



**HAL**  
open science

# Architectures radiales à base de nanofils de ZnO pour des applications photovoltaïques

Romain Parize

► **To cite this version:**

Romain Parize. Architectures radiales à base de nanofils de ZnO pour des applications photovoltaïques. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAI017 . tel-01688239

**HAL Id: tel-01688239**

**<https://theses.hal.science/tel-01688239>**

Submitted on 19 Jan 2018

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Romain PARIZE**

Thèse dirigée par **Vincent CONSONNI** et  
codirigée par **Estelle APPERT**

préparée au sein du **LMGP**  
dans l'**École Doctorale I-MEP2**

# **Architectures radiales à base de réseaux de nanofils de ZnO pour des applications photovoltaïques**

Thèse soutenue publiquement le **19 mai 2017**  
devant le jury composé de :

**Mr Bruno MASENELLI**

Professeur INSA Lyon, INL, Rapporteur

**Mr Gilles LERONDEL**

Professeur UTT, LNIO Troyes, Rapporteur

**Mme Fannie ALLOIN**

Directeur de Recherche CNRS, LEPMI Grenoble INP, Examinatrice

**Mme Guylaine POULIN-VITTRANT**

Chargée de Recherche CNRS, GREMAN Tours, Examinatrice

**Mme Estelle APPERT**

Maître de Conférences, LMGP Grenoble INP, Co-encadrante de thèse

**Mr Vincent CONSONNI**

Chargé de Recherche CNRS, LMGP Grenoble INP, Directeur de thèse

**Mr Daniel LINCOT**

Directeur de Recherche CNRS, IRDEP Paris, Président du jury





---

# Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord remercier chaleureusement mes deux directeurs de thèse de m'avoir supporté tout au long de ces 3 années et pour leur disponibilité. Merci à Vincent Consonni qui m'a guidé scientifiquement, théoriquement et expérimentalement. J'ai appris énormément à tes côtés et j'ai pu progresser dans de nombreux domaines comme les analyses scientifiques et ma capacité rédactionnelle. Merci à Estelle Appert qui a toujours été présente lorsque j'avais besoin d'un conseil, d'une explication ou d'une expertise. Grâce à toi j'ai également pu profiter du barbecue et de la piscine lors des étés grenoblois relativement chauds, ce qui m'a permis de faire des pauses productives dans ce projet.

Je remercie le Labex CEMAM qui a financé ma thèse durant ces trois années et tous ses membres qui m'ont apporté une aide ponctuelle mais précieuse à certains moments du projet, avec qui j'ai également beaucoup appris.

Un grand merci au directeur du laboratoire Franz Bruckert de m'avoir accueilli au LMGP afin de pouvoir réaliser mon projet de doctorat et permis d'effectuer ces travaux de thèse dans d'excellentes conditions.

J'aimerais également remercier les différentes personnes du laboratoire avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer et qui m'ont permis d'accroître mon expertise et de gagner du temps sur l'ensemble de mes études: Odette Chaix-Pluchéry pour les heures passées avec moi dans le noir au Raman, Hervé Roussel pour ses indications et la réalisation des expériences DRX, Laetitia Rapenne pour son aide au MET, Béatrice Doisneau pour la formation au MEB et sa coopération lors des TPs FAME de Phelma, Serge Quessada pour le bon fonctionnement de la salle chimie, ainsi que Carmen Jimenez et Mathieu Jouvert pour la sécurité des installations et notamment des équipements de trempage par sol-gel et SILAR.

En parlant de l'équipement SILAR je n'oublie pas de remercier Dominique de Barros pour sa conception, sa réalisation et son aide pour l'écriture de son programme de contrôle. Ses conseils ont été précieux.

Je tiens à remercier les chercheurs et doctorants de l'université de Tallinn, Inga Gomyko, Erki Kärber, Atanas Katerski et Malle Krunk avec qui nous avons pu construire un projet concernant mon sujet de thèse via un financement Hubert Curien. Ils m'ont accueilli dans leur pays et leur laboratoire avec une grande générosité et je me réjouis que cette collaboration continue encore aujourd'hui. Je n'oublie pas Frédérique Ducroquet qui a été l'initiatrice de ce projet qui m'a permis d'avoir une expérience de travail à l'internationale.

Ensuite, je souhaite remercier l'ensemble des personnes du LMGP que j'ai pu rencontrer, stagiaires, doctorants, post-doctorants, personnels ITA, chercheurs, avec qui j'ai eu l'occasion d'interagir, pour leur convivialité et leur aide dans la vie quotidienne.

Je dis merci aux personnes qui se sont succédées dans notre équipe et sans qui rien n'aurait été possible, Sophie Guillemin pour le développement du procédé sol-gel, Amandine Bocheux pour ses études sur la lithographie par nano-impression et pour m'avoir présenté Flo le meilleur arbitre de hand de la galaxie, Jérôme Michallon pour ses simulations optiques, Stéphane Brochen pour ses discussions sur les semiconducteurs, Jérôme Garnier qui m'a coaché sur les études de croissance de nanofils de ZnO et enfin Agathe Deborde avec qui on a bien rigolé.

---

Ensuite j'adresse un grand merci à Thomas Cossuet qui a été un vrai chef pour me donner un coup de main expérimental lorsqu'il n'était encore que stagiaire même si au début il cassait toute la verrerie. Je lui souhaite une très bonne fin de thèse.

J'en arrive à la meilleure du laboratoire, qui n'a pas manqué de se faire connaître par sa maladresse légendaire et son oubli de bouchons mythique, sans oublier la question suprême « c'est normal que ça s'évapore ? », pour répondre oui c'est de l'eau, j'ai nommé Claire Verrier. Bon à vrai dire elle n'a pas fait que ça. Je la remercie pour sa bonne humeur, son aide expérimental au quotidien, surtout pour la mesure photovoltaïque des cellules solaires, ainsi que pour son expertise chimique concernant les simulations thermodynamiques. Les pauses café avec toi (et Toto) m'ont permis de me recentrer sur moi-même et ont été essentielles à mon équilibre psychologique pendant ces 3 ans. Je voulais également remercier ta famille de nous avoir accueilli lors du carnaval de Dunkerque où je me suis retrouvé déguisé en belle gosse et pour toutes les autres soirées...je ne vais pas m'étaler plus longtemps sur ce point-là c'est préférable. Je te souhaite une bonne rédaction et une bonne soutenance de thèse, fais un bisou à ta famille, ta sœur et ton karaté kid.

A présent je souhaite remercier tous mes amis qui m'ont soutenu dans la difficulté, Popo (j'attends toujours la lettre d'embauche de ta chef) et Tchou-Tchou, Jeannin et Jouille (je ne suis pas certain qu'ils aient vraiment cru en moi ces deux-là mais bon), Anisha la reine du ZnO venue d'un pays lointain et Gégé, Komla le futur président du Togo, Béné, Fio, Méline, les joueurs de l'équipe de hand de l'ASCEA et ceux de l'USSE, tous les malinois, Camille et Nono, Maude et Jojo et tant d'autres...

J'adresse un merci tout particulier à ma bibiche Laurie Bonfico qui a su m'écouter, me comprendre (bon pas tout le temps) et me soutenir dans le meilleur et le pire. Elle a réussi à me supporter durant ma période de rédaction ce qui n'a pas été évident tous les jours. Au-delà de cela tu m'apportes du bonheur et de l'amour chaque jour et les moments qu'on a vécus ensemble (Milan, Boston, New-York, St Petersburg, Moscou, Disneyland, Serre-Ponçon et Mâcon city) sont pour moi inoubliables. J'espère que beaucoup d'autres suivront (Toulouse dans un futur proche...). Je ne sais pas ce qu'il adviendra de nous dans le futur mais sache que je tiens énormément à toi et que je t'aime. Surtout n'oublie pas également que dans quelques jours tu devras m'appeler Dr Parize c'est important pour la survie de notre couple. Pour finir, tu l'as toujours su mais je voulais te le dire quand même, j'aime tes gros pieds. Allez, je te fais plein de bisous mais attention ce n'est pas encore tout à fait fini il me reste encore la soutenance et après je me plaindrai moins c'est promis.

J'en profite pour remercier également toute ma belle famille, et il y a du monde, de m'avoir soutenu tout au long de la thèse, et de me soutenir encore aujourd'hui. Particulièrement Christiane et J-P qui n'ont pas hésité à sortir le champagne avant l'heure lors de nos apéros !

Enfin, je fini évidemment par remercier personnellement toute ma famille de Nevers et d'ailleurs pour m'avoir épaulé et pour avoir toujours été là pour moi. Je pense plus particulièrement à mes grands-parents, mon frère, un jour j'aimerais bien rencontrer ta copine, et à mes parents, qui n'ont jamais rien compris à ce que je faisais mais qui m'ont motivé tout au long de mon parcours en assumant leur rôle de papa et de maman, et ça c'est la classe. Ils m'ont également toujours aidé à financer mes études donc je ne peux que leur dire un grand merci pour cela. J'accepte avec plaisir de vous payer la maison de retraite en contrepartie...c'est bon je rigole je vous taquine un peu vous allez certainement avoir assez de retraite pour vous la payer. Dans tous les cas merci beaucoup sans vous je n'aurais rien pu faire. Je vous aime très fort et je vous fais d'énormes bisous.

---

Le mot de la fin sera pour J. J. Abrams qui a su motiver mon inspiration grâce à la force lors de la 3<sup>ème</sup> année de thèse grâce à la sortie tant attendue du septième volet de la saga incontournable mettant en scène de valeureux jedi : « Star Wars : The force awakens ».



---

## Résumé

L'énergie solaire représente un énorme potentiel pour la production d'électricité. Les recherches dans ce domaine se sont donc accélérées au cours des dernières années; en particulier le développement de matériaux semiconducteurs non-toxiques pouvant être élaborés par une technique bas coût et facile de mise en oeuvre telle que les croissances en chimie liquide. C'est dans ce contexte que l'oxyde de zinc (ZnO) prend une place de plus en plus importante au sein des laboratoires de recherche. Cette thèse, financée par le Labex CEMAM, a été effectuée dans plusieurs buts. Le premier était d'améliorer notre compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la croissance de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique, et notamment le rôle des précurseurs chimiques introduits dans le bain. Par la suite, des études morphologiques et du recuit de cristallisation de couches minces de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposées sous forme de coquilles sur les nanofils de ZnO par ALD, SILAR et pyrolyse d'aérosol se sont révélées primordiales pour l'élaboration de cellules solaires composées d'hétérostructures à base de nanofils de ZnO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Dans ce type de cellule, le ZnO joue le rôle de conducteur d'électrons alors que le  $\text{TiO}_2$  passive les états de surface des nanofils de ZnO et les protège d'un environnement corrosif. Le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , quant à lui, absorbe les photons du spectre solaire et produit des excitons pour la création de photo-courant. Ces hétérostructures ont été développées et élaborées pour la toute première fois. Un rendement de photoconversion de 2,3% a été déterminé. Cette valeur est encourageante pour la suite des études et représente le premier rendement efficace pour ce type d'hétérostructures très prometteuses.



---

# Table des matières

<b>Introduction et contexte de la thèse</b> .....	<b>12</b>
<b>Chapitre I</b> .....	<b>15</b>
<b>L'oxyde de zinc et le trisulfure d'antimoine : application aux cellules solaires</b> .....	<b>15</b>
1. Les nanofils pour le photovoltaïque.....	16
1.1. Les différentes générations de cellules photovoltaïques.....	16
1.2. Les avantages des nanofils pour le photovoltaïque .....	19
2. Les cellules photovoltaïques de troisième génération à base de ZnO et de TiO <sub>2</sub> .....	21
2.1. Les avantages du ZnO pour les cellules solaires .....	21
2.2. Cellules à colorants .....	22
2.3. Cellules à boîtes quantiques .....	24
2.4. Cellules à absorbeurs ultra-minces .....	25
3. Les cellules photovoltaïques à base de Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	28
3.1. Cellules solaires à base de TiO <sub>2</sub> et Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	28
3.2. Cellules solaires à base de ZnO et Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	31
4. Objectif du projet de thèse .....	33
<b>Chapitre II</b> .....	<b>37</b>
<b>Propriétés de l'oxyde de zinc et du trisulfure d'antimoine</b> .....	<b>37</b>
1. L'oxyde de zinc : Généralités du matériau .....	37
1.1. Propriétés structurales .....	37
1.2. Propriétés optiques et électriques.....	41
1.3. Propriétés vibrationnelles .....	43
2. Elaboration et croissance du ZnO .....	45
2.1. Elaboration des couches minces de ZnO par procédé sol-gel.....	45
2.2. Elaboration de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique .....	48
3. Le Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> : Généralités du matériau .....	52
3.1. Propriétés structurales .....	53
3.2. Propriétés optiques et électriques .....	55
3.3. Propriétés vibrationnelles .....	60
4. Elaboration du Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> par chimie liquide.....	61
4.1. Dépôt en bain chimique de Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	62
4.2. Le dépôt par SILAR .....	65
4.3. Le dépôt par pyrolyse d'aérosol .....	68
<b>Chapitre III</b> .....	<b>72</b>
<b>Etude des nanofils d'oxyde de zinc synthétisés par dépôt en bain chimique</b> .....	<b>72</b>
1. Croissance de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique.....	73
1.1. Couche d'amorce de ZnO par dépôt par trempage.....	73
1.2. Croissance de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique.....	75
1.3. Simulations thermodynamiques .....	78
2. Effets du HMTA lors de la croissance des nanofils de ZnO.....	79
2.1. Etat de l'art.....	79

2.2. Croissances équimolaires.....	82
2.3. Croissances non-équimolaires.....	85
3. Ajout de polyéthylèneimine lors de la croissance des nanofils de ZnO: effets de la longueur de chaînes du polymère.....	94
3.1. Etat de l'art.....	94
3.2. Croissance de nanofils de ZnO avec l'ajout du PEI.....	96
3.3. Evolution de la longueur et du facteur de forme des nanofils.....	99
3.4. Evolution du diamètre des nanofils.....	100
3.5. Evolution de la densité du réseau de nanofils.....	102
<b>Chapitre IV.....</b>	<b>106</b>
<b>Etude de la croissance de trisulfure d'antimoine sur une surface de dioxyde de titane et du recuit de cristallisation.....</b>	<b>106</b>
1. Dépôt des couches de Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> et de TiO <sub>2</sub> .....	107
1.1. Etude de la croissance d'une couche de Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> par dépôt en bain chimique en fonction du substrat.....	107
1.2. Dépôt de TiO <sub>2</sub> par ALD sur un substrat de silicium.....	109
1.3. Croissance d'une couche mince de Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> par dépôt en bain chimique sur une surface de TiO <sub>2</sub> .....	113
2. Etude ex situ du recuit de la couche mince de Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> déposée sur une surface de TiO <sub>2</sub> .....	114
2.1. Etude de la morphologie de la couche mince de Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> en fonction de la température du recuit.....	115
2.2. Etude de la cristallisation de la couche mince de Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> en fonction de la température du recuit.....	116
3. Etude in situ du recuit de la couche mince de Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> déposée sur une surface de TiO <sub>2</sub> .....	119
3.1. Etude in situ en température de recuit.....	120
3.2. Etude cinétique in situ à températures de recuit fixes.....	123
<b>Chapitre V.....</b>	<b>131</b>
<b>Hétérostructures à base de nanofils d'oxyde de zinc et de trisulfure d'antimoine.....</b>	<b>131</b>
1. Dépôt par ALD et cristallisation de la coquille de TiO <sub>2</sub> sur les nanofils de ZnO.....	133
1.1. Dépôt d'une coquille de TiO <sub>2</sub> par ALD au SIMaP sur les nanofils de ZnO.....	133
1.2. Dépôt d'une coquille de TiO <sub>2</sub> par ALD au CIME sur les nanofils de ZnO.....	134
2. Hétérostructures composées de nanofils de ZnO/TiO <sub>2</sub> /Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> par procédé SILAR.....	135
2.1. Dépôt de la coquille de Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> par SILAR sur les hétérostructures à base de nanofils de ZnO/TiO <sub>2</sub> .....	135
2.2. Morphologies des hétérostructures.....	138
2.3. Spectroscopie Raman et DRX des hétérostructures.....	139
2.4. Caractérisation photovoltaïque de l'hétérostructure recuite durant 40 min.....	143
3. Hétérostructures composées de nanofils de ZnO, TiO <sub>2</sub> et Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> par pyrolyse d'aérosol.....	144
3.1. Dépôt de la coquille de Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> par pyrolyse d'aérosol sur les hétérostructures à nanofils de ZnO/TiO <sub>2</sub> ...	145
3.2. Morphologies des hétérostructures.....	146
3.3. Etudes Raman et DRX des hétérostructures.....	148
3.4. Caractérisation photovoltaïque des hétérostructures.....	150
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>155</b>
<b>Publications liées à ces travaux.....</b>	<b>159</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>162</b>



---

# Introduction et contexte de la thèse

Au cours des vingt dernières années, la recherche visant à développer les énergies renouvelables telles que l'hydraulique, le solaire, la géothermie ou l'éolien s'est largement intensifiée afin d'offrir une alternative viable aux énergies fossiles et à l'énergie nucléaire dans les buts de réduire les émissions de gaz à effet de serre et d'assurer une pérennité énergétique dans le cadre du développement durable. L'énergie solaire n'a pas dérogé à cette avancée car elle possède un potentiel considérable. D'une part, la population mondiale consomme 4000 fois moins d'énergie que celle diffusée par le soleil vers la terre en une seule année. D'autre part, la pluralité des technologies développées dans le photovoltaïque est susceptible d'adresser de vastes marchés allant de la production générale d'électricité à l'intégration de fonctions de récupération d'énergie dans des applications nomades de la vie courante ou des dispositifs nanométriques. De nos jours, les cellules solaires commercialisées sont principalement constituées d'homojonctions de type p-n à base de silicium. La puissance totale de ces cellules raccordées sur le territoire français en 2016 était de 6547 MW alors qu'elle n'était que de 189 MW en 2009. Il y a quelques années, la part des installations en nombre et en puissance était dominée par les petites installations. Néanmoins, les grandes installations de plus de 250 KW, toujours minoritaires en nombre, se développent et produisent près de 50% de la puissance totale. L'Europe représente, par ailleurs, près de 60% de la production d'électricité solaire mondiale. En 2015, la production mondiale d'énergie primaire grâce au photovoltaïque restait faible de l'ordre de 1% contre 2,4% pour l'hydraulique, 4,8% pour le nucléaire, 10% pour les biocarburants, 21,3% pour les gaz naturels, 29% pour le charbon et 31,4% pour le pétrole. Dans le but d'augmenter les rendements des cellules solaires et de réduire leurs coûts ainsi que de traiter les besoins de nouvelles applications et donc de développer de nouveaux marchés, la recherche dans ce domaine est en plein essor. En relation avec l'avènement des nanotechnologies, de nouveaux concepts et architectures employant de nouveaux matériaux organiques, inorganiques ou hybrides sont étudiées à l'échelle des laboratoires. C'est dans cette optique que des hétérostructures p-n de type II à base de nanofils d'oxyde de zinc (ZnO) recouvertes d'une coquille absorbant les photons sur une vaste gamme du spectre solaire sont développées au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) depuis plusieurs années pour leur intégration dans des cellules solaires à absorbeurs ultra-minces. Elles bénéficient d'un certain nombre d'atouts, en particulier un piégeage optique efficace favorisant une forte absorption, ainsi qu'une gestion des porteurs de charges efficace, à la fois dans les processus de séparation et de collecte. Elles seront donc l'objet d'étude de cette thèse financée par le Centre d'Excellence des Matériaux Architecturés et Multifonctionnelles (Laboratoire d'Excellence CEMAM), en collaboration avec le Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP) et l'Equipe Matériaux Organiques à Procédés Spécifiques du Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI-MOPS).

Le ZnO, semiconducteur composé d'éléments abondants, non-toxique et biocompatible, prend une place de plus en plus importante dans la communauté scientifique. Ceci est essentiellement dû à ses propriétés remarquables, en particulier une large énergie de bande interdite directe (3,37 eV à température ambiante), une forte énergie de liaison de l'exciton (60 meV) et une grande mobilité électronique ( $\approx 200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ). Il est ainsi pressenti pour un vaste champ d'applications touchant aux domaines de l'optoélectronique, des nano-générateurs piézoélectriques et des capteurs physiques, chimiques et biologiques. De plus, en raison de sa structure cristalline de type wurtzite fortement anisotrope, il peut être synthétisé suivant une large gamme de nanostructures par une grande variété de techniques de dépôts

---

physiques et chimiques. Dans notre cas, il sera élaboré sous forme de nanofils par dépôt en bain chimique, une technique bas coût, basse température et facile à mettre en œuvre, qui est compatible avec les exigences du photovoltaïque. Cependant, en dépit d'un très grand nombre de travaux sur ces nanofils de ZnO, la parfaite maîtrise de leurs dimensions et de leurs propriétés par ce procédé de croissance reste un enjeu majeur pour l'amélioration de l'efficacité des dispositifs reliés. C'est pour cela que notre compréhension des mécanismes de croissance principaux mis en jeu lors de la formation des nanofils de ZnO doit être améliorée et sera l'objet d'une partie de cette thèse.

De nos jours, le trisulfure d'antimoine, noté  $Sb_2S_3$ , dont la toxicité reste méconnue, est très peu utilisé dans l'industrie, mais a le potentiel pour être intégré dans plusieurs types d'applications comme des dispositifs optoélectroniques, des dispositifs micro-ondes ou des cellules solaires. L'antimoine est le 62<sup>ème</sup> élément le plus abondant dans la répartition massique dans la croûte terrestre. Ce  $Sb_2S_3$ , est le semiconducteur absorbeur prometteur qui est choisi pour la fabrication des hétérostructures p-n de type II à base de nanofils de ZnO et leur intégration dans des cellules solaires à absorbeurs ultra-minces. Il a été dénommé stibnite par François Sulpice Beaudant en 1832, ce mot découlant du latin « stibium » dérivant du grec « stibi » voulant dire « permanent », ce qui est certainement dû à son utilisation initiale en tant que mascara. Son énergie de bande interdite directe de 1,73 eV à température ambiante associée à un fort coefficient d'absorption de  $7,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  à 550 nm, tout comme son caractère intrinsèque de type p, sont bien adaptés à un couplage avec le  $TiO_2$  et le ZnO dans des cellules solaires. C'est ainsi que des cellules solaires à base de  $TiO_2$  sous forme mésoporeuse ont d'ores et déjà atteint un rendement de photoconversion de 7,5 %, mais aucun couplage avec les nanofils de ZnO n'a été rapporté en dépit du fort potentiel. Cette particularité est liée à l'instabilité chimique du ZnO dans divers environnements, et principalement dans des solutions à bas pH que présente les techniques de dépôts en chimie liquide utilisées pour élaborer le  $Sb_2S_3$ , tout comme son processus de cristallisation complexe et non étudié, entraînant des difficultés à synthétiser des couches minces compactes et continues. C'est ainsi que l'étude des processus de cristallisation du  $Sb_2S_3$  doit être approfondie et que l'interface avec les nanofils de ZnO doit être stabilisée, par exemple au travers de l'introduction d'une fine coquille protectrice de  $TiO_2$ , ce qui sera l'objet d'une autre grande partie de cette thèse.

L'effet photovoltaïque et les différentes générations de cellules solaires, ainsi que les avantages liés à l'intégration de nanofils de ZnO dans ce type de dispositifs seront présentés dans le Chapitre I. Il décrira également l'état de l'art des cellules solaires à base de ZnO et de  $Sb_2S_3$ . Nous reviendrons, dans le Chapitre II, sur les propriétés et sur les techniques de dépôts chimiques de ces deux semiconducteurs. Par la suite au cours du Chapitre III, plusieurs études de croissances de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique seront décrites afin d'expliquer plus finement les rôles de l'héxaméthylènetétramine (HMTA ou méthénamine), ainsi que ceux du polyéthylèneimine (PEI) en fonction de sa longueur de chaînes. Le Chapitre IV sera consacré à la croissance par dépôt en bain chimique de couches minces compactes et continues de  $Sb_2S_3$  sur des surfaces de  $TiO_2$  élaborées par dépôt par couche atomique (ALD) et à l'élucidation de son processus de cristallisation par recuit sous atmosphère d'azote en suivant une analyse *in situ* par diffraction de rayons X et spectroscopie Raman. Au cours du Chapitre V, des hétérostructures à base de nanofils de  $ZnO/TiO_2/Sb_2S_3$  seront élaborées par l'utilisation de deux techniques de dépôts chimiques pour la coquille de  $Sb_2S_3$ : le SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) développé au LMGP dans le cadre de cette thèse, et la pyrolyse d'aérosol utilisée au Laboratoire des Technologies Chimiques de Films Minces de l'Université de Technologie de Tallinn au travers d'une collaboration internationale entre 2015 et 2016 dans le cadre du programme Parrot impliquant Grenoble INP. Ce manuscrit de thèse se conclura par la présentation de la première cellule solaire composée d'hétérostructures à base de nanofils de  $ZnO/TiO_2/Sb_2S_3$ , dont les caractéristiques photovoltaïques seront rapportées.



# Chapitre I

## L'oxyde de zinc et le trisulfure d'antimoine : application aux cellules solaires

Le domaine des énergies renouvelables est, depuis quelques années, en pleine expansion pour la création d'énergie propre afin de contribuer à la protection de l'environnement en diminuant la part des énergies fossiles et nucléaires pour la production d'énergie. De nos jours, le développement des énergies alternatives comme l'éolien, l'hydraulique ou le photovoltaïque s'impose, visant à révolutionner notre futur avec l'obligation du respect environnemental. En 2014, la part du marché (électricité) de ces énergies nouvelles était de 18,6% en France avec pour objectif d'atteindre 23% en 2020 et 32% en 2030.

Les cellules solaires de première génération à base de silicium cristallin représentent une très grande part du marché photovoltaïque en France et dans le monde car leur technologie est mature, bas coût et profite de bons rendements. Aujourd'hui, de nouvelles architectures de cellules incorporant des matériaux et des concepts novateurs sont à l'étude. La plupart des cellules constituant cette nouvelle génération bénéficient de plusieurs avantages tels que la flexibilité, un faible poids, des coûts réduits, des techniques de mise en œuvre relativement simples, ou encore une semi-transparence. Elles trouvent leur intérêt lorsqu'il est nécessaire, par exemple, d'alimenter des appareils électroniques nomades comme le téléphone portable, la tablette numérique ou l'appareil photo. Elles pourraient également équiper les toits des trains et des voitures, les stores, les tentes, les sacs à dos, les vêtements ou encore être intégrées sur les façades des bâtiments en construction. Ces dernières années, le développement des technologies et le fort attrait pour la nanostructuration réalisée par des techniques diverses et variées (couches ultra-minces, nanoparticules, nanofils, nanotubes...etc) est un moyen d'élaborer ce type de cellules. Nous pouvons citer par exemple les cellules solaires à colorants, les cellules à boîtes quantiques ou encore les cellules à absorbeurs ultra-minces nommées ETA (Extremely Thin Absorber) dans la suite de ce manuscrit.

Ce premier chapitre à caractère bibliographique s'attache tout d'abord à présenter le photovoltaïque et les différentes générations de cellules solaires. Ensuite, les cellules solaires nanostructurées sont développées afin d'établir leur principe de fonctionnement général. Cet état de l'art se focalise particulièrement sur les cellules à base de nanofils d'oxyde de zinc (ZnO) et le rôle de ce matériau pour cette application. De plus, le trisulfure d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) est également introduit car son utilisation en tant qu'absorbeur de lumière dans ces futures cellules photovoltaïques est très prometteuse. Il en découle l'objectif de cette thèse visant l'élaboration d'une cellule photovoltaïque à base de nanofils de ZnO et de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  comme but final. Ceci n'est réalisable qu'en étudiant les propriétés de chaque matériau lors de leur croissance et de leur recuit. Cette cellule composée de nanofils de ZnO et de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est présentée schématiquement à la fin de ce chapitre.

# 1. Les nanofils pour le photovoltaïque

La découverte du phénomène photovoltaïque n'est pas récente et remonte à 1839 lors d'une expérience menée par Edmond Becquerel [1] qui ont observé la modification du comportement électrique de différentes électrodes lorsqu'elles sont éclairées. Albert Einstein explique cet effet photoélectrique en 1905 grâce à sa théorie concernant l'absorption de quanta de lumière (photons) par les matériaux reliée au quantum d'énergie initialement évoqué par Max Planck en 1900. Albert Einstein a reçu le prix Nobel en 1921 pour ses travaux sur l'effet photoélectrique. C'est en 1954 que la première cellule fabriquée en silicium, un matériau semiconducteur possédant une énergie de bande interdite indirecte, est réalisée pour le développement d'un secteur utilisant des équipements à la pointe de la technologie : le domaine spatial. Par la suite, une prise de conscience concernant l'impact de la production et de la consommation électrique sur l'environnement provoque l'essor commercial des cellules solaires. Le photovoltaïque est donc intégré petit à petit au domaine domestique (32% du photovoltaïque en 2008 en France) pour la création de l'électricité comme alternative aux autres types d'énergie. Mais cette part reste faible en France avec 1,4% de l'électricité produite contre 76,4% pour le nucléaire, bien que la production globale n'ait cessé d'augmenter depuis le début des années 2000 afin d'atteindre 7400 GWh en 2015. Le silicium cristallin correspond à 90% de la production totale des panneaux photovoltaïques [2]. Ces cellules atteignent un rendement de photoconversion en laboratoire de l'ordre de 26,6% [3] sans concentration de lumière avec du silicium monocristallin, contre 21,3% avec du silicium polycristallin [4] moins coûteux lors de la fabrication.

## 1.1. Les différentes générations de cellules photovoltaïques

Les matériaux semiconducteurs, possédant une bande d'énergie interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction inférieure à environ 4 eV, constituent la base des cellules solaires. Leurs électrons, initialement situés dans la bande de valence, présentent des niveaux d'énergie bien définis. Les premières cellules élaborées (première génération de cellules) sont des cellules planaires massives à base de silicium polycristallin et monocristallin ayant une épaisseur supérieure à 200  $\mu\text{m}$ . Ces cellules sont formées d'une homojonction p-n construite à partir de silicium dopé p (zone P) et de silicium dopé n (zone N) pour la photogénération et la dissociation des porteurs de charges comme présenté en Figure I-1a. Le dopage de type n peut être réalisé grâce à la substitution d'atomes de silicium par des atomes de phosphore, d'arsenic ou encore d'antimoine. L'incorporation d'atomes de bore mène, à l'inverse, au dopage de type p du silicium. Une zone de déplétion est créée (zone chargée neutre) à la jonction p-n car les électrons de la zone N se recombinent avec les trous de la zone P. Cela provoque l'apparition d'une région chargée positivement dans la zone N, ainsi que d'une région chargée négativement dans la zone P proche de la jonction, engendrant un champ électrique. Les électrons du silicium peuvent être excités grâce à l'absorption des photons qui leur cèdent leur énergie. En effet, l'électron absorbant un photon rejoint ainsi la bande de conduction laissant derrière lui un trou dans la bande de valence. Cet électron et ce trou sont liés et forment ce que l'on nomme un exciton, une quasi-particule formée d'une paire électron-trou liée par interactions coulombiennes capable de se dissocier. Les trous sont alors injectés et diffusent dans le silicium dopé p afin d'être collectés par le contact en face arrière alors que les électrons sont injectés et diffusent dans le silicium dopé n et sont collectés par le contact en face avant pour la création de courant.

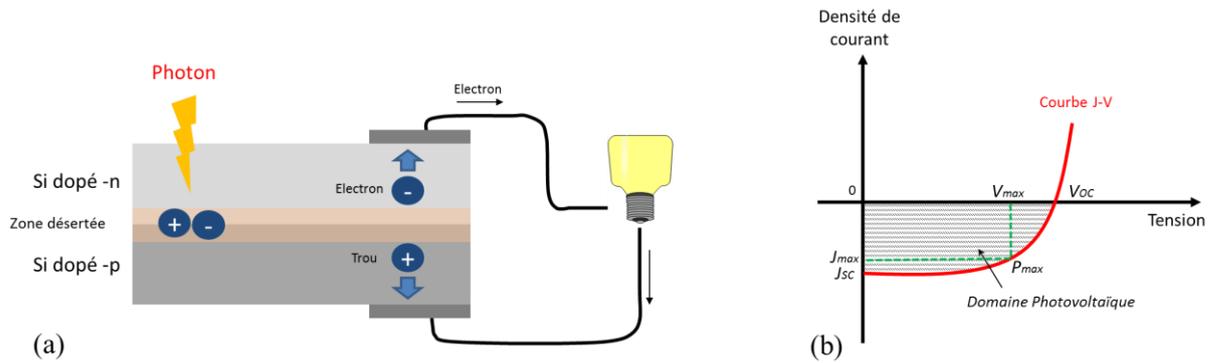


Figure I-1: (a) Principe de l'effet photovoltaïque avec du silicium dopé -n et -p et (b) courbe J-V résultante d'une cellule photovoltaïque.

Les performances d'une cellule photovoltaïque sont déterminées lorsque celle-ci est soumise à une différence de potentiel. La mesure de la densité de courant en fonction de la tension sous éclairage calibrée de type A.M. 1.5G donne lieu à deux valeurs caractéristiques présentées en Figure I-1b:

- Une tension en circuit ouvert ( $V_{OC}$  représentant la tension aux bornes de la cellule lorsque le courant créé est nul) ;
- Une densité de courant de court-circuit ( $J_{SC}$  représentant le courant créé sur une surface d'éclairage donnée lorsque la tension est nulle) ;

Le facteur de forme (FF), très sensible à la résistance interne de la cellule (résistance série), joue également un rôle important sur le rendement de photoconversion ( $\eta$ ). Ces deux paramètres sont calculés à partir de la  $V_{OC}$  et de la  $J_{SC}$  grâce aux équations suivantes :

$$FF = \frac{J_{max}.V_{max}}{J_{sc}.V_{oc}} \quad \text{Equ. I-1}$$

$$\eta = \frac{FF.J_{sc}.V_{oc}}{\text{Puissance incidente}} \quad \text{Equ. I-2}$$

Malgré leurs bons rendements, des alternatives sont aujourd'hui à l'étude afin de limiter les coûts de production des cellules photovoltaïques à base de silicium. C'est dans cette optique que la seconde génération de cellules solaires composée de couches minces a été développée. A l'inverse du silicium, les matériaux utilisés sont des semiconducteurs possédant une énergie de bande interdite directe. Ils présentent également des coefficients d'absorption importants ( $>10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) permettant une réduction de l'épaisseur des couches (épaisseur  $<10 \mu\text{m}$ ) utilisées. Le CdTe de type p, d'une épaisseur de 2-8  $\mu\text{m}$ , est l'un des matériaux introduit dans ces cellules. Il est allié au CdS de type n, d'une épaisseur d'environ 0,2  $\mu\text{m}$ , afin de former une hétérojonction p-n. Le CdTe est également moins sensible à la diminution de l'absorption des photons lorsque la lumière vient à manquer, comme par exemple au crépuscule. Ce type de cellule présente également des pertes de puissances réduites aux heures les plus chaudes de la journée (3% contre 5% pour les cellules en silicium cristallin). Elle atteint un rendement de photoconversion maximum de 22,1% en laboratoire [3], et est commercialisée depuis quelques années par First Solar avec une part de marché qui s'élève à 5% des cellules photovoltaïques. Néanmoins, le cadmium (Cd) est un élément toxique. Bien qu'il soit encapsulé dans la cellule et stable sous forme de CdTe, il présente toujours un risque, notamment lors de sa fabrication ou de son recyclage même si ces procédés sont bien maîtrisés.

Le Cu(In,Ga)Se (CIGS) de type p non toxique, possédant des propriétés d'absorption de photons élevées, présente un rendement de photoconversion maximum de 22,6% en laboratoire [3]. Ces matériaux déposés en couches très minces permettent l'élaboration d'une cellule CIGS sur un substrat souple. En revanche, ces cellules utilisent également le CdS, et donc le cadmium, en tant que matériau de type n, même si sa quantité reste très infime en comparaison aux cellules à base de CdTe. De plus, l'indium est aussi utilisé pour la réalisation d'écrans plats dont la commercialisation explose depuis les années 2000. Les réserves mondiales de cet élément pourraient donc être épuisées d'ici une vingtaine d'années, ce qui pourrait rendre compliqué la croissance du marché des cellules à base de CIGS dans le futur. D'autres semiconducteurs, le  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ou le  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTS), apparaissent comme une alternative prometteuse car ils sont composés d'éléments abondants. De plus, le CdS peut être remplacé par un composé à base de zinc, d'oxygène, de soufre et d'hydroxydes  $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})$ . Ces cellules ne sont pas encore commercialisées en raison de leur faible rendement de photoconversion qui s'élève à 12,6% en laboratoire [3]. Mais celui-ci devrait s'améliorer dans les prochaines années.

La troisième génération (englobant les films minces de technologies récentes) de cellules photovoltaïques exploite des matériaux innovants comme le germanium (Ge) pour l'absorption des photons à faible énergie (i.e. les cellules thermophotovoltaïques pour le domaine de l'infrarouge) et des concepts novateurs comme la récupération de porteurs chauds (électrons situés à une haute énergie dans la bande de conduction), l'introduction d'une bande intermédiaire dans la bande interdite (grâce à des impuretés) ou encore la génération de plusieurs excitons à partir d'un photon très énergétique. L'exaltation du champ électromagnétique grâce à des structures à effet plasmonique afin d'améliorer l'absorption est également citée. Les cellules à multi-jonctions permettent d'absorber une gamme de longueurs d'onde plus large du spectre solaire (de 300 à 1750 nm) grâce à un empilement de plusieurs couches de matériaux semiconducteurs (GaAs, Ge, GaInP<sub>2</sub>...) possédant des énergies de bandes interdites variables. Un rendement de photoconversion de 38,8% [3] sans concentration de lumière est rapporté avec ce type de cellules. Ce rendement augmente à 46% [3] avec des lentilles à concentration de lumière. Aujourd'hui, des cellules organiques à base de PCBM, P3HT et PEDOT:PSS sont également à l'étude et présentent un rendement de photoconversion de 11,5% en laboratoire. Elles autorisent l'élaboration de cellules solaires rouges, jaunes ou roses pour leur intégration aux fenêtres des bâtiments. Toutefois, ce sont les cellules perovskites qui attirent énormément l'attention ces dernières années. En effet, les rendements de photoconversion de ces cellules sont en constante augmentation passant d'environ 3% à 22,1% en seulement sept ans [5] [6] [3]. De plus, les cellules solaires à base de nano-objets utilisant la nanostructuration comme moyen d'élaboration se développent. Parmi eux, les cellules à boîtes quantiques [7] dont le rendement de photoconversion maximum est de 11,3% [3], les cellules à colorants [8] ou encore les cellules à absorbeurs ultra-minces [9]. Les nano-objets comme les nanofils ont un intérêt particulier car ils favorisent un piégeage optique efficace et une surface spécifique active très élevée afin d'améliorer l'absorption de la lumière tout en diminuant la quantité de matière utilisée. C'est ce type de cellules solaires qui fait l'objet de cette thèse et que nous allons plus amplement étudier. Nous nous focalisons plus particulièrement sur les cellules photovoltaïques à base de nanofils de ZnO, et notamment sur les cellules ETA. Le matériau absorbeur développé ici est le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Le Tableau I-1 reprend les caractéristiques des cellules solaires en fonction de leur génération.

Table I-1 : Caractéristiques des cellules solaires de différentes générations [3]

	Epaisseur	Prix	Matériaux	Marché	Rendement record
<b>1ère génération</b> (Technologies matures à base de semiconducteurs à énergie de bande interdite indirecte)	≈ 200 μm	≈ 0,4 \$/W	Silicium monocristallin	35%	26,6%
			Silicium polycristallin	55%	21,3%
<b>2ème génération</b> (Films minces de semiconducteurs à énergie de bande interdite directe)	< 10 μm	≈ 0,6 \$/W	CdTe	5%	22,1%
			Cu(In, Ga)Se	2%	22,6%
			Silicium amorphe	2%	13,4%
Films minces de technologies récentes	-	-	Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub>	Développement pour une future commercialisation	12,6%
			Organiques		11,5%
			Colorants		11,9%
			Perovskites		22,1%

**3ème génération** (recherche en laboratoire)

- Concepts novateurs comme la collecte des porteurs chauds, les bandes intermédiaires, le thermophotovoltaïque, la multiplication des excitons
- Nanostructuration: cellules à base de nanoparticules, nanofils, nanotubes, boîtes quantiques...
- Multijonctions: empilement de plusieurs semiconducteurs avec concentration des photons -  $\eta = 46\%$

**1.2. Les avantages des nanofils pour le photovoltaïque**

Au cours de cette dernière décennie, de grands efforts ont été consacrés au développement des architectures à base de nanofils semiconducteurs possédant une énergie de bande interdite directe ou indirecte pour les cellules solaires [10]. Une hétérostructure cœur/coquille p-Si/n-Si élaborée sur un substrat p-Si démontre un rendement de photoconversion de 7,93% [11]. Un rendement de photoconversion encore plus important est obtenu grâce à une structure p-Si/a-Si:H sur un substrat de verre atteignant 8,13% [12]. Des nanofils réalisés avec des matériaux semiconducteurs plus élaborés attestent de leur avenir prometteur. Ainsi, une jonction p-i-n (jonction p-i-n : matériau intrinsèque introduit entre le matériau fortement dopé n et celui fortement dopé p afin d'augmenter la taille de la zone de déplétion pour une création de paires électron-trou plus importante) de InP sur un substrat de p-InP et p-i-n GaAs sur un substrat de n-GaAs présentent des rendements de photoconversion respectifs de 13,8 [13] et 15,3% [14]. Un rendement de photoconversion de 17,8% est rapporté très récemment grâce à des

nanofils présentant une jonction n-InP et p-InP recouverts de SiO<sub>2</sub> synthétisés sur un substrat de InP et dont l'espace vide est rempli de benzocyclobutène [15]. L'absorption de la lumière est améliorée grâce à des particules hémisphériques d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) situées sur le sommet des nanofils. Le schéma de cette structure est montré en Figure I-2.

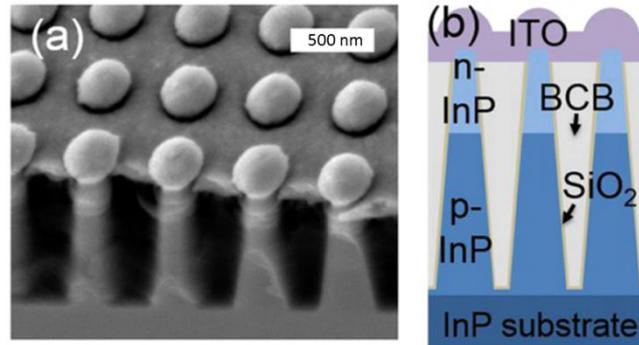


Figure I-2 : (a) Image de microscope électronique à balayage en coupe et (b) schéma de la cellule à base de nanofils de InP présentant un rendement de photoconversion de 17,8% [15].

L'utilisation d'un réseau de nanofils pour l'élaboration de différents dispositifs apporte de nombreux avantages comme par exemple une surface spécifique active élevée, la réduction des quantités de matière (couches ultra-minces), ou encore une meilleure absorption de la lumière grâce à un piégeage optique efficace. Le terme nanofil s'emploie lorsque le fil possède un diamètre très faible de l'ordre de 1-100 nm. Grâce à un rapport de forme surface sur volume élevé et au confinement à une dimension que confèrent les nanofils, les propriétés des semiconducteurs peuvent être modifiées. Par exemple, le transport des électrons est plus facilement dirigé dans une structure à nanofils. Cette propriété est très intéressante pour des dispositifs optiques, électroniques, optoélectroniques ou encore photovoltaïques. De plus, l'élaboration de nanofils semiconducteurs est possible grâce à des techniques de fabrication bas coûts comme les croissances par voie liquide.

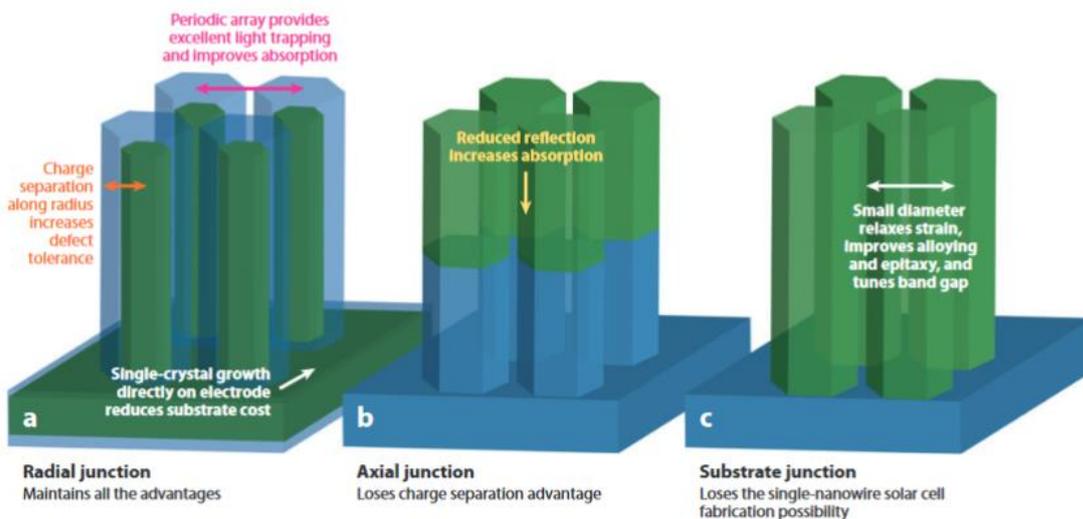


Figure I-3 : Géométries de nanofils pour des jonctions (a) radiales, (b) axiales et (c) avec le substrat [10].

Les réseaux de nanofils sont donc introduits de plus en plus dans la recherche pour le photovoltaïque. Ces nanofils sont généralement alliés avec d'autres matériaux semiconducteurs afin de créer des hétérojonctions p-n pour la dissociation des porteurs de charges. Le type de jonction créé avec des nanofils joue un rôle important pour le fonctionnement du dispositif comme montré en Figure I-3 [10].

Trois grands types de jonctions sont définis : la jonction radiale, la jonction axiale et la jonction avec le substrat. La jonction radiale, aussi appelée cœur/coquille, apporte de nombreux bénéfices nécessaires en termes de propriétés optiques, électriques et de dissociation des porteurs de charges :

- Réduction de la réflexion de la lumière grâce à des indices de réfraction  $n$  distincts menant à la construction d'interférences destructives ;
- Absorption des photons plus importante en raison d'un piégeage optique efficace dans le réseau de nanofils ;
- Surface spécifique bien plus élevée que les cellules planaires ;
- Mécanisme de dissociation des porteurs de charges radial et donc sur une faible distance;
- Croissance monocristalline du matériau sur un substrat non épitaxié ;

Le mécanisme de dissociation des porteurs de charges intervient grâce à :

- La jonction p-n des semiconducteurs ;
- Une discontinuité des bandes interdites entre les différents semiconducteurs créant la jonction p-n, menant à un diagramme de bandes de type II (voir section suivante) ;

Cette différence d'énergie de bande interdite peut également être induite par une variation de contraintes sur la longueur des nanofils au sein d'un seul et même matériau.

Les jonctions axiale et avec le substrat perdent un grand nombre de bénéfices par rapport à la jonction radiale, notamment l'aire de la zone de déplétion d'une jonction qui est minimisée sur la hauteur et correspond seulement à l'aire d'un plan de base (aire de la surface entière du nanofil dans le cas d'une jonction radiale). Ainsi, la dissociation des porteurs de charges et le piégeage optique efficace sont réduits [16], diminuant théoriquement le rendement de photoconversion de la cellule solaire. Il est également à noter que la jonction avec le substrat n'autorise pas le test de dispositifs à nanofil unique car celui-ci ne peut pas être désolidarisé du substrat pour le fonctionnement de la cellule solaire.

## 2. Les cellules photovoltaïques de troisième génération à base de ZnO et de TiO<sub>2</sub>

### 2.1. Les avantages du ZnO pour les cellules solaires

Le ZnO, semiconducteur à grande énergie de bande interdite directe, de l'ordre de 3,37 eV à température ambiante, émerge aujourd'hui comme un matériau prometteur pour l'injection et le transport des électrons. Il présente plusieurs avantages :

- Son abondance ;
- Sa non-toxicité ;
- Son énergie de liaison de l'exciton de 60 meV, plus élevée que celle du GaN (23 meV) [17]. La probabilité que l'exciton soit annihilé par l'énergie due à l'agitation thermique à température ambiante (23 meV) est donc moindre, limitant ainsi les recombinaisons électroniques ;
- Sa mobilité électronique de  $200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  bien plus importante que le TiO<sub>2</sub> par exemple, un matériau déjà très utilisé dans le photovoltaïque de troisième génération [8] [18] [19] [20] ;
- Sa capacité à être synthétiser sous forme de nanofils par des techniques à basses températures et bas coûts ;

La Figure I-4a illustre le fonctionnement basique d'une cellule à base de nanofils de ZnO composée d'un contact en face avant (un oxyde transparent conducteur, TCO), d'un contact en face arrière métallique, d'un absorbeur de photons, d'un conducteur de trous ainsi que d'un conducteur d'électrons, ici les nanofils de ZnO.

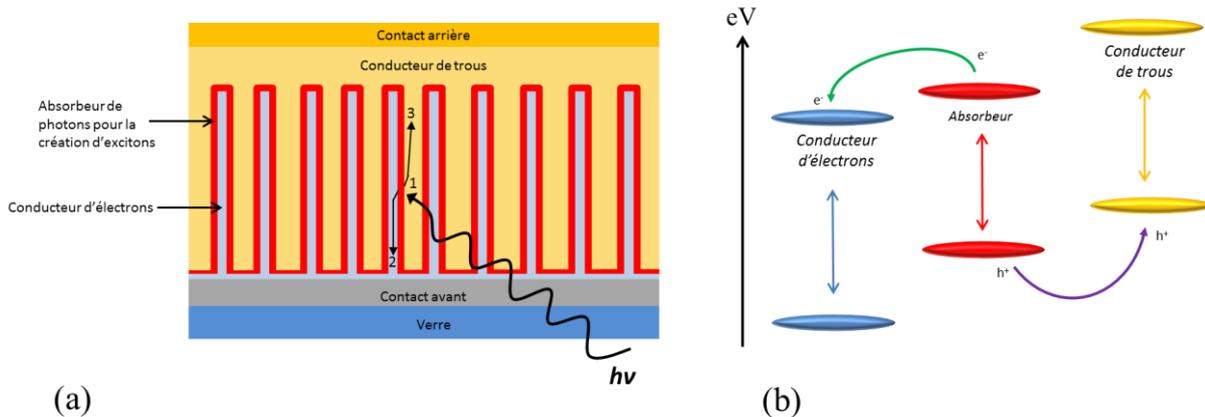


Figure I-4 : (a) Schéma d'une cellule photovoltaïque constituée d'un conducteur d'électrons sous forme de nanofils. (1) : absorption du photon pour la création d'un exciton et dissociation de l'exciton, (2) : diffusion de l'électron, (3) : diffusion du trou. (b) Diagramme de bandes d'une hétérostructure de type II.

Lorsque les photons du spectre solaire entrent dans la cellule, la majorité d'entre eux traverse le verre, le TCO, le ZnO et le conducteur de trous en raison de la transparence de ces matériaux aux photons possédant une longueur d'onde du domaine visible. Ils sont alors absorbés par une couche absorbante déposée sur les nanofils. Cette absorption provoque l'excitation des électrons du matériau absorbant qui subissent une transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction impliquant la création de paires électron-trou photogénérées. Ces excitons sont dissociés à l'interface entre les nanofils de ZnO et le matériau absorbant grâce au champ électrique induit à la jonction et au diagramme de bande de type II présenté en Figure I-4b. Dans le but de ne pas créer de barrière aux électrons, la bande de conduction du ZnO doit être située à une énergie plus faible que celle de l'absorbeur. De même, la bande de conduction de l'absorbeur doit être située à une énergie plus faible que celle du conducteur de trous. Il en va de même pour la bande de valence afin de ne pas créer de barrière aux trous. Par ce biais, les électrons sont injectés dans les nanofils de ZnO, tandis que les trous sont injectés dans le conducteur de trous [21] afin de produire un courant électrique. A partir de ce fonctionnement et de cet empilement de matériaux, plusieurs concepts et structures de cellules solaires ont vu le jour. L'absorbeur est différent selon le type de cellule. On trouve par exemple des colorants, des couches de semiconducteurs très fines, des matériaux inorganiques ou encore des boîtes quantiques. Aujourd'hui, la tentative de mettre au point une cellule innovante à absorbeur ultra-mince (ETA) au laboratoire est un objectif important et fait l'objet de cette thèse.

## 2.2. Cellules à colorants

Les cellules à colorants sont inspirées de la photosynthèse des plantes, et notamment de la chlorophylle. L'absorption de la lumière par des molécules organiques ou organométalliques est le facteur principal mis en jeu. En 1991, le groupe de M. Grätzel (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne) met au point la première cellule à colorants à base d'un film transparent de particules de  $\text{TiO}_2$  (semiconducteur de type n) de  $10 \mu\text{m}$  d'épaisseur et d'un colorant composé de ruthénium dont les niveaux de basse et haute énergie, délimitant la pseudo-bande interdite, sont respectivement notés HOMO (Highest Occupied

Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). L'état fondamental des molécules du colorant est appelé  $S^0$ , alors que les états excités et ionisés sont marqués  $S^*$  et  $S^+$ . L'absorption des photons possédant une énergie  $h\nu$  supérieure à l'énergie séparant les HOMO des LUMO du colorant provoquent le passage des électrons de celui-ci du niveau HOMO au niveau LUMO. Les molécules du colorant se retrouvent donc dans un état  $S^*$  ou  $S^+$ . Les électrons peuvent ainsi être injectés dans la bande de conduction du  $TiO_2$  grâce à l'hétérojonction de type II entre ce semiconducteur et le colorant. Le colorant est régénéré en électrons par la réaction d'oxydo-réduction qui s'opère avec un électrolyte déposé par-dessus le colorant (exemple : électrolyte de iode  $3I^-/I_3^-$ ). Certaines cellules à colorants sont élaborées à partir d'un oxyde transparent conducteur en contact en face avant ainsi qu'en contact en face arrière afin d'accroître la quantité de lumière entrant dans la cellule [22]. Dès les premières études concernant de telles cellules, des rendements d'environ 7% ont été rapportés, puis ont atteint environ 12% grâce notamment à l'utilisation d'architectures nano-structurées ou encore au dopage du  $TiO_2$  [23] [24]. Néanmoins, la durée de vie des excitons créés par les colorants, de l'ordre d'une nanoseconde jusqu'à plusieurs centaines de femtosecondes, est très faible [25] [26], ce qui provoque de nombreuses recombinaisons électroniques engendrant une baisse de l'efficacité. De telles recombinaisons s'opèrent également dans le  $TiO_2$  une fois les électrons injectés et deviennent plus importantes lorsque l'épaisseur de ce film augmente. C'est pour cela que le ZnO est étudié comme alternative au  $TiO_2$  en raison d'une durée de vie de relaxation de l'électron plus élevée [27], d'une dissociation des excitons produits dans le colorant plus rapide [28] et d'une plus grande mobilité électronique. Ce sont plus particulièrement des cellules à base de nanofils de ZnO qui sont plus intensivement développées, car l'augmentation de la surface spécifique entre le semiconducteur et le colorant mène à un plus grand nombre d'électrons injectés. De plus, ce type de nanostructures 1D joue le rôle « d'autoroute » aux électrons afin qu'ils soient collectés plus efficacement par le TCO.

Le ZnO peut s'obtenir sous de nombreuses formes à basse température et à faible coût comme des nanofils, des nanotubes, des nanofleurs, des nano-oursins ou encore des nanospirales [29]. C'est dans ce contexte que la recherche sur de telles cellules à base de nanofils de ZnO s'intensifie ces dernières années [30] [31]. Le Tableau I-2 donne les valeurs de rendements de photoconversion obtenus avec différentes nanostructures de ZnO pour des cellules à colorants.

Table I-2 : Rendements de photoconversion obtenus avec différentes nanostructures de ZnO pour des cellules à colorants.

Structure	Année	Rendement	Ref
Nanofils	2005	2,4%	[32]
Nanofeuillets	2010	5,41%	[33]
Nanoparticules	2011	7,5%	[34]
Nanofils ZnO/ $TiO_2$	2011	7%	[35]
Nanofils/nanoparticules	2012	4,7%	[31]

L'ajout de nanoparticules sur les nanofils [36] amplifie davantage l'effet de nanostructuration et augmente la surface spécifique active, comme on peut le distinguer par microscopie électronique à balayage (MEB) en Figure I-5 [31]. De telles cellules à base de nanofils de ZnO/nanoparticules de ZnO/colorant N719 atteignent des rendements de 4,7% [31] grâce à un recuit particulier des nanoparticules menant à la formation d'oxoacétate de zinc à la surface. Il en résulte une meilleure injection des électrons dans le semiconducteur en raison d'une interface plus favorable.

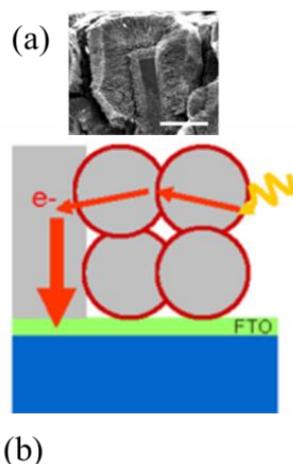


Figure I-5 : (a) Image MEB en coupe et (b) schéma d'une cellule à colorant à base de nanofils et de nanoparticules de ZnO avec une surface active élevée (la barre d'échelle est de  $5\mu\text{m}$ ) [31].

En effet, les colorants utilisés, ont été prioritairement développés et étudiés pour le  $\text{TiO}_2$  et sont moins adaptés pour le ZnO en terme de jonction à l'interface. Des colorants plus adaptés au ZnO pourraient améliorer les caractéristiques photovoltaïques des cellules grâce à l'amélioration de l'interface entre le colorant et le ZnO. Des colorants possédant une meilleure réponse spectrale dans le rouge et le proche infrarouge permettraient également l'obtention de rendements de photoconversion plus importants. De plus, l'électrolyte utilisé, sous forme liquide, est instable car le solvant est exposé à un risque d'évaporation. Les sels d'iodure provoquent la corrosion de la cellule, ce qui limite la durée de vie du dispositif. Néanmoins, des polymères conducteurs sous forme de gel, dans l'optique de remplacer l'électrolyte liquide, sont à l'étude et présentent de bonnes pistes d'amélioration [37].

## 2.3. Cellules à boîtes quantiques

Les propriétés optiques prometteuses des boîtes quantiques sont découvertes dans les années 1980 grâce au travail de M. Alexei Ekimov (Ioffe Physico Technical Institute, St Petersburg). En préparant des nanoparticules de CdS, CdSe, CuCl et CuBr introduites dans une matrice de verre, il s'aperçoit qu'un rayonnement d'une longueur d'onde plus basse que celle attendue pouvait être absorbé [38]. Dans le même temps, M. Louis Brus (Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey) montre que la taille des colloïdes de CdS affecte les propriétés optiques d'absorption en raison du confinement quantique d'électrons et de trous [39]. Ce phénomène est exploité depuis bien longtemps par les caméléons possédant des couches de nanocristaux à dimensions variables sur leur peau afin de changer de couleur en situation de stress. De ce fait, les propriétés d'absorption des boîtes quantiques ont ainsi poussé la communauté scientifique à se pencher sur leur utilisation dans le domaine de l'énergie solaire [7].

Une boîte quantique est un semiconducteur sous forme de nanostructure (exemple : nanocube) dont les dimensions ne dépassent pas quelques nanomètres. Elle agit comme un puits de potentiel capable de confiner des électrons dans une zone proche de la longueur d'onde de ces électrons, nommée la longueur d'onde de De Broglie ( $\lambda = h/p$  où  $h$  est la constante de Planck et  $p$  la quantité de mouvement). C'est un phénomène qui est déjà observé à l'échelle de l'atome unique. Au départ, les recherches portent sur des cellules planaires ayant la possibilité de générer de multiples excitons à partir d'un seul photon [40] [41]. Cet effet est observé lorsqu'un photon de grande énergie, équivalent à deux fois la valeur de l'énergie de bande interdite au minimum, est absorbé. Sa désexcitation dans la bande de conduction produit un deuxième exciton. La création de multiples excitons est amplifiée dans les boîtes quantiques en raison du

plus grand écart énergétique entre les niveaux d'énergies discrets par rapport aux semiconducteurs brutes, permettant ainsi plus facilement de réduire les pertes sous forme de chaleur. L'incorporation de boîtes quantiques possédant des tailles variables, dans une cellule solaire, est également étudiée afin d'absorber une gamme spectrale de longueurs d'onde plus large. De ce fait, une cellule solaire combinant les avantages des nanofils et des boîtes quantiques est prometteuse [42]. Des rendements de photoconversion de l'ordre de 13% sont rapportés avec la présence de boîtes quantiques de silicium nanocrystallin sur du silicium dopé p recouvrant des nanofils de silicium dopés n [43]. L'utilisation de boîtes quantiques de  $\text{CdSe}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$  déposées sur un film mésoporeux de  $\text{TiO}_2$  présente des rendements de photoconversion supérieurs à 9,4% [44] [45]. Concernant les nanofils de ZnO, un rendement de photoconversion de 4,15% est démontré grâce à leur association avec des boîtes quantiques de CdSe déposées sur une couche de CdS (Figure I-6a) [46]. De plus, une cellule à base de nanofils de ZnO recouverts de boîtes quantiques de PbS présente un rendement de photoconversion de 6,03% (Figure I-6b) [47].

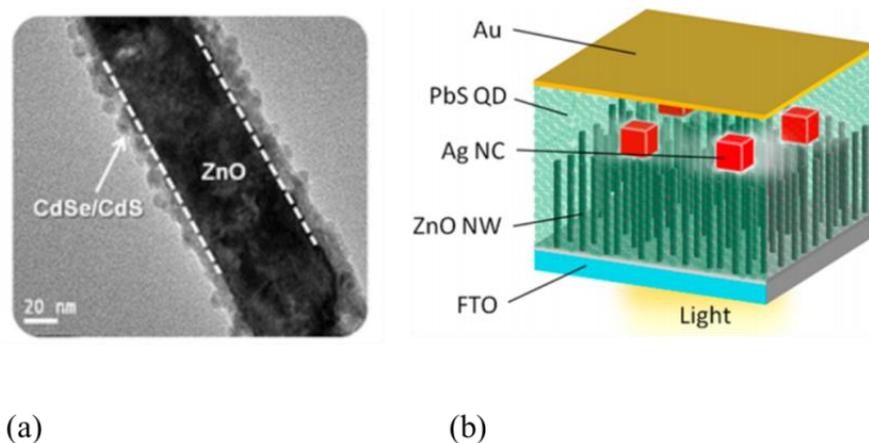


Figure I-6 : (a) Image MEB d'un nanofil de ZnO recouvert d'une couche de CdS et de boîtes quantiques de CdSe [46]. (b) Schéma d'une cellule à base de nanofils de ZnO, boîtes quantiques de PbS et nanocubes de Ag [47].

Dans une telle cellule, les boîtes quantiques de PbS ont une énergie de bande interdite variable en fonction de leur taille, relativement faible de 0,7 à 1,3 eV, adaptée à l'absorption des longueurs d'ondes du spectre solaire. Néanmoins, l'amélioration du courant photogénéré est aussi l'œuvre de nanocristaux d'argent localisés au sommet des nanofils (Figure I-6b), engendrant des effets de résonances plasmoniques à la surface et agissant sur le champ proche comme une antenne afin d'augmenter l'excitation des boîtes quantiques pour la création d'excitons. Un effet de diffusion amplifiée du champ lointain permet également l'augmentation du photocourant et donc du rendement de photoconversion [47]. Cette architecture de cellule à base de boîtes quantiques et de nanofils est très prometteuse même si les rendements ne sont pas encore très élevés. L'utilisation d'un semiconducteur à grande énergie de bande interdite ou d'un matériau organique en guise de conducteur de trous fait office d'une bonne piste d'amélioration pour cette cellule solaire. Ceci pourrait conduire à l'amélioration des rendements de photoconversion.

## 2.4. Cellules à absorbeurs ultra-minces

Les cellules photovoltaïques à base d'un absorbeur ultra-mince dites ETA, sont directement basées sur le fonctionnement des cellules à colorants. La potentialité de construire une hétérostructure cœur/coquille de type II à base de nanofils de ZnO et d'une fine couche d'absorbeur tout solide apparaît comme étant une option prometteuse pour les cellules de troisième génération. En effet, l'idée de structurer une cellule « tout inorganique » et « tout solide » permet d'imaginer une encapsulation facilitée et une stabilité accrue

par rapport aux cellules à colorants [48]. Elles sont donc composées généralement de 3 matériaux inorganiques semiconducteurs schématisés en Figure I-7 : un semiconducteur à grande énergie de bande interdite directe de type n (dans notre cas les nanofils de ZnO), un semiconducteur possédant une énergie de bande interdite directe de l'ordre de 1,4-2 eV correspondant à la gamme spectrale du visible (le CdTe et CdSe sont beaucoup étudiés [49] [50]) et un semiconducteur à grande énergie de bande interdite de type p. Le fonctionnement est identique aux cellules à colorants. Les photons absorbés par le film absorbeur créent des paires électrons-trous. Les électrons et les trous sont ainsi injectés, respectivement, dans le ZnO et dans le conducteur de trous, puis collectés aux électrodes pour la création de courant.

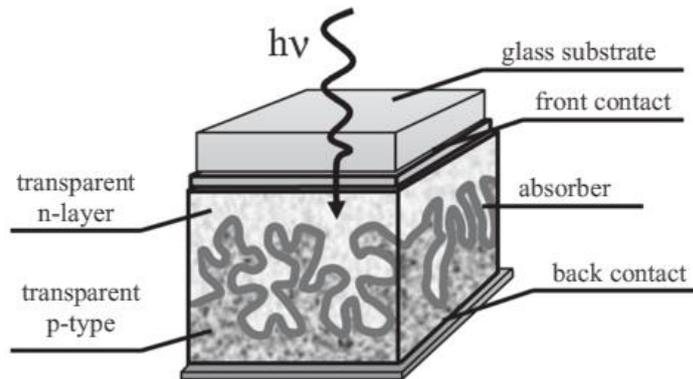


Figure I-7 : Schéma d'une cellule solaire à absorbeur ultra-mince [9].

L'utilisation des nanofils de ZnO dans ce type de cellule apporte des propriétés d'absorption avantageuses grâce au couplage des modes optiques guidés et rayonnés avec la lumière incidente [16] [51]. De ce fait, l'amélioration de l'absorption de la lumière lorsque l'épaisseur de l'absorbeur augmente est directement liée à l'élargissement de l'absorption du mode optique clé rayonné dans le domaine du visible, et du décalage d'absorption vers les hautes longueurs d'onde du mode optique clé guidé. L'épaisseur idéale concernant le CdTe déposé sur les nanofils de ZnO est de 40-60 nm [16]. Le dépôt d'un absorbeur d'une épaisseur très fine présente plusieurs avantages pour les cellules ETA :

- Un coût d'élaboration moins important grâce à la réduction de la quantité de matière déposée ;
- Une absorption de la lumière efficace en raison d'une grande surface active développée (grâce aux nanofils) et d'un court chemin parcouru par les électrons et les trous limitant ainsi les recombinaisons électroniques ;

Ceci entrevoit la possibilité d'introduire dans les cellules solaires ETA des matériaux absorbeurs avec une longueur de diffusion des électrons plus courte, ce qui n'est pas possible dans une cellule planaire.

Lévy-Clément et al. ont rapporté une première cellule ETA efficace à base de nanofils de ZnO, CdSe et CuSCN en 2005, dont le rendement s'élevait à 2,3% [9]. Une grande variété de coquilles associées aux nanofils de ZnO sont élaborées à partir de semiconducteurs absorbants, telles que le CdTe [52] [53], CdSe [54] [50], CdS [55], ZnSe [56], ZnS [57], In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [58], TiO<sub>2</sub>/CuInSe<sub>2</sub> [59], In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuInSe<sub>2</sub> [60], et Cu<sub>2</sub>O [61]. Tous ces dispositifs démontrent une efficacité allant de 1,5 à 5%. Théoriquement, des rendements de photoconversion d'environ 15% sont attendus avec des matériaux tels que le CdTe ou le CuInS<sub>2</sub> pour des épaisseurs de 15-20 nm alors que des épaisseurs supérieures au micromètre sont nécessaires avec des dépôts plans [62] [63]. Cependant, les rendements expérimentaux restent assez faibles en comparaison aux cellules planaires avec un maximum de 4,74% pour une structure à nanofils de ZnO/CdSe [54]. Le cadmium étant également un élément toxique, de nouveaux matériaux absorbeurs innovants ont besoin

d'être développés. Plusieurs matériaux moins toxiques et possédant une énergie de bande interdite adaptée, déposés sur le ZnO, sont alors étudiés, d'une part pour accroître l'absorption de la lumière, et d'autre part afin de passiver la surface. Un rendement de 4,17% est obtenu avec une nanostructure multi-hétérojonctions ZnO/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuInS<sub>2</sub> [60] (CuInS<sub>2</sub> noté CIS) dont les caractéristiques photovoltaïques sont présentées en Figure I-8.

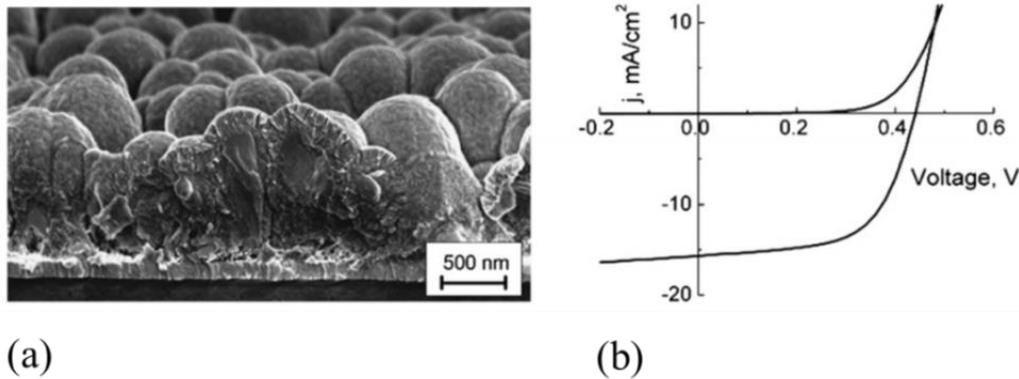


Figure I-8 : (a) Image MEB en coupe et (b) caractéristiques J-V de multi-hétérojonctions ZnO/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CIS présentant un rendement de 4,17% [60].

Différents conducteurs de trous comme l'iodure/triiodure ou des électrolytes de soufre peuvent être introduits afin de compléter la cellule. Toutefois, le matériau souvent utilisé est le thiocyanate de cuivre (CuSCN). C'est un semiconducteur de type p à grande énergie de bande interdite également employé pour les photodétecteurs UV [64] [65], voire même les photodétecteurs UV autoalimentés qui utilisent l'effet photovoltaïque comme détection UV [66]. Il est incorporé pour la première fois dans des cellules photovoltaïques à base de TiO<sub>2</sub> nanoporeux recouvert de sélénium [67], puis, par la suite, sur une structure à nanofils de TiO<sub>2</sub>/CIS [68]. C'est en 2005 qu'il est testé avec des cellules ETA à base de nanofils de ZnO affichant un rendement de 2,3% [9] et repris par la suite avec d'autres hétérostructures [50] [60] [69]. De plus, des cellules ETA semi organiques intégrant un polymère en guise de conducteur de trous sont de plus en plus en vogue. Un rendement de 3,4% est atteint avec une structure à nanofils de ZnO/CdSe/P3HT (Figure I-9) ce qui est très encourageant pour les futurs cellules employant ce type de conducteur de trous [70].

