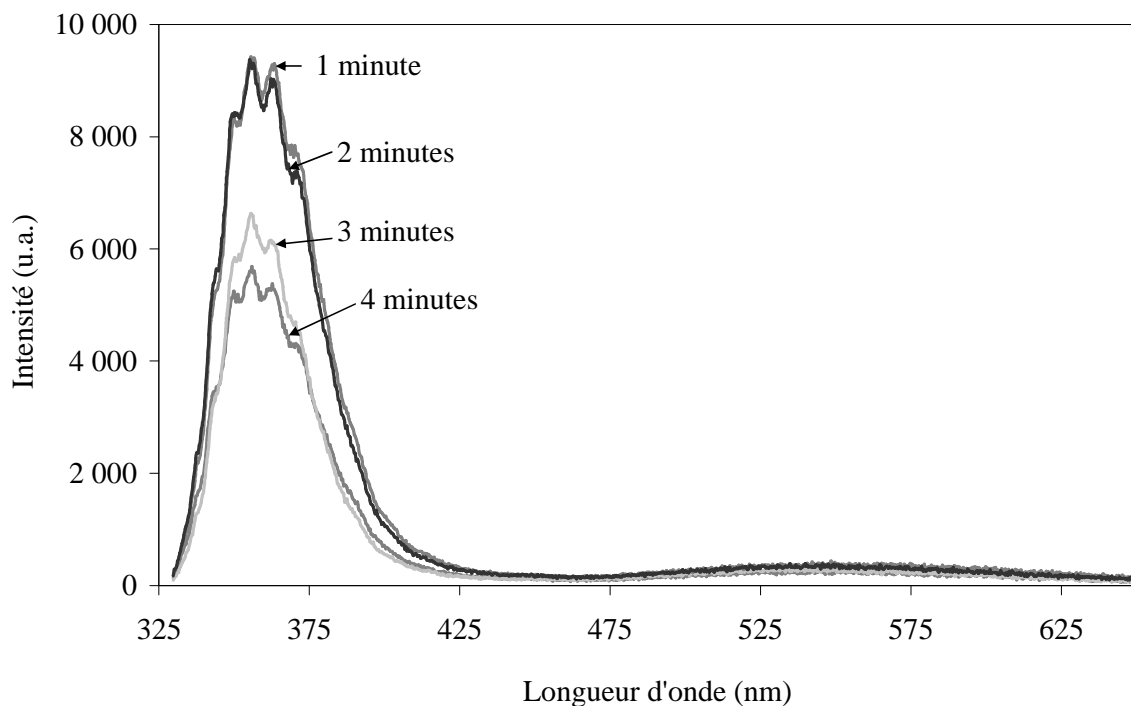


Figure IV-27. Spectres de photoluminescence des dépôts réalisés sur silicium dopé p avec un temps d'irradiation compris entre 1 et 4 minutes.

Les dépôts réalisés par cette méthode montrent d'excellentes propriétés d'émission UV. On observe la quasi-totalité de l'émission dans la partie UV du spectre de PL. La déconvolution d'un spectre obtenu à partir d'un dépôt effectué durant 3 minutes d'irradiation est présentée sur la *Figure IV-28*, et les différentes caractéristiques des émissions sont rassemblées dans le *Tableau IV-10*.

L'émission située dans l'UV est constituée de 3 pics différents, comme dans les spectres observés dans les expériences précédentes. La différence majeure est l'émission observée dans le visible. On observe en effet un maximum entre 500 nm et 580 nm.

Néanmoins l'intensité de cette bande d'émission est trop faible pour être prise en compte lors de la déconvolution. La faible intensité de cette bande d'émission indique que les dépôts de ZnO obtenus de cette manière sont de bonne qualité cristalline.

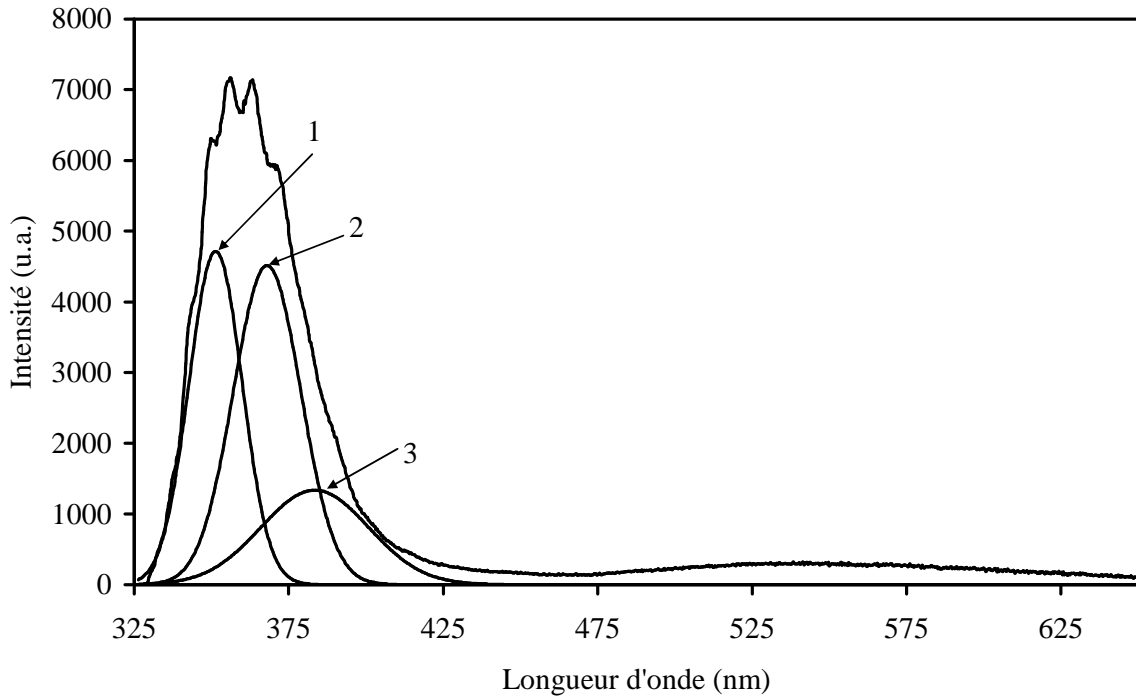


Figure IV-28. Déconvolution du spectre de PL d'un dépôt réalisé pendant 3 minutes d'irradiation.

N° du pic	Position (nm)	Position (eV)	FWHM (nm)	Intensité (u.a.)
1	351	3,54	20	4799
2	368	3,37	25	4539
3	383	3,19	41	1336

Tableau IV-10. Caractéristiques des différentes émissions observées pour l'échantillon soumis à 3 minutes d'irradiation.

Conclusion

L'électrodépôt de ZnO sur des substrats en silicium dopé p nécessite l'application d'une lumière suffisamment énergétique pour permettre le passage d'un courant. Les dépôts ne se font pas sur la totalité de la surface, on observe la formation de plots de ZnO de tailles micrométriques et de forme aléatoire.

La diffusion Raman montre bien la présence de la vibration de type E_2 (High) caractéristique de ZnO, mais la diffusion Raman du substrat en silicium couvre une grande partie du signal.

Les émissions observées lors des expériences de PL sont de même nature que dans le cas des dépôts réalisés sur les substrats métalliques. On observe néanmoins que l'émission dans le visible attribuée à la présence de défauts est très faible dans le cas du dépôt sur le silicium dopé p.

IV-6. Traitement thermique des couches ZnO

Différents traitements thermiques ont été appliqués aux couches minces de ZnO électrodéposé. Les couches étudiées sont toutes réalisées sur des substrats en silicium doré et déposées en mode potentiostatique. Le potentiel utilisé est de $-1,5 V_{/MSE}$ et le temps de dépôt est d'une heure, la température du bain étant de $70\text{ }^\circ\text{C}$.

Les recuits ont été réalisés à l'aide d'un four tubulaire. Les échantillons sont placés sur un support en alumine, puis introduits dans un tube en silice dans lequel l'atmosphère est contrôlée. Deux types d'atmosphère ont été appliqués : atmosphère neutre (Ar) et atmosphère réductrice (NH_3). Les températures de recuits s'échelonnent entre $200\text{ }^\circ\text{C}$ et $600\text{ }^\circ\text{C}$. Le cycle de recuit correspond à une montée en température à vitesse constante, puis à un palier d'une heure à température fixe, enfin une descente en température à la vitesse de refroidissement du four.

IV-6-1. Traitement thermique dans l'Ar

L'évolution de la structure observée par diffraction des rayons X est montrée sur la *Figure IV-29* et les différents paramètres de maille sont extraits et rassemblés dans le *Tableau IV-11*. La *Figure IV-29* montre que le pic de diffraction relatif à la distance interréticulaire $d_{(002)}$ est déplacé vers les angles plus grands après recuit, ceci indique que le paramètre de maille c diminue après recuit. On observe une diminution de la valeur du paramètre de maille a de la structure Würtzite de ZnO, lorsque la température de recuit augmente. Les paramètres de maille observés après recuit à $600\text{ }^\circ\text{C}$ sont proches des valeurs observées pour le matériau ZnO massif, qui sont de $a = 3,249\text{ \AA}$ et $c = 5,207\text{ \AA}$.

L'évolution des paramètres de maille avec la température de recuit est en accord avec une relaxation structurale qui s'opère durant les recuits ; en fait, les contraintes présentes dans la couche sont relaxées après le recuit (l'étude de la diffusion Raman nous confirmera cette hypothèse). Les impuretés présentes dans les couches telles que $Zn(OH)_x$ sont totalement déshydratées en ZnO (les spectres PL nous confirmeront ces résultats).

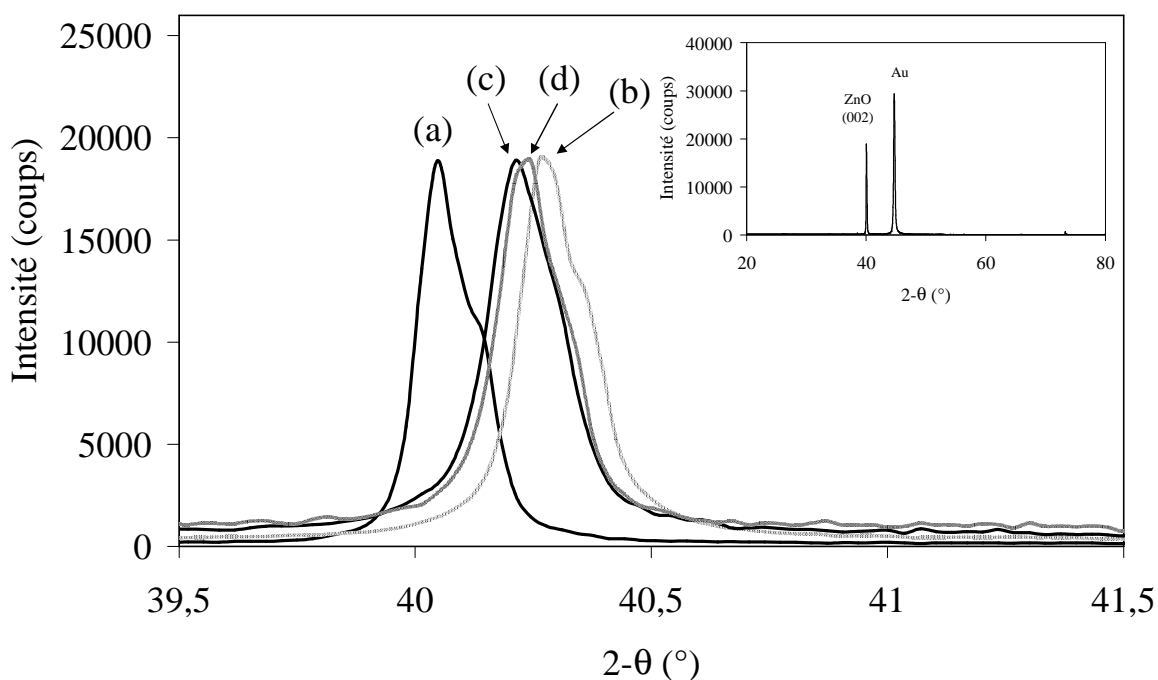


Figure IV-29. Evolution du pic de diffraction (002) en fonction de la température de recuit, non recuit (a), recuit à 200 °C (b), à 400 °C (b) et à 600 °C (d). Le spectre entier est montré dans l'encadré.

	Paramètres de maille		Coefficients de texture		
	a (Å)	c (Å)	TC ₍₁₀₀₎	TC ₍₀₀₂₎	TC ₍₁₀₁₎
Non recuit	3,251	5,228	0,02	2,97	0,01
Recuit à 200°C	3,244	5,202	0,04	2,93	0,03
Recuit à 400°C	3,242	5,208	0,10	2,84	0,06
Recuit à 600°C	3,237	5,204	0,17	2,74	0,09

Tableau IV-11. Paramètres de maille et coefficients de texture observés en fonction de la température de recuit. Les raies (100) et (101) sont de très faible intensité mais visibles à fort grandissement.

MEB

L'évolution de la microstructure des dépôts en fonction de la température de recuit a été observée par microscopie à balayage électronique. La *Figure IV-30* montre les images MEB enregistrées sur l'échantillon vierge, ceci sur les trois recuits faits à 200 °C, 400 °C et 600 °C respectivement.

Les dépôts non-recuits présentent une surface constituée de feuilles de formes hexagonales, les bords de ces feuilles sont assez acérés et bien définis (*Figure IV-30(a)*). Une température de recuit de 200 °C semble adoucir les bords de ces feuilles et conduit à une surface plus lisse (*Figure IV-30 (b)*). Cet effet est encore plus visible pour une température de recuit de 400 °C (*Figure IV-30 (c)*). Pour une température de recuit de 600 °C, on observe l'apparition de nanocristaux à la surface du dépôt (*Figure IV-30 (d)*). La forme de ces nanocristaux semble être hexagonale (encadré *Figure IV-30 (d)*), mais la résolution du microscope ne nous permet pas de l'affirmer. Nous supposons que ces nanocristaux sont constitués de ZnO et non de zinc, car on n'observe pas l'apparition des pics correspondant au zinc sur les diffractogrammes X.

Traitement thermique	[Zn]/[O]
Vierge	0,84
200°C	0,98
400°C	0,98
600°C	1,04

Tableau IV-12. Rapport des intensités des raies zinc par rapport à l'oxygène après recuit dans l'argon à différentes températures.

Les mesures EDXS (*Tableau IV-12*) révèlent que le rapport Zn/O varie lors des recuits. Le ratio Zn/O est inférieur à 1 pour les dépôts non recuits, pour des recuits à 200 °C et 400°C le rapport est proche de 1, puis pour des recuits supérieurs à 600 °C le rapport Zn/O est supérieur à 1. La tendance générale qui est extraite de ces mesures est que l'on observe une perte d'oxygène lors du traitement thermique. Ces mesures seront utiles lors de l'exploitation des spectres de photoluminescence.