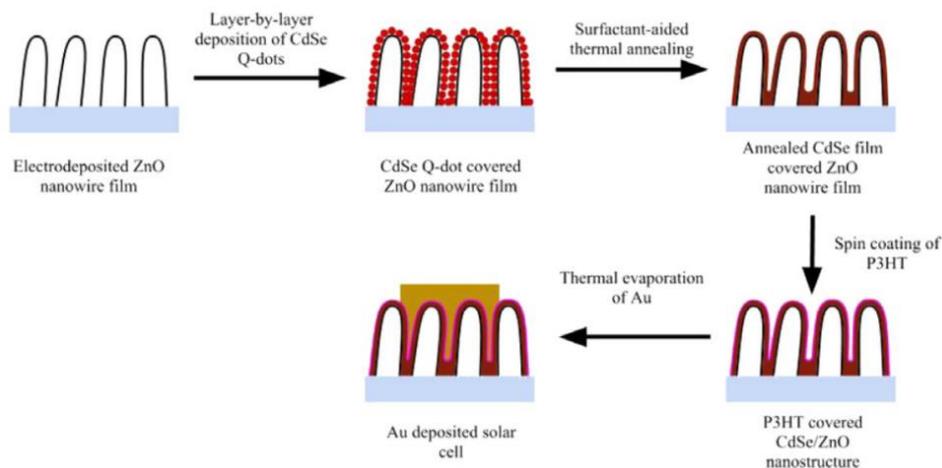


Figure I-9 : Préparation d'une cellule ETA à base de nanofils de ZnO /CdSe/P3HT [70].

Les rendements des cellules ETA nano-structurées à base de nanofils de ZnO communiqués jusqu'à aujourd'hui restent en-dessous de ceux obtenus avec les cellules à colorant. Le Tableau I-3 reprend les rendements obtenus avec des hétérostructures à base de nanofils de ZnO associées à différents absorbeurs. C'est pour cela que la recherche de nouveaux matériaux absorbeurs efficaces dans le domaine des cellules photovoltaïques ETA reste, à ce jour, un enjeu majeur.

Table I-3 : Caractéristiques photovoltaïques de cellules ETA à base de nanofils de ZnO

Absorbeur	Rendement	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)
CdTe [49]	0,17%	0,03	200
CdSe [54]	4,74%	18,05	650
CdS [55]	3,53%	7,53	-155
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> [58]	3,40%	10,5	570
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /CIS [60]	4,17%	15,7	441
TiO <sub>2</sub> /CIS [59]	2,20%	12	425
Cu <sub>2</sub> O [71]	1,52%	9,89	420

Dans cette optique, le trisulfure d'antimoine Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ainsi que les aspects d'élaboration fondamentaux de ce matériau, sont en pleine expansion pour son utilisation en guise d'absorbeur dans les cellules solaires de troisième génération. Son énergie de bande interdite adéquate de l'ordre de 1,7 eV [72], son coefficient d'absorption élevé [73] supérieur à 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>, la position énergétique de sa bande de conduction et de sa bande de valence ainsi que sa facilité de mise en oeuvre en font un semiconducteur absorbeur de type p adapté aux cellules ETA à base de nanofils de ZnO.

### 3. Les cellules photovoltaïques à base de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

A travers les premières sections de ce chapitre, nous avons mis en évidence l'intérêt de l'utilisation des nanofils de ZnO dans les cellules photovoltaïques de troisième génération. Le Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> fait office d'absorbeur de photons prometteur pour les futurs dispositifs, comme alternative au CdTe, CdSe ou CIS déjà cités précédemment. Les premières cellules à base de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sont apparues au début des années 90 après les travaux pionniers sur le dépôt en bain chimique de ce semiconducteur. Le premier test photovoltaïque rapporté est effectué avec une couche de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> déposée sur de l'oxyde d'étain [74]. En 1993, une jonction Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Si est caractérisée et mène à de bien meilleurs résultats avec un rendement de photoconversion supérieur à 1% [75]. Toutefois, il faut attendre les années 2000 et l'apparition des cellules solaires ETA afin de voir le développement de ce semiconducteur prendre plus d'ampleur [76] [77] [78] pour l'absorption des photons. Aujourd'hui, des rendements de plus de 7% sont atteints à l'aide de TiO<sub>2</sub> mésoporeux, ce qui représente une excellente amélioration de l'efficacité des cellules solaires à base de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [79].

#### 3.1. Cellules solaires à base de TiO<sub>2</sub> et Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Les cellules solaires à base de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sont principalement développées avec du TiO<sub>2</sub> mésoporeux en tant que conducteur d'électrons car celui-ci présente de meilleurs rendements de photovonversion dans les cellules à colorants, dont le fonctionnement est proche des cellules ETA. Cependant, les avantages qu'apportent les nanofils poussent le développement de cellules solaires à base de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et de nanofils ou nanofibres de TiO<sub>2</sub> dont la croissance reste compliquée à maîtriser.

### 3.1.1. Cellules solaires planaires

L'hétérojonction planaire présentée en Figure I-10 est composée d'une couche de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposée sur du  $\text{TiO}_2$  mésoporeux menant à un rendement de photoconversion supérieur à 6% [80]. Un polymère, le poly(2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophène-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole) ou PCPDTBT est ajouté pour la dissociation des porteurs de charges et la conduction des trous. Les interactions chimiques à l'interface entre le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  et le PCPDTBT provoquent une passivation de la surface du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  et retardent la dégradation du polymère, ce qui améliore la stabilité de la cellule.

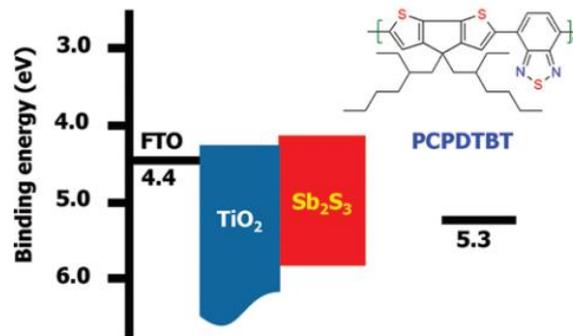


Figure I-10 : Diagramme de bandes d'une cellule solaire à base de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  révélant un rendement supérieur à 6% [80].

Un rendement de photoconversion de 7,5% est rapporté pour une hétérojonction  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$  mésoporeux à l'aide d'un traitement au thioacétamide à  $300^\circ\text{C}$  et d'un conducteur de trous polymérique [79]. La Figure I-11 présente certaines différences caractéristiques d'une telle cellule à base de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  avec et sans traitement de sulfuration au thioacétamide.

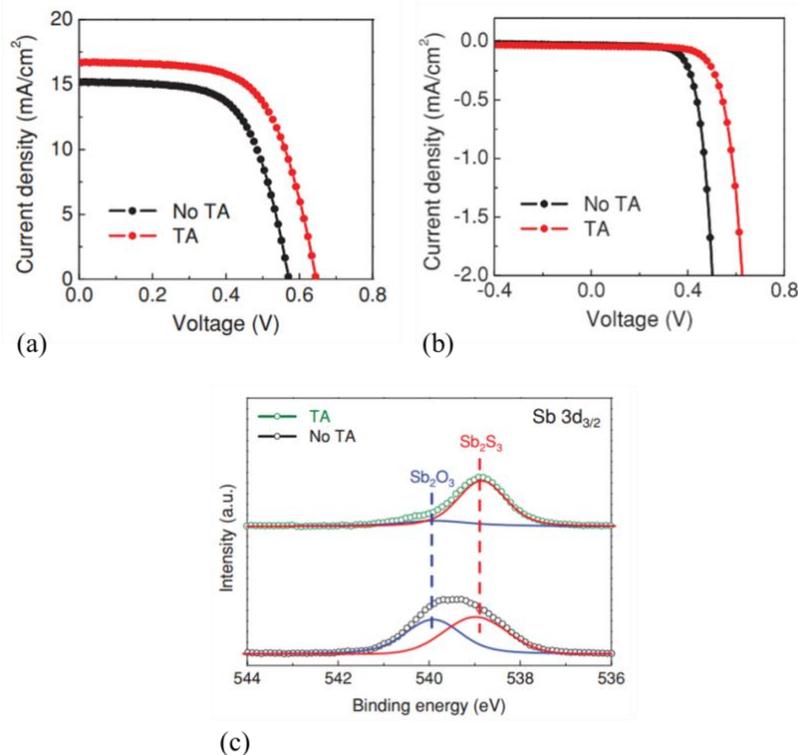


Figure I-11 : Caractéristiques J-V (a) sous éclairage et (b) sous obscurité et (c) spectroscopie des photoélectrons X de cellules solaires à base de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  avec (TA) et sans (No TA) traitement de sulfuration du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  au thioacétamide [79].

Sur la Figure I-11a, le traitement au thioacétamide permet d'obtenir une densité de courant plus élevée ( $J_{SC}=15,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) et une meilleure tension en circuit ouvert ( $V_{oc}=570,5 \text{ mV}$ ) provoquant l'augmentation du rendement de photoconversion de 5,5 à 7,5%. Le facteur de forme est relativement bon et supérieur à 60% avec et sans traitement. Les courbes sous obscurité, en Figure I-11b, montrent que le courant traversant la cellule dans le noir est plus faible pour une couche de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ayant subi le traitement de sulfuration. Ceci suppose une diminution du nombre de défauts à la surface du matériau [79]. De plus, une réduction de la phase oxyde de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  non-cristalline se trouvant à la surface de la couche de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , comme l'indique la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) en Figure I-11c, permet également l'augmentation du courant. Le pic XPS à 540 eV correspond à l'oxydation des ions  $\text{Sb}^{3+}$  menant à la phase  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . L'intensité de ce pic chute considérablement après le traitement de sulfuration. La décomposition du thioacétamide au-dessus de  $150^\circ\text{C}$  produit des molécules d'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) et du sulfure d'hydrogène de formule  $\text{H}_2\text{S}$ . A une température de  $300^\circ\text{C}$  la réaction du  $\text{H}_2\text{S}$  avec la phase  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  est thermodynamiquement très favorable conduisant à la transformation du  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Ce phénomène améliore les propriétés surfaciques de la couche absorbante et, dans le même temps, les caractéristiques photovoltaïques de la cellule [79]. Il est également montré qu'un traitement de surface du  $\text{TiO}_2$  par  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  limite les recombinaisons électroniques et provoque une meilleure injection des électrons dans le  $\text{TiO}_2$  [81]. L'efficacité d'une cellule augmente lorsque la puissance d'irradiation incidente est drastiquement diminuée (ex : 5% de la puissance solaire). Dans ce cas précis, des homojonctions p- $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /a- $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /n- $\text{Sb}_2\text{S}_3$  présentent un rendement de photoconversion de 9% [82]. Il est intéressant de noter qu'un rendement de photoconversion de 5,7% est rapporté pour une cellule planaire tout inorganique [83].

### 3.1.2. Cellules solaires à base de nanofils

Les cellules solaires composées de nanofils ou nanofibres sont prometteuses pour l'obtention de meilleurs rendements de photoconversion grâce, notamment, à une surface spécifique importante et au piégeage optique de la lumière. Cependant, peu d'études sont menées en raison de la difficulté à maîtriser la croissance de  $\text{TiO}_2$  sous cette forme.

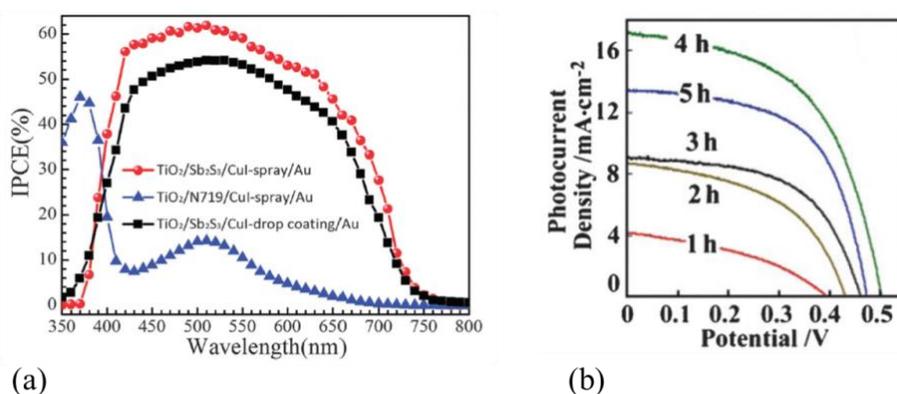


Figure I-12 : (a) Efficacité quantique externe (IPCE) en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) pour des hétérostructures à base de nanofils de  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  (ou N719)/CuI/Au dont le CuI est déposé soit par pyrolyse d'aérosol soit par la technique du goutte à goutte [84]. (b) Photocourant généré en fonction de la tension pour des hétérostructures à base de nanofils de  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{P3HT}/\text{PEDOT:PSS}/\text{Au}$  dont le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est déposé par dépôt en bain chimique pour différents temps de croissance [85].

Malgré tout, quelques rendements de photoconversion sont rapportés avec ce type d'hétérostructures à base de nanofils (ou nanofibres) de  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  [86] [84] [87] [88] dont un maximum de 4,65% pour une cellule organique-inorganique [85]. Un rendement plus important de 4,91% est obtenu avec une telle hétérostructure. Cependant, afin d'atteindre cette efficacité, du colorant N719 est également introduit dans

la cellule et déposé sur la couche de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [89]. La structure de ce type de cellule est donc un mixte entre cellules à colorants et cellules ETA.

Les techniques et les paramètres de dépôt des différents semiconducteurs influent énormément sur l'efficacité des cellules solaires. La Figure I-12a présente l'efficacité quantique externe (IPCE pour « Incident Photon-to-electron Conversion Efficiency ») de cellules à base de nanofils de  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  (ou N719)/CuI/Au en fonction de la technique de dépôt du CuI [84]. Le rendement de photoconversion est multiplié par 2 (1,18%) lorsque le CuI est déposé par pyrolyse d'aérosol plutôt que par goutte à goutte. Outre le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , les autres constituants de la cellule ont donc également un effet important sur l'efficacité finale de la cellule. En ce qui concerne la croissance par dépôt en bain chimique du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , le temps de croissance joue un rôle prépondérant sur le photocourant généré. Il est maximum pour une durée de croissance de 4h avec des concentrations de précurseurs supérieures à 1M (Figure I-12b) [85]. Au-delà de ce temps, l'espace entre les nanofils de  $\text{TiO}_2$  est rempli de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  et le fonctionnement de la cellule est détérioré en raison d'une dissociation des porteurs de charges moins efficace. De plus, la température de recuit de cristallisation du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  change les caractéristiques de la cellule. Un rendement de photoconversion plus élevé est obtenu pour un recuit à  $300^\circ\text{C}$  [86]. En-dessous, entre  $100$  et  $200^\circ\text{C}$ , la température n'est pas assez importante pour cristalliser le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , et au-dessus, à  $400^\circ\text{C}$ , les propriétés structurales du matériau se dégradent.

## 3.2. Cellules solaires à base de ZnO et $\text{Sb}_2\text{S}_3$

Comme nous l'avons évoqué précédemment, le ZnO présente des propriétés proches du  $\text{TiO}_2$  et est facilement synthétisable sous plusieurs formes telles que les nanofils. C'est en ce sens que des études concernant le dépôt de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sur le ZnO commencent à se développer pour l'élaboration de cellules solaires. Cependant, le ZnO n'est pas stable en solution acide ce qui limite le dépôt de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sur celui-ci grâce à des techniques bas coûts et faciles à mettre en œuvre comme des procédés de chimie liquide. C'est pour cette raison que la méthode d'évaporation sous vide est employée plus largement afin de recouvrir le ZnO de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

### 3.2.1. Cellules solaires à base de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ déposé par évaporation sous vide

Que ce soit planaire ou à base de nanofils, les cellules solaires alliant le ZnO et le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ne sont que très peu développées dans la littérature. Un rendement de photoconversion maximum de 2,4% est rapporté pour une structure planaire inorganique-organique  $\text{ZnO}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{P3HT}/\text{Ag}$  [90], alors que 2,9% est rapporté pour une structure à base de micropiliers de  $\text{ZnO}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{P3HT}/\text{Ag}$  [91]. Une telle cellule solaire est visible en Figure I-13a. La  $V_{\text{OC}}$  de 450 mV reste assez faible et nécessite d'être améliorée afin d'obtenir de meilleurs rendements de photoconversion. Le spectre XPS d'une structure planaire en Figure I-13b révèle 2 états chimiques de l'antimoine :  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (1 et 1') et  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (2 et 2'), ainsi qu'un chevauchement du pic d'oxygène (3) provenant certainement de son adsorption à la surface ou bien de l'adsorption de molécules d'eau. Le calcul du ratio de l'aire des pics donne un taux de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  de 61%, le reste étant attribué au  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . La proportion de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  est donc relativement importante. Cet oxyde est toutefois très localisé à la surface et peut être facilement éliminé par une gravure argon ou par traitement au thioacétamide [79] permettant ainsi de réduire la détérioration de la cellule.

Cependant, l'évaporation sous vide n'est pas une technique adaptée pour le dépôt d'une coquille sur les nanofils de ZnO car de tels dépôts sont généralement peu homogènes et peu conformes sur des surfaces nanostructurées à haut rapport de forme.

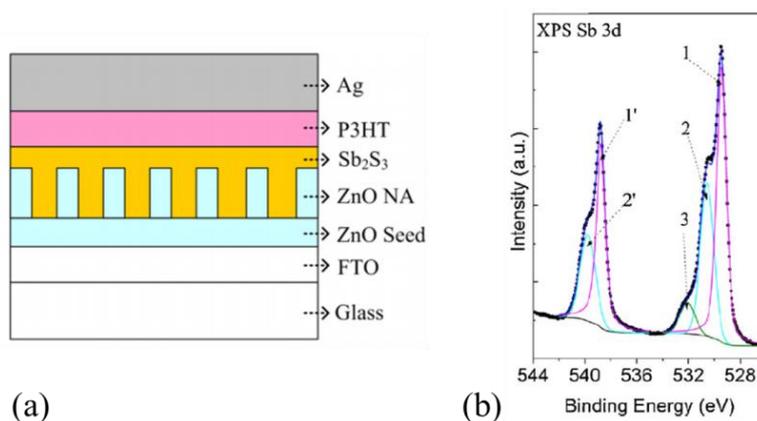


Figure I-13 : (a) Hétérostructure d'une cellule à base de nanofils de ZnO/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> révélant un rendement de 2.9% [91] et (b) analyse XPS à la surface du Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> déposé par évaporation [90].

### 3.2.2. Cellules solaires à base de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> déposé par chimie liquide

Seulement un article dans la littérature présente l'élaboration d'une cellule à base de nanotubes de ZnO recouverts de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> déposé par une méthode de chimie liquide et non par évaporation [92]. La sulfuration de la surface des nanotubes de ZnO est effectuée (ZnO/ZnS) en plongeant les nanotubes dans du thioacétamide à 90°C. Ils sont ensuite placés dans du chlorure d'antimoine (SbCl<sub>3</sub>) afin d'activer la réaction entre les atomes S et Sb et de produire une hétérostructure à base de ZnO/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ou une double hétérostructure à base de ZnO/ZnS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, comme observé en microscopie électronique en transmission (MET) en Figure I-14a. Sur cette image, trois réseaux distincts peuvent être déterminés, ayant des distances inter-réticulaires de 0,26, 0,25 et 0,17 nm, assignés respectivement au ZnO, ZnS et Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Une telle cellule complétée par du P3HT et du platine pour la conduction et la collecte des trous, présente un rendement de photoconversion de 1,32% dont la courbe Densité de courant-Tension est tracée en Figure I-14b. Le facteur de forme de l'hétérostructure s'élève à 54%. En revanche une densité de courant de 5,57 mA.cm<sup>-2</sup> et une V<sub>OC</sub> de 440 mV mènent à une efficacité de la cellule peu élevée. Cela peut être notamment dû à la barrière énergétique au niveau du diagramme de bandes entre le ZnS et le Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> pour la dissociation des porteurs de charges et l'injection des électrons. Les recombinaisons de surface aux interfaces mal ou peu contrôlées sont probablement en cause également.

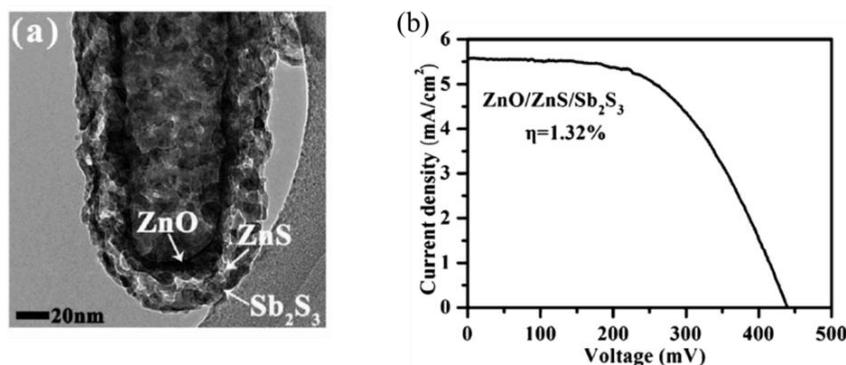


Figure I-14 : (a) Image MET d'une double hétérostructure à base de nanotube de ZnO/ZnS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et (b) la courbe J-V d'une cellule de structure nanotubes de ZnO/ZnS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/P3HT/Pt donnant un rendement de 1,32% [92].

Les cellules solaires à base de nanofils de ZnO et de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sont donc très peu développées dans la littérature. Lors de ces travaux de thèse, une structure inédite de cellule solaire ETA est étudiée. Celle-ci est décrite dans la section suivante. Son entière élaboration, impliquant plusieurs études du dépôt et de la

crystallisation de semiconducteurs, ainsi que la mesure de performances photovoltaïques, fait office d'objectif final du projet de thèse (comme décrit au chapitre V).

## 4. Objectif du projet de thèse

Le but de ce projet de thèse vise l'élaboration d'une cellule solaire ETA à base de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  de type p déposé par une technique de chimie liquide sur un réseau de nanofils de ZnO de type n, présentée en Figure I-15. Dans cette cellule, le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  absorbe les photons du spectre solaire et crée des excitons qui se dissocient sous l'effet de l'hétérojonction p-n et de la succession d'alignements de bandes de type II. Les électrons sont injectés dans le ZnO et collectés par le FTO alors que les trous sont injectés dans le conducteur de trous et collectés par le contact métallique en face arrière.

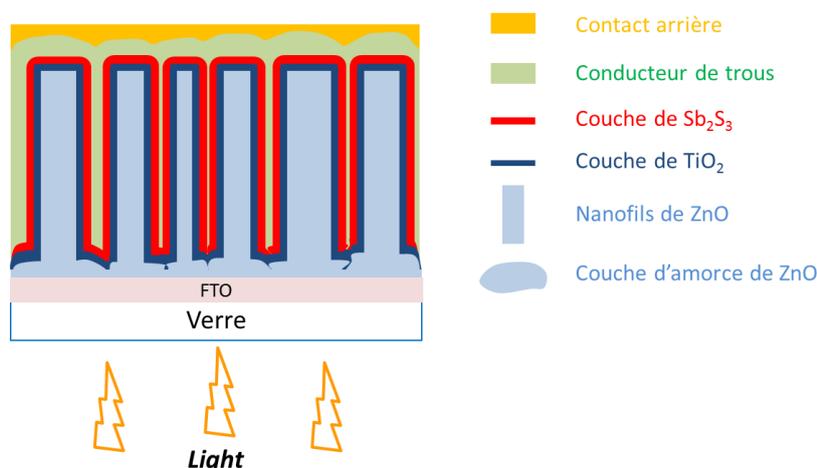


Figure I-15 : Schéma de la structure de la cellule solaire à base de nanofils de ZnO,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  représentant l'objectif de la thèse.

Les techniques de dépôt du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  par chimie liquide emploient des solutions de précurseurs à pH relativement faible comme le chlorure d'antimoine. Ce composé chimique présente, en effet, un  $\text{pH} < 1$  lorsqu'il est dissout dans une solution alcoolique. Comme nous l'avons évoqué, le ZnO n'est pas stable à de tels pH et tend à se dissoudre très facilement dans une solution de ce type. Le dépôt d'une couche absorbante de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  directement sur les nanofils de ZnO est donc compliqué. De plus, des groupes hydroxyles (-OH) ou  $\text{O}_2$  sont souvent chimisorbés sur les nanofils de ZnO en raison des défauts de surface. Ces groupes jouent le rôle d'accepteurs d'électrons afin de former des sites  $\text{O}_2^-$  réduisant ainsi la stabilité des dispositifs à cause d'une diminution de la conductivité des nanofils [93]. Dans le cas de notre cellule solaire ETA, cela implique l'augmentation des recombinaisons électroniques à l'interface ZnO- $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . C'est pourquoi une couche protectrice et passivante déposée sur les nanofils de ZnO (et donc entre les nanofils de ZnO et le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) est nécessaire afin de protéger les nanofils et de réduire le nombre de sites de recombinaison à leur surface pour une meilleure injection des électrons. L'épaisseur de cette couche étant faible (quelques nanomètres), les électrons peuvent aussi être injectés directement dans le ZnO par effet tunnel.

Le  $\text{TiO}_2$  est un semiconducteur de type n dont les propriétés optiques, comme la position des niveaux d'énergie et son énergie de bande interdite ( $\approx 3,2$  eV), sont proches de celles du ZnO. Il est bien plus stable que le ZnO dans des solutions acides et permet de passiver efficacement la surface de celui-ci [94]. Effectivement, des mesures XPS ont montré que la proportion d'atomes d'oxygène attribués aux groupes hydroxyles adsorbés sur la surface du ZnO est réduite avec le dépôt de  $\text{TiO}_2$  sur ce ZnO (Figure I-16).

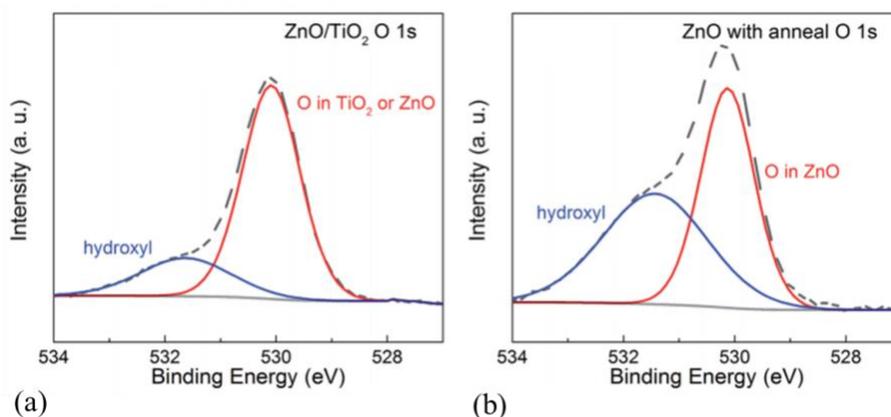


Figure I-16 : Spectre XPS de nanofils de ZnO (a) passivés par une couche de  $\text{TiO}_2$  et (b) recuits à  $450^\circ\text{C}$  pendant 30 min [94].

Le  $\text{TiO}_2$  peut se cristalliser selon trois phases : anatase, rutile ou brookite. La phase anatase du  $\text{TiO}_2$  s'obtient à des températures relativement basses ( $T < 500^\circ\text{C}$ ) et présente un taux de recombinaisons électron-trou plus faible que pour les autres phases. Une double hétérostructure à base de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  permet également de former une jonction  $n^+-n$  entre le ZnO et le  $\text{TiO}_2$ , ainsi qu'une succession d'alignements de bandes de type II favorisant l'injection des électrons du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  jusqu'au ZnO en raison de l'absence présumée de barrière énergétique pour leur passage d'un matériau à l'autre. Cette succession d'alignements de bandes de type II est plus largement développée dans le chapitre V. Le  $\text{TiO}_2$  de phase anatase apparaît donc comme un matériau idéal afin de jouer le rôle de couche de passivation et protectrice des nanofils de ZnO. Cependant, il possède l'inconvénient d'être plus résistif que le ZnO. Il est donc primordial que cette couche de  $\text{TiO}_2$  soit déposée en faible épaisseur afin de ne pas détériorer les performances photovoltaïques de notre cellule solaire ETA à base de FTO/couche d'amorce de ZnO/nanofils de ZnO/ $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

Plusieurs étapes sont nécessaires afin d'aboutir à l'élaboration d'une telle hétérostructure. En effet, une bonne compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la croissance des nanofils de ZnO, ainsi que lors des croissances de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sur de hauts rapports de forme est essentielle. De plus, la cristallisation de ces deux derniers matériaux n'est pas aisée en raison d'une diffusion des atomes conduisant à la destruction des couches lors du recuit. Il convient donc d'étudier et de maîtriser le recuit de chaque matériau afin d'obtenir des couches cristallisées, homogènes en épaisseur et de bonne qualité cristalline déposées sur les nanofils de ZnO, menant à des performances photovoltaïques efficaces.

## Conclusion

Les panneaux photovoltaïques commercialisés aujourd'hui sont réalisés en silicium polycristallin ou monocristallin. Ils représentent la première génération de cellules solaires et se développent considérablement à travers le monde. Des cellules photovoltaïques appartenant à la seconde génération, composées principalement de CIGS et de CdTe, sont également sur le marché, mais leur nombre reste encore faible. Des progrès impressionnants ont été effectués durant ces dernières années dans le secteur du photovoltaïque avec des rendements qui ont atteints jusqu'à 46% en laboratoire. Aujourd'hui, des concepts innovants voient le jour, comme des cellules nanostructurées à colorant, boîtes quantiques, ou encore ETA, afin de repousser les limites de ce phénomène physique. Tous ces nouveaux concepts font partie de la troisième génération de cellules solaires et ne sont pas commercialisés pour le moment. Par exemple, les nanofils présentent plusieurs avantages comme l'augmentation de la surface spécifique pour

le dépôt d'un absorbeur plus fin, ou encore un piégeage optique efficace afin d'accroître l'absorption lumineuse. Toutefois, le besoin de nouveaux matériaux très prometteurs se fait de plus en plus sentir afin d'améliorer l'efficacité de ces cellules tout en réduisant leur impact environnemental (toxicité, abondance, coût, mise en oeuvre). C'est dans ce contexte que le ZnO, énormément étudié, et le Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, connu que plus récemment, sont activement développés dans les laboratoires. Le ZnO de type n permet l'injection et la conduction des électrons. Il est synthétisé très facilement sous forme de nanofils. Le Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, quant à lui, permet la création d'excitons après l'absorption des photons du spectre solaire. L'hétérojonction p-n entre le ZnO et le Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ainsi que l'alignement de bandes de type II provoque la dissociation des porteurs de charges engendrant leurs collectes aux électrodes en face avant et arrière. La combinaison de ces deux matériaux sous forme nanostructurée peut donc théoriquement amener des résultats encourageants. En revanche, le dépôt d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> cristallisée selon la phase anatase (dont certaines propriétés sont proches de celles du ZnO) sur le ZnO est nécessaire pour le dépôt de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> par chimie liquide afin de protéger les nanofils de ZnO des solutions acides utilisées. C'est dans ce contexte que ce type d'hétérostructure n'est que très peu rapporté dans la littérature. De plus, la cristallisation du Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> engendre également l'apparition d'une phase Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> néfaste pour la cellule. Ainsi, de nombreuses recherches doivent donc être encore menées afin d'atteindre les objectifs visés. En ce qui concerne l'objectif de cette thèse, il est d'élaborer une cellule solaire composée d'hétérostructures à base de ZnO/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> afin de prouver leur efficacité.



# Chapitre II

## Propriétés de l'oxyde de zinc et du trisulfure d'antimoine

### 1. L'oxyde de zinc : Généralités du matériau

Nous venons d'expliquer le fonctionnement et la structure des différentes générations de cellules photovoltaïques. Nous avons pu voir les intérêts de l'utilisation des nanofils de ZnO et du  $Sb_2S_3$  pour les cellules solaire ETA. Nous allons à présent étudier séparément les propriétés de ces deux semiconducteurs. Tout d'abord, l'oxyde de zinc est un semiconducteur biocompatible et non toxique, bien qu'il soit tout de même difficile de prévoir parfaitement sa toxicité lorsqu'il est utilisé sous forme de nanostructure. Cela est dû au faible recul concernant l'effet des nanotechnologies sur le corps humain. Néanmoins, les recherches en ce sens se développent avec, par exemple, des études sur la réponse des cellules ou des tissus à des nanoparticules cytotoxique comme les nanoparticules de ZnO [95]. De plus, le nombre de publications dont le titre reprend les termes « ZnO nanorods OR nanowires » a littéralement explosé passant de quelques dizaines dans les années 90 à 5154 en 2015 [78]. Le ZnO est utilisé dans différentes applications industrielles comme les crèmes solaires anti-UV [96], les varistors [97] ou encore des dispositifs à base d'oxydes transparents conducteurs [98]. Aujourd'hui, les recherches en laboratoire se portent également sur des applications variées telles que les capteurs chimiques [99] [100], les nanogénérateurs piézoélectriques [101] [102] [103] ou les diodes électroluminescentes [104] [105] [106] [107] [108] [109].

#### 1.1. Propriétés structurales

##### 1.1.1. La structure

Le ZnO possède une masse volumique d'environ  $5,6 \text{ g.cm}^{-3}$  et une température de fusion élevée, supérieure à  $1800^\circ\text{C}$ . La masse molaire du zinc et de l'oxygène étant respectivement de  $65,38$  et  $16 \text{ g.mol}^{-1}$ , le pourcentage en masse de zinc et d'oxygène dans le composé ZnO est respectivement de  $80,34\%$  et  $19,66\%$ . La configuration électronique du ZnO est telle que Zn :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$  et O :  $1s^2 2s^2 2p^4$ . Le ZnO cristallise sous une forme hexagonale compacte stable, appelée wurtzite, dans des conditions standards de température et de pression. Il appartient au groupe ponctuel  $6mm$  et d'espace  $P6_3mc$ . Ce composé II-VI peut également cristalliser selon plusieurs autres formes cristallines : la phase blende de zinc ou la phase rocksalt (Figure II-1) [110]. Néanmoins, des conditions de croissance très spécifiques sont nécessaires comme l'usage d'un substrat de structure cubique ou l'utilisation de très hautes pressions pour l'obtention respective des phases blende de zinc et rocksalt.

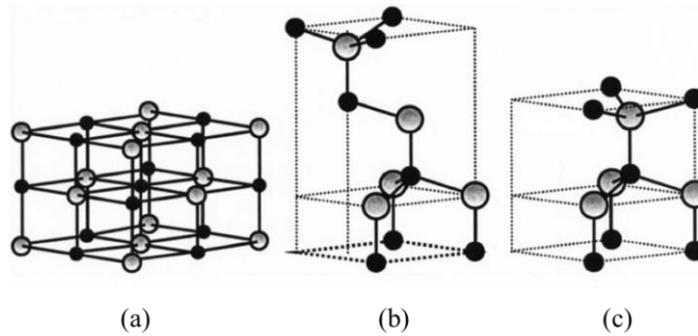


Figure II-1: Représentation de la structure cristalline du ZnO : (a) le cubique rocksalt, (b) le cubique blende de zinc et (c) l'hexagonal wurtzite (les sphères noires représentent les atomes de zinc alors que les sphères grises représentent les atomes d'oxygène) [110].

La structure hexagonale compacte wurtzite en Figure II-2 peut être représentée comme l'alternance de 2 sous-réseaux hexagonaux compacts interpénétrés dans la direction  $\langle 0001 \rangle$ , nommée l'axe  $c$  pour la suite de ce manuscrit. Plus précisément, elle est composée d'un empilement de plans d'atomes d'oxygène et de plans d'atomes de zinc le long de l'axe  $c$ . Chaque sous-réseau comprend 4 atomes par cellule unitaire et chaque atome d'un élément est entouré par 4 atomes de l'autre élément (exemple : un atome O du groupe-II est entouré par 4 atomes Zn du groupe-VI et vice versa). Ces atomes forment un tétraèdre.

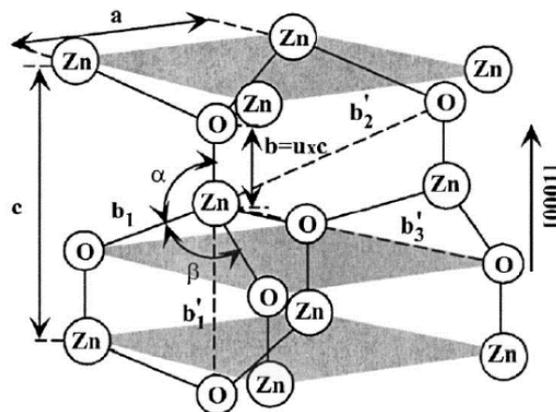


Figure II-2: Représentation schématique de la structure wurtzite de ZnO, composée du paramètre de maille  $a$  concernant le plan de base et  $c$  concernant la direction de base ( $\alpha$  et  $\beta$  sont les angles de liaison d'une valeur de  $109,47^\circ$  dans un cristal idéal) [110].

Les paramètres de maille de la structure wurtzite rapportés dans la littérature sont [111] :

- $a = 3,2496 \text{ \AA}$  ;
- $c = 5,2042 \text{ \AA}$  ;
- $c/a = 1,6018$  ;
- $u = 0,3819$  ;

Les paramètres  $a$  et  $c$  représentent la base et la hauteur du prisme hexagonal. Le paramètre  $u$ , quant à lui, exprime un vecteur de translation entre les 2 sous-réseaux hexagonaux selon l'axe  $c$ . Il est relié au rapport  $c/a$  par l'expression suivante :

$$u = \frac{1}{3} \frac{a^2}{c^2} + \frac{1}{4} \tag{Equ. II-1}$$

Ces paramètres de maille peuvent varier quelque peu expérimentalement, probablement en raison de la ionicité des liaisons chimiques ou aux défauts cristallins. Théoriquement, c'est la méthode de calcul *ab initio* sélectionnée qui influence les valeurs théoriques de ces paramètres. Dans le cristal de ZnO, la structure wurtzite est légèrement déviée de son arrangement idéal sous l'effet de la différence d'électronégativité des 2 éléments chimiques. Il en découle une déformation des angles du tétraèdre causée par une interaction polaire, point de départ de la piézoélectricité et de l'apparition d'une polarisation spontanée.

### 1.1.2. La polarité, la piézoélectricité et les énergies de surface

La différence d'électronégativité entre les atomes de zinc et les atomes d'oxygène à l'échelle de la maille cristalline est estimée à environ 1,79 ; ainsi, la maille wurtzite du ZnO est une structure iono-covalente. Les barycentres des charges positives et négatives dans une maille élémentaire de la structure wurtzite du ZnO ne se superposent pas. Cette structure non-centrosymétrique provoque l'apparition d'un champ de polarisation spontanée le long de l'axe *c*. Théoriquement, la polarisation spontanée est plutôt large dans des conditions de contrainte nulle et est estimée autour de  $-0,057 \text{ C.m}^{-2}$  [112]. La maille élémentaire du ZnO n'est donc pas symétrique. En effet, elle ne présente pas de centre d'inversion, les deux directions  $[0001]$  et  $[000\bar{1}]$  selon l'axe *c* ne sont donc pas équivalentes. De ce fait, deux types de polarités, montrés en Figure II-3, existent : la polarité Zn (ou +*c*) dans la direction  $[0001]$  lorsque la liaison (ou le vecteur d'orientation) le long de l'axe *c* se fait de l'atome de Zn vers l'atome de O, et la polarité O (ou -*c*) dans la direction  $[000\bar{1}]$  lorsque la liaison le long de l'axe *c* se fait de l'atome de O vers l'atome de Zn.

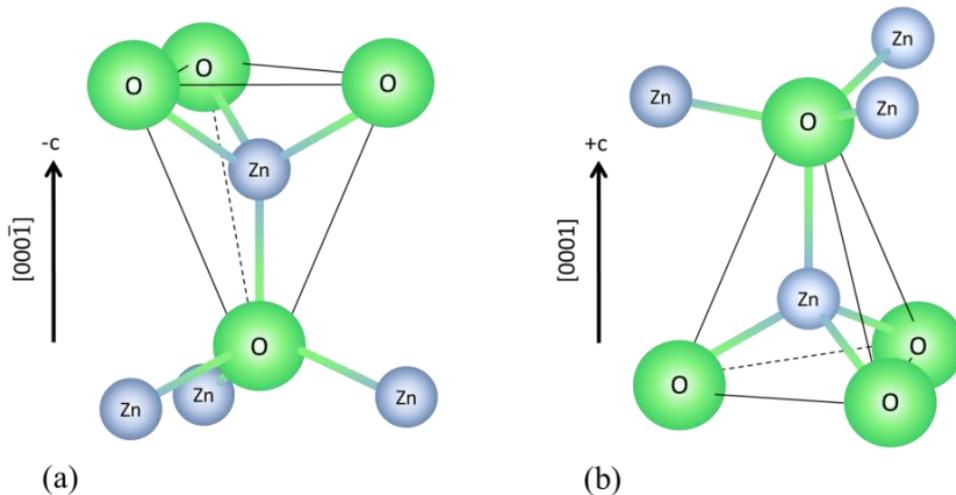


Figure II-3: Vue latérale des faces polaires (a) O et (b) Zn du ZnO présentant le tétraèdre centré sur l'atome de Zn.

Les plans notés  $(0001)$  et  $(000\bar{1})$ , présentés en Figure II-4a, sont donc des plans polaires. La structure wurtzite présente également des plans non-polaires orientés perpendiculairement aux plans polaires, par exemple les plans  $a(11\bar{2}0)$  et  $m(1\bar{1}00)$  présentés en Figure II-4b et II-4c. Néanmoins, les plans *m* peuvent être légèrement chargés en fonction du pH du bain de croissance. De fait, ces plans deviennent positifs ou négatifs si le pH de la solution se trouve en-dessous ou au-dessus du point isoélectrique (représentant le pH où les plans possèdent un potentiel électrique neutre). La valeur de ce point isoélectrique dans ce cas précis se situe entre 8 et 10 [113].

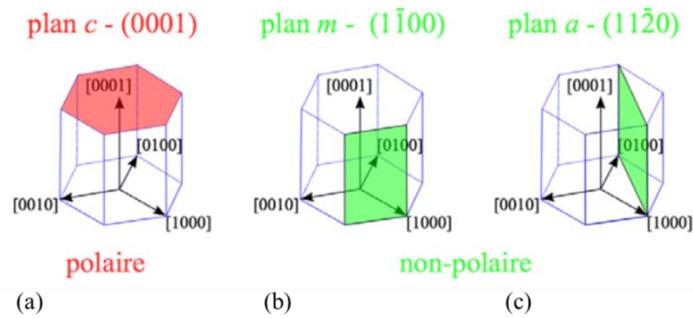


Figure II-4: Plans (a) c polaires et, (b) m et (c) a non-polaires de la maille de type wurtzite [114].

Avec l'absence de centre de symétrie, les faces polaires du ZnO ne sont pas stables. Malgré tout, les plans (000 $\bar{1}$ ) sont généralement plus stables que les plans (0001) dans des conditions riches en oxygène [115]. L'instabilité de ces plans provoque l'apparition d'un moment dipolaire électrique dans la structure le long de l'axe c. Il est proportionnel à la taille du cristal étudié. Des nanostructures de ZnO voient donc leur instabilité décroître en comparaison avec des couches épaisses de ZnO. Par exemple, l'épaisseur d'une couche mince joue un rôle primordial sur le moment dipolaire obtenu. Cependant, plusieurs mécanismes seraient à l'origine d'une stabilisation des faces polaires des semiconducteurs à caractère ionique [116]. Tout d'abord, des phénomènes de reconstruction de surface peuvent être liés au milieu environnant et à l'adsorption de certaines espèces. Par exemple, l'adsorption d'atomes d'hydrogène ou de molécules d'eau mènerait à la stabilisation des plans polaires et à la passivation de la surface lorsque le cristal de ZnO est orienté selon la direction +c [117]. Le réarrangement des atomes provoquerait l'apparition de structures de type triangulaires permettant la reconstruction de surface. Sur un cristal de ZnO orienté selon -c les lacunes d'atomes d'oxygène favorisent également l'adsorption d'espèces chargées et donc la stabilisation de la surface [118]. De plus, les atomes de la couche atomique supérieure en surface seraient dans la capacité de se lier avec les atomes voisins afin de partager leurs charges. Une relaxation moins importante de ce type est aussi observée pour des plans atomiques plus éloignés de la surface [119]. Un transfert de charges entre les plans polaires et les plans non-polaires (11 $\bar{2}$ 0) et (1 $\bar{1}$ 00) est également observé grâce au fort caractère covalent ayant lieu à la surface de ces plans [120]. Il est montré que ce transfert est plus efficace dans le cas des plans (1 $\bar{1}$ 00) [121]. Le mécanisme électronique entre les plans (0001) ou (000 $\bar{1}$ ) et le plan (1 $\bar{1}$ 00) impliquerait le transfert de 0,17 électrons entre eux [122]. De plus, des reconstructions massives dans l'optique d'aboutir à des géométries plus favorables pourraient être la cause d'une importante réorganisation des atomes en surface affectant leur position initiale.

Par ailleurs, la polarité joue un rôle prépondérant dans les mécanismes de croissances de nanostructures de ZnO [123]. En effet, des ions zincites  $Zn(OH)_4^{2-}$  sont incorporés à l'interface du ZnO lors d'une croissance par chimie liquide dont la vitesse dépend de l'orientation du tétraèdre formé. La surface du plan polaire -Zn (0001) de la structure wurtzite du ZnO correspond aux coins d'un tétraèdre et peut se lier avec trois autres tétraèdres, tandis que la surface du plan polaire -O (000 $\bar{1}$ ) correspond à une face d'un tétraèdre et peut se lier avec un seul autre tétraèdre. Ainsi, la vitesse de croissance de films orientés selon la direction +c est avantagée par rapport à la direction -c. La croissance de formes 1D (nanofils) lors d'une croissance par dépôt en bain chimique peut être expliquée par des considérations thermodynamiques. En effet, elle est favorisée en raison d'une minimisation de l'énergie libre totale lorsque la surface des plans m non-polaires de plus basse énergie se développe par rapport à celle des plans c polaires, favorisant ainsi la croissance axiale au détriment de la croissance radiale. La vitesse de croissance axiale est aussi nettement plus élevée que la vitesse de croissance radiale, pour des raisons cinétiques, car les interactions électrostatiques des ions  $Zn^{2+}$  et  $HO^-$  en solution sont favorisées avec les

atomes des plans polaires. De plus, les morphologies des structures obtenues dépendent fortement de l'orientation du substrat et peuvent être contrôlées [124]. Enfin, la dynamique de formation et d'incorporation des défauts cristallins est fonction de la polarité et affecte les propriétés électriques et optiques du ZnO. L'incorporation d'atomes d'aluminium dans des couches minces de ZnO est, par exemple, plus importante lorsque le cristal est orienté selon la direction  $-c$  [125]. La polarité oxygène permet donc un meilleur dopage du ZnO.

Un semiconducteur présentant une polarisation spontanée dispose souvent de propriétés piézoélectriques. Sur un total de 32 classes cristallines, 20 sont considérés comme piézoélectriques dont 10 possèdent des propriétés de polarisation spontanée. Elle affecte les propriétés optiques et électriques du ZnO [126]. La piézoélectricité se traduit par la diminution de la valeur du paramètre  $u$  et l'augmentation du champ de polarisation sous l'action d'une contrainte. Le tenseur relatif aux 3 coefficients piézoélectriques indépendants correspondant aux déformations longitudinales, transversales et en cisaillement de la structure est donné par l'Equation II-2 où  $P_{xx}$  et  $P_{yy}$  représentent les polarisations piézoélectriques perpendiculaires à la direction de l'axe  $c$ , et  $P_{zz}$  la polarisation selon l'axe  $c$ .

$$\begin{pmatrix} P_{xx} \\ P_{yy} \\ P_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{xy} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{zx} \end{pmatrix} \quad \text{Equ. II-2}$$

Les valeurs théoriques des coefficients piézoélectriques sont les suivants [114] :

- $e_{15} = -0,45 \text{ C.m}^{-2}$ ;
- $e_{31} = -0,51 \text{ C.m}^{-2}$ ;
- $e_{33} = 1,22 \text{ C.m}^{-2}$ ;

Un traitement de compensation des charges ou de passivation des faces polaires serait nécessaire afin de prévenir la divergence de l'énergie électrostatique néfaste pour le cristal en cas d'effet piézoélectrique [127]. Les dimensions de la structure jouent également un rôle sur l'effet piézoélectrique obtenue [128].

## 1.2. Propriétés optiques et électriques

Le ZnO possède une large énergie de bande interdite directe, supérieure à 3,3eV (soit une longueur d'onde d'environ 375 nm) à température ambiante. Il est donc sensible à l'absorption de photons dans le domaine de l'UV [129]. Elle augmente à 3,44eV à faible température [130]. La structure de bandes du ZnO est présentée schématiquement en Figure II-5. La bande de conduction (CB) est créée par les orbitales 4s vides des cations  $\text{Zn}^{2+}$ . La bande de valence (VB), quant à elle, tient son origine des orbitales 2p des anions  $\text{O}^{2-}$  qui sont triplement dégénérées. En prenant en compte le champ cristallin ainsi que le couplage spin-orbite, la VB est séparée en 3 sous-bandes distinctes doublement dégénérées de symétrie  $\Gamma_7 \oplus \Gamma_9 \oplus \Gamma_7$  nommées A, B et C en Figure II-5 [131]. Sous l'action du champ cristallin le triplet de la VB est séparé en un doublet  $\Gamma_5$  et un singulet  $\Gamma_7$  comme montré en Figure II-5. L'interaction spin-orbite provoque une levée de dégénérescence de l'état  $\Gamma_5$  et conduit à l'apparition de deux autres états non dégénérés :  $\Gamma_7$  et  $\Gamma_9$ . Cette dégénérescence des niveaux énergétiques de la bande de valence peut être calculée par les équations de Schrödinger. La valeur de l'énergie entre l'état A et l'état B est proche de 4,9 meV et celle entre les états B et C est proche de 43,7 meV [132]. Les valeurs théoriques, encouragées par le progrès des calculs *ab initio* mettant en jeu des approximations pertinentes et rationnelles, se

rapprochent de très près des valeurs expérimentales de l'énergie de bande interdite du ZnO comme présenté dans le Tableau II-1.

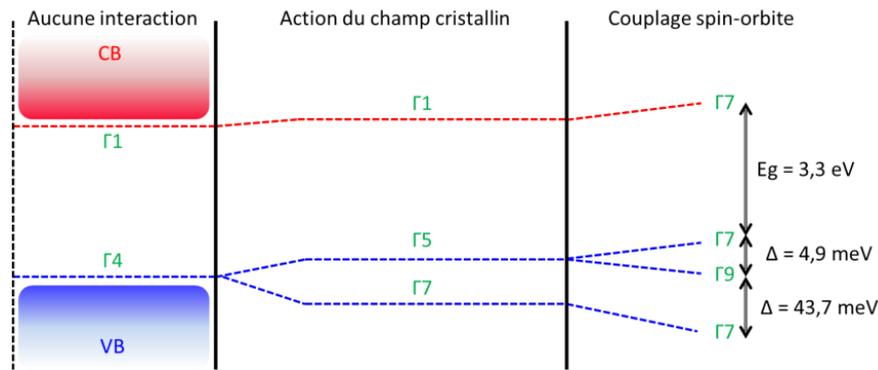


Figure II-5: Structure des bandes de valence et de conduction et symétrie de la structure wurtzite du ZnO au niveau de la bande d'énergie interdite, d'après [133].

Table II-1: Quelques valeurs de l'énergie interdite du ZnO rapportées dans la littérature.

Références	Eg (eV)
Özgür, U. et al. (mesures expérimentales) [110]	3,37
Maryama, H. et al. (mesures expérimentales) [134]	3,2
Shan, F. K. et al (mesures expérimentales) [135]	3,25-3,28
Shan, F. K. et al (mesures expérimentales sur Al-ZnO) [135]	3,32-3,77
Schleife, A. et al. (mesures ab initio) [136]	3,21
Kaczkowski, J. (mesures ab initio) [137]	3,152

Du fait de son énergie interdite importante, le ZnO, intrinsèquement de type n, est transparent dans la gamme spectrale du visible. Il peut également être considéré comme un oxyde transparent conducteur (TCO pour Transparent Conductive Oxide) s'il est dopé. L'aluminium est par exemple un bon candidat pour ce type d'application car il améliore la conductivité du ZnO [138]. D'autres dopants comme le gallium ou le magnésium peuvent également être utilisés pour le dopage de type n et l'élargissement de la bande interdite [139]. Cependant, ce dopage reste assez compliqué à maîtriser avec certaines techniques de croissance telles que le dépôt en bain chimique. De plus, les difficultés à obtenir un dopage de type p du ZnO (par exemple le dopage à partir de Cu, Ag ou N) ne permettent pas la formation d'homojonctions p-n et donc le développement de certaines applications avec ce matériau.

Les défauts ponctuels présents dans la maille de ZnO sont largement étudiés et sont toujours controversés quant à leur contribution dans le dopage intrinsèque du semiconducteur [110]. Historiquement, les lacunes d'oxygène, les interstitiels de zinc, ainsi que les atomes d'hydrogène présents dans la maille cristalline sont considérés comme des donneurs et confèrent au ZnO un dopage intrinsèque de type n [140]. Cependant, si l'écart d'énergie entre le niveau énergétique du défaut et le niveau énergétique de la bande de conduction est trop important, ce défaut ne participe pas au dopage intrinsèque en raison d'une énergie d'ionisation élevée. Le niveau énergétique de la lacune d'oxygène est situé entre 0,5 et 1eV en dessous de la bande de conduction du ZnO, il est donc difficile d'imaginer que celle-ci participe au dopage intrinsèque de type n dans le ZnO [141]. La lacune d'oxygène est donc considérée comme un défaut profond. De ce fait, le type n du semiconducteur est essentiellement apporté par les défauts interstitiels de zinc et les atomes d'hydrogène dans la maille cristalline [142]. Toutefois, cette

hypothèse est compliquée à vérifier car le niveau énergétique de la lacune d'oxygène est relativement variable selon les méthodes de calcul théoriques exploitées et les valeurs expérimentales mesurées [140].

Le dopage de type p du ZnO, quant à lui, est beaucoup plus délicat et n'est pas maîtrisé aujourd'hui [143] [144]. En effet, l'énergie de Fermi  $E_F$  est proportionnelle à l'énergie de formation  $E_f$  d'un défaut dans un état de charge  $q$  selon l'équation suivante :

$$E_f(q) = E_{tot}(q) - n_{Zn}\mu_{Zn} - n_O\mu_O - qE_F \quad \text{Equ. II-3}$$

où  $E_{tot}$  est l'énergie totale du système,  $n_{Zn}$  et  $n_O$  les nombres respectifs d'atomes de zinc et d'oxygène,  $\mu_{Zn}$  le potentiel chimique de l'atome de zinc et  $\mu_O$  le potentiel chimique de l'atome d'oxygène. L'incorporation d'accepteurs diminue l'énergie de Fermi mais aussi l'énergie de formation de certains défauts, provoquant ainsi la formation spontanée de défauts de type donneur. Ceci compense l'incorporation d'accepteurs et le matériau reste donc, dans ce cas, principalement dopé n [145]. D'autres phénomènes physiques pourraient être en cause dans les difficultés à doper le ZnO de type p comme la faible solubilité des impuretés de type p ainsi que la profondeur des niveaux énergétiques engendrée par l'incorporation des accepteurs. Il est à noter que les défauts dans la structure wurtzite du ZnO peuvent être observés et mesurés grâce à la photoluminescence dans le domaine visible [146]. Tous ces défauts jouent sur les caractéristiques optiques et électriques du ZnO. Les propriétés électriques importantes du ZnO non dopé sont rappelées dans le Tableau II-2.

Des défauts étendus sont également observés dans le ZnO. Les dislocations, les fautes d'empilement ainsi que les joints d'inversion de polarité sont les défauts étendus majoritaires présents dans la maille cristalline. L'inversion de polarité a lieu généralement avec l'incorporation, volontaire ou non, d'atomes étrangers comme par exemple la pollution à l'aluminium dans les croissances de ZnO par épitaxie par jet moléculaire.

Table II-2: Propriétés du ZnO

Résistivité [147]	$2,8 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ à 8K
Constante diélectrique relative [148]	8,66
Concentration intrinsèque des porteurs [148]	$<10^{-3} \text{ cm}^3$
Masse effective de l'électron [148]	0,24
Mobilité des électrons [148]	$200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 300K
Masse effective du trou [148]	0,59
Mobilité des trous [148]	$5-50 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 300K
Energie de liaison des excitons [148]	60 meV

### 1.3. Propriétés vibrationnelles

Les propriétés vibrationnelles d'un matériau, définies par l'apparition de quantum d'énergie de vibration dans le réseau cristallin nommés phonons, peuvent typiquement être mesurées par spectroscopie Raman. Cette technique non destructive analyse le décalage en nombre d'onde entre le rayon lumineux incident monochromatique et la lumière diffusée par un milieu cristallin (ou non). Ce décalage est provoqué par une interaction inélastique entre la lumière et la matière occasionnant un échange d'énergie. Des modes de vibration propres au matériau étudié apparaissent et sont sensibles aux défauts cristallins, aux contraintes appliquées ou encore aux dopants introduits. Ceux-ci ont la faculté de modifier quelque

peu la fréquence de la lumière diffusée et influent sur la position ou la largeur des raies Raman données en nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ ). Cette technique de caractérisation apporte des informations cruciales sur les semiconducteurs et est largement utilisée en complément de la diffraction des rayons X (DRX) [149]. La structure wurtzite composée de 4 atomes par maille unitaire implique un total de 12 modes de vibration (ou 12 types de phonons) : 1 mode acoustique longitudinal (LA), 2 modes acoustiques transverses (TA), 3 modes optiques longitudinaux (LO) et 6 modes optiques transverses (TO) [110]. 8 modes optiques actifs au centre de la zone de Brillouin sont prédits dans la structure hexagonale wurtzite du ZnO et sont illustrés en Figure II-6 [150].

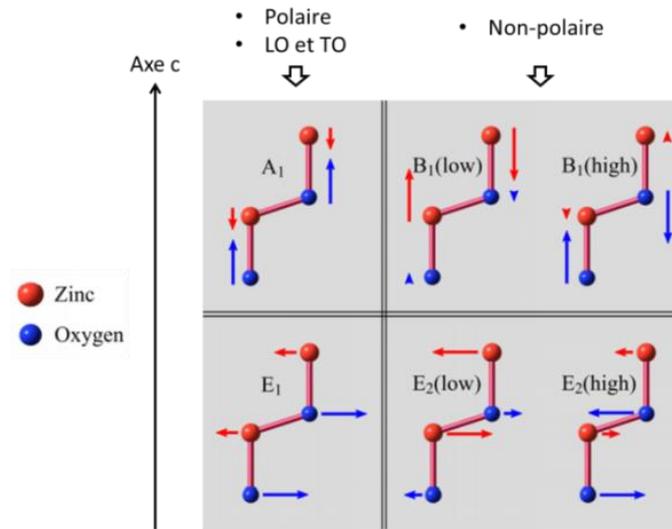


Figure II-6 : Vibration des modes phonons optiques A, B et E dans la structure wurtzite du ZnO, adapté de [150].

Les modes A et B consistent en des vibrations directement le long de l'axe c. Le mode  $A_1$  consiste en une oscillation des 2 sous-réseaux rigides, Zn et O, et se scindent en un mode longitudinal et un mode transverse. En revanche, pour les modes B, un seul sous-réseau est actif dont les atomes vibrent dans des directions opposées. Dans un cas, c'est le sous-réseau constitué des atomes de zinc qui se déforme ( $B_1$  low) alors que dans un second cas c'est la vibration des atomes d'oxygène qui est mise en jeu ( $B_1$  high). Il y a donc 2 modes B non-polaires. Les modes E présentent également un mode polaire qui se sépare en un mode longitudinal et un mode transverse ( $E_1$ ) et 2 modes non-polaires ( $E_2$  low et  $E_2$  high) vibrant perpendiculairement à l'axe c. Le même schéma s'opère avec la vibration des 2 sous-réseaux rigides donnant lieu aux modes  $E_1$  et aux vibrations des atomes de zinc et d'oxygène associées respectivement au mode «  $E_2$  low et  $E_2$  high ». Les positions en nombre d'onde des modes de vibration du ZnO sont données ci-dessous dans le Tableau II-3.

Table II-3 : Modes optiques actifs au centre de la zone de Brillouin pour la structure wurtzite du ZnO [131].

Mode	Nombre d'onde	Dégénérescence
$E_2$ low	$100 \text{ cm}^{-1}$	2
$B_1$ low	$240 \text{ cm}^{-1}$	1
$E_2$ high	$440 \text{ cm}^{-1}$	2
$B_1$ high	$540 \text{ cm}^{-1}$	1
$A_1$ TO	$380 \text{ cm}^{-1}$	1
$A_1$ LO	$577 \text{ cm}^{-1}$	1
$E_1$ TO	$410 \text{ cm}^{-1}$	2
$E_1$ LO	$590 \text{ cm}^{-1}$	2

## 2. Elaboration et croissance du ZnO

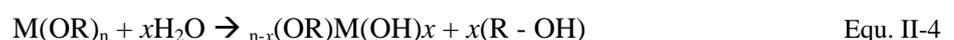
Il existe de nombreuses techniques d'élaboration du ZnO sous de nombreuses formes plus ou moins coûteuses, faciles à mettre en œuvre et énergivores. Aujourd'hui, des procédés de croissance bas coûts et simples à réaliser sont de rigueur. La croissance par procédé sol-gel pour les couches d'amorce (ou couches de nucléation) ainsi que le dépôt en bain chimique pour la croissance de nanofils sont très pertinents. Ce sont, en effet, des techniques très accessibles. Cependant, le contrôle de la morphologie et des propriétés de la couche d'amorce et des nanofils élaborés par ces techniques reste à l'étude. De plus, la morphologie des nanofils de ZnO synthétisés à partir d'une couche d'amorce dépend des paramètres de croissance ainsi que des propriétés de la couche d'amorce. Il est donc nécessaire de contrôler les propriétés de celle-ci afin de maîtriser son impact sur la croissance des nanofils de ZnO.

### 2.1. Elaboration des couches minces de ZnO par procédé sol-gel

Les premières méthodes d'élaboration de couches minces de ZnO sur un substrat par pulvérisation cathodique [151] [152] et dépôt chimique en phase vapeur ont vu le jour dans les années 70. Elles ont par la suite laissé place à des techniques plus élaborées comme la pulvérisation cathodique assistée par radio fréquence [153], l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques [154], le dépôt assisté par laser pulsé [155] [156] [157] [158] ou encore l'épitaxie par jet moléculaire [159] [160] [110]. Ces procédés ont permis aux chercheurs d'incorporer plus facilement des dopants dans la structure du matériau et d'obtenir une meilleure reproductibilité et cristallinité. Elles ont également ouvert le champ au dépôt de films monocristallins. Conjointement, des techniques bas coûts en chimie liquide comme le dépôt électrochimique [161], la croissance hydrothermale [162] ou encore le dépôt par procédé sol-gel [163] se sont massivement développées. Dans notre cas, nous avons choisi le dépôt par procédé sol-gel pour l'élaboration de cette couche mince jouant le rôle de sites de nucléation pour la croissance verticale des nanofils sur le substrat. Ce procédé nous permet d'obtenir une couche d'épaisseur relativement mince composée de nanoparticules, pouvant être déposée sur tout type de substrats. L'objectif final étant tout de même de déposer cette couche sur un substrat verre/FTO pour la réalisation d'une cellule solaire. Les nanoparticules doivent être majoritairement orientées selon les plans (002) parallèles à la surface car ce sont uniquement ces nanoparticules qui jouent le rôle de sites de nucléation aux nanofils.

Le nom « sol-gel » correspond à l'abréviation de « solution-gélification ». Le sol se caractérise par une suspension stable de particules colloïdales dans une solution de solvant. Le gel, quant à lui, détermine un système biphasé dans lequel le solvant est emprisonné dans un réseau solide. La gélification est le procédé qui transforme le sol en gel par le biais des réactions d'hydrolyse et de polycondensation. Le précurseur à l'origine de l'enclenchement de ces réactions est un réactif chimique, très souvent un alcoolate (ou alcoxyde) de formule  $M(OR)_n$ , où M est un métal (dans notre cas le zinc) de valence n, et R une chaîne organique alkyle de formule  $C_nH_{2n+1}$  ou un sel métallique. Deux types de synthèse sol-gel sont aujourd'hui identifiés : la voie inorganique, ou colloïdale, réalisée à partir de sels métalliques dans une solution aqueuse et la voie métallo-organique, ou polymérique, obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans une solution organique. Ici, nous avons choisi la voie métallo-organique pour la croissance de nos couches d'amorce.

L'hydrolyse de l'alcoxyde métallique est la première étape du procédé. Cette réaction peut être totale, mais le plus souvent elle n'est que partielle (Equation II-4 où x représente le taux d'hydrolyse) [164].



La réaction de condensation a lieu ensuite par élimination d'une molécule d'eau (Equation II-5), on parlera alors d'hydrogel, ou d'alcool (Equation II-6), on parlera d'alcogel.



Le dépôt de couches minces peut se faire ensuite par centrifugation (ou « spin coating » en anglais) [165] ou encore par trempage (ou « dip coating » en anglais). Dans notre cas, la méthode par trempage est préférée car elle fournit des couches d'amorce de ZnO mieux texturées [166]. La texture est définie comme étant l'orientation préférentielle des cristallites (nanoparticules) composant la couche d'amorce. Elle est calculée à partir de l'intensité des pics de DRX.

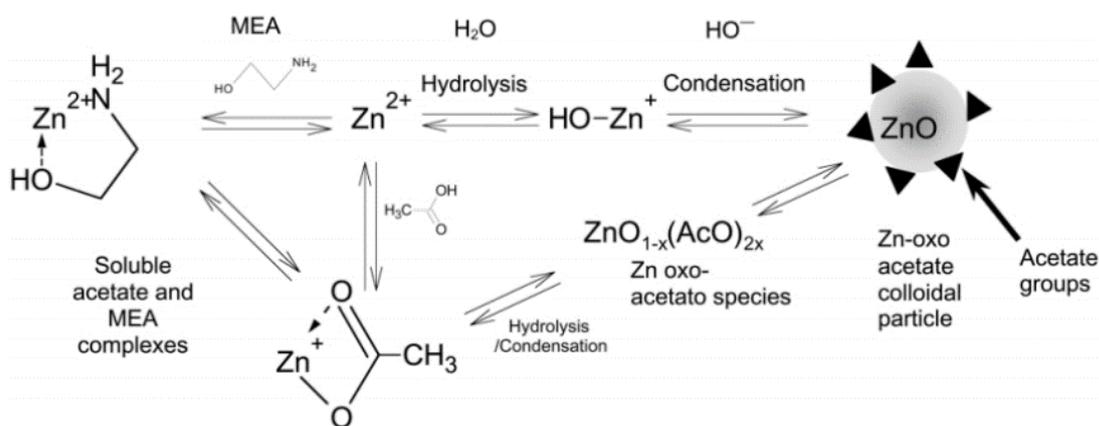


Figure II-7 : Réactions associées à une solution à base d'acétate de zinc, de MEA et d'éthanol [167].

Le dépôt sol-gel de la couche d'amorce de ZnO par trempage est une technique relativement simple à mettre en œuvre et bas coûts. Cela consiste à préparer une solution (le sol) à base d'acétate de zinc dihydraté et de monoethanolamine (MEA) dans un solvant éthanol. L'éthanol est souvent choisi comme solvant grâce à sa forte constante diélectrique (24,3 à 25°C) et son haut point d'ébullition (78,4°C). Les espèces chargées  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  provenant de la décomposition en solution de l'acétate de zinc dihydraté sont présentes suite à sa solvation par les molécules d'alcool. Les principales réactions d'hydrolyse et de condensation ayant lieu dans un milieu composé d'éthanol, de MEA et d'acétate de zinc sont données en Figure II-7. Le MEA entre en compétition avec les ions  $\text{HO}^-$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  afin de réduire la cinétique des réactions et de stabiliser le sol en contrôlant, notamment, le pH de la solution. Les réactions présentées sont grandement influencées par la température du milieu et le temps. La couche est déposée grâce au simple trempage du substrat dans cette solution.

La dernière étape du procédé sol-gel est le séchage permettant d'évacuer le solvant résiduel du réseau solide. Dans le même temps, le gel se solidifie pour donner une couche poreuse sur le substrat. Si le séchage se fait à une température proche de la température ambiante, le composé formé porte le nom de xérogel. En revanche, si le séchage se fait dans des conditions supercritiques (dans un autoclave sous pression) le composé est dit aérogel. Il est à noter que lors de l'obtention d'un xérogel la réduction du volume est comprise entre 5 et 10% alors que pour un aérogel elle est quasiment nulle. Le temps et la température de séchage pour l'évaporation du solvant et la cristallisation des nanoparticules de ZnO est un paramètre très important. Un recuit trop faible en température ou en temps ne permettra pas une bonne évaporation du solvant et n'engendrera pas la cristallisation du matériau. Au contraire, un recuit à haute température (900°C) sur des couches extrêmement fines (10 nm) permet de réduire la porosité des

couches et d'améliorer leur texture [168]. La Figure II-8 résume schématiquement le procédé sol-gel par centrifugation et par trempage.

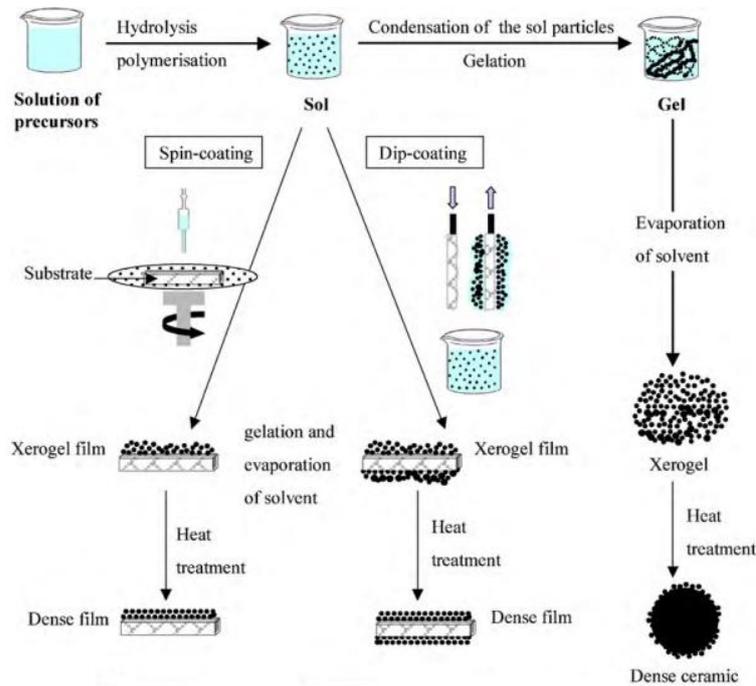


Figure II-8 : Synthèse sol-gel de films et de poudre à partir d'un sol composé de particules colloïdales [163].

Les paramètres utilisés lors du trempage, comme la concentration des précurseurs, la durée du trempage, ainsi que la vitesse de retrait, jouent un rôle essentiel sur la texture et la morphologie des nanoparticules constituant la couche d'amorce de ZnO. Une trop forte concentration de précurseurs (au-dessus de 400 mM) abaisse la texture selon les plans (002) parallèles à la surface des couches de ZnO [168].

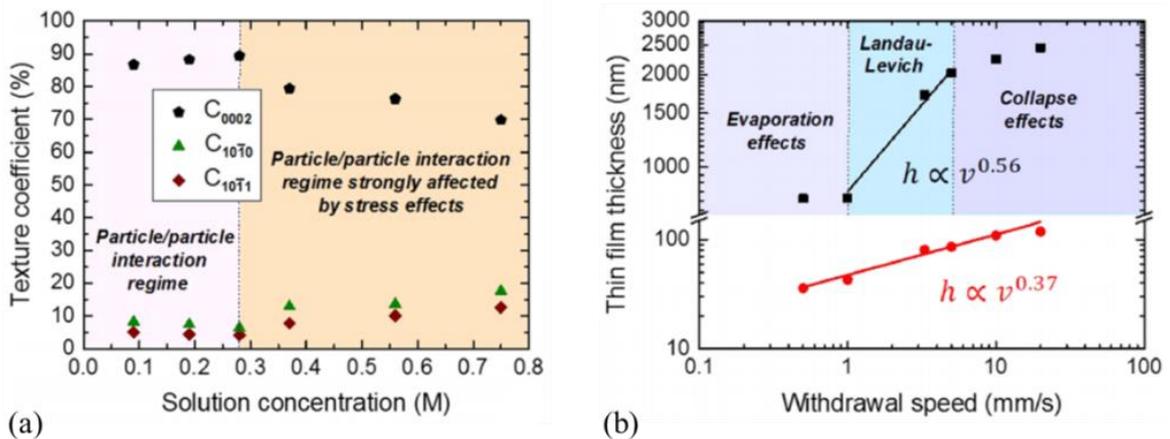


Figure II-9 : (a) Coefficients de texture  $C_{0002}$ ,  $C_{10\bar{1}0}$  et  $C_{10\bar{1}1}$  des couches d'amorce de ZnO élaborées par trempage à une vitesse de retrait de  $3,3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  en fonction de la concentration du sol. (b) Epaisseur des couches d'amorce de ZnO recuites (en rouge) et non-recuites (en noir) élaborées par trempage à une concentration de 0,75 M en fonction de la vitesse de retrait [168].