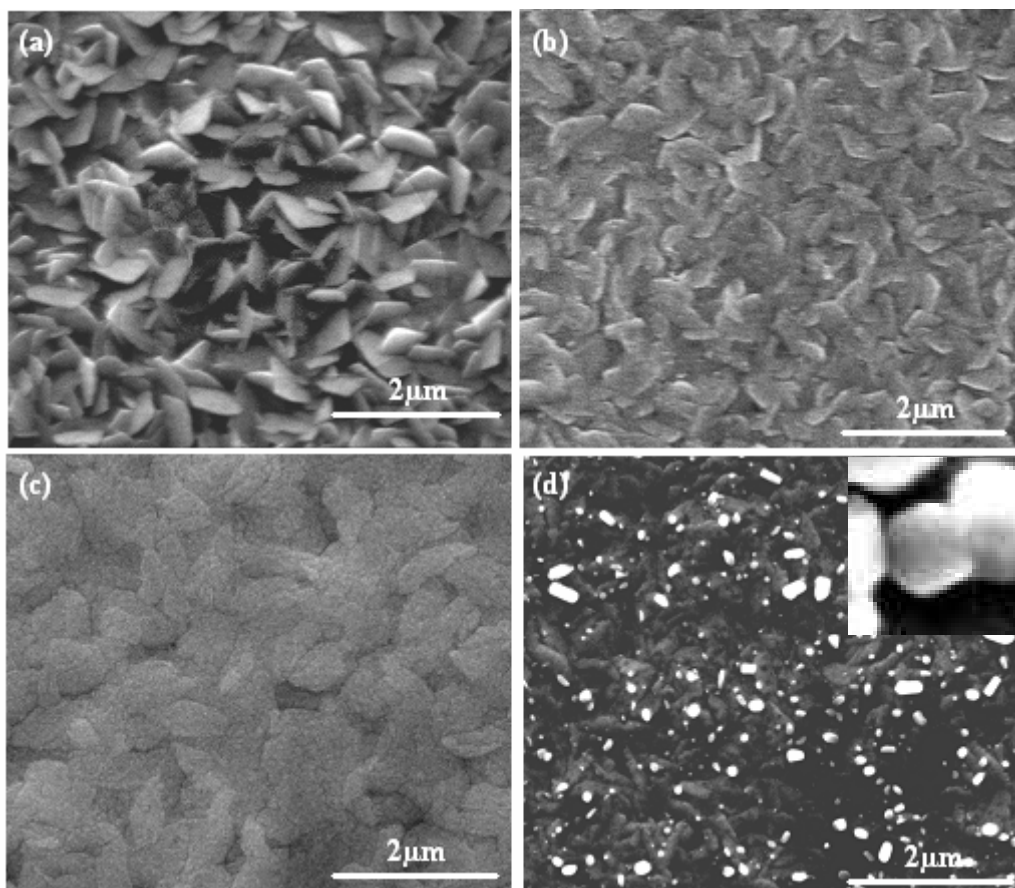


Figure IV-30. Images MEB observées pour les dépôts non-recuits (a), et recuits à 200 °C (b) 400 °C (c) et 600 °C (d) sous argon.

AFM

La rugosité de surface a été analysée par microscopie à force atomique. Les images AFM obtenues à partir des mêmes échantillons observés en MEB sont montrées sur la *Figure IV-31*. La morphologie de surface observée est semblable à celle obtenue à partir du MEB. La plus faible rugosité de surface est obtenue avec un recuit à 400 °C, elle est de 15 nm. A 600 °C, la rugosité de surface de l'échantillon recuit est de 55 nm. Dans ce cas la rugosité est due à la formation de nanocristaux à la surface de la couche mince de ZnO.

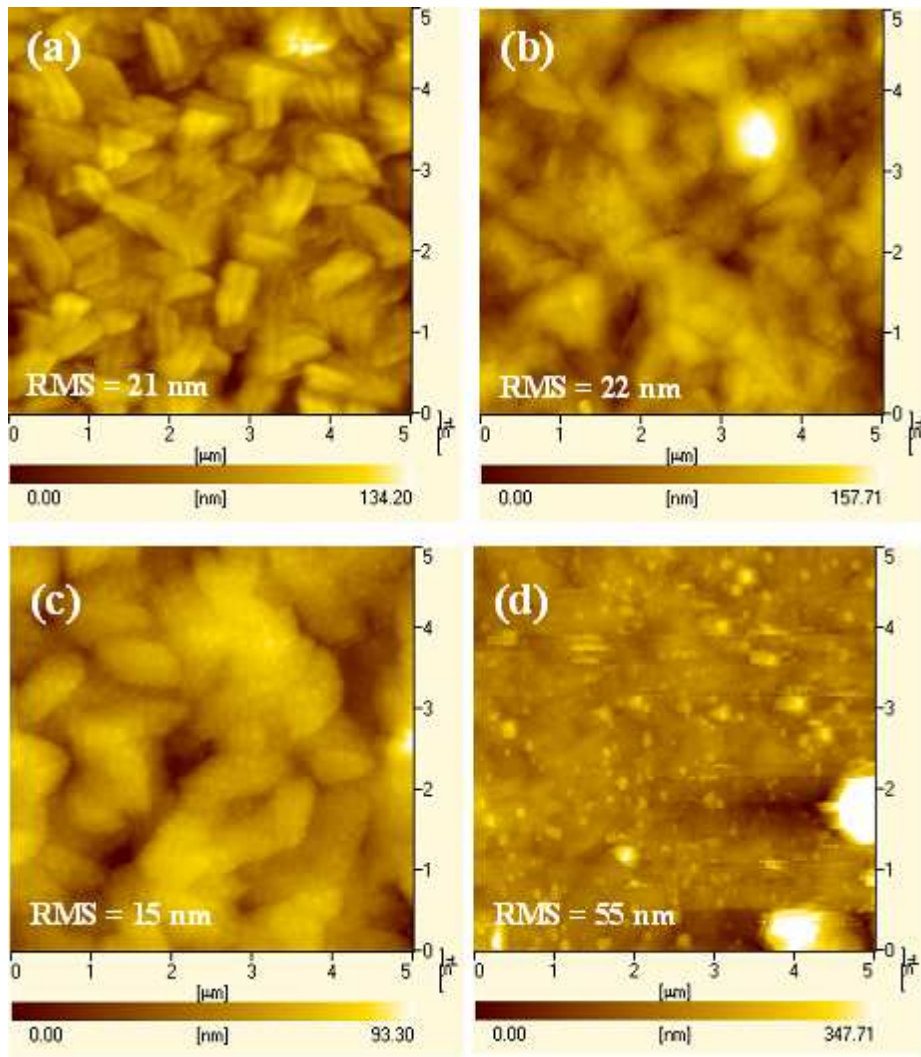


Figure IV-31. Images AFM observées pour les dépôts non-recuits (a), et recuits à 200 °C (b) 400 °C (c) et 600 °C (d) sous argon.

Diffusion Raman

Les expériences de diffusion Raman nous permettent d’observer l’évolution de la structure fine des dépôts en fonction de la température de recuit. Les spectres de diffusion Raman des trois échantillons recuits à 200 °C, 400 °C et 600 °C sont présentés sur la Figure IV-32. Les différentes caractéristiques du pic de diffusion Raman E_2 (High) ont été extraites et sont rassemblées sur la Figure IV-33.

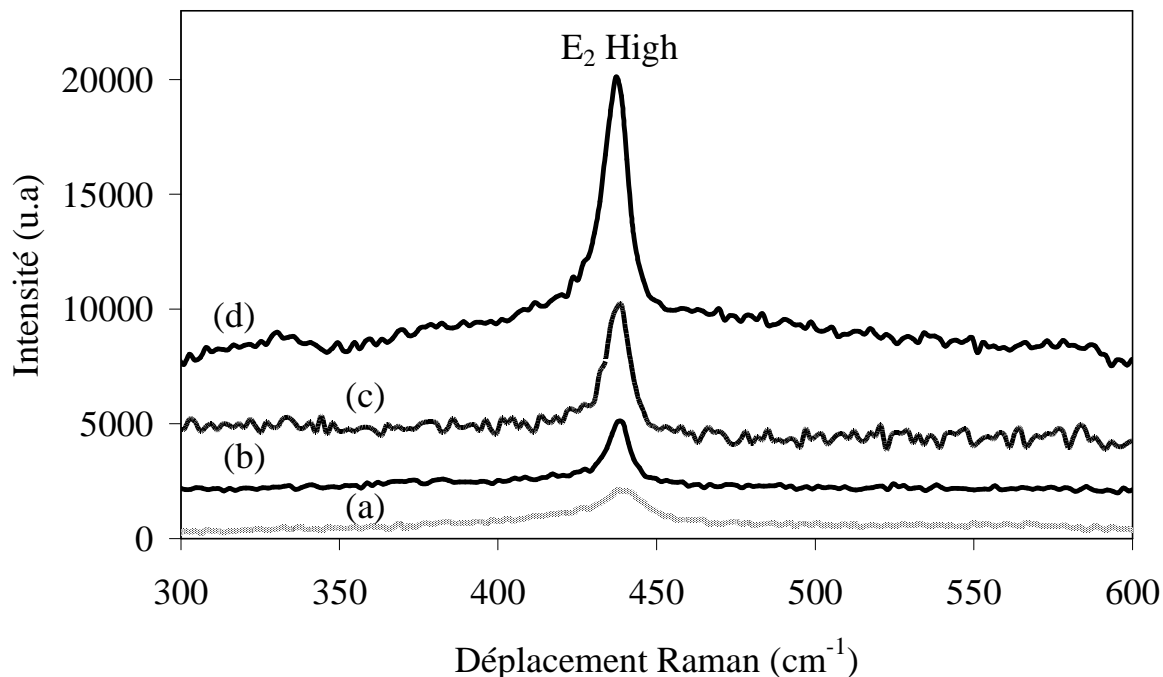


Figure IV-32. Spectres de diffusion Raman pour les échantillons : non-recuit (a), recuit à 200°C (b), à 400 °C (c) et à 600 °C (d) dans l'argon.

Nous remarquons tout d'abord que l'intensité de la diffusion Raman augmente de manière très importante avec la température de recuit. L'intensité de la vibration du mode E_2 est cinq fois plus importante pour le dépôt recuit à 600 °C que pour le dépôt non-recuit. La largeur du pic à mi-hauteur (FWHM) diminue également de manière significative : elle passe de $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ pour l'échantillon non-recuit à 10 cm^{-1} pour l'échantillon recuit à 600 °C. La diminution de la largeur à mi-hauteur ainsi que l'augmentation de l'intensité de la diffusion Raman montre que la cristallinité de ZnO s'améliore avec la température de recuit.

La valeur attribuée au mode de vibration E_2 diminue légèrement avec la température de recuit : elle passe de 439 cm^{-1} pour l'échantillon non-recuit à 437 cm^{-1} pour l'échantillon recuit à 600 °C. Toutefois la valeur de la vibration E_2 pour l'échantillon recuit à 600 °C est proche de celle observée dans la littérature [10]. Il est bien connu que les recuits en température permettent de diminuer les contraintes résiduelles présentes dans les dépôts [17].

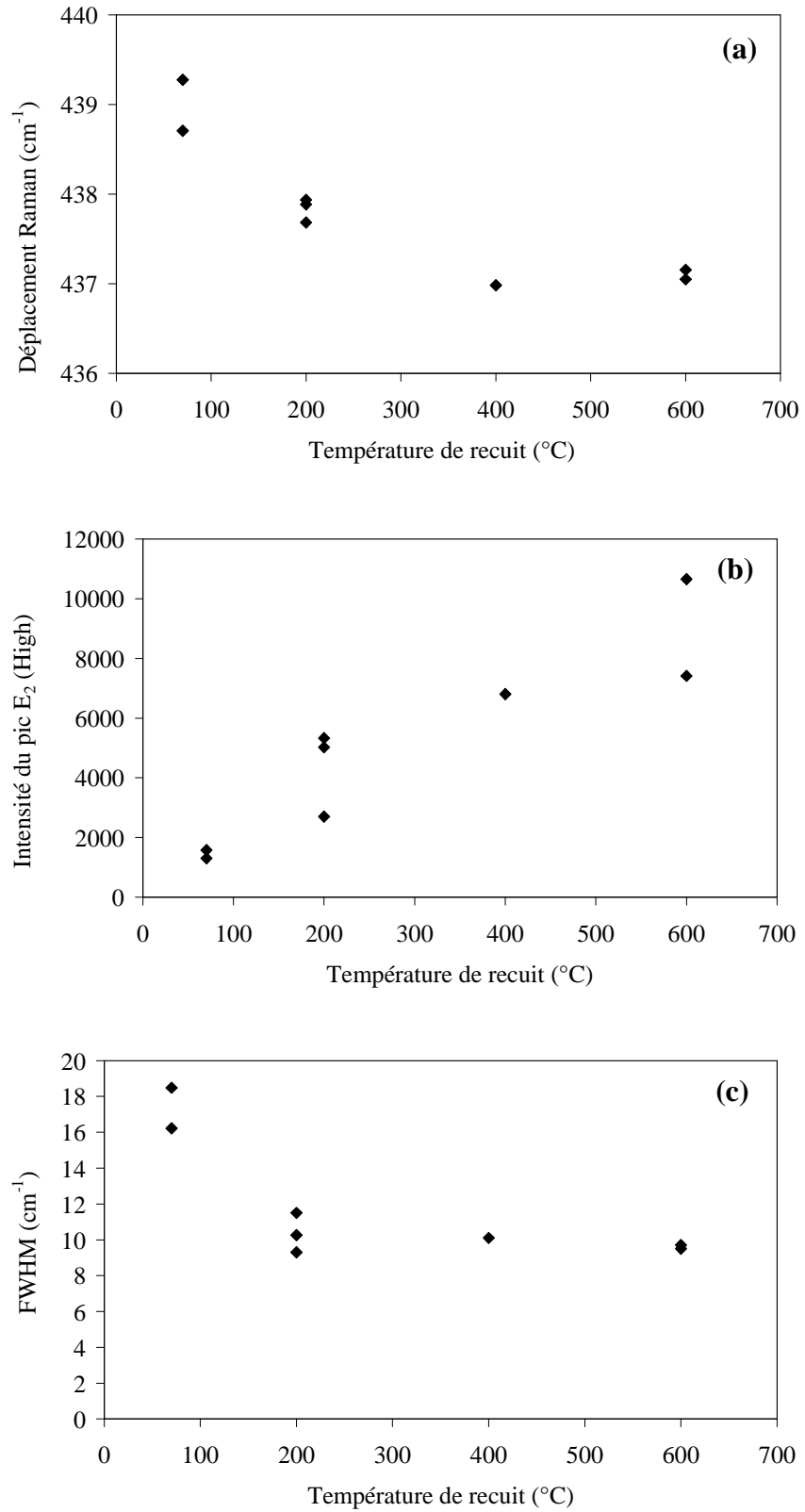


Figure IV-33. Variation de la position (a), de l'intensité (b) et de FWHM (c) du déplacement Raman E₂ (High) en fonction de la température de recuit.

L'évolution des propriétés optiques d'émission des dépôts après recuit (200 – 600 °C) a été observée par photoluminescence. Les spectres de photoluminescence d'un dépôt non-recuit et d'un dépôt recuit à 200 °C dans l'argon sont présentés sur la Figure IV-34.

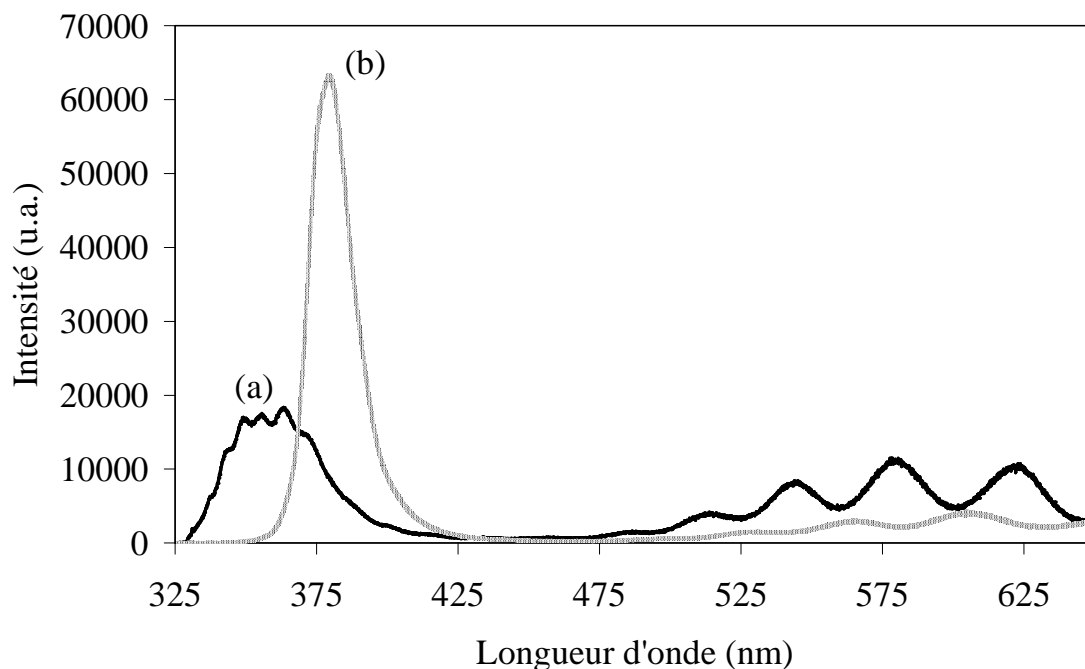


Figure IV-34. Spectre de photoluminescence pour le dépôt non recuit (a) (intensité multipliée par 5), et recuit à 200 °C sous argon (b).

Les recuits effectués à une température de 200 °C dans l'argon montrent des spectres assez différents de ceux observés pour les dépôts non recuits. L'intensité de la photoluminescence est à peu près multipliée par dix, démontrant par là une nette amélioration de la qualité des dépôts. Les différentes valeurs des caractéristiques des émissions observées sont reportées dans le *Tableau IV-13*.

	Couches non-recuites		Couches recuites à 200°C	
	Position (nm)	Intensité (u.a)	Position (nm)	Intensité (u.a)
gap Zn(OH)_x	350	1300	-	-
gap ZnO	368	1200	378	50000
Urbach's Tail	383	300	388	18000
Lacunes oxygène	-	-	-	-
Oxygène interstitiel	580	800	580	2600

Tableau IV-13. Caractéristiques des différentes émissions observées en photoluminescence pour l'échantillon non recuit et pour l'échantillon recuit à 200 °C sous argon.

La bande d'émission située dans l'UV est constituée de seulement deux phénomènes d'émission dans le cas de recuit à 200 °C sous argon. Le pic d'émission dû à la présence d'hydroxydes de zinc n'est plus observé après recuit, ce qui indique que les différents hydroxydes de zinc ne sont plus présents.

L'émission propre de ZnO située à 368 nm pour la couche non recuite est déplacée vers les énergies plus faibles. Ce changement est à attribuer à la réaction de déshydratation qui s'accompagne d'un départ d'H₂O, comme celui qui était responsable d'un effet de type Burstein-Moss dans le cas de la couche non-recuite. Par ailleurs, les valeurs d'émission de ZnO pour l'échantillon recuit sont en accord avec les valeurs observées dans la littérature [11].

L'émission des défauts relatifs à la présence d'oxygène interstitiel est toujours présente dans les couches recuites à 200 °C. L'intensité observée pour les défauts est légèrement supérieure pour le recuit à 200 °C, mais, rapportée à l'intensité de l'émission du gap de ZnO, elle est beaucoup plus faible.

A plus haute température, les recuits sous argon ont présenté une détérioration des propriétés optiques par rapport au recuit effectué à 200 °C. Les spectres de photoluminescence sont reportés sur la *Figure IV-35* et les différentes caractéristiques des émissions sont rassemblées dans le *Tableau IV-14*.

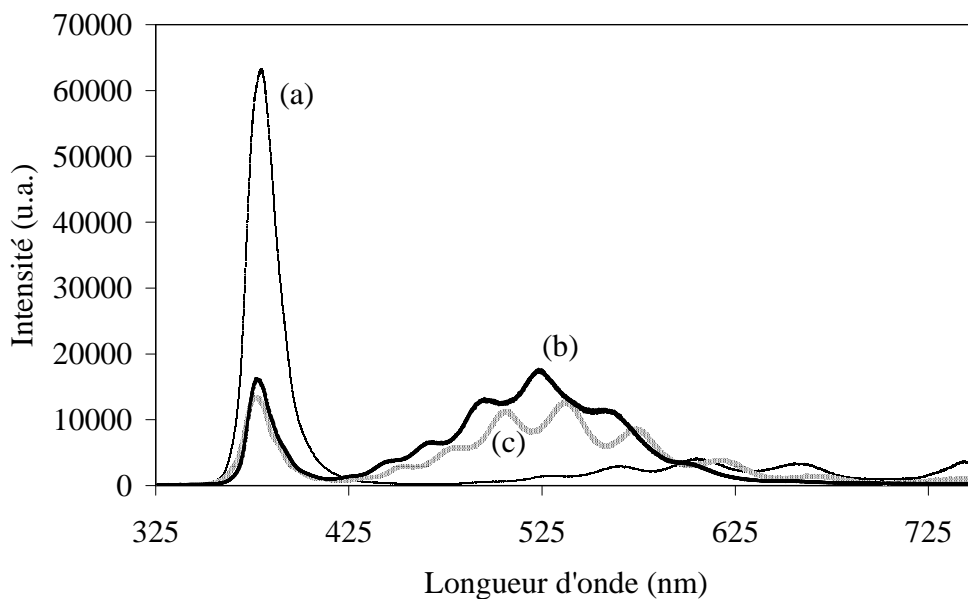


Figure IV-35. Spectre de photoluminescence observée en fonction de la température de recuit, à 200 °C (a), 400 °C (b) et 600 °C (c).

L'émission observée dans l'UV est toujours constituée de deux pics correspondant à l'émission de ZnO, les valeurs du BG, ainsi que celles de l'Urbach's Tail, n'évoluent pas lorsque la température de recuit est plus élevée. On observe néanmoins une diminution importante de l'intensité de la photoluminescence probablement liée à une diminution de la concentration en électron dans le cristal.

	Couche recuite à 200°C		Couche recuite à 400°C		Couche recuite à 600°C	
	Position (nm)	Intensité (u.a)	Position (nm)	Intensité (u.a)	Position (nm)	Intensité (u.a)
BG ZnO	378	50000	376	8000	377	10000
Urbach's Tail	388	18000	382	6000	384	7000
Lacunes oxygène	-	-	525	8000	525	15000
Oxygène interstitiel	580	2600	580	3400	-	-

Tableau IV-14. Caractéristiques des différentes émissions observées en photoluminescence pour les dépôts ZnO recuits à différentes températures.

La bande d'émission située dans le visible qui est attribuée à la présence d'oxygènes interstitiels dans le cristal est toujours présente pour les recuits à 400 °C mais elle disparaît pour une température de recuit de 600 °C. On observe dans le même temps l'apparition d'une bande d'émission vers 525 nm que nous attribuons à la présence de lacunes sur le réseau cristallin. Ces pertes en oxygène sont expliquées par le fait que les recuits se font en atmosphère pauvre en oxygène. Ces résultats sont en accord avec les observations réalisées par mesures EDXS [18].

IV-6-2. Traitement thermique dans NH₃

Un des défis important dans la synthèse de l'oxyde de zinc en vue de possibles applications dans le domaine de l'électronique est la capacité d'obtenir de l'oxyde de zinc dopé p. L'une des manières les plus couramment utilisées pour doper le ZnO est de remplacer un atome d'oxygène par un atome d'azote dans le cristal. Cette substitution conduit à la formation d'un trou dans le cristal, l'azote étant chargé 3⁻ alors que l'atome d'oxygène est lui chargé 2⁻. On aura ainsi création d'un trou sur le réseau de ZnO, l'électron associé étant pris par l'atome d'azote.

La synthèse de ZnO en atmosphère NH_3 permet dans certains cas d'obtenir du ZnO dopé de type p [19]. Nous avons donc essayé de recuire des couches de ZnO dans cette atmosphère pour obtenir des couches dopées de type p.

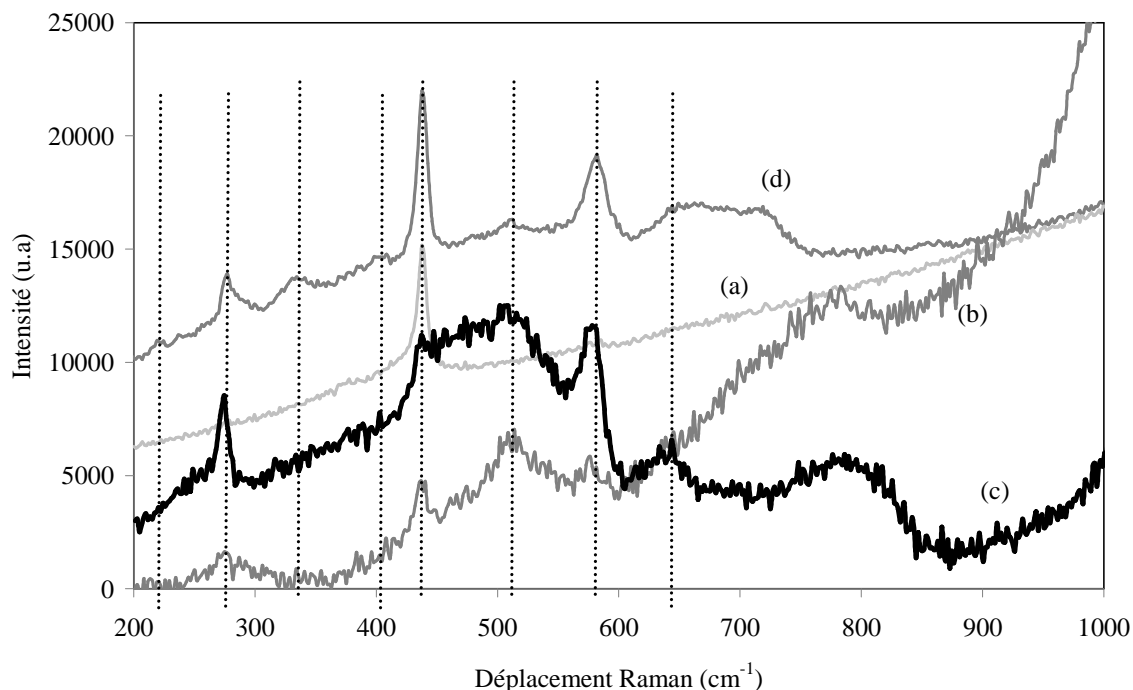


Figure IV-36. Comparaison des spectres Raman des recuits sous NH_3 à différentes températures : 200 °C (a), 400 °C (b,c) et 600 °C (d).

Les couches recuites en atmosphère NH_3 ont d'abord été caractérisées en spectroscopie Raman afin de déterminer la présence d'azote dans les couches. Les spectres de diffusion Raman sont reportés sur la Figure IV-36. Ces spectres présentent plusieurs modes de vibrations différents qui sont rassemblés dans le Tableau IV-15.

Les modes de vibrations observés pour le recuit à 200°C dans l'ammoniaque sont les mêmes que ceux observés dans le cas de recuit sous argon. Le recuit des couches minces à 200°C dans les atmosphère NH_3 ou Ar ne montre pas de différence ce qui indique que les modifications observées dans les couches sont relatives aux relaxations structurales du matériau et que la nature de l'atmosphère utilisée ne joue pas un rôle important à cette température.

Recuit à 200 °C	Recuit à 400 °C	Recuit à 600 °C	Attribution
-	-	223	?
-	277	276	ZnO:N
-	-	331	ZnO 2 nd ordre, 2E ₂ (M)
-	-	410	E ₁ (TO)
437,35	437,4	438	E ₂ High
-	510	510	ZnO:N
-	579	580	A ₁ -(LO)
-	643	640	ZnO:N

Tableau IV-15. Déplacements Raman observés en fonction de la température de recuit dans l'ammoniaque.

Lorsque la température de recuit est de 400 °C dans l'ammoniaque, il y a apparition de pics supplémentaires sur les spectres de diffusion. On note également que les spectres Raman sont différents, mais présentent les mêmes pics en fonction de la zone étudiée (*Figure IV-36 (b) et (c)*). Les pics supplémentaires sont observés à 277 cm⁻¹, 510 cm⁻¹ et 643 cm⁻¹, ces pics sont généralement attribués à l'introduction d'un nouvel élément dans la structure de ZnO. Ces pics ont été observés lors du dopage de couche de ZnO par des éléments métalliques tels que le gallium, le fer mais également par l'azote [20]. Etant donné que dans notre cas les recuits sont effectués dans l'ammoniaque, nous attribuons alors ces nouveaux pics à la présence d'azote dans la structure des couches minces. Les spectres de diffusion observés après recuit à 400 °C dans NH₃ ne sont pas identiques sur toute la surface (*Figure IV-36 (b) et (c)*), mais les pics observés sont les mêmes.

Lorsque la température de recuit est de 600°C, les spectres de diffusion sont très intenses et bien définis, ce qui indique la bonne cristallinité des couches. Les pics de diffusion sont alors les mêmes que ceux observés à 400°C. On constate néanmoins l'apparition d'un pic situé à 223 cm⁻¹ dont l'origine reste non expliquée.

Photoluminescence

Les spectres de photoluminescence des dépôts de ZnO recuits à différentes températures dans l'ammoniaque sont montrés sur la *Figure IV-37*. Les différentes caractéristiques des émissions observées sont rassemblées dans le *Tableau IV-16*. La nature des émissions observées après un recuit sous ammoniaque à 200 °C est la même que celle

d'un recuit à 200 °C sous argon. Le pic relatif à la présence de $Zn(OH)_x$ n'est plus présent après le recuit, et les valeurs de l'émission de ZnO sont à peu près les mêmes.

L'augmentation de la température de recuit conduit à la même évolution pour les spectres de PL que pour les spectres de diffusion Raman. En effet, on observe l'apparition d'un pic relatif à la présence de lacunes en oxygène à partir d'une température de recuit de 400 °C et la disparition progressive du pic relatif à l'oxygène interstitiel au fur et à mesure que la température croît.