La Figure II-9a démontre que, pour une vitesse de retrait de  $3,3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , le coefficient de cette texture chute de 90 à 70% lorsque la concentration des précurseurs augmente de 0,28 à 0,75M en raison d'une

plus faible réduction des contraintes internes. Il en est de même lorsque la vitesse de retrait, nommée  $v$ , est trop faible (en-dessous de 3 mm/s) [168]. Celle-ci détermine également l'épaisseur de la couche de ZnO. En Figure II-9b, l'épaisseur d'une couche recuite augmente avec la vitesse de retrait selon une loi proportionnelle à environ  $v^{1/3}$  lorsque la concentration du sol s'élève à 0,75 M. En revanche, l'épaisseur d'une couche non-recuite évolue selon trois régimes différents en fonction de la vitesse de retrait. En dessous d'une vitesse de 1 mm.s<sup>-1</sup> l'épaisseur de la couche est régie par des effets d'évaporation au niveau de la ligne de contact. Entre 1 et 5 mm.s<sup>-1</sup> l'épaisseur augmente proportionnellement à  $v^{1/2}$  et obéit à la théorie de Landau-Levich [169] lorsque les forces de capillarité sont négligées, donnée en Equation II-7 :

$$h = A \left( \frac{\mu v}{\rho g} \right)^{1/2} \propto v^{1/2} \quad \text{Equ. II-7}$$

où  $A$  est une constante,  $\mu$  la viscosité dynamique,  $\rho$  la densité et  $g$  la gravité. La saturation de l'épaisseur au-dessus d'une vitesse de retrait de 5 mm.s<sup>-1</sup> est due à des effets de tension de surface incapables d'assurer la cohésion du dépôt en raison d'une trop grande quantité de matière. D'autres paramètres tels que le nombre de trempage jouent un rôle primordial sur la morphologie de la couche d'amorce.

De plus, les propriétés morphologiques de la surface de nucléation des nanoparticules de ZnO, telles que l'orientation cristalline, la polarité, la porosité, la rugosité et les dimensions caractéristiques sont tout aussi importantes. Elles jouent sur les propriétés des nanofils de ZnO synthétisés sur la couche d'amorce [170]. En effet, la longueur, le diamètre, la densité ainsi que l'alignement des nanofils de ZnO dépendent en premier lieu des propriétés de la couche d'amorce comme nous allons le voir à présent.

## 2.2. Elaboration de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique

Les techniques de croissance des nanofils de ZnO sont généralement séparées en trois catégories : les dépôts physiques [171] [172] [173] [174] et chimiques [175] [176] [177] en phase vapeur présentant une grande qualité cristalline, et les dépôts chimiques en phase liquide [178] [179] [180] [181] [182] faciles à mettre en œuvre et présentant un faible coût [110] [99]. Le procédé de dépôt en bain chimique des nanofils de ZnO nécessite une couche d'amorce composée de nanoparticules de ZnO jouant le rôle de sites de nucléation, comme nous l'avons évoqué précédemment. La morphologie des nanofils, leur vitesse de croissance, ainsi que leur verticalité dépendent en premier lieu de la morphologie et de la texture de cette couche d'amorce de ZnO.

Tout d'abord, une texture de couche d'amorce de ZnO orientée selon les plans (002) parallèles à la surface favorise la croissance des nanofils de ZnO via une croissance homoépitaxiale qui s'opère sur les nanoparticules orientées selon ces plans. En effet, les nanofils nucléés seulement sur les nanoparticules orientées selon les plans (002) et sont eux-mêmes orientés à 100% selon les plans (002) [183] comme présenté sur la Figure II-10. Pour de très faibles diamètres de nanoparticules (i.e. typiquement inférieur à 10 nm), il devrait être noté que les joints de grains agissent préférentiellement comme sites de nucléation.

Lorsque le diamètre des nanoparticules augmente, la rugosité et la mosaïcité sont réduites, et la texture selon les plans (002) parallèles à la surface est améliorée. Cet effet permet la diminution du diamètre des nanofils de ZnO synthétisés, ainsi qu'une bien meilleure verticalité de ceux-ci avec une chute de leur angle d'inclinaison par rapport à l'axe normal à la surface du substrat [184]. Un tel effet entraîne une augmentation de la densité et une diminution de l'épaisseur du tapis de nanofils de ZnO. De plus, le recuit d'une couche d'amorce très fine à haute température (900°C) apporte une forte texture des nanoparticules de ZnO selon les plans (002) de 98,5% [168]. Les nanofils synthétisés sur cette couche présentent un angle d'inclinaison très faible, inférieur à 6°. Ce recuit autorise également, dans certains cas, une

transition de forme spontanée des nanoparticules de ZnO en nanofils pendant le recuit avec de bonnes propriétés structurales et optiques [185].

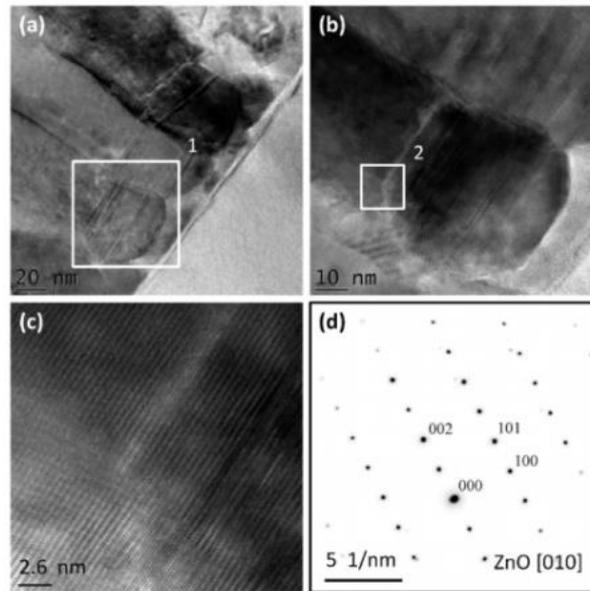


Figure II-10 : (a-c) Images MET en coupe à différents grossissements montrant l'interface nanoparticules/nanofils de ZnO et la surface du site de nucléation. (d) SAED (« Selected Area Electron Diffraction ») mesurée à l'interface nanoparticules/nanofils de ZnO selon l'axe de zone [010] montrant la relation d'épitaxie entre les nanoparticules et les nanofils [184].

La morphologie des nanofils de ZnO dépend, en second lieu, des paramètres de croissance utilisés lors du dépôt en bain chimique tels que le volume de la solution, la concentration, la température ou encore le temps de croissance. La croissance de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique s'opère à l'aide d'une solution composée de différents précurseurs :

- Un sel métallique à base de zinc, typiquement du nitrate de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) ;
- Une amine, typiquement de l'hexaméthylentétramine noté HMTA ( $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ) ;

La couche d'amorce de ZnO déposée sur un substrat est immergée dans cette solution. L'ensemble est placé dans une étuve portée à une température relativement faible ( $65\text{-}95^\circ\text{C}$ ) [186]. Les réactions qui ont lieu en solution sont les suivantes :



Le HMTA, hydrolysé progressivement grâce à la chaleur, forme du formaldéhyde et du  $\text{NH}_3$  (Equation II-8). Par la suite, le  $\text{NH}_3$  réagit avec l'eau, produisant des ions  $\text{HO}^-$  (Equation II-9). Les ions  $\text{Zn}^{2+}$  sont formés après la solubilisation du nitrate de zinc (Equation II-10), conduisant à la cristallisation directe du ZnO (Equation II-11) par la réaction entre les ions  $\text{HO}^-$  et  $\text{Zn}^{2+}$ .

Une phase intermédiaire d'hydroxyde de zinc (Equation II-12 et Equation II-13) est signalée lorsque les conditions de croissance spécifiques sont utilisées, ce qui entraîne une cristallisation indirecte de ZnO [187].



L'obtention, ou non, de cette phase d'hydroxyde est débattu dans la littérature. Ainsi, il a été montré que la croissance de nanofils à base hexagonale ne pouvait pas se faire sans une étape menant à cette phase [188] [189]. Malgré tout, il a aussi été établi que la détection de  $Zn(OH)_2$  n'était pas réalisée lors de mesures *in situ* par spectroscopie d'absorption des rayons X [190]. De plus, cette phase serait formée en plus grande quantité à basse température ( $\approx 40^{\circ}C$ ) et non à des températures standards de dépôt en bain chimique autour de  $80-90^{\circ}C$  [191]. Cependant, la proportion de la phase hydroxyde et de toutes les espèces présentes dans la solution de croissance dépend également du pH de la solution. Elle peut être calculée à partir des énergies libres de formation d'enthalpie et d'entropie et donne lieu à des diagrammes de prédominance des espèces comme on peut le voir en Figure II-11a [192] où un diagramme de prédominance du ZnO calculé à  $25^{\circ}C$  est présenté.

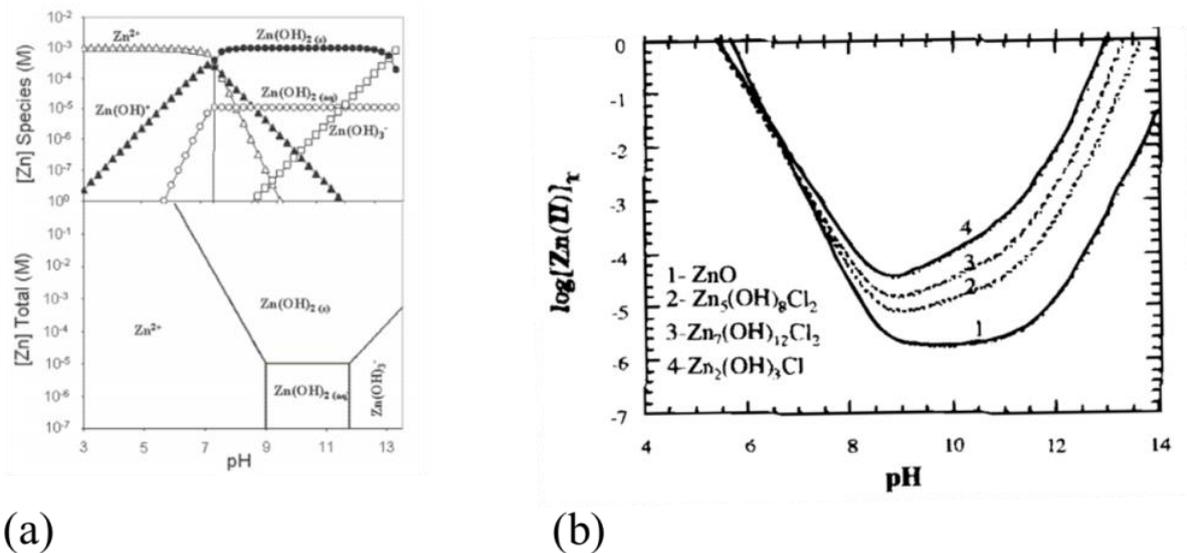


Figure II-11 : (a) Diagramme de prédominance théorique du zinc en milieu aqueux en fonction du pH de la solution calculé pour une concentration de zinc donnée égale à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et pour une température de  $25^{\circ}C$  [57] et (b) diagramme de solubilité du ZnO et des hydroxychlorures de zinc [193]

Deux types de croissance en solution sont observés :

- La croissance homogène en solution sous différentes formes telles que des nanofils, des microfils, des oursins ou des nanofleurs. C'est une croissance spontanée qui se fait via un processus de nucléation direct dans le bain chimique ;
- La croissance hétérogène se produisant sur le substrat grâce aux sites de nucléation de la couche d'amorce de ZnO, que sont les nanoparticules orientées selon les plans (002) parallèles à la surface ;

Seule la croissance hétérogène nous permet d'obtenir des nanofils de ZnO verticaux, alignés par rapport au substrat. La sursaturation du milieu, estimée à partir de la solubilité des ions  $Zn^{2+}$ , constitue l'état de la solution lorsque la concentration du produit chimique est supérieure à la concentration de saturation. C'est un état métastable qui varie selon la température, la nature et la concentration des précurseurs, ou encore le pH de la solution, comme montré en Figure II-11b, et conditionne la croissance. Si cette sursaturation est trop importante (solubilité faible), la croissance homogène est favorisée au

détriment de la croissance hétérogène de nanofils sur les nanoparticules de ZnO [193]. De ce fait, la nucléation sur les nanoparticules de la couche d'amorce de ZnO diminue. La courbe de solubilité du ZnO se décale vers les bas pH avec l'élévation de la température [194] principalement due au déplacement du domaine  $Zn^{2+}$  dans les diagrammes de prédominance [195]. Le dépôt du ZnO s'effectue typiquement lorsque le produit ionique est supérieur au produit de solubilité.

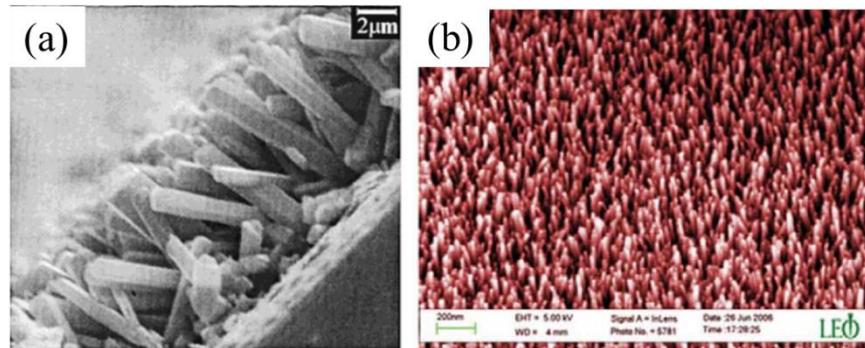


Figure II-12 : Nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique en (a) 2001 [180] et (b) 2007 [99].

Le premier dépôt en bain chimique de nanofils de ZnO rapporté en 2001 par L. Vayssières dans le groupe de A. Hagfeldt (Université d'Uppsala), dont la concentration du HMTA et du nitrate de zinc est fixé à 0,1 M, est présenté en Figure II-12a [180]. Des microfils de ZnO ayant un rapport de forme plutôt faible ont pu être synthétisés dans ces conditions. Depuis, la croissance par dépôt en bain chimique de ZnO a été considérablement développée. La Figure II-12b présente les nanofils de ZnO synthétisés 6 ans plus tard. Un net progrès dans l'alignement et le facteur de forme de ceux-ci est observé.

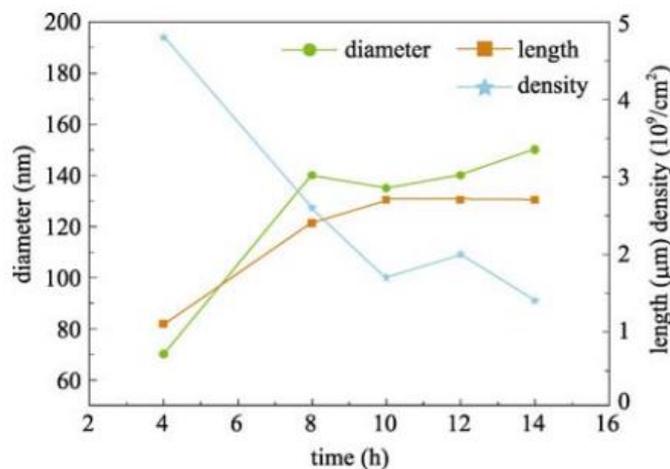


Figure II-13 : Longueur, diamètre et densité des nanofils de ZnO synthétisés par dépôt en bain chimique à une concentration de 0,05M en fonction du temps de réaction [196].

Comme évoqué précédemment, les conditions de croissance telles que la température [197] [198], le pH [199], la nature des précurseurs [200], leurs concentrations [196], la nature du solvant [201] et le temps [202] [203] jouent un rôle important sur la chimie en solution et sur les propriétés des nanofils de ZnO obtenues via la croissance hétérogène. Un exemple est présenté en Figure II-13 où le diamètre, la longueur et la densité des nanofils sont modifiés en fonction du temps de croissance [196]. Ces dimensions peuvent aussi être modulées en fonction de la quantité de KCl ajoutée modifiant le pH de la solution [200] ou encore en augmentant la température. Les meilleurs facteurs de forme de nanofils sont obtenus pour une croissance à une température supérieure à 90°C [198]. De plus, leurs propriétés optiques évaluées par photoluminescence sont de meilleure qualité pour une concentration de 30 mM [204]. Par

ailleurs, l'alignement des nanofils sera tout autant critique quant aux performances de dispositifs tels que les cellules photovoltaïques pour un bon piégeage optique. L'ajout d'autres précurseurs influe également sur la morphologie des nanofils. Nous pouvons citer, par exemple, les agents adsorbants tels que le polyéthylèneimine (PEI) et l'éthylenediamine afin d'augmenter le rapport de forme grâce à leur adsorption sur les plans  $m$  du ZnO, ou encore les ions citrate ( $C_3H_5O(COO)_3^{3-}$ ) et  $Cl^-$  afin de diminuer le rapport de forme ainsi que la densité du réseau de nanofils grâce à leur adsorption sur les plans  $c$  [205]. D'autres additifs sont également étudiés tels que l'ammoniac, afin de diminuer la croissance homogène et favoriser la croissance hétérogène [206], ou encore plus récemment des composés ioniques comme le nitrate d'aluminium pour le dopage de type  $n$  [207].

Ces dernières années, la technique a été étendue et énormément d'efforts sont réalisés afin d'obtenir des croissances de nanofils de ZnO localisées permettant le contrôle de la densité et de la périodicité des nanofils [208]. Une croissance localisée, montrée en Figure II-14a, demande plusieurs étapes en comparaison avec une croissance spontanée. Le dépôt d'un masque contenant des motifs sur la couche d'amorce de ZnO (ou sur un monocristal de ZnO), généralement un polymère tel que le PMMA, est nécessaire afin de contrôler la nucléation lors du dépôt en bain chimique. Les motifs sur le polymère sont obtenus par des techniques de lithographie. L'irradiation de la résine peut se faire de plusieurs façons comme par lithographie assistée par faisceau d'électrons [209] qui peut directement être appliquée dans un microscope électronique à balayage, ou par photolithographie qui s'opère grâce à l'irradiation (à l'aide d'un laser) des résines photosensibles positives ou négatives [210]. D'autres techniques comme la lithographie par nano-impression [211] [212] et à sphères submicroniques [213] [214] sont également envisagées et développées. Cependant, la croissance localisée de nanofils de ZnO sur une couche d'amorce dont les propriétés sont adaptées aux dispositifs visés n'est pas encore parfaitement contrôlée aujourd'hui.

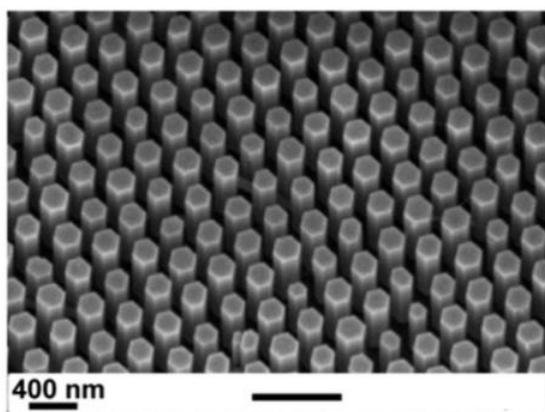


Figure II-14 : Image MEB de nanofils de ZnO synthétisés par dépôt en bain chimique localisés sur un monocristal de ZnO de polarité O orienté selon l'axe  $c$  [215].

Nous verrons plus tard dans ce manuscrit que l'objectif du chapitre III concernant l'étude de la croissance de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique vise une meilleure compréhension des phénomènes chimiques en solution, notamment l'effet du HMTA et du PEI, dans le but d'améliorer les performances des dispositifs photovoltaïques [216].

### 3. Le $Sb_2S_3$ : Généralités du matériau

Nous allons maintenant, sur le même schéma de présentation que le ZnO, décrire le matériau absorbeur utilisé durant cette thèse : le  $Sb_2S_3$ , qui se caractérise par sa couleur grisâtre due à son

absorption lumineuse élevée, une propriété intéressante pour le domaine du photovoltaïque. Le trisulfure d'antimoine était notamment utilisé en tant que photocathode dans les amplificateurs de luminance intégrés aux tubes analyseurs, employés par exemple en imagerie médicale pour transformer les rayons X en signal électronique avant l'arrivée des capteurs d'images CCD [217]. Cependant, les futures applications du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  peuvent être diverses et variées. Nous noterons par exemple les photodétecteurs [218], la transmission infrarouge [219], les cellules de stockage rechargeables [220] [221] [222] [223], les memristors [224] [225], la photocatalyse [226] [227] [228] [229] et bien évidemment les cellules photovoltaïques [79] [90] [92].

### 3.1. Propriétés structurales

#### 3.1.1. La structure

Le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  possède une masse volumique comprise entre 4,12 et 4,64  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Il est relativement stable et présente une température de fusion de l'ordre de 556 °C [230]. Sa toxicité est encore méconnue. Cependant, il est sensible à une attaque chimique par HCl, ce type d'attaque étant susceptible de relâcher du sulfure d'hydrogène de formule  $\text{H}_2\text{S}$ , un composé très dangereux. La masse atomique de l'antimoine et du soufre étant respectivement de 121,76 et 32,06  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , le pourcentage en masse de l'antimoine et du soufre dans le composé  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est respectivement de 71,68% et 28,32%. La configuration électronique du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est telle que Sb:  $5s^24d^{10}5p^3$  et S:  $3s^23p^4$ . Il fait partie du groupe des chalcogénures (le soufre représentant l'élément chalcogène)  $A_2B_3$  où  $A=\text{As}$ , Sb ou Bi, et  $B=\text{S}$ , Se ou Te [231]. Le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est un semiconducteur V-VI présentant une structure cristalline orthorhombique de groupe d'espace  $Pbnm$ . Cependant, il peut également être cristallisé selon une structure cubique sous haute pression, très peu développée dans la littérature [232]. La Figure II-15 présente une maille primitive orthorhombique de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  contenant 20 atomes, dont 8 sont des atomes d'antimoine et 12 des atomes de soufre. La moitié des atomes d'antimoine sont tricoordonnés à 3 atomes de soufre, alors que l'autre moitié est pentacoordonnés à 5 atomes de soufre. L'électronégativité de la liaison Sb-S est de 0,53 (Sb = 2,05 et S = 2,58) [233].

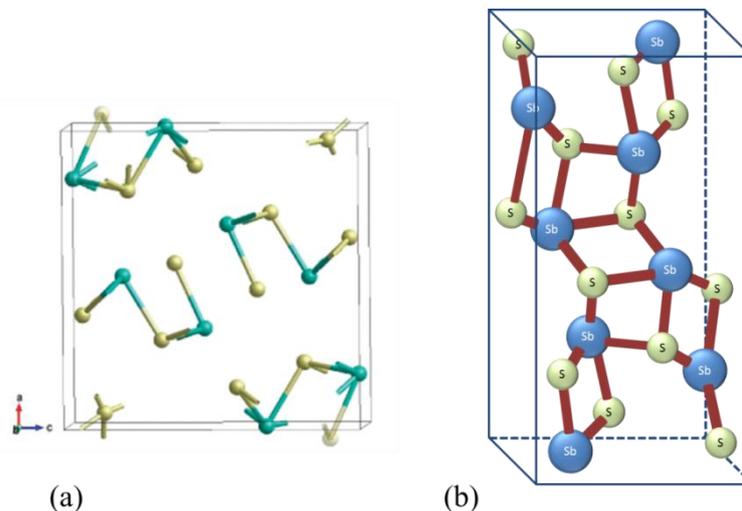


Figure II-15 : (a) et (b) modèle de la maille primitive orthorhombique de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  de groupe  $pnma$  contenant 12 atomes de S (jaune) et 8 atomes de Sb (bleu) [231].

Les valeurs des paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  de cette structure cristalline sont étudiées expérimentalement et théoriquement dans la littérature, comme présenté dans le Tableau II-4. La maille primitive de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  occupe un volume plus important que celle du ZnO, d'où des valeurs de paramètres de mailles plus élevées. Théoriquement, ils sont déterminés grâce à l'équation d'état de Murnaghan

permettant de tracer la variation d'énergie totale, calculée grâce à l'approximation du gradient généralisé nommée GGA (Generalized Gradient Approximation), en fonction du volume de la maille primitive de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [234]. Une telle courbe est présentée en Figure II-16. Selon cette théorie, les paramètres de maille a, b et c sont trouvés lorsque l'énergie totale au sein du matériau est minimale.

Table II-4 : Paramètres de maille du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  extraits de la littérature.

Références	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Liu, Y. et al. (calculs théoriques) [231]	11,081	3,831	10,805
Nasr, T. B. et al. (calculs théoriques) [234]	11,304	3,836	11,216
Bayliss, P. et al. (expérimental) [235]	11,3107	3,8363	11,2285
Lundegaard, L. F. et al. (expérimental) [236]	11,299	3,8313	11,227
Kyono, A. et al. (expérimental) [237]	11,311	3,839	11,223

Expérimentalement, ces paramètres sont mesurés par des images Weissenberg de  $h0l$  et  $0kl$  représentant les faisceaux diffractés du cristal produits par l'intersection des points du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald [235]. La sphère d'Ewald donne une interprétation géométrique des directions de faisceaux diffractés. Ces derniers génèrent des points sur un film photographique reflétant la diffraction du matériau permettant de remonter aux indices de la structure cristallographique [238]. De telles images peuvent être enregistrées grâce à un microscope électronique à transmission et sont aussi nommées clichés de diffraction.

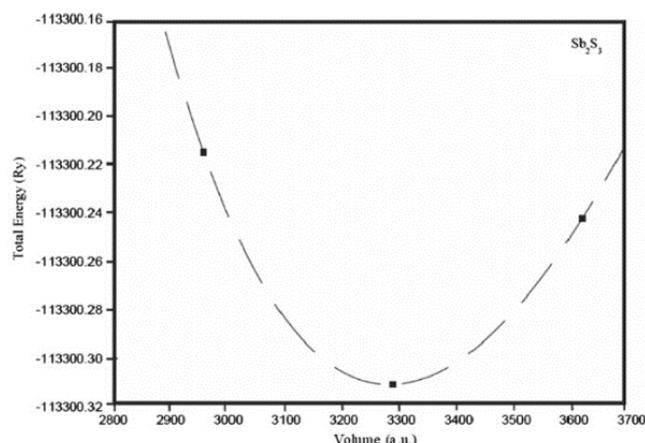


Figure II-16 : Energie totale en fonction du volume de la maille primitive de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  déterminée par le calcul GGA et l'équation d'état de Murnaghan [234].

### 3.1.2. La polarité, la piézoélectricité et la ferroélectricité

La structure du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  largement rapportée est une structure  $Pbnm$  (ou une structure  $Pnma$  ( $D_{2h}^{16}$ ) en fonction de l'orientation des axes x, y et z de référence) non polaire ne présentant pas de centre de symétrie à température ambiante. Cependant, une structure  $P2_1nm$  ( $C_{2v}^9$ ) est également rapportée dans la littérature. Cette dernière est stable en-dessous de  $157^\circ\text{C}$  et présente un caractère polaire grâce à un décalage des atomes d'antimoine et de soufre menant ainsi à l'apparition d'une polarisation spontanée dont le moment dipolaire est égal à  $1,67 \text{ C.m}$  [239]. Cette polarisation se manifeste le long de l'axe c [240]. A cause de l'anisotropie des chaînes ( $\text{Sb}_4\text{S}_6$ ), la polarisation observée est donc largement anisotrope [241]. De plus, il possède des propriétés de ferroélectricité intéressantes pour le stockage des données. La ferroélectricité est la capacité, d'un matériau qui se polarise à l'état spontanée, de renverser

cette polarisation sous l'effet d'un champ électrique. Elle se caractérise par un cycle d'hystérésis caractérisant la polarisation en fonction du champ électrique extérieur appliqué, comme montré en Figure II-17a. Elle apparaît encore une fois par la distorsion de liaisons Sb-S calculée grâce à l'énergie potentielle des atomes d'antimoine et de soufre, provoquant un léger changement dans la structure. Cependant, ces phénomènes restent faibles et ne sont visibles qu'à l'échelle nanométrique dont la variation de dimensions va jouer un rôle primordial. Sur la Figure II-17a résultant de la caractérisation d'un réseau de nanofils de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , la polarisation spontanée est proportionnelle au diamètre des nanofils. En effet, plus le diamètre est grand (maximum 200 nm), plus la polarisation spontanée est importante [240].

Le trisulfure d'antimoine possède également des propriétés de piézoélectricité, comme présenté en Figure II-17b, en raison de l'absence de centre de symétrie dans sa structure cristalline. Contrairement à la polarisation spontanée, la piézoélectricité du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se manifeste plus fortement lorsque les dimensions augmentent. Encore une fois, cette propriété reste très peu étudiée [240] [242].

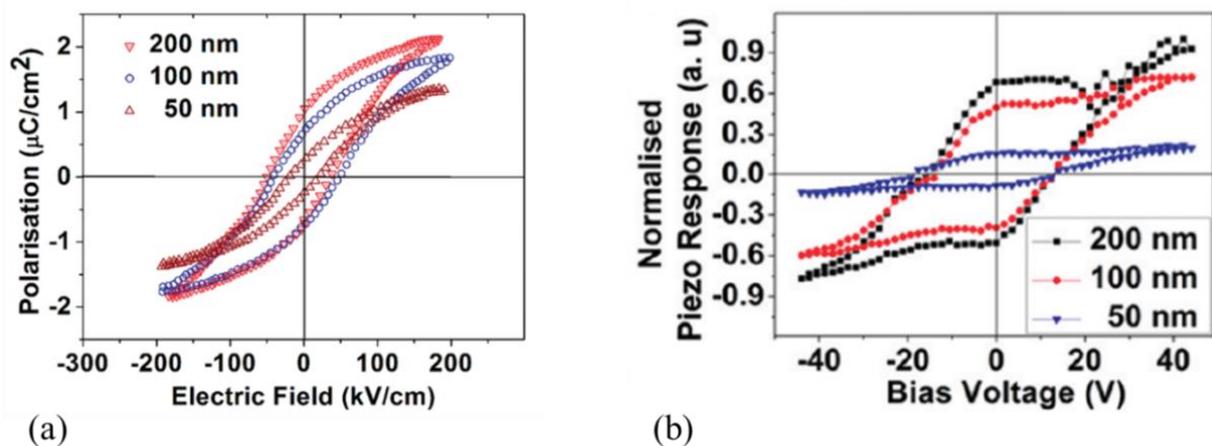


Figure II-17 : (a) Polarisation en fonction du champ électrique appliqué et (b) réponse piézoélectrique en fonction de la tension de polarisation pour des nanofils de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ayant un diamètre de 50, 100 et 200 nm [240].

### 3.2. Propriétés optiques et électriques

Le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  a pour rôle l'absorption de la lumière dans les cellules photovoltaïques afin de créer les paires électron-trou, nécessaires à la création du courant. Pour se faire, son énergie de bande interdite doit donc correspondre aux énergies des photons du domaine visible ( $\approx 1,8$  eV). Celle-ci est environ égale à 1,7 eV. Toutefois, elle varie à l'échelle nano/micro en fonction de l'épaisseur de la couche, de l'addition de certains précurseurs comme l'acide silicotungstique pour l'amélioration de la photoactivité du film [243], ou encore de la cristallisation du matériau en fonction de la méthode de dépôt et du type de recuit [73] [72] [244] [245] comme montré en Figure II-18a où  $\alpha$  représente le coefficient d'absorption discuté ci-après. Sur cette figure, l'énergie de bande interdite est déterminée en traçant la tangente de la courbe  $\alpha^2$  (ou  $(ah\nu)^2$ ) en fonction de  $h\nu$ . Le point où l'axe des abscisses est coupé par la tangente équivaut à la valeur de l'énergie de bande interdite du matériau. La structure de bandes théorique du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  calculée par la méthode FP-LAPW [246] révélant une énergie de bande interdite de 1,76 eV est visible en Figure II-18b [234]. Une énergie de bande interdite de 1,36 eV est cependant rapportée pour des calculs via la méthode DFT [247]. De plus, la bande interdite du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est directe [234] ce qui facilite la création d'excitons dans la structure en comparaison à une bande interdite indirecte qui demande l'intervention d'une énergie vibrationnelle pour la génération des porteurs de charges. Des énergies de bande interdite indirectes proches de la valeur de l'énergie de bande interdite directe sont également rapportées [248].

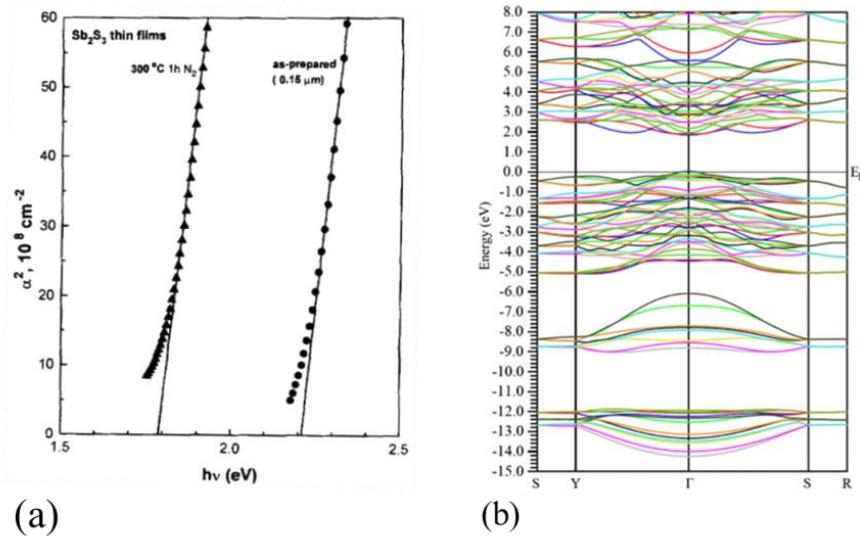


Figure II-18 : (a)  $\alpha^2$  en fonction de  $h\nu$  pour un film de  $Sb_2S_3$  amorphe (énergie de bande interdite autour de 2,2 eV) et cristallisé grâce à un recuit de cristallisation (énergie de bande interdite autour de 1,7 eV) [72]. (b) Structure de bandes du  $Sb_2S_3$  calculée par la méthode FP-LAPW [234].

Plusieurs valeurs de l'énergie de bande interdite sont mesurées et diffèrent selon le procédé de dépôt et selon les conditions de croissance (Tableau II-5). Notons qu'une couleur marron foncé à l'œil nu est relatif à une énergie de bande interdite d'environ 1,7 eV alors qu'une couleur orange correspond à une énergie de bande interdite comprise entre 2,2 et 2,5 eV. Dans le premier cas le matériau est cristallisé tandis qu'il est plutôt amorphe dans le second.

Table II-5 : Energie de bande interdite du  $Sb_2S_3$  en fonction de la méthode et des conditions du dépôt.

Technique de dépôt	Conditions	$E_g$ (eV)	Ref
Evaporation	Non recuit	1,7-2,07	[249]
	Recuit à 300°C	1,42-1,65	
Pyrolyse d'aérosol	Température de dépôt=205°C	2,3	[250]
	Température de dépôt=250°C	1,72	[251]
Dépôt en bain chimique	Non recuit	2,2	[72]
	Recuit à 300°C	1,78	
Pulvérisation cathodique RF	Non recuit	2,24	[73]
	Recuit à 400°C	1,73	

Une énergie de bande interdite adéquate n'est pas une propriété suffisante pour assurer l'absorption des photons. En effet, il est également nécessaire de se préoccuper du coefficient d'absorption  $\alpha$  qui est calculé à partir de la relation suivante [252]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2}{T} \tag{Equ. II-14}$$

où T est la transmittance, R la réflectance et d l'épaisseur de la couche en cm. La transmittance et la réflectance sont déterminées par spectrométrie UV-visible-proche IR. Plus ce coefficient est important plus l'absorption de la lumière est élevée. Ce coefficient varie en fonction de la cristallinité du  $Sb_2S_3$  et de l'énergie du rayonnement en Figure II-19. Pour un rayonnement de 3 eV, le coefficient d'absorption est

de l'ordre de  $2.10^5 \text{ cm}^{-1}$  pour une couche de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  amorphe et de  $0,8.10^5 \text{ cm}^{-1}$  pour une couche cristalline. Il chute avec la diminution de l'énergie du rayonnement. Dans une grande partie du domaine visible, il reste au-dessus de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  ce qui est une valeur relativement importante. Celle-ci est donc assez élevée pour imaginer la potentialité du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en tant qu'absorbeur dans les cellules photovoltaïques de troisième génération [73].

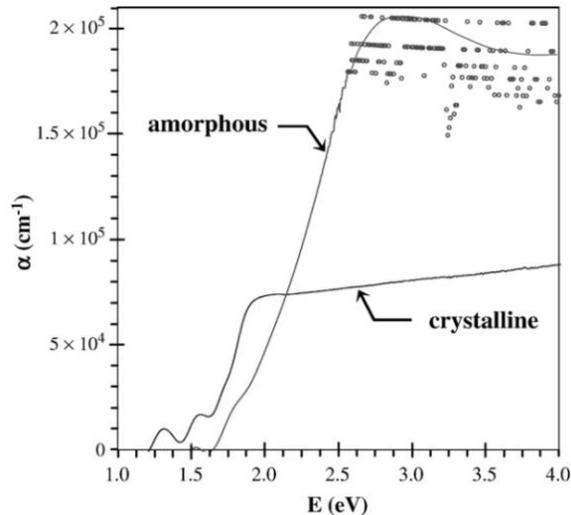


Figure II-19 : Coefficient d'absorption pour un film amorphe de 525 nm d'épaisseur et cristallisé de 600 nm d'épaisseur en fonction de l'énergie du rayonnement [73].

La cristallisation du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est généralement effectuée lors d'un recuit après dépôt. Nous venons de voir que cette cristallisation affecte l'énergie de bande interdite ainsi que le coefficient d'absorption du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Néanmoins, d'autres propriétés varient également avec elle. En effet, l'indice de réfraction, les micro-contraintes au sein des couches, ainsi que la taille de grains sont fortement impactés [245]. L'indice de réfraction reste stable pour un recuit à basse température. Une variation de celui-ci est visible à partir de  $220^\circ\text{C}$ . Il diminue avec la température de recuit pour un rayonnement incident d'une longueur d'onde de 500 nm, alors qu'il augmente avec un rayonnement incident d'une longueur d'onde de 1000 nm. Il est donc possible que la cristallisation débute à cette température bien qu'aucune cristallisation ne soit rapportée en-dessous de  $250^\circ\text{C}$  dans la littérature [90] [253].

Le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  présente un dopage intrinsèque de type p [254]. Dans cette structure orthorhombique, les défauts les plus communs et les plus stables (i.e. dont l'énergie de formation est la plus faible) sont les antisites d'antimoine et de soufre que nous noterons ( $\text{Sb}_\text{S}$ ) et ( $\text{S}_\text{Sb}$ ) et deux types de lacunes des atomes de soufre que nous noterons ( $\text{V}_{\text{S1}}$ ) et ( $\text{V}_{\text{S2}}$ ). Un défaut d'antisite est un atome qui se trouve à un nœud du réseau rompant la régularité de ce dernier. Ces types de défauts sont repris en Figure II-20 [255].

Plusieurs défauts d'antisites et interstitiels sont également rapportés, mais ne sont pas considérés car leurs énergies de formation sont trop élevées. Deux énergies d'activation de 0,4 et 0,22 eV [256] sont corrélées à un état accepteur situé à 0,53 eV et un état donneur situé à 0,28 eV au-dessus de la bande de valence. Ces états sont dus aux défauts ( $\text{Sb}_\text{S}$ ) agissant comme des trous. Un matériau riche en antimoine favorisera donc le caractère p du semiconducteur.

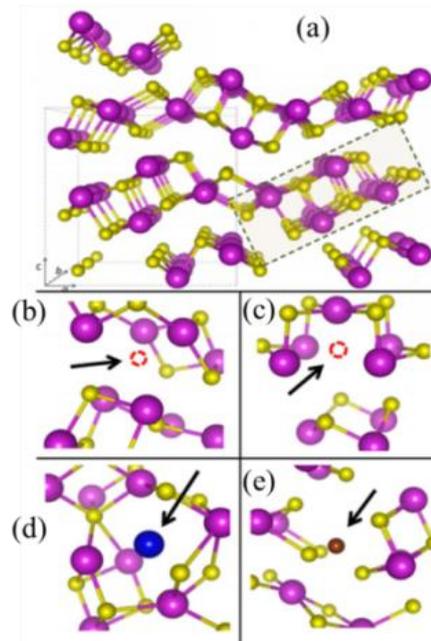


Figure II-20 : (a) Structure orthorhombique du  $Sb_2S_3$  dont les atomes Sb sont représentés en violet et les atomes S sont représentés en jaune, (b) et (c) défauts de lacunes de soufre ( $V_{S1}$ ) et ( $V_{S2}$ ), (d) défaut d'antisite d'antimoine ( $Sb_S$ ) et (e) défaut d'antisite de soufre ( $S_{Sb}$ ) [255].

Le  $Sb_2S_3$  peut également être de type n, notamment grâce aux défauts ( $S_{Sb}$ ) corrélées à un état accepteur situé à 1,22 eV et un état donneur situé à 0,95 eV au-dessus de la bande de valence. Les lacunes de soufre faisant apparaître trois états donneurs situés à 0,34, 0,39 et 0,43 eV au-dessus de la bande de valence présentent une énergie d'activation supérieure à 1,1 eV. Ces défauts sont trop profonds pour jouer un rôle dans le caractère n du matériau et n'aident pas le niveau de Fermi à rester proche de la bande de conduction.

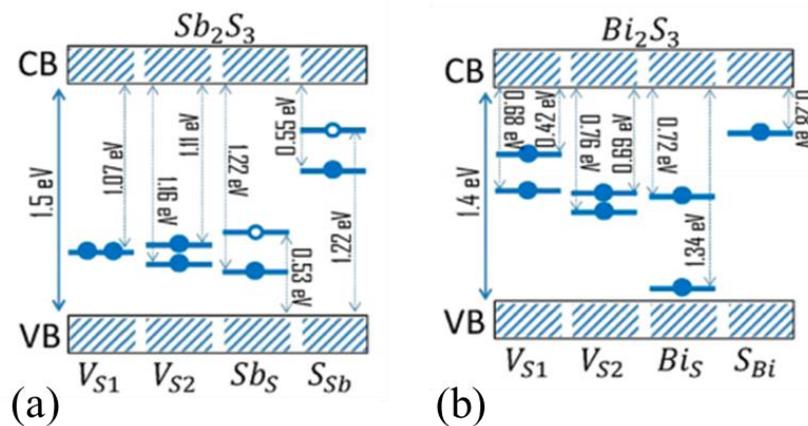


Figure II-21 : Schéma de bandes (a) du  $Sb_2S_3$  et (b) du  $Bi_2S_3$  présentant les niveaux d'énergie des différents défauts. Les cercles pleins indiquent les niveaux donneurs et les cercles vides les niveaux accepteurs [255].

Malgré tout, on peut s'apercevoir sur la Figure II-21 que seuls les défauts d'antisites de soufre participent réellement au maintien du niveau de Fermi proche de la bande de conduction. Les états des défauts sont donc probablement plus proches de la bande de valence donnant prioritairement le caractère p du  $Sb_2S_3$ , contrairement au  $Bi_2S_3$ , un semiconducteur de type n cristallisant sous la même forme que le  $Sb_2S_3$  et présentant des états d'énergie de défauts donneurs proches de la bande de conduction. C'est dans

ces conditions que le caractère p du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est plus largement mesuré dans la littérature [79]. Les bandes de conduction et de valence sont décalées en énergie d'environ 0,45 eV entre le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  de type n et le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  de type p [255].

Des défauts étendus, notamment des fautes d'empilement, dans le réseau cristallin du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sont également rapportés sans pour autant avoir des effets néfastes concernant la création d'excitons car leur présence reste faible. La Figure II-22a illustre des défauts d'empilement formés dans une couche de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , dont l'axe c est orienté perpendiculairement au substrat. Les défauts sont dans le plan (110) déplaçant les lignes (010) d'une demi-période soit un vecteur de Burger  $\vec{b} = \frac{1}{2} [010]$ .

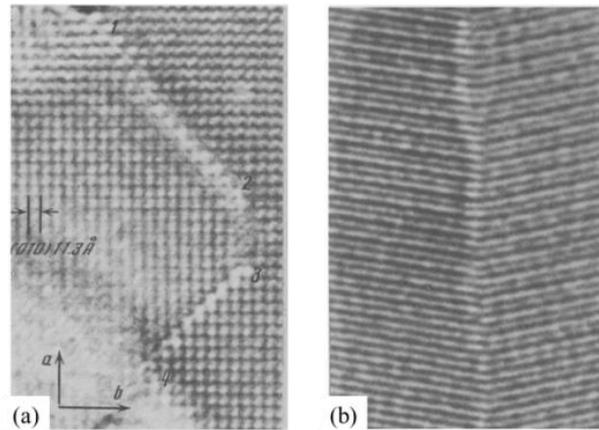


Figure II-22 : (a) Défauts d'empilement dans le plan (110) et (b) défaut au joint de grains d'orientation (020) enregistrés par MET sur des couches de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [257].

En revanche, la présence de nombreux joints de grains révèlent des défauts bien plus étendus, comme montré en Figure II-22b. Ils peuvent avoir un impact concernant les recombinaisons électroniques en jouant le rôle de sites préférentiels via des liaisons pendantes par exemple.

Table II-6 : Propriétés électriques du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$

Conductivité [72]	$10^2\text{-}10^3 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$
Masse effective de l'électron [258]	1,035
Mobilité des électrons [259]	$9,8 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$
Masse effective du trou [258]	1,843
Mobilité des trous [260]	$2,6 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$
Energie de liaison des excitons [261]	3,3 meV

Les propriétés électriques du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  données dans le Tableau II-6, jouent également un rôle prépondérant pour ses futures applications. La masse effective de l'électron et du trou dans le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est respectivement de  $1,035m_e$  et  $1,843m_h$  [258]. La conductivité mesurée d'un dépôt de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  non recuit est de l'ordre de  $10^{-7} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$  [262]. Celle-ci augmente largement après un recuit de cristallisation sous azote à  $10^2\text{-}10^3 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$  [72]. La mobilité des charges d'une valeur de  $9,8 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour l'électron [259] et de  $2,6 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour le trou [260] est mesurée par effet hall. En complément de la mobilité, la longueur de diffusion des porteurs de charges mesurée est relativement faible, inférieure à 80 nm [263]. Cette propriété ne permet pas une utilisation efficace du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  dans les cellules photovoltaïques 2D qui emploient des couches d'une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres. En revanche, elle est toute désignée pour les cellules photovoltaïques ETA présentant des couches minces d'une épaisseur

extrêmement faible ( $e < 80$  nm). Théoriquement, la longueur de diffusion des porteurs de charges est égale à 50 nm pour une épaisseur de couche de 50 nm en Figure II-23 [260]. Elle augmente légèrement lorsque l'épaisseur de la couche de  $Sb_2S_3$  est plus importante.

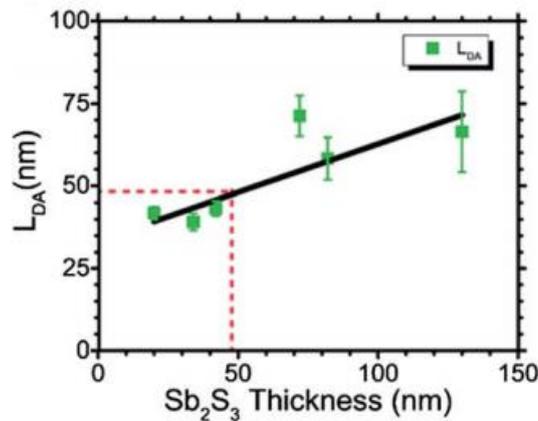


Figure II-23 : Modélisation linéaire de la longueur de diffusion en fonction de l'épaisseur de  $Sb_2S_3$  montrant une estimation de l'épaisseur productive de 50 nm pour une longueur de diffusion et une épaisseur de  $Sb_2S_3$  égale [260].

### 3.3. Propriétés vibrationnelles

Les propriétés vibrationnelles du  $Sb_2S_3$  mesurées par spectroscopie Raman donnent lieu à 60 modes de phonons, respectant ainsi la symétrie  $D_{2h}$  [231]. Au total, la structure présente 3 modes acoustiques ( $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  et  $B_{3u}$ ), 30 modes optiques Raman actifs (10  $A_g$ , 5  $B_{1g}$ , 10  $B_{2g}$  et 5  $B_{3g}$ ) [264], 22 modes optiques infra-rouge actifs (4  $B_{1u}$ , 9  $B_{2u}$  et 9  $B_{3u}$ ) ainsi que 5 modes optiques non-actifs (5  $A_u$ ) [231]. Cependant, la symétrie des atomes d'antimoine et de soufre limite leurs mouvements selon le plan xz pour les modes  $A_g$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{1u}$  et  $B_{3u}$ , et selon l'axe y pour les modes  $B_{1g}$ ,  $B_{3g}$ ,  $A_u$  et  $B_{2u}$ . En d'autres termes, les mouvements selon la direction y sont indépendants des mouvements dans le plan xz et n'engendrent pas de polarisation le long des axes x et z et vice versa.

Table II-7 : Nombres d'onde des modes Raman de  $Sb_2S_3$  calculées par la méthode DFPT [231].

Mode	Nombre d'onde
$B_{1g}$	$47,7 \text{ cm}^{-1}$
$B_{3g}$	$50,8 \text{ cm}^{-1}$
$A_g$	$54,3 \text{ cm}^{-1}$
$B_{3g}$	$69,1 \text{ cm}^{-1}$
$A_g$	$74,5 \text{ cm}^{-1}$
$B_{2g}$	$99,1 \text{ cm}^{-1}$
$A_g$	$100 \text{ cm}^{-1}$
$B_{2g}$	$124,1 \text{ cm}^{-1}$
$A_g$	$196,4 \text{ cm}^{-1}$
$B_{1g}$	$208,2 \text{ cm}^{-1}$
$B_{3g}$	$231,4 \text{ cm}^{-1}$
$A_g$	$251 \text{ cm}^{-1}$
$A_g$	$277,9 \text{ cm}^{-1}$

En conséquence, de nombreux modes de vibration sont indétectables. Ainsi, en théorie, seulement 13 modes peuvent réellement être décelés par spectroscopie Raman, correspondant, à 13 raies Raman

distinctes. Les nombres d'onde auxquels apparaissent celles-ci sont donnés dans le Tableau II-7 et calculés par la théorie des perturbations fonctionnelles de la densité (DFPT) [231].

Néanmoins, la discrimination entre les modes  $A_g$  et  $B_{2g}$  et les modes  $B_{1g}$  et  $B_{3g}$  reste encore controversée aujourd'hui [264]. Il en découle un décalage de nombre d'onde généralement observé entre les valeurs théoriques calculées par les méthodes de simulation et les valeurs mesurées expérimentalement menant aux spectres Raman présentés en Figure II-24. De plus, avec ce type de caractérisation, les modes localisés à des nombres d'onde inférieurs à  $60 \text{ cm}^{-1}$  sont souvent compliqués à détecter en raison de la gamme spectrale atteinte par les équipements.

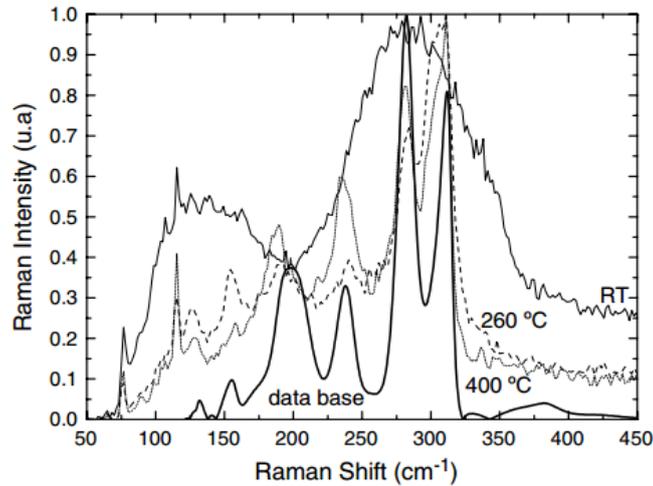
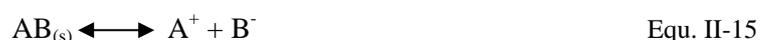


Figure II-24 : Spectres Raman de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposé par évaporation et recuit à différentes températures [245].

## 4. Elaboration du $\text{Sb}_2\text{S}_3$ par chimie liquide

De nombreuses techniques sont utilisées pour la croissance de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Certaines sont identiques à celles utilisées pour la croissance de  $\text{ZnO}$  telles que le dépôt électrochimique [265], l'évaporation thermique [266] [267] [268], la pyrolyse d'aérosol [269], le dépôt par couches minces atomiques (ALD pour Atomic Layer Deposition) [270] [271] [272], ou encore le dépôt en bain chimique [72] et le dépôt de couches ioniques successives par adsorption et réaction (SILAR pour Successive Ionic Layer Adsorption and reaction) [273]. Nous allons nous intéresser plus particulièrement aux techniques de dépôt en bain chimique, SILAR et pyrolyse d'aérosol du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  car ces trois procédés sont bas coûts, réalisés à basse température et facilement mis en œuvre. De plus, le SILAR et la pyrolyse d'aérosol sont théoriquement des techniques permettant de déposer une couche de matériau uniforme et conforme sur une structure à fort rapport de forme comme un réseau de nanofils.

Afin de bien comprendre la croissance par chimie liquide et d'appréhender plus facilement les problèmes liés au dépôt d'une couche mince sur un substrat, il convient de s'intéresser tout d'abord au concept de solubilité et de produit ionique. Ainsi, un sel  $\text{AB}$  dissout dans un solvant produit des ions  $\text{A}^+$  et  $\text{B}^-$  en contact avec le composé  $\text{AB}$  non-dissout par le biais d'un équilibre entre le solide et les ions en solution [223]:



avec la loi d'action des masses s'appliquant comme tel :

$$K = [\text{C}_a^+ \cdot \text{C}_b^-] / \text{C}_{ab} \quad \text{Equ. II-16}$$

où  $C_a^+$ ,  $C_b^-$  et  $C_{ab}$  sont les concentrations des ions  $A^+$ ,  $B^-$  et du composé AB et K une constante. La concentration  $C_{ab}$  est également constante, on peut donc écrire :

$$K_s = C_a^+ \cdot C_b^- \quad \text{Equ. II-17}$$

$K_s$  est appelé produit de solubilité et  $C_a^+ \cdot C_b^-$  est nommé produit ionique. Lorsque l'équation est vérifiée et que le produit de solubilité est égal au produit ionique, la solution est saturée. En revanche, si le produit ionique est plus grand que le produit de solubilité, le degré de saturation déterminé par le calcul du quotient entre le produit ionique et le produit de solubilité est supérieur à 1. Dans ce cas, la solution est dite sursaturée, engendrant une précipitation dans la solution et la formation de nucléus pour la croissance d'un film à la surface du substrat. Ce degré de saturation est affecté par différents paramètres tels que la température, le solvant ou encore la concentration des ions. Il est préférable qu'il soit faible afin d'éviter la formation d'agglomérats et de favoriser la croissance couche par couche sur le substrat en prévenant les précipitations dans la solution (ceci vaut également pour la croissance de ZnO par dépôt en bain chimique). Pour se faire il suffit, par exemple, de diminuer la concentration des précurseurs. La nucléation sur le substrat débute à des inhomogénéités locales et son taux dépend donc fortement du degré de saturation. Cette formation de centres de croissance stables à la surface ( $N(t)$ ), ainsi que le taux de nucléation ( $v$ ) sont exprimés respectivement selon les lois suivantes :

$$N(t) = N_0 [1 - \exp(-At)] \quad \text{Equ. II-18}$$

$$v = K_0 (Q-S)^X \quad \text{Equ. II-19}$$

où  $N_0$  est le nombre total de sites actifs à la surface, A,  $K_0$  et X des constantes avec  $X > 1$ , Q l'excès de concentration au-dessus de la saturation et S la concentration à saturation. Ainsi, le taux de croissance est déduit par l'équation suivante [274]:

$$\text{Taux de croissance} = K_0' a(Q-S) \quad \text{Equ. II-20}$$

où  $K_0'$  est une constante caractéristique des précipitations et  $a$  l'aire de la surface trempée dans la solution.

#### 4.1. Dépôt en bain chimique de $Sb_2S_3$

Le dépôt en bain chimique d'une couche de  $Sb_2S_3$  sur un substrat a été réalisé pour la première fois en 1990 avec l'utilisation de tartrate de potassium et d'antimoine ainsi que de thioacétamide en guise, respectivement, de précurseurs d'antimoine et de soufre. La préparation de la couche, présentée en Figure II-25, incluait la réduction de l'antimoine complexé avec du triéthanolamine par le thioacétamide, jouant le rôle d'agent réducteur, sur une lame de verre ordinaire placée en position verticale dans le bécher [275]. La morphologie de la couche déposée, en Figure II-25a, n'est pas homogène et très rugueuse. De plus, elle diffère après recuit, comme montré en Figure II-25b. L'année suivante, le thiosulfate de sodium ( $Na_2S_2O_3$ ) est introduit dans le bain en tant que précurseur de soufre [276] et est repris ensuite dès 1994 en l'associant au chlorure d'antimoine ( $SbCl_3$ ) dissout dans de l'acide acétique [277]. Des couches de 300 nm d'épaisseur sont ainsi synthétisées avec un temps de dépôt de 24h. D'autres essais de croissance à base de thiourée [244] et thioacétamide [243] [74] ont été développés en parallèle.

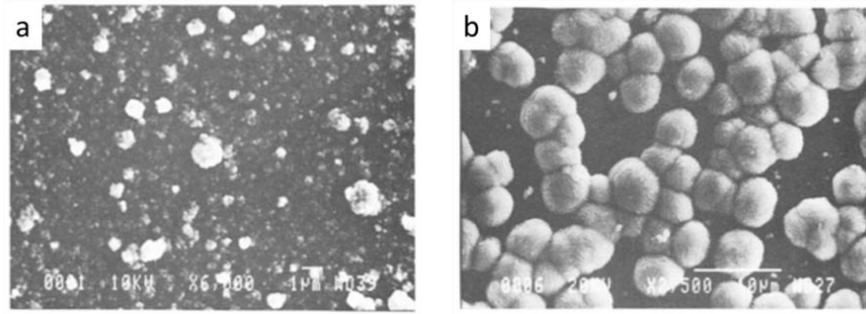
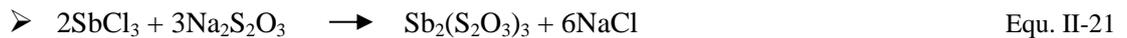


Figure II-25 : Images MEB de la première couche de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposée par bain chimique (a) avant recuit et (b) après recuit à  $300^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$  pendant 1h [275].

En 1998, le  $\text{SbCl}_3$  est dissout dans de l'acétone en remplacement de l'acide acétique [72] pour éviter la détérioration de la couche. La solution de croissance contenait 650 mg de  $\text{SbCl}_3$  dissout dans 2,5 mL d'acétone à ajouter à 25 mL d'une solution aqueuse de 1 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . La solution est complétée par environ 70 mL d'eau afin d'aboutir à un volume total de 100 mL et un pH aux alentours de 5. Plus récemment, la procédure a été modifiée en plaçant le substrat horizontalement, et non verticalement, afin d'améliorer l'homogénéité du dépôt en évitant les gradients de température et de concentration dans la solution [278]. Encore aujourd'hui, la littérature présente principalement ce protocole pour la croissance de trisulfure d'antimoine par dépôt en bain chimique [279] [280]. Les réactions chimiques mises en jeu dans le bain sont les suivantes [72] :



La réaction entre le  $\text{SbCl}_3$  et le  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , explicitée par l'Equation II-21, libère en premier lieu du chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) ainsi que du thiosulfate d'antimoine ( $\text{Sb}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ ). La dissociation de ce dernier apporte au milieu les cations et les anions nécessaires à la croissance de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Les ions  $\text{Sb}^{3+}$  sont obtenus via l'Equation II-22 suivis des ions  $\text{S}^{2-}$  via l'Equation II-23. Finalement, l'Equation II-24 décrit la réaction entre ces ions permettant l'obtention de la couche de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

Les réactions qui opèrent dans la solution sont très rapides. Ainsi, un précipité jaune-orange est visible après seulement quelques minutes de croissance et devient orange foncé en très peu de temps. Une croissance trop rapide est significative d'un manque d'homogénéité et de défauts. Dans ce contexte, le milieu de croissance est refroidi afin de réduire la vitesse de croissance et d'obtenir une couche possédant de meilleures propriétés [278] [281]. La température choisie est située entre  $-3$  et  $10^\circ\text{C}$ , avec un optimal de la qualité de croissance autour de  $10^\circ\text{C}$ . Diminuer la température permet également d'augmenter le taux de croissance sur le substrat et de faire chuter la croissance homogène de précipités dans la solution comme indiqué en Figure II-26 [278]. La vitesse de croissance est bien réduite au début du dépôt lorsque la température diminue. Cet effet est également marqué par la saturation des espèces (saturation de la vitesse de croissance lorsque la quantité d'ions dans la solution devient trop faible) qui arrive plus tardivement pour des températures moins élevées. Néanmoins, l'épaisseur finale après 7h de croissance est plus importante pour les plus basses températures passant de 470 nm, à  $10^\circ\text{C}$ , à 650 nm, à  $-3^\circ\text{C}$ . Une diminution de la croissance de précipités en faveur de la croissance hétérogène de la couche sur le substrat de verre à  $-3^\circ\text{C}$  explique cette différence d'épaisseur.

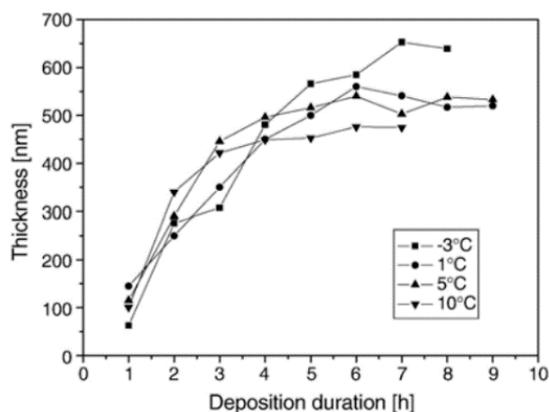


Figure II-26 : Epaisseur d'un film de  $Sb_2S_3$  déposé par bain chimique en fonction de la durée du dépôt pour des températures de croissance de -3, 1, 5 et  $10^\circ C$  [278].

Cependant, l'adhésion de la couche de  $Sb_2S_3$  sur le substrat au moment de la formation des espèces en solution est améliorée lorsque la croissance débute à une température de  $10^\circ C$ . Il convient ensuite de réduire la température toutes les 15 min afin d'atteindre une température de dépôt plus faible.

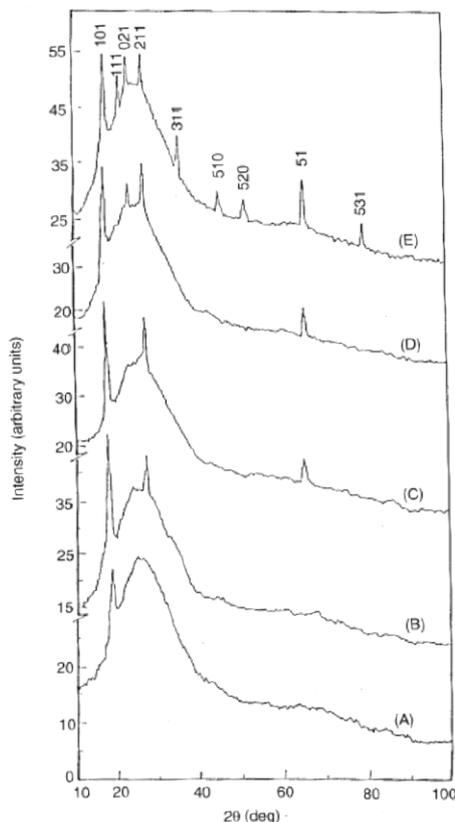


Figure II-27 : Analyses de DRX de films minces de  $Sb_2S_3$  ayant une épaisseur de (A) 77 nm, (B) 124 nm, (C) 172 nm, (D) 198 nm et (E) 206 nm [282].

Un recuit autour de  $300^\circ C$  après le dépôt en bain chimique du  $Sb_2S_3$  est nécessaire afin de cristalliser la couche. Toutefois, elle peut être cristallisée sans recuit à partir d'une épaisseur de 150 nm lorsque le thioacétamide est utilisé comme précurseur de  $S^{2-}$  comme l'atteste la Figure II-27 avec l'apparition de pics de DRX caractéristiques du  $Sb_2S_3$  [282]. Le  $SbCl_3$  est, quant à lui, dissout dans une solution de HCl afin de réduire le pH pour l'obtention des ions  $Sb^{3+}$ . La proportion de ces ions est moins importante à des

pH trop élevés supérieurs à 2-3. Plus l'épaisseur de la couche de  $Sb_2S_3$  est importante plus elle semble être cristallisée du fait de l'affinement des pics de DRX et de l'augmentation de l'intensité d'autres pics caractéristiques. La vitesse de croissance avec le thioacétamide est cependant bien plus lente qu'avec le  $Na_2S_2O_3$ . Pour exemple, il faut compter quelques heures afin d'atteindre une épaisseur de couche d'environ 500 nm avec le  $Na_2S_2O_3$  [278] alors que 20h sont nécessaires pour croître une couche de 200 nm de  $Sb_2S_3$  avec du thioacétamide [282]. C'est essentiellement pour cette raison que les différents groupes préfèrent synthétiser les couches minces de  $Sb_2S_3$  à partir du  $Na_2S_2O_3$ .

## 4.2. Le dépôt par SILAR

L'acronyme SILAR signifie « Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction ». C'est une version modifiée du dépôt en bain chimique. Le principe de ce procédé est évoqué pour la première fois en 1980 [283] puis en 1985 [284]. Il est employé à l'époque pour la croissance de  $Cu_2O$  sur une lame de verre, mais la technique n'est pas directement nommée SILAR. Son nom lui est donné dans la même année et le processus est expliqué plus précisément [285] avec le développement des croissances de composés II-VI, plus particulièrement du ZnS et du CdS. La méthode est basée sur l'adsorption d'ions sur le substrat et leur réaction avec d'autres ions. Un cycle SILAR est défini par une adsorption cationique à la surface du substrat, un rinçage du surplus, une adsorption anionique avec une réaction entre cations et anions, et un dernier rinçage.

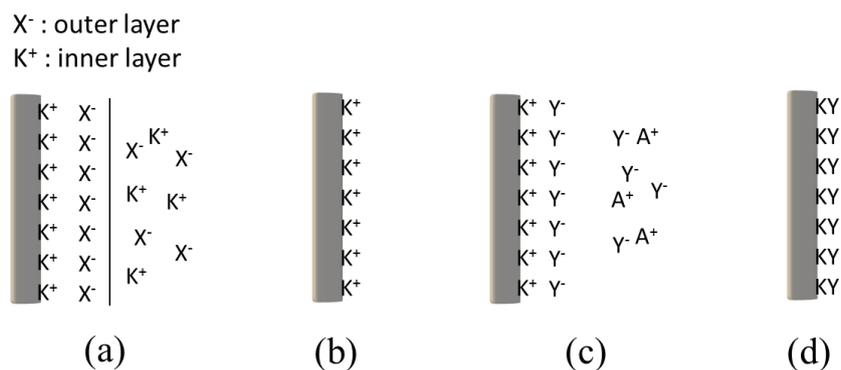


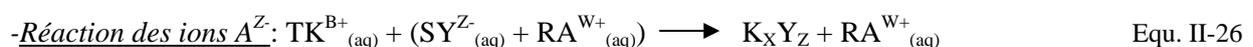
Figure II-28 : Principe du SILAR : (a) adsorption de  $K^+ X^-$  et formation d'une double barrière électrique, (b) premier rinçage éliminant le surplus et les espèces non-adsorbées  $K^+$  et  $X^-$ , (c) réaction des anions  $Y^-$  avec les cations  $K^+$  adsorbés et (d) deuxième rinçage et formation de la couche solide KY (schémas tirés de [223]).

Les ions adsorbés prioritairement sont les cations métalliques dus à leur masse plus importante. Les réactions associées à un cycle SILAR (adsorption-rinçage-réaction-rinçage) sont évoquées ci-dessous, ainsi qu'en Figure II-28 [223]:



où T, B, U et E sont des constantes et K ( $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Sb^{3+}$ ...) et X ( $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ...) des ions. L'adsorption des cations provoque l'apparition d'une double couche électrique d'Helmholtz : une couche adsorbée de cations  $K^{B+}$  positivement chargée et une couche extérieure d'anions associés  $X^{E-}$  négativement chargée.

-Premier rinçage : élimination des cations non adsorbés et de la couche extérieure d'anions.



où S, Z, R et W sont des constantes et Y (O, S, Se, Te...) et A (ions chalcogènes) des ions. La réaction des anions  $Y^{Z-}$  avec les cations adsorbés  $K^{B+}$  a lieu en raison de l'instabilité de surface.

-Deuxième rinçage : élimination de toutes les espèces n'ayant pas réagies.

La formation d'une couche sur un substrat est due à une croissance dite couche d'ions par couche d'ions via les sites de nucléation à la surface mais aussi à une croissance d'amas via l'adsorption et la coagulation de particules colloïdales [286]. L'adsorption d'ions à la surface d'un matériau est une réaction dite exothermique. Ce processus s'opère entre deux phases hétérogènes mises en contact : liquide-solide, gaz-liquide et gaz-solide. Seul le système liquide-solide est pris en compte dans ce type de croissance, et l'adsorption peut être définie comme une couche à l'interface de ces deux phases. Les atomes à la surface du substrat ne sont pas totalement entourés d'autres atomes et possèdent donc des liaisons pendantes qui engendrent des forces résiduelles. Les ions sont adsorbés par les forces entre eux et la surface du substrat. Celles-ci sont essentiellement des forces de Van-Der Waals, des forces de cohésion et des forces d'attraction chimiques.

La répétition des cycles SILAR amène l'élaboration d'une couche sur le substrat avec un contrôle de l'épaisseur grâce à une adaptation du nombre de cycles constituant le procédé entier. Ceci est l'un des avantages du SILAR. D'autres avantages de la technique peuvent également être cités [287]:

- Faible température: diminution de la corrosion ou de l'oxydation ;
- Croissance sur des substrats à haut rapport de forme ;
- Procédé simple et peu coûteux (en comparaison avec les procédés d'épitaxie) ;
- Pas de croissance homogène en solution (en comparaison au dépôt en bain chimique) ;
- Un grand nombre de matériaux peuvent être utilisés comme substrat ;
- Pas de restrictions de taille (selon l'équipement à disposition) ;
- Implantation industrielle aisée ;

Néanmoins, afin de croître une couche homogène de bonne qualité structurale, certains paramètres sont primordiaux comme :

- La nature et la qualité des précurseurs ;
- Le pH des solutions pour la dissociation des ions (cela peut se faire grâce à un agent complexant) ;
- La concentration des solutions de précurseurs pour contrôler la quantité d'ions adsorbés ;
- Le temps de rinçage permettant d'éliminer les ions en excès ;
- Le temps de trempage dans les solutions de précurseurs afin d'avoir une adsorption optimisée ;
- Le recuit après dépôt nécessaire pour cristalliser le matériau ;

On trouve dans la littérature moins d'une dizaine d'articles publiés sur le dépôt de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  par SILAR. La première publication date de la fin des années 90 avec des résultats très succints sur ses propriétés optiques et électriques [273]. Ce procédé est repris, plus de 10 ans plus tard, avec l'étude de l'absorption d'une hétérojonction à base de  $\text{TiO}_2$  (ou  $\text{ZrO}_2$ )/ $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /spir-OMeTAD [288] et d'une hétérojonction à base de  $\text{TiO}_2$ / $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [289] en fonction du nombre de cycles SILAR. Cette dernière hétérojonction a donné un rendement de photoconversion de 0,27% qui est amélioré l'année suivante grâce à une étude du recuit du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposé sur des nanofils de  $\text{TiO}_2$  et à l'incorporation d'un électrolyte à base de sulfure révélant une efficacité de 1,47% [86]. Par la suite, une comparaison des propriétés morphologiques et physiques entre le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , le  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  et l' $\text{In}_2\text{S}_3$  est faite, révélant les qualités d'absorption prometteuses du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  pour la création d'un photocourant [290]. Suivant cette voie, un rendement de photoconversion de 4,9% est rapporté très récemment avec une cellule ETA alliant plusieurs matériaux absorbeurs basés sur une hétérojonction de  $\text{TiO}_2$  poreux/ $\text{In}_2\text{S}_3$ / $\text{Sb}_2\text{S}_3$ / $\text{CuSCN}$  [291].