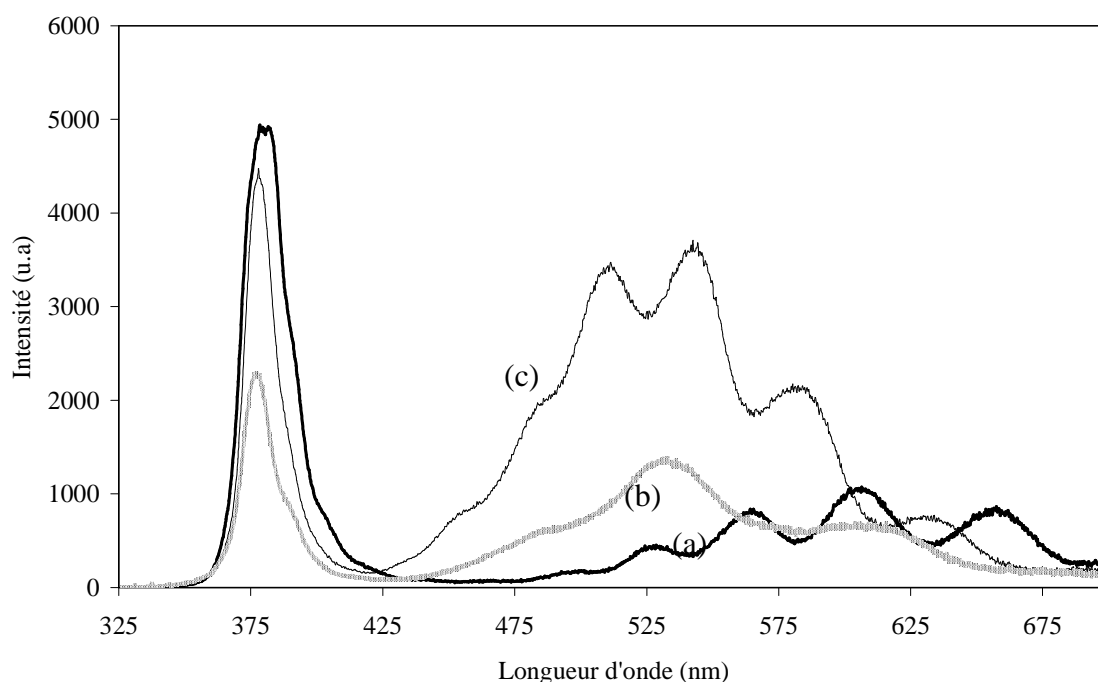


Figure IV-37. Spectre de photoluminescence des dépôts recuits dans l'ammoniaque à différentes températures : 200 °C (a), 400 °C (b) et 600 °C (c).

	Recuit à 200°C		Recuit à 400°C		Recuit à 600°C	
	Position (nm)	Intensité (u.a)	Position (nm)	Intensité (u.a)	Position (nm)	Intensité (u.a)
BG ZnO	379	4300	377	3000	376	1300
Urbach's Tail	390	1200	383	1600	381	1000
Lacunes oxygène	-	-	522	2700	544	1000
Oxygène interstitiel	580	720	580	700	-	-

Tableau IV-16. Caractéristiques des différentes émissions observées en photoluminescence pour les couches ZnO recuites sous NH_3 à 200, 400 et 600 °C.

Conclusion

La structure des dépôts de ZnO est modifiée par le traitement thermique dans l'argon et ce dès une température de recuit de 200 °C. Les paramètres de maille de ZnO sont proches du matériau massif, et les spectres de diffusion Raman montrent une relaxation structurale vers un état proche du matériau massif. La morphologie des couches est légèrement modifiée et paraît plus lisse, bien que la mesure de rugosité ne le laisse pas apparaître. Les propriétés d'émission sont aussi nettement améliorées, on observe la disparition de l'émission liée aux composés de type $Zn(OH)_x$ et une diminution de l'effet Burstein-Moss.

Les recuits réalisés à des températures plus élevées conduisent à des couches dont la morphologie est modifiée : à 400 °C la rugosité est de 15 nm et à 600 °C des microcristaux se forment à la surface des dépôts. Les dépôts recuits à des températures supérieures à 200 °C sont de moins bonne qualité optique, l'apparition de l'émission liée à la présence de lacune en oxygène en témoigne.

Les recuits réalisés sous ammoniac à une température de 200°C ne montrent pas de différence significative avec les recuits réalisés à 200 °C sous argon. Lorsque la température de recuit atteint 400 °C, de nouveaux pics de diffusion apparaissent sur les spectres Raman, indiquant l'incorporation d'azote dans les couches.

IV-7. Etude des propriétés électriques des couches minces

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur qui est naturellement dopé de type n. Ce dopage naturel provient des défauts présents dans la structure de ZnO pur, ces défauts peuvent être dus à un excès de zinc métallique, à des lacunes en oxygène...etc.

L'étude du potentiel libre pris par une électrode de type semi-conducteur sous irradiation nous permet de remonter à la nature du dopage dans la couche et ainsi à la concentration du dopant dans la couche. Dans notre cas, nous avons utilisé une méthode simple pour mettre en évidence le type de dopage de nos dépôts de ZnO. Nous avons utilisé le même montage que pour le dépôt, et nous avons enregistré la différence du potentiel entre l'électrode semi-conductrice et l'électrode de référence (Figure IV-38) lorsque la lumière est allumée et éteinte.

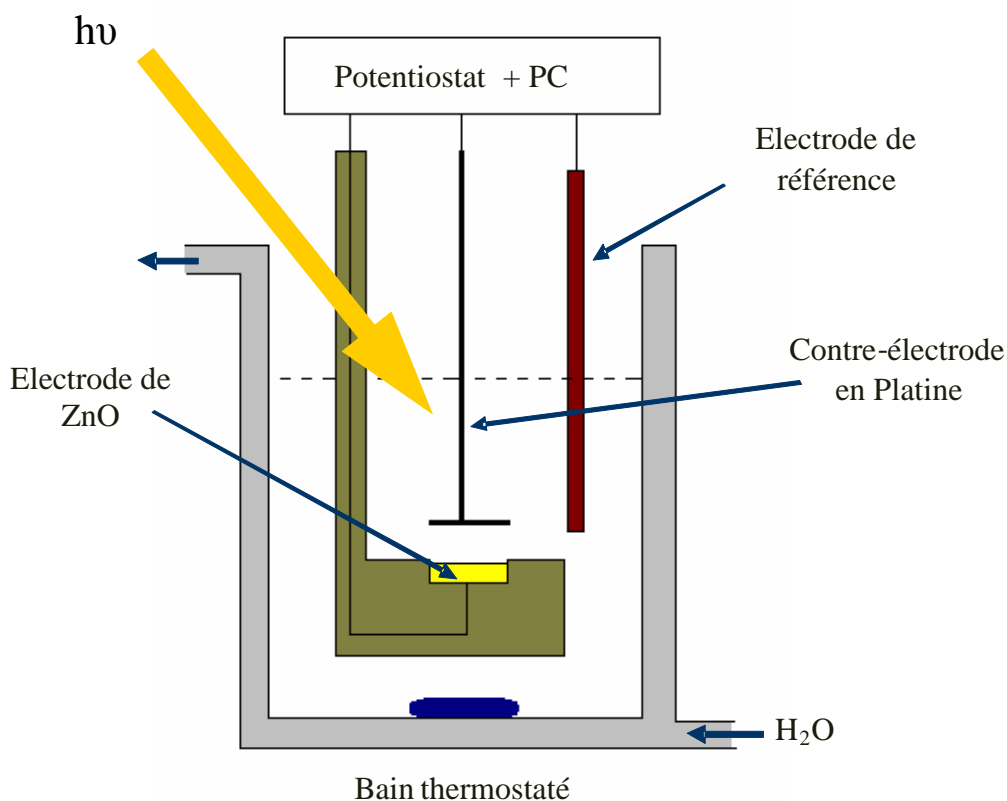


Figure IV-38. Schéma du montage utilisé pour l'observation du potentiel libre.

Lorsqu'une électrode semi-conductrice (dopée de type n) est mise en contact avec une solution électrolytique contenant un couple Oxydant-Réducteur (O/R), les fonctions de

densité d'état sont modifiées à l'interface électrode/électrolyte de telle manière que le niveau de Fermi s'aligne avec le potentiel d'oxydoréduction du couple présent dans l'électrolyte (Figure IV-39).

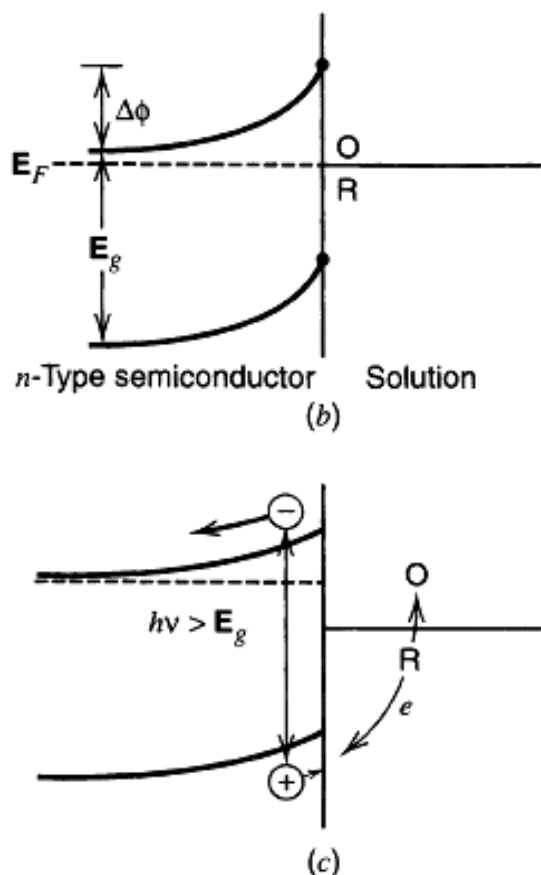


Figure IV-39. Schéma de l'interface semi-conducteur/électrolyte en équilibre avec un couple Oxydant – Réducteur) [21].

Lorsque l'on irradie le système avec une lumière suffisamment énergétique pour faire passer les électrons de la bande valence vers la bande de conduction, le potentiel de l'électrode semi-conductrice va varier. Les électrons créés vont alors migrer à l'opposé de l'interface, et les trous créés vont migrer vers l'interface du fait de la force électrostatique. Le potentiel de l'électrode sera donc plus négatif lorsque l'électrode sera irradiée. Si l'électrode semi conductrice est dopée de type p, on observera l'effet inverse, le potentiel de l'électrode semi conductrice sera alors plus positif.

Pour être sûr de la fiabilité de ce test, plusieurs essais ont été réalisés sur les substrats de type silicium dopé de type p et de type n. La courbe de potentiel libre enregistrée pour un

substrat de silicium dopé de type n est reportée sur la *Figure IV-40*. Lorsque la lumière est allumée, on observe bien une diminution du potentiel de l'électrode de silicium, dans ce cas la différence de potentiel entre la partie non irradiée et irradiée est de -27 mV.

Pour une irradiation d'un substrat en silicium dopé de type p (*Figure IV-41*), la différence du potentiel observée est de $+90$ mV. Les valeurs de ces différences de potentiel à l'obscurité et sous irradiation nous informent sur le type de conduction des substrats. Cependant, l'information obtenue à l'aide de ces expériences n'est que qualitative.

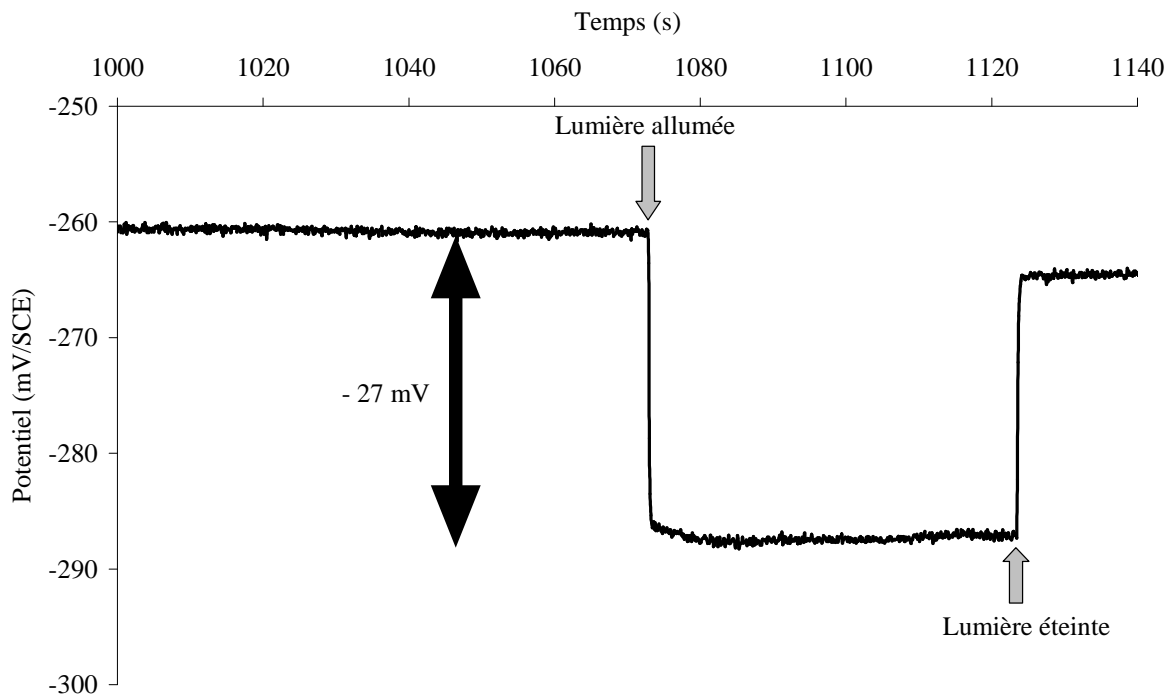


Figure IV-40. Courbe de potentiel libre enregistrée avec et sans lumière pour un substrat de silicium dopé n. L'électrolyte est constitué de 0,1 M de NaCl.

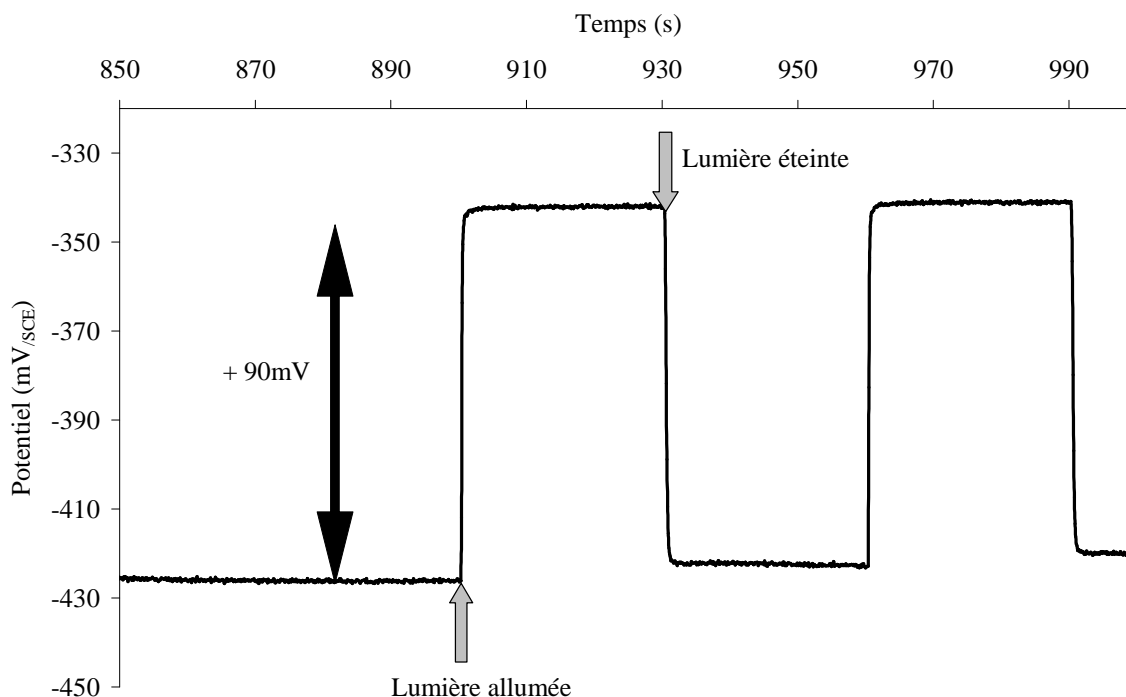


Figure IV-41. Courbe de potentiel libre enregistrée avec et sans lumière pour un substrat de silicium dopé p. L'électrolyte est constitué de 0,1 M de NaCl.

La différence de potentiel observée sous irradiation d'une couche mince de ZnO est montrée sur la Figure IV-42. Le potentiel pris par l'électrode semi conductrice sous illumination est inférieur au potentiel pris en l'absence d'irradiation, ceci nous indique que les couches minces de ZnO électrodéposées sont des électrodes semi-conductrices de type n.

Le comportement de l'électrode lors des premiers instants de l'illumination n'est pas encore bien expliqué. Dans le cas du silicium, le changement de potentiel est beaucoup plus rapide que dans le cas des couches de ZnO. On peut supposer que les couches minces de ZnO se comportent comme des capacités et que les charges qui se sont accumulées pendant la période d'irradiation, ne se dissipent pas immédiatement.

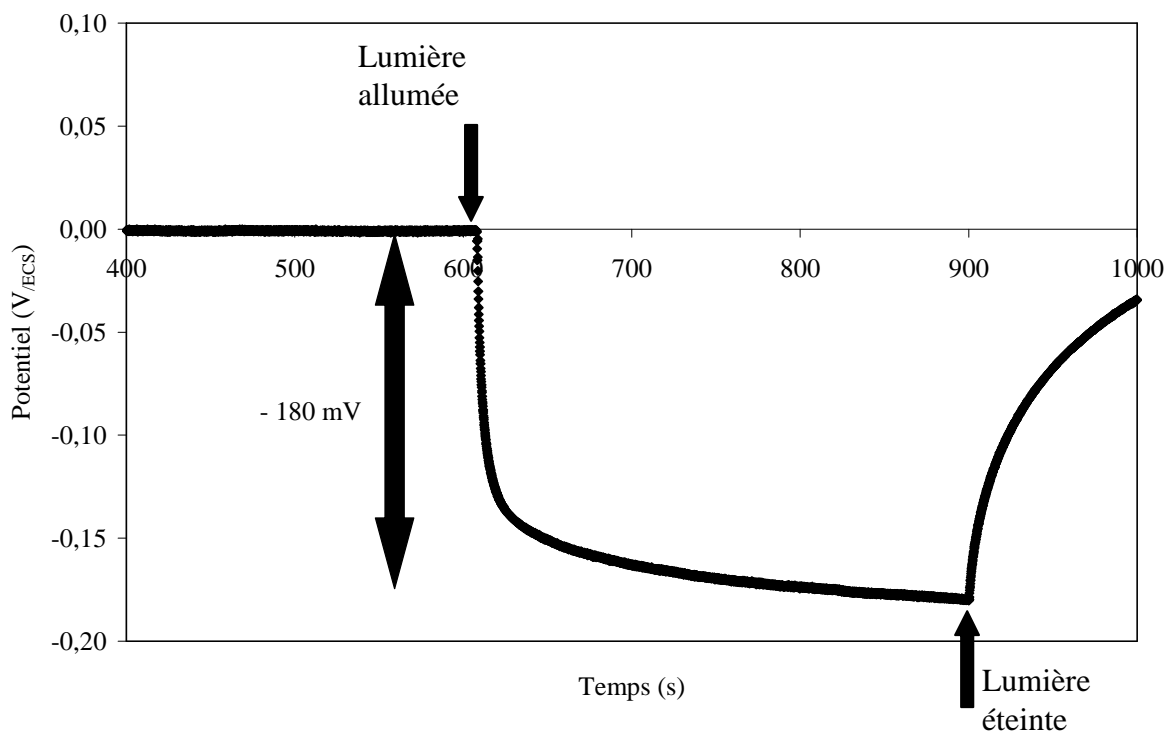


Figure IV-42. Courbe de potentiel libre enregistrée sur une couche mince de ZnO avec irradiation et sans irradiation. L'électrolyte est constitué de 0,1 M de NaCl.

Conclusion

Les mesures réalisées sur le potentiel libre pris par les couches minces lors de l'irradiation en surface par une lumière de type halogène nous ont permis de déterminer le type de conductivité des dépôts de ZnO. Le dispositif expérimental utilisé ne fournit qu'une mesure qualitative du type de conduction des dépôts. Les dépôts de ZnO montrent alors un comportement de type n.

IV-8. Conclusion

Les dépôts de ZnO réalisés sur des surfaces métalliques présentent une microstructure qui varie selon la nature du substrat utilisé. Les mesures par diffraction des rayons X montrent que la croissance des couches s'effectue selon la direction (002) de la maille cristalline de ZnO et ce indépendamment de la surface métallique utilisée. Les valeurs des paramètres de maille des couches minces de ZnO sont supérieures aux valeurs observées dans la littérature, nous pensons que cette différence est due à la présence d'impuretés dans les films. Les mesures de diffusion Raman réalisées sur les couches minces de ZnO ont montré que ces dernières étaient légèrement sous contrainte et que la valeur de la contrainte était indépendante de la nature du substrat utilisé. Les spectres de PL révèlent la présence d'impuretés dans les dépôts générant une émission vers 350 nm. L'intensité des spectres de PL est modulée par la présence d'interférences dans les couches de ZnO, ces oscillations nous permettent de déterminer l'indice de réfraction n des couches minces de ZnO qui est de 1,90.

Les études faites par diffusion Raman et par PL montrent que les couches minces de ZnO synthétisées par la méthode galvanostatique possèdent des propriétés structurales et physiques comparables à celles des couches minces réalisées par la méthode potentiostatique.

Les dépôts de ZnO réalisés sur les substrats de silicium (dopé de type p) nécessitent l'application d'une lumière halogène pour initier le mécanisme de croissance. Les dépôts ainsi réalisés sont constitués de plots de ZnO d'environ 1 μm de diamètre qui ne recouvrent pas entièrement la surface du silicium. Les expériences de PL montrent que ces dépôts sont de très bonne qualité optique, en effet, l'émission relative aux défauts situés dans le spectre visible n'est pas observable dans ce cas.

Les différents traitements thermiques réalisés dans différentes atmosphères sur les couches minces de ZnO, montrent que, dans le cas de recuit à une température de 200 °C, les propriétés optiques sont nettement améliorées et ce indépendamment de l'atmosphère utilisée. Les paramètres de maille des couches recuites sont en bon accord avec les valeurs observées dans la littérature.

IV-9. Bibliographie

- [1] T. Pauporté, D. Lincot, *Electrochimica Acta*, **45** (2000) 3345.
- [2] J.S. Wellings, N.B. Chaure, S.N. Heavens, I.M. Dharmadasa, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 3893.
- [3] Th. Pauporté, D. Lincot, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **517** (2001) 54.
- [4] N. de Zubov, M. Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques* (éditions M. Pourbaix), Gauthier-Villars and Cie, Paris 1963.
- [5] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00-036-1451.
- [6] L.Y. Chen, W.H. Chen, J.J. Wang, F.C.N. Hong, Y.K. Su, *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 5628.
- [7] S. Desgreniers, *Physical Review B*, 58 (1998) 14102.
- [8] H. Gong, J.Q. Hu, J.H. Wang, C.H. Ong, F.R. Zhu, *Sensors and Actuators B*, **115** (2006) 247.
- [9] L.F. Xu, Y. Guo, Q. Liao, J.P. Zhang, D.S. Xu, *Journal of Physical Chemistry B*, **109** (2005) 13519.
- [10] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 041301.
- [11] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E. M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, *Journal of Applied Physics*, 93 (2003) 126.
- [12] F. Descremps, J. Pellicer-Porres, A. Marco Saitta, J.-C. Chervin, A. Polian, *Physical Review B*, **65** (2002) 092101.
- [13] J. Schoonman, *Solid State Ionics*, **157** (2003) 319.
- [14] Marotti R E, Guerra D N, Bello C, Machado G and Dalchiele E A, *Solar Energy Materials Solar Cells*, **82** (2004) 85.
- [15] H.C. Ong, G.T. Du, *Journal of Crystal Growth*, **265** (2004) 471.
- [16] M. Liu, A.H. Kitai and P. Mascher, *Journal of Luminescence*, **54** (1992) 35.
- [17] Y.C. Lee, S.Y. Hu, W. Water, Y.S. Huang, M.D. Yang, J.L. Shen, K.K. Tiong, C.C. Hueng, *Solid State Communications*, **143** (2007) 250.
- [18] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant and J.A. Voigt, *Applied Physics Letters*, **68** (1996) 403.

- [19] Z.Z. Ye, J.G. Lu, H.H. Chen, Y.Z. Zhang, L. Wang, B.H. Zhao, J.Y. Huang, *Journal of Crystal Growth*, **253** (2003) 258.
- [20] C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, M. Grundmann, *Applied Physics Letters*, **83** (2003) 1974.
- [21] *Electrochemical methods Fundamentals and Applications*, Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, 2001, edition John Wiley & sons INC.

Chapitre V. Synthèse et caractérisation des nanofils de ZnO

La synthèse de nanofils de ZnO par électrodéposition a également été étudiée. La méthode de nanofabrication est la synthèse dite par "nanomoule" ou « template synthesis » [1,2], c'est un procédé de nanofabrication récent, il est de plus en plus utilisé pour l'obtention de dispositifs nanostructurés. Il s'agit d'une méthode dite ascendante (ou « bottom-up »), dans laquelle le dispositif est réalisé de bas en haut, c'est-à-dire à partir des niveaux d'intégration inférieurs (comme l'atome ou la molécule) vers les niveaux d'intégration supérieurs qui correspondent aux échelles de l'ordre du micron voir du millimètre. Le principe de la synthèse par nanomoule repose sur l'utilisation d'un squelette préalablement nanostructuré qui permet d'organiser la croissance des nanomatériaux.

Par ailleurs, les nanomoules sont obtenus à l'aide de méthodes de chimie douce comme l'anodisation de l'aluminium, l'utilisation de l'irradiation, comme dans le cas des membranes nanoporeuses de polymères disponibles dans le commerce, ou encore dans celui de la nanoimpression. Dans notre cas, nous avons utilisé des membranes de polycarbonate de différentes tailles de pores dont les caractéristiques sont résumées dans le *Tableau II-1*.

Les micro- et nanostructures des nanofils de ZnO électrodéposés ont été étudiées par microscopie électronique en transmission (MET) et MET à haute résolution (HR). La photoluminescence (PL) a aussi été utilisée pour étudier les propriétés optiques des nanofils de ZnO.

V-1. Electrodéposition des nanofils

La solution électrolytique employée pour la synthèse de nanofils de ZnO est identique à celle utilisée pour la synthèse de couches minces de ZnO (*cf.* § IV-2). Le montage expérimental employé pour l'élaboration des nanofils est aussi identique à celui qui a servi pour les couches minces (*Figure II-2*) seule l'électrode de travail (disque métallique) est

remplacée par la membrane de polycarbonate nanoporeuse dont un côté est métallisé afin d'assurer le contact électrique.

Le mécanisme de croissance est supposé identique en milieu confiné et en milieu non confiné. Avant l'électrodéposition, on procède à une première étape d'imprégnation des membranes. Le temps d'imprégnation des membranes de polycarbonate varie entre 10 minutes et une demi-heure selon le type de membrane (observation expérimentale). Pendant ce temps aucun potentiel n'est appliqué à la cellule de synthèse.

Les premiers essais de dépôt de nanofils dans les membranes de polycarbonate ont été effectués à une température de 70°C en appliquant un potentiel constant de $-1,5 \text{ V}_{\text{MSE}}$. Une courbe d'ampérométrie est reportée sur la *Figure V-1*.

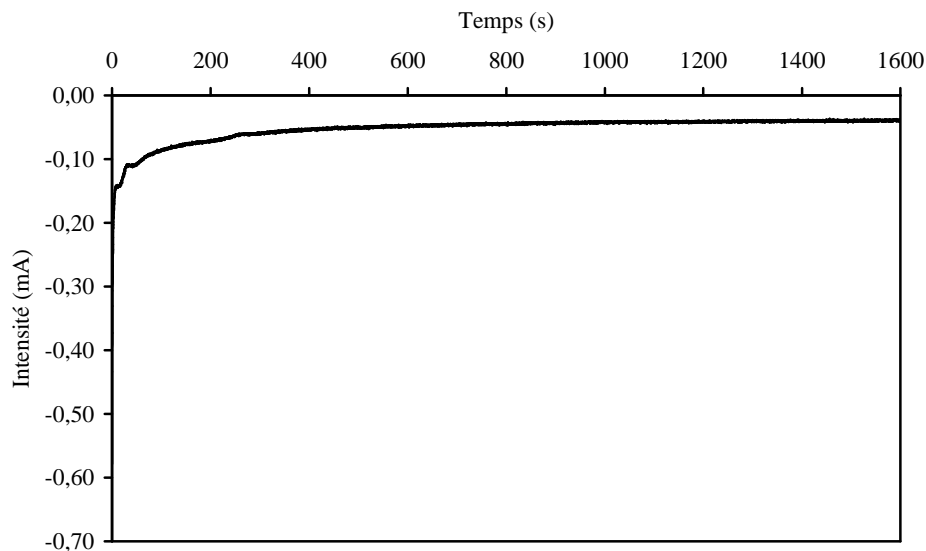


Figure V-1. Courbe d'ampérométrie enregistrée pour une membrane de type M90.

Les courbes d'ampérométrie obtenues ne présentent pas de variation d'intensité importante, mais l'observation de ces membranes en Microscopie électronique en transmission (MET) a révélé la formation d'une très faible quantité de nanofils.

Notre choix s'est donc porté sur le dépôt de nanofils par la méthode potentiométrique. L'intensité est fixée en fonction de la surface effective présentée par les membranes de polycarbonate. Lors de la synthèse de couches minces de ZnO par la méthode potentiométrique, les courants utilisés étaient de $-200 \mu\text{A}$ ce qui équivaut à une densité de

courant de 1 mA/cm^2 . Les différentes intensités à appliquer dans le cas des membranes polycarbonates sont présentées dans le *Tableau V-1*.

Type de membrane	Densité de pores (pores/cm ²)	Surface effective (cm ²)	Intensité équivalente (μA)	Diamètre des nanofils (nm)
M90	1×10^9	0,012	12	150
M60	2×10^9	0,011	11	100
M30	2×10^9	0,003	2,8	60
M10	6×10^8	9×10^{-5}	0,09	30

Tableau V-1. Mesure des surfaces effectives des membranes de polycarbonate et calcul de l'intensité correspondant à une densité de courant de 1 mA/cm^2 .