Le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est déposé principalement sur du  $\text{TiO}_2$  dans la littérature. Les ions  $\text{Sb}^{3+}$  nécessaires sont seulement présents pour de faibles pH (inférieur à 3-4). A de tels pH le  $\text{ZnO}$  est dissout, c'est pour cela que le  $\text{TiO}_2$  est préféré. Le dépôt de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sur des nanostructures de  $\text{ZnO}$  est néanmoins possible, mais jamais mentionné par procédé SILAR [92].

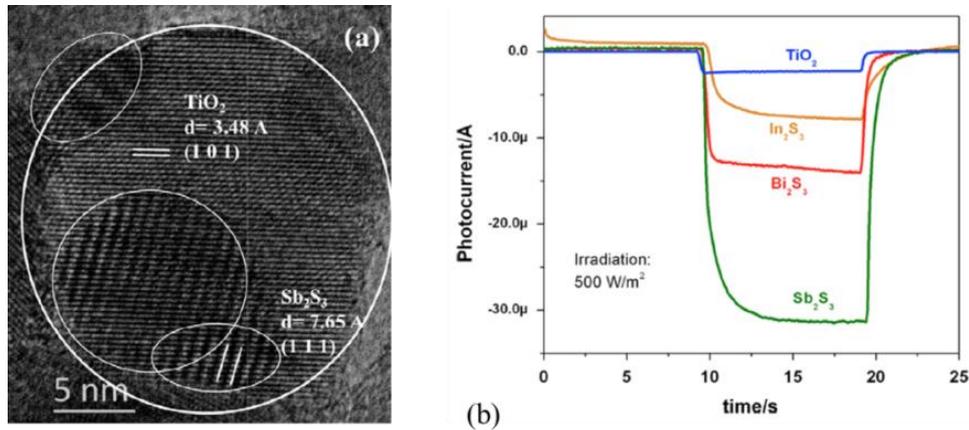


Figure II-29 : (a) Image MET de nanoparticules de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sur du  $\text{TiO}_2$  mésoporeux [289] et (b) photocourant généré pour un film de  $\text{TiO}_2$  et des couches d' $\text{In}_2\text{S}_3$ , de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  et de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposées sur du  $\text{TiO}_2$  par SILAR [290].

Les précurseurs utilisés pour le SILAR peuvent être les mêmes que pour le dépôt en bain chimique. Néanmoins, le thiosulfate peut être remplacé par le sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). Cela permet de réduire l'introduction d'atomes d'oxygène dans la couche. Cependant, le dépôt obtenu n'est jamais observé sous forme de couche homogène sur les nanostructures de  $\text{TiO}_2$ , mais plus souvent sous forme d'agglomérats comme en témoigne la Figure II-29a représentant des nanoparticules de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposées sur un film mésoporeux de  $\text{TiO}_2$  [289]. Malgré tout, le photocourant généré avec un tel dépôt est relativement élevé en comparaison avec d'autres matériaux comme l' $\text{In}_2\text{S}_3$  ou le  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (Figure II-29b) [290].

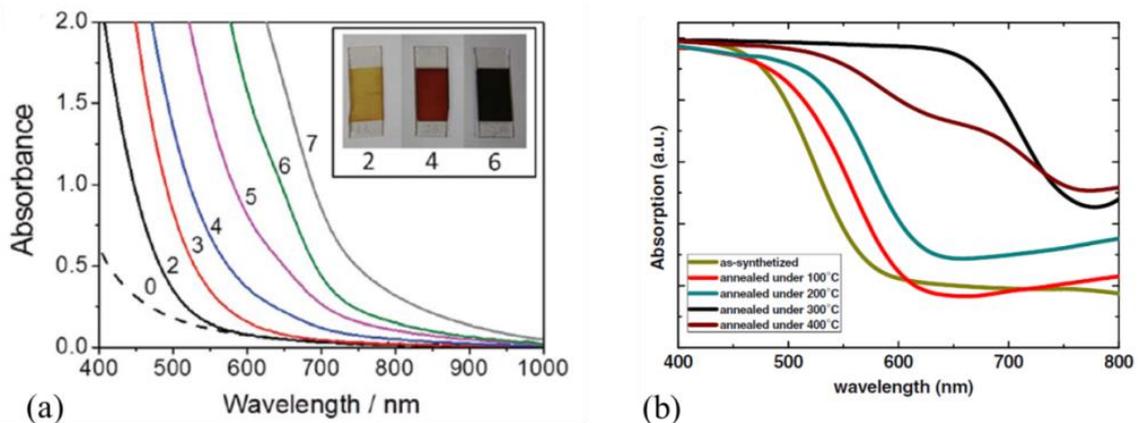


Figure II-30 : Absorption de la lumière d'une couche de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposée sur du  $\text{TiO}_2$  par SILAR en fonction (a) du nombre de cycles (de 0 à 7 cycles) [288] et (b) de la température de cristallisation après dépôt [86].

Les propriétés optiques et électriques du matériau dépendent des paramètres SILAR et du recuit de cristallisation effectué après le dépôt. En effet, l'évolution de l'absorption de la lumière en Figure II-30a et II-30b est caractéristique de ces phénomènes. D'une part, l'absorption augmente avec le nombre de cycles SILAR (Figure II-30a) [288], donc avec l'épaisseur de matériau. D'autre part, le recuit de cristallisation joue également sur la qualité d'absorption du matériau en Figure II-30b [86]. En effet, un

recuit trop faible en température ne permet pas une bonne absorption de la lumière, entraînant la détérioration des caractéristiques photovoltaïques par la suite.

### 4.3. Le dépôt par pyrolyse d'aérosol

Le dépôt par pyrolyse d'aérosol est une technique largement employée pour la croissance d'oxydes tels que le  $\text{SnO}_2$  dopé fluor utilisé pour l'élaboration d'oxydes conducteurs transparents. Toutefois, c'est à partir d'un dépôt de CdS qu'il est cité pour la première fois en 1966 [292]. Le procédé consiste à déposer des gouttelettes sur un substrat et à évaporer le solvant, laissant place à la formation d'un solide. L'avantage de cette technique bas coût est la capacité de réaliser un dépôt directement à l'atmosphère ambiante sur des substrats ne nécessitant pas nécessairement une bonne qualité cristalline [293]. Un schéma représentant le dépôt par pyrolyse d'aérosol standard est visible en Figure II-31.

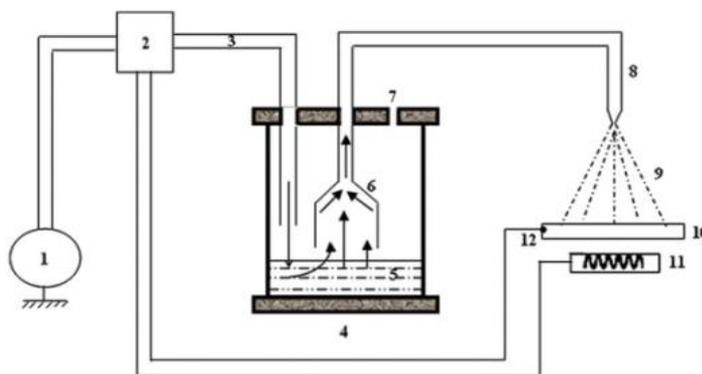


Figure II-31: Schéma du dépôt par pyrolyse d'aérosol: 1-Arrivée d'air comprimé, 2-système de contrôle, 3-conduit d'air, 4-chambre contenant la solution de précurseurs, 5-solution de précurseurs, 6-collecteur de gouttelettes, 7-contrôle de la pression, 8-buse, 9-brouillard constitué de gouttelettes de la solution de précurseurs, 10-échantillon, 11-système de chauffage et 12-thermocouple [294].

La première phase du procédé consiste en l'élaboration d'une solution composée de plusieurs réactifs. La majorité des dépôts effectués par pyrolyse d'aérosol sont réalisés à partir de solutions aqueuses. Ils peuvent également être faits à l'aide de solutions non-aqueuses en utilisant un alcool en guise de solvant par exemple. Néanmoins, dans ces conditions, le procédé se distingue quelque peu du dépôt par pyrolyse d'aérosol conventionnel, car le solvant volatil peut être évaporé avant d'atteindre la surface du substrat. Ce sont donc des particules déjà solidifiées qui arrivent sur le substrat et participent à la croissance. Il peut en être de même en fonction de la température de dépôt et de la taille des gouttelettes générées à partir de la solution vaporisée puis projetée sur un substrat grâce à un atomiseur. Pour la production de gouttelettes, l'atomiseur peut être pneumatique, ultrasonique ou par gravitation.

La température est donc un facteur clef du procédé, car elle active la réaction chimique entre les précurseurs sur le substrat et permet la croissance du matériau souhaité. De ce fait, il convient de la contrôler efficacement car elle influence la rugosité, la porosité ainsi que la cristallinité de la couche déposée. Des gouttelettes sont formées à la sortie de la tête de l'atomiseur et dirigées directement sur le substrat à l'aide d'un gaz généralement inerte pour éviter des problèmes de contamination. La forme de ces gouttelettes varie en fonction de leur vitesse et de leur flux. Il en est conclu que la taille, la concentration et la dynamique des gouttelettes affectent le procédé de pyrolyse d'aérosol et déterminent la taille des grains, l'épaisseur, ou encore l'homogénéité de la couche déposée sur le substrat. Comme évoqué précédemment, le solvant peut s'évaporer avant d'atteindre le substrat lorsque la taille de

gouttelles diminue ou que la température de dépôt augmente. Ce phénomène passe par plusieurs phases : précipités, vapeur et poudre, comme montré en Figure II-32.

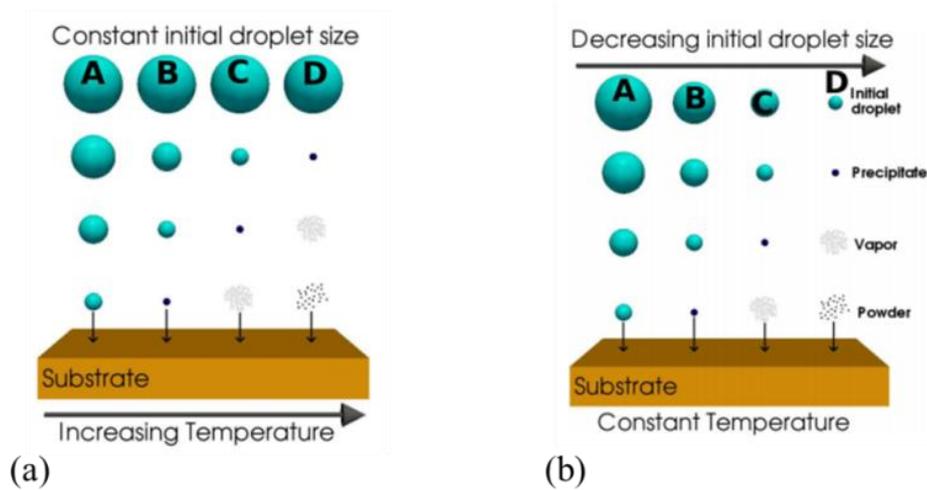


Figure II-32: Modification des gouttelles projetées par pyrolyse d'aérosol lors de leur transport entre l'atomiseur et un substrat en fonction de (a) leur taille initiale et (b) la température de dépôt [295].

Si les gouttelles sont considérées comme parfaitement sphériques, le diamètre de celles-ci peut être exprimé selon l'expression suivante [296]:

$$D^2 = \left( \frac{-\alpha'}{\beta'} \right) \frac{12\epsilon_0}{q\rho_e} \quad \text{Equ. II-27}$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité,  $\rho_e$  la charge élémentaire et  $\frac{-\alpha'}{\beta'}$  une constante égale à environ  $1.10^{-17}$  J. Lorsque les précipités atteignent le voisinage immédiat du substrat, ils sont convertis en vapeur et subissent une réaction hétérogène à travers les étapes suivantes :

- Les molécules des réactifs diffusent à la surface ;
- Adsorption d'un certain nombre de molécules à la surface ;
- Réactions chimiques ;
- Désorption de molécules ;

De plus, la vapeur formée autour des gouttelettes n'autorise aucun contact entre la phase liquide et la surface du substrat chauffé ce qui implique un renouvellement de vapeur continu et la croissance de film très adhérents sur le substrat. C'est une réaction de pyrolyse engendrant la décomposition de la solution contenant les différents composés qui a lieu à la surface du substrat pour la croissance du solide. Un très grand nombre de matériaux sont susceptibles d'être déposés par pyrolyse d'aérosol tel que l' $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ... [297]

Concernant la croissance de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , plusieurs précurseurs fournissant des ions  $\text{Sb}^{3+}$  et  $\text{S}^{2-}$  lors de leur décomposition peuvent être utilisés. Pour exemple, une solution aqueuse à base de  $\text{SbCl}_3$  et de  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  à une concentration respective de 2 et 6 mM apporte des résultats probants. L'ajout d'acide tartrique (TA) est tout de même nécessaire afin de prévenir l'hydrolyse de l'antimoine. Cependant, là encore, la température à laquelle est ajustée le substrat est essentielle comme on peut le voir en Figure II-33a. Plus la température diminue, et plus le matériau semble se cristalliser avec une augmentation des pics caractéristiques de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sur les diagrammes de DRX. Cela est dû à l'oxydation de l'antimoine qui a lieu

lorsque la température est plus importante. Une température de 255°C pour un rapport molaire Sb:S:TA = 1:3:1 semble donc idéale [250].

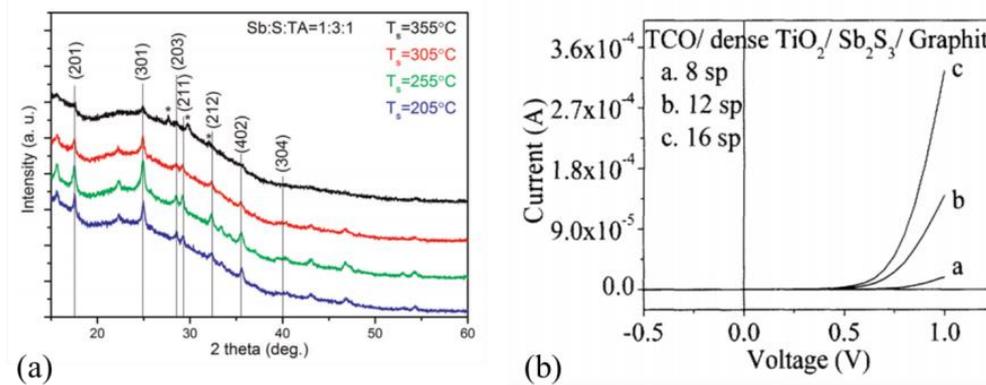


Figure II-33: (a) Diagramme de DRX en fonction de la température du substrat [250] et (b) I-V à l'obscurité en fonction du nombre de cycles de pyrolyse d'aérosol [298] d'une couche de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Le nombre de cycles de pyrolyse (un cycle = balayage en x et y de l'échantillon) est tout aussi important pour les caractéristiques I-V mesurées dans l'obscurité. Le meilleur comportement de la diode avec une couche de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> non poreuse et une conductivité plus élevée sont trouvés pour un nombre de 16 cycles sur la Figure II-33b, alors que le comportement de la diode est détérioré lorsque le nombre de cycles diminue [298].

## Conclusion

Le ZnO est un semiconducteur II-VI composé d'éléments abondants et non-toxiques. Il cristallise sous une forme hexagonale compacte stable, appelée wurtzite, dans des conditions standards de température et de pression. Cette structure n'est pas centrosymétrique et ses plans de base sont des plans polaires engendrant ainsi l'apparition d'une polarisation spontanée au sein du matériau. De type n, il possède des propriétés très intéressantes quant à la conduction des électrons. Il est transparent aux photons dans le domaine du visible en raison de sa large énergie de bande interdite de l'ordre de 3,37 eV. Il peut être facilement synthétisé sous plusieurs formes à l'échelle micro/nanoscopique par des procédés bas coûts et relativement simples à mettre en œuvre comme le dépôt en bain chimique. Ceci en fait un candidat idéal pour des applications opto-électroniques comme le photovoltaïque lorsqu'il est utilisé sous forme de nanofils. De plus il est facilement détectable par des analyses de DRX ou de spectroscopie Raman lors de sa caractérisation dans les hétérostructures réalisées.

Le Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, un semiconducteur V-VI, trouve son efficacité dans l'absorption de la lumière afin de créer des paires électron-trou. En effet, lorsqu'il est cristallisé, sa structure orthorhombique *Pbnm* présente une énergie de bande interdite directe proche de 1,7 eV, ce qui engendre l'absorption de photons du spectre solaire dans le domaine du visible. Son caractère p permet également d'effectuer une hétérojonction p-n et une succession de diagrammes de bandes de type II avec le ZnO et le TiO<sub>2</sub> provoquant ainsi la dissociation des porteurs de charges pour la récupération d'un courant photogénéré. Tout comme le ZnO, il peut également être déposé par des techniques bas coûts présentant une facilité de mise en œuvre accrue ce qui devrait faciliter son intégration industrielle. Les techniques de dépôt par chimie liquide du Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> présentées ici sont le dépôt en bain chimique (le procédé le plus rapporté dans la littérature), le SILAR et la pyrolyse d'aérosol. En revanche, il est plus compliqué à caractériser que le ZnO en raison d'un nombre de pics de DRX et de modes de vibration non-actifs ou indétectables conséquent.



# Chapitre III

## Etude des nanofils d'oxyde de zinc synthétisés par dépôt en bain chimique

Les nanofils de ZnO intrinsèquement dopés de type n sont introduits en tant qu'élément participant à la formation de l'hétérostructure p-n de type II et en tant que matériau conducteur d'électrons dans les cellules photovoltaïques de troisième génération [9], comme présenté au Chapitre I. Ils présentent plusieurs avantages pour les cellules ETA:

- Une surface développée élevée et un piégeage optique permettant de réduire l'épaisseur de l'absorbeur déposé pour l'absorption efficace de la lumière [216] ;
- La possibilité de former une hétérojonction radiale de type cœur/coquille intégrant une coquille absorbante favorable à la dissociation des porteurs de charges sur une faible distance [10] ;
- Une conductivité élevée pour le transport des électrons jusqu'au contact en face avant, représenté par la couche mince d'oxyde transparent conducteur ( $2,8 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  à 8K [147]) ;

Le contrôle de la morphologie des nanofils de ZnO, de leur verticalité, de leur période, ainsi que de leur densité, apporte un piégeage optique plus efficace [216] et favorise le dépôt conforme de la coquille absorbante. Aujourd'hui, en vue de leur intégration dans des dispositifs photovoltaïques, électroniques ou optoélectroniques, les recherches en laboratoire concernant les nanofils de ZnO, synthétisés par un procédé bas coût et facile à mettre en œuvre tel que le dépôt en bain chimique, se concentrent, principalement, sur la maîtrise de ces propriétés morphologiques. Afin d'atteindre cet objectif, il est nécessaire d'accroître notre compréhension des mécanismes chimiques de croissance et de nucléation qui ont lieu pendant le dépôt en bain chimique pour la formation contrôlée de réseaux de nanofils de ZnO.

Dans l'optique de contribuer à cette démarche, ce chapitre décrit plusieurs études concernant la croissance de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique. Les effets de la couche d'amorce de ZnO, nécessaire pour la nucléation des nanofils, sont dissociés des effets des précurseurs chimiques par l'utilisation d'une couche d'amorce identique et reproductible lors de toutes ces études. Son élaboration ainsi que sa morphologie sont présentées au début de ce chapitre. Ainsi, les effets du HMTA, bien que largement utilisé, et du Polyéthylèneimine (PEI) sur la morphologie des nanofils de ZnO sont évalués avec minutie. En effet, certains aspects concernant les rôles du HMTA dans le bain chimique lors de la croissance de nanofils de ZnO restent encore mal compris et ne sont que partiellement discutés dans la littérature [299]. Pour notre étude, des séries de croissances équimolaires et non-équimolaires en nitrate de zinc et HMTA, ainsi que des simulations thermodynamiques et des études de pH cinétiques (pH en fonction du temps) sont effectuées afin de mettre en évidence l'impact du HMTA sur la morphologie des nanofils de ZnO. Par la suite, l'ajout du PEI, un agent adsorbant dont les effets sont mieux appréhendés, est étudié. Le rôle de ce polymère, et notamment des groupements amines qu'il possède, sur la morphologie des nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique en fonction de sa concentration, est à ce jour, un sujet à l'étude, mais dont plusieurs questions restent débattues dans la littérature [300].

L'étude présentée dans ce chapitre concerne essentiellement l'effet de la longueur des chaînes du PEI sur la morphologie, la densité et la verticalité des nanofils de ZnO. Pour cela, une large étude de pH cinétiques ainsi qu'une évaluation des dimensions des nanofils sont réalisées avec l'ajout de ce polymère en fonction de sa concentration. L'ensemble de ces études permet une meilleure compréhension des rôles du HMTA et du PEI, menant à une maîtrise plus fine de la morphologie des nanofils de ZnO, favorable à la fabrication de cellules solaires ETA.

## 1. Croissance de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique

### 1.1. Couche d'amorce de ZnO par dépôt par trempage

Les propriétés structurales de la couche d'amorce de ZnO sont primordiales à contrôler car elles peuvent affecter, en grande partie, la morphologie des nanofils de ZnO synthétisés par dépôt en bain chimique [184]. Lors des études qui sont menées ici, les couches d'amorce sont préparées par une méthode sol-gel, dont le principe est présenté dans le Chapitre I. Le dépôt par trempage est préféré au dépôt par centrifugation car la texture des couches d'amorce suivant l'axe polaire  $c$  est plus élevée avec ce procédé. Cette couche d'amorce de ZnO est élaborée dans les mêmes conditions pour toutes les études ultérieures de ce chapitre afin d'obtenir une couche parfaitement reproductible permettant de déconvoluer ses effets sur la morphologie des nanofils des effets des précurseurs chimiques eux-mêmes.

#### 1.1.1. Protocole expérimental

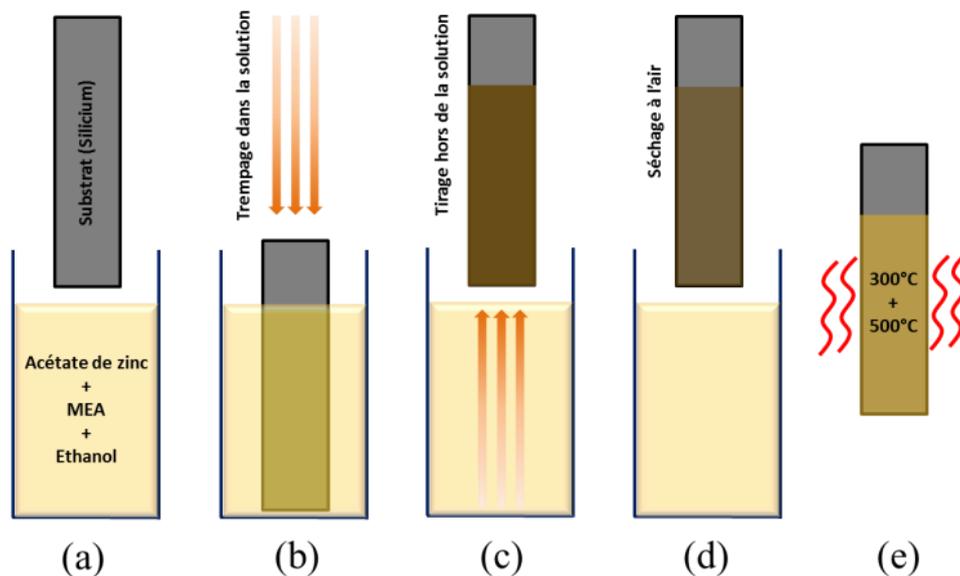


Figure III-1 : Procédé de dépôt d'une couche d'amorce de ZnO par trempage : (a) préparation de la solution à base d'acétate de zinc et de MEA dans de l'éthanol absolu, (b) trempage de l'échantillon, (c) retrait de l'échantillon, (d) séchage à température ambiante et (e) recuits à 300 puis 500°C sur plaques chauffantes.

Le milieu réactionnel est préparé à partir d'une concentration de 375 mM d'acétate de zinc et de MEA dans de l'éthanol absolu. La solution est maintenue sous agitation, à 60°C, pendant 12h, puis à température ambiante durant les 12h suivantes afin de dissoudre l'acétate de zinc dans le solvant. Des

plaques de silicium dopé p orientées (100), préalablement clivées et nettoyées à l'acétone puis à l'isopropanol sous ultrasons, sont choisies comme substrats pour les études de croissance des nanofils de ZnO présentées dans ce chapitre. Le taux d'hygrométrie de la chambre dans laquelle est placée la solution est contrôlé (<15%). Comme le montre la Figure III-1, l'échantillon est ensuite plongé et maintenu dans cette solution pendant 60s avant d'être retiré à une vitesse de 3,3 mm.s<sup>-1</sup>. Le procédé est suivi d'un recuit en deux étapes. La première est réalisée à 300°C sous air afin d'évaporer le solvant et d'éliminer les résidus organiques, tandis que la seconde est réalisée à 500°C pour cristalliser la couche de nanoparticules de ZnO. Ainsi, les nanoparticules se réordonnent et les contraintes peuvent être relaxées grâce à l'apport d'énergie.

### 1.1.2. Morphologie de la couche d'amorce de ZnO

La morphologie de la couche d'amorce de ZnO compacte et continue élaborée par procédé sol-gel est présentée en Figure III-2. Son épaisseur typique est de l'ordre de 40 nm avec une taille de nanoparticules moyenne de 37±12 nm.

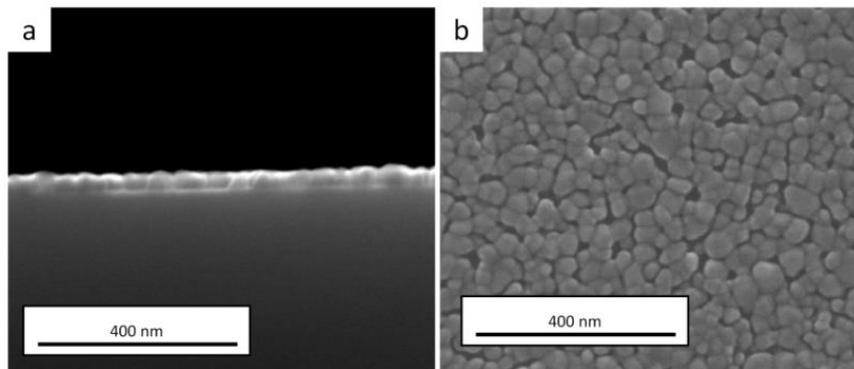


Figure III-2 : Images MEB en (a) coupe et (b) en vue de dessus de la couche d'amorce de ZnO obtenue pour un cycle de trempage dans un sol de concentration d'acétate de zinc et de MEA de 375 mM.

La densité des nanoparticules est fixée à 214±15 NP/μm<sup>2</sup> à partir de l'image MEB en Figure III-2. Il est possible de déterminer le coefficient de texture (hkl), présenté dans le Chapitre I, à partir du diagramme de DRX en Figure III-3 montrant que le ZnO est cristallisé sous forme wurtzite, grâce à l'équation suivante [301] :

$$C_{hkl} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{0,hkl}}}{\frac{1}{N} \sum_{i=0}^N \frac{I_{hkl}}{I_{0,hkl}}} \quad \text{Equ. III-1}$$

$I_{hkl}$  étant l'intensité du pic (hkl),  $I_0$  l'intensité référence du pic (hkl) à partir de la fiche ICDD 00-042-1393 (ICDD, International Centre for Diffraction Data), et N le nombre de pics de DRX considérés. Le degré d'orientation préférentielle est, quant à lui, déduit de l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{\sqrt{\sum_{i=0}^N (C_{hkl} - 1)^2}}{\sqrt{N}} \quad \text{Equ. III-2}$$

Il détermine l'orientation globale de la couche. Si celle-ci est orientée aléatoirement,  $\sigma$  est égal à 0. Au contraire, si elle est parfaitement orientée selon une direction unique,  $\sigma$  tendra vers  $\sqrt{N - 1}$ . Concernant la couche d'amorce de ZnO étudiée ici, les 6 premiers pics sont pris en compte dans le calcul de la texture

( $N=6$ ). Une texture relative de 100% selon (002) correspondra donc à  $C_{hkl} = 6$  et  $\sigma = \sqrt{6 - 1} = 2,236$ . Un coefficient de texture relative défini par  $\frac{C_{hkl}}{C_{hkl \max}} \times 100$  peut être utilisé.

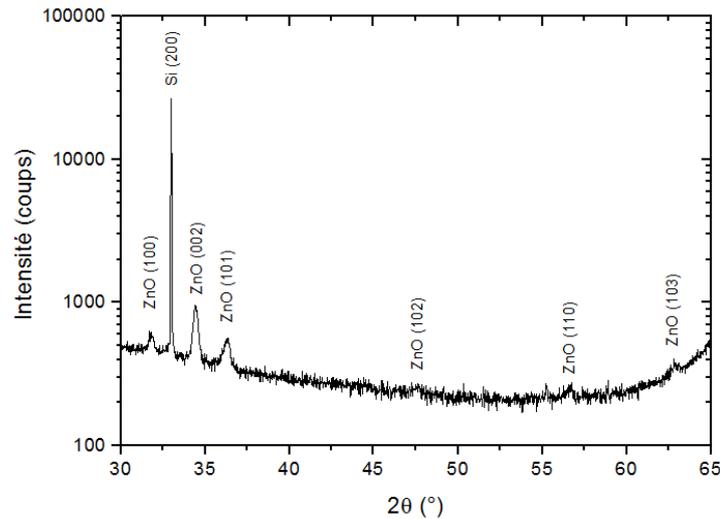


Figure III-3 : Diagramme de DRX de la couche d'amorce de ZnO obtenue pour un cycle de trempage dans un sol de concentration d'acétate de zinc et de MEA de 375 mM.

La texture de notre couche d'amorce de ZnO est observée le long de l'axe polaire  $c$  avec un degré d'orientation préférentielle de 1,21 correspondant à un coefficient de texture (002) de 3,69. Seules les nanoparticules orientées (002) agissent comme sites préférentiels de nucléation pour la croissance des nanofils [183]. Nous pouvons en déduire qu'environ 55 à 60% des nanoparticules sont orientées selon l'axe  $c$  et jouent le rôle de sites de nucléation pour la croissance de nanofils. Cela équivaut à une densité de près de  $130 \pm 10$  nanoparticules/ $\mu\text{m}^2$ . En outre, cette couche d'amorce de ZnO est dense et relativement compacte, avec une porosité réduite équivalente à seulement 12% de la surface totale, ce qui est favorable à la nucléation des nanofils de ZnO sur la surface des nanoparticules orientées suivant l'axe polaire  $c$  [184].

## 1.2. Croissance de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique

Le dépôt en bain chimique est choisi comme technique de croissance des nanofils de ZnO car ce procédé est bas coût, et relativement simple à mettre en œuvre. Il possède également l'avantage d'être réalisé à basse température. Les enjeux majeurs restent la compréhension des mécanismes de nucléation et de croissance mis en jeu lors du dépôt en bain chimique afin de contrôler la morphologie structurale des nanofils de ZnO. Cette maîtrise des dimensions des nanofils de ZnO faciliterait leur intégration plus efficace dans les cellules photovoltaïques ETA.

### 1.2.1. Protocole expérimental

La première étape du procédé consiste à préparer deux solutions distinctes contenant les précurseurs chimiques. La première est composée d'une poudre de nitrate de zinc hexahydraté ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et la seconde d'une poudre de HMTA, toutes deux dissoutes dans de l'eau distillée. Ces deux solutions sont agitées séparément de 24 à 48h afin d'assurer une bonne solubilisation de ces poudres. Une fois ce délai terminé, le bain de croissance est préparé à partir d'un mélange de ces deux solutions dans un bécher. Le volume total du bain est fixé à 48 mL. L'échantillon (substrat + couche d'amorce de ZnO) est ensuite placé dans un bécher contenant le bain de croissance, face d'intérêt vers le bas, afin d'éviter le dépôt de

microstructures à la surface de ce dernier dû à la croissance homogène en solution. Cette croissance homogène représente une perte de matière pour la croissance hétérogène des nanofils de ZnO et doit être réduite autant que possible. La Figure III-4 décrit schématiquement les étapes du dépôt en bain chimique. Le bécher est scellé par un bouchon afin d'empêcher l'évaporation de la solution lors du procédé, puis placé dans une étuve maintenue à 90°C.

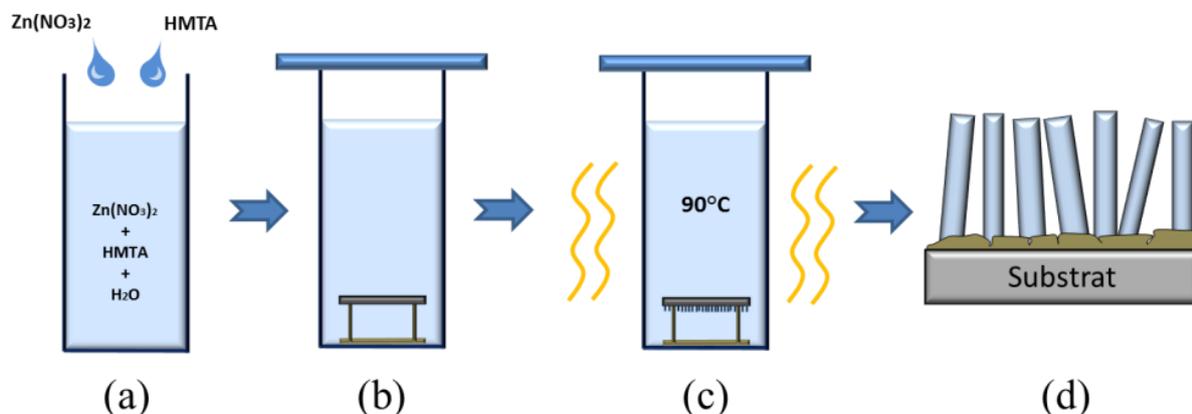


Figure III-4 : Croissance de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique : (a) préparation de la solution de croissance, (b) mise en place de l'échantillon dans la solution avec la face d'intérêt vers le bas et scellage du bécher, (c) mise en place du bécher dans une étuve maintenue à 90°C et (d) résultat schématique de la croissance.

Le temps de croissance est fixé à 3h, car, au-delà, l'appauvrissement des ions  $Zn^{2+}$  et  $HO^-$  dans le bain mène à une diminution significative de la vitesse de croissance des nanofils de ZnO.

### 1.2.2. Morphologie des nanofils de ZnO pour une croissance dite « standard »

Les croissances de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique dites « standards » sont effectuées avec les paramètres suivants :

- $[Zn(NO_3)_2] = [HMTA] = 30 \text{ mM}$  ;
- Volume total de solution de croissance = 48 mL ;
- Température = 90°C ;
- Temps de croissance = 3h ;

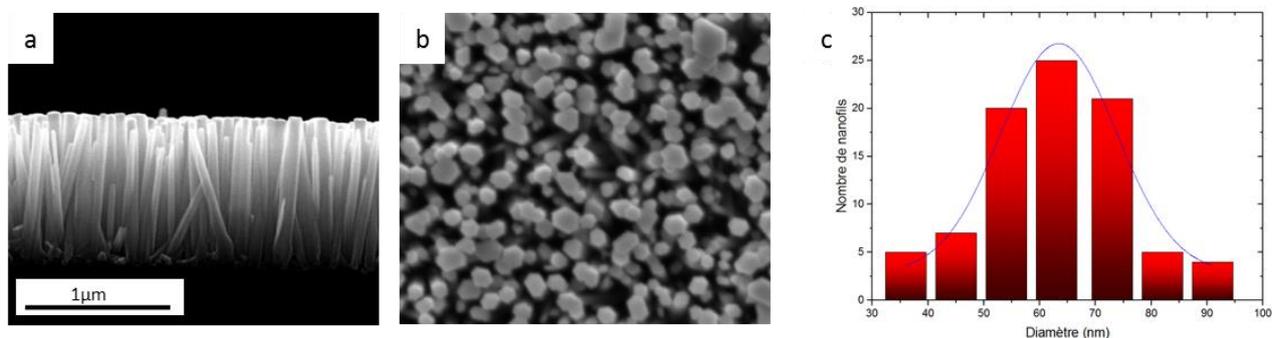


Figure III-5 : Images MEB en (a) coupe et (b) en vue de dessus des nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique pour une concentration équimolaire standard de nitrate de zinc et de HMTA égale à 30 mM. (c) Histogrammes des diamètres mesurés de plusieurs nanofils révélant un diamètre moyen de  $63 \pm 10 \text{ nm}$  suivant un ajustement de type gaussien.

Des images MEB d'une telle croissance sont montrées en Figure III-5a,b. Les nanofils synthétisés présentent un angle d'inclinaison moyen de l'ordre de  $10^\circ$  déduit de la figure de pôle de rayons X collectée suivant l'axe c en Figure III-6. Cette figure traduit l'inclinaison des plans c de base des nanofils en fonction de l'angle par rapport à la surface du substrat. Si tous les nanofils étaient parfaitement verticaux, un pic très fin situé à un angle de  $0^\circ$  serait observé (en théorie un Dirac sans la prise en compte des erreurs de mesure). Les caractéristiques structurales des nanofils obtenues avec une croissance dite « standard » par dépôt en bain chimique sont répertoriées ci-après :

- Longueur moyenne =  $900 \pm 100$  nm ;
- Diamètre moyen =  $63 \pm 10$  nm (Figure III-5c) ;
- Densité apparente moyenne =  $67 \pm 10$  nanofils/ $\mu\text{m}^2$  ;
- Facteur de forme (longueur/diamètre) =  $14,3 \pm 5$  ;
- Angle d'inclinaison moyen par rapport à la normale à la surface  $\approx 10^\circ$  ;
- Volume déposé (calculé sur  $1\mu\text{m}^2$ ) =  $0,188 \pm 0,1 \mu\text{m}^3$  ;

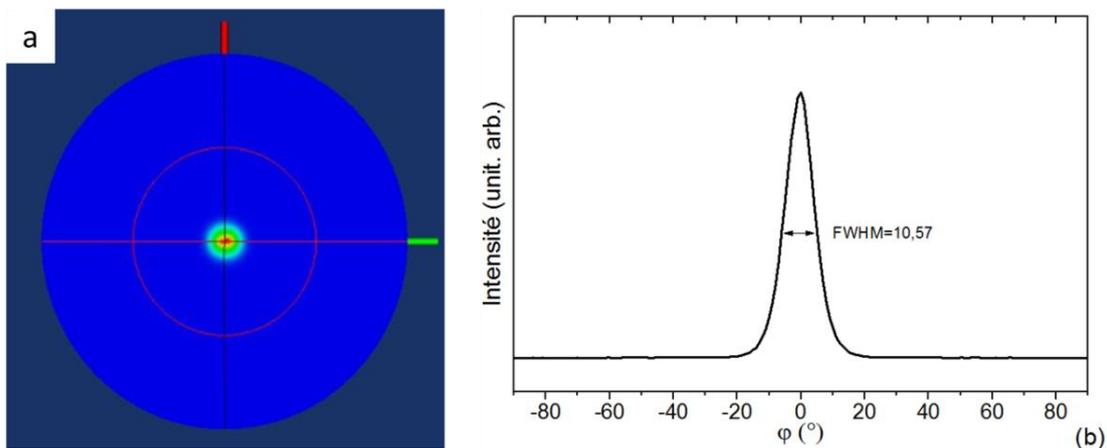


Figure III-6 : (a) Figure de pôle et (b) profil associé de rayons X suivant l'axe c des nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique pour une concentration équimolaire standard de nitrate de zinc et de HMTA égale à 30 mM.

La densité apparente, correspondant au nombre de nanofils visibles sur l'image MEB en vue de dessus en Figure 5b pour une surface de  $1 \mu\text{m}^2$ , nous donne une indication importante quant aux processus de nucléation et de coalescence en jeu. Cette densité de nanofils de ZnO est bien moins importante que la densité de nanoparticules de ZnO orientées selon l'axe c de la couche d'amorce agissant comme sites de nucléation.

Les nanofils de ZnO de phase wurtzite sont orientés exclusivement selon l'axe c, soit les plans (002) parallèles à la surface. Les pics de diffraction provenant des plans (100), (101), (102), (110) et (103) en Figure III-7a sont reliés à la couche d'amorce de ZnO et non aux nanofils [184].

La Figure III-7b présente le spectre Raman typique des nanofils de ZnO pour une croissance dite « standard ». Les modes  $E_2$  (low),  $A_1$  (TO) et  $E_2$  (high) du ZnO sont clairement identifiés à 100, 380 et  $440 \text{ cm}^{-1}$  [302]. Les modes  $E_2$  (low) et  $E_2$  (high) sont relativement intenses. Néanmoins, certains modes tels que  $A_1$  (LO) ou  $E_1$  (LO) n'apparaissent pas en raison de la forte intensité du signal de silicium à 300 et  $520 \text{ cm}^{-1}$ .

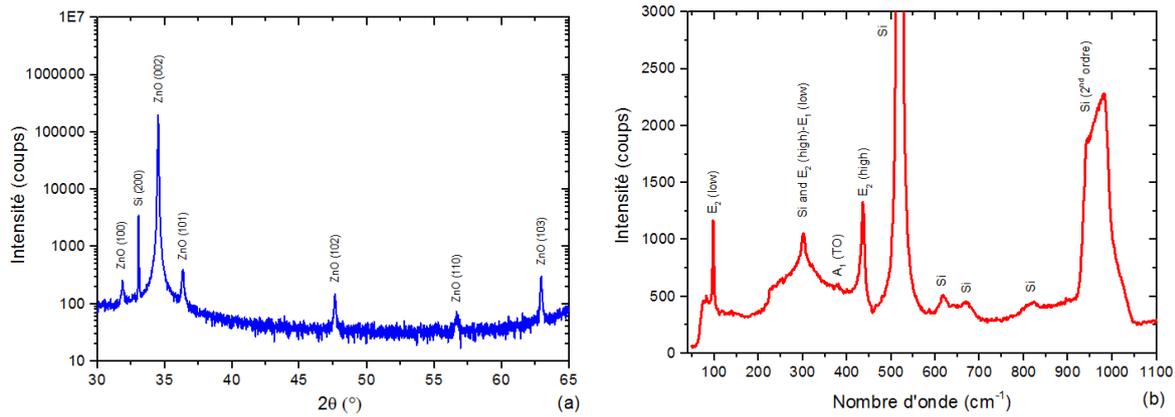


Figure III-7 : (a) Diagramme de DRX et (b) spectre Raman des nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique pour une concentration équimolaire standard de nitrate de zinc et de HMTA égale à 30 mM.

### 1.3. Simulations thermodynamiques

Afin d'estimer le rôle du pH sur la présence de différentes espèces dans le bain de croissance, des simulations thermodynamiques à 90°C sont réalisées grâce au logiciel Visual MINTEQ [303]. Les ions  $Zn^{2+}$  sont identifiés comme cations métalliques simples, tandis que les ions  $HO^-$  et la molécule de  $NH_3$  jouent le rôle de ligands pour former des complexes d'hydroxydes de Zn(II) et des complexes amino-Zn(II). Neuf espèces solubles Zn(II) sont considérées en milieu aqueux: les ions  $Zn^{2+}$ ,  $Zn(OH)^+$ ,  $Zn(OH)_2(aq)$ ,  $Zn(OH)_3^-$ ,  $Zn(OH)_4^{2-}$ ,  $Zn(NH_3)^{2+}$ ,  $Zn(NH_3)_2^{2+}$ ,  $Zn(NH_3)_3^{2+}$  et  $Zn(NH_3)_4^{2+}$ . Le mécanisme chimique simplifié est donné par l'Equation III-3 :



D'où la relation suivante :

$$\beta_i^L = \frac{[ZnL_i^{2+}]}{[Zn^{2+}][L]^i} \quad \text{Equ. III-4}$$

où L est le ligand,  $ZnL_i^{2+}$  est le complexe considéré, i est le nombre de coordination, et  $\beta_i^L$  est la constante de stabilité. Les constantes de stabilité  $\beta_i^L$  sont d'abord prises à 25°C puis déduites à 90°C à l'aide de l'équation de Kelley [304] [305] (Equation III-5) et à l'enthalpie libre standard de formation  $\Delta_f G_T^0$  (Equations III-6 et III-7) :

$$C_p^0(T) = a + b \cdot 10^{-3}T + c \cdot 10^5 T^{-2} + d \cdot 10^{-6} T^2 \quad \text{Equ. III-5}$$

$$\Delta_f G_T^0 = \Delta_f G_{298,15}^0 + \int_{298,15}^T (\Delta C_p^0(T) dT - \Delta_f S_{298,15}^0 (T - 298,15)) - T \int_{298,15}^T (\Delta C_p^0(T) \frac{dT}{T}) \quad \text{Equ. III-6}$$

$$\Delta_f G_T^0 = -RT \ln(\beta_i^L) \quad \text{Equ. III-7}$$

où  $C_p^0(T)$  est la capacité thermique à pression constante, a, b, c et d sont des constantes prises dans la littérature [304],  $\Delta_f G_{298,15}^0$  et  $\Delta_f S_{298,15}^0$  sont l'enthalpie libre standard et l'entropie de formation à 298,15 K et 1 bar, R est la constante des gaz parfaits et T la température absolue en Kelvin.

Les constantes associées aux réactions d'équilibres sont présentées dans le Tableau III-1. La constante de stabilité  $\beta_i^L$  est assimilable à la constante de réaction K seulement pour les réactions de complexation. Pour les simulations thermodynamiques, la concentration de  $NH_3$  est, en première approximation, posée comme étant équivalente à la concentration de HMTA utilisée lors des croissances. Cette approximation

est représentative des conditions de croissance au bout de plusieurs heures, car la décomposition du HMTA est lente au cours du temps [189].

Table III-1 : Réactions chimiques possibles dans le bain de croissance et constantes de réaction K associées à 25°C, en considérant le système chimique Zn-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O.

Réactions chimiques	Log(K) (25°C)
$Zn^{2+} + HO^- \leftrightarrow Zn(OH)^+$	5
$Zn^{2+} + 2HO^- \leftrightarrow Zn(OH)_2$	11,1
$Zn^{2+} + 3HO^- \leftrightarrow Zn(OH)_3^-$	13,6
$Zn^{2+} + 4HO^- \leftrightarrow Zn(OH)_4^{2-}$	14,8
$Zn^{2+} + NH_3 \leftrightarrow Zn(NH_3)^{2+}$	2,2
$Zn^{2+} + 2NH_3 \leftrightarrow Zn(NH_3)_2^{2+}$	4,5
$Zn^{2+} + 3NH_3 \leftrightarrow Zn(NH_3)_3^{2+}$	6,0
$Zn^{2+} + 4NH_3 \leftrightarrow Zn(NH_3)_4^{2+}$	8,9
$NH_4^+ + HO^- \leftrightarrow NH_3 + H_2O$	4,8
$Zn^{2+} + 2HO^- \leftrightarrow ZnO + H_2O$	15,5

En ce qui concerne le calcul du diagramme de solubilité théorique, nous avons considéré les composés solides ZnO (s) et les différentes phases cristallines de Zn(OH)<sub>2</sub> (s) indiquées dans le Tableau III-2.

Table III-2 : Produits de solubilité K<sub>s</sub> pour les différentes phases cristallines de Zn(OH)<sub>2</sub> à 25°C.

Phases solides	log(K <sub>s</sub> )
Zn(OH) <sub>2</sub> (am)	12,474
Zn(OH) <sub>2</sub> (β)	11,754
Zn(OH) <sub>2</sub> (δ)	11,844
Zn(OH) <sub>2</sub> (ε)	11,534
Zn(OH) <sub>2</sub> (γ)	11,734

## 2. Effets du HMTA lors de la croissance des nanofils de ZnO

### 2.1. Etat de l'art

Les rôles précis du HMTA lors du dépôt en bain chimique des nanofils de ZnO sont controversés dans la littérature, et notamment leurs effets sur les propriétés structurales des nanofils. Le HMTA est une amine tertiaire hétérocyclique non-ionique qui est hautement soluble dans l'eau afin de libérer l'énergie de déformation liée à sa structure moléculaire en forme de cage [205], montrée en Figure III-8.

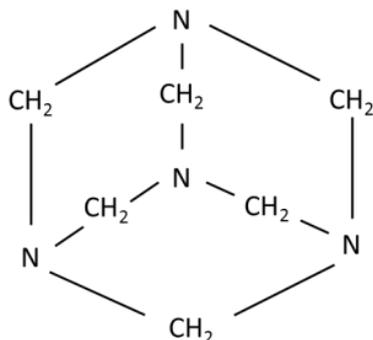


Figure III-8 : Molécule de HMTA.

En solution aqueuse, le HMTA relâche progressivement des ions  $\text{HO}^-$  et maintient le pH [189] [306] à une valeur constante lorsque la température de croissance est atteinte, comme montré en Figure III-9a. Il se décompose progressivement afin de former un mélange de formaldéhyde et d'ammoniac sous l'effet de la température. L'ammoniac réagit à son tour avec l'eau pour produire les ions  $\text{HO}^-$ . Les réactions chimiques en jeu sont les suivantes [188]:

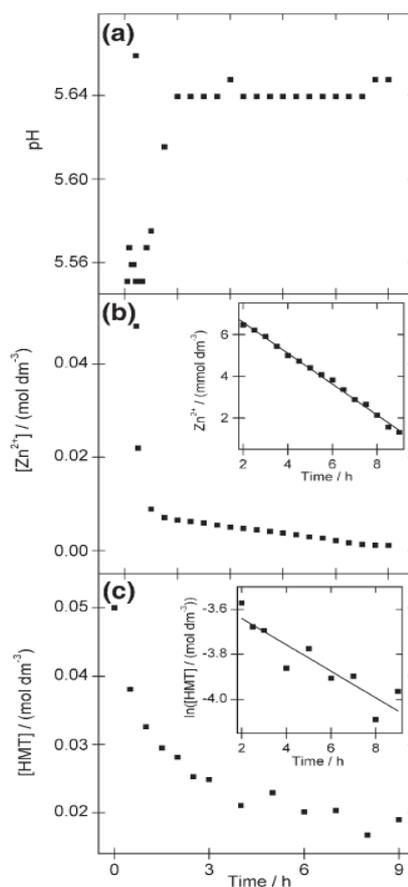
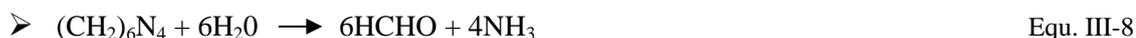


Figure III-9 : (a) pH, (b)  $[\text{Zn}^{2+}]$  et (c)  $[\text{HMTA}]$  en fonction du temps lors d'une croissance de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique [189].

En Figure III-9b,c les concentrations de  $Zn^{2+}$  et de HMTA chutent au cours du temps en raison de leur consommation nécessaire à la formation du ZnO (Equation III-10) [189]. La vitesse d'hydrolyse du HMTA diminue avec l'augmentation du pH, et inversement [306]. Cette hydrolyse est enclenchée grâce à l'énergie fournie lors de l'augmentation de la température. Elle débute autour de  $45^{\circ}C$  [307]. A pH constant (temps > 2h), comme mesuré en insert de la Figure III-9c, elle est estimée à  $0,059\text{ h}^{-1}$  [189]. Récemment, la formation d'autres phases intermédiaires, généralement moins stables, telles que du  $Zn(CH_3COO)_2$ , ont également été rapportées sur une plage de températures plus basses de  $20$  à  $65^{\circ}C$  [308]. Le HMTA ne forme pas de complexes avec les ions  $Zn^{2+}$  et ne produit pas de complexes métal-ion Zn(II) comme il a été montré par absorption des rayons X résolue en temps (XANES : X-ray Absorption Near-Edge Structure) [190].

Si le HMTA apparaît comme étant une source d'ions  $HO^-$  et comme un tampon de pH, son rôle concernant son interaction directe avec les différentes faces des nanofils de ZnO est encore débattu. Il a été proposé que le HMTA puisse agir comme un agent adsorbant sur les faces verticales des nanofils de ZnO formées par des plans  $m$  non polaires afin de promouvoir la croissance axiale aux dépens de la croissance radiale, augmentant ainsi le facteur de forme [299] comme présenté schématiquement en Figure III-10. Cette théorie est toutefois controversée suite à des expériences *in situ* de spectroscopie infrarouge (ATR-FTIR pour Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared [309]). Néanmoins, ces expériences ont été menées dans des conditions de croissance très particulières (ZnO sous forme de poudre, température ambiante et concentration de HMTA très faible de 1 mM), ce qui limite la compréhension des phénomènes mis en jeu.

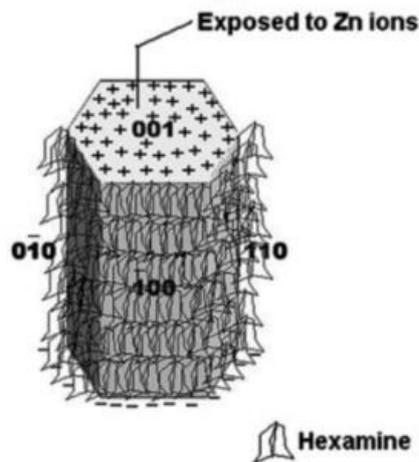


Figure III-10: Adsorption du HMTA sur les faces verticales des nanofils de ZnO formées par des plans  $m$  non polaires [299].

D'autres études ont été menées afin de mettre en évidence les interactions du HMTA avec les faces verticales des nanofils de ZnO en faisant varier la concentration des précurseurs lors du dépôt en bain chimique. Des croissances équimolaires en nitrate de zinc et HMTA ont alors été réalisées [196] [310]. Cependant, ce type d'étude n'a pas permis d'évaluer le rôle du HMTA sur les nanofils. C'est pourquoi des croissances non-équimolaires en  $[Zn(NO_3)_2]$  et  $[HMTA]$  ont été testées plus récemment [311] [312] [313] [314]. Toutefois, celles-ci ont toutes été réalisées sur une plage de concentrations très étroite, limitant ainsi l'observation et la compréhension des effets du HMTA sur la morphologie des nanofils. De plus, les effets de la morphologie des couches d'amorce de ZnO sur les variations des dimensions des nanofils sont généralement superposés aux effets des précurseurs chimiques en solution. Or, ceux-ci devraient être plus rigoureusement pris en considération dans ce type d'études afin de permettre une meilleure compréhension de l'impact exact du HMTA sur la croissance des nanofils de ZnO.

Dans le cadre de notre étude des effets du HMTA sur la croissance des nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique, nous avons :

- Utilisé une couche d'amorce de ZnO dite « standard », dont les propriétés structurales sont fixées et présentées dans la première section de ce chapitre ;
- Étudié la morphologie des nanofils de ZnO synthétisés par des croissances à la fois équimolaires, mais aussi non-équimolaires sur une large plage de rapports  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$  ;
- Réalisé des simulations thermodynamiques à l'aide du logiciel Visual MINTEQ corrélées avec des mesures expérimentales du pH cinétique afin d'évaluer l'effet du pH sur les espèces en solution et sur la sursaturation du bain ;
- Analysé les groupements C-H par spectroscopie Raman afin de mettre en évidence la présence de HMTA à la surface des nanofils de ZnO ;

## 2.2. Croissances équimolaires

Dans un premier temps, des croissances équimolaires en  $[Zn(NO_3)_2]$  et  $[HMTA]$ , sont réalisées sur une plage de concentrations variant de 5 à 80 mM. La morphologie des nanofils de ZnO obtenus en fonction de la concentration des précurseurs chimiques est présentée sur les images MEB en Figure III-11.

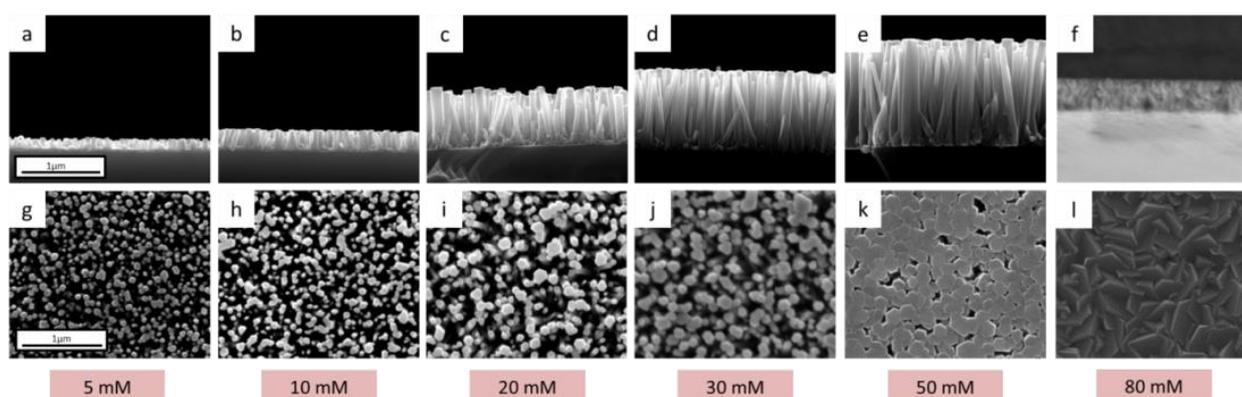


Figure III-11 : Images MEB (a)-(f) en coupe et (g)-(l) en vue de dessus des nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique pour une concentration équimolaire de nitrate de zinc et de HMTA variable de 5 à 80 mM et une durée de 3h.

Les nanofils de ZnO synthétisés présentent une bonne verticalité. La longueur et le diamètre moyen des nanofils de ZnO, mesurés sur une population de plus de 200 nanofils, ainsi que la densité apparente du réseau (nombre de nanofils sur  $1 \mu m^2$ ), sont présentés en Figure III-12a. La longueur des nanofils de ZnO augmente significativement de 120 à 1300 nm lorsque la concentration équimolaire varie de 5 à 50 mM. Le diamètre moyen, quant à lui, augmente de 40 à 130 nm dans la même gamme de concentrations. De plus, la densité apparente, en Figure III-12a, diminue de 104 à 42 NFs/ $\mu m^2$ . A partir de 50 mM, la coalescence des nanofils est assez marquée, transformant ainsi le réseau de nanofils de ZnO en une couche mince relativement poreuse. La couche mince de ZnO obtenue pour une concentration de 80 mM est au contraire compacte et présente une épaisseur de 400 nm. La concentration limite pour la croissance de nanostructures sous forme de nanofils se situe donc autour de 50 mM.

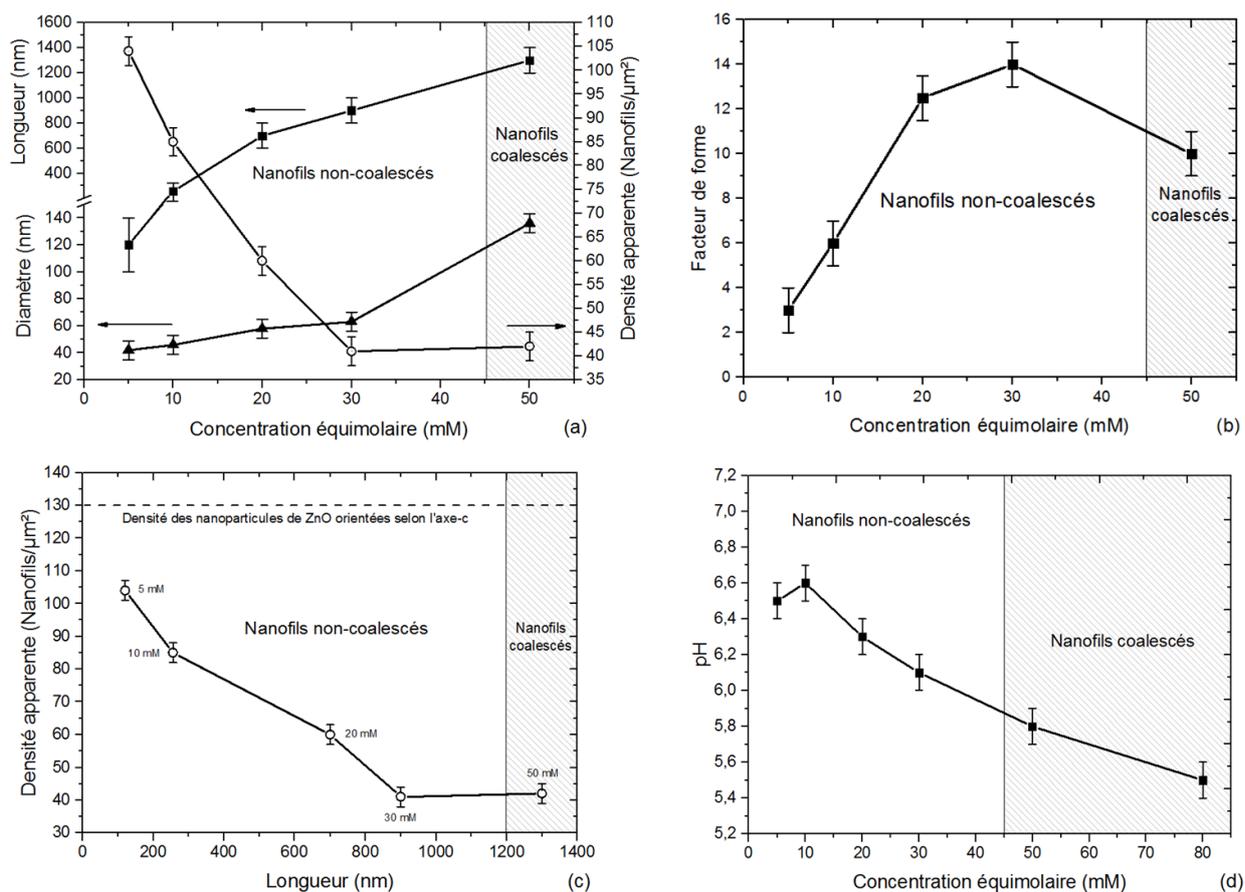


Figure III-12 : (a) Diamètre, longueur et densité apparente, (b) facteur de forme des nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique en fonction de la concentration équimolaire, (c) densité apparente en fonction de la longueur et (d) évolution du pH du bain de croissance mesuré après croissance en fonction de la concentration équimolaire.

L'augmentation de la vitesse de croissance axiale et radiale, déduite de l'augmentation de la longueur et du diamètre des nanofils, est directement liée à l'augmentation de la concentration en ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{HO}^-$  (Equation III-10). Le facteur de forme calculé à partir des mesures du diamètre et de la longueur en Figure III-12b est maximum pour une concentration de 30 mM et égal à 14. L'évolution de la densité des nanofils de ZnO en fonction de leur longueur est présentée en Figure III-12c. Elle est inférieure à la densité de nanoparticules orientées selon l'axe c de la couche d'amorce agissant en tant que sites de nucléation, celle-ci étant fixée à 130 nanoparticules/ $\mu\text{m}^2$ . Lorsque la longueur et le diamètre des nanofils sont réduits, la coalescence l'est de fait également. La densité apparente est donc plus importante pour les nanofils possédant une longueur et un diamètre plus faibles. Cette densité décroît avec l'augmentation de la concentration en raison d'une longueur et d'un diamètre de nanofils plus importants. La densité finit par saturer autour de 42 nanofils/ $\mu\text{m}^2$  à partir d'une concentration équimolaire de 50 mM, concentration pour laquelle les effets de coalescence sont fortement prononcés, comme observé en Figure III-11 e, f et 11 k, l.

Le pH de la solution après croissance est également mesuré pour chaque concentration en Figure III-12d. Il est principalement régi par la concentration des ions  $\text{HO}^-$  provenant de l'hydrolyse progressive du HMTA. Il diminue de manière significative de 6,5 à 5,8 lorsque la concentration équimolaire augmente de 5 à 50 mM. Pour plus de précision, le pH cinétique *in situ* est mesuré pendant la croissance en Figure III-13 pour les deux concentrations extrêmes de 5 et 50 mM menant à la croissance de nanofils, ainsi que pour la concentration de 30 mM. Le bain de croissance atteint 60°C après 12-13 min et 90°C seulement après 40 min.

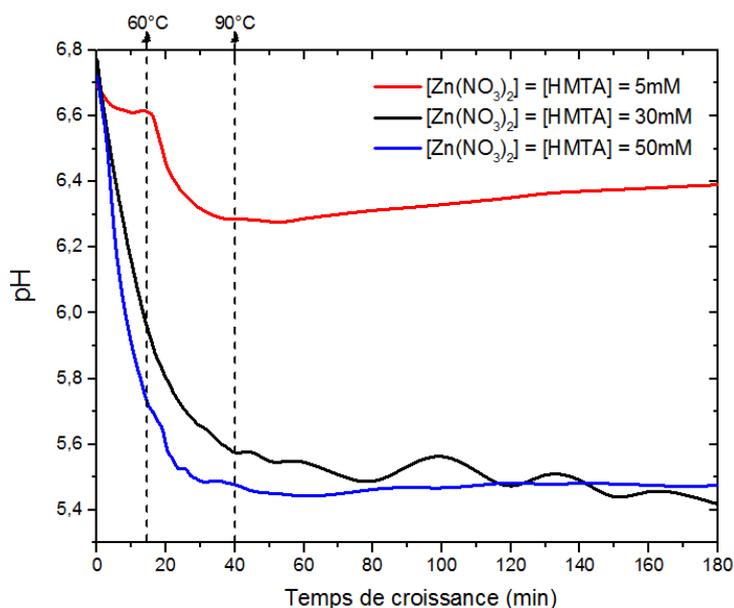


Figure III-13: pH cinétique *in situ* du bain de croissance mesuré pour des concentrations équimolaires de  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$  et  $[\text{HMTA}]$  de 5, 30 et 50 mM.

Pour les croissances équimolaires correspondant aux concentrations de 30 et 50 mM, les pH cinétiques sont relativement proches de l'ordre de 5,4 à 5,6. En revanche, le pH cinétique pour une croissance équimolaire à 5 mM est bien plus élevé et se situe entre 6,3 et 6,4. Ces courbes représentant le pH *in situ* sont corrélées à des simulations thermodynamiques pour une meilleure compréhension des variations de la morphologie des nanofils. La Figure III-14 présente les diagrammes de prédominance des espèces Zn(II) en solution à 90°C pour les concentrations de 5, 30 et 50 mM. La partie grisée représente, sur chaque diagramme, l'intervalle de pH du bain selon chaque condition de croissance. Celle-ci est assez réduite en raison de faibles évolutions du pH au cours des différentes croissances lorsque la température de 85/90°C est atteinte.

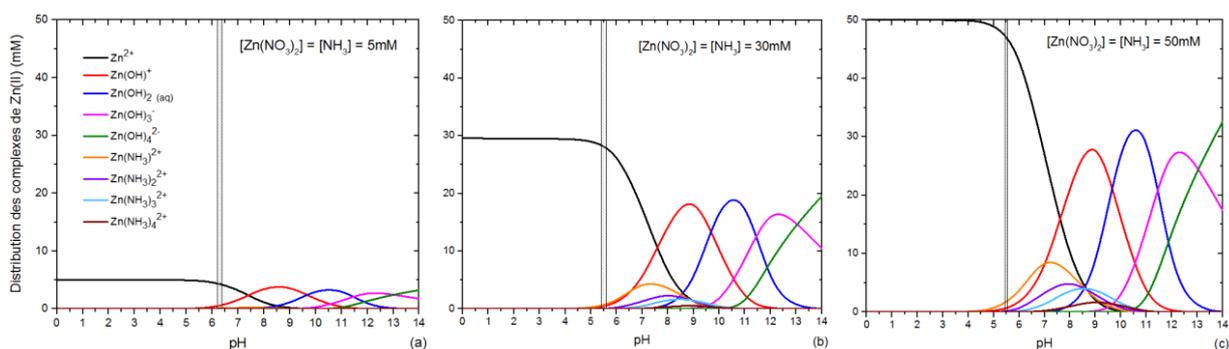


Figure III-14: Diagrammes de prédominance des espèces Zn(II) en fonction du pH pour les concentrations équimolaires de  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$  et  $[\text{NH}_3]$  de (a) 5, (b) 30 et (c) 50 mM.

Les ions  $\text{Zn}^{2+}$  sont présents en très grande concentration sur un intervalle de pH allant de 0 à 6,5 pour l'ensemble des concentrations équimolaires. Les complexes  $\text{ZnOH}^+$  et  $\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$  sont également formés à partir d'un pH de valeur 5,5 pour une concentration de 5 mM et 4,5 pour une concentration de 50 mM. Cependant, leur quantité est très faible dans les intervalles de pH d'intérêts sur la Figure III-14. Ils n'illustrent pas les variations de morphologie et de vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO. Les courbes de solubilités théoriques (plus exactement le logarithme de la solubilité), considérant le composé solide  $\text{ZnO}(\text{s})$ , sont déterminées en Figure III-15a en fonction du pH. Cette solubilité est constante aux pH

les plus faibles, puis chute sur une gamme de pH d'environ 5 à 11 avant de remonter légèrement. La sursaturation de la solution est estimée et symbolisée par une flèche tracée directement sur la Figure III-15a. La sursaturation pour une concentration équimolaire de 30 mM est plutôt faible et augmente lorsque la concentration équimolaire est de 50 mM. Ce faible niveau de sursaturation est en faveur de la croissance hétérogène des nanofils de ZnO, au détriment de la croissance homogène en solution pour ces deux concentrations équimolaires. Schématiquement, la sursaturation et la concentration de  $Zn^{2+}$  plus élevées pour la concentration équimolaire de 50 mM entraînent donc une augmentation de la longueur et du diamètre des nanofils de ZnO par rapport à la concentration équimolaire de 30 mM. Cela se traduit par un accroissement du volume de ZnO déposé atteignant un maximum de  $0,793 \mu\text{m}^3$  sur une surface de  $1 \mu\text{m}^2$  à cette concentration équimolaire, comme présenté en Figure III-15b. A l'opposé, le faible volume de ZnO déposé de  $0,017 \mu\text{m}^3$  à une concentration équimolaire de 5 mM est causé par une concentration de  $Zn^{2+}$  faible et une sursaturation très importante, favorisant ainsi la croissance homogène en solution, ce qui diminue d'autant la croissance hétérogène des nanofils de ZnO.

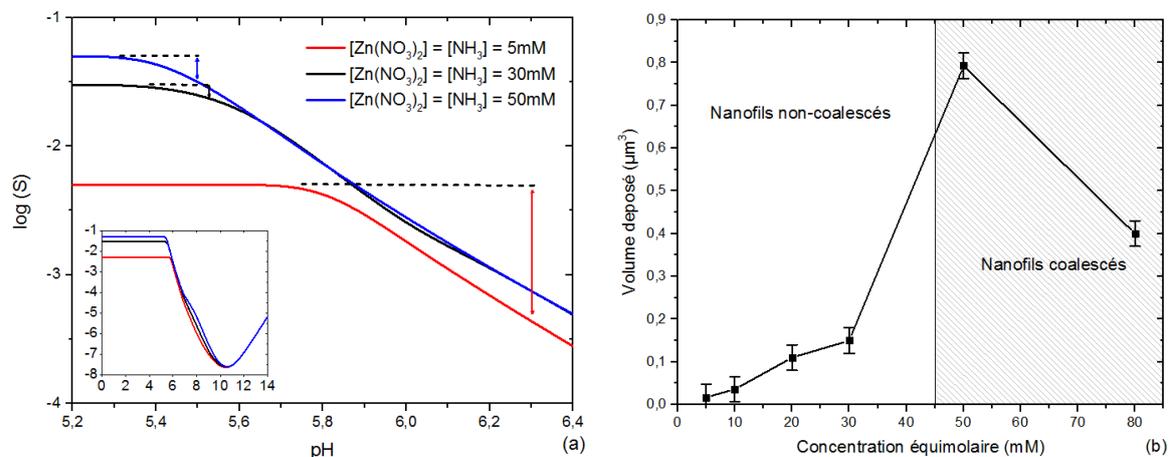


Figure III-15 : (a) Solubilité théorique à 90°C en fonction du pH allant de 5,2 à 6,4 pour les concentrations équimolaires en  $[Zn(NO_3)_2]$  et  $[NH_3]$  de 5, 30 et 50 mM. (b) Volumes de ZnO déposés sur une surface de  $1 \mu\text{m}^2$  en fonction de la concentration équimolaire en  $[Zn(NO_3)_2]$  et  $[HMTA]$  déduits des valeurs de longueur, diamètre et densité de la Figure III-12.