Les essais d'électrodéposition avec des intensités aussi faibles n'ont donné aucun résultat. Nous avons alors décidé d'augmenter l'intensité jusqu'à l'obtention de nanofils. Nous constatons que, pour des nanofils de ZnO, une intensité comprise entre $-50 \mu\text{A}$ et $-100 \mu\text{A}$ est nécessaire à l'obtention des nanofils de ZnO pour les membranes de type M10 à M90.

Les courbes de potentiométrie obtenues lors du dépôt de nanofils en utilisant différents types de membranes de polycarbonate sont reportées sur la *Figure V-2*. Dans ces cas, il a été nécessaire d'appliquer une intensité de $-100 \mu\text{A}$.

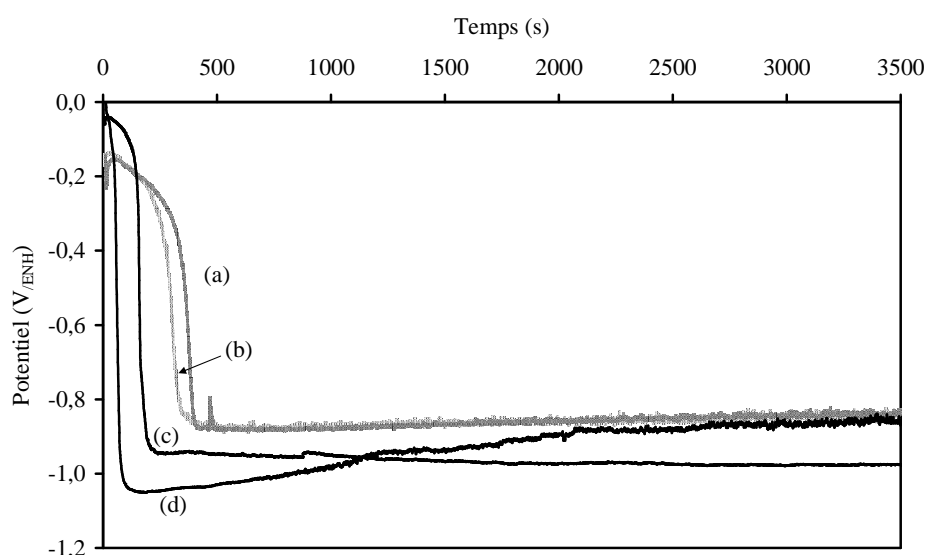


Figure V-2. Courbes de potentiométrie obtenues pour une membrane de type M90 (a), M60 (b), M30 (c) et M10 (d) en appliquant une intensité de $-100 \mu\text{A}$.

Les courbes de potentiométrie sont comparables à celles obtenues dans le cas du dépôt de couches minces par potentiométrie (*cf.* § IV-4). Au début, le potentiel est d'environ $-0,15 V_{/ENH}$, puis au bout d'un certain temps, le potentiel baisse brutalement et atteint une valeur de $-0,90 V_{/ENH}$. Cette durée varie de quelques dizaines à quelques centaines de secondes, elle correspond au temps pendant lequel la réaction électrochimique se met en place pour le dépôt du ZnO ; elle est très différente selon le diamètre des pores de la membrane utilisée. En effet, d'une part, dans ces expériences nous avons utilisé la même intensité de courant ($-100 \mu A$) pour tous les types de membranes, or leur surface effective de travail est différente (*Tableau V-1*) ce qui conduit à une réponse en potentiel différente. D'autre part, le temps de remplissage de la solution dans les pores dépend aussi du volume des pores à remplir.

Dans la suite, nous avons fait varier l'intensité du courant selon le type de membrane utilisé de manière à obtenir la meilleure croissance des nanofils. L'intensité utilisée était de $-100 \mu A$ pour les membranes de type M90, M60 et M30. Les nanofils de type M10 ont été synthétisés avec une intensité de $-50 \mu A$.

V-2. Caractérisation structurale des nanofils

Préparation des échantillons de nanofils pour l'observation MET

La préparation des échantillons est une étape essentielle pour réussir l'analyse en MET, elle influe sur la qualité des résultats et sur la capacité d'observation. En effet la zone d'observation doit être transparente aux électrons, ceci implique que l'épaisseur des échantillons ne doit généralement pas dépasser une centaine de nanomètres. Cependant, contrairement aux observations en MET pour les couches minces, la procédure de préparation des échantillons pour les nanofils est relativement simple.

Nous utilisons comme supports d'échantillons des grilles de cuivre recouvertes d'un film de carbone évaporé. Après avoir prélevé un morceau de membrane polycarbonate contenant les nanofils (surface d'environ 2 mm^2), nous le plaçons sur la grille, le côté doré de la membrane vers le haut. Puis nous déposons quelques gouttes de chloroforme (solvant du polycarbonate) sur la grille pour dissoudre la membrane. Le film d'or est ensuite enlevé délicatement sans endommager le film de carbone. Avant que le chloroforme ne se soit

totallement évaporé, on place la grille (qui était déposée sur une lame de verre) dans un endroit propre. Cette opération peut être répétée deux ou trois fois si nécessaire afin d'obtenir un échantillon propre, c'est-à-dire sans trop de résidus de polycarbonate. Ceci est particulièrement important pour l'observation en MET à haute résolution.

Observations MET pour les nanofils de type M90

Les nanofils déposés avec une intensité de $-100 \mu\text{A}$ sur les membranes de polycarbonate de type M90 ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission. Les images obtenues sont montrées sur la *Figure V-3*. Nous précisons que pour indexer les diffractogrammes électroniques, nous avons utilisé les paramètres de maille de ZnO électrodéposé en couche mince, ceux-ci étant calculés à partir des mesures DRX (*cf.* chapitre IV).

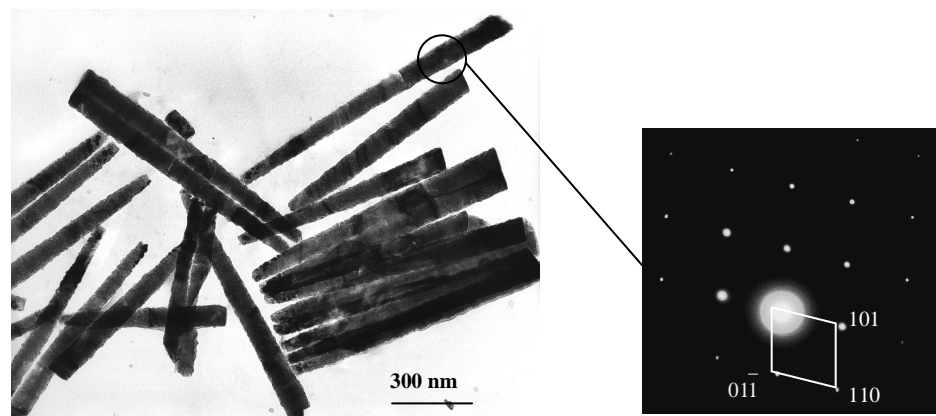


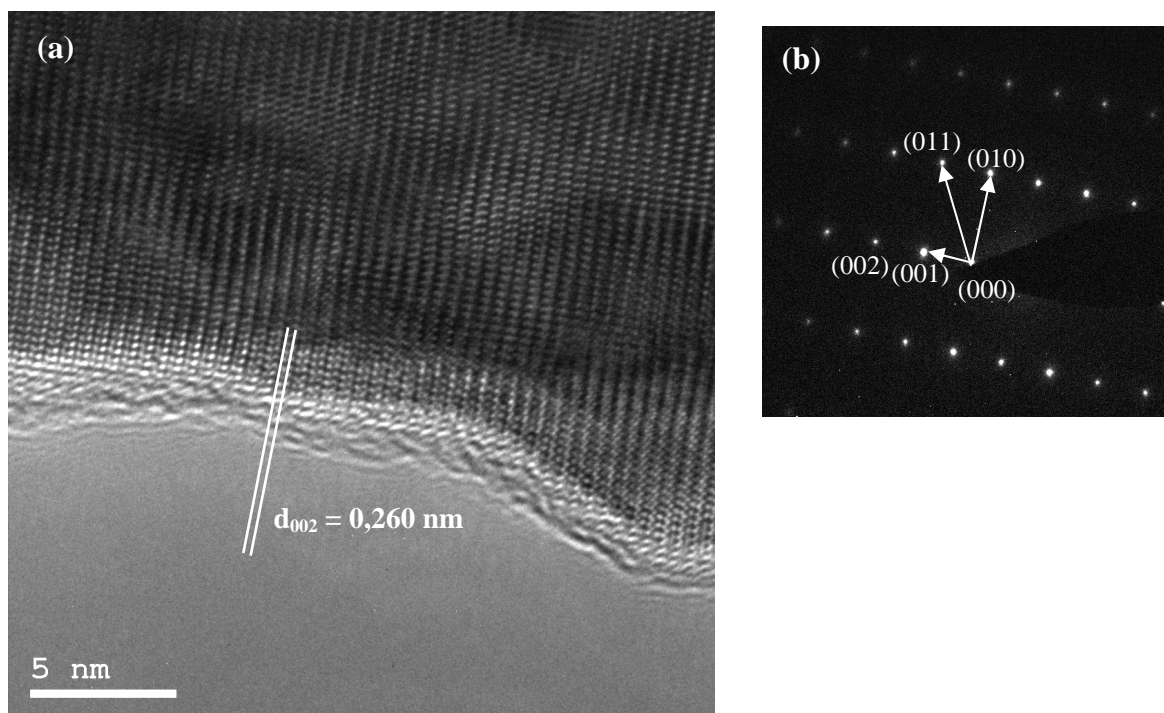
Figure V-3. Caractérisation morphologique et structurale de nanofils de type M90.

Les nanofils électrodéposés sont individuellement monocristallins et présentent une excellente cristallinité. Remarquons que le diamètre des nanofils est beaucoup plus important ($\sim 150 \text{ nm}$) que le diamètre nominal des pores (90 nm). De plus, ce diamètre des nanofils varie au cours de la croissance, ce phénomène est mieux observé sur les nanofils de type M90 que sur les nanofils de type M60 et M30. Le même phénomène a été observé sur la croissance des nanofils d'antimoine réalisés par électrochimie [3,4]. La partie de plus faible diamètre correspond au début de la croissance (ceci est dû à la présence d'or provenant de la couche déposée sur les membranes de polycarbonate pour les rendre conductrices). L'augmentation

du diamètre des nanofils durant la croissance peut s'expliquer d'une part par une diminution de la vitesse de croissance (la croissance se faisant sur la surface de ZnO et non plus sur la surface d'or) et d'autre part par la souplesse des parois de la membrane de polycarbonate.

Les diagrammes de diffraction électronique obtenus sur les différents nanofils du même bain, mettent en évidence le fait qu'il n'existe pas d'orientation privilégiée de croissance des nanofils de ZnO.

La *Figure V-4* montre une image de microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR), celle-ci est obtenue sur un nanofil de ZnO monocristallin. La direction de croissance de ce nanofil est l'axe *c* du cristal de ZnO. Le contraste sur l'image MET-HR est dû à la présence d'une rugosité non négligeable en surface du nanofil provenant des pores des membranes commerciales (Whateman, UK). Cette rugosité est due à la méthode de fabrication des pores : par bombardement ionique.



*Figure V-4. Image MET-HR d'un nanofil de type M90 montrant son excellente monocristallinité (a), et diffractogramme d'électrons du nanofil montrant la croissance selon l'axe *c* du ZnO (b).*

Observations MET pour les nanofils de type M60

La morphologie de croissance des nanofils de type M60 est similaire à celle observée pour les nanofils de type M90. La morphologie des nanofils de ZnO de type M60 déposés avec une intensité de $-100 \mu\text{A}$ est montrée sur la Figure V-5. Les nanofils obtenus mesurent environ $3\text{-}4 \mu\text{m}$ et leur diamètre étant d'environ 100 nm . Les nanofils présentent également une forme conique, mais moins prononcée qu'avec les nanofils de type M90. Ces nanofils sont aussi monocristallins, ceci est confirmé par les diffractions électroniques réalisées sur les différents nanofils pendant l'observation en MET, mais également par les images en MET-HR (Figure V-6).

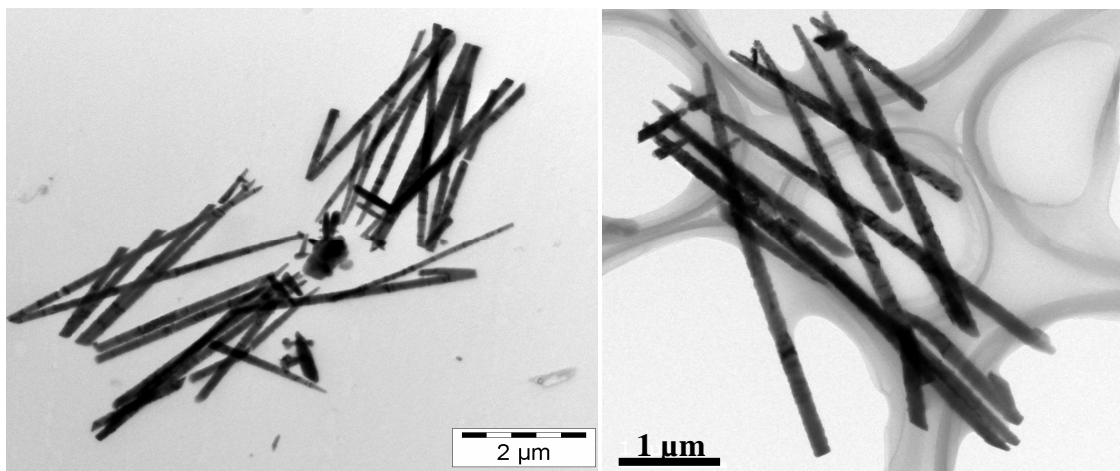


Figure V-5. Images MET montrant la vue générale des nanofils de type M60.

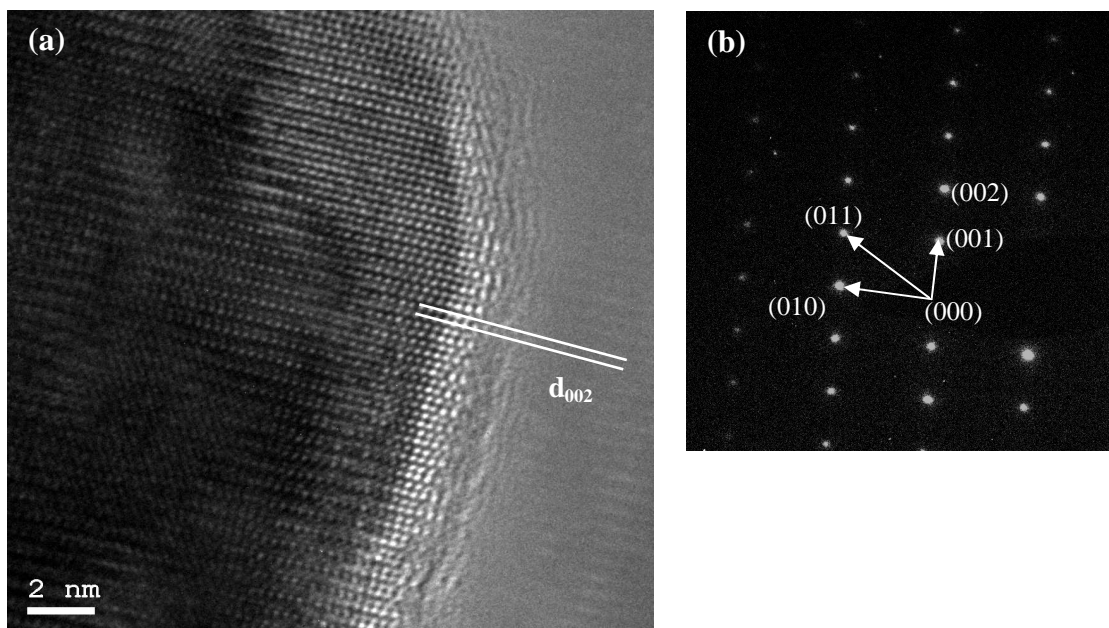


Figure V-6. Image MET-HR d'un nanofil de type M60 montrant son excellente monocristallinité (a), et diffractogramme d'électrons du nanofil montrant la croissance selon l'axe c du ZnO (b).