## 2.3. Croissances non-équimolaires

Les croissances équimolaires précédentes ne permettent pas de préciser ou de comprendre explicitement les rôles du HMTA sur la morphologie des nanofils. En revanche, des croissances non-équimolaires sont beaucoup plus enrichissantes. C'est pour cette raison que de telles croissances sont étudiées sur une plage étendue de rapports  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$ . Celles-ci sont reliées dans un second temps à des simulations thermodynamiques réalisées à partir de la mesure du pH *in situ* en fonction du temps durant la croissance. Les images MEB d'une série étendue de croissances non-équimolaires sont présentées en Figure III-16, avec un rapport de concentrations allant de 1:1/4 en faveur du  $Zn(NO_3)_2$  à 1/4:1 en faveur du HMTA. Dans tous les cas, la concentration la plus élevée équivaut à 30 mM. Pour donner un exemple, le rapport 1:1/4 en faveur du  $Zn(NO_3)_2$  (rapport=1/0,25=4) mène à une concentration de  $Zn(NO_3)_2$  de 30 mM et une concentration de HMTA de 30/4 mM soit 7,5 mM.

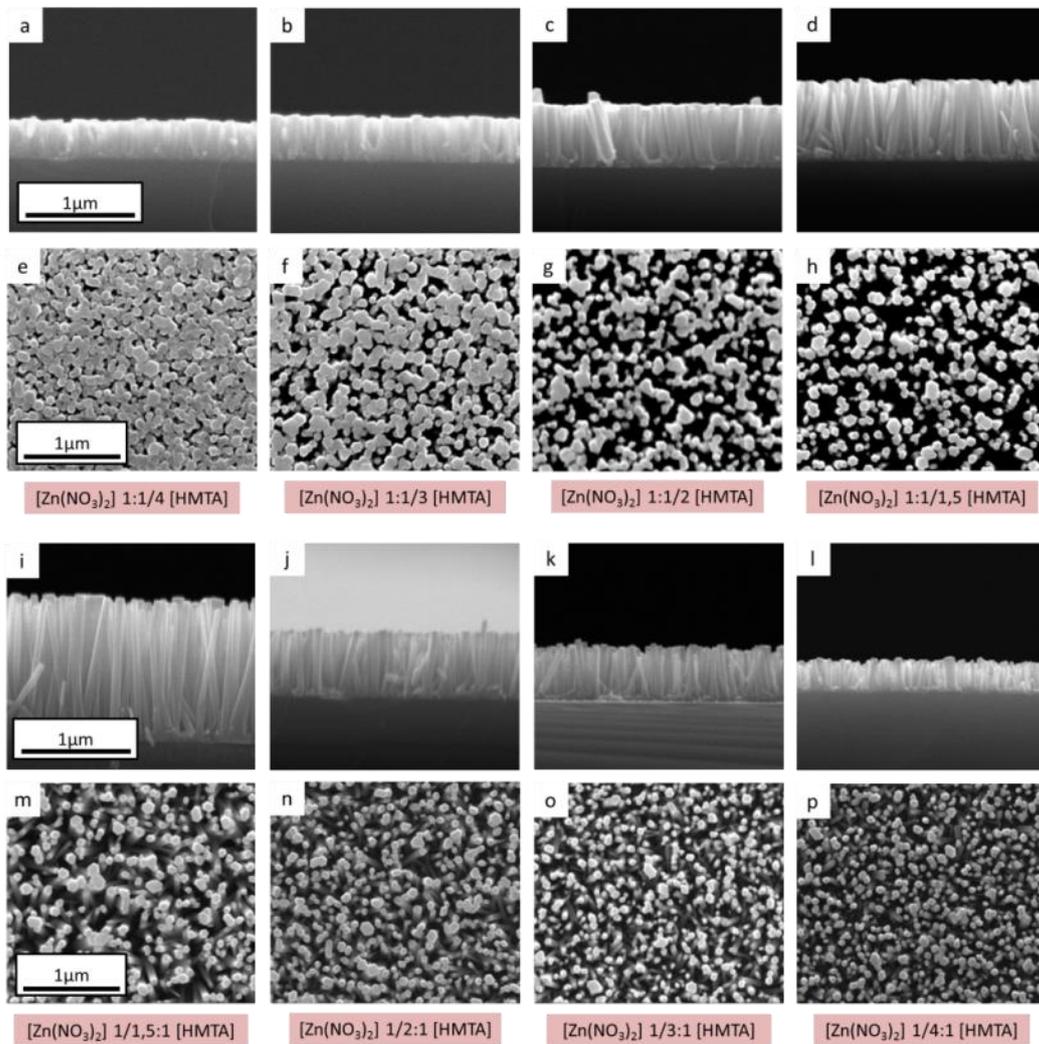


Figure III-16 : Images MEB (a-d) (i-l) en coupe et (e-h) (m-p) en vue de dessus des nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique d'une durée de 3h en fonction du rapport  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$  allant de 4 à 0,25.

Les images MEB en Figure III-16 mettent tout d'abord en évidence la très bonne verticalité des nanofils lors des croissances non-équimolaires. Cependant, la morphologie des nanofils est fortement influencée par le rapport de concentration, avec une variation de diamètre et de longueur clairement visible sur ces images. La longueur, le diamètre et la densité des nanofils de ZnO sont présentés en Figure III-17. Les domaines limités en réactifs (solution riche ou pauvre en ions  $Zn^{2+}$ ) sont définis ici pour des rapports  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$  menant à une vitesse de croissance axiale inférieure à la moitié de la vitesse de croissance axiale maximale de la série. La vitesse maximale de 6,9 nm/min est obtenue pour un rapport de 0,66 en Figure III-17. Lorsque le rapport  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$  est grand, les réactifs limitant pour la croissance de nanofils de ZnO sont les ions  $HO^-$ . A l'inverse, lorsque le rapport  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$  est petit, les réactifs limitant sont les ions  $Zn^{2+}$ . De ce fait, une solution riche en ions  $Zn^{2+}$  est déterminée pour un rapport allant de 4 à 1,75, alors qu'une solution pauvre en ions  $Zn^{2+}$  est déterminée pour un rapport allant de 0,5 à 0,25.

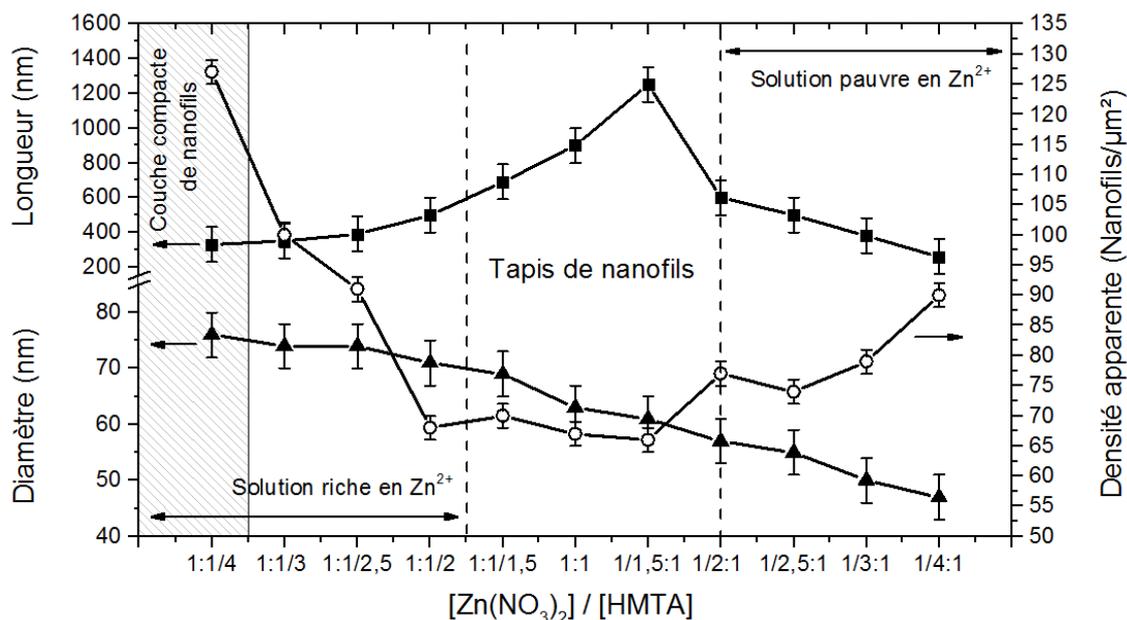


Figure III-17 : Longueur, diamètre et densité apparente des nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique en fonction du rapport  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$  allant de 4 à 0,25.

### 2.3.1. Evolution de la longueur et du facteur de forme des nanofils

La longueur des nanofils augmente de 300 à 1250 nm lorsque le rapport  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$  diminue de 4 à 0,66, puis chute à 250 nm pour un rapport  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$  diminuant de 0,66 à 0,25, comme présenté en Figure III-17. Les plus longs nanofils sont donc obtenus pour un rapport  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$  de 0,66 légèrement en faveur du HMTA ( $[Zn(NO_3)_2] = 20$  mM,  $[HMTA] = 30$  mM). La vitesse de croissance axiale dans ce cas précis s'élève à 6,9 nm/min, tandis qu'elle n'est que de 1,7 nm/min pour le rapport extrême de 4 et de 1,4 nm/min pour le rapport extrême de 0,25. Les plus courts nanofils sont donc obtenus pour ces deux rapports extrêmes. Le facteur de forme, calculé en Figure III-18, est donc maximal pour un rapport de 0,66 et équivaut à 20,5. Le facteur de forme, pour une croissance non-équimolaire légèrement en faveur du HMTA, est donc presque multiplié par 1,5 par rapport à une croissance dite « standard » de concentration équimolaire de 30 mM. Le rapport de concentrations des précurseurs, et principalement la quantité d'HMTA, introduit dans le bain de croissance joue donc un rôle conséquent sur la morphologie des nanofils de ZnO synthétisés.

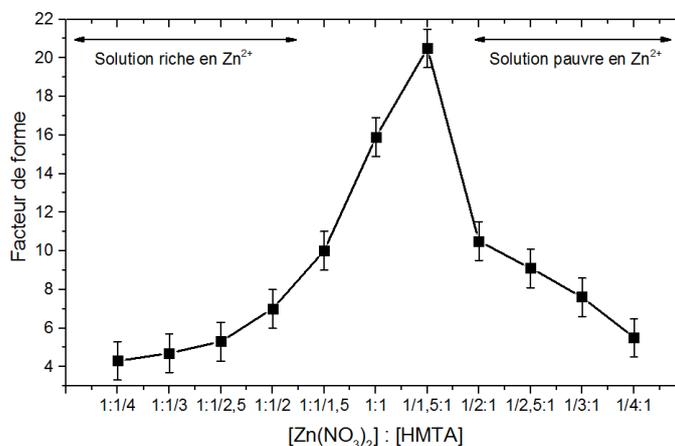


Figure III-18 : Facteur de forme des nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique en fonction du rapport  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$  allant de 4 à 0,25.

Le pH *ex situ* avant croissance en Figure III-19 augmente légèrement et progressivement de 6,6 à 7 lorsque le rapport  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$  diminue de 4 à 0,25, c'est-à-dire lorsque la quantité de HMTA est plus grande. Le pH après croissance est, quant à lui, relativement constant lorsque le rapport  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$  diminue de 4 à 0,66 (pH=6,1 ± 0,2) puis augmente fortement lorsque ce rapport diminue de 0,66 à 0,25 (pH=7,7). Cette forte augmentation indique clairement qu'une quantité plus importante d'ions  $HO^-$  en solution n'est pas consommée par la croissance pour les rapports largement en faveur du HMTA. De ce fait, la question se pose quant à son rôle de tampon de pH au cours du procédé de dépôt en bain chimique concernant les rapports  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$  largement en faveur du HMTA. Afin de résoudre ce problème et de comprendre plus amplement les variations morphologiques des nanofils, des mesures *in situ* de pH cinétiques (en fonction du temps) de la solution au cours de différentes croissances non-équimolaires sont réalisées et reliées à des simulations thermodynamiques.

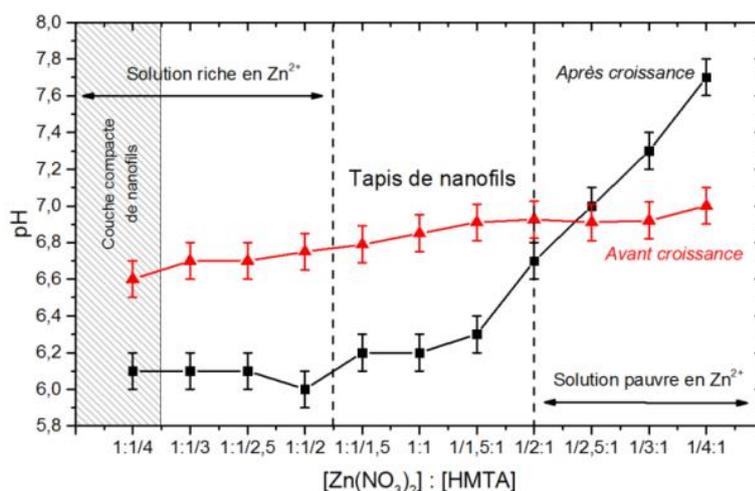


Figure III-19 : pH de la solution avant et après la croissance de nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique en fonction du rapport  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$  allant de 4 à 0,25.

La mesure du pH cinétique *in situ* des rapports  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$  égale à 4, 1, 0,66 et 0,25 est représentée en Figure III-20. Le HMTA joue clairement le rôle de tampon de pH pour les rapports de 4, 1 et 0,66 lorsque la solution atteint la température de consigne (90°C). En effet, ce dernier reste constant et équivaut respectivement à 5,6, 5,5 et  $5,7 \pm 0,1$  tout au long de la croissance. Cependant, le comportement du pH pour le rapport  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA] = 0,25$  est bien différent. Pour ce rapport, le pH augmente au fur et à mesure de la croissance, de 6 à  $6,5 \pm 0,1$ , une fois la température de 90°C atteinte. Cela est dû à la libération progressive des ions  $HO^-$ , en excès dans la solution, non consommés en raison de la faible concentration d'ions  $Zn^{2+}$  pour la formation des nanofils de ZnO selon l'Equation III-10. Le HMTA ne joue donc pas le rôle d'un tampon de pH lorsque le dépôt en bain chimique des nanofils de ZnO est réalisé avec un large excès de HMTA.

Nous avons corrélié le pH *in situ* à des simulations thermodynamiques pour une meilleure compréhension des variations de morphologie des nanofils. La Figure III-21 présente les diagrammes de prédominance des espèces Zn(II) en solution à 90°C pour les rapports  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$  de 4, 1, 0,66 et 0,25. Pour les quatre rapports  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$ , les ions  $Zn^{2+}$  sont présents en grande proportion sur un intervalle de pH allant de 0 à 6,5.

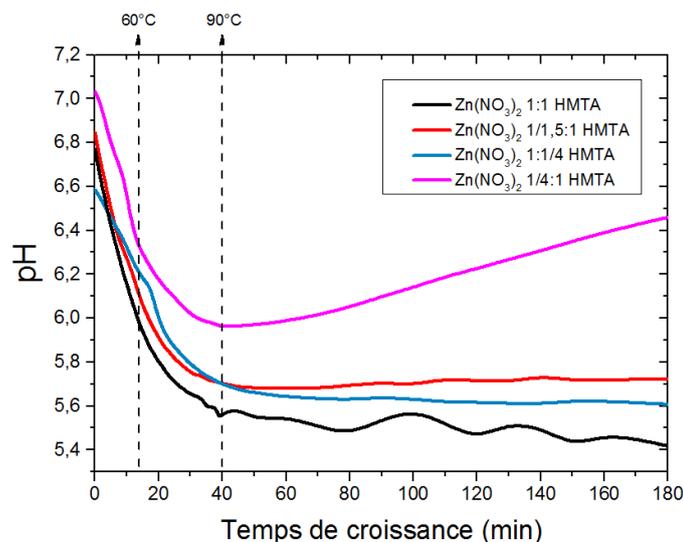


Figure III-20 : pH cinétiques *in situ* pour les rapports  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$  de 4, 1, 0,66 et 0,25.

Les complexes  $ZnOH^+$  et  $Zn(NH_3)^{2+}$  sont formés, mais leurs quantités restent très faibles dans les intervalles de pH considérés, ce qui n'explique pas les différences de morphologie et de vitesse de croissance axiale des nanofils de ZnO. Toutefois, la diminution de la longueur des nanofils de ZnO dans la gamme de rapports de 0,66 à 0,25 en Figure III-17 peut être liée à une chute de la concentration en ions  $Zn^{2+}$ , comme indiqué sur le diagramme de prédominance correspondant au rapport 0,25 en Figure III-21d.

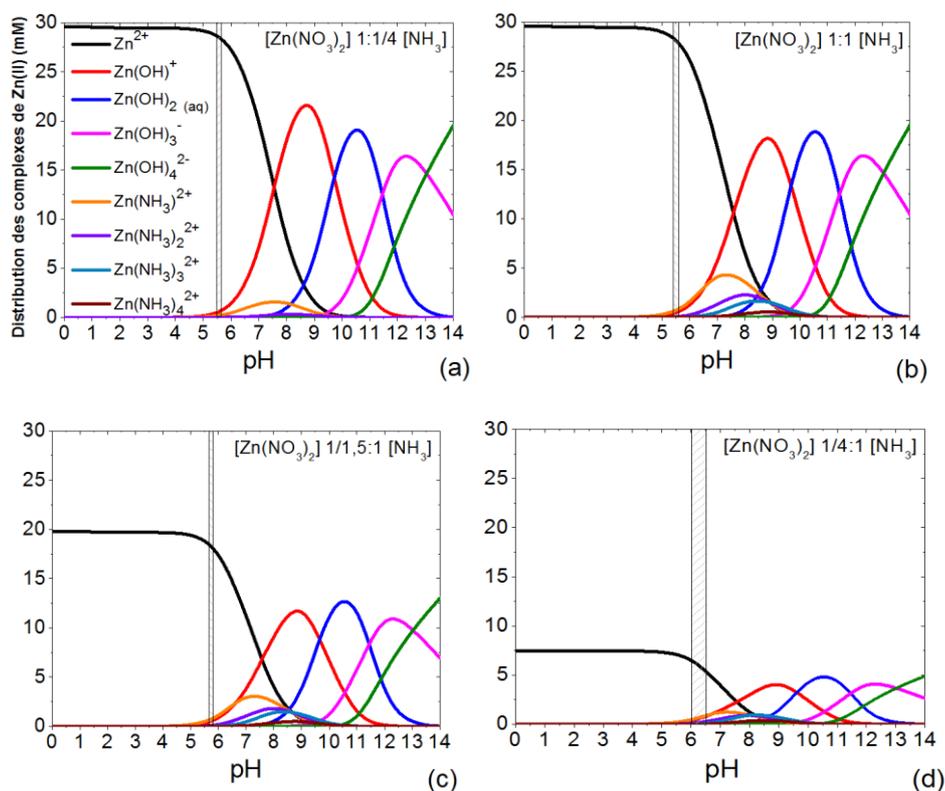


Figure III-21 : (a)-(d) Diagrammes de prédominance des espèces Zn(II) en fonction du pH pour les rapports  $[Zn(NO_3)_2] / [NH_3]$  de (a) 4, (b) 1, (c) 0,66 et (d) 0,25.

Les courbes de solubilités théoriques sont déterminées en Figure III-22a en fonction du pH afin d'expliquer précisément les variations de morphologie des nanofils de ZnO entre les différents rapports

$[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$ . La sursaturation est relativement faible pour les rapports  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$  de 4 et 1 sur la Figure III-22a, menant à des volumes de ZnO déposés de l'ordre de  $0,19 \mu m^3$  (Figure III-22b). En revanche, concernant le rapport de 0,66, la sursaturation légèrement plus élevée est favorable à la croissance hétérogène, traduisant ainsi l'augmentation du volume de ZnO déposé à  $0,24 \mu m^3$ , ainsi que l'augmentation de la longueur des nanofils grâce à une vitesse de croissance axiale plus importante que pour les rapports de 4 et 1.

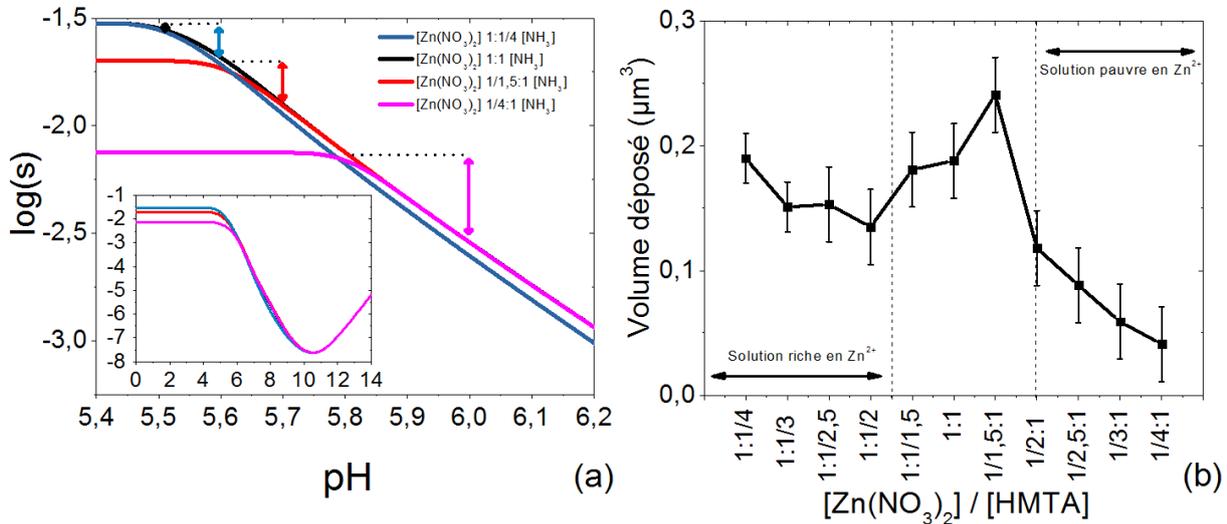


Figure III-22 : (a) Solubilité théorique à 90°C en fonction d'un pH allant de 5,4 à 6,2 pour les rapports  $[Zn(NO_3)_2] / [NH_3]$  de 4, 1, 0,66 et 0,25. (b) Volumes de ZnO déposés sur une surface de  $1 \mu m^2$  en fonction du rapport  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$  allant de 4 à 0,25 déduits des valeurs de longueur, diamètre et densité de la Figure III-17.

Concernant le rapport de 0,25, la sursaturation indiquée par la flèche est bien plus élevée que pour les autres rapports. Il est donc possible que la croissance soit plus fortement régie par la croissance homogène en solution que par la croissance hétérogène des nanofils de ZnO en raison du dépassement de la limite de métastabilité entre croissance hétérogène et croissance homogène. Ce résultat implique donc l'augmentation de la croissance de microstructures dans la solution, la réduction du volume de ZnO déposé comme observé en Figure III-22b, ainsi que la diminution de la longueur des nanofils de ZnO présentée en Figure III-17. L'effet de la sursaturation sur les croissances hétérogènes et homogènes est représenté schématiquement en Figure III-23.

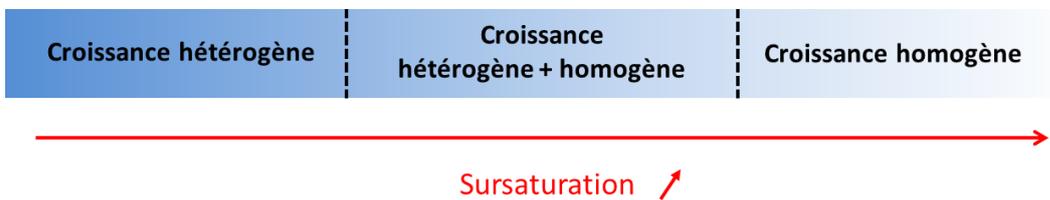


Figure III-23 : Schéma de l'effet de la sursaturation sur les croissances hétérogène et homogène.

### 2.3.2. Evolution du diamètre des nanofils

L'évolution du diamètre des nanofils en fonction du rapport  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$  présentée en Figure III-17 nous apporte une information complémentaire quant au rôle du HMTA en solution. Il diminue continuellement de 76 à 47 nm lorsque le rapport  $[Zn(NO_3)_2] / [HMTA]$  diminue de 4 à 0,25. Il décroît en même temps que la longueur augmente de 300 à 1250 nm, entraînant une augmentation du facteur de forme de 4,3 à 20,5. L'évolution de la vitesse de croissance axiale est donc opposée à celle de la vitesse

de croissance radiale sur la plage de rapports allant de 4 à 0,66. Dans cette plage de rapports, l'augmentation de la concentration en HMTA réduit sans ambiguïté la croissance radiale des nanofils de ZnO, tout en favorisant la croissance axiale pour les raisons discutées précédemment. Pour les rapports  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] / [\text{HMTA}]$  allant de 0,66 à 0,25, la diminution du diamètre des nanofils de 61 à 47 nm est corrélée à une chute de la concentration des ions  $\text{Zn}^{2+}$ . Néanmoins, le diamètre des nanofils pour une longueur donnée inférieure à 500 nm est beaucoup plus élevé pour un rapport  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] / [\text{HMTA}]$  de 4 que pour un rapport de 0,25. Cela semble indiquer que le HMTA est aussi fortement impliqué dans la réduction de la croissance radiale des nanofils de ZnO dans la gamme de rapports  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] / [\text{HMTA}]$  allant de 0,66 à 0,25.

Des mesures de spectroscopie Raman sont effectuées afin de vérifier la présence du HMTA pour appuyer la théorie concernant son adsorption potentielle sur les faces verticales des nanofils de ZnO formées de plans *m* non polaires. Les spectres Raman du substrat de silicium et du HMTA seul sont présentés en Figure III-24 comme références. Les 2 rapports  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] / [\text{HMTA}]$  extrêmes de 4 et de 0,25 sont également mesurés en Figure III-24 dans une gamme de nombres d'onde allant de 1050 à 3700  $\text{cm}^{-1}$ . Cette gamme de nombres d'onde n'est pas habituelle pour la caractérisation du ZnO, mais elle permet de mesurer les modes liés aux vibrations des liaisons carbone et groupements azote afin d'obtenir une comparaison adéquate avec le spectre du HMTA. De plus, nous pouvons nous affranchir de plusieurs raies très intenses du silicium apparaissant autour de 300 et 520  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui autorise un comptage plus long afin d'obtenir des spectres moins bruités.

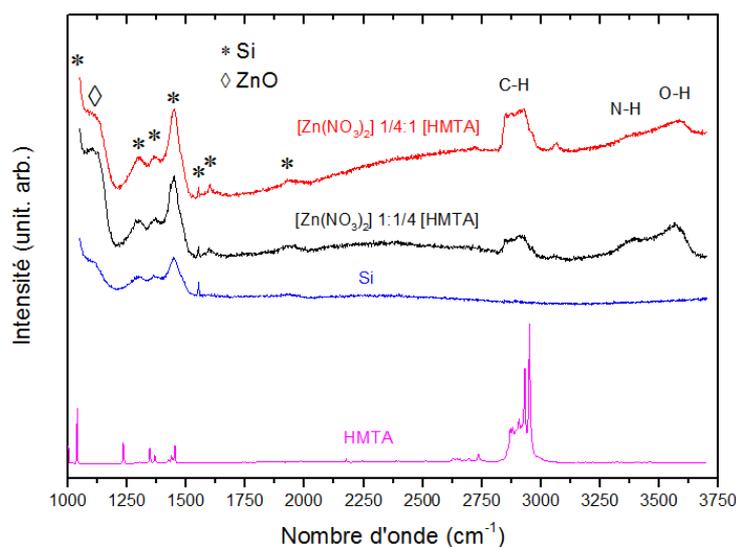


Figure III-24 : Spectres Raman du silicium, du HMTA et des nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique pour les rapports  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] / [\text{HMTA}]$  de 4 et de 0,25.

Le spectre Raman du silicium, en Figure III-24, présente des raies secondaires pointées à 1000 (2TO), 1295 (2TO +TA), 1363 (2TO +TA), 1447 (3TO), 1552 (3TO), 1601 (3TO) et 1940 (4TO)  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre du HMTA présente de nombreuses raies pointées vers 1038 (C-N-C), 1233 (C-N), 1347 (C-H<sub>2</sub>), 1365 (C-H<sub>2</sub>), 1437 (C-H<sub>2</sub>), 1451 (C-H<sub>2</sub>)  $\text{cm}^{-1}$ , entre 2626 et 2750 (C-H)  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi qu'entre 2850 et 2980 (C-H)  $\text{cm}^{-1}$  [315]. En ce qui concerne les spectres Raman des nanofils de ZnO, seules les raies à 1145, 2860-2930, 3370 et 3572  $\text{cm}^{-1}$  proviennent des nanofils. La raie à 1145  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au second ordre du ZnO. Elle est plus intense pour le rapport  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] / [\text{HMTA}]$  de 4 car le volume déposé de ZnO est plus élevé pour ce rapport (voir Figure III-22b). Les modes N-H et O-H sont visibles respectivement à 3370 et 3572  $\text{cm}^{-1}$  pour les deux rapports de concentrations extrêmes. Néanmoins, ils sont mieux définis pour le rapport  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] / [\text{HMTA}]$  de 4. La présence des groupements O-H peut venir de l'adsorption d'hydrogène sur les liaisons pendantes du plan polaire *c* de la structure wurtzite du ZnO, ou de la

formation d'hydroxyde de zinc lors de la croissance, ce qui paraît moins probable ici car cette phase apparaît en plus grande quantité autour d'une température de 40°C, alors que les croissances sont réalisées ici à 90°C [191]. La raie large entre 2860 et 2930  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux groupements C-H [315] et est également très marquée dans le spectre du HMTA. Le rapport d'intensité entre celle-ci et la raie du ZnO à 1100  $\text{cm}^{-1}$  est plus important pour le rapport  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] / [\text{HMTA}]$  de 0,25 (rapport des deux raies  $\approx 1$ ). La plus forte présence des groupements C-H sur les nanofils de ZnO lorsque le HMTA est introduit en excès dans la solution de croissance est donc confirmée. Les modes CNC et  $\text{CH}_2$  du HMTA pointés respectivement à 1038 et 1231-1455  $\text{cm}^{-1}$  ne sont pas observés sur les spectres des nanofils en raison des raies du silicium pointées dans les mêmes gammes de nombres d'onde. De plus, l'origine de la fluorescence observée reste inconnue, mais pourrait également provenir du HMTA car celle-ci est plus importante pour le spectre correspondant au rapport  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] / [\text{HMTA}]$  de 0,25 largement en faveur du HMTA.

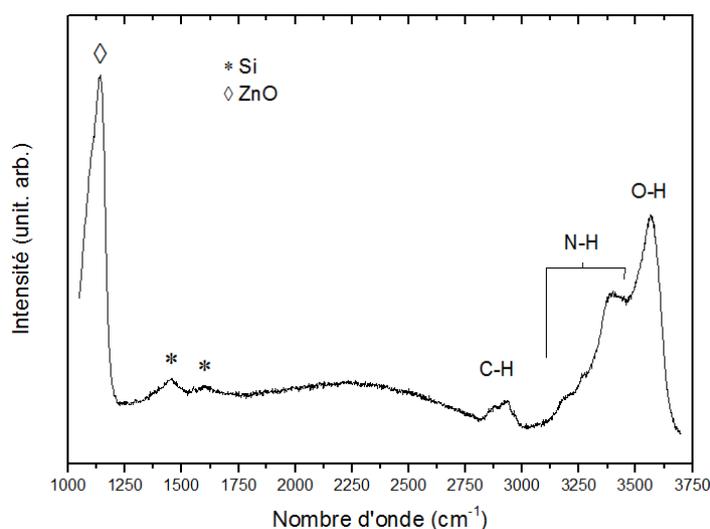


Figure III-25: Spectre Raman de nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique pour une concentration de 30 mM de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  et de 240 mM de  $\text{NH}_3$  à un pH de 10,8 sans HMTA.

Une croissance de nanofils de ZnO sans HMTA est également réalisée dans le but de vérifier si les groupements C-H seraient tout de même présents ou non sur le spectre Raman en Figure III-25. Un excès de 240 mM de  $\text{NH}_3$  est ajouté à 30 mM de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  afin d'atteindre un pH de 10,8. Le volume de ZnO déposé de 1,5  $\mu\text{m}^3$  est bien plus important correspondant à des nanofils de ZnO avec une longueur et un diamètre moyen égale à 4500 et 110 nm. Ceci est essentiellement dû à la grande diminution de la croissance homogène à un tel pH du fait de la complexation des ions  $\text{Zn}^{2+}$  par les molécules de  $\text{NH}_3$  [316]. De ce fait, une forte intensité des raies assignées au ZnO et aux groupements O-H, à respectivement 1140 et 3570  $\text{cm}^{-1}$ , est détectée sur la Figure III-25. Les deux raies additionnelles à 3196 et 3272  $\text{cm}^{-1}$  en plus de la raie à 3370  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux groupements N-H venant du  $\text{NH}_3$  adsorbé à la surface, phénomène déjà observé sur du  $\text{TiO}_2$  [317]. Une raie C-H à 2860-2930  $\text{cm}^{-1}$  est également observée. Malgré tout, le rapport d'intensité entre cette raie et la raie du ZnO à 1100  $\text{cm}^{-1}$  est très faible ( $\approx 0,061$ ) en comparaison avec le rapport d'intensité calculé en Figure III-24 pour le rapport  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] / [\text{HMTA}]$  de 0,25 (rapport d'intensité  $\approx 0,5$ ) et au volume déposé. Les groupes C-H pourraient donc principalement venir des précurseurs, et notamment de la solution de  $\text{NH}_3$  qui affiche une impureté de carbonates ( $\text{CO}_3$ ) de 10 ppm. Ainsi, nous pouvons affirmer que les groupements C-H observés précédemment en Figure III-24 proviennent probablement bien du HMTA adsorbé sur les nanofils de ZnO lors de la croissance.

### 2.3.3. Evolution de la densité du réseau de nanofils

La densité diminue de 127 à 66 nanofils/ $\mu\text{m}^2$  lorsque le rapport  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] / [\text{HMTA}]$  diminue de 4 à 0,66, puis augmente de 66 à 90 nanofils/ $\mu\text{m}^2$  lorsque ce rapport diminue de 0,66 à 0,25 comme montré en Figure III-17. Celle-ci suit fortement une tendance inverse à celle de la longueur; en d'autres termes, elle diminue lorsque la longueur augmente, et inversement, en raison du phénomène de coalescence plus ou moins prononcé et régi, ici, par la longueur des nanofils. Elle est systématiquement plus faible que la densité de nanoparticules orientées selon l'axe  $c$  constituant la couche d'amorce de ZnO. En revanche, en Figure III-17, la densité est beaucoup plus élevée pour le rapport extrême  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]:[\text{HMTA}]$  de 4 que pour celui de 0,25, alors que les longueurs des nanofils pour ces deux rapports sont quasiment identiques de l'ordre de 300 nm et que le diamètre moyen des nanofils du rapport de 4 est plus important que celui des nanofils du rapport de 0,25. De ce fait, la coalescence ne joue pas de rôle dans la différence de densité entre ces deux rapports. De plus, le nombre de sites de nucléation de la couche d'amorce est constant. Ce résultat suggère fortement que le HMTA affecte directement le processus de nucléation des nanofils via une action sur la couche d'amorce de ZnO. Ce phénomène est également remarqué sur la plage de rapports  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] / [\text{HMTA}]$  de 4 à 2 présentant des longueurs de nanofils variant très sensiblement de 350 à 500 nm, alors qu'une forte chute de la densité passant de 127 à 67 nanofils/ $\mu\text{m}^2$  est observée en même temps que la concentration de HMTA augmente. Cela démontre, pour la première fois, que le HMTA joue un rôle sur le processus de nucléation lors de la croissance, en plus de jouer un rôle sur la morphologie des nanofils de ZnO.

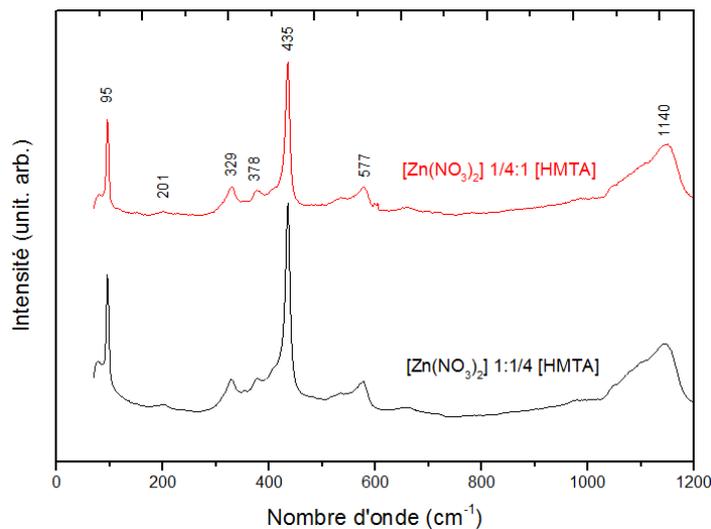


Figure III-26 : Spectres Raman des microstructures de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique dans le bain de croissance pour des rapports  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] / [\text{HMTA}]$  de 4 (en noir) et 0,25 (en rouge).

Nous nous sommes intéressés à la croissance homogène en solution afin de confirmer que cette variation de densité n'était pas due à un taux de nucléation trop faible. En effet, l'augmentation de la concentration de HMTA provoque l'augmentation du pH et la diminution de la concentration en ions  $\text{Zn}^{2+}$  pouvant réduire le taux de nucléation. Les spectres Raman enregistrés sur les microstructures nucléées en solution pour les rapports  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] / [\text{HMTA}]$  extrêmes de 4 et 0,25 sont présentés en Figure III-26. Les raies pointées à 95 ( $E_2$ ), 201, 329 ( $E_2-E_1$ ), 378 ( $A_1$ ), 435 ( $E_2$ ), 577 et 1140  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués au ZnO [318]. La présence de croissance homogène pour les deux rapports de concentrations extrêmes nous indique que la nucléation reste efficace dans la gamme de rapports étudiée. Cela suggère que la variation de densité entre ces deux rapports extrêmes provient non pas d'une diminution significative du taux de nucléation, mais bien de l'interaction potentielle du HMTA avec les nanoparticules de ZnO composant la couche d'amorce.

### 2.3.4. Mécanismes d'interaction proposés

La diminution du diamètre des nanofils de ZnO et la forte présence de groupements C-H lors des mesures Raman nous indiquent qu'un processus d'interactions physico-chimiques sophistiqué s'opère entre les faces latérales des nanofils de ZnO et le HMTA, inhibant ainsi la croissance radiale au profit de la croissance axiale. Les faces verticales des nanofils de ZnO composées de plans *m* sont non polaires. Néanmoins, elles sont composées de sites  $Zn^{2+}$  et  $O^{2-}$  qui peuvent tout de même jouer un rôle dans des processus physico-chimiques comme la formation de liaisons covalentes et/ou de liaisons hydrogènes. La présence d'interactions électrostatiques est envisageable également à ces pH. Ce serait, éventuellement, par ces processus, que le HMTA agirait sur les plans *m* non polaires des nanofils, engendrant la diminution du diamètre et l'augmentation de la longueur. Les nanoparticules de la couche d'amorce non-orientées selon l'axe polaire *c* sont également composées de sites  $Zn^{2+}$  et  $O^{2-}$  qui pourraient impliquer des processus d'interactions avec le HMTA. Ce phénomène induirait un encombrement stérique envers les nanoparticules orientées selon l'axe *c* réduisant le nombre effectif de sites de nucléation actifs et la densité du réseau de nanofils de ZnO synthétisés par dépôt en bain chimique. La Figure III-27 décrit schématiquement les effets directs du HMTA sur les nanofils de ZnO lors de leur dépôt en bain chimique.

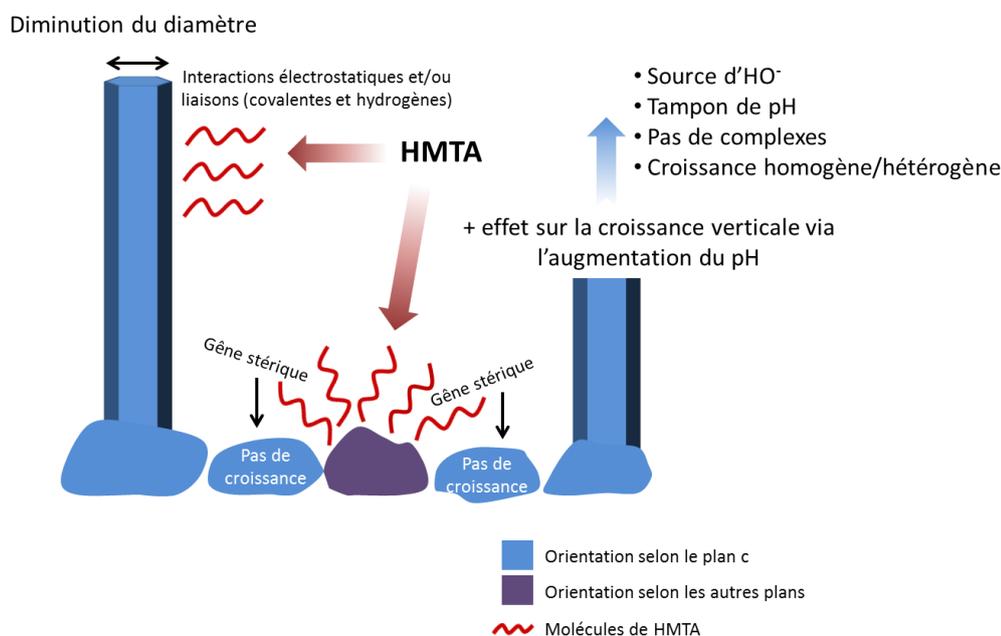


Figure III-27 : Schéma récapitulatif des effets directs du HMTA sur les nanofils de ZnO synthétisés par dépôt en bain chimique.

## 3. Ajout de polyéthylèneimine lors de la croissance des nanofils de ZnO: effets de la longueur de chaînes du polymère

### 3.1. Etat de l'art

La croissance de nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique peut également être réalisée avec l'ajout d'autres précurseurs afin de jouer sur la morphologie des nanofils ou encore sur leurs propriétés

physiques intrinsèques. Pour se faire, nous avons choisi un polymère largement étudié [300]: le polyéthylèneimine (PEI). Le PEI est présenté comme étant un agent adsorbant sur les plans *m* non polaires des nanofils de ZnO dans le but de diminuer leur croissance radiale et d'accroître leur croissance axiale le long de l'axe *c* [319] [320]. Le procédé est proche de celui attendu et discuté pour le HMTA ci-dessus [299] [309] [311]. L'adsorption du PEI impliquerait la protonation de ses groupes amines-NH<sub>2</sub> aux pH employés [321] [322]. Sur la Figure III-28a le PEI se compose d'une chaîne organique avec l'intercalation d'atomes azote et de ramifications-NH<sub>2</sub> qui sont capables de se protoner en NH<sub>3</sub><sup>+</sup> sur une plage de pH allant de 3 à 11 [322] [323].

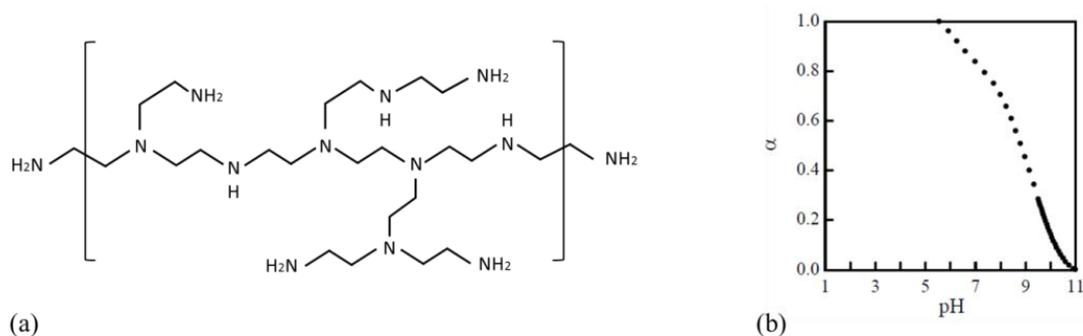


Figure III-28: (a) Unité monomère du polyéthylèneimine branché et (b) fraction de groupes NH<sub>2</sub> protonés en fonction du pH pour le PEI dilué en solution [324].

Par ce procédé le pK<sub>a</sub> varie en fonction du nombre de groupes amines protonés et donc de la longueur des chaînes polymériques. Cependant, la protonation est aussi modifiée par les interactions charge-charge provoquées par les groupes voisins proches menant à un décalage de pK<sub>a</sub>. Pour exemple, le Tableau III-3 illustre la différence de pK<sub>a</sub> entre deux groupes -NH<sub>2</sub> séparés par un nombre variable de groupes -CH<sub>2</sub>. La protonation du second groupe NH<sub>2</sub> est décalée vers de plus bas pH (plus bas pK<sub>a</sub>) à cause des interactions des voisins proches [325]. Comme il est présenté en Figure III-28b, le taux de protonation des groupes NH<sub>2</sub> du PEI est plus important pour de plus faibles pH [324].

Table III-3 : Constantes de pK<sub>a</sub> entre deux groupes NH<sub>2</sub> d'une chaîne polymérique [326].

Diamines	Distance entre les NH <sub>2</sub> (Å)	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	ΔpK
NH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	3,5	9,89	7,08	2,81
NH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>	4,6	10,56	8,76	1,8
NH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>	5,6	10,72	9,44	1,28
NH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -NH <sub>2</sub>	6,7	10,78	9,85	0,93
NH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -NH <sub>2</sub>	7,5	10,97	10,09	0,88

Le mécanisme proposé d'adsorption du PEI sur les faces verticales formées de plans *m* non polaires des nanofils de ZnO est le suivant :

1. Augmentation du pH avec l'ajout du PEI au-dessus du point isoélectrique du ZnO, compris entre 8 et 10
2. Transformation des plans *m* non polaires en plans négatifs O<sub>2</sub><sup>-</sup> [327]
3. Adsorption du PEI sur les faces verticales des nanofils en raison d'une interaction électrostatique forte entre les plans *m* chargés négativement et les groupes amines protonés (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) provenant du PEI.

En conséquence, la vitesse de croissance radiale est limitée au profit de la vitesse de croissance axiale des nanofils, comme présenté en Figure III-29.

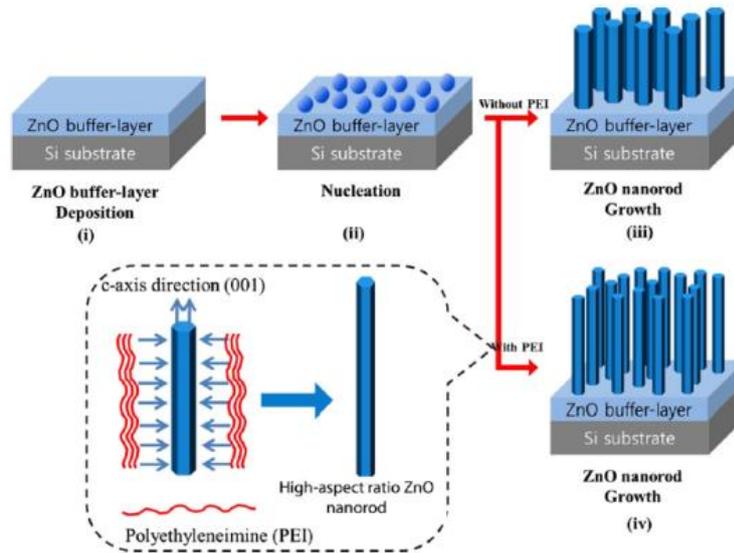


Figure III-29 : Schéma représentant les différentes étapes de la croissance de nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique avec et sans PEI. i : dépôt de la couche d'amorce, ii : nucléation dans le bain chimique, iii : croissance des nanofils sans PEI, iv : croissance des nanofils avec PEI [300].

La quantité de PEI ajoutée à la solution joue un rôle capital. Une concentration relativement faible de PEI est plus efficace pour améliorer le facteur de forme des nanofils de ZnO [300] [328] [329], en raison de sa complexation avec les ions  $Zn^{2+}$  limitant entre autres la croissance homogène [330] [322]. Cela permet également de conserver un pH relativement bas afin d'obtenir un meilleur taux de protonation du PEI. De là, la théorie explicitée plus haut quant au processus d'adsorption du PEI sur les faces  $m$  non polaires des nanofils de ZnO peut être controversée car il paraît difficile d'atteindre le point isoélectrique du ZnO avec de faibles concentrations de PEI. C'est pour cela que des molécules de  $NH_3$  sont souvent introduites dans la solution afin d'augmenter le pH au-dessus de 10 et de créer des complexes amino- $Zn(II)$ , augmentant ainsi le nombre d'ions  $HO^-$ , provenant de sa décomposition, disponibles pour la croissance hétérogène de nanofils de ZnO [331] [332] tout en diminuant la vitesse de croissance homogène. De ce fait, l'action du  $NH_3$  complèterait l'effet du PEI afin d'atteindre des facteurs de forme plus importants. En revanche, à un tel pH, la fraction de PEI protoné diminue en-dessous de 0,1 ce qui constitue une réelle problématique (Figure III-28b). Son action est donc certainement moindre et il devient difficile de distinguer réellement les effets du PEI des effets du  $NH_3$ . C'est pourquoi nous avons étudié la croissance de nanofils de ZnO avec l'ajout de PEI sans  $NH_3$  afin d'examiner le rôle de la longueur des chaînes du polymère. Les effets de cette longueur de chaînes ne sont pas rapportés dans la littérature. Le seul article paru démontre qu'un PEI présentant des chaînes plus courtes (masse moléculaire  $\approx 800$ ) mène à une vitesse de croissance des nanofils plus importante, en comparaison avec une longueur de chaînes plus élevée (masse moléculaire  $\approx 25000$ ) [333].

### 3.2. Croissance de nanofils de ZnO avec l'ajout du PEI

Afin d'étudier et de comparer les effets de la longueur de chaînes du PEI lors de son ajout dans le bain de croissance de nanofils de ZnO, trois PEI, possédant des longueurs de chaînes différentes, sont utilisés, leurs caractéristiques étant répertoriées dans le Tableau III-4.

Table III-4 : PEI utilisés pour les croissances de nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique.

PEI	Mw	Longueur d'une chaîne (μm)
Courtes chaînes	1300	2,43
Moyennes chaînes	25000	46,69
Longues chaînes	750000	1400

Les polymères nommés « PEI courtes chaînes », « PEI moyennes chaînes » et « PEI longues chaînes » possèdent une masse moléculaire Mw de 1300, 25000 et 750000. La concentration de PEI ajoutée est calculée en unité monomère. Les concentrations de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et de HMTA sont gardées équimolaires et constantes à 25 mM. La concentration du PEI varie quant à elle de 0,5 à 10 mM.

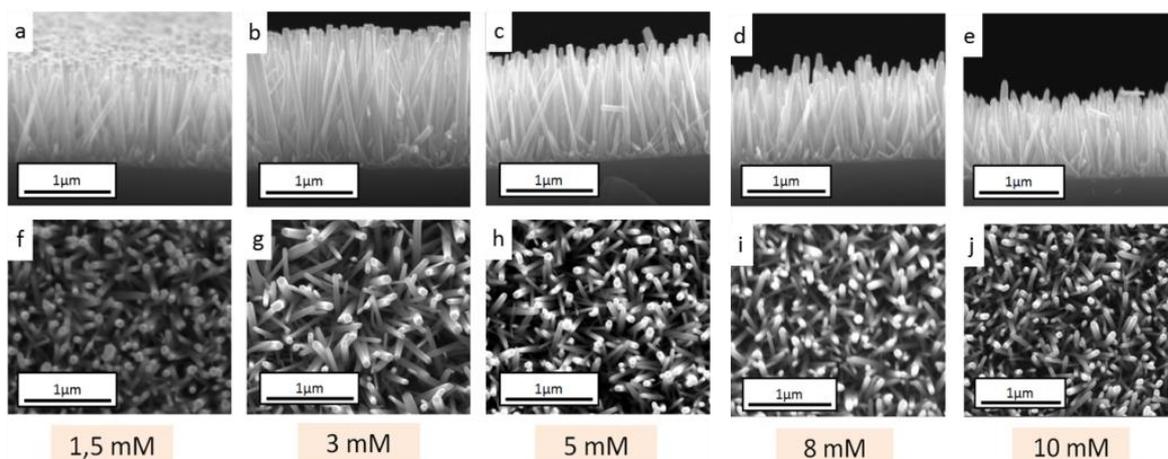


Figure III-30: Images MEB des croissances de nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique avec une concentration de PEI (Mw=1300) variant de 1,5 à 10 mM et une durée de 3h.

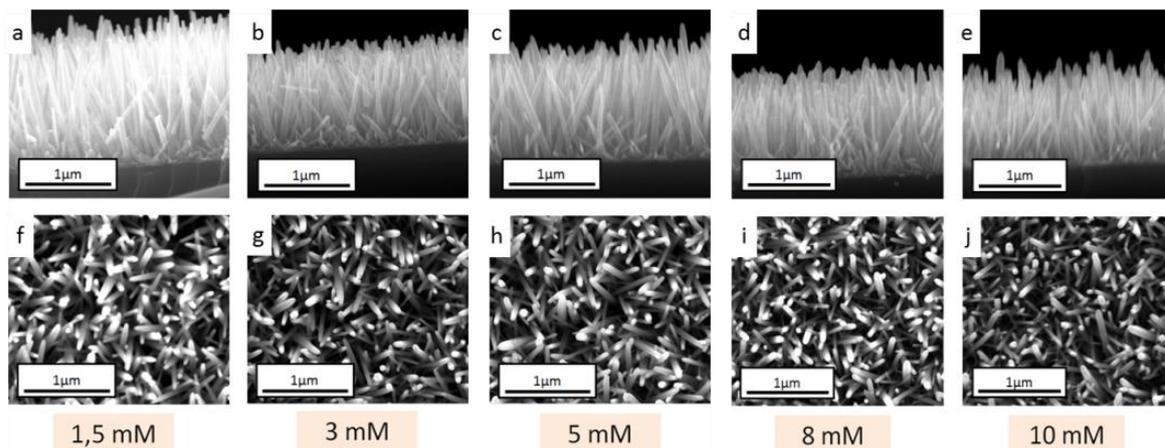


Figure III-31: Images MEB des croissances de nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique avec une concentration de PEI (Mw=25000) variant de 1,5 à 10 mM et une durée de 3h.

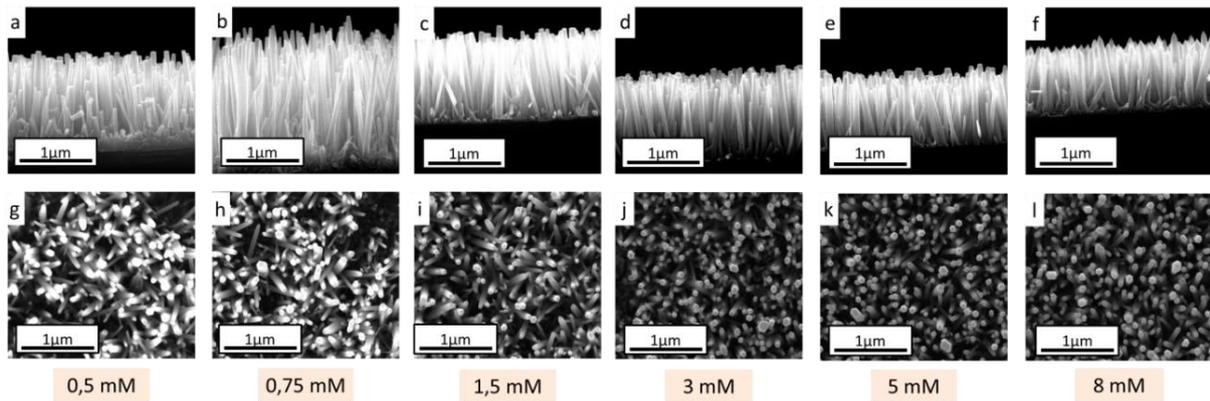


Figure III-32 : Images MEB des croissances de nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique avec une concentration de PEI ( $M_w=750000$ ) variant de 0,5 à 8 mM et une durée de 3h.

Les images MEB de ces croissances de nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique avec les PEI à courtes, moyennes et longues chaînes sont présentées en Figure III-30, III-31 et III-32.

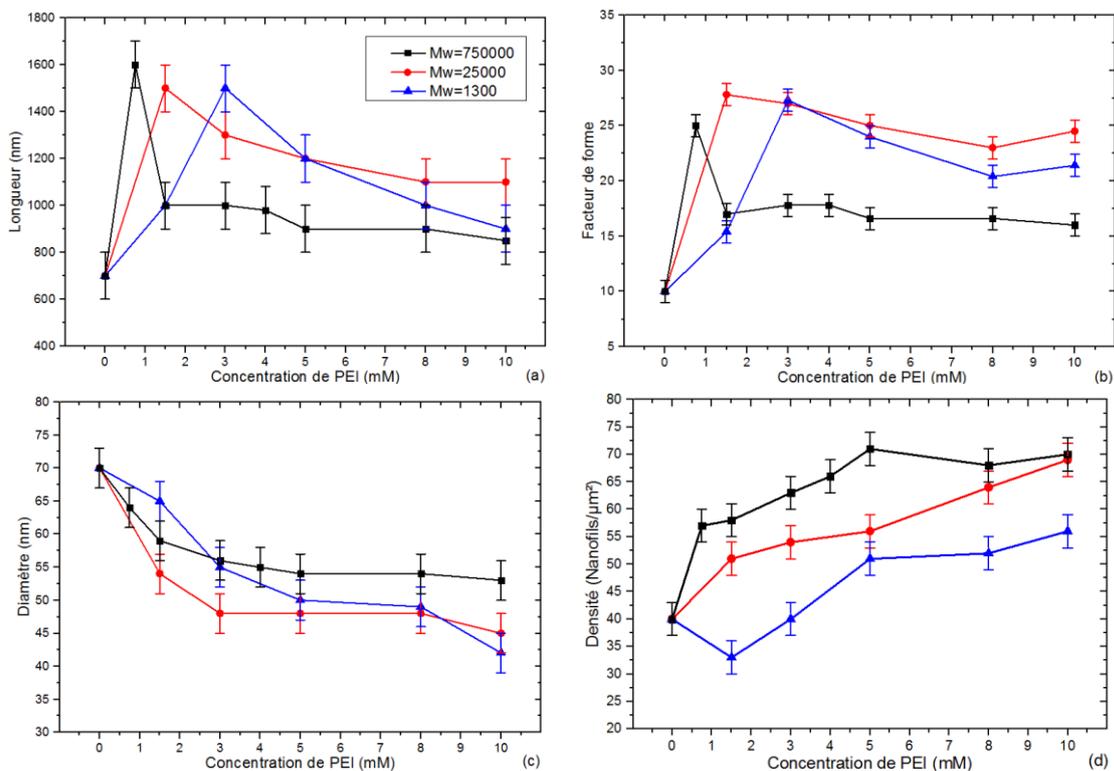


Figure III-33 : (a) Longueur, (b) facteur de forme, (c) diamètre et (d) densité des nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique en fonction de la concentration de PEI et de la longueur des chaînes pour une croissance à 25 mM.

Au premier abord, la morphologie des nanofils dépend fortement de la concentration de PEI ajoutée. En effet, la longueur, le diamètre ainsi que la densité du réseau subissent de grandes variations en fonction de la concentration et de la longueur des chaînes du PEI, comme présenté en Figure III-33.

### 3.3. Evolution de la longueur et du facteur de forme des nanofils

Pour les trois cas de PEI, les nanofils les plus longs sont observés pour de faibles concentrations de PEI en Figure III-33a (inférieure à 4 mM). Néanmoins, la concentration où les nanofils sont les plus longs et atteignent environ 1500 nm se décale de 0,75 mM à 3 mM lorsque la longueur des chaînes diminue de  $M_w=750000$  à  $M_w=1300$ . Une quantité de matière plus importante est disponible pour la croissance axiale dans cette gamme de concentrations en raison de l'adsorption possible du PEI sur les faces verticales des nanofils. De plus, le facteur de forme en Figure III-33b suit fortement la tendance de la longueur comme dans le cas des croissances non-équimolaires de la section précédente. Il atteint une valeur d'environ 27,5 avec les PEI courtes et moyennes chaînes.

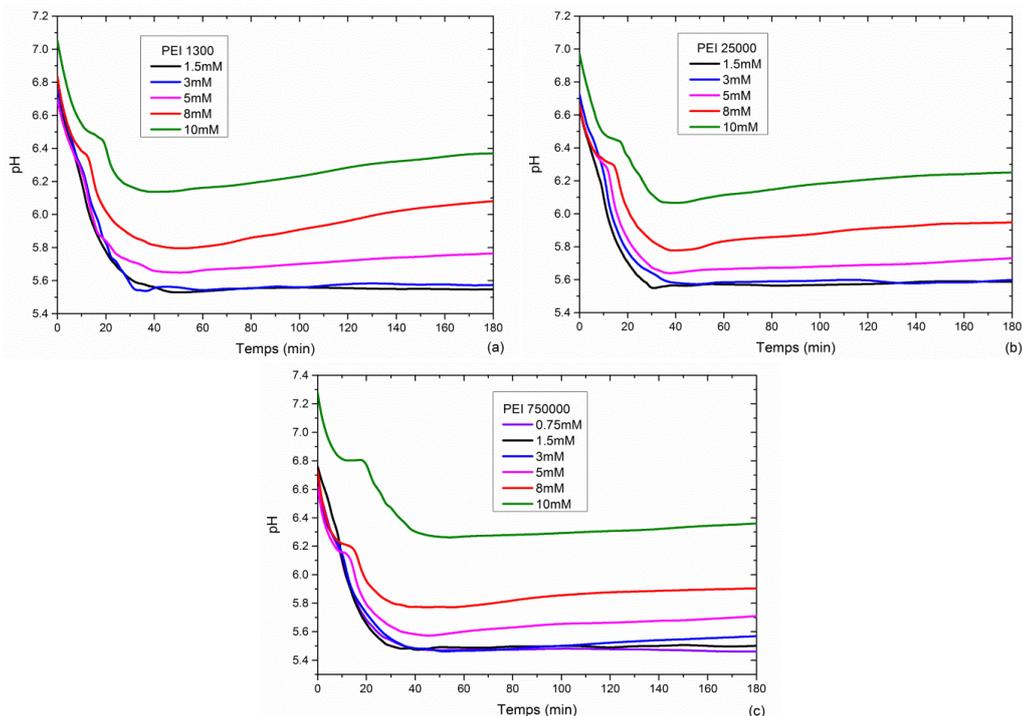


Figure III-34 : pH cinétiques *in situ* du bain de croissance de nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique avec l'ajout de PEI (a)  $M_w=1300$ , (b)  $M_w=25000$ , (c)  $M_w=750000$  présentant des concentrations variables de 0 à 10 mM.

La Figure III-34 présente les courbes de pH cinétique de la solution de croissance en fonction de la longueur de chaînes du PEI et de sa concentration. Avec l'augmentation de la température au cours des premières 20 min, le pH diminue. La température de 60°C, température à laquelle la croissance débute et où les ions  $\text{HO}^-$  commencent à être consommés, est atteinte au bout de 20/25 min. Cela explique la petite stabilisation du pH qui est observée autour de cette durée. Celle-ci est plus marquée avec une forte concentration de PEI car la consommation des ions  $\text{HO}^-$  est probablement retardée par les interactions en solution pouvant affecter le transport des ions. Par la suite, la consommation des ions  $\text{HO}^-$  entraîne une nouvelle chute de pH. Dans le cas des très faibles concentrations, la première stabilisation n'est presque pas présente car la consommation des ions  $\text{HO}^-$  commence quasiment instantanément. Cependant, elle est plus facilement repérable avec le PEI longues chaînes, notamment pour une concentration de 5 mM, encore une fois en raison d'interactions en solution plus importantes avec ce type de PEI. La température de 90°C est atteinte autour de 40 min de croissance, lors de la stabilisation du pH et de l'équilibre réactionnel.

Le pH moyen de la solution est plus élevé, avec une concentration de PEI plus importante, ce qui est dû aux groupements  $\text{NH}_2$ . La diminution de la longueur des nanofils avec de plus fortes concentrations de PEI est probablement causée majoritairement par l'augmentation du pH qui affecte le taux de protonation du PEI, ainsi que le niveau de sursaturation. Il n'a pas été possible d'effectuer de simulations thermodynamiques avec la molécule de PEI à l'aide du logiciel Visual MINTEQ. Néanmoins, par analogie avec d'autres simulations thermodynamiques impliquant la formation de complexes Al-Zn(II), il se pourrait que les courbes de solubilité se décalent vers les hauts pH lorsque la concentration de PEI introduite augmente [334] [305]. Ceci reviendrait en d'autres termes à diminuer le niveau de sursaturation avec l'augmentation de la concentration de PEI. De plus, la formation de complexes PEI-Zn(II), comme discuté dans la littérature, indiquerait que la croissance est régie exclusivement par la croissance hétérogène au détriment de la croissance homogène en solution, contrairement au cas du HMTA seul qui ne produit pas de complexes Zn(II) à de tels pH. De ce fait, la diminution probable de la sursaturation avec de fortes concentrations de PEI réduirait la vitesse de croissance axiale et donc la longueur des nanofils de ZnO. Nous pouvons également observer une légère remontée du pH lors de la croissance avec de fortes concentrations de PEI. Il est possible que certains ions  $\text{HO}^-$ , relâchés graduellement par le HMTA, ne soient pas consommés à cause d'interactions spécifiques en solution ou bien du manque d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  disponibles, ayant pour conséquence l'élévation du pH. Les volumes de ZnO déposés, présentés en Figure III-35, sont fortement influencés par les variations de longueur des nanofils. Ces volumes déposés sont donc plus élevés lorsque la concentration de PEI introduite dans le bain de croissance est faible.

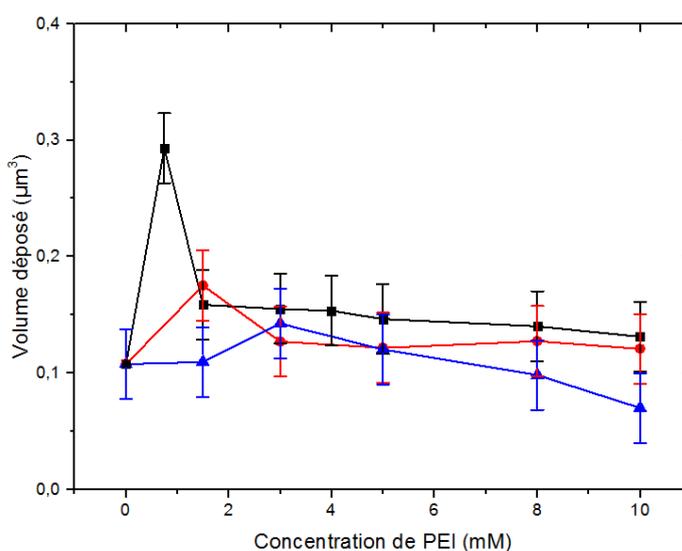


Figure III-35: Volumes de ZnO déposés sur une surface de  $1 \mu\text{m}^2$  en fonction de la concentration de PEI et de la longueur des chaînes déduits des valeurs de longueur, diamètre et densité de la Figure III-33.

### 3.4. Evolution du diamètre des nanofils

L'adsorption du PEI sur les faces verticales des nanofils engendre la réduction de la vitesse de croissance radiale des nanofils, comme le montre la forte diminution du diamètre lorsque la concentration de PEI augmente légèrement de 0 à 3 mM quelle que soit la longueur des chaînes en Figure III-33c. Plus la concentration de PEI est importante, plus les diamètres diminuent. Les plus faibles diamètres de l'ordre de 50 nm correspondent aux concentrations de PEI les plus élevées. Cependant, les diamètres sont relativement constants pour des concentrations de PEI supérieures à 3 mM alors que la longueur continue à chuter, ce qui confirme l'efficacité maximale de faibles concentrations de PEI.

L'adsorption du PEI sur les faces non polaires des nanofils de ZnO engendrerait la présence de ce polymère à la surface des nanofils après leur croissance par dépôt en bain chimique. Celui-ci réduirait l'efficacité des cellules ETA en modifiant l'interface entre le ZnO et l'absorbeur déposé par-dessus. Afin de vérifier la présence du PEI sur les nanofils de ZnO synthétisés, des spectres Raman sont réalisés sur l'échantillon dont les conditions de croissance sont les suivantes :

- $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]=25 \text{ mM}$  ;
- $[\text{HMTA}]=25 \text{ mM}$  ;
- $[\text{PEI, Mw}=1300]=3 \text{ mM}$  ;
- $\text{pH}=6,6$  ;

Les spectres Raman de la Figure III-36a ne présentent pas réellement de grandes différences entre les nanofils non-recuits et ceux recuits, bien que la vibration N-H à  $3385 \text{ cm}^{-1}$  est mieux définie pour les nanofils non-recuits. Toutefois, la raie du ZnO à  $1145 \text{ cm}^{-1}$  est bien plus faible pour ces derniers, ce qui signifie qu'une quantité de matière moins importante est sondée. Ainsi, une normalisation selon la raie du ZnO est effectuée en Figure III-36b. Les vibrations N-H et O-H ressortent de façon très prononcée lorsque les nanofils ne sont pas recuits et diminuent lorsque ceux-ci sont recuits à  $300^\circ\text{C}$  pendant 30 min sous azote. L'intensité importante des vibrations N-H à  $3373 \text{ cm}^{-1}$  atteste de la présence du PEI adsorbé sur les nanofils de ZnO réduisant ainsi le diamètre de ceux-ci mais pouvant également jouer un rôle concernant l'interface nanofils de ZnO-absorbeur dans les cellules ETA. Nous pouvons également observer la forte présence de groupements C-H (comme pour l'étude précédente concernant le HMTA) plus difficiles à éliminer après le recuit.

Ces données expérimentales montrent clairement que le PEI inhibe d'une certaine manière la croissance radiale des nanofils de ZnO, par exemple en s'adsorbant sur leurs faces verticales. Cette particularité est de plus valide aux faibles pH employés ici, qui sont inférieurs à 7. Le mécanisme exact d'adsorption du PEI en fonction des conditions de croissance reste ouvert. Celui proposé dans la littérature et discuté au début de cette section nécessiterait au minimum d'être adapté, car les interactions électrostatiques ne sont pas favorables à ces faibles pH, le taux de protonation du PEI étant très élevé tandis que les faces verticales des nanofils de ZnO sont chargées positivement.

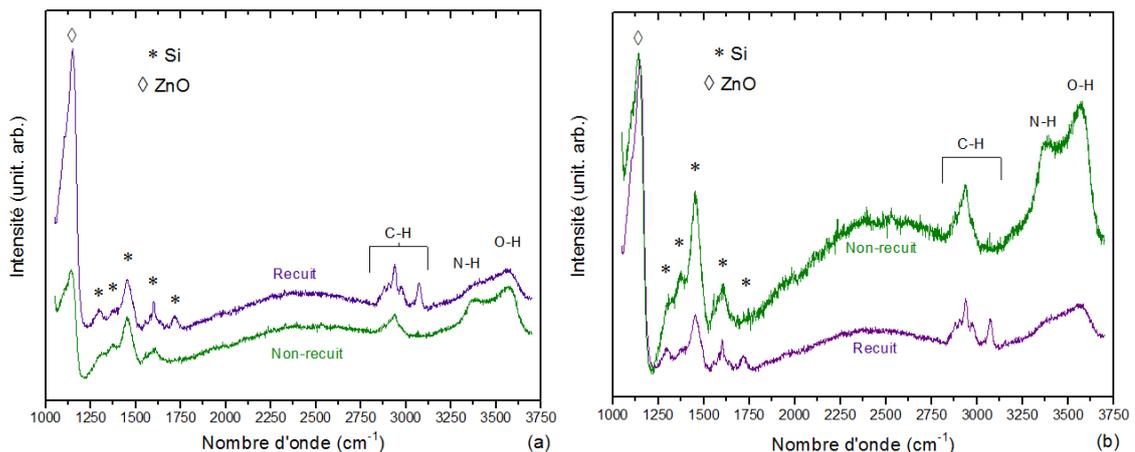


Figure III-36: Spectres Raman des nanofils de ZnO recuits et non-recuits obtenus par dépôt en bain chimique pour une concentration de 25 mM avec l'ajout de 3 mM de PEI à Mw=1300 (a) avant et (b) après normalisation selon le pic du ZnO.

### 3.5. Evolution de la densité du réseau de nanofils

Pour les trois longueurs de chaînes de PEI, la densité apparente augmente avec la concentration du PEI comme montré en Figure III-33d. Ce phénomène est corrélé à la diminution du diamètre et de la longueur réduisant ainsi le processus de coalescence. De plus, une densité de nanofils plus grande est mesurée lorsque les chaînes de PEI sont plus longues. Nous savons que le PEI s'adsorbe sur les plans non polaires des nanofils. Nous avons également vu précédemment que la couche d'amorce de ZnO déposée par procédé sol-gel est constituée de nanoparticules orientées selon l'axe polaire c, mais aussi de nanoparticules semi polaires et non polaires. En principe, comme pour la molécule de HMTA, il se peut que le PEI interagisse avec les nanoparticules autres que polaires de la couche d'amorce de ZnO via le même processus d'adsorption que sur les faces verticales des nanofils. Ceci pourrait influencer sur la densité des nanofils de ZnO synthétisés par dépôt en bain chimique avec l'ajout du PEI. En particulier, l'adsorption de longues chaînes de PEI pourrait être moins efficace que l'adsorption de courtes chaînes, essentiellement due à une forte gêne stérique en solution et à une plus grande difficulté à atteindre la couche d'amorce de ZnO. Il en résulterait une faible adsorption du PEI longues chaînes sur les nanoparticules autres que polaires de la couche d'amorce engendrant une densité de nanofils plus importante. Pour autant, ceci ne serait pas le cas avec le PEI courtes chaînes qui aurait plus de facilité à être adsorbé sur les nanoparticules autres que polaires, perturbant ainsi le processus de nucléation sur les nanoparticules polaires voisines.

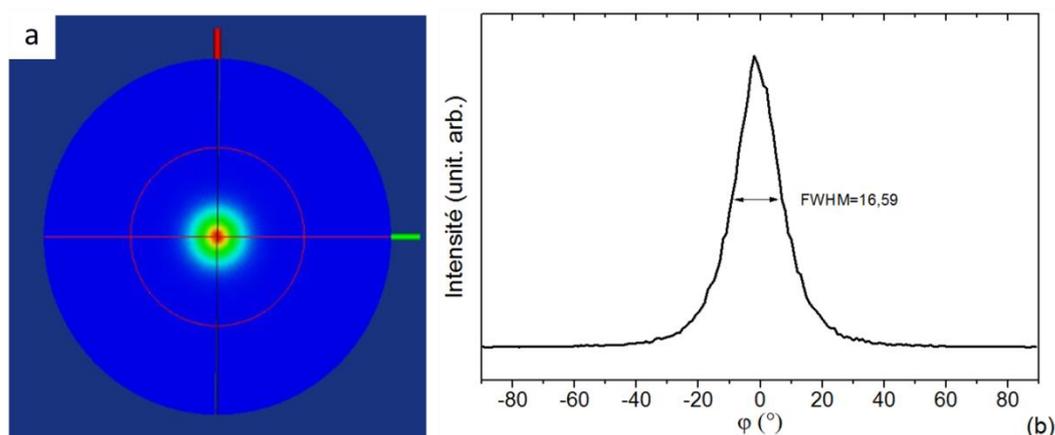


Figure III-37 : (a) Figure de pôle et (b) profil associé de rayons X suivant l'axe c des nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique pour une concentration équimolaire standard de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  et de HMTA de 25 mM avec l'ajout de 3 mM de PEI ( $M_w=1300$ ).

Le PEI possède des chaînes relativement longues. Son adsorption sur les nanoparticules de la couche d'amorce provoque également la détérioration de la verticalité des nanofils, certainement en raison d'une gêne stérique prononcée. La figure de pôle de rayons X en Figure III-37a illustre ce phénomène. Ici, la largeur à mi-hauteur du profil de rayons X des nanofils de ZnO synthétisés avec le PEI en Figure III-37b est plus importante que celle du profil de rayons X des nanofils obtenus sans PEI en Figure III-6b. Les nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique avec du PEI sont donc moins verticaux. L'inclinaison maximum en degrés pour les nanofils synthétisés avec du PEI est d'environ  $16^\circ$ . La Figure III-38 résume schématiquement les effets du PEI sur la croissance des nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique.

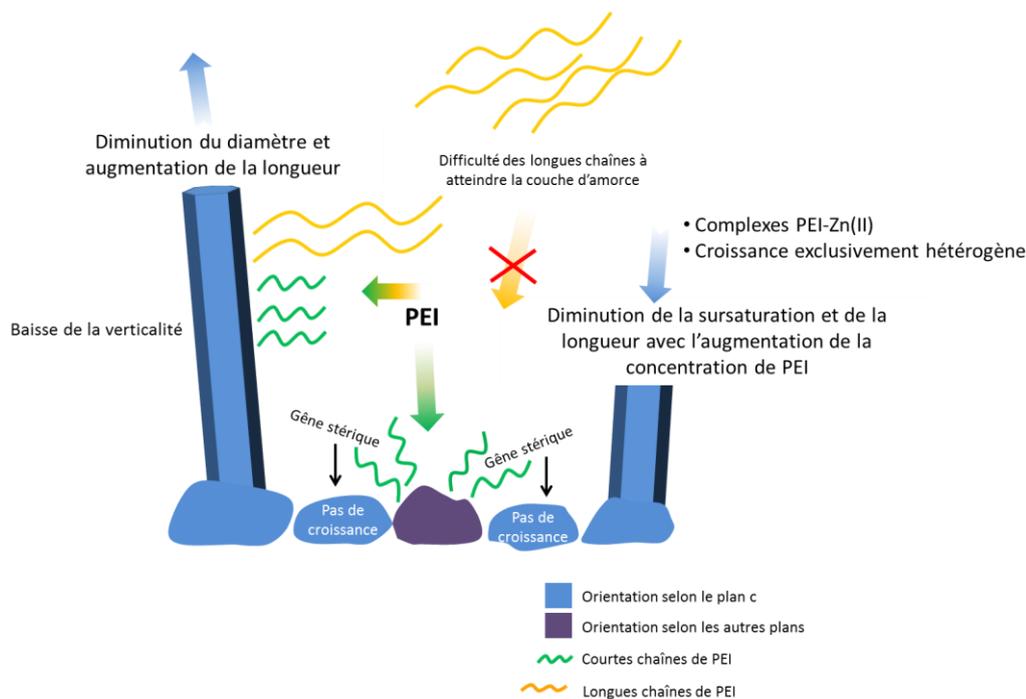


Figure III-38 : Schéma récapitulatif des effets directs du PEI sur les nanofils de ZnO synthétisés par dépôt en bain chimique.

## Conclusion

Nous avons pu voir à travers ce chapitre que la morphologie des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique peut être largement modulée en fonction des précurseurs introduits dans le bain de croissance et de leur concentration. Néanmoins, les effets et les mécanismes peuvent être quelque peu différents lorsque nous observons les rôles du HMTA en comparaison à ceux du PEI. Dans les deux cas, leur ajout provoque une augmentation du pH et une variation du niveau de sursaturation. En revanche, aucun complexe Zn(II) n'est formé avec le HMTA, tandis que le PEI, quant à lui, peut en théorie se lier aux ions  $Zn^{2+}$  aux faibles pH déterminés. Ainsi, le dépôt en bain chimique de nanofils de ZnO avec l'ajout d'un surplus de HMTA est régi à la fois par une croissance hétérogène et par une croissance homogène, à la différence du dépôt en bain chimique avec l'ajout de PEI qui ne serait régi essentiellement par une croissance hétérogène. Ceci joue notamment sur la longueur des nanofils, et par conséquent, sur le volume de ZnO déposé.

L'ajout de ces deux précurseurs lors du dépôt en bain chimique entraîne également une diminution du diamètre des nanofils de ZnO. Ce phénomène est très probablement lié à leur adsorption sur les faces verticales non polaires des nanofils via la protonation des atomes d'azote du HMTA et du PEI. Le mécanisme d'adsorption reste cependant relativement ouvert. En effet, des processus physico-chimiques tels que la formation de liaisons covalentes, de liaisons hydrogènes ou encore d'interactions électrostatiques pourraient être la cause de cette adsorption. En ce qui concerne le PEI, la longueur de ses chaînes pourrait modifier l'efficacité de l'adsorption et provoquer une gêne stérique plus ou moins prononcée jouant également sur le diamètre et la longueur.

De plus, cette adsorption pourrait également se faire sur les nanoparticules orientées suivant des directions autres que polaires de la couche d'amorce de ZnO. La gêne stérique envers les nanoparticules orientées selon l'axe c qui en découlerait, mènerait à une variation du taux de nucléation des nanofils de ZnO. Cela induit une diminution de la densité des nanofils de ZnO. Cependant, dans le cas de l'ajout de

PEI, cela implique également une augmentation de l'angle d'inclinaison moyen des nanofils par rapport à la normale au substrat. En conclusion, la longueur, le diamètre, la densité et la verticalité des nanofils de ZnO obtenus par dépôt en bain chimique peuvent largement être changés et contrôlés à partir des précurseurs et de leur concentration introduits dans le bain de croissance. La morphologie des nanofils de ZnO jouera, au final, sur le rendement de photoconversion des cellules ETA. Les différents rapports de forme des nanofils de ZnO obtenus pour différentes croissances par dépôt en bain chimique effectuées lors de ces études sont résumés dans le Tableau III-5.

Table III-5 : Facteurs de forme des nanofils de ZnO en fonction des conditions de croissance.

<b>[Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (mM)</b>	<b>[HMTA] (mM)</b>	<b>[PEI] (Mw=1300, mM)</b>	<b>pH</b>	<b>Facteur de forme</b>
30	30	0	5,5	14
20	30	0	5,7	20,5
25	25	3	5,6	27,5



# Chapitre IV

## Etude de la croissance de trisulfure d'antimoine sur une surface de dioxyde de titane et du recuit de cristallisation

Comme nous l'avons évoqué lors du Chapitre I, les nanofils de ZnO de type n seuls ne suffisent pas pour la réalisation d'une cellule solaire ETA. Ils doivent être intégrés dans des hétérostructures de type II plus complexes à travers des dépôts successifs de coquilles de TiO<sub>2</sub> et de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Dans ce contexte, la coquille de TiO<sub>2</sub> de type n prévient la dégradation des nanofils de ZnO dans les solutions acides (pH < 3) utilisées pour la croissance de la coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et passive leurs états de surface afin de réduire les recombinaisons électroniques à l'interface [94]. Une coquille de TiO<sub>2</sub> de phase anatase déposée sur les nanofils de ZnO est préférée aux phases rutile ou brookite pour plusieurs raisons :

- Les alignements de bandes de type II permettant la séparation des porteurs de charges photogénérés dans ces hétérostructures sont assurés avec la phase anatase [335] ;
- Les recombinaisons des porteurs de charges sont moins importantes dans la phase anatase améliorant la performance des cellules solaires [336] [337] ;
- Un recuit à plus basse température est nécessaire pour l'obtention de la phase anatase par rapport à la phase rutile [338] ;

La coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> de type p absorbe la lumière et crée des excitons grâce à un coefficient d'absorption élevé [73] et à une énergie de bande interdite de l'ordre de 1,73 eV à température ambiante. Elle forme une hétérojonction p-n de type II avec le TiO<sub>2</sub> afin d'induire une dissociation des excitons permettant l'injection des électrons dans ce dernier, puis dans les nanofils de ZnO vers le FTO. Cependant, la coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> déposée sur la coquille de TiO<sub>2</sub> par des techniques de chimie liquide est amorphe et présente une énergie de bande interdite de l'ordre de 2,2 eV [72]. Un recuit de cristallisation de cette couche de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> est indispensable afin d'obtenir une couche cristallisée, homogène et uniforme, ayant une énergie de bande interdite appropriée ( $\approx 1,7$  eV) pour l'absorption d'une grande partie des photons provenant du spectre solaire.

Le dépôt en bain chimique du Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> amorphe sur des matériaux cristallins tels que le TiO<sub>2</sub> présente aujourd'hui une morphologie relativement bien contrôlée en termes d'épaisseur, d'homogénéité et de continuité du dépôt [279] [280]. Cependant, son recuit de cristallisation cause une déstructuration de la couche et une séparation potentielle de phases. Le recuit standard à une température de 300°C [339] durant environ 30 min provoque typiquement la formation de nanostructures pyramidales produites par la diffusion des atomes d'antimoine et de soufre. Cette perte d'homogénéité, schématisée en Figure IV-1, est évidemment néfaste en ce qui concerne les performances photovoltaïques des cellules et empêche son intégration en tant que coquille sur des réseaux de nanofils de ZnO.

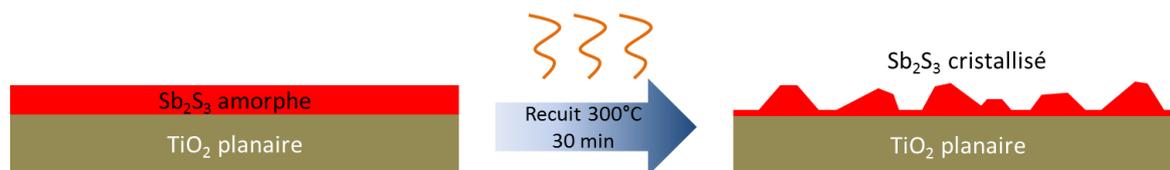


Figure IV-1: Evolution schématique de la morphologie de la couche de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> déposée sur une surface de TiO<sub>2</sub> après un recuit de 30 min à 300°C sous une atmosphère d'azote.

Ainsi, afin de résoudre ce problème, nous avons décidé de réaliser une étude complète concernant le recuit d'une couche planaire de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> déposée sur une surface de TiO<sub>2</sub>. Pour se faire, des approches à la fois *ex situ* et *in situ* sont combinées dans l'optique de comprendre plus précisément les phénomènes mis en jeu lors du processus de cristallisation. A travers ce chapitre, nous allons, dans un premier temps, détailler le protocole mis en place pour la croissance de la couche de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> par dépôt en bain chimique, ainsi que la croissance de la couche de TiO<sub>2</sub> par dépôt par couche atomique (« Atomic Layer Deposition » (ALD)). Dans un second temps, le recuit de la couche de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> est étudié grâce, notamment, à des analyses *ex situ* et *in situ* de spectroscopie Raman et de diffraction des rayons X (DRX). Ce recuit est effectué sous azote afin de limiter la formation d'une phase cubique d'oxyde d'antimoine (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) réduisant la qualité des propriétés structurales et optiques de la couche de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Cette analyse permet de déterminer une gamme de températures idéale pour la cristallisation de la couche de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sans formation de nanostructures pyramidales. Des mesures cinétiques *in situ* (mesures en temps) sont alors réalisées aux températures correspondant à cette gamme (une mesure correspond à une température fixe) afin d'évaluer l'impact du temps de recuit sur la cristallisation de la couche de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Cette large étude permet de comprendre plus précisément les processus de cristallisation et de déterminer les conditions nécessaires du recuit de la couche de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> déposée sur une surface de TiO<sub>2</sub> afin d'obtenir une couche de bonne qualité cristalline, homogène et uniforme sur une grande surface.

## 1. Dépôt des couches de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et de TiO<sub>2</sub>

### 1.1. Etude de la croissance d'une couche de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> par dépôt en bain chimique en fonction du substrat

Les croissances de couches minces de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sont réalisées par dépôt en bain chimique. Elles sont similaires aux croissances par dépôt en bain chimique rapportées dans la littérature [72] [278] [279] [280]. Toutefois, le volume total est divisé par 4, soit 25 mL, afin de limiter la perte de matière et de réduire la taille des échantillons. La procédure de croissance est schématisée en Figure IV-2. De ce fait, 0,1625g de chlorure d'antimoine (SbCl<sub>3</sub>) et 0,9875g de thiosulfate de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sont respectivement dissouts dans 0,625 mL d'acétone et 6,25 mL d'eau. Un bécher contenant 18,125 mL d'eau est également préparé séparément. Chaque bécher est placé dans un bain d'eau refroidi à 10°C pendant quelques minutes. Après refroidissement, les solutions contenant le SbCl<sub>3</sub> et le Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont mélangées afin d'activer les réactions citées dans le Chapitre II. L'eau contenue dans le troisième bécher est ensuite ajoutée. L'échantillon, jouant le rôle de substrat pour la couche de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, est directement positionné à 45° avec la face d'intérêt vers le bas dans cette solution. Celle-ci est maintenue à une température de 10°C durant 1h. Cette température permet de réduire la cinétique de réaction lors de la croissance et de contrôler plus aisément la morphologie de la couche mince de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Le transfert de

matière sur le substrat est inférieur à 5%, menant ainsi à une proportion élevée de croissance homogène dans la solution.

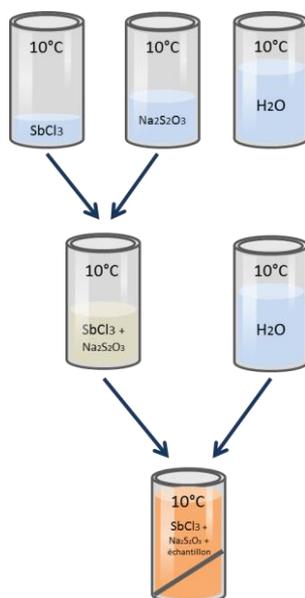


Figure IV-2: Protocole expérimental pour la croissance de couches minces de  $Sb_2S_3$  par dépôt en bain chimique.

Les premiers tests de croissance de couches minces de  $Sb_2S_3$  sont réalisés sur des substrats variés afin d'étudier les caractéristiques d'un dépôt sur différentes surfaces amorphes et cristallines. Les substrats à notre disposition sont des monocristaux de silicium (recouverts d'une fine couche d'oxyde  $SiO_2$  amorphe) et de saphir, ainsi que des couches minces cristallisées de  $ZnO$ ,  $TiO_2$  et FTO. Les images MEB en vue de dessus d'un dépôt de  $Sb_2S_3$  sur ces différents substrats sont présentées en Figure IV-3.

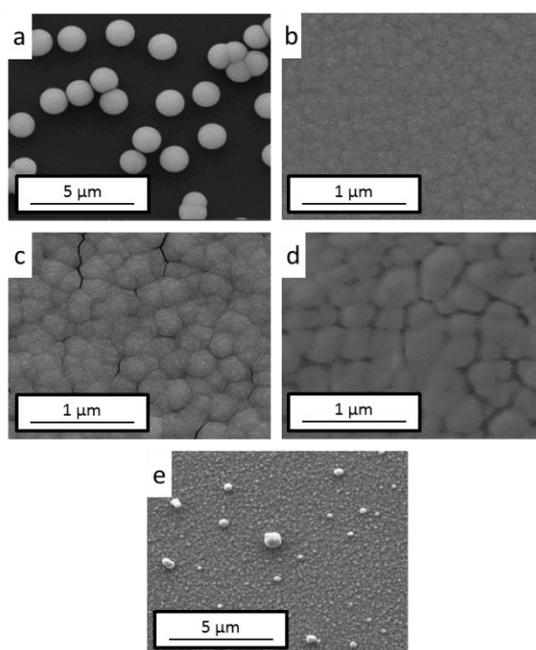


Figure IV-3: Images MEB en vue de dessus du dépôt par bain chimique de couches de  $Sb_2S_3$  sur (a) silicium, (b)  $ZnO$ , (c)  $TiO_2$  anatase, (d)  $Al_2O_3$  et (e) FTO.

L'aspect et l'homogénéité du dépôt varient considérablement en fonction du substrat choisi. En effet, un dépôt sur silicium est composé d'amas sphériques de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ayant un diamètre compris entre 0,5 et 1  $\mu\text{m}$  et répartis de manière aléatoire sur toute la surface de l'échantillon. De plus, la densité et la taille des amas diminuent avec la réduction des concentrations de précurseurs en raison d'une chute du taux de nucléation. Ceci se caractérise par une couleur orange de l'échantillon moins prononcée lors de croissances à concentrations plus faibles. Les dépôts sur les substrats et couches cristallines présentent une couche relativement homogène avec une variation de la taille de grains. En effet, la taille de grains de la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposée sur le substrat de saphir (300-400 nm) est bien plus importante que celle de la couche déposée sur ZnO (50-100 nm). Les différences structurales de la surface de nucléation entre des surfaces polycristallines et amorphes peuvent être la cause des variations morphologiques du dépôt de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (liaisons pendantes, défauts de surface, mouillabilité...).

La croissance de couches de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sur des couches cristallisées de  $\text{TiO}_2$  est appropriée dans l'optique de réaliser des cellules solaires ETA, car elle présente une couche relativement uniforme et homogène sur toute la surface. Cependant, le dépôt d'une fine couche de  $\text{TiO}_2$  cristallisée sur une surface à haut rapport de forme (nanofils), présenté dans le Chapitre V, ainsi que le recuit du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposé sur celui-ci, restent des enjeux primordiaux pour les performances de la cellule solaire ETA. C'est pour cela que ce chapitre est prioritairement destiné à l'étude du recuit de la couche de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposée sur une couche de  $\text{TiO}_2$  cristallisée en phase anatase.

## 1.2. Dépôt de $\text{TiO}_2$ par ALD sur un substrat de silicium

### 1.2.1. Principe

La croissance de couches minces de  $\text{TiO}_2$  est réalisée par procédé ALD. Deux équipements sont disponibles et sont utilisés pour nos études:

- Un réacteur ALD Nano 2.0 développé au SIMaP (Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés) par Elisabeth Blanquet (DR-CNRS, SIMaP) et Alexandre Crisci (IE-CNRS, SIMaP) et accessible dans le cadre de cette collaboration à travers le Labex CEMAM (Centre d'Excellence des Matériaux Architecturés Multifonctionnels) ;
- Un réacteur Fiji F200 de Cambridge Nanotech situé dans la salle blanche du CIME Nanotech (Centre Inter-universitaire de MicroElectronique et Nanotechnologies) ;

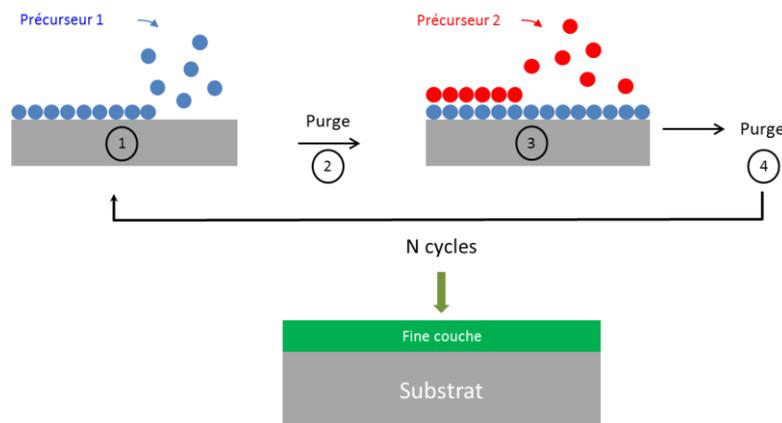


Figure IV-4: Schéma du procédé ALD. Etape 1 - introduction du premier précurseur dans la chambre, étape 2 - purge pour éliminer le surplus, étape 3 - introduction du second précurseur dans la chambre et étape 4 - seconde purge.

La technique de dépôt d'une couche mince par ALD est basée sur l'injection séquentielle des précurseurs chimiques requis pour la croissance [271]. Ils sont introduits séparément sous forme gazeuse afin d'élaborer une couche mince. Ce procédé de dépôt est schématisé en Figure IV-4. Une première couche atomique est déposée sur le substrat lors de l'injection du premier précurseur. Une seconde est ensuite déposée grâce à l'injection du deuxième précurseur. Chaque réactif réagit par chimisorption à la surface du substrat jusqu'à provoquer une saturation du dépôt menant à la formation d'une monocouche. Des purges d'argon (ou d'azote) entre chaque injection de précurseur sont nécessaires afin d'éliminer le surplus de réactifs dans la chambre. Ceci constitue un cycle ALD standard. Plusieurs dizaines voir centaines de cycles sont nécessaires pour l'élaboration d'une couche mince sur un substrat, ce qui implique une durée de dépôt relativement longue. Cependant, cette technique de croissance possède l'avantage d'engendrer une très bonne homogénéité et uniformité de la couche déposée. La croissance s'effectue dans une chambre maintenue à une certaine température. La gamme de températures dans laquelle la vitesse de croissance couche par couche du matériau est idéale et constante est appelée la « fenêtre de températures ALD ». Une température située en dessous de cette gamme n'apporte pas suffisamment d'énergie thermique afin d'activer les réactions, alors qu'une température trop importante provoque la dégradation des précurseurs induisant une mauvaise qualité de la couche déposée en termes d'homogénéité et de cristallinité.

### 1.2.2. Croissance de la couche de $\text{TiO}_2$ au SIMaP

La croissance ALD réalisée au SIMaP s'effectue à l'aide des précurseurs suivants :

- Le tétraisopropoxyde de titane (TTIP) chauffé préalablement à  $45^\circ\text{C}$ , afin de fournir les atomes de titane ;
- Le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ), afin de fournir les atomes d'oxygène ;

Cette couche mince de  $\text{TiO}_2$  est déposée sur des plaques de silicium de type p orientées (100), préalablement nettoyées dans un bain d'acétone sous ultrasons. La température de croissance est fixée entre  $285$  et  $295^\circ\text{C}$  afin de se placer dans le cadre de la fenêtre ALD. Avec ces précurseurs chimiques, celle-ci se situe au-dessus de  $240^\circ\text{C}$ . Le protocole définissant un cycle ALD standard est le suivant:

- Injection TTIP: 4s ;
- Purge: 10s ;
- Injection  $\text{N}_2\text{O}$ : 5s ;
- Purge: 10s ;

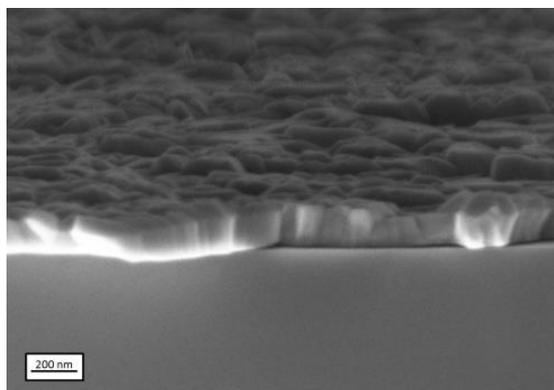


Figure IV-5: Images MEB en coupe de la couche mince de  $\text{TiO}_2$  déposée par ALD au SIMaP dont l'épaisseur est d'environ 200 nm.

Le nombre total de cycles reste variable et peut être contrôlé afin d'obtenir une épaisseur de  $\text{TiO}_2$  bien définie. La vitesse de dépôt par cycle d'une telle croissance est relativement lente et de l'ordre de 2 Å/cycle. Une couche mince de  $\text{TiO}_2$  obtenue par ce procédé en utilisant 1000 cycles est présentée en Figure IV-5. La couche mince de  $\text{TiO}_2$  est cristallisée suivant la phase anatase à la température de dépôt ALD de 295°C. Il n'est donc pas nécessaire d'effectuer un recuit de cristallisation. Le diagramme de DRX en Figure IV-6 confirme cette cristallisation.

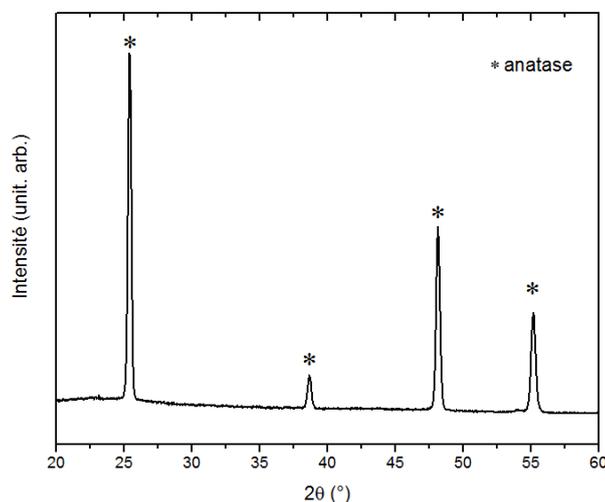


Figure IV-6: Diagramme de DRX de la couche mince de  $\text{TiO}_2$  déposée par ALD au SIMaP dont l'épaisseur est d'environ 200 nm.

Les pics de diffraction caractéristiques à 25,3, 38,7, 48,1 et 55,2°  $2\theta$  correspondent aux plans (101), (112), (200) et (211) parallèles à la surface de la phase anatase du  $\text{TiO}_2$  et sont déterminés grâce à la fiche ICDD 00-021-1272.

### 1.2.3. Croissance de la couche de $\text{TiO}_2$ au CIME

Pour la croissance ALD au CIME, les précurseurs utilisés sont:

- Le tetrakis(diméthylamino)titanium (TDMAT) chauffé préalablement à 75°C, afin de fournir les atomes de titane ;
- L'eau, afin de fournir les atomes d'oxygène ;

Sur la Figure IV-7, la vitesse de croissance par cycle diminue fortement de 1,45 à 0,7 Å/cycle lorsque la température de la chambre augmente de 50 à 150°C. Elle devient relativement constante, autour de 0,6-0,7 Å/cycle, pour des températures situées entre 150 et 250°C. Cette gamme de températures représente la fenêtre ALD correspondant aux précurseurs employés [340]. Au-dessus de 250°C, la décroissance de la vitesse est due à la décomposition des précurseurs sous l'effet d'une température trop importante.

La température de la chambre est fixée, dans notre cas, entre 150 et 200°C afin de se placer dans le cadre de la fenêtre ALD [341] [338] [342]. Le protocole définissant un cycle ALD standard est le suivant:

- Injection  $\text{H}_2\text{O}$ : 0,1s ;
- Purge: 10s ;
- Injection TDMAT: 0,1s ;
- Purge: 10s ;

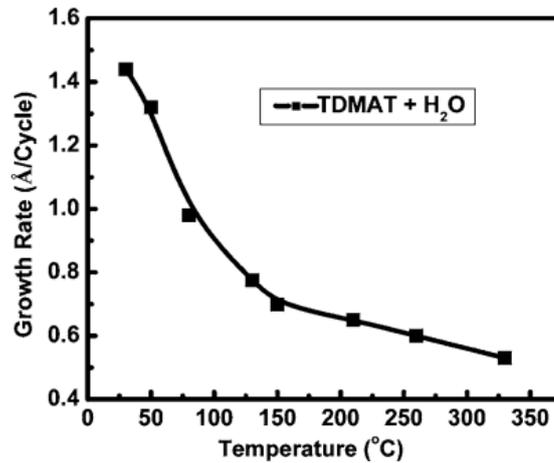


Figure IV-7: Vitesse de croissance par cycle ALD d'une couche mince de  $\text{TiO}_2$  pour un dépôt effectué à partir de Tetrakis(diméthylamino)titanium (TDMAT) et de  $\text{H}_2\text{O}$  en fonction de la température [340].

1000 cycles ALD mènent à la formation d'une couche mince de  $\text{TiO}_2$  d'une épaisseur de 110 nm comme montré en Figure IV-8. La vitesse de dépôt par cycle est donc de moitié inférieure à celle obtenue avec le TTIP par ALD au SIMaP. Cependant, la durée du dépôt est réduite en raison des faibles temps d'injection fixés. L'épaisseur de la couche mince ne nous intéresse que très peu dans ce chapitre car celle-ci est déposée sur silicium seulement afin de jouer le rôle de surface de nucléation à la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . En revanche, concernant le dépôt de cette dernière sur les nanofils de  $\text{ZnO}$  dans le Chapitre V, la connaissance et la maîtrise de ce paramètre seront déterminantes quant aux performances photovoltaïques de l'hétérostructure.

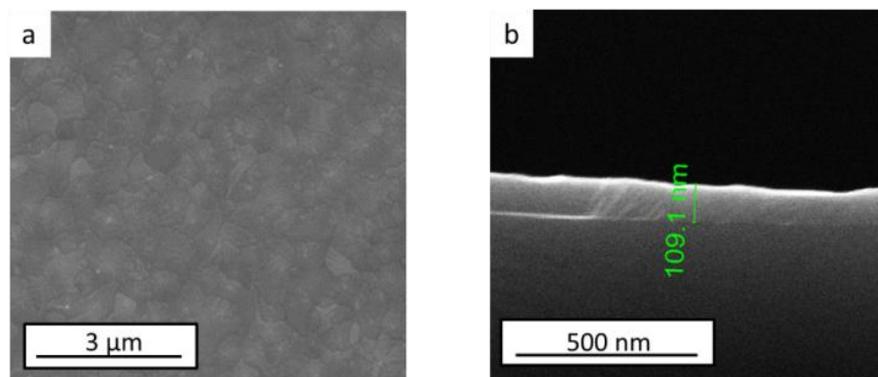


Figure IV-8: Images MEB (a) en vue de dessus et (b) en coupe de la couche mince de  $\text{TiO}_2$  déposée par ALD au CIME dont l'épaisseur est d'environ 110 nm.

Contrairement à la couche mince de  $\text{TiO}_2$  obtenue à partir de TTIP et  $\text{N}_2\text{O}$  au SIMaP, celle réalisée à partir de TDMAT et  $\text{H}_2\text{O}$ , au CIME, n'est que partiellement cristallisée en raison d'une température de dépôt plus faible. Un recuit de cristallisation est nécessaire afin d'obtenir du  $\text{TiO}_2$  parfaitement cristallisé selon la phase anatase. Un recuit à haute température risquant d'engendrer préférentiellement la formation de la phase rutile du  $\text{TiO}_2$  [343] [344], ce dernier est effectué à  $500^\circ\text{C}$  durant 3h sous air afin de transformer la totalité de la phase amorphe en phase anatase. Le diagramme de DRX, en Figure IV-9, confirme une meilleure cristallisation du  $\text{TiO}_2$  après 3h de recuit, grâce à l'augmentation de l'intensité des pics de diffraction caractéristiques à  $25,3$ ,  $37,8$ ,  $48$ ,  $53,9$  et  $55,1^\circ 2\theta$  correspondant aux plans (101), (004), (200), (105) et (211) parallèles à la surface. La phase anatase est déterminée grâce à la fiche ICDD 00-021-1272.

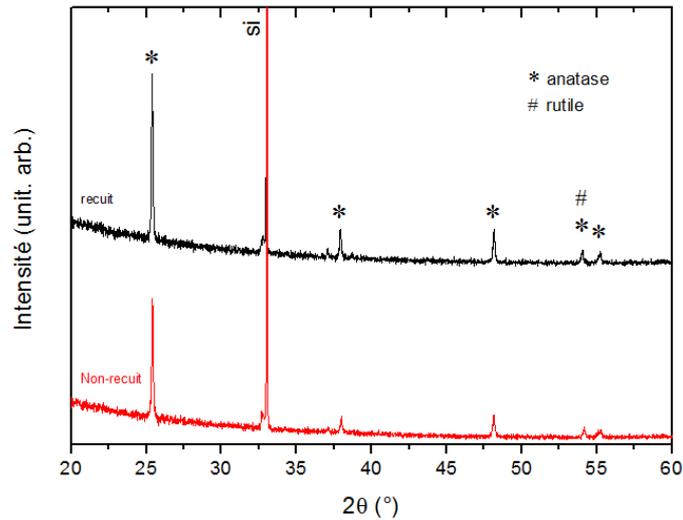


Figure IV-9: Diagrammes de DRX de la couche mince de TiO<sub>2</sub> avant et après recuit à 500°C sous air.

### 1.3. Croissance d'une couche mince de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> par dépôt en bain chimique sur une surface de TiO<sub>2</sub>

La Figure IV-10a présente une image MEB en vue de dessus d'une couche mince de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> élaborée par dépôt en bain chimique sur une couche mince de TiO<sub>2</sub> déposée par procédé ALD sur silicium. La croissance est effectuée durant 1h. Les réactions suivantes ont lieu dans le bain [72]:

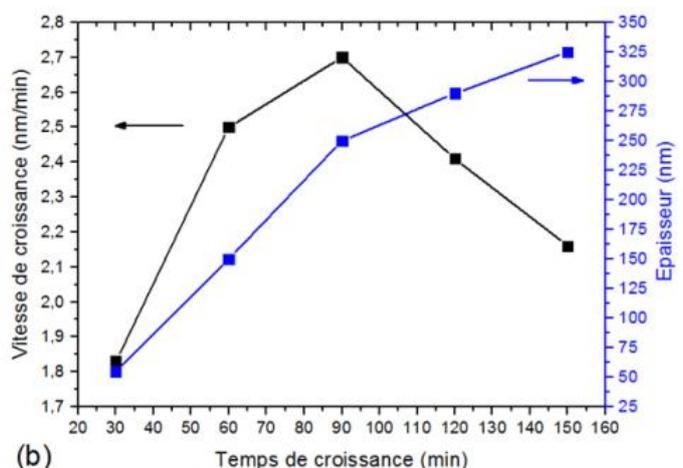
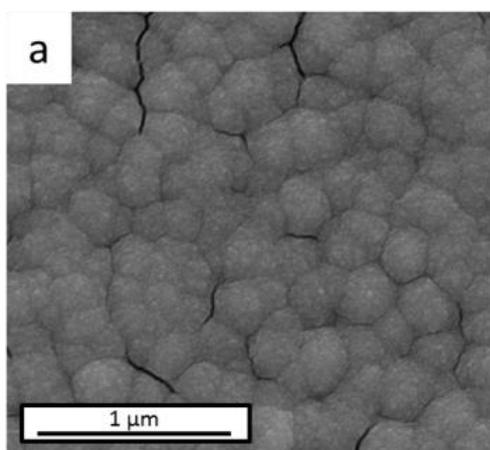
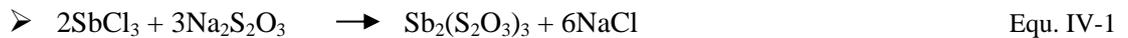


Figure IV-10: (a) Image MEB en vue de dessus du dépôt en bain chimique de la couche mince de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sur une couche mince de TiO<sub>2</sub> après 1h de croissance. (b) Épaisseur de la couche mince et vitesse de croissance en fonction du temps.

La taille moyenne des grains est d'environ 200 nm. Quelques craquelures induisent une légère porosité. Malgré tout, la couche est relativement homogène et uniforme sur toute la surface de l'échantillon. L'évolution de la vitesse de croissance et de l'épaisseur de la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en fonction du temps de croissance est présentée en Figure IV-10b. La vitesse de croissance augmente rapidement et atteint un maximum de 2,7 nm/min au bout de 90 min. Par la suite, la décroissance rapide de cette vitesse de 2,7 nm/min après 90 min à 2,1 nm/min après 140 min est probablement causée par l'appauvrissement des précurseurs chimiques dans la solution. L'épaisseur, quant à elle, augmente continuellement avec le temps. Elle est égale à environ 250 nm après 90 min et atteint 325 nm après 150 min de croissance. Il faut noter qu'au cours d'une croissance à 10°C, une période d'incubation de l'ordre de 15 à 20 min se produit au préalable afin d'activer le processus de nucléation.

L'adhésion de la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposée sur une couche mince de  $\text{TiO}_2$  est relativement bonne car son épaisseur de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres reste faible. En revanche, au-delà d'une épaisseur de 500 nm, cette adhésion se détériore et un délaminage de la couche mince se produit. La couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est amorphe. Les propriétés optiques du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , et principalement son énergie de bande interdite, s'améliorent avec la cristallisation du matériau ; son énergie de bande interdite diminue ce qui est propice à une absorption plus efficace des photons du spectre solaire. En effet, son énergie de bande interdite doit être égale à environ 1,7-1,8 eV afin d'engendrer la création d'excitons résultant d'une absorption des photons efficace. Il est donc nécessaire de cristalliser la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  grâce à un apport d'énergie thermique tout en conservant son homogénéité afin de préserver les performances des cellules solaires reliées.

## 2. Etude *ex situ* du recuit de la couche mince de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ déposée sur une surface de $\text{TiO}_2$

Les recuits effectués dans une gamme de températures allant de 300 à 320°C décrits dans la littérature présentent des couches minces de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  cristallisées avec une bonne absorption des photons [86] [345] [346]. Cependant, à cette température, la création de nanostructures pyramidales causée par la diffusion d'atomes d'antimoine et de soufre dégrade l'homogénéité et la conformité de la couche déposée sur une surface de  $\text{TiO}_2$ . C'est pourquoi une étude complète du recuit de cristallisation de la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est entreprise. Pour se faire, des expérimentations *ex situ* sont combinées à des expériences *in situ* afin de mettre en évidence les phénomènes principaux régissant le processus de cristallisation du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  lors du recuit. Dans l'optique de réaliser des cellules solaires ETA à base de nanofils de  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  dans le Chapitre V, cette étude a pour objectif d'obtenir une couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  cristallisée, compacte et homogène déposée sur une couche mince de  $\text{TiO}_2$ .

Les études *ex situ* du recuit sont réalisées avec des couches minces de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  présentant une épaisseur de l'ordre de 150 à 200 nm. Elles sont déposées sur une couche mince de  $\text{TiO}_2$  d'une épaisseur d'environ 100 nm cristallisée suivant la phase anatase. Les recuits sont effectués dans un four tubulaire sous atmosphère d'azote ( $\text{N}_2$ ). Un recuit en présence d'oxygène engendrerait la formation de la phase cubique d'oxyde d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) dégradant les qualités structurales et optiques de la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

## 2.1. Etude de la morphologie de la couche mince de $Sb_2S_3$ en fonction de la température du recuit

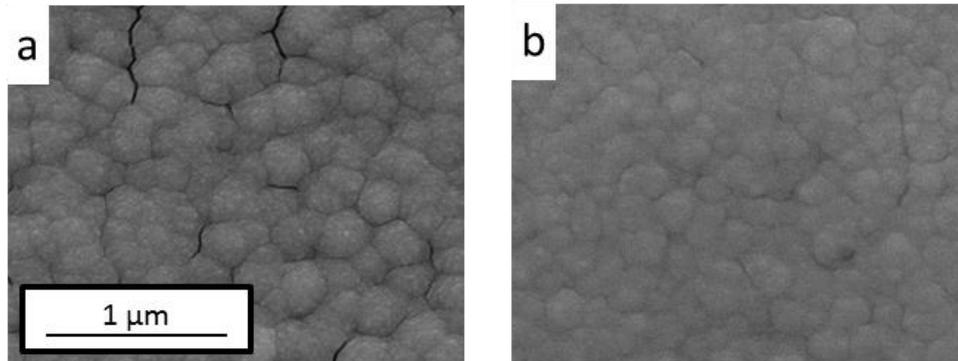


Figure IV-11: Images MEB en vue de dessus de la couche mince de  $Sb_2S_3$  (a) non-recuite et (b) recuite à  $250^{\circ}C$  pendant 30 min sous  $N_2$ .

A partir des images MEB présentées en Figure IV-11, nous pouvons observer une diminution de la taille moyenne des grains de 200 à 150 nm, après un recuit de la couche mince de  $Sb_2S_3$  réalisée à une température de  $250^{\circ}C$ . Les craquelures visibles sur le dépôt non-recuit disparaissent également. Cependant, aucun pic de diffraction caractéristique du  $Sb_2S_3$  n'est révélé après ce recuit de 30 min. Il en est de même pour les recuits effectués à des températures inférieures à  $250^{\circ}C$ .

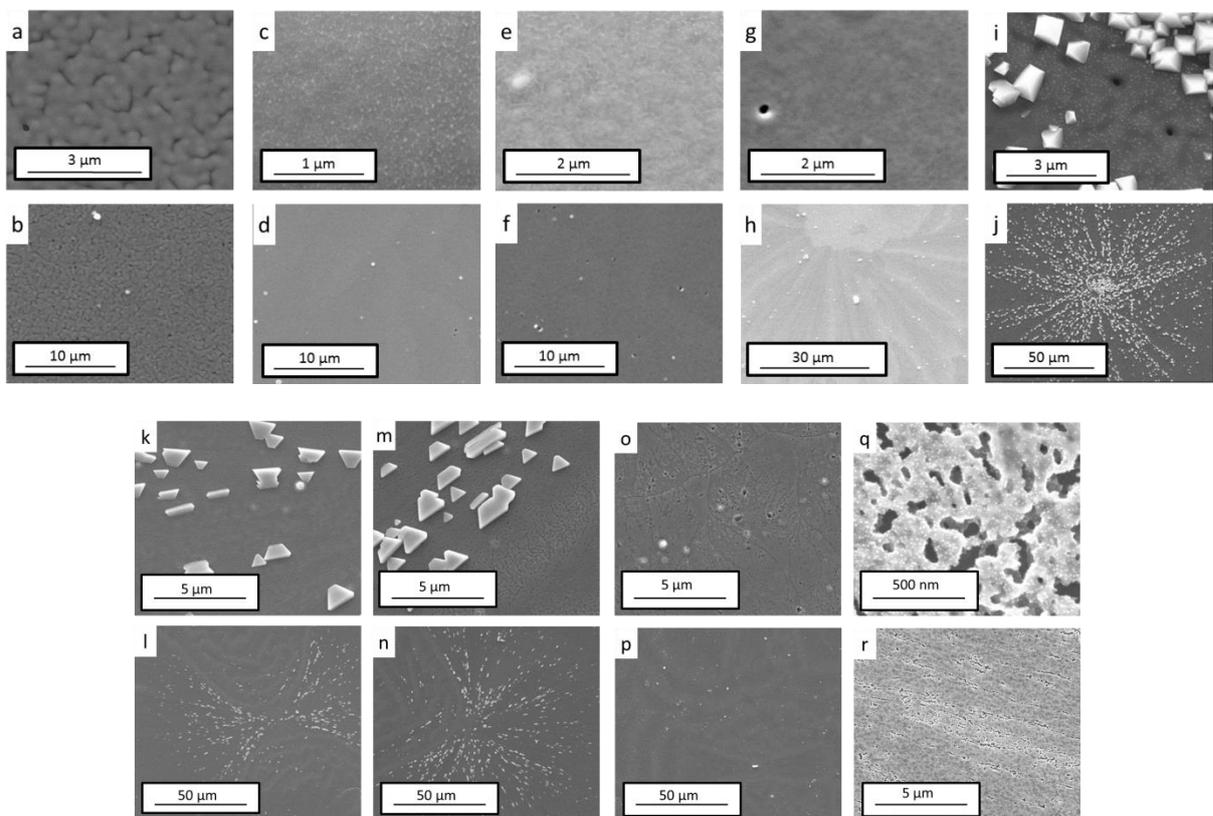


Figure IV-12: Images MEB en vue de dessus de la couche mince de  $Sb_2S_3$  recuite à (a, b)  $260^{\circ}C$ , (c, d)  $270^{\circ}C$ , (e, f)  $280^{\circ}C$ , (g, h)  $290^{\circ}C$ , (i, j)  $300^{\circ}C$ , (k, l)  $320^{\circ}C$ , (m, n)  $350^{\circ}C$ , (o, p)  $370^{\circ}C$  et (q, r)  $400^{\circ}C$  pendant 30 min sous  $N_2$ .

Le changement de morphologie de la couche après le recuit à 250°C indique le début du processus de cristallisation. Afin de vérifier cette hypothèse, des recuits de 30 min de la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  à des températures supérieures allant jusqu'à 400°C sont réalisés. Les images MEB des couches recuites à 260, 270, 280, 290, 300, 320, 350, 370 et 400°C sont présentées en Figure IV-12. Une nette coalescence des grains est observée à partir du recuit effectué à une température de 260°C. Elle devient plus prononcée lorsque la température augmente. De plus, une porosité relative apparaît à cette température. Celle-ci disparaît pour les recuits réalisés à des températures de 270 et 280°C sous l'effet de la coalescence. Un recuit à une température supérieure à 280°C provoque l'apparition de nanostructures pyramidales de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Elles se forment entre 280 et 350°C sous l'effet d'une diffusion des atomes d'antimoine et de soufre, activée par une énergie thermique importante. La formation de ces nanostructures peut être due à une faible adhérence de la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , ou à une séparation de phase induite par le désaccord de maille entre le  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  et par les énergies de surface reliées distinctes [279]. La couche de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  commence à se détériorer pour une température de recuit supérieure à 350°C. En effet, la présence de trous dans la couche est observée pour un recuit effectué entre 350 et 400°C, le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  présentant un point de fusion relativement faible autour de 556°C.

## 2.2. Etude de la cristallisation de la couche mince de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ en fonction de la température du recuit

Des mesures de DRX et de spectroscopie Raman sur les couches recuites à des températures de 260, 270 et 300°C, ainsi que sur la couche non recuite, sont présentées en Figure IV-13 afin d'étudier la cristallisation du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Un spectromètre Raman Jobin Yvon/Horiba Labram produisant un faisceau laser incident de longueur d'onde 632 nm, avec une puissance relativement faible (114  $\mu\text{W}$ ) et un diffractomètre Brucker D8 en configuration standard de type Bragg-Brentano sont utilisés pour ces mesures.

La couche mince de  $\text{TiO}_2$  cristallisée selon la phase anatase est identifiée à  $25,3^\circ 2\theta$  sur les diagrammes de DRX en Figure IV-13a grâce à la fiche ICDD 00-021-1272 et correspond aux plans (101) parallèles à la surface. Un pic de diffraction correspondant aux plans (120) de la phase orthorhombique dite stibnite du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  apparaît après un recuit à 260°C et est identifié en bleu à  $17,5^\circ 2\theta$  grâce à la fiche ICDD 00-042-1393. Pour autant, il reste très faible en intensité. Néanmoins, il est possible qu'un recuit plus long à cette température permette une meilleure cristallisation du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Après un recuit à une température de 270°C, des pics de diffraction de la phase stibnite du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sont clairement observés à  $15,7, 17,5, 22,3, 24,9, 28,5, 35,6, 43,3$  et  $48,5^\circ 2\theta$  correspondant aux plans (020)/(200), (120), (220), (130)/(310), (320), (420), (520) et (600) parallèles à la surface, sans création de nanostructures pyramidales d'après les images MEB en Figures IV-12c et IV-12d. Le recuit à une température de 300°C présente un plus grand nombre de pics de diffraction correspondant à la phase stibnite du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Il présente également la formation de nanostructures pyramidales comme en attestent les images MEB des Figures IV-12i et IV-12j, engendrant un dépôt inhomogène. De plus, la qualité cristalline de la couche est détériorée à cette température de recuit en raison de l'apparition d'une phase cubique senarmontite  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  caractérisée par les pics de diffraction situés à  $13,8, 27,7, 46$  et  $54,5^\circ 2\theta$  correspondant aux plans (111), (222), (440) et (622) parallèles à la surface. Elle est identifiée grâce à la fiche ICDD 00-005-0534.

La raie Raman attribuée à la couche mince de  $\text{TiO}_2$  cristallisée selon la phase anatase est observée sur les spectres Raman en Figure IV-13b à  $144 \text{ cm}^{-1}$ . Les spectres Raman correspondant aux couches de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  recuites à des températures de 260, 270 et 300°C sont présentés en Figure IV-13b. L'intensité de la raie du  $\text{TiO}_2$  décroît largement après les recuits en raison de la cristallisation du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (ou du moins en

raison d'un début de cristallisation). Cet effet est dû à une augmentation de l'absorption des photons, provenant du faisceau laser incident, par la couche mince de  $Sb_2S_3$  sachant que son énergie de bande interdite diminue suite à sa cristallisation.

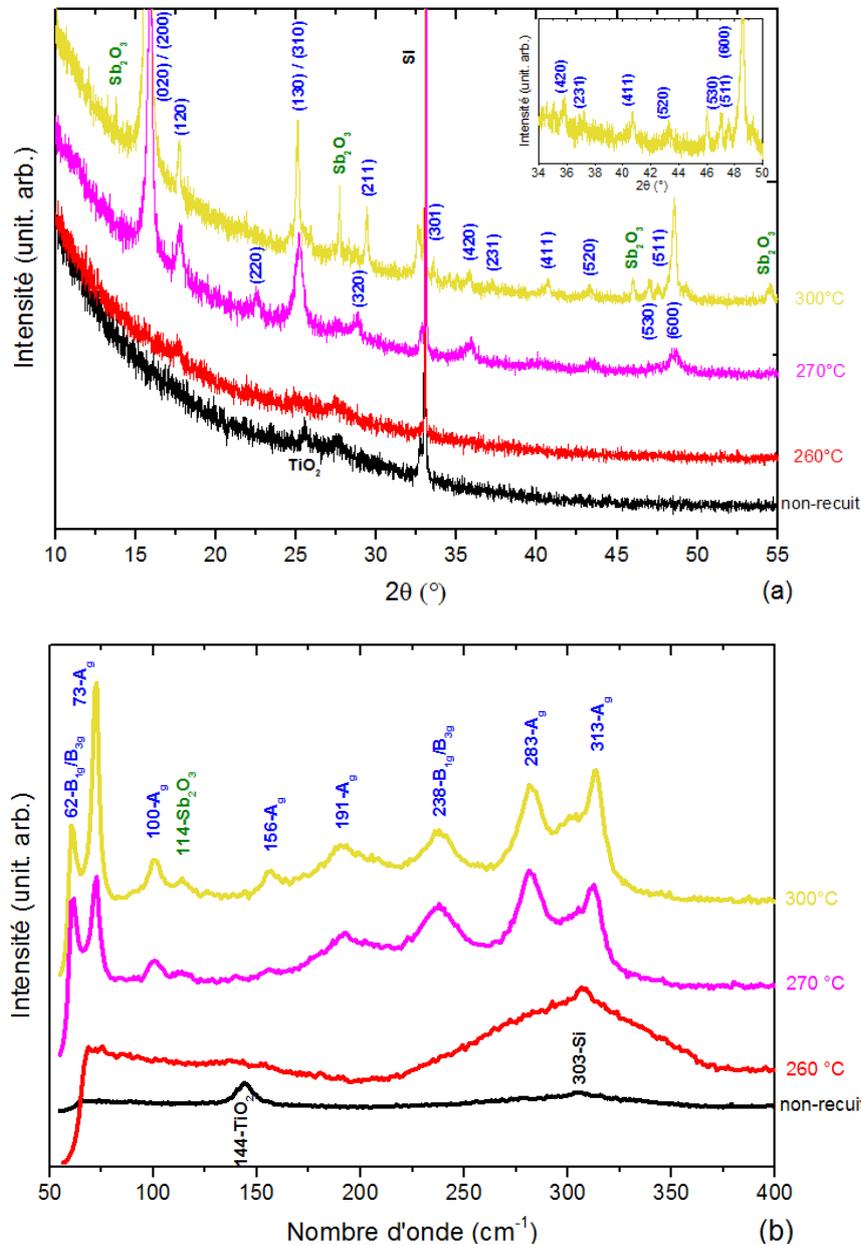


Figure IV-13: (a) Diagrammes de DRX et (b) spectres Raman des couches minces de  $Sb_2S_3$  non-recuites et recuites à 260, 270 et 300°C pendant 30 min sous  $N_2$ .

Une majorité de raies Raman, attribuées aux modes  $A_g$  de la phase stibnite du  $Sb_2S_3$ , dues au mouvement d'élongation de la liaison Sb-S à 73, 100, 156, 191, 283 et 313  $cm^{-1}$ , sont observées après un recuit à 300°C. La présence des modes  $B_{1g}/B_{3g}$  à 62 et 238  $cm^{-1}$  est également détectée, car les spectres Raman sont réalisés sans polarisation du faisceau laser incident. Les raies Raman du  $Sb_2S_3$  sont légèrement moins intenses sur le spectre de la couche recuite à une température de 270°C. En revanche, ces raies n'apparaissent pas sur le spectre de la couche recuite à 260°C. Pour cette dernière température, une raie large, relativement intense, centrée autour de 300  $cm^{-1}$ , indique seulement un léger début de cristallisation de la couche mince de  $Sb_2S_3$ . La phase cubique senarmonite de  $Sb_2O_3$  est observée au travers de la raie Raman à 114  $cm^{-1}$  sur les spectres des couches recuites à 270 et 300°C avec une faible

intensité. De ce fait, la spectroscopie Raman ne nous permet pas réellement de conclure quant à la qualité cristalline et à la composition locale des couches de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Cependant, grâce aux mesures de DRX de ces couches, nous pouvons affirmer que la proportion globale de la phase de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  est plus importante suite à un recuit à  $300^\circ\text{C}$  que pour un recuit à  $270^\circ\text{C}$ . Selon la littérature, cette phase se trouve préférentiellement à la surface de la couche de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [79]. Néanmoins, la Figure IV-14 représentant une cartographie en coupe des éléments chimiques réalisée à l'aide d'une analyse de spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDS) sur une couche recuite à  $270^\circ\text{C}$  pourrait suggérer, malgré sa faible résolution spatiale, que cette phase n'est pas localisée à un endroit précis. Cette mesure est effectuée dans un microscope électronique en transmission et à balayage JEOL 2100F fonctionnant à 200 kV. Sa résolution en mode balayage est de 0,2 nm. Un détecteur JEOL SDD Centurio possédant un grand angle solide allant jusqu'à 0,98 stéradians est utilisé pour cette analyse. Les atomes d'oxygène détectés se trouvent principalement dans la couche de  $\text{TiO}_2$ . Dans la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  il est difficile de dissocier leur signal du bruit. Cela confirme la faible proportion de cette phase lors d'un recuit à  $270^\circ\text{C}$ .

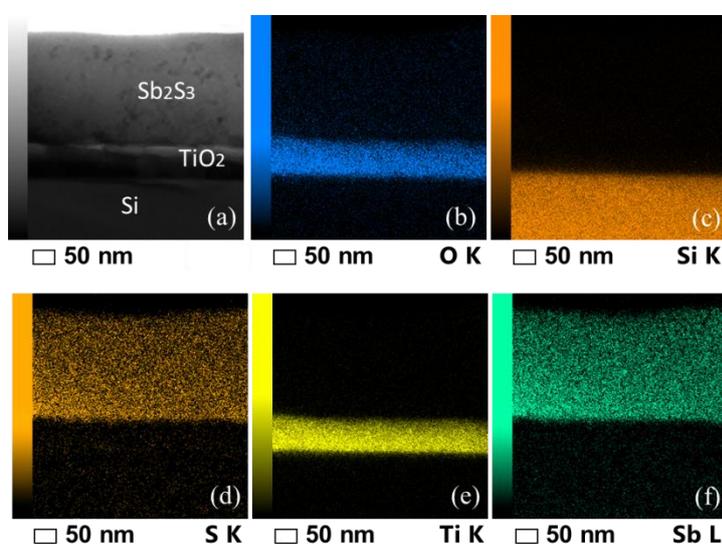


Figure IV-14: (a) Image HAADF et (b-f) cartographies EDS d'une couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  recuite à  $270^\circ\text{C}$  pendant 30 min sous  $\text{N}_2$ .

La cristallisation de la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  provoque la diminution de son énergie de bande interdite, qui se caractérise par l'augmentation de l'absorption des photons dans le domaine des longueurs d'onde du spectre solaire entre 400 et 800 nm. Cette énergie de bande interdite est déterminée grâce à la transmittance totale du matériau, qui est mesurée par un spectrophotomètre d'absorption UV-visible-proche infrarouge équipé d'une sphère intégrante. Le coefficient d'absorption  $\alpha$  calculé à partir de l'Equation II-14 permet de tracer la courbe  $(\alpha h\nu)^n$  (où  $n$  est une constante égale à  $\frac{1}{2}$  pour un semiconducteur à énergie de bande interdite indirecte et égale à 2 pour un semiconducteur à énergie de bande interdite directe) en fonction de l'énergie  $h\nu$  du faisceau incident. Cette courbe présente une partie linéaire située entre 1,5 et 3 eV selon l'axe des abscisses. L'énergie de bande interdite est déterminée comme étant le point d'abscisse où la tangente  $f(x)$  de cette partie linéaire est égale à 0.

L'analyse de spectroscopie d'absorption UV-visible-proche infrarouge des couches de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  non recuites et recuites à  $270^\circ\text{C}$  est réalisée grâce à un spectrophotomètre PerkinElmer lambda950 équipé d'une sphère intégrante. Le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  possède une énergie de bande interdite directe. La constante  $n$  est donc égale à 2 dans le tracé des courbes  $(\alpha h\nu)^n$ . Ces courbes  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  sont présentées en Figure IV-15. La couche de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  non recuite amorphe possède une énergie de bande interdite de 2,38 eV. Après un recuit à une température de  $270^\circ\text{C}$ , son énergie de bande interdite diminue largement et équivaut à

1,84 eV. Ces deux valeurs sont légèrement plus élevées que celles rapportées dans la littérature (2,2 eV et 1,78 eV pour du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  amorphe et cristallisé [72]).

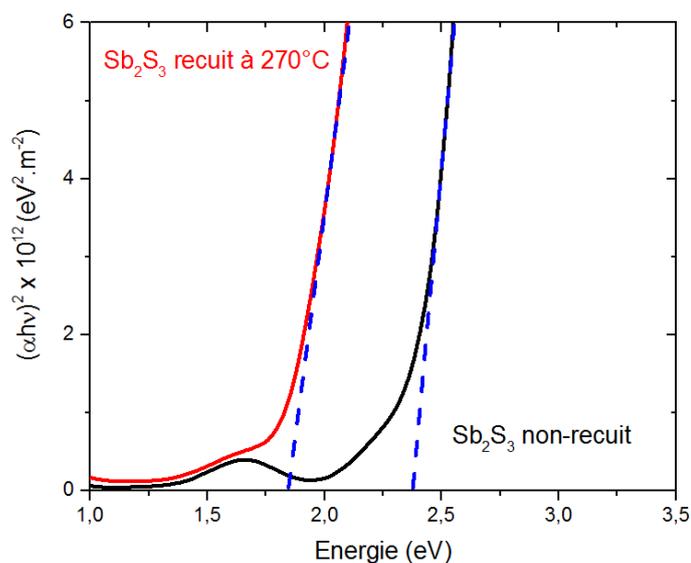


Figure IV-15: Courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  calculée pour une couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  non recuite et recuite à  $270^\circ\text{C}$  pendant 30 min sous  $\text{N}_2$ .

Nous avons pu voir, grâce aux analyses précédentes, que la morphologie et la cristallisation des couches minces de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sont très sensibles aux conditions de recuit. Elles varient largement avec une faible augmentation de la température. De toute évidence, afin d'éviter la formation de nanostructures pyramidales, ce recuit doit se faire à une température inférieure à  $280^\circ\text{C}$  dans une gamme de températures très étroite. C'est pour cela que nous avons réalisé une analyse approfondie *in situ* par spectroscopie Raman et DRX du recuit des couches minces de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  afin de mettre en évidence l'ensemble des processus mis en jeu lors de sa cristallisation.

### 3. Etude *in situ* du recuit de la couche mince de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ déposée sur une surface de $\text{TiO}_2$

Les mesures *in situ* du recuit de la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sont réalisées sur le même type d'échantillons que l'analyse *ex situ* afin de mieux appréhender les processus mis en jeu. Les spectres Raman *in situ* sont enregistrés grâce à un spectromètre Raman Jobin Yvon/Horiba Labram équipé d'un système de refroidissement à l'azote liquide et calibrés avec un échantillon référence de silicium. Un laser He-Ne de longueur d'onde 632 nm est utilisé comme source d'excitation avec une faible puissance de 114  $\mu\text{W}$  à la surface de l'échantillon afin de ne pas modifier la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sous l'effet du faisceau et d'éviter sa photodégradation. Un faisceau laser peut en effet induire la transformation de la phase de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  avec la formation de Sb métallique et de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  [264] [347] [348]. Cette couche est donc très sensible à la puissance incidente du laser. Le faisceau laser est focalisé afin d'éclairer une surface inférieure à  $1 \mu\text{m}^2$  grâce à un objectif x50. La température de recuit est contrôlée par une cellule chauffante commerciale Linkam (THMS600). Les diagrammes de DRX *in situ* sont collectés grâce à un diffractomètre 5 cercles Rigaku SmartLab possédant un goniomètre 5 axes selon la configuration de type Bragg-Brentano utilisant le rayonnement  $\text{K}\alpha_1$  du cuivre produit par un générateur haute puissance à anode tournante de 9kW. La température de recuit est contrôlée grâce à une chambre 1100 Anton Paar DHS.

L'échantillon est placé à l'intérieur d'un dôme en graphite. Ce dôme est nécessaire afin d'éviter les fluctuations de température liées aux échanges thermiques entre l'échantillon et le milieu extérieur. Il permet un meilleur contrôle de la température de recuit qui s'élève au maximum à 310°C. L'ensemble de l'étude *in situ* se divise en deux parties distinctes. La première considère la montée en température du recuit de la couche jusqu'à 310°C. Elle permet d'étudier l'effet de la température sur les propriétés structurales de la couche mince de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. La seconde évalue la cinétique de cristallisation du Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> à une température de recuit donnée. Elle permet d'analyser l'effet du temps pour un recuit de la couche réalisé à une température fixe.

### 3.1. Etude *in situ* en température de recuit

Dans un premier temps, afin de compléter l'étude *ex situ* du recuit de cristallisation du Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> à différentes températures, une analyse *in situ* en température de recuit est réalisée. Nous avons déterminé une plage de températures étendue ne dépassant pas 310°C pour cette étude afin de ne pas engendrer une dégradation de la couche mince de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

#### 3.1.1. Spectroscopie Raman *in situ*

Les spectres Raman *in situ* sont mesurés à partir de la température ambiante (notée TA) jusqu'à 310°C avec un pas de 10°C afin d'observer la cristallisation de la couche mince de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> amorphe. Pour chaque température, un temps de mesure de 10 min est nécessaire afin d'obtenir un signal suffisant en raison de la faible puissance du laser. Une mesure à température ambiante après refroidissement de l'échantillon est également effectuée. Elle permet de s'affranchir de l'effet perturbateur de la température lors de l'enregistrement du spectre. Cela permet d'obtenir un spectre Raman mieux résolu et moins bruité de la couche mince de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> après le recuit. Les spectres Raman enregistrés à température ambiante, de 240 jusqu'à 310°C et après refroidissement, sont représentés en Figure IV-16.

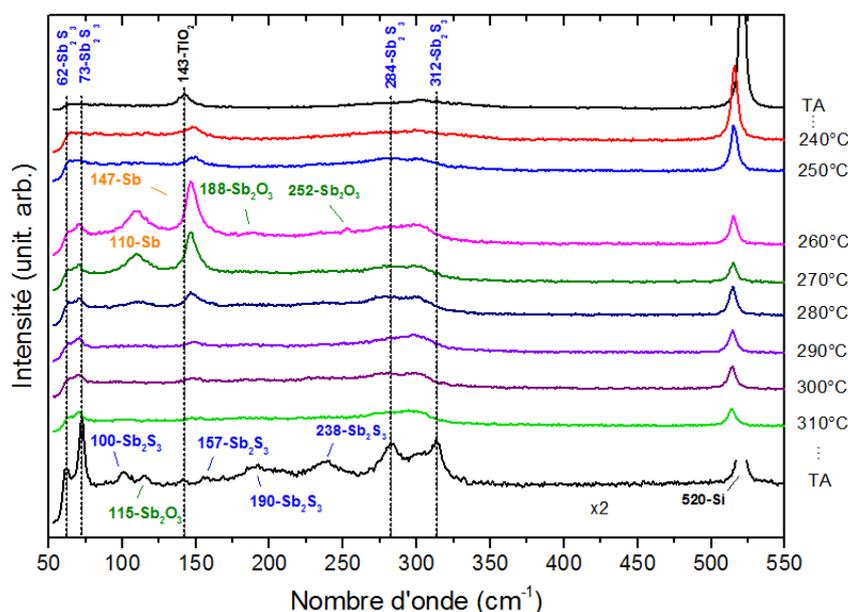


Figure IV-16: Spectres Raman *in situ* de la couche mince de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> recuite de TA à 310°C sous N<sub>2</sub>.

Le spectre Raman mesuré avant le recuit de la couche de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (TA) présente deux raies bien définies à 143 cm<sup>-1</sup> et 520 cm<sup>-1</sup>, attribuées respectivement au mode E<sub>g</sub> de la phase anatase du TiO<sub>2</sub> [349] et au premier ordre des phonons optiques du silicium [350] [351]. La phase amorphe de la couche de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> est

caractérisée par une raie large de faible intensité centrée autour de  $300\text{ cm}^{-1}$  [352] [353]. Elle est superposée au second ordre du silicium qui est localisé à la même fréquence. Cette raie large ne varie pas lorsque la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est recuite à une température inférieure à  $240^\circ\text{C}$ . Par conséquent, aucun changement structural concernant le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ne se produit dans cette gamme de températures de recuit. En revanche, la raie du  $\text{TiO}_2$  se décale vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la température. Ceci pourrait être induit par une certaine pression de surface ou encore le confinement de phonons [354] dû aux faibles dimensions de la couche de  $\text{TiO}_2$ , bien que celle-ci paraît tout de même trop épaisse pour l'observation de ce phénomène. Dans le même temps, la raie du silicium est décalée vers les basses fréquences d'environ  $5\text{ cm}^{-1}$  en raison de la dilatation thermique. A partir de  $240^\circ\text{C}$ , son intensité diminue significativement en raison d'un début de cristallisation de la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  provoquant ainsi la réduction de la profondeur de pénétration du faisceau laser. En effet, la raie large centrée autour de  $300\text{ cm}^{-1}$  s'élargit et se sépare en deux contributions lorsque la température atteint  $250^\circ\text{C}$ . L'une est localisée à  $277\text{ cm}^{-1}$  et l'autre centrée autour de  $300\text{ cm}^{-1}$ . Ce phénomène indique clairement le début de la cristallisation du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  entre  $240$  et  $250^\circ\text{C}$ . Ce changement structural se renforce lorsque la température est élevée à  $260^\circ\text{C}$  avec l'émergence de raies à  $73$ ,  $110$ ,  $147$ ,  $188$  et  $252\text{ cm}^{-1}$ . La raie à  $73\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode  $A_g$  du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  et nous indique que le processus de cristallisation de cette couche est en cours [231] [348] à cette température. Les raies à  $110$  et  $147\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux modes  $E_g$  et  $A_g$  d'une phase d'antimoine (Sb) métallique [355] [356]. La raie Raman à  $147\text{ cm}^{-1}$  pourrait également être attribuée au  $\text{TiO}_2$ . Néanmoins, en plus d'un décalage en fréquence, la température provoque également une baisse de l'intensité de la raie du  $\text{TiO}_2$  [354]. L'augmentation de l'intensité de la raie située à  $147\text{ cm}^{-1}$  est donc plus logiquement attribuée à l'apparition d'une phase Sb métallique. Les raies localisées à  $188$  et  $252\text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence d'une phase cubique de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  [348] créée dans le même temps que la phase Sb métallique. L'intensité des raies de ces phases de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et de Sb métallique diminue avec l'augmentation de la température. Ces raies disparaissent même complètement à  $270$  et  $290^\circ\text{C}$ , respectivement, tandis que les raies larges du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  à  $277$  et  $300\text{ cm}^{-1}$  restent assez stables, avec toutefois une très légère hausse de leur intensité à partir de  $280^\circ\text{C}$ . L'intensité de la raie du  $\text{TiO}_2$  est, quant à elle, très faible aux températures les plus élevées ( $300$ - $310^\circ\text{C}$ ).