Bien que l'image MET-HR montre aussi une croissance du nanofil M60 selon l'axe c , cette direction de croissance n'est pourtant pas exclusive [5,6]. La raison pour la quelle la plupart des images en MET-HR montrent une croissance selon l'axe c , est que celle-ci est liée à la résolution du microscope. En fait, le paramètre de maille c est le plus important, par suite ces plans sont plus facilement observés par le microscope en configuration à haute résolution.

Résultats du MET pour les nanofils de type M30

La *Figure V-7* montre une vue générale des nanofils de ZnO déposés à l'aide de membranes de type M30 avec une intensité de $-80 \mu\text{A}$. Nous avons diminué l'intensité pour pouvoir observer la croissance de fils. Les nanofils obtenus mesurent environ $3-4 \mu\text{m}$ et le diamètre des fils est d'environ $50-60 \text{ nm}$. La forme conique est beaucoup moins prononcée pour ce type de nanofils. Les nanofils ont un aspect long et fin, mais ils sont fragiles comme nous pouvons le constater sur l'image MET où on observe constate la présence de petits bouts de nanofils cassés.

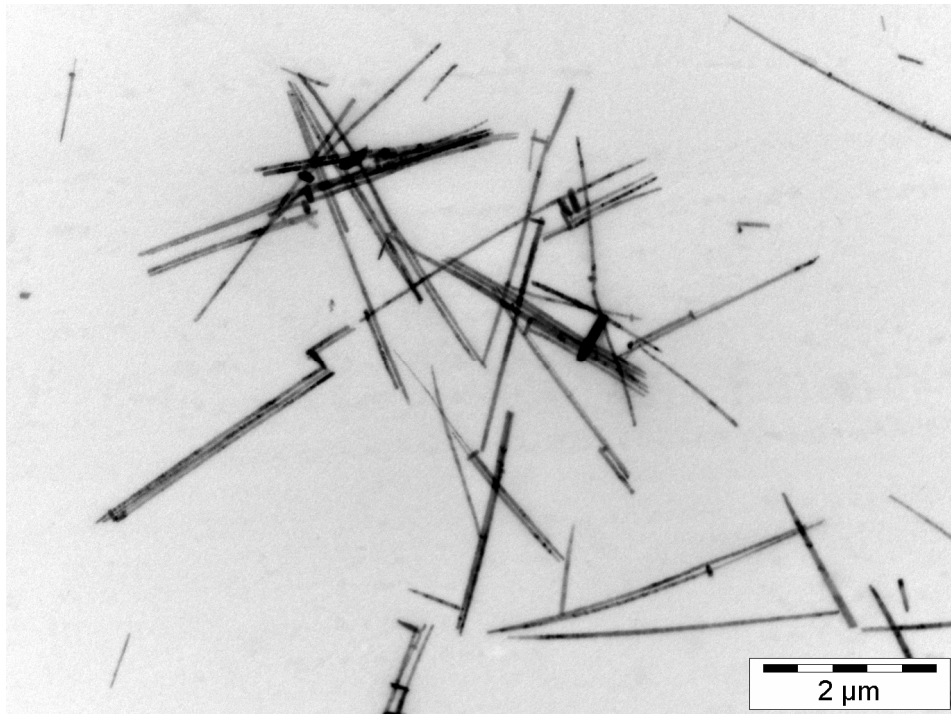


Figure V-7. Images MET montrant la vue générale et l'aspect morphologique des nanofils de type M30.

La monocristallinité des nanofils de type M30 est confirmée par la diffraction électronique effectuée sur des nanofils individuels (*Figure V-8*). A partir de ces diffractogrammes électroniques, nous pouvons confirmer la non existence de directions privilégiées de croissance des nanofils dans les membranes dorées.

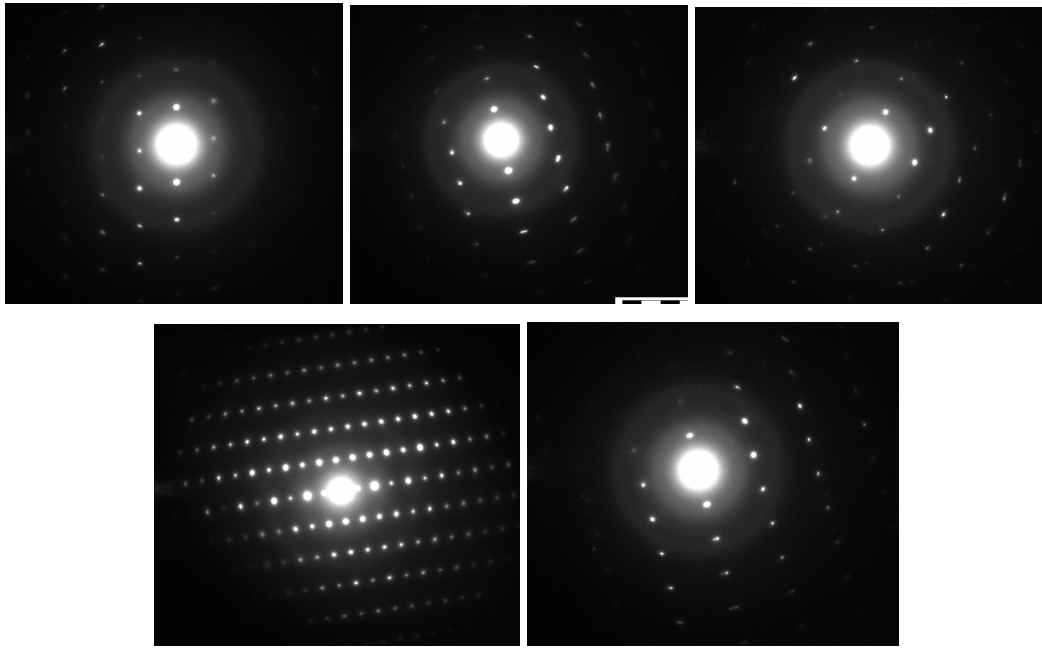


Figure V-8. Diffractogrammes électroniques obtenus sur différents nanofils de type M30 montrant leur monocristallinité et l'absence de direction privilégiée de croissance.

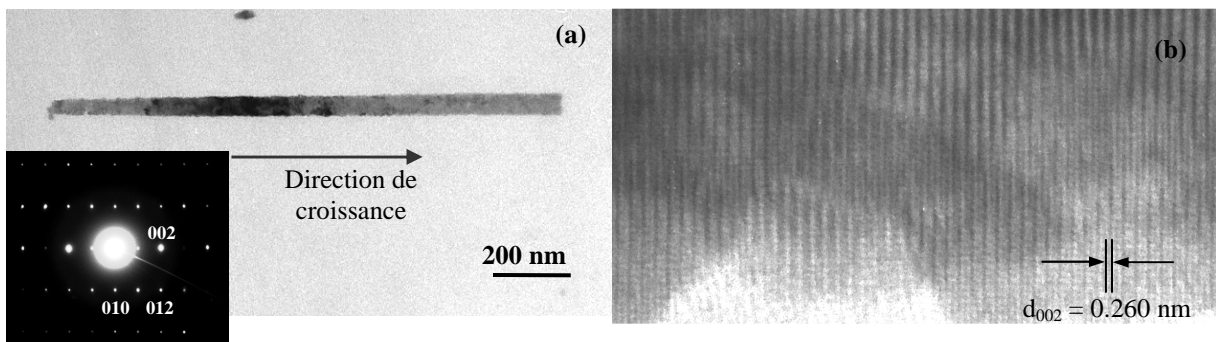


Figure V-9. Caractérisation morphologique et structurale d'un nanofil ZnO individuel.

La *Figure V-9* montre un nanofil individuel isolé de type M30 dont la croissance s'est effectuée selon l'axe c de ZnO, croissance confirmée par la diffraction électronique et par l'image en MET-HR. Sur l'image MET-HR, on peut observer une rugosité de l'ordre de quelques nanomètres présente à la surface du nanofil de ZnO.

Observations MET pour les nanofils de type M10

L'électrodépôt de nanofils de type M10 se fait beaucoup plus difficilement que pour les autres types de membranes. Nous supposons que ceci est dû au très faible diamètre des pores. Par conséquent, la quantité de nanofils est très inférieure à celle observée avec les membranes précédentes. De plus, les membranes de polycarbonate de type M10 venant proviennent d'un autre fournisseur (USA), or certains pores présentent une rugosité de surface très importante. Nous avons également dû diminuer l'intensité de la déposition, l'intensité utilisée est ici de $-50 \mu\text{A}$.

La *Figure V-10* montre des images MET et MET-HR des nanofils de ZnO de type M10, où on constate aussi leur monocristallinité et l'absence de direction privilégiée de croissance.

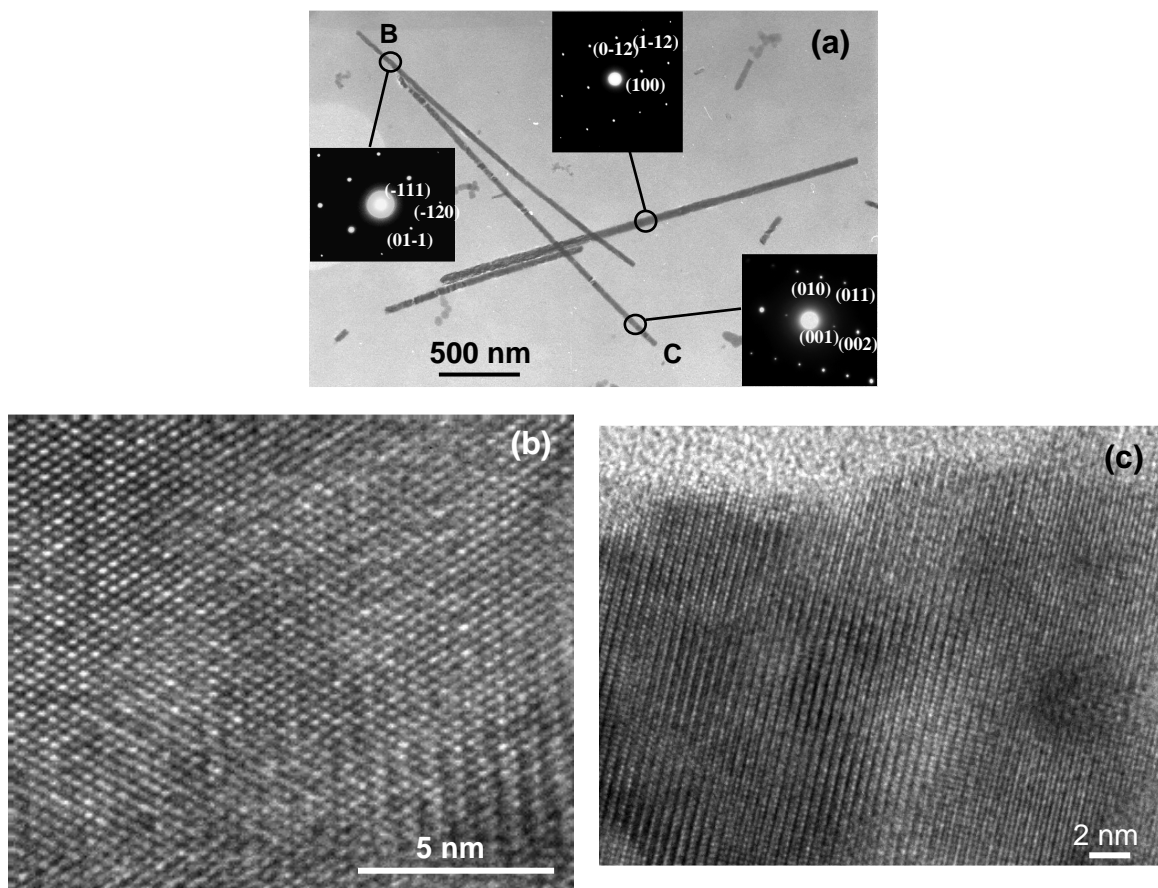


Figure V-10. Images MET et MET-HR montrant la morphologie et la structure des nanofils de ZnO de type M10. Les figures (b) & (c) représentent les images MET-HR des nanofils B & C de la figure V-10 (a).

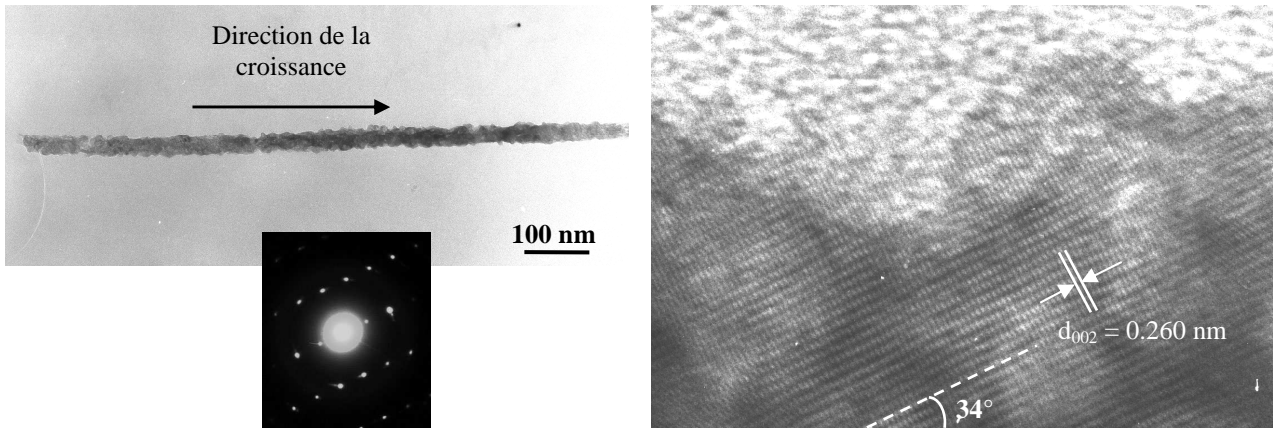


Figure V-11. Images MET et MET-HR montrant la morphologie et la structure d'un nanofil de ZnO de type M10 dont la direction de croissance forme un angle de 34° par rapport à l'axe c de ZnO.

La rugosité de surface des nanofils observée sur les images MET et MET-HR (*Figure V-11*) est très importante, elle est observée sur de nombreux nanofils de ZnO de type M10. Cette rugosité va certainement fragiliser leur tenue mécanique. C'est la raison pour laquelle nous souhaitons ultérieurement procéder à l'élaboration des nanopores par nanoimpression, afin de pouvoir contrôler les différents paramètres tels que : la taille des pores, la distance inter-pores, l'épaisseur de la membrane et surtout la rugosité de la paroi des pores.