Le spectre enregistré après refroidissement de l'échantillon présente un plus grand nombre de raies car la mesure n'est plus perturbée par la température. Aucune raie ne peut être attribuée à la phase de Sb métallique. Cette phase a donc totalement disparu après le recuit, et donc après la cristallisation du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Nous pouvons distinguer huit raies relativement intenses appartenant au  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  à  $62$  ( $B_{3g}$ ),  $73$  ( $A_g$ ),  $101$  ( $A_g$ ),  $157$  ( $B_{2g}$ ),  $190$  ( $A_g$ ),  $238$  ( $B_{3g}$ ),  $284$  ( $A_g$ ) et  $312\text{ cm}^{-1}$  ( $A_g$ ), confirmant la cristallisation de la couche mince. Il devrait être noté également que l'intensité de la raie du  $\text{TiO}_2$  à  $143\text{ cm}^{-1}$  est largement plus faible qu'avant le recuit en raison d'une absorption marquée des photons du faisceau laser par la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  cristallisée. La profondeur de pénétration du faisceau laser est ainsi réduite par la cristallisation du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . La raie à  $115\text{ cm}^{-1}$  est assignée à la phase cubique de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , ce qui est probablement due aux atomes résiduels d'oxygène provenant du solvant ou des précurseurs employés pendant la croissance. L'apparition, puis la disparition, des raies attribuées à la phase de Sb métallique au cours de la montée en température de la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  attestent d'un processus de cristallisation passant par la formation d'une phase intermédiaire de Sb métallique.

### 3.1.2. Diffraction des rayons X *in situ*

Dans l'optique de compléter les résultats de spectroscopie Raman *in situ*, ainsi que d'apporter des informations supplémentaires concernant le processus de cristallisation du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , une étude *in situ* de DRX est menée dans les mêmes conditions. Les diagrammes de DRX à température ambiante, entre  $240$  et  $310^\circ\text{C}$  avec un écart de température de  $10^\circ\text{C}$ , ainsi qu'après refroidissement à  $50^\circ\text{C}$  sont présentés en

Figure IV-17. Les diagrammes enregistrés à une température inférieure à 240°C sont similaires au diagramme mesuré à température ambiante. Ils ne sont donc pas représentés sur la Figure IV-17. Le temps d'acquisition de chaque spectre est de l'ordre de 5 min. Les diagrammes sont mesurés pour des angles  $2\theta$  allant de 10 à 65° car les pics principaux de la phase stibnite  $Sb_2S_3$  cristallisée sont localisés dans cette plage d'angles  $2\theta$  selon la fiche ICDD 00-042-1393.

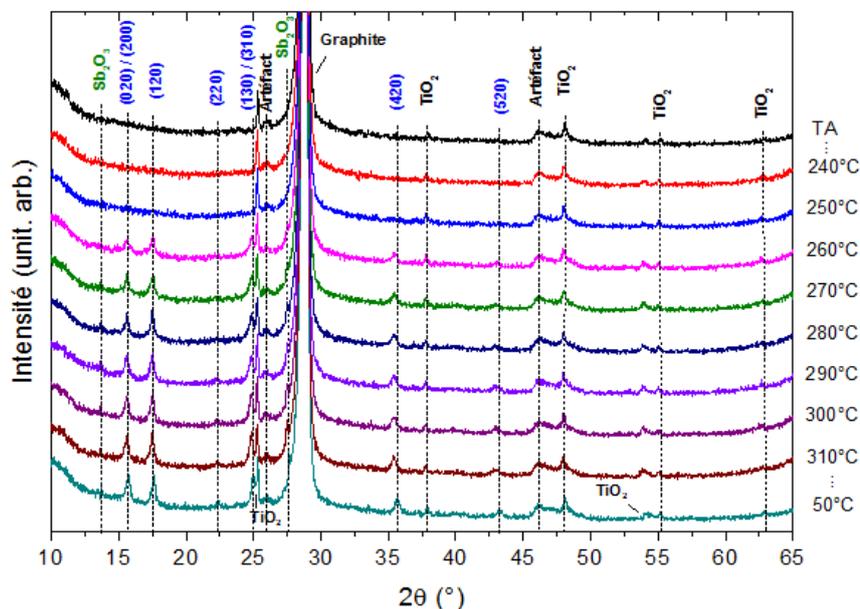


Figure IV-17: Diagrammes de DRX *in situ* de la couche mince de  $Sb_2S_3$  recuite de TA à 310°C sous  $N_2$ .

Les pics de diffraction observés sur le diagramme à température ambiante avant le recuit de la couche mince de  $Sb_2S_3$  en Figure IV-17 situés à 25,3, 37,8, 48,1, 54, 55,2 et 62,9°  $2\theta$  correspondent à la phase anatase du  $TiO_2$  [357]. Le pic à 28°  $2\theta$  est attribué au dôme en graphite. Le pic du substrat de silicium n'est pas observé ici car il apparaît à 69,1°  $2\theta$ , donc en dehors de la plage mesurée. Les pics larges centrés à 25,9 et 46,2°  $2\theta$  proviennent de sources parasites dues à l'équipement de mesure. Le processus de cristallisation de la couche mince de  $Sb_2S_3$  débute à 260°C avec l'apparition de pics pointés à 15,7, 17,5, 22,3, 24,9, 35,6 et 43,3°  $2\theta$  correspondant respectivement aux plans (020)/(200), (120), (220), (130)/(310), (420) et (520) parallèles à la surface selon la fiche ICDD 00-042-1393. Cette observation concorde avec les précédents résultats de spectroscopie Raman concernant la température de début de cristallisation du  $Sb_2S_3$  à 260°C. Cette dernière se trouve dans une gamme de températures très réduite. En effet, l'intensité des pics de diffraction du  $Sb_2S_3$  ne présente aucune variation pour une température de recuit supérieure à 280°C, ce qui confirme la fin de sa cristallisation à partir de cette température. De plus, le ratio 2:3 de la phase  $Sb_2S_3$  ne subit pas d'écart significatif à la stoechiométrie car les pics de diffraction de cette phase ne sont pas décalés par rapport à la fiche ICDD 00-042-1393. Aucun pic relatif à la phase de Sb métallique n'est observé sur les diagrammes de DRX. D'autres pics apparaissent au fur et à mesure du recuit à 13,7 et 27,6°  $2\theta$  et correspondent à la phase cubique senarmonite de  $Sb_2O_3$ . Leur apparition, proche d'une température de 260°C, coïncide relativement bien avec le début de la cristallisation de la couche mince de  $Sb_2S_3$ . Tous les pics de diffraction présents à la fin du procédé à 310°C sont également observés après refroidissement de l'échantillon avec une intensité proche. La mesure DRX *in situ* est donc beaucoup moins affectée par la température que l'analyse de spectroscopie Raman *in situ*.

Les résultats obtenus par les deux techniques *in situ* de spectroscopie Raman et de DRX peuvent être corrélées quant à la température de début de cristallisation de la couche mince de  $Sb_2S_3$ . La formation de

la phase de Sb métallique est observée avec une forte intensité par spectroscopie Raman entre 260 et 290°C, mais n'est pas détectée lors de l'analyse de DRX. Cette phase secondaire est probablement mineure et, par conséquent, ne peut être détectée seulement que par une sonde locale employée par la spectroscopie Raman. Cependant, elle apparaît comme étant primordiale lors du processus de cristallisation de la couche mince de  $Sb_2S_3$ .

### 3.2. Etude cinétique *in situ* à températures de recuit fixes

Afin de compléter les premiers résultats concernant le recuit de cristallisation de la couche mince de  $Sb_2S_3$ , une étude cinétique, toujours en configuration *in situ*, est menée aux températures critiques de cristallisation. Ces températures sont déterminées grâce aux analyses précédentes visant l'obtention d'une couche mince de  $Sb_2S_3$  homogène, compacte et de bonne qualité cristalline (sans présence de la phase de  $Sb_2O_3$ ). En effet, une température de recuit supérieure à 260°C est nécessaire afin d'activer thermiquement, et rapidement, le processus de cristallisation de la couche mince de  $Sb_2S_3$ . De plus, au-dessus d'une température de recuit de 270°C, la formation de nanostructures pyramidales, ainsi que l'apparition d'une phase cubique de  $Sb_2O_3$ , sont observées. Nous cherchons à éviter la création de cette phase afin de ne pas détériorer les propriétés optiques de la couche mince de  $Sb_2S_3$ . Les températures de 240, 250, 260 et 270°C sont choisies pour cette analyse *in situ* et une rampe en température de 25°C/min est employée pour les atteindre.

#### 3.2.1. Spectroscopie Raman *in situ*

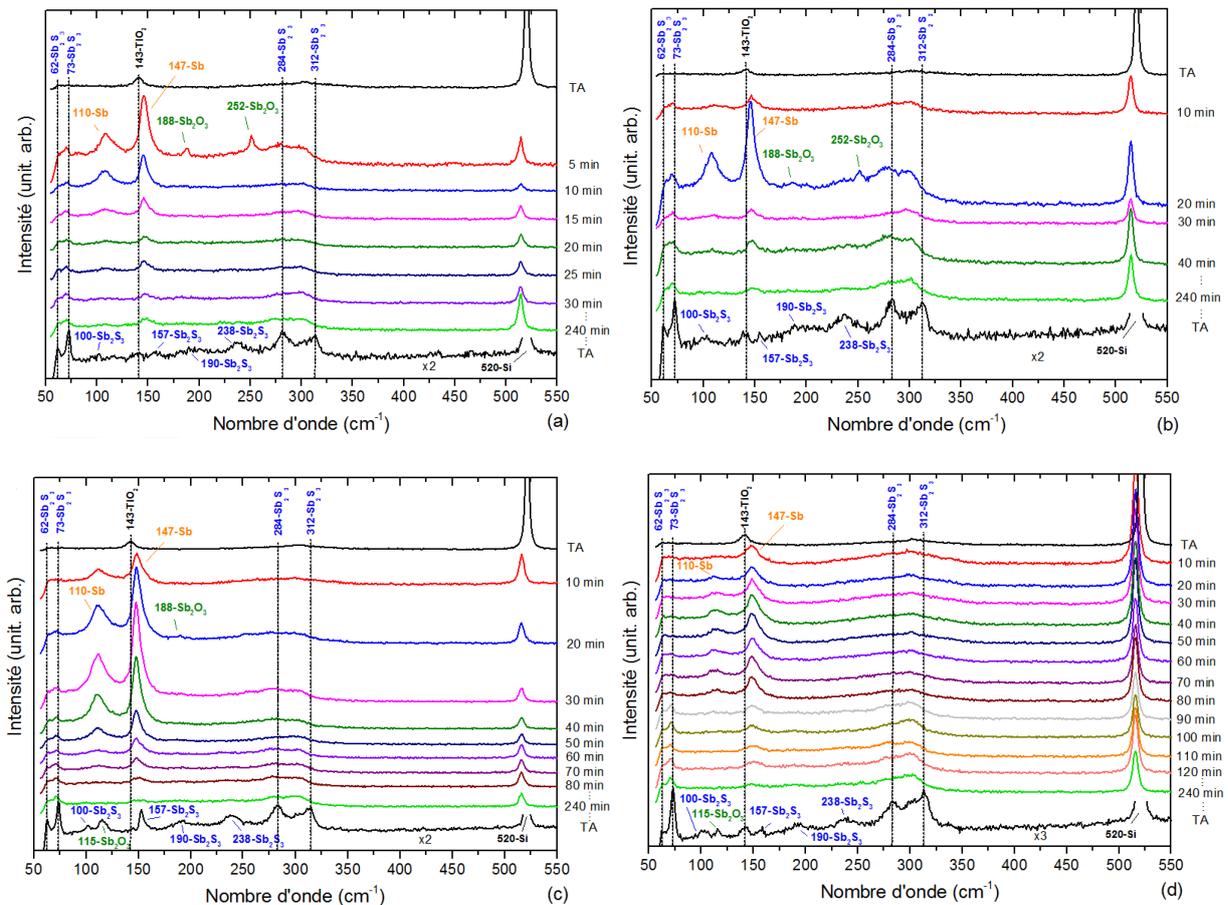


Figure IV-18: Spectres Raman *in situ* de la couche mince de  $Sb_2S_3$  recuite à (a) 270, (b) 260, (c) 250 et (d) 240°C sous  $N_2$ .

Les spectres Raman *in situ* enregistrés à une température de 270, 260, 250 et 240°C sont respectivement présentés en Figures IV-18a, IV-18b, IV-18c et IV-18d. Les spectres des échantillons non recuits sont similaires à celui présenté en Figure IV-16 à température ambiante. Les raies du silicium à 520  $\text{cm}^{-1}$ , du  $\text{TiO}_2$  à 143  $\text{cm}^{-1}$  et de la phase de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  amorphe à 300  $\text{cm}^{-1}$  sont une nouvelle fois observées. Les spectres Raman de l'échantillon mesurés à 270°C en Figure IV-18a indiquent un début rapide de cristallisation du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . En effet, les raies Raman à 110 et 147  $\text{cm}^{-1}$  associées à la phase de Sb métallique et à 188 et 152  $\text{cm}^{-1}$  attribuées à la phase cubique de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sont déjà très intenses après seulement 5 min de recuit. Dans le même temps, les raies Raman de la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  à 73, 277 et 300  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent. Elles s'accompagnent d'une chute de l'intensité de la raie du silicium à 515  $\text{cm}^{-1}$ . Après 10 min de recuit, les raies de la phase cubique de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  à 188 et 252  $\text{cm}^{-1}$  ont disparu et celles de la phase Sb métallique à 110 et 147  $\text{cm}^{-1}$  diminuent fortement. Elles disparaissent complètement après 20 min de recuit. Les spectres Raman correspondant à un recuit d'une durée supérieure ne subissent aucune évolution. La cristallisation de la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est donc totalement achevée après seulement 20 min de recuit. Le spectre Raman collecté après refroidissement de l'échantillon ne révèle aucune raie liée à la phase Sb métallique ou à la phase cubique de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Seules les huit raies correspondant à la phase  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  cristallisée sont observées à 62 ( $\text{B}_{1g}/\text{B}_{3g}$ ), 73 ( $\text{A}_g$ ), 101 ( $\text{A}_g$ ), 157 ( $\text{B}_{2g}$ ), 190 ( $\text{A}_g$ ), 238 ( $\text{B}_{1g}/\text{B}_{3g}$ ), 284 ( $\text{A}_g$ ), et 312  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{A}_g$ ), et viennent s'ajouter à la raie du  $\text{TiO}_2$  à 143  $\text{cm}^{-1}$  et à celle du silicium à 520  $\text{cm}^{-1}$ .

Cette tendance observée pour une température de recuit de 270°C est similaire pour les températures de recuit de 260, 250 et 240°C présentées en Figures IV-18b, IV-18c et IV-18d. Quelques particularités sont malgré tout remarquées. En effet, le début et la fin de la cristallisation de la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , définis respectivement par l'apparition des raies de la phase Sb métallique à 110 et 147  $\text{cm}^{-1}$  et de la phase de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  à 73, 277 et 300  $\text{cm}^{-1}$ , puis par la disparition des raies Raman de la phase Sb métallique, se produisent pour des temps plus longs lorsque la température de recuit diminue de 270 à 240°C. Le début de ce processus de cristallisation est décalé de 5 à 20 min lorsque la température chute de 270 à 240°C. De même, sa fin est décalée de 20 à 90 min avec une diminution de température identique.

De plus, la phase cubique de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  correspondant aux raies à 188 et 252  $\text{cm}^{-1}$  et apparaissant lorsque la raie de la phase Sb métallique à 147  $\text{cm}^{-1}$  est à son maximum, n'est pas observée pour une température de recuit de 240°C et, est très peu observée pour une température de recuit de 250°C. En revanche, cette phase est très étonnamment détectée après le refroidissement par une raie à 115  $\text{cm}^{-1}$  correspondant au mode E seulement pour les échantillons recuits à une température inférieure à 260°C. La phase cubique de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  est donc peut-être formée lors du refroidissement pour les basses températures de recuit. Ce phénomène ne se produit pas pour les températures de recuit de 260 et 270°C, car cette phase apparaît puis disparaît lors du processus de cristallisation à ces températures.

### 3.2.2. Diffraction des rayons X *in situ*

La même procédure est suivie pour l'analyse de DRX *in situ* du recuit de la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  à des températures de 270, 260, 250 et 240°C, les diagrammes correspondant étant présentés en Figure IV-19. Les pics situés à 25,3, 37,8, 48,1, 54, 55,2 et 62,9° 2 $\theta$  correspondent à la phase anatase du  $\text{TiO}_2$ . Celui situé à 28° 2 $\theta$  est attribué au dôme en graphite. Six pics de diffraction à 15,7, 17,5, 22,3, 24,9, 35,6 et 43,3° 2 $\theta$  liés à la phase stibnite de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sont identifiés sur le diagramme de DRX collecté à une température de 270°C. Ils apparaissent après seulement 5 min de recuit et leurs intensités augmentent légèrement après 11 min de recuit. Par la suite, l'intensité de ces pics ne varie plus. Précédemment, les mesures de spectroscopie Raman *in situ* ont montré que le processus de cristallisation de la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  à 270°C prenait une vingtaine de minutes, en suivant l'apparition et la disparition des raies Raman attribuées la phase intermédiaire de Sb métallique. La non détection de cette phase pour l'analyse de DRX nous indique, qu'à cette température, le processus de cristallisation est globalement très rapide et

de l'ordre de 11 min selon la DRX, mais qu'elle se poursuit et prend plus de temps localement pour s'achever au bout de 20 min selon la spectroscopie Raman. De plus, en accord avec la spectroscopie Raman, la phase cubique de  $Sb_2O_3$  n'est pas détectée à cette température de recuit de 270°C.

Pour les températures de recuit de 260, 250 et 240°C, la tendance déjà décrite auparavant avec la spectroscopie Raman *in situ* se vérifie avec la DRX *in situ*. En effet, le processus de cristallisation est d'autant plus long que la température est basse. Le début et la fin du processus de cristallisation global de la couche mince de  $Sb_2S_3$  se décalent respectivement de 5 à 16 min et de 11 à 33 min lorsque la température de recuit chute de 270 à 240°C. De plus, aucun pic de diffraction lié à la phase cubique de  $Sb_2O_3$  à 13,7 et 27,6° 2θ n'est observé dans cette gamme de températures de recuit, confirmant ainsi le caractère mineur et très local de cette phase.

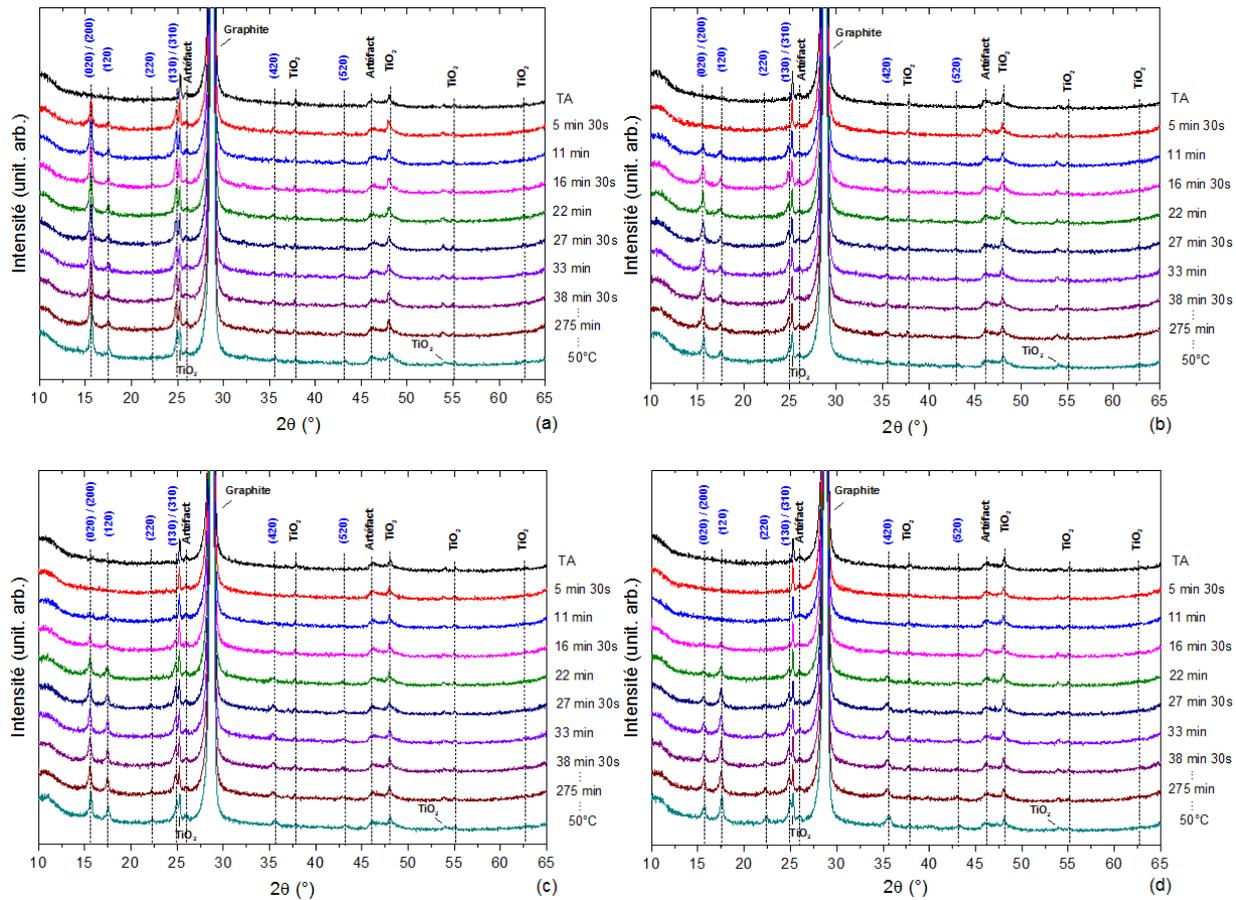


Figure IV-19: Diagrammes de DRX *in situ* de la couche mince de  $Sb_2S_3$  recuite à (a) 270, (b) 260, (c) 250 et (d) 240°C sous  $N_2$ .

Cependant, l'intensité des pics de la phase de  $Sb_2S_3$  sur les diagrammes de DRX après refroidissement de l'échantillon à 50°C, diffère d'une température de recuit à une autre. Ce phénomène se remarque fortement pour les pics situés à 15,7 et 17,5° 2θ correspondant aux plans (020)/(200) et (120) parallèles à la surface. En effet, l'intensité du pic à 15,7° 2θ diminue avec la chute de la température de recuit alors que l'effet inverse se produit pour le pic situé à 17,5° 2θ. Cela traduit clairement une évolution de la texture et du degré d'orientation préférentielle de la couche mince de  $Sb_2S_3$  cristallisée en fonction de la température du recuit, ce que nous allons étudier dans la prochaine section.

### 3.2.3. Textures de croissance

Le calcul des différents coefficients de texture  $C_{hkl}$  et des degrés d'orientation préférentielle  $\sigma$  associés est effectué de la même manière que ceux calculés pour le ZnO dans le Chapitre III grâce à la fiche ICDD 00-042-1393. Huit pics de diffraction attribués à la phase de  $Sb_2S_3$  sont pris en compte dans ce calcul correspondant aux plans (020), (200), (120), (220), (130), (310), (420) et (520) parallèles à la surface. Le coefficient de texture maximum est égale à 8 et le degré d'orientation préférentielle maximum est égale à  $\sqrt{8-1} = 2,646$ . Une déconvolution des 4 pics de diffraction (020), (200), (130) et (310) pour chaque température est nécessaire afin de déterminer les coefficients de texture. Celle-ci est réalisée à l'aide du logiciel Topas [358] en considérant 2 fonctions de type Pseudo-Voigt. Un exemple de la déconvolution des pics (020) et (200) situés entre  $15,6$  et  $15,8^\circ 2\theta$  pour une température de recuit de  $270^\circ C$  est présenté en Figure IV-20.

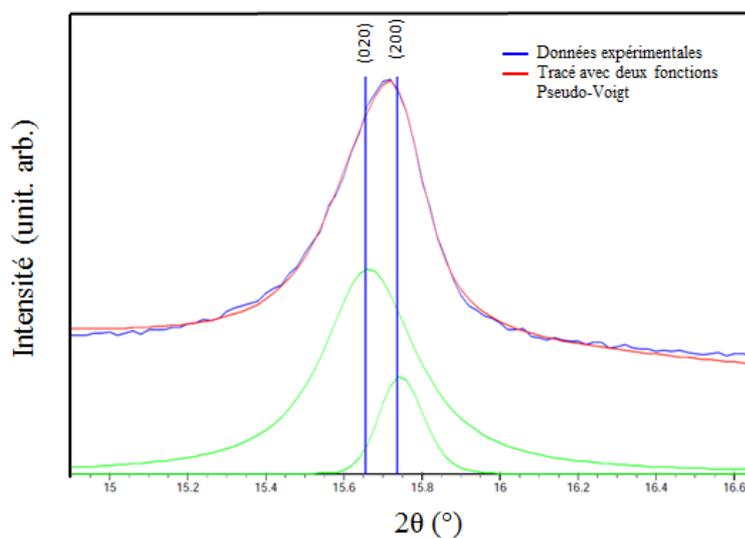


Figure IV-20: Déconvolution des pics de diffraction des plans (200) et (020) de la couche mince de  $Sb_2S_3$  recuite à  $270^\circ C$  sous  $N_2$ .

Les différents coefficients de texture  $C_{hkl}$  des couches minces de  $Sb_2S_3$  cristallisées sont fortement dépendants de la température de recuit. Les valeurs de ces coefficients de texture  $C_{hkl}$  sont présentées en Figure IV-21a en fonction de la température de recuit. Les coefficients de texture des plans (310) et (130) parallèles à la surface sont relativement stables pour toutes les températures de recuit. Les coefficients de texture des plans (120), (220), (420) et (520) parallèles à la surface diminuent avec l'augmentation de la température de recuit, alors que ceux des plans (020) et (200) parallèles à la surface augmentent considérablement. De ce fait, les couches de  $Sb_2S_3$  cristallisées sont orientées selon les plans (420) et (520) parallèles à la surface (avec des coefficients de texture respectifs de 2,03 et 1,4) lorsqu'elles sont recuites à  $240^\circ C$  et selon les plans (200) et (020) parallèles à la surface (avec des coefficients de texture respectifs de 2,59 et 2,27) lorsqu'elles sont recuites à  $270^\circ C$ . En d'autres termes, environ 60% des grains de la couche sont orientés selon les plans (200) et (020) parallèles à la surface pour cette dernière température. Nous pouvons en déduire une transition de texture favorable aux plans (200) et (020) parallèles à la surface lorsque la température de recuit passe de  $240$  à  $270^\circ C$ . Cette évolution, présentée en Figure IV-21b, implique une amélioration du degré d'orientation préférentielle qui augmente de 0,54 à 0,87 pour des températures de recuit respectives de  $240^\circ C$  et  $270^\circ C$ .

IV. Etude de la croissance de trisulfure d'antimoine sur une surface de dioxyde de titane et du recuit de cristallisation

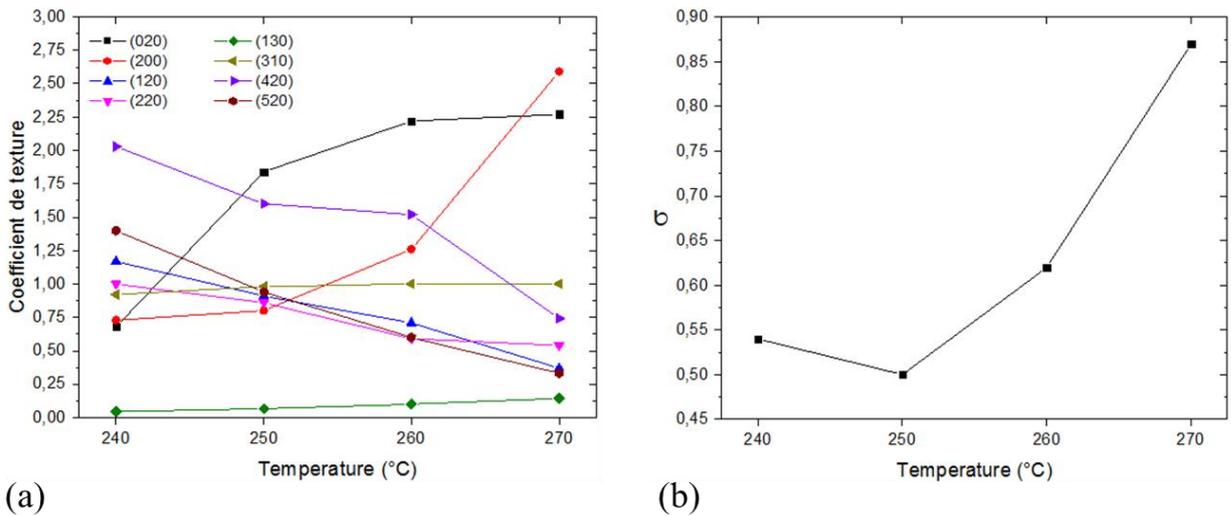


Figure IV-21: (a) Coefficients de texture et (b) degrés d'orientation préférentielle des couches minces de  $Sb_2S_3$  recuites à des températures de 240, 250, 260 et 270°C sous  $N_2$ .

Ce phénomène est illustré par l'augmentation de la taille verticale (dans l'épaisseur) des cristallites orientées selon les plans (200) et (020) parallèles à la surface lorsque la température de recuit est plus importante, comme montré en Figure IV-22. Elle est calculée grâce à l'équation de Scherrer suivante [359]:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equ. IV-5}$$

où  $L$  est la taille des cristallites,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $\theta$  et  $\beta$  sont respectivement égales à la moitié de la position (la moitié de l'angle  $2\theta$  sur l'échelle des abscisses) et à la largeur à mi-hauteur du pic considéré et  $K$  est une constante égale à environ 0,9.

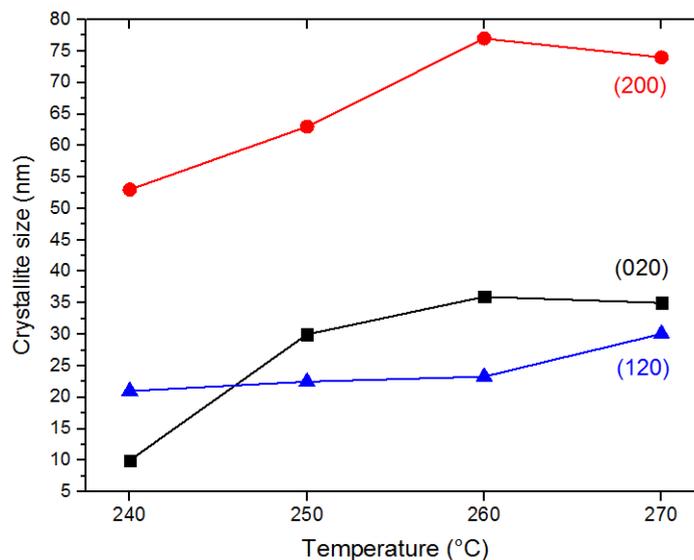


Figure IV-22: Taille des cristallites orientées selon les plans (200), (020) et (120) parallèles à la surface des couches minces de  $Sb_2S_3$  recuites à des températures de 240, 250, 260 et 270°C sous  $N_2$ .

La taille des cristallites augmente de 53 à 74 nm pour les plans parallèles à la surface orientés (200) et de 10 à 35 nm pour les plans parallèles à la surface orientés (020). La différence de la taille des cristallites

orientées selon ces plans avec des coefficients de texture assez similaires révèlent que la densité des grains orientés selon les plans (020) parallèles à la surface est beaucoup plus grande. La barrière de nucléation des grains orientés selon les plans (200) parallèles à la surface est probablement plus élevée. De plus, l'augmentation de la taille des cristallites orientées selon les plans (120) parallèles à la surface de 21 à 30 nm, alors que leur coefficient de texture diminue, montre que leur densité est fortement réduite. Ceci est lié à leur consommation par les grains proches orientés selon les plans (200) et (020) parallèles à la surface et dû à un processus de croissance anormale de grains dont le développement est favorisé selon des plans précis parallèles à la surface minimisant l'énergie libre par unité de volume [360] [361].

La transition de texture des couches de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  avec la température de recuit, liée à l'augmentation significative de la taille des cristallites orientées selon les plans (200) et (020) parallèles à la surface, peut être également considérée à des températures de recuit plus élevées de l'ordre de  $300^\circ\text{C}$  engendrant la formation de nanostructures pyramidales. Pour cette température de recuit, les coefficients de texture des plans (200) et (020) parallèles à la surface sont respectivement égaux à 4,55 et 3,02. Les nanostructures pyramidales créées pour des températures de recuit supérieures à  $280^\circ\text{C}$  sont donc orientées selon les plans (200) et (020) parallèles à la surface.

## Conclusion

Nous avons pu voir à travers ce chapitre que le dépôt en bain chimique de couches minces de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  dépend de nombreux facteurs. En effet, le dépôt d'amas sphériques est observé sur des substrats amorphes, alors qu'une couche homogène est synthétisée sur des substrats/surfaces cristallins. Cette couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est amorphe. Un recuit de cristallisation est donc nécessaire afin d'obtenir une couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  possédant une énergie de bande interdite autour de 1,7 eV dans l'optique d'absorber efficacement les photons du spectre solaire. Le processus de cristallisation d'une couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  de l'ordre de 150 nm d'épaisseur déposée sur une surface de  $\text{TiO}_2$  cristallisée selon la phase anatase, varie en fonction du temps et de la température du recuit.

Un recuit typique à  $300^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$  engendre une modification de la morphologie de la couche de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  avec une diffusion des atomes d'antimoine et de soufre formant des nanostructures pyramidales à la surface du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . La diffusion des atomes d'antimoine et de soufre réduit les qualités d'absorption de photons et de séparation des porteurs de charges dans les hétérostructures à base de nanofils. Ce processus de cristallisation est ainsi régi par l'apparition et la disparition d'une phase de Sb métallique observée à partir d'une analyse de spectroscopie Raman à 110 et  $147\text{ cm}^{-1}$ . De plus, à cette température de recuit, une phase cubique de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  détériorant les propriétés structurales de la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est observée une fois le processus de cristallisation terminé, comme indiqué sur la Figure IV-23. Un recuit de la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  à plus basse température autour de  $270^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$  d'une durée relativement courte de l'ordre d'une vingtaine de minutes est proposé grâce aux études de spectroscopie Raman et de DRX *ex situ* et *in situ* présentées dans ce chapitre afin de permettre une cristallisation de la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sans formation de nanostructures pyramidales et d'éviter au maximum la création d'une phase cubique de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Un tel recuit passe également par la formation d'une phase intermédiaire de Sb métallique et engendre une orientation préférentielle de la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  selon les plans (200) et (020) parallèles à la surface. Un recuit à plus basse température de l'ordre de  $240^\circ\text{C}$  n'est pas favorable à la cristallisation de la couche mince de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  car il implique une diminution de sa texture, une augmentation de la durée du processus de cristallisation, ainsi que la formation de la phase cubique de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

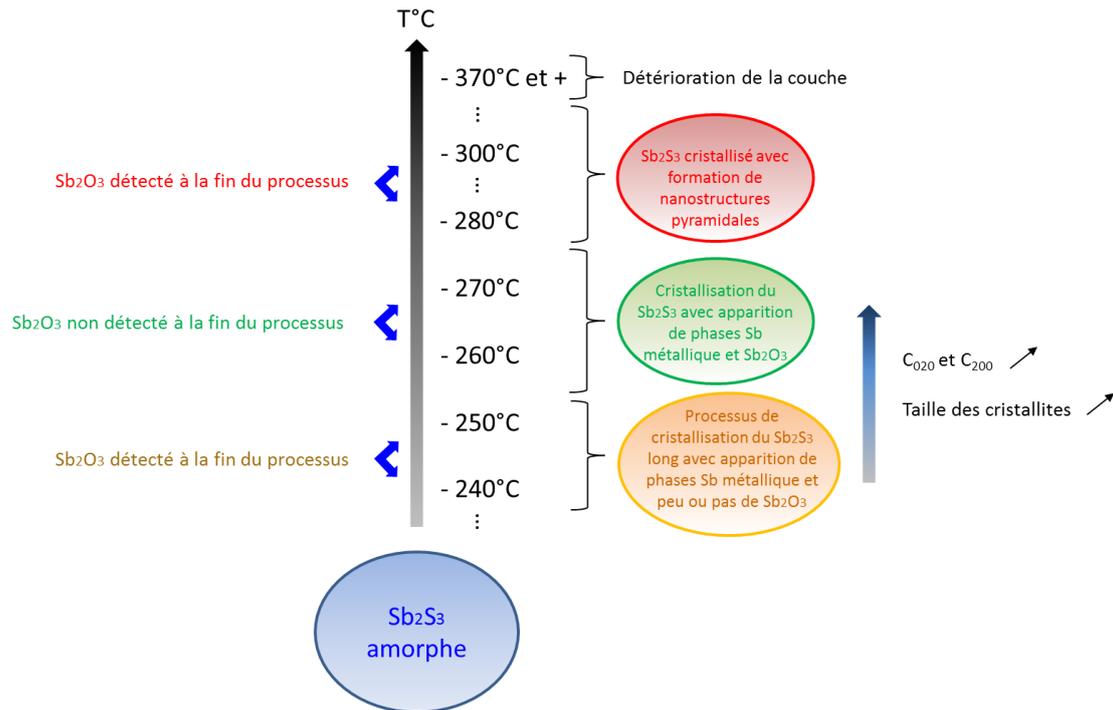


Figure IV-23: Schéma bilan concernant les recuits de cristallisation des couches de  $Sb_2S_3$  déposées par bain chimique sur du  $TiO_2$  après des analyses *in situ* de spectroscopie Raman et DRX.

L'objectif final visé dans le Chapitre V qui suit sera d'utiliser des recuits à basses températures afin de cristalliser une couche mince de  $Sb_2S_3$  déposée sur un réseau de nanofils de  $ZnO$  recouverts d'une couche mince de  $TiO_2$  cristallisée selon la phase anatase afin d'évaluer la potentiel photovoltaïque d'une telle hétérostructure cœur/coquille.



# Chapitre V

## Hétérostructures à base de nanofils d'oxyde de zinc et de trisulfure d'antimoine

A travers ce cinquième et dernier chapitre, nous allons étudier l'hétérostructure complète de type II évoquée rapidement dans ce manuscrit à la fin du Chapitre I. Elle est composée de nanofils de ZnO, d'une coquille protectrice et passivante de  $\text{TiO}_2$  et d'une coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  pour l'absorption de photons dans la gamme des longueurs d'onde du spectre visible. L'objectif final motivant l'élaboration d'une telle hétérostructure reste sa caractérisation et l'évaluation de ses performances photovoltaïques lorsqu'elle est intégrée dans une cellule ETA dont la représentation schématique est montrée en Figure V-1.

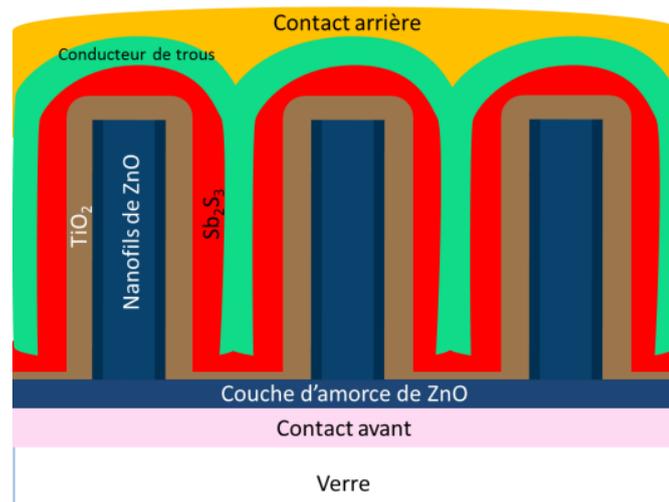


Figure V-1: Schéma récapitulatif de la cellule ETA combinant les nanofils de ZnO avec les coquilles de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

L'élaboration de cette structure nécessitant l'utilisation de procédés de dépôts chimiques inclut plusieurs étapes successives qu'il convient de maîtriser. Le dépôt d'une coquille de  $\text{TiO}_2$  cristallisée selon la phase anatase sur les nanofils de ZnO est primordial afin de passiver les états de surface des nanofils, engendrant ainsi la réduction des recombinaisons électron-trou de type non radiatives, et afin de protéger le ZnO des solutions acides utilisées pour le dépôt de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . La couche de  $\text{TiO}_2$  permet également d'éviter les court-circuits potentiels entre les nanofils causés par la légère porosité de la couche d'amorce de ZnO pouvant induire un contact direct entre les électrodes en face avant et en face arrière néfaste pour la cellule. Les excitons produits par l'absorption des photons dans la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sont dissociés grâce à l'hétérojonction p-n de type II créée entre la coquille de  $\text{TiO}_2$  (de type n [362]) et la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (de type p [254]). La succession d'alignements de bandes de type II présentée en Figure V-2 permet l'injection des électrons dans la coquille de  $\text{TiO}_2$  puis dans les nanofils de ZnO afin d'être collectés par l'électrode en face avant qui est le FTO, les trous étant injectés dans le conducteur de trous puis collectés par l'électrode en face arrière.

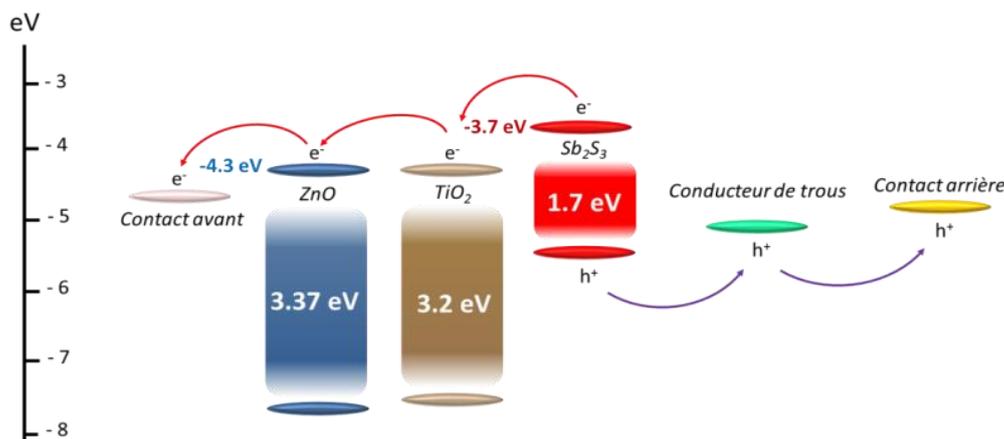


Figure V-2: Succession d'alignements de bandes de type II d'une cellule ETA combinant les nanofils de ZnO avec les coquilles de TiO<sub>2</sub> et de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Afin d'élaborer l'hétérostructure schématisée en Figure V-1, deux techniques de dépôt chimique différentes sont utilisées pour le dépôt de la coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sur les nanofils de ZnO recouverts de la coquille de TiO<sub>2</sub>. Le dépôt par procédé SILAR (développé au LMGP à Grenoble) et le dépôt par pyrolyse d'aérosol (effectué en collaboration avec le Laboratoire des Technologies Chimiques de Films Minces à l'Université de Technologie de Tallinn en Estonie dans le cadre du programme Parrot) sont choisis pour leur facilité de mise en œuvre et leur bas coût. En principe, ces deux techniques de dépôt chimique mènent à des vitesses de croissance réduites, en comparaison avec le dépôt en bain chimique, permettant d'obtenir des couches semiconductrices absorbantes homogènes et d'épaisseur ultra-mince de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres sur des surfaces à haut rapport de forme. De plus, les précurseurs chimiques utilisés pour les dépôts par SILAR et par pyrolyse d'aérosol ne présentent pas d'atomes d'oxygène dans leur composition chimique. Ceci diminue donc la probabilité de former la phase cubique de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après le dépôt, néfaste pour les propriétés globales de la coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Les hétérostructures à base de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sont caractérisées par différentes techniques: MEB, MET, DRX, spectroscopie Raman, spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDS) et spectroscopie d'absorption UV-visible-proche IR. Les points critiques concernant ce type de cellule, dont certains sont traités dans les Chapitres III et IV, sont :

- La morphologie, la densité et la verticalité des nanofils de ZnO ;
- Le dépôt d'une fine coquille conforme de TiO<sub>2</sub> et de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sur les nanofils de ZnO ;
- L'optimisation du recuit de cristallisation des coquilles de TiO<sub>2</sub> et de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> afin de former les bonnes phases anatase et stibnite menant au dépôt de couches homogènes ;
- Le choix et le dépôt d'un conducteur de trous et de l'électrode en face arrière pénétrant les hétérostructures à nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ;

Ce type de cellule ETA composée d'hétérostructures à base de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> n'a jamais été rapporté dans la littérature. Afin de réaliser ces cellules, des nanofils de ZnO élaborés suivant une croissance dite « standard », sur un substrat de verre recouvert d'une électrode transparente de FTO et d'une couche d'amorce de ZnO, sont utilisés. Ils présentent la morphologie suivante:

- Longueur moyenne = 900±100 nm ;
- Diamètre moyen = 63±10 nm ;
- Densité apparente moyenne = 67±10 nanofils/μm<sup>2</sup>.

# 1. Dépôt par ALD et cristallisation de la coquille de TiO<sub>2</sub> sur les nanofils de ZnO

## 1.1. Dépôt d'une coquille de TiO<sub>2</sub> par ALD au SIMaP sur les nanofils de ZnO

Comme dans le Chapitre IV, la technique de dépôt par ALD est privilégiée pour la croissance de la coquille de TiO<sub>2</sub> sur les nanofils de ZnO en raison de la forte capacité de ce procédé à produire des couches minces très conformes sur un substrat nanostructuré à haut rapport de forme [363].

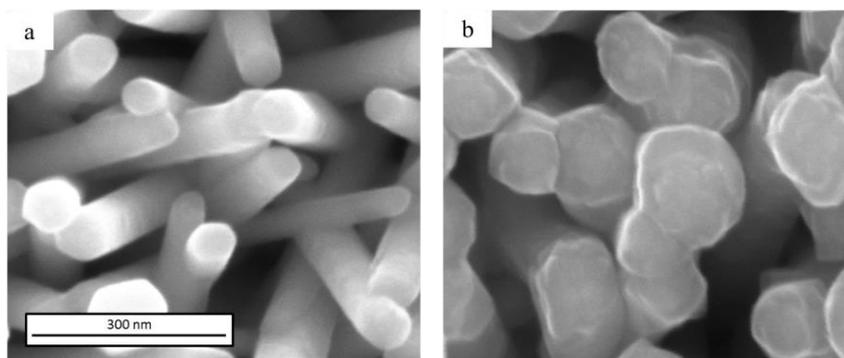


Figure V-3: Images MEB en vue de dessus du dépôt par ALD de la coquille de TiO<sub>2</sub> au SIMaP à (a) 285°C après 2000 cycles et (b) à 295°C après 3000 cycles sur les nanofils de ZnO.

L'épaisseur de la coquille de TiO<sub>2</sub> pour l'élaboration de l'hétérostructure à base de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> doit être relativement faible et de l'ordre de quelques nanomètres afin de réduire le trajet des électrons et d'éviter ainsi les recombinaisons électroniques dans une couche probablement relativement isolante. La Figure V-3 présente la morphologie des nanofils de ZnO recouverts d'une coquille de TiO<sub>2</sub> réalisée au SIMaP à partir de TTIP et N<sub>2</sub>O.

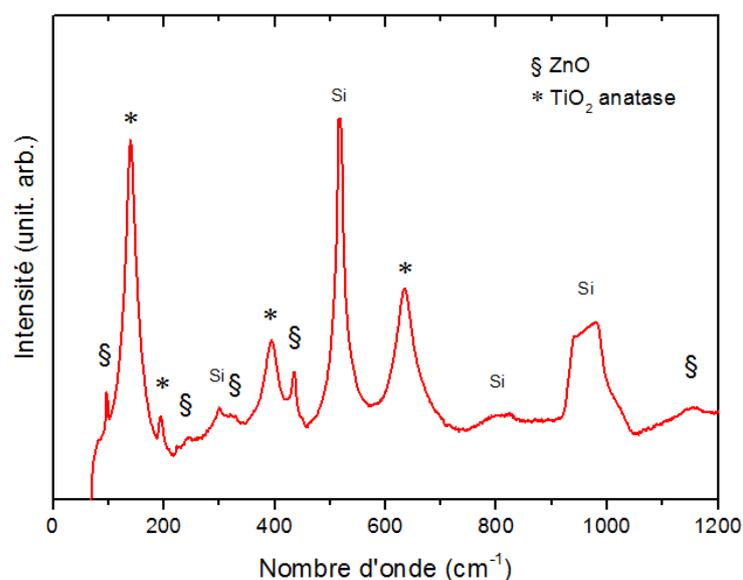


Figure V-4: Spectre Raman du dépôt par ALD de la coquille de TiO<sub>2</sub> au SIMaP à 295°C après 3000 cycles sur les nanofils de ZnO.

L'épaisseur de la coquille de  $\text{TiO}_2$  déposée après 3000 cycles est supérieure à 20 nm, ce qui est trop important pour notre application. Un nombre inférieur de cycles est donc privilégié afin d'obtenir une coquille de quelques nanomètres d'épaisseur sur les nanofils de ZnO. Cependant, une telle croissance reste relativement longue et prend typiquement plusieurs heures, même si elle ne nécessite aucun recuit de cristallisation comme montré sur le spectre Raman en Figure V-4. Les raies à 139,1 ( $E_g$ ), 193,8 ( $E_g$ ), 393,9 ( $B_{1g}$ ) et 634,5  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) sont effectivement attribuées aux modes de vibration de la phase anatase du  $\text{TiO}_2$ . De ce fait et pour un gain de temps, le dépôt de la coquille de  $\text{TiO}_2$  sur les nanofils est réalisé préférentiellement au CIME à partir de TDMAT et  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 1.2. Dépôt d'une coquille de $\text{TiO}_2$ par ALD au CIME sur les nanofils de ZnO

Pour ce type de dépôt, le nombre de cycles ALD est ajusté entre 150 et 200 afin d'atteindre une épaisseur de coquille de  $\text{TiO}_2$  comprise entre 7 et 9 nm sur les nanofils de ZnO. Ainsi, la durée du procédé est largement réduite et prend environ une heure. La Figure V-5 présente la morphologie des nanofils de ZnO recouverts d'une fine coquille de  $\text{TiO}_2$  très conforme et homogène déposée au CIME à partir de TDMAT et  $\text{H}_2\text{O}$ . La coquille de  $\text{TiO}_2$  est visible sur l'image MEB en Figure V-5a de par l'aspect rugueux présent à la surface des nanofils. L'épaisseur d'environ 8-9 nm est déterminée à partir de l'image MET en Figure V-5b. La coquille de  $\text{TiO}_2$  présente une uniformité et une homogénéité remarquable sur toute la surface des nanofils de ZnO de leur base jusqu'au sommet.

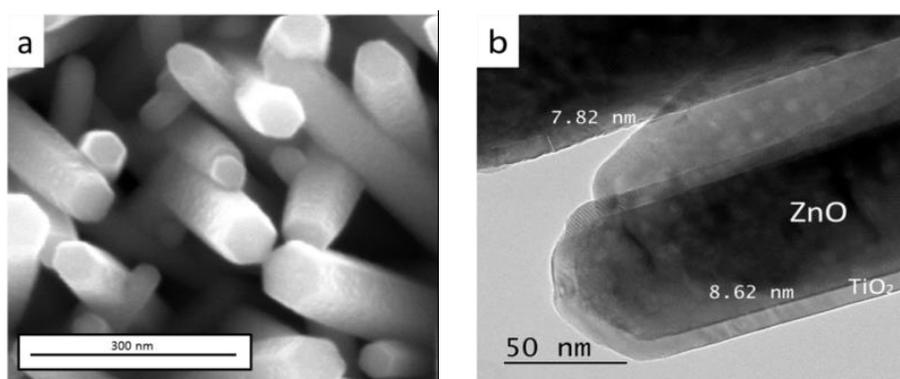


Figure V-5: Images (a) MEB en vue de dessus et (b) MET du dépôt par ALD de la coquille de  $\text{TiO}_2$  au CIME à 200°C après 200 cycles sur les nanofils de ZnO.

Un recuit à 500°C, rapporté au Chapitre IV, d'une couche mince de  $\text{TiO}_2$  déposée par ALD sur silicium nous a permis d'obtenir une cristallisation selon la phase anatase. Cependant, cette température de recuit n'est pas pertinente lorsque le  $\text{TiO}_2$  est déposé sous forme de coquille fine sur les nanofils de ZnO en raison d'un trop fort apport énergétique entraînant une diffusion des atomes de zinc dans la maille du  $\text{TiO}_2$  [364]. Ce phénomène physique se caractérise par la formation d'une phase ternaire  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , de type spinelle [365], recouvrant les nanofils de ZnO.

La phase anatase du  $\text{TiO}_2$  apparaît généralement pour une température de recuit supérieure à 250°C [343]. Ainsi, nous avons réalisé un recuit de la coquille de  $\text{TiO}_2$  amorphe, déposée sur les nanofils de ZnO, à une température de 300°C sous air durant plusieurs heures. L'énergie apportée à cette température de recuit est trop faible pour induire la diffusion des atomes de zinc. Cette température permet la cristallisation de la coquille fine de  $\text{TiO}_2$  déposée sur les nanofils de ZnO selon la phase anatase d'après les pics de diffraction caractéristiques présentés sur les diagrammes de DRX en Figure V-6a. Peu de différences sont observables entre les recuits de 3 et 8h à 300°C. Le temps de recuit ne joue pas un rôle

primordial dans la cristallisation de la phase anatase du  $\text{TiO}_2$ . Une image MET des nanofils de ZnO recouverts de la coquille de  $\text{TiO}_2$ , après un recuit à  $300^\circ\text{C}$ , est présentée en Figure V-6b. La coquille ne subit aucune variation d'épaisseur après le recuit. Elle cristallise selon la phase anatase tout en restant uniforme, et conforme, sur toute la surface des nanofils de ZnO de leur base jusqu'au sommet.

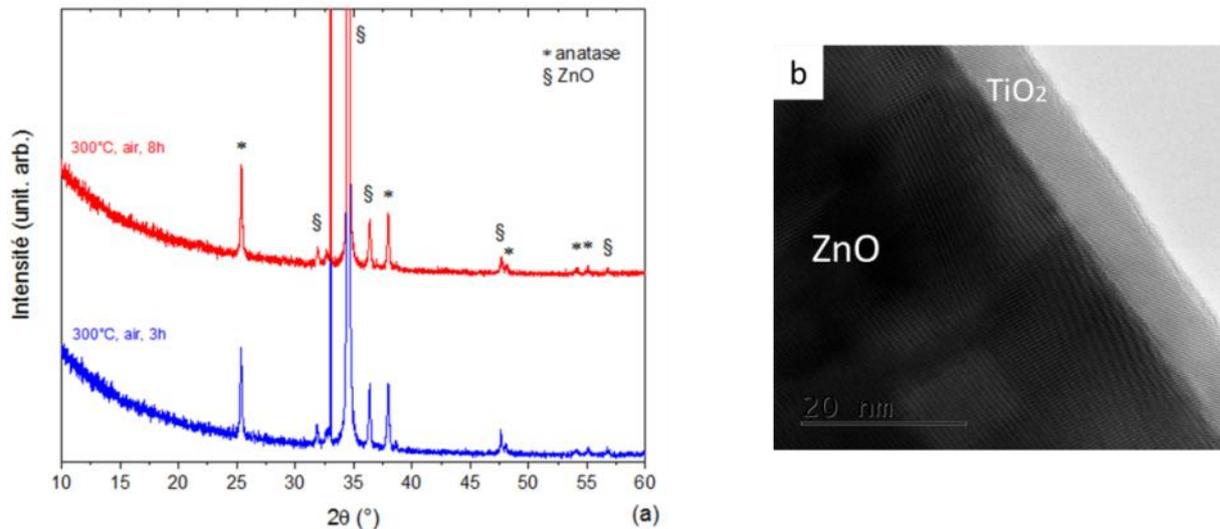


Figure V-6: (a) Diagrammes de DRX et (b) image MET du dépôt par ALD de la coquille de  $\text{TiO}_2$  au CIME à  $200^\circ\text{C}$  sur les nanofils de ZnO après un recuit à  $300^\circ\text{C}$  sous air.

## 2. Hétérostructures composées de nanofils de ZnO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{Sb}_2\text{S}_3$ par procédé SILAR

Toutes les études et expérimentations effectuées pendant cette thèse ont été supportées par le labex CEMAM (Centre d'Excellence de Matériaux Architecturés Multifonctionnels). Ce labex est consacré à la conception, la création et la compréhension fondamentale de nouveaux matériaux multifonctionnels afin d'améliorer les performances des technologies de demain. La collaboration avec E. Blanquet (laboratoire SIMaP), A. Crisci (laboratoire SIMaP), L. Flandin (laboratoire LEPMI-LMOPS) et A. Nourdine (laboratoire LEPMI-LMOPS) nous a notamment permis d'élaborer des hétérostructures à base de nanofils de ZnO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{Sb}_2\text{S}_3$  efficaces pour la conception de cellules ETA.

### 2.1. Dépôt de la coquille de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ par SILAR sur les hétérostructures à base de nanofils de ZnO/ $\text{TiO}_2$

Le dépôt des couches minces de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  par SILAR est très peu rapporté dans la littérature. Seuls quelques articles font état de ce type de dépôt sur des couches minces de  $\text{TiO}_2$  généralement mésoporeuses [289] [288] [86]. Il est important de noter qu'aucun article ne présente des hétérostructures composées de nanofils de ZnO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{Sb}_2\text{S}_3$  à ce jour.

Le dépôt par SILAR de coquilles de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est schématisé en Figure V-7. Les deux précurseurs chimiques utilisés sont le chlorure d'antimoine ( $\text{SbCl}_3$ ) afin de former les ions  $\text{Sb}^{3+}$ , et le sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), afin de former les ions  $\text{S}^{2-}$ . Le  $\text{SbCl}_3$  n'étant pas soluble dans l'eau, l'éthanol est choisi comme solvant. Le  $\text{Na}_2\text{S}$  est, quant à lui, dissout dans de l'eau déionisée.

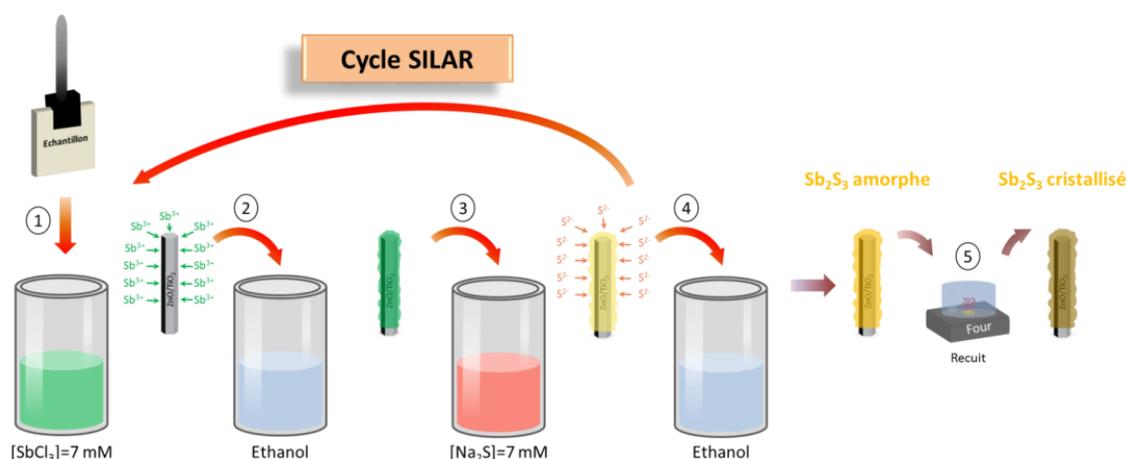


Figure V-7: Principe du dépôt par SILAR de la coquille de  $Sb_2S_3$ , suivi d'un recuit de cristallisation sous  $N_2$ .

Un cycle SILAR comprend quatre étapes successives:

1. Trempage dans la solution de  $SbCl_3$  ;
2. Premier rinçage dans un bain d'éthanol ;
3. Trempage dans la solution de  $Na_2S$  ;
4. Second rinçage dans un bain d'éthanol ;

Une concentration faible des précurseurs chimiques fixée à 7mM est utilisée afin de permettre une meilleure pénétration des précurseurs chimiques entre les nanofils et de déposer une coquille plus uniforme et plus homogène [223]. Les hétérostructures à base de nanofils de  $ZnO/TiO_2$  sont immergées durant 1 min dans les solutions de précurseurs chimiques et 20s dans les solutions de rinçage. Aucun dépôt n'est observé pour un temps de trempage plus court en raison de la faible adsorption des ions  $Sb^{3+}$  sur la coquille de  $TiO_2$ . Le nombre minimum de cycles SILAR nécessaires est fixé entre 60 et 90. Les bains de rinçage sont rafraichis tous les 5 à 10 cycles afin de réduire les problèmes de contamination chimique. Le trempage dans les différentes solutions s'effectue grâce à un bras mécanique, présenté en Figure V-8, contrôlé par ordinateur à l'aide du logiciel Perfect Motion afin d'assurer la reproductibilité du dépôt. La conception de l'équipement SILAR, ainsi que le programme permettant la maîtrise des paramètres de trempage, ont été développés dans le cadre de cette thèse avec l'aide de Dominique De Barros de la société Stigma. Les béciers utilisés sont en polymère polytétrafluoroéthylène (PTFE) afin d'éviter tout échange et interaction d'ions avec le milieu réactionnel. Ces béciers sont placés sur un plateau rotatif motorisé et contrôlé par ordinateur.

De nombreux paramètres durant le dépôt par SILAR peuvent être ajustés :

- Le nombre de cycles ;
- La concentration des solutions de précurseurs chimiques ;
- Le temps de trempage ;
- La vitesse de retrait ;
- Le rafraichissement des solutions ;
- Le recuit après dépôt ;

La température des solutions et le séchage de l'échantillon entre chaque trempage sont également des paramètres pouvant jouer un rôle sur la morphologie et la qualité du dépôt. Cependant, l'équipement disponible ne permet pas de contrôler ces deux paramètres.

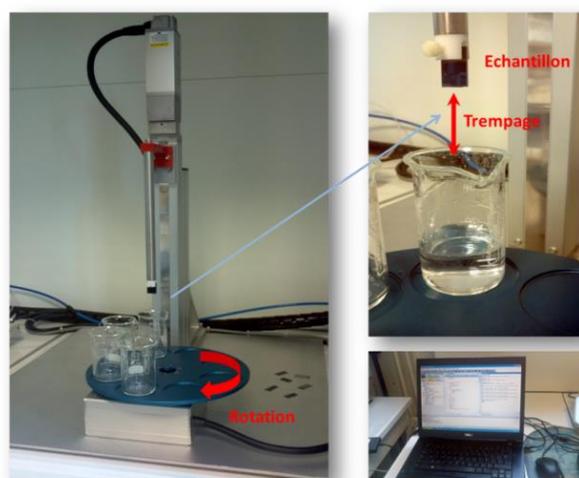


Figure V-8: Photographie de l'équipement permettant le dépôt par SILAR

Les images MEB en Figure V-9 présentent la morphologie d'une coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposée par SILAR sur des hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ . La coquille déposée sur les nanofils n'est pas continue et forme des agglomérats. En effet, les sites de nucléation ont une densité plus importante à certains endroits de la surface du  $\text{TiO}_2$  en raison, par exemple, d'une zone plus ou moins bien cristallisée. Ceci est également observé pour un dépôt de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en bain chimique sur des hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ .

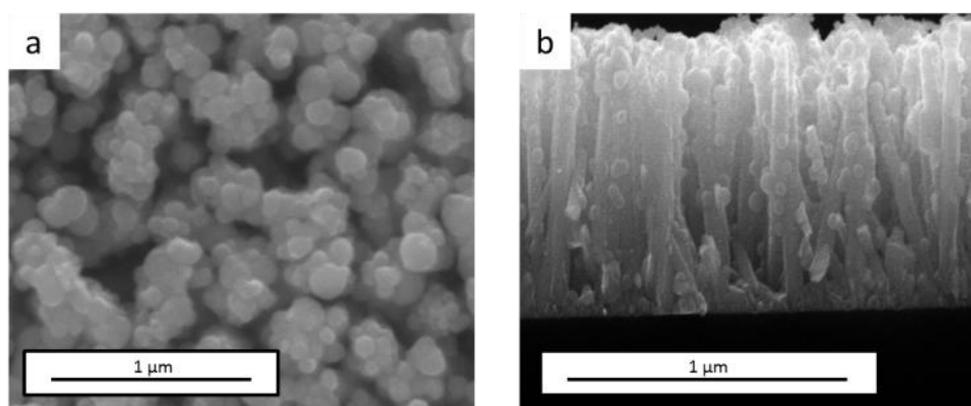


Figure V-9: Images MEB (a) en vue de dessus et (b) en coupe du dépôt par SILAR de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sur des hétérostructures à base nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ .

La coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposée par SILAR est amorphe. Ainsi, un recuit est nécessaire afin de cristalliser cette couche mince. La température et le temps du recuit doivent une nouvelle fois être ajustés en raison de la diffusion possible des atomes d'antimoine et de soufre formant des nanostructures pyramidales, comme discuté au Chapitre IV. En effet, l'image MEB d'un échantillon recuit à  $270^\circ\text{C}$  en Figure V-10 présente des nanostructures pyramidales de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  formées au cours du recuit. Une température de  $270^\circ\text{C}$  est donc trop importante. L'apport d'énergie nécessaire à la cristallisation est certainement inférieur à celui d'une couche planaire de  $150\text{ nm}$  d'épaisseur déposée par bain chimique. Ceci est dû à la faible épaisseur de la couche déposée par SILAR de l'ordre de  $40\text{ nm}$ . De plus, le précurseur chimique fournissant les ions  $\text{S}^{2-}$  est différent entre les deux techniques de dépôt, ce qui pourrait avoir un impact sur le recuit de cristallisation.

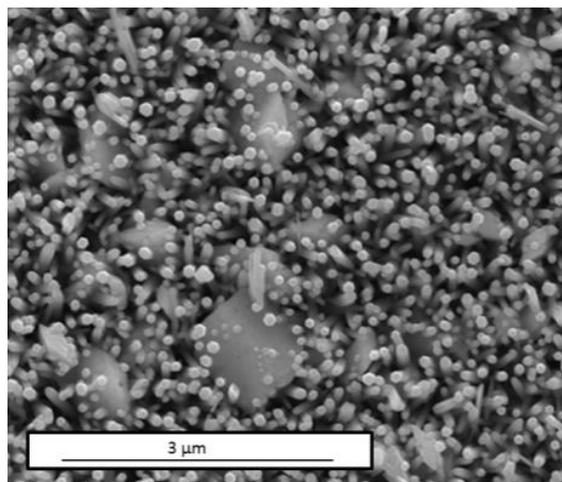


Figure V-10: Image MEB (a) en vue de dessus du dépôt par SILAR de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sur des hétérostructures à base nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  recuit à  $270^\circ\text{C}$  pendant 30 min sous  $\text{N}_2$ .

Un recuit réalisé à une température plus faible de l'ordre de  $250^\circ\text{C}$  n'engendre pas de diffusion massive des atomes d'antimoine et de soufre et permet de cristalliser la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposée par SILAR. Cette température est donc choisie afin de cristalliser les coquilles de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  pour la suite de l'étude concernant les dépôts par SILAR.

## 2.2. Morphologies des hétérostructures

Après un recuit effectué à une température de  $250^\circ\text{C}$ , une coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  plus homogène et plus uniforme recouvre la surface des hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ , comme montré en Figure V-11. En revanche, quelques petites aiguilles de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se forment pour des recuits réalisés à  $250^\circ\text{C}$  durant 40 et 60 min. Celles-ci n'induisent cependant pas la formation de nanostructures pyramidales entre les nanofils. De ce fait, nous pouvons affirmer que la diffusion massive des atomes d'antimoine et de soufre ne se produit pas de manière significative à cette température de recuit. De plus, la présence de ces petites aiguilles n'est observée que sur une partie très localisée de la surface des échantillons.

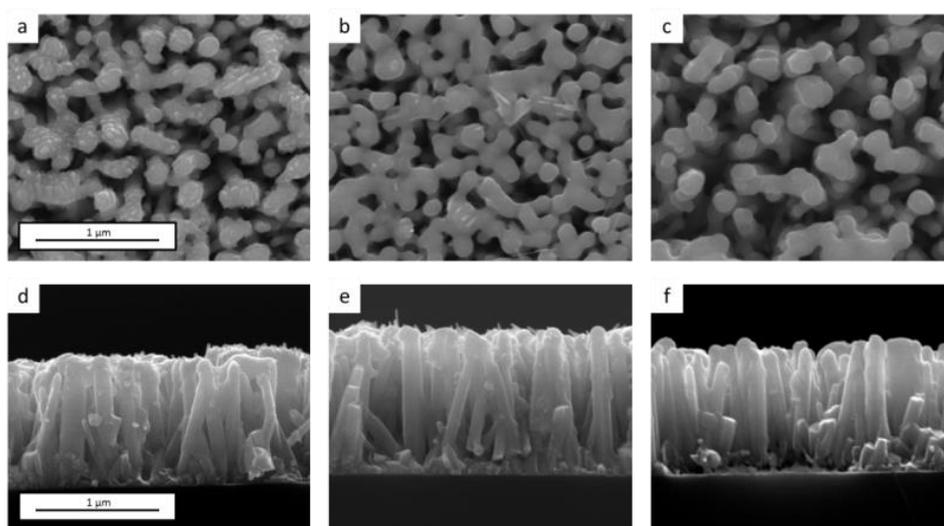


Figure V-11: Images MEB (a-c) en vue de dessus et (d-f) en coupe du dépôt par SILAR de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sur des hétérostructures à base nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  recuites à  $250^\circ\text{C}$  pendant (a, d) 60, (b, e) 40 et (c, f) 30 min sous  $\text{N}_2$ .

Les images MET en Figure V-12 mettent en évidence la bonne cristallinité des grains composant la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . La coquille de  $\text{TiO}_2$  déposée sur les nanofils de  $\text{ZnO}$  apparaît avec une couleur plus claire en raison de la masse atomique du titane plus faible. Elle présente une bonne homogénéité et une bonne conformité sur toute la surface des nanofils de  $\text{ZnO}$  de leur base jusqu'au sommet. La phase anatase du  $\text{TiO}_2$  est déterminée par comparaison entre la distance interatomique mesurée sur l'image MET en Figure V-12c et la fiche ICDD 00-021-1272.

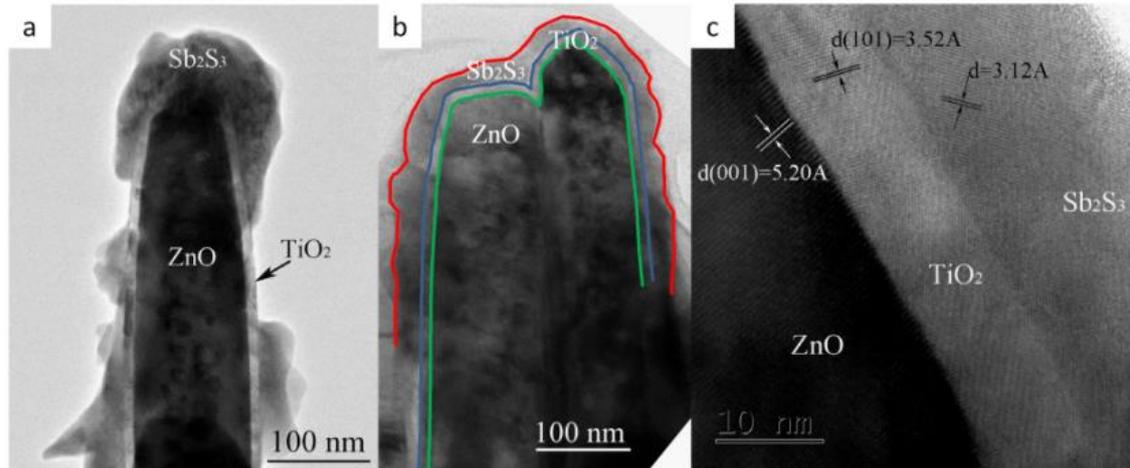


Figure V-12: Images MET de l'hétérostructure à nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  recuite à  $250^\circ\text{C}$  pendant 40 min.

La coquille polycristalline de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  n'est pas conforme sur l'ensemble des nanofils, comme présenté en Figure V-12a. Cependant, sur les Figures V-12b et 12c, certains nanofils sont recouverts par une couche relativement continue et cristallisée de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Une différenciation des couches est d'ailleurs présentée en vert, bleu et rouge sur la Figure V-12b. Une épaisseur plus importante de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sur le sommet des nanofils est observée. Ce phénomène est certainement dû à la forte densité du réseau de nanofils pouvant réduire le réapprovisionnement des réactifs de la solution présente entre les nanofils, en particulier au niveau de leur base. Il peut se produire un gradient de concentration dans la solution de précurseurs présente du sommet jusqu'à la base des nanofils. Ainsi, le sommet des nanofils est en contact avec une proportion de réactifs plus importante engendrant un dépôt plus épais. Du reste, la présence d'un dépôt de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sur le bas des nanofils indique une bonne pénétration du solvant. Le dépôt par SILAR de coquilles de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  peut donc être réalisé sur des surfaces à haut rapport de forme. L'épaisseur déterminée sur le sommet des nanofils est de l'ordre de 65 nm alors que celle-ci est réduite à environ 40 nm sur les faces verticales des hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ .

### 2.3. Spectroscopie Raman et DRX des hétérostructures

Afin d'analyser localement la cristallisation de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , une première mesure par spectroscopie Raman est effectuée à l'aide d'un spectromètre Raman Jobin Yvon/Horiba Labram équipé d'un système de refroidissement à l'azote liquide et calibré avec un échantillon référence de silicium. Un faisceau laser incident focalisé d'une largeur inférieure à  $1\mu\text{m}$  et de longueur d'onde 632 nm, pour une puissance relativement faible de  $114\mu\text{W}$ , est utilisé afin de ne pas modifier les propriétés de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sous son effet. Les spectres Raman des hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  et de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  recuites à  $250^\circ\text{C}$  pendant 30, 40 et 60 min sont présentés en Figure V-13. Deux raies attribuées au substrat de silicium à  $300$  et  $521\text{ cm}^{-1}$ , et une raie attribuée au mode  $E_g$  de basse fréquence de la phase anatase du  $\text{TiO}_2$  à  $144\text{ cm}^{-1}$  sont présentes sur les quatre spectres Raman.

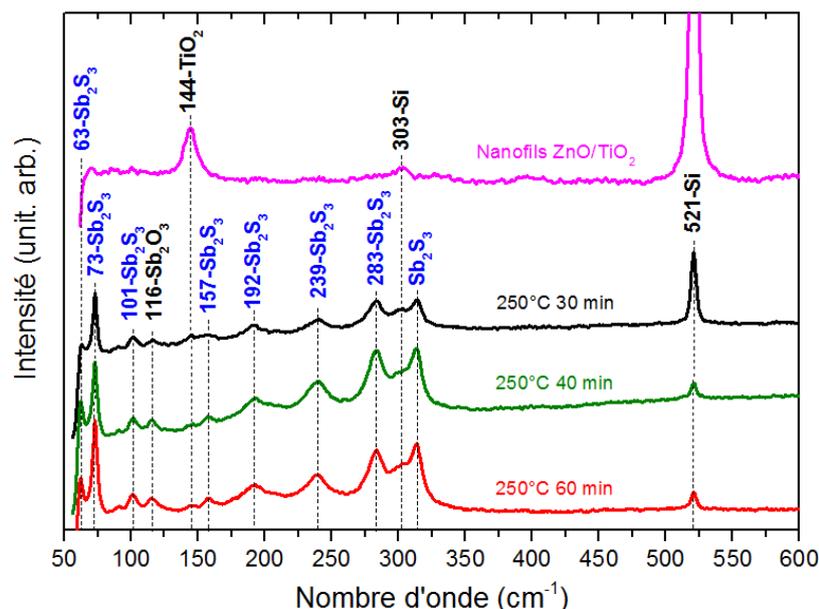


Figure V-13: Spectres Raman des hétérostructures à base de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> et du dépôt par SILAR de la coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sur des hétérostructures à base de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> recuites à 250°C pendant 30, 40 et 60 min sous N<sub>2</sub>.

Les raies Raman du ZnO ne sont pas observées sur les spectres en Figure V-13, en raison de la faible puissance du faisceau laser appliquée et de sa longueur d'onde élevée, peu appropriées pour sonder les modes phonon de ce matériau à grande énergie de bande interdite. L'utilisation d'un faisceau laser avec une longueur d'onde plus faible de l'ordre de 400 à 500 nm est préférable pour l'analyse du ZnO. En revanche, les spectres Raman des hétérostructures à base de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> recuites, présentent 8 raies à 62 (B<sub>1g</sub>/B<sub>3g</sub>), 73 (A<sub>g</sub>), 101 (A<sub>g</sub>), 157 (B<sub>2g</sub>), 190 (A<sub>g</sub>), 238 (B<sub>1g</sub>/B<sub>3g</sub>), 283 (A<sub>g</sub>) et 314 cm<sup>-1</sup> (A<sub>g</sub>) attribuées à la phase stibnite du Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, confirmant ainsi la cristallisation de la coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Le signal Raman correspondant au recuit effectué durant 30 min est moins intense. Ce temps de recuit n'est certainement pas suffisant afin d'obtenir une coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> parfaitement cristallisée. L'intensité de la raie Raman du silicium à 521 cm<sup>-1</sup> est considérablement diminuée au-delà de 40 min de recuit. Cela indique une pénétration du faisceau largement réduite due à l'absorption des photons, provoquée par la bonne cristallisation de la coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Une raie attribuée au mode E de la phase cubique de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est également détectée à 116 cm<sup>-1</sup>. Son intensité est plus prononcée pour les recuits de 40 et 60 min. L'oxygène provient probablement des impuretés résiduelles présentes dans les solutions de précurseurs chimiques. Sa proportion reste peu importante et paraît plus faible que pour un dépôt de couche mince de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> par bain chimique.

Afin d'évaluer la cristallisation de manière moins locale et plus globale de la coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sur une grande surface, de l'ordre de 1 cm<sup>2</sup>, une caractérisation par DRX est nécessaire. Pour cette étude, un diffractomètre Rigaku SmartLab possédant un goniomètre 5 cercles et des optiques de haute résolution est utilisé. Les rayons X incidents sont produits par le rayonnement K $\alpha_1$  du cuivre à 0,1544 nm généré par une anode tournante de haute puissance de 9 kW. Les diagrammes de DRX en configuration standard de type Bragg Brentano des hétérostructures précédemment analysées par spectroscopie Raman sont mesurés grâce à un détecteur rapide 1D de type DTEX Ultra et présentés en Figure V-14. Les pics de diffraction attribués au ZnO sont détectés à 31,7, 34,4, 36,3 et 47,6° 2 $\theta$ . Le pic de diffraction à 34,4° 2 $\theta$  correspond aux nanofils de ZnO orientés selon l'axe polaire <002> (i.e. axe c). Il est donc logiquement plus intense que les autres pics. La présence de la coquille de TiO<sub>2</sub> cristallisée en phase anatase est caractérisée par les pics de diffraction à 25,3, 37, 37,9, 54 et 55,3° 2 $\theta$  correspondant aux plans (101), (103), (004), (105) et (211) parallèles à la surface selon la fiche ICDD 00-021-1272. Des pics de diffraction non indexés très

fins et de faibles intensités sont observés sur le diagramme de DRX de l'hétérostructure à base de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> sans coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Ils proviennent de l'équipement et sont considérés comme des pics parasites à ne pas prendre en compte dans notre analyse. Ils représentent par exemple des pics de diffraction parasites du cuivre liés à la source des rayons X. Le pic indexé comme artéfact pourrait provenir de la platine support en raison de la plus petite taille des échantillons composés des hétérostructures à base de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Il est à noter l'absence de pics de diffraction assignés à la phase cubique de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette phase résiduelle est plutôt localisée en faible proportion dans la coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> du fait qu'elle soit seulement détectée par spectroscopie Raman. Elle constitue une phase mineure présente dans les coquilles recuites déposées par SILAR, dont l'intensité mesurée reste légèrement plus faible que pour les couches minces de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> déposées en bain chimique.

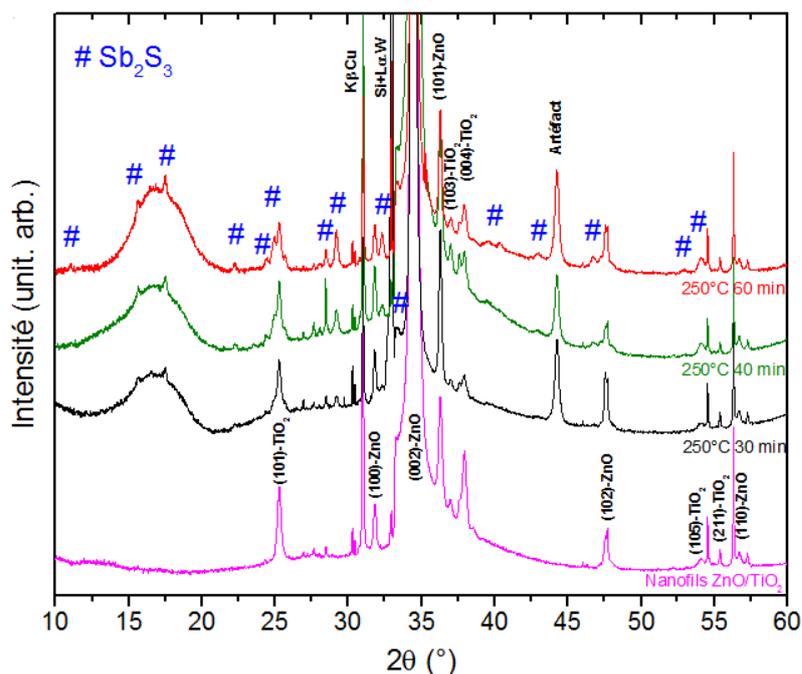


Figure V-14: Diagrammes de DRX en configuration standard de type Bragg Brentano des hétérostructures à base de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> et du dépôt par SILAR de la coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sur des hétérostructures à base de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> recuites à 250°C pendant 30, 40 et 60 min sous N<sub>2</sub>.

Les pics de diffraction repérés par le symbole dièse sur la Figure V-14 sont attribués à la phase stibnite du Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, déterminée à partir de la fiche ICDD 00-042-1393. Ils confirment la cristallisation de la coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> déposée sur les hétérostructures à base de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> sur une grande surface. Néanmoins, le large pic de diffraction centré entre 14 et 20° 2θ peut être dû à la présence d'une légère phase amorphe de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, pouvant expliquer la faible intensité de ces pics par rapport aux pics de TiO<sub>2</sub>. Les diagrammes de DRX correspondant aux recuits réalisés durant 40 et 60 min sont relativement proches. Seule une faible variation d'intensité concernant le pic de diffraction (320) à 28,5° 2θ et l'apparition du pic de diffraction (110) à 11,1° 2θ sont observées. En ce qui concerne le recuit réalisé durant 30 min, une diminution de l'intensité des pics de diffraction correspondant à la phase stibnite de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> est révélée et reste en bon accord avec l'analyse des spectres Raman en Figure V-13. La coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> recuite pendant 60 min est orientée selon les plans (132) et (211) parallèles à la surface situés à 54,1 et 29,2° 2θ, alors que les coquilles recuites pendant 40 et 30 min sont orientées selon les plans (320) et (132) parallèles à la surface situés à 28,5 et 54,1° 2θ. Ce changement de texture de croissance déterminé à partir de 13 pics de diffraction provient de la variation d'intensité et de l'apparition de certains pics avec l'augmentation du temps de recuit. Cependant, l'orientation préférentielle des couches est inférieure à 1 ce qui indique une faible texture de croissance de la coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ( $\sigma_{\max} = \sqrt{(13 - 1)} = 3,46$ ). Toutefois,

le volume total de matière déposé est moindre sur le sommet des nanofils par rapport à celui déposé sur les faces verticales des nanofils. La texture de la coquille déterminée n'est donc pas réellement représentative de la texture de croissance globale dans la direction normale à la surface. C'est pourquoi nous avons cherché à analyser plus finement le dépôt de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sur les faces verticales des hétérostructures en se plaçant dans une condition de diffraction des plans (100) des nanofils de ZnO. Cette configuration d'analyse de DRX est nommée « DRX dans le plan ».

La géométrie du goniomètre 5 cercles du diffractomètre Rigaku SmartLab permet d'effectuer une analyse de DRX en configuration dans le plan. Les diagrammes de DRX collectés suivant cette configuration sont présentés en Figure V-15. Dans cette étude, le signal des plans (002) des nanofils de ZnO n'est quasiment pas visible alors que le pic à  $31,7^\circ$   $2\theta$  correspondant aux plans (100) est extrêmement intense. La variation de l'intensité des pics attribués aux plans (002) et (100) entre les Figures V-14 et V-15 valide la bonne configuration de l'équipement de DRX, sachant que ces deux familles de plans sont perpendiculaires l'une par rapport à l'autre. Cette configuration peut donc apporter une information plus précise concernant la cristallisation ou la texture des coquilles de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposées sur les faces verticales des nanofils de ZnO. Cependant, la résolution suivant cette mesure est plus faible que l'analyse en configuration standard de type Bragg Brentano en raison de l'utilisation d'un détecteur ponctuel à scintillation, moins performant que le détecteur rapide 1D de type DTEX Ultra.

Nous pouvons remarquer en Figure V-15, la disparition des pics de diffraction (103) et (004) du  $\text{TiO}_2$  à  $37$  et  $37,9^\circ$   $2\theta$ , ainsi que l'apparition du pic de diffraction (200) à  $48,1^\circ$   $2\theta$  en comparaison avec les diagrammes de DRX en configuration standard en Figure V-14. De ce fait, la texture du  $\text{TiO}_2$  déterminée à partir de ces diagrammes de DRX est en faveur des plans (101) et (200) parallèles à la surface avec des coefficients de texture respectifs de l'ordre de 2 et 2,11.

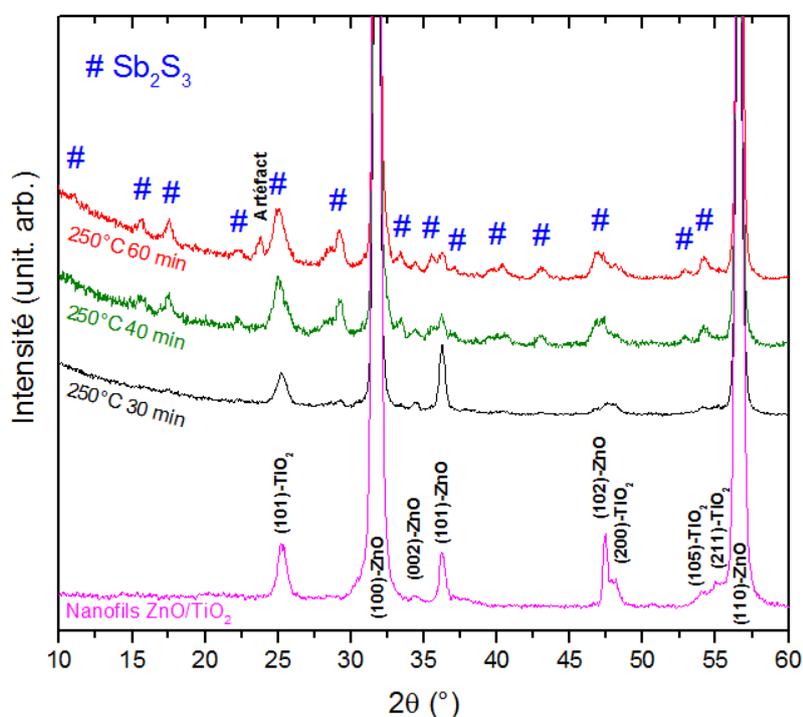


Figure V-15: Diagrammes de DRX en configuration dans le plan des hétérostructures à base de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> et du dépôt par SILAR de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sur des hétérostructures à base de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub> recuites à  $250^\circ\text{C}$  pendant 30, 40 et 60 min sous  $\text{N}_2$ .

La phase amorphe de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est absente en configuration dans le plan. L'intensité des pics de diffraction de la phase de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est extrêmement faible lorsque le recuit est réalisé durant 30 min. Cela est

dû à la résolution dégradée des diagrammes. Les diagrammes de DRX des hétérostructures recuites durant 40 et 60 min ont une allure très proche, en bon accord avec les études de spectroscopie Raman et de DRX en configuration standard de type Bragg Brentano précédentes. La texture des coquilles de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sur les hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  recuites durant 60 et 40 min déterminée à partir de 18 pics de diffraction en Figure V-15 est très légèrement en faveur des plans (200) parallèles à la surface situés à  $15,7^\circ 2\theta$ . La coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  recuite pendant 30 min est, quant à elle, fortement orientée selon les plans (310) parallèles à la surface situés à  $25^\circ 2\theta$  en raison de la très faible intensité de certains pics de diffraction. Cependant, la texture de ce dernier ne peut pas être réellement prise en compte à cause de la faible cristallisation de la coquille et du signal réduit de DRX. Ceci implique une diminution de l'orientation préférentielle de 1,72 à 0,36 avec l'augmentation du temps de recuit, sachant que  $\sigma_{\max} = \sqrt{(18 - 1)} = 4,12$ . Il est donc difficile de conclure quant à une orientation préférentielle de croissance de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  lorsque celle-ci est cristallisée sur les hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ . De plus, aucun pic de diffraction lié à la phase cubique de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  n'est observé. L'origine du pic de diffraction à  $23,8^\circ 2\theta$  sur le diagramme de DRX de l'hétérostructure à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  recuite pendant 60 min n'est pas identifiée et pourrait provenir de la platine de l'équipement.

## 2.4. Caractérisation photovoltaïque de l'hétérostructure recuite durant 40 min

L'énergie de la bande interdite de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est évaluée par des mesures de spectrophotométrie UV-visible-proche IR, quantifiant l'absorption des échantillons à l'aide d'un équipement PerkinElmer lambda950 équipé d'une sphère intégrante. Cette mesure est réalisée sur les hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  non recuites et recuites pendant 40 min à  $250^\circ\text{C}$ , dont les courbes  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  sont présentées en Figure V-16. La réflexion du faisceau incident inférieure à 5% est très faible en raison du piégeage optique de la lumière dans le réseau de nanofils. Elle peut donc être négligée pour la mesure de l'énergie de la bande interdite de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . L'absorption  $A$  est ainsi déterminée par l'équation  $A=1-T_{\text{tot}}$  où  $T$  est la transmittance totale des hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

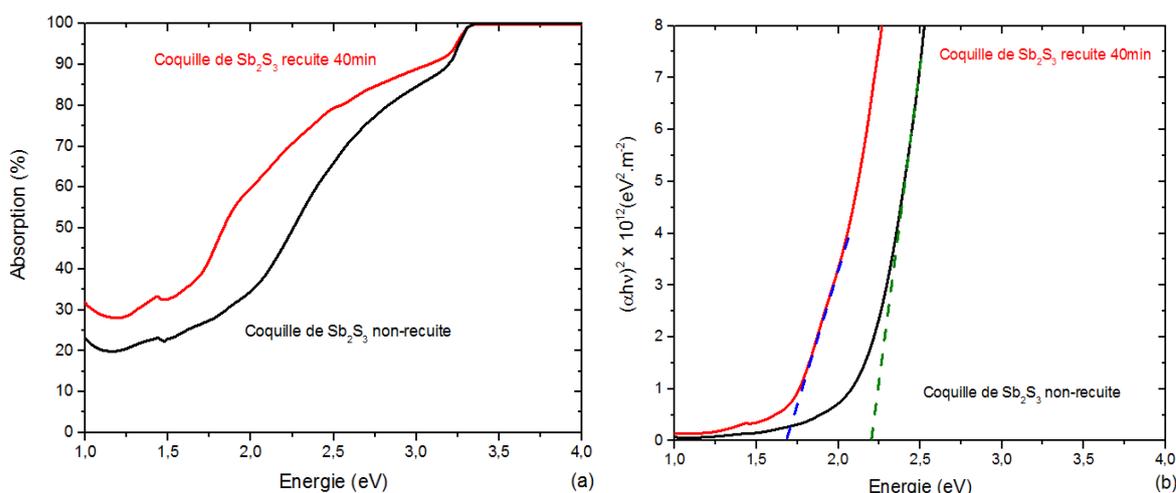


Figure V-16: (a) Absorption et (b) courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  calculée pour un dépôt par SILAR de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sur des hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  non recuites et recuites à  $250^\circ\text{C}$  pendant 40 min sous  $\text{N}_2$ .

L'énergie de la bande interdite de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposée par SILAR, non-recuite (essentiellement amorphe) et recuite durant 40 min est respectivement égale à 2,2 et 1,69 eV. Ces valeurs

sont en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [72] qui sont, respectivement, de l'ordre de 2,2 eV et 1,73 eV pour la phase de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  amorphe et cristallisée.

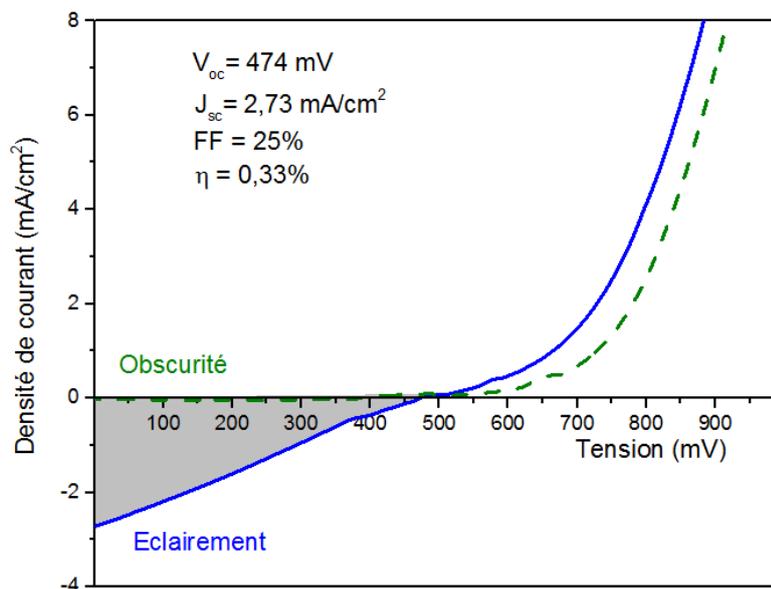


Figure V-17: Courbes J-V sous obscurité et sous éclaircissement des cellules ETA composées d'hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposés par SILAR et recuites pendant 40 min à  $250^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$ .

Les premiers tests photovoltaïques d'une telle hétérostructure sont effectués en utilisant un électrolyte liquide à base d'iode dont le couple redox est  $\text{I}^+/\text{I}_3^-$  déposé sur la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en guise de conducteur de trous. Une plaque de platine joue le rôle d'électrode en face arrière. Cet électrolyte est utilisé ici en raison de l'expertise du laboratoire concernant les cellules à colorants à base de  $\text{ZnO}$ . Nous sommes cependant conscients qu'il ne s'agit pas du meilleur conducteur de trous pour ce genre d'hétérostructures et qu'il ne respecte pas la caractéristique tout solide des cellules ETA. La Figure V-17 présente les courbes J-V dans l'obscurité et sous éclaircissement de la cellule. L'irradiation de la cellule est effectuée avec une puissance surfacique de  $100 \text{ mW/cm}^2$  à l'aide d'un simulateur solaire AAA de la marque Newport permettant de travailler dans les conditions AM 1,5 G. La tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) d'une valeur de près de 500 mV est un bon résultat confirmant une succession d'alignements de bandes adéquate et la pertinence de l'empilement  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Néanmoins, le facteur de forme de l'ordre de 25% est extrêmement faible et indique que l'électrolyte est peu approprié. La densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) de  $2,73 \text{ mA/cm}^2$  est correcte menant à un rendement de photoconversion de 0,33%. Un matériau conducteur de trous plus adapté selon la littérature tel que le  $\text{CuSCN}$  ou le  $\text{P3HT}$  devrait conduire à des rendements de photoconversion bien meilleurs.

### 3. Hétérostructures composées de nanofils de $\text{ZnO}$ , $\text{TiO}_2$ et $\text{Sb}_2\text{S}_3$ par pyrolyse d'aérosol

Des cellules constituées d'hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  sont également élaborées à l'aide d'un procédé de pyrolyse d'aérosol en collaboration avec M. Krunk, E. Karber, I. Gromoko et A. Katerski travaillant au Laboratoire des Technologies Chimiques de Films Minces, du Département Sciences des Matériaux à l'Université de Technologie de Tallinn en Estonie dans le cadre d'un projet Hubert Curien financé par le programme Parrot n°33787YJ. Le dépôt de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est réalisé au laboratoire de Tallinn en raison de leur expertise concernant les dépôts de semi-conducteurs

composés à base de soufre, et récemment de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  par pyrolyse d'aérosol. Leur expérience concernant les cellules ETA permet également de résoudre notre problème de matériau conducteur de trous pour l'élaboration d'une cellule composée d'hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  [366]. Pour ce faire, deux séjours d'une semaine à Tallinn, répartis sur deux ans en 2015 et 2016, ont été organisés. Nous avons également reçu nos collaborateurs dans nos locaux pour une durée équivalente, afin que nos deux équipes respectives puissent profiter pleinement de cet échange.

### 3.1. Dépôt de la coquille de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ par pyrolyse d'aérosol sur les hétérostructures à nanofils de $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$

L'étude des hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposées par pyrolyse d'aérosol est menée d'une manière proche de celle concernant les hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposées par SILAR afin de pouvoir comparer ces deux techniques. Néanmoins, les différentes caractérisations sont effectuées à Grenoble et à Tallinn en fonction des équipements disponibles dans chacun des laboratoires.

L'équipe du laboratoire de Tallinn possède une longue expertise concernant le procédé de dépôt par pyrolyse d'aérosol assistée par ultrasons de différents semiconducteurs à base de soufre tels que le  $\text{CuInS}_2$  [367] [60] et plus récemment le  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [250] [368] pour des cellules ETA. La fine coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est déposée par pyrolyse d'aérosol dans leurs locaux à partir d'une solution de précurseurs chimiques de  $\text{SbCl}_3$  et de thiourée  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  préalablement préparée dans du méthanol jouant le rôle de solvant. La concentration des ions  $\text{Sb}^{3+}$  est ajustée à 15 mM pour un rapport de concentration  $\text{SbCl}_3/\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  de 1/3. Les précurseurs chimiques sont préparés dans une boîte à gants afin de limiter le taux d'humidité à une valeur inférieure à 14 ppm. La solution de précurseurs chimiques est ensuite soumise aux ultrasons à 1,5 MHz grâce à un montage développé en interne et schématisé en Figure V-18, permettant la formation d'un aérosol composé de fines goutellettes (croissance en régime aérosol).

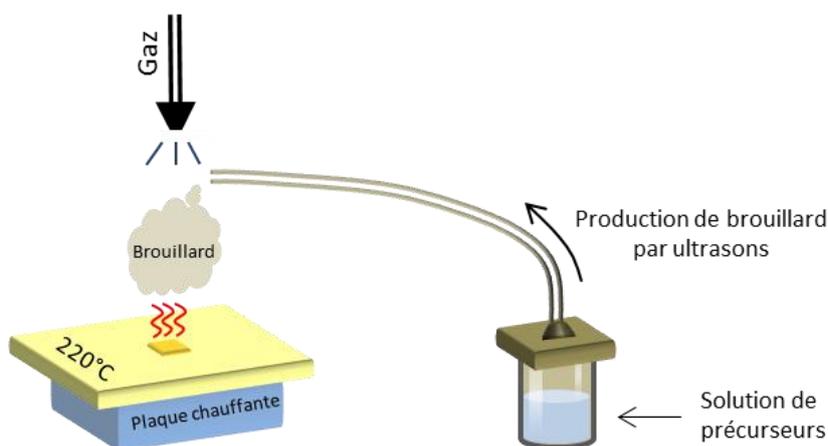


Figure V-18: Principe du dépôt par pyrolyse d'aérosol assistée par ultrasons de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

L'aérosol est ensuite transporté jusqu'à l'échantillon placé sur une plaque chauffante grâce à un gaz vecteur (air comprimé) à un débit de  $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . La température de dépôt est fixée à  $220^\circ\text{C}$ , une température inférieure à la température de cristallisation de la phase de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Six cycles de pyrolyse, un cycle correspondant à un quadrillage en x et y de l'échantillon, sont nécessaires pour l'obtention d'un dépôt présentant une couleur orange foncée, caractéristique de la phase amorphe du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . La coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est cristallisée dans un four tubulaire sous  $\text{N}_2$  à  $300^\circ\text{C}$  durant 5 min. La morphologie et les

propriétés structurales de cette hétérostructure à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  ainsi élaborée sont présentées dans les dernières sections de ce manuscrit.

### 3.2. Morphologies des hétérostructures

Les images MEB des hétérostructures composées de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposées par pyrolyse d'aérosol sont présentées en Figure V-19. La coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  amorphe est conforme et uniforme sur toute la surface des nanofils de leur base jusqu'au sommet et se compose de petits amas. Nous pouvons affirmer que la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  amorphe sur les nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  est plus conforme pour un dépôt par pyrolyse d'aérosol que pour un dépôt par SILAR dans les conditions actuelles de dépôt.

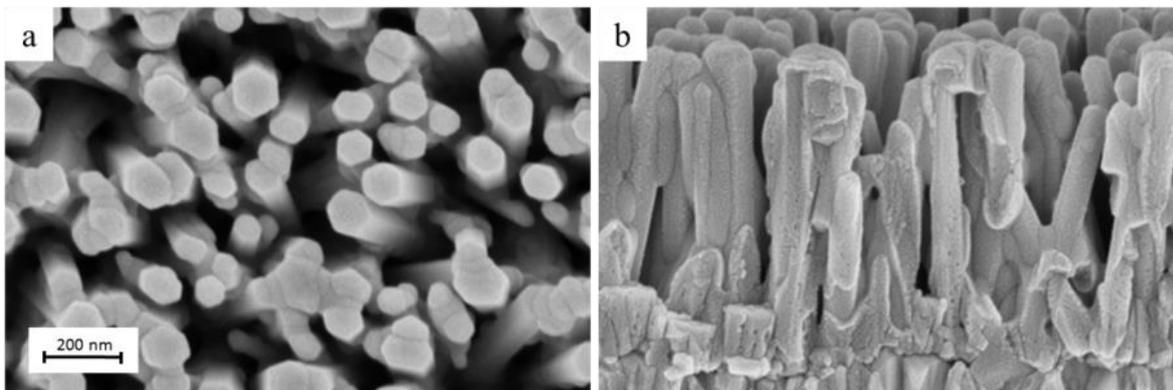


Figure V-19: Images MEB (a) en vue de dessus et (b) en coupe du dépôt par pyrolyse d'aérosol de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sur des hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ .

La cristallisation de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est obtenue en réalisant un recuit très rapide de 5 min à  $300^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$  dans un four tubulaire. Les images MEB en Figure V-20 présentent la morphologie des hétérostructures après ce recuit. Très peu de différences sont notables sur les images MEB avant (Figure V-19) et après recuit (Figure V-20). En effet, les petits amas composant la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sont visibles dans les deux cas.

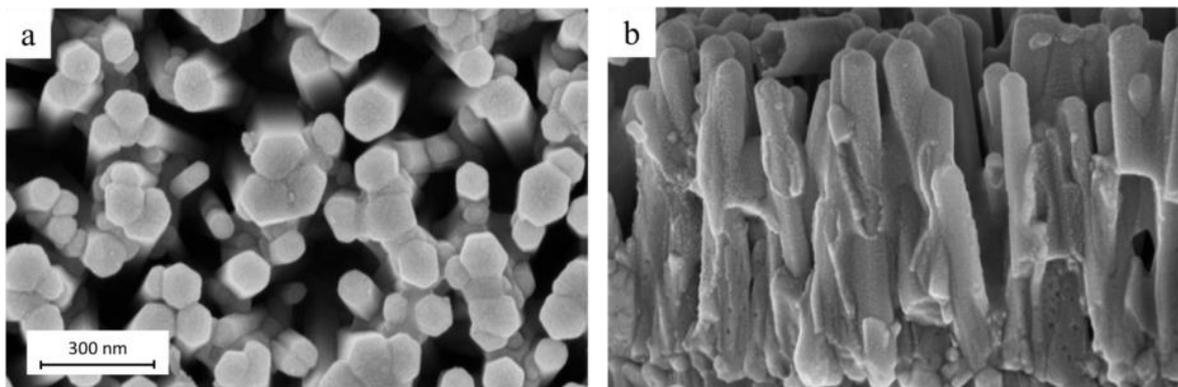


Figure V-20: Images MEB (a) en vue de dessus et (b) en coupe du dépôt par pyrolyse d'aérosol de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sur des hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  recuites à  $300^\circ\text{C}$  pendant 5 min sous  $\text{N}_2$ .

Afin d'étudier plus précisément et plus localement la morphologie des hétérostructures recuites et de confirmer le caractère conforme de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , des images MET sont présentées en Figures V-21 et V-22. Elles sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à transmission JEOL 2010 LaB<sub>6</sub> opérant à une tension de 200 kV et d'un microscope électronique en transmission et à balayage JEOL

2100F. Afin de faciliter la procédure, les hétérostructures sont dispersées sur une pastille de cuivre. L'épaisseur de 8 nm de la coquille de  $\text{TiO}_2$  cristallisée selon la phase anatase est similaire à celle utilisée pour l'étude du dépôt par SILAR. La coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est composée d'une couche très mince de quelques nanomètres, relativement uniforme et conforme, comme révélé en Figures V-21b et V-21c, ainsi que de petits amas homogènes cristallisés, distribués avec une taille typique allant de 5 à 10 nm, comme présenté en Figures V-21a et V-22. Le processus de recuit rapide du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  n'implique donc pas un processus de diffusion massif des atomes d'antimoine et de soufre. La cristallisation de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est mis en évidence sur l'image MET en Figure V-22b.

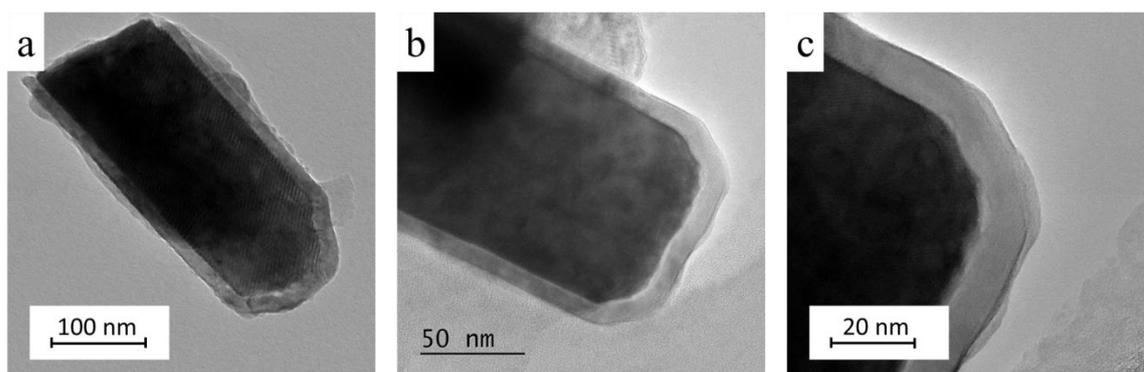


Figure V-21: (a-c) Images MET du dépôt par pyrolyse d'aérosol de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sur des hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  recuites à  $300^\circ\text{C}$  pendant 5 min sous  $\text{N}_2$ .

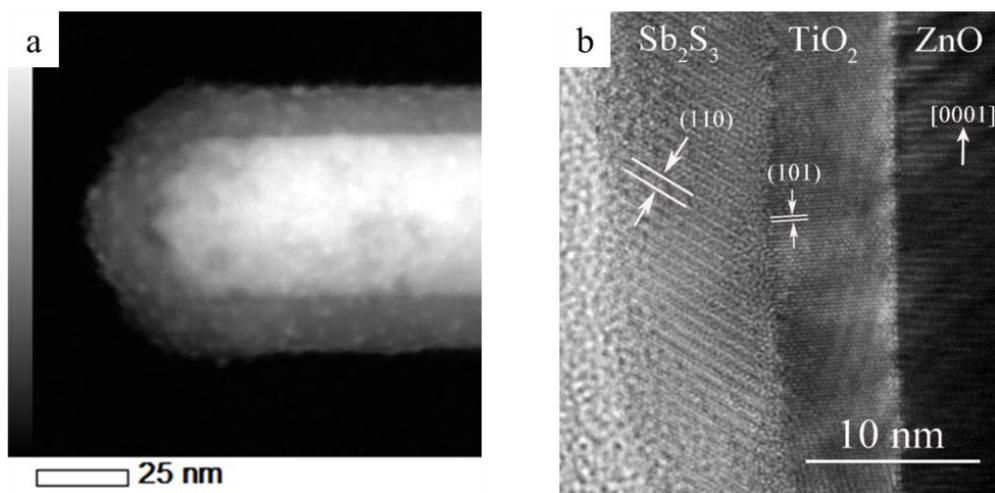


Figure V-22: Images (a) en champ sombre (HAADF-MET à balayage) et (b) haute résolution du dépôt par pyrolyse d'aérosol de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sur des hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  recuites à  $300^\circ\text{C}$  pendant 5 min sous  $\text{N}_2$ .

Une cartographie des éléments chimiques réalisée par une analyse EDS est présentée en Figure V-23. Elle est effectuée à l'aide d'un microscope électronique en transmission et à balayage JEOL 2100F dans le but de préciser la localisation des différents atomes de Zn, Ti, Sb et S. La Figure V-23f, présentant une superposition des cartographies en élément Zn, Ti, et Sb, montre que la coquille de  $\text{TiO}_2$  ainsi que la coquille absorbante de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sont uniformes et conformes sur toute la surface des nanofils. Les procédés ALD et de pyrolyse d'aérosol assistée par ultrasons permettent donc une bonne pénétration des dépôts sur des surfaces hautement nanostructurées, comme des réseaux de nanofils de  $\text{ZnO}$  denses.

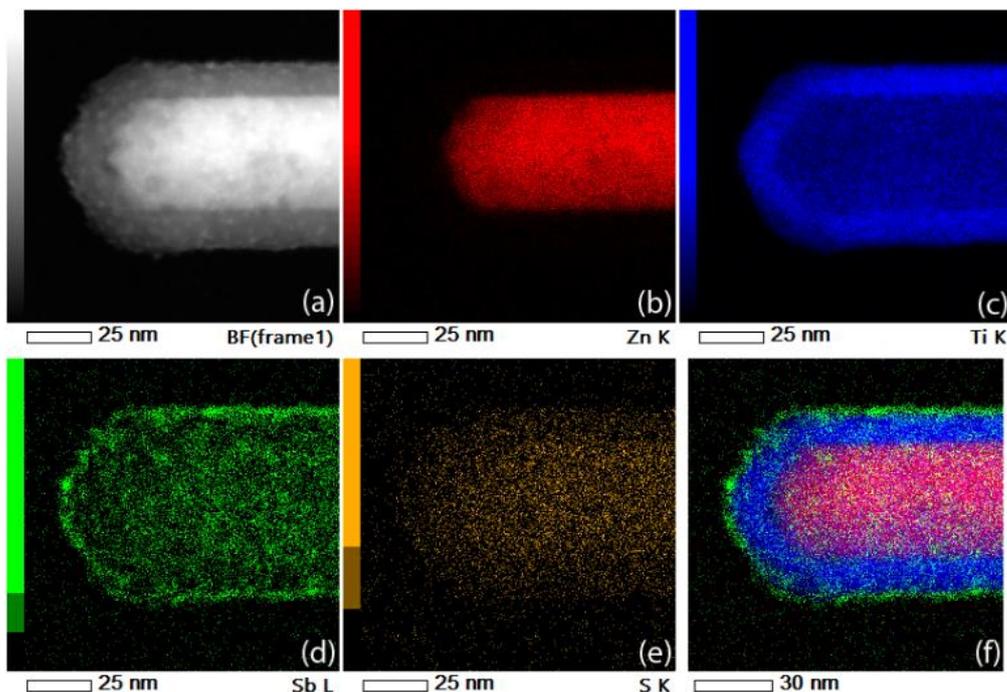


Figure V-23: (a) Image en champ sombre (HAADF-MET à balayage) et (b-f) cartographie EDS du dépôt par pyrolyse d'aérosol de la coquille de  $Sb_2S_3$  sur des hétérostructures à base de nanofils de  $ZnO/TiO_2$  recuites à  $300^\circ C$  pendant 5 min sous  $N_2$ .

### 3.3. Etudes Raman et DRX des hétérostructures

Afin d'évaluer plus en détail la cristallisation et la pureté de la coquille de  $Sb_2S_3$ , les spectres Raman des hétérostructures à base de nanofils de  $ZnO/TiO_2/Sb_2S_3$  avant et après recuit sont présentés en Figure V-24.

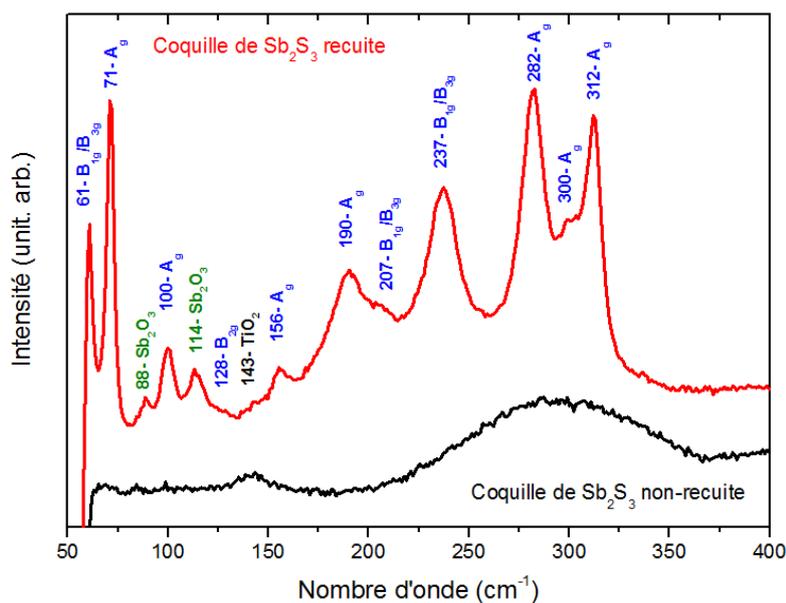


Figure V-24: Spectres Raman du dépôt par pyrolyse d'aérosol de la coquille de  $Sb_2S_3$  sur des hétérostructures à base de nanofils de  $ZnO/TiO_2$  non recuites et recuites à  $300^\circ C$  pendant 5 min sous  $N_2$ .

L'hétérostructure non recuite présente une raie Raman localisée à  $143\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la coquille de  $\text{TiO}_2$  cristallisée selon la phase anatase. Aucune raie Raman du  $\text{ZnO}$  n'est observée pour les raisons expliquées précédemment. Une large bande centrée à  $304\text{ cm}^{-1}$  provenant de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  amorphe est également présente. Après un recuit de 5 min à  $300^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$ , un grand nombre de raies Raman liées à la phase stibnite du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  apparaissent. Ces raies sont détectées en Figure V-24 à  $61\text{ (B}_{1g}/\text{B}_{3g})$ ,  $71\text{ (A}_g)$ ,  $100\text{ (A}_g)$ ,  $128\text{ (B}_{2g})$ ,  $156\text{ (A}_g)$ ,  $190\text{ (A}_g)$ ,  $207\text{ (B}_{1g}/\text{B}_{3g})$ ,  $282\text{ (A}_g)$ ,  $300\text{ (A}_g)$  et  $312\text{ (A}_g)\text{ cm}^{-1}$ . Comme nous l'avons évoqué au Chapitre II, 13 modes de vibration du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sont actifs lors de l'analyse par spectroscopie Raman. Certains modes Raman apparaissent à un nombre d'onde inférieur à  $60\text{ cm}^{-1}$  et ne sont pas détectés avec notre équipement. Les raies observées après recuit indiquent une bonne cristallisation de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . L'intensité de ces raies Raman est comparable à l'intensité des raies Raman de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposée par SILAR et recuite à  $250^\circ\text{C}$  sur la Figure V-13. Une phase résiduelle et mineure de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  est détectée au travers des raies Raman situées à  $88$  et  $114\text{ cm}^{-1}$ , mais son intensité reste relativement faible. En revanche, la raie du  $\text{TiO}_2$  à  $143\text{ cm}^{-1}$  après recuit n'est quasiment plus visible, indiquant une absorption importante des photons par la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  cristallisée.

La coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est également étudiée par DRX. Les diagrammes de DRX en configuration de type Bragg Brentano et en configuration dans le plan sont présentés en Figures V-25 et V-26.

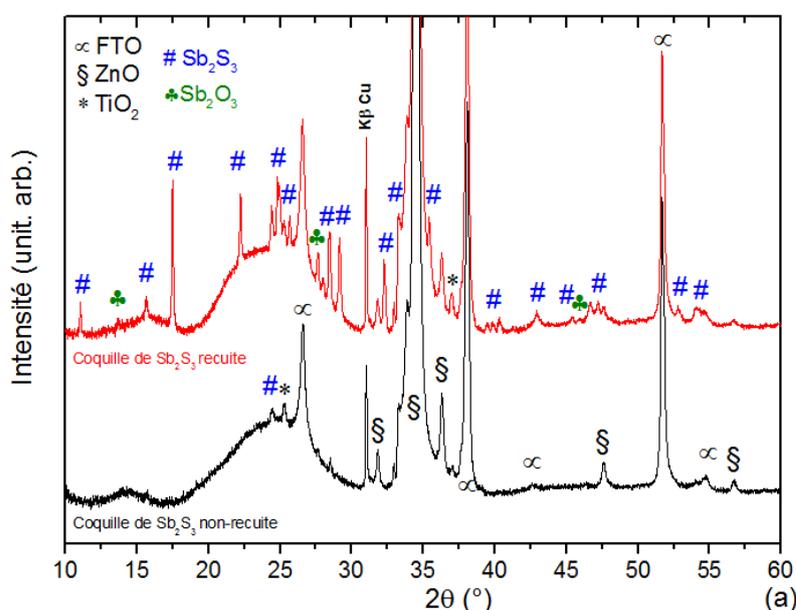


Figure V-25: Diagrammes de DRX en configuration de type Bragg Brentano du dépôt par pyrolyse d'aérosol de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sur des hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  non recuites et recuites à  $300^\circ\text{C}$  pendant 5 min sous  $\text{N}_2$ .

La phase tétragonale cassiterite du FTO, la phase hexagonale wurtzite du  $\text{ZnO}$  et la phase anatase du  $\text{TiO}_2$  sont clairement identifiées sur ces diagrammes de DRX. Les pics de diffraction du FTO sont moins prononcés pour l'analyse en configuration dans le plan en raison de la focalisation du faisceau de rayons X qui se concentre essentiellement sur les faces verticales des nanofils. Une très faible quantité de FTO est sondée dans cette configuration. Le pic de diffraction (002) du  $\text{ZnO}$  à  $34,4^\circ\ 2\theta$  prédomine sur les diagrammes collectés dans la configuration de type Bragg-Brentano, alors que l'intensité du pic (100) à  $31,7^\circ\ 2\theta$  est bien plus importante sur les diagrammes mesurés dans la configuration dans le plan en raison de l'orientation des nanofils le long de l'axe polaire c. La coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  non recuite est principalement amorphe. Elle a tout de même subi un début de cristallisation comme l'indique le pic de diffraction (101) à  $24,4^\circ\ 2\theta$  en Figure V-25. En revanche, ce pic n'est pas observé en configuration dans le plan en Figure

V-26. Un grand nombre de pics de diffraction attribués à la coquille de  $Sb_2S_3$  apparaît après le recuit dans les deux configurations de mesure.

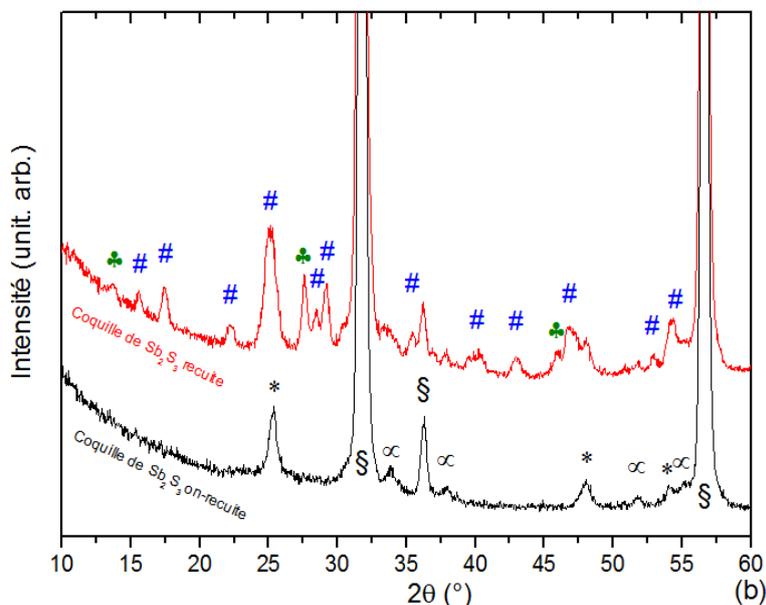


Figure V-26: Diagrammes de DRX en configuration dans le plan du dépôt par pyrolyse d'aérosol de la coquille de  $Sb_2S_3$  sur des hétérostructures à base de nanofils de  $ZnO/TiO_2$  non recuites et recuites à  $300^\circ C$  pendant 5 min sous  $N_2$ .

La coquille de  $Sb_2S_3$  recuite est donc polycristalline. Selon une analyse de texture réalisée à partir de l'intensité de 26 pics de diffraction de la phase stibnite de  $Sb_2S_3$  sur le diagramme de DRX en configuration de type Bragg Brentano, celle-ci est principalement orientée selon les plans (110), (120), (220) et (320) parallèles à la surface correspondant aux pics de diffraction situés respectivement à  $11, 17,5, 22,2$  et  $28,5^\circ 2\theta$ . Cependant, encore une fois, cette texture de croissance ne correspond pas à la texture réelle de la coquille de  $Sb_2S_3$  déposée sur les hétérostructures à base de nanofils de  $ZnO/TiO_2$  car la majorité de la matière est localisée sur les faces verticales des nanofils et non sur le sommet. Les plans (310) parallèles à la surface correspondant au pic de diffraction situé à  $25,1^\circ 2\theta$  dominant sur le diagramme de DRX collecté dans la configuration dans le plan. Ils sont plus révélateurs de la texture de croissance de la couche. Nous pouvons ainsi affirmer que les coquilles de  $Sb_2S_3$  déposées par pyrolyse d'aérosol et par SILAR ne possèdent pas la même texture de croissance lorsqu'elles sont cristallisées. De plus, en accord avec les spectres Raman, la phase cubique senarmonite de  $Sb_2O_3$  apparaît sur les diagrammes de DRX à  $13,7, 27,6$  et  $45,9^\circ 2\theta$  correspondant aux plans (111), (222) et (440) parallèles à la surface. Les pics de diffraction liés à cette phase sont cependant beaucoup moins intenses que ceux liés à la phase de  $Sb_2S_3$ . L'augmentation de l'intensité des pics de diffraction liés à la phase cubique de  $Sb_2O_3$  dans la configuration dans le plan pourrait signifier que cette phase est plus largement formée sur les faces verticales des nanofils de  $ZnO$ .

### 3.4. Caractérisation photovoltaïque des hétérostructures

Une analyse de l'absorption lumineuse de la coquille de  $Sb_2S_3$ , déposée par pyrolyse d'aérosol assistée par ultrasons sur des hétérostructures à base de nanofils de  $ZnO/TiO_2$  non recuites et recuites à  $300^\circ C$  pendant 5 min sous  $N_2$ , est réalisée en premier lieu. Les spectres d'absorption des hétérostructures avant et après recuit sont présentés en Figure V-27a.

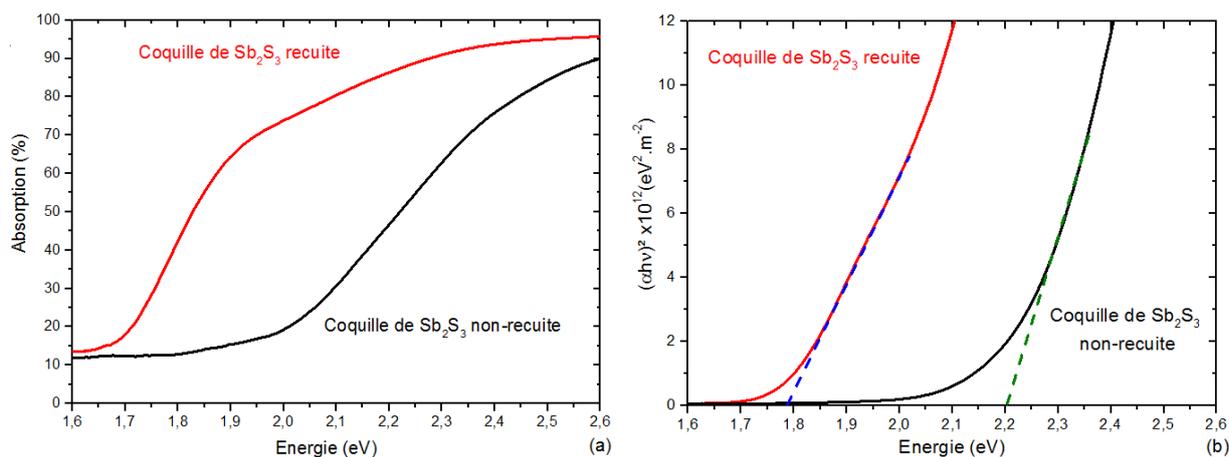


Figure V-27: (a) Absorption et (b) courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  calculée pour un dépôt par pyrolyse d'aérosol de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sur des hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  non recuites et recuites à  $300^\circ\text{C}$  pendant 5 min sous  $\text{N}_2$ .

Les hétérostructures absorbent très peu la lumière dans le domaine de l'infrarouge ( $<1,5$  eV). À l'inverse, l'absorption est très efficace et supérieure à 95% dans le domaine de l'ultraviolet ( $>3,1$  eV) en raison de l'absorption conjointe du  $\text{ZnO}$ , du  $\text{TiO}_2$  et du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . La couleur des hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  s'assombrit avec le recuit, indiquant ainsi une augmentation de l'absorption des photons dans le domaine du visible. Ce phénomène est recherché pour les dispositifs photovoltaïques afin d'absorber les photons du spectre solaire engendrant la création de paires électron-trou. L'énergie de la bande interdite du  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est déterminée à partir de l'absorption des hétérostructures dans le domaine du visible en Figure V-27b. Cette énergie diminue de 2,2 eV à 1,79 eV avec le recuit de l'hétérostructure en raison de la cristallisation de la coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Ces deux valeurs sont en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [72].

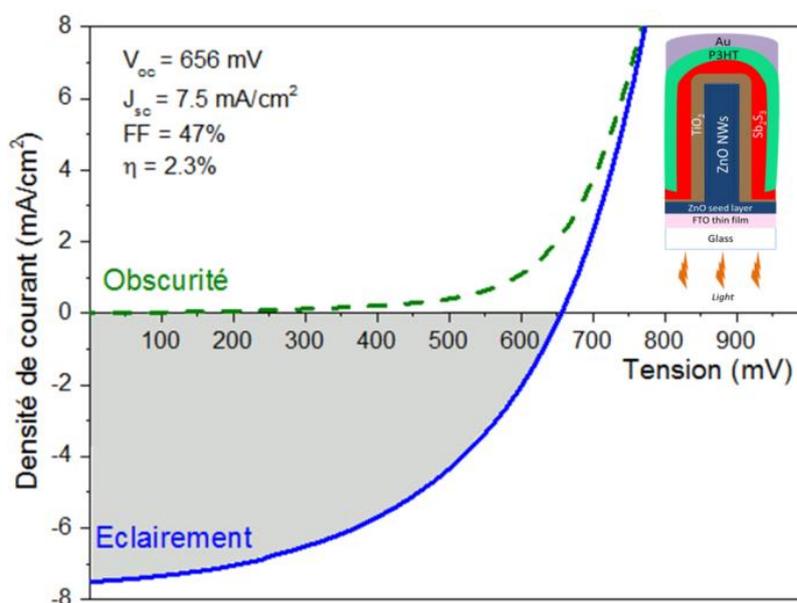


Figure V-28: Courbes J-V sous obscurité et sous éclaircissement des cellules ETA composées d'hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  déposés par pyrolyse d'aérosol et recuites pendant 5 min à  $300^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$ .

Afin d'évaluer les performances photovoltaïques de la cellule ETA élaborée à partir de nanofils de  $\text{ZnO}$ , d'une coquille de  $\text{TiO}_2$  et d'une coquille de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  recuite, l'hétérostructure est recouverte d'une

couche de P3HT et d'or permettant le transport et la collecte des trous. Le P3HT est déposé par trempage des échantillons dans une solution de poly(3-hexylthiophène-2,5-diyl). La fine couche d'or de quelques nanomètres d'épaisseur est déposée par évaporation thermique sous vide à travers un masque métallique de 1,7 mm<sup>2</sup> de surface. Les courbes J-V sous obscurité et sous éclaircissement sont présentées en Figure V-28. L'irradiation de la cellule est effectuée à l'aide d'une lampe xénon avec une puissance surfacique de 100 mW/cm<sup>2</sup>.

L'allure de la courbe sous obscurité présente un comportement rectificateur caractéristique d'une diode présentant une jonction p-n. La densité de courant de court circuit ( $J_{SC}$ ), déduite de la courbe sous éclaircissement en Figure V-28, est égale à 7,5 mA/cm<sup>2</sup>. Il est à noter que l'épaisseur de la coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> est extrêmement faible (<10 nm). L'épaisseur idéale d'une couche absorbante déterminée par des calculs théoriques est de l'ordre de 40-60 nm pour les cellules photovoltaïques ETA en termes de compromis entre une bonne absorption de photons et de faibles recombinaisons électroniques après la création d'excitons [16]. Il est donc probable que ce courant obtenu puisse être amélioré en augmentant légèrement l'épaisseur de la coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. L'épaisseur de la coquille de TiO<sub>2</sub> pourrait également être diminuée afin de réduire le trajet des électrons et jouer, de ce fait, sur la densité de courant de court-circuit. Un compromis dans les épaisseurs des différentes coquilles serait donc une très bonne optimisation de la cellule composée d'hétérostructures à base de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> afin d'obtenir de meilleures caractéristiques photovoltaïques. De plus, la tension de circuit ouvert ( $V_{OC}$ ) est pour cette cellule égale à 656 mV. Cette valeur est une des plus élevée rapportée dans la littérature pour les cellules solaires ETA composées d'hétérostructures à base de nanofils de ZnO [9] [50] [54] [61]. Elle est comparable à la  $V_{OC}$  mesurée dans les cellules constituées de TiO<sub>2</sub> mésoporeux présentant des rendements de photoconversion supérieurs à celles constituées de ZnO [345] [339] [79]. La valeur du facteur de forme calculée, d'environ 47%, reste moyenne, alors que les résistances série ( $R_s$ ) et parallèles ( $R_{sh}$ ) sont respectivement de 1,6 Ω.cm<sup>2</sup> et 795 Ω.cm<sup>2</sup>.

Le facteur de forme de notre cellule composée d'hétérostructures à base de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> n'est effectivement pas très élevé, probablement en raison de recombinaisons dans la cellule. Néanmoins, il est multiplié par 2 par rapport à la cellule élaborée avec un dépôt d'une coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> par SILAR et d'un électrolyte à base d'iode. Ceci nous confirme que le P3HT est plus approprié pour ce type de cellules en comparaison aux électrolytes liquides. Le rendement de photoconversion de la cellule, calculé à partir de la densité de courant de court-circuit, de la tension de circuit ouvert et du facteur de forme s'élève à 2,31%. Il représente le tout premier rendement efficace jamais rapporté pour une cellule composée d'hétérostructures à base de FTO, d'une couche d'amorce de ZnO, de nanofils de ZnO, d'une coquille de TiO<sub>2</sub>, d'une coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, de P3HT et de Au. Cet empilement de semi-conducteurs possède donc un grand potentiel pour les cellules ETA de troisième génération synthétisées par des techniques de dépôts en chimie liquide bas coûts et faciles de mise en oeuvre.

## Conclusion

Des hétérostructures ont pu être élaborées grâce aux dépôts successifs de nanofils de ZnO, d'une coquille protectrice et passivante de TiO<sub>2</sub> cristallisée selon la phase anatase et d'une coquille absorbante de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Ce type d'hétérostructures est réalisé pour la première fois et n'a jamais été rapporté dans la littérature, ce qui démontre son caractère innovant. Les nanofils de ZnO sont synthétisés par dépôt en bain chimique comme présenté lors du Chapitre III. Les coquilles de TiO<sub>2</sub> et de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sont déposées par ALD, SILAR et pyrolyse d'aérosol assistée par ultrasons, permettant d'obtenir des couches minces relativement homogènes et uniformes sur de hauts rapports de forme. Le temps, inférieur à 1h, et les faibles températures de recuit des coquilles de TiO<sub>2</sub> et de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> de l'ordre de 250 à 300°C, sont maîtrisés pour

leur cristallisation sans provoquer de destruction. Ceci est effectivement primordial quant à l'absorption des photons, à la dissociation des porteurs de charges et à leur transport pour l'efficacité de la cellule ETA.

Les cellules ETA composées des hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  ont été réalisées à l'aide, d'une part, du dépôt d'un électrolyte  $\text{I}/\text{I}^{3-}$  et d'une électrode de platine, et d'autre part, à l'aide du dépôt de P3HT et d'une électrode d'or pour le transport et la collecte des trous. Ces cellules présentent une tension de circuit ouvert supérieure à 500 mV. Cette valeur indique que la succession des alignements de bandes des hétérostructures à base de nanofils de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  est relativement efficace pour la création d'excitons et la dissociation des porteurs de charges. Cependant, elles présentent également une efficacité de photoconversion de 0,33% avec l'électrolyte et de 2,31% avec le P3HT. L'électrolyte n'est donc pas adapté pour le transport des trous, réduisant ainsi considérablement l'efficacité de la cellule. En revanche, le rendement de photoconversion de 2,31% avec le P3HT est très prometteur pour ce type de cellules ETA. De plus, la coquille absorbante de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  possède une épaisseur très faible de quelques nanomètres et la cellule n'a pas encore été optimisée (i.e. en fonction de la taille des nanofils, du dopage, de l'épaisseur des coquilles...). Il est donc fortement envisageable que le rendement de ces cellules puisse être augmenté significativement et donc que les hétérostructures développées dans ce travail représentent, dans un futur proche, une voie très prometteuse pour la réalisation de cellules ETA à base de nanofils de ZnO plus efficaces.



# Conclusion générale

L'ensemble des études présentées dans ce manuscrit fait partie d'un projet plus large au LMGP visant à développer de nouveaux matériaux semiconducteurs pour une utilisation dans les cellules solaires de troisième génération, et notamment les cellules photovoltaïques à base de nanofils de ZnO. Ces travaux s'inscrivent dans une stratégie visant la réduction des coûts, l'utilisation de matériaux non toxiques et relativement abondants, sans sacrifier, en principe, le rendement de photo-conversion des cellules solaires associées. C'est pour cela que l'élaboration de ces matériaux semiconducteurs s'effectue à l'aide de techniques de dépôts bas coûts, basse température et relativement faciles à mettre en œuvre afin de pouvoir envisager une industrialisation future. Les multiples objectifs de cette thèse portaient donc sur le développement et l'optimisation de techniques de dépôts chimiques visant à élaborer des hétérostructures p-n de type II à base de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ainsi que sur leur intégration dans des cellules solaires à absorbeurs ultra-minces. Chaque élément de ces hétérostructures a ainsi été étudié, puis analysé et optimisé afin de fabriquer la toute première cellule solaire à absorbeur ultra-mince composée de nanofils de ZnO et de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Dans un premier temps, après une étude bibliographique approfondie rapportée aux Chapitres I et II et justifiant le choix des matériaux, des techniques de dépôts et de l'architecture des cellules solaires à absorbeur ultra-mince, nous avons étudié au Chapitre III le matériau transporteur d'électrons de cette cellule, à savoir les nanofils de ZnO. Leur morphologie et leurs propriétés revêtent une importance considérable car i) ils constituent la brique de base sur laquelle les coquilles protectrices de TiO<sub>2</sub> et absorbantes de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sont formées, ii) ils participent directement à la formation de l'hétérojonction de type II et iii) gouvernent l'efficacité de l'absorption qui dépend fortement de leurs dimensions, et enfin iv) ils transportent les électrons photogénérés vers l'électrode transparente en face avant de la cellule solaire. Les nanofils de ZnO ont été obtenus par dépôt en bain chimique et synthétisés sur une couche d'amorce de ZnO déposée par procédé sol-gel. Le bain de croissance a été préparé à partir de nitrate de zinc et de HMTA en solution aqueuse ; la nature des précurseurs chimiques et leurs concentrations ont des effets importants sur la morphologie des nanofils de ZnO. Les effets du HMTA sur la croissance des nanofils de ZnO étant controversés dans la littérature, nous avons mis au point un protocole expérimental original visant à les mettre en évidence. En nous appuyant sur une étude complète de croissances en concentrations équimolaires et non-équimolaires en nitrate de zinc et HMTA, supportée par des simulations thermodynamiques corrélées à des mesures de pH *in situ* (i.e. pendant les croissances), nous avons pu déterminer précisément les divers rôles du HMTA sur la morphologie des nanofils de ZnO. En plus d'agir comme source d'ions hydroxydes et comme tampon de pH, nous avons montré de manière indubitable que le HMTA était capable d'inhiber fortement la croissance radiale des nanofils de ZnO, par exemple au travers de son adsorption sur les faces verticales des nanofils de ZnO comme proposé au préalable dans la littérature. Cette particularité a permis de réduire de manière significative le diamètre des nanofils de ZnO tout en augmentant leur longueur *via* un régime de croissance hétérogène/homogène en raison de l'absence de formation de complexes Zn(II), ce qui a mené à des facteurs de forme plus grands. En outre, nous avons mis en évidence le fait que le HMTA modifiait également le processus de nucléation des nanofils de ZnO et donc leur densité, ce qui pourrait être dû à leur adsorption sur les nanoparticules non-orientées selon l'axe c de la couche d'amorce de ZnO. De plus, l'ajout d'autres précurseurs dans le bain peut engendrer les mêmes effets afin d'augmenter encore plus largement le facteur de forme des nanofils de ZnO. C'est le cas du dépôt en bain chimique avec du PEI *via* un régime de croissance très majoritairement hétérogène grâce à la formation de complexes PEI-Zn(II). De même que les rôles du HMTA ci-dessus, nous avons révélé que le PEI pouvait également réduire la croissance

radiale des nanofils de ZnO et influencer leur processus de nucléation, ce qui est probablement reliée à leur adsorption préférentielle sur des surfaces de ZnO non-orientées selon l'axe *c*. Ces différents phénomènes sont fortement dépendants de la longueur des chaînes du PEI, et sont amplifiés avec l'utilisation de PEI présentant de plus courtes chaînes. Il est donc possible que des facteurs de forme de nanofils de ZnO encore plus importants puissent être atteints en introduisant des chaînes de PEI très courtes dans le bain de croissance. En perspective, une étude de la variation de la concentration du nitrate de zinc et du HMTA avec l'ajout du PEI serait prometteuse quant au contrôle de la morphologie des nanofils de ZnO. L'augmentation de la concentration de référence lors des croissances en concentrations non-équimolaires sans PEI peut également jouer un grand rôle sur cette morphologie. Il devrait également être noté que l'adsorption du HMTA sur les nanofils de ZnO n'a pas encore été concrètement prouvée et que le mécanisme exact affectant le processus de nucléation reste à être démontré. Des études spécifiques utilisant le rayonnement X en synchrotron pourraient être envisagées afin de répondre à ces questions, dans la perspective de contrôler et de moduler la morphologie des nanofils de ZnO synthétisés par dépôt en bain chimique visant à les intégrer aisément dans des dispositifs divers et variés.

Le dépôt, ainsi que la cristallisation des coquilles protectrices de TiO<sub>2</sub> et absorbantes de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sur les nanofils de ZnO sont critiques pour le bon fonctionnement de notre cellule solaire à absorbeur ultra-mince. En effet, il est primordial d'obtenir des coquilles relativement fines en épaisseur, homogènes, uniformes et de bonne qualité cristalline. Une coquille conforme de TiO<sub>2</sub> a été déposée relativement facilement sur les nanofils de ZnO par dépôt par couche atomique (ALD) grâce à différents précurseurs. Sa cristallisation selon la phase anatase a été réalisée à une température inférieure à 500°C afin d'éviter la diffusion d'atomes de zinc dans la maille de TiO<sub>2</sub> et donc la formation d'alliages ternaires. En revanche, la cristallisation de couches minces de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> déposées en bain chimique sur une surface de TiO<sub>2</sub> déposée par ALD est bien plus compliquée. Nous avons vu lors du Chapitre IV qu'un recuit sous atmosphère d'azote à 300°C, une température typique de cristallisation rapportée dans la littérature, engendrait la formation de nanostructures pyramidales de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> orientées préférentiellement selon les plans (200) parallèles à la surface. Cette formation de nanostructures est due à une diffusion massive des atomes d'antimoine et de soufre et demeure néfaste pour le bon fonctionnement de la cellule à absorbeur ultra-mince. Une analyse *in situ* du processus de cristallisation du Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a ainsi été réalisée par diffraction de rayons X et spectroscopie Raman durant le recuit. Nous avons montré qu'un recuit à plus basse température autour de 250 à 270°C était plus approprié pour former des couches minces compactes et continues de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> de bonne qualité cristalline et ne présentant pas de nanostructures pyramidales. De plus, à ces températures, la phase cubique de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> détériorant la qualité cristalline de la couche de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> n'a pas été détectée par diffraction de rayon X et spectroscopie Raman. Nous avons également pu observer par spectroscopie Raman *in situ* que le processus de cristallisation du Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> déposé en couche mince sur une surface de TiO<sub>2</sub> passe par une étape intermédiaire impliquant la formation d'une phase métallique d'antimoine. Cette phase est certainement une phase locale, car elle n'est pas détectée par diffraction de rayons X *in situ*. Il est également important de noter qu'une transition de texture en faveur des plans (020) et (200) parallèles à la surface se produit lorsque la température du recuit de la couche mince de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> est plus élevée. Cette transition est attribuée à l'augmentation de la taille des cristallites orientées selon les plans (020) et (200) et traduit un processus de croissance anormale de grains, favorisant le développement de cristallites avec des orientations minimisant leur énergie libre par unité de volume. La perspective d'étudier le processus de cristallisation du Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> à l'aide d'autres moyens de caractérisation *in situ* tels que la microscopie électronique en transmission, la diffraction de rayons X ou la spectrométrie d'absorption de rayons X en synchrotron serait très intéressante. La cristallisation de couches minces de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> pourrait également se faire par des traitements thermiques plus sophistiqués comme par exemple un recuit assisté par éclairage UV, ou encore un recuit thermique rapide (RTA : « Rapid Thermal Annealing ») afin de limiter le temps de recuit et d'éviter la diffusion des atomes

d'antimoine et de soufre. Cela permettrait sans doute une meilleure maîtrise de sa cristallisation et faciliterait son utilisation dans les cellules solaires que nous étudions.

Dans le Chapitre V, nous nous sommes attachés à assembler les semiconducteurs étudiés dans les chapitres précédents afin de fabriquer la première cellule solaire à absorbeur ultra-mince intégrant des hétérostructures p-n de type II à base de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Les coquilles protectrices de TiO<sub>2</sub> et absorbantes de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ont été déposées sur les nanofils de ZnO par des techniques de dépôt chimiques bas coûts. La coquille protectrice de TiO<sub>2</sub> déposée par ALD et cristallisée selon la phase anatase est conforme et possède une épaisseur d'environ 8 nm. La coquille absorbante de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a, quant à elle, été déposée à l'aide de deux techniques différentes : le SILAR et la pyrolyse d'aérosol. Dans les deux cas, cette coquille possède une épaisseur extrêmement fine de l'ordre de quelques nanomètres. C'est dans ce contexte que la température ou le temps du recuit de cristallisation ont été abaissés (en comparaison au Chapitre IV) afin d'éviter la formation de nanostructures pyramidales de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> qui pourrait détériorer l'efficacité de la cellule à absorbeur ultra-mince. Malgré cette faible épaisseur