V-3. Photoluminescence des nanofils de ZnO

Les expériences de photoluminescence ont été réalisées en utilisant un substrat de silicium sur lequel un morceau de la membrane de polycarbonate contenant des nanofils de ZnO a été dissous à l'aide du chloroforme.

Les mesures de photoluminescence ont été effectuées sur les nanofils observés précédemment en MET et MET-HR, il s'agit des nanofils de type M90 réalisés avec une intensité de $-100 \mu\text{A}$. La *Figure V-12* montre la zone étudiée lors de l'expérience de PL, le spectre de PL associé est alors montré sur la *Figure V-13*.

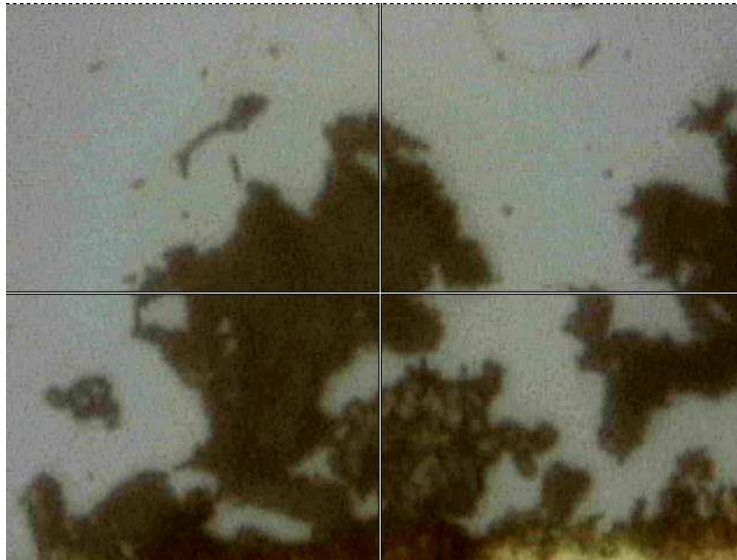


Figure V-12. Image prise sur la surface de silicium par le microscope optique intégré dans le système de PL. La zone sombre représente des nanofils de ZnO.

Les spectres de PL observés sur les nanofils de ZnO sont très semblables à ceux observés sur les couches minces de ZnO déposées par la méthode potentiométrique (§ IV-4). Les différentes caractéristiques des émissions observées déduites sont résumées dans le Tableau V-1.

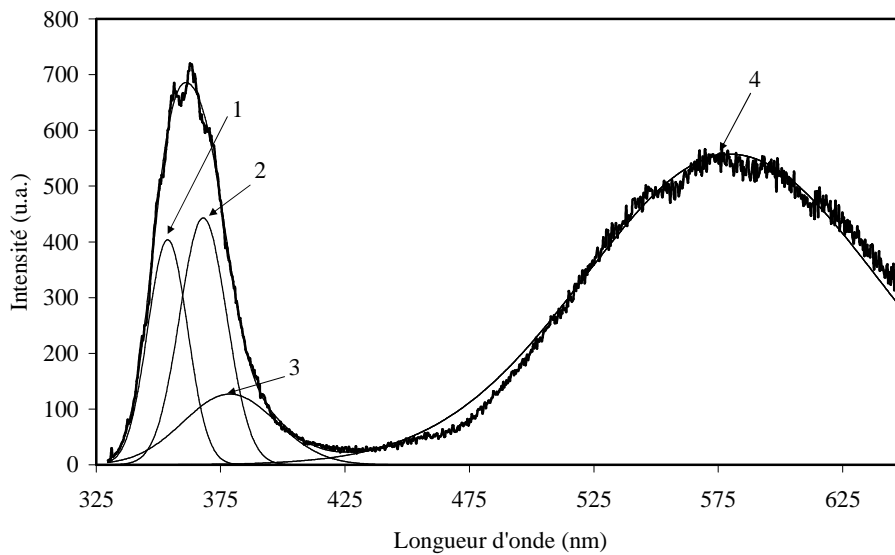


Figure V-13. Spectre de PL des nanofils de ZnO électrodéposés avec une intensité de $-100 \mu\text{A}$ sur une membrane de type M90.

N° pic	Position (nm)	Position (eV)	FWHM (nm)	Intensité (u.a)
1	350	3,52	15	175
2	364	3,40	27	593
3	382	3,24	44	91
4	583	2,12	140	550

Tableau V-1. Caractéristiques des différentes émissions observées par PL pour les nanofils de ZnO de type M90 réalisés avec une intensité de $-100 \mu\text{A}$.

V-4. Conclusion

La synthèse de nanofils de ZnO par la méthode dite « Template » a permis l'obtention de nanofils de ZnO de différents diamètres. Par contre la synthèse de nanofils par la méthode ampérométrique n'a pas donné lieu à la croissance de nanofils, seule la méthode potentiométrique a permis d'en obtenir.

Les différentes caractérisations par microscopie électronique en transmission ont montré que les nanofils de ZnO électrodéposés sont monocristallins avec une excellente cristallinité, et qu'il n'existe pas d'orientation privilégiée de croissance des nanofils.

Les nanofils obtenus possèdent un diamètre beaucoup plus important que le diamètre nominal des pores. Une forme conique a été observée pour les nanofils de type M90, qui est beaucoup plus prononcée que dans les cas des nanofils de types M60 et M30. Le diamètre des nanofils au début de la croissance est légèrement inférieur à celui en fin de croissance. Ce phénomène est probablement lié à la vitesse de la croissance des nanofils.

Les mesures de PL sur les nanofils électrodéposés dans les membranes de polycarbonate de type M90 ont révélé que la nature des émissions observées est identique à celle observée pour les couches minces de ZnO électrodéposées par la méthode potentiométrique.

V-5. Bibliographie

- [1] C.R. Martin, Science **266** (1994) 1961.
- [2] H. Masuda, K. Fukuda, Science, **268** (1995) 1466.
- [3] E. Roy, Thèse de l'Université de Marne la Vallée, France (2002).
- [4] D. Bouchet, E. Roy, K. Yu-Zhang, Y. Leprince-Wang, The European Physical Journal Applied Physics, **30** (2005) 193-199.
- [5] Y. Leprince-Wang, A. Yacoubi-Ouslim, G.Y. Wang, Microelectronics Journal, **36** (2005) 625-628.
- [6] Y. Leprince-Wang, G.Y. Wang, X.Z. Zhang, D.P. Yu, Journal of Crystal Growth, **287** (2006) 89-93.

Conclusion générale

La première partie de cette thèse est consacrée à la synthèse et à la caractérisation de couches minces électrodéposées de δ -Bi₂O₃. Nous avons vu que le mécanisme d'électrodépôt des couches minces de structure δ -Bi₂O₃ était complexe et pas encore bien élucidé. Le dépôt de couches minces de structure δ -Bi₂O₃ peut se faire de deux manières différentes, soit par voltampérométrie cyclique soit par potentiométrie. Les couches minces ainsi déposées montrent bien la structure de la phase pure δ , les paramètres de maille sont légèrement supérieurs aux valeurs observées dans la littérature et la taille des grains calculée par la méthode de Scherrer est d'environ 50 – 70 nm selon la méthode de dépôt utilisée.

Les observations par MEB montrent que les dépôts sont denses et que leur surface est assez lisse. Des piqûres dans les couches sont néanmoins observées, leur origine provient du dégagement d'oxygène qui a lieu lors du processus de dépôt utilisé.

La structure des couches observée par MET est constituée de grains de taille moyenne (100 – 150 nm) et de plus petits grains (10 – 15 nm). La présence de grains de taille nanométrique joue un rôle important dans la stabilisation de la phase δ à température ambiante.

Les mesures de conductivités des dépôts de δ -Bi₂O₃ élaborés sur différentes surfaces métalliques montrent un comportement différent selon la nature du substrat utilisé. Les dépôts réalisés sur l'inox possèdent des conductivités très faible (de l'ordre de 10^{-7} S·cm⁻¹ à 360°C) alors que les dépôts réalisés sur l'argent doré possèdent une conductivité bien supérieure ($4 \cdot 10^{-3}$ S·cm⁻¹ à 360°C). Cette valeur de conductivité est très supérieure à la conductivité des électrolytes actuellement utilisés (YSZ : $3 \cdot 10^{-5}$ S·cm⁻¹ à 360°C ; 0,1 S·cm⁻¹ à 900°C). La différence de comportement est due à la nature du substrat, sachant que l'argent possède une meilleure perméabilité à l'oxygène et de meilleures propriétés catalytiques de réduction que l'inox.

La seconde partie de cette thèse est dévolue à l'étude de couches minces de ZnO. Les dépôts réalisés sur des surfaces métalliques différentes montrent que la microstructure varie

selon la nature du substrat sur lequel le dépôt a été réalisé. Les mesures de diffraction des rayons X montrent que la croissance des couches s'effectue selon la direction (002) de la maille cristalline de ZnO et ce indépendamment de la surface métallique utilisée. Les paramètres de maille des couches minces de ZnO électrodéposé sont supérieurs aux valeurs observées dans la littérature, nous supposons que cette différence est induite par la présence d'impuretés dans les films. Les mesures de diffusion Raman réalisées sur les couches minces de ZnO ont montré que celles-ci étaient légèrement sous contrainte et que la valeur de la contrainte était indépendante de la nature du substrat utilisé. Les spectres de PL révèlent la présence d'impuretés dans les dépôts générant une émission vers 350 nm. L'intensité des spectres de PL est modulée par la présence d'interférence dans les couches de ZnO, ces oscillations nous permettent de déterminer l'indice de réfraction des couches minces de ZnO qui est de 1,90.

Les études faites par la diffusion Raman et par PL montrent que les couches minces de ZnO synthétisées par la méthode galvanostatique possèdent des propriétés structurales et physiques comparables à celles des couches minces réalisées par la méthode potentiostatique.

Les dépôts de ZnO réalisés sur les substrats de silicium (dopé de type p) nécessitent l'application d'une lumière halogène pour initier le mécanisme de croissance. Les dépôts ainsi réalisés sont constitués de plots de ZnO d'environ 1 μm de diamètre qui ne recouvrent pas entièrement la surface du silicium. Les expériences de PL montrent que ces dépôts sont de très bonne qualité optique puisque l'émission relative aux défauts située dans le spectre visible n'est pas observable.

Les différents traitements thermiques (200 – 600 °C) réalisés dans deux différentes atmosphères (en atmosphère neutre – Ar et en atmosphère réductrice – NH_3) sur les couches minces de ZnO, montrent que dans le cas de recuit à une température de 200 °C, les propriétés optiques sont nettement améliorées et ce indépendamment de l'atmosphère utilisée. Nous supposons que la contrainte présente dans les couches a été relaxée après les recuits. Les paramètres de maille des couches recuites sont en accord avec les valeurs observées dans la littérature.

La dernière partie était consacrée à la synthèse de nanofils de ZnO par la méthode « Template » à l'aide des membranes de polycarbonate nanoporeuses. Cette étude a permis l'obtention de nanofils de ZnO de différents diamètres. La synthèse de nanofils par la

méthode ampérométrique n'a pas donné lieu à la croissance de nanofils, seul la méthode potentiométrique a permis l'obtention de nanofils.

Les différentes caractérisations par microscopie électronique en transmission ont montré que les nanofils de ZnO électrodéposés sont monocristallins avec une excellente cristallinité, et qu'il n'existe pas d'orientation privilégiée de croissance des nanofils.

Les nanofils obtenus possèdent un diamètre beaucoup plus important que le diamètre nominal des pores. Une forme conique a été observée pour les nanofils de type M90, qui est beaucoup moins prononcée pour les nanofils de types M60 et M30. Le diamètre des nanofils au début de la croissance est légèrement inférieur à celui à la fin de la croissance. Ce phénomène est probablement lié à la vitesse de la croissance des nanofils qui est ralentie au cours du dépôt.

Les mesures de PL sur les nanofils électrodéposés dans les membranes de polycarbonate de type M90 ont révélé que la nature des émissions observées était identique à celle observée pour les couches minces de ZnO déposées par la méthode potentiométrique.

Résumé

L'intérêt porté sur la miniaturisation des systèmes par la communauté scientifique est grand, que ce soit pour des raisons de mobilité, d'économie d'énergie ou d'innovation technologique. L'objectif de cette thèse est de déterminer les caractéristiques physiques et structurales des couches minces et des nanofils d'oxydes métalliques synthétisés par la méthode électrochimique.

La première partie de cette thèse est consacrée à l'oxyde de bismuth en phase delta. Les couches minces élaborés par électrochimie sont de très bonne qualité cristalline, et seul la phase delta-Bi₂O₃ est présente. Le caractère nano structuré des couches minces est mis en évidence par les expériences de microscopie électronique en transmission (MET) et participe à la stabilisation de cette phase à température ambiante. Les mesures de conductivité réalisées par spectroscopie d'impédance complexe montrent un comportement différent selon la nature du substrat utilisé. Nous observons une excellente conductivité électrique des dépôts réalisés sur les substrats en argent doré ($4 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), alors que les dépôts obtenus sur l'inox montre un comportement très résistif ($10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

La seconde partie de cette étude concerne l'oxyde de zinc. Les conditions d'élaboration par électrochimie influence les propriétés structurales et physiques des couches minces obtenues. Les différents traitements thermiques réalisés sur les couches minces de ZnO ont permis d'améliorer la qualité optique des couches et de modifier la structure du ZnO par incorporation d'azote lors de recuit dans l'ammoniaque.

La dernière partie est consacrée à la synthèse et à la caractérisation de nanofils de ZnO élaborés par la méthode « template ». Cette méthode nous a permis de confiner la croissance par électrochimie dans des pores de différents diamètres. Les observations réalisés par MET et MET en Haute Résolution montrent que les nanofils obtenus sont monocristallins et de bonne qualité. Les propriétés d'émission observées en PL sont très proches des propriétés d'émission des couches minces.

Summary

The growing interest towards micro and nano devices has improved in the recent years. This interest arises from the need of mobility devices, energy savings or technologic innovation. The aim of the present work is to determine structural and physical properties of electrodeposited metallic oxide thin film and nanowires.

The first part of this work will treat the case of bismuth oxide in delta phase. Electrodeposition method is used to stabilized the delta phase at room temperature, structure studies revealed a good cristallinity of the films and the high purity of the deposit. The stability of delta-Bi₂O₃ at room temperature is probably due to the nanostructuration of the deposit which had been observed in TEM experiments. The electrical behaviour of the film different from the substrate used to perform electrodeposition. We observed an excellent electrical conductivity ($4 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) from samples deposited on gilded silver, while low conductivity of the film is observed when deposit on stainless steel ($10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

The second part of this work deal with zinc oxide thin film electrodeposited from aqueous solution. The experimental conditions used to perform electrodeposition have been found to influence structural and physical properties of the electrodeposited ZnO. Thermal treatment applied to electrodeposited ZnO improve the crystal quality and annealing under NH₃ atmosphere at 400°C induced the formation of Zn:N bonds in the deposit.

The last part of this report is related to the fabrication of ZnO nanowires using template method. This method has allowed us to restrict the growth of the ZnO into Nanopores. Observations made using TEM and HR-TEM, shows that electrodeposited nanowires are of a good crystal quality and monocristalline. PL experiments have revealed that the emission is very close to the emission observed for the ZnO thin film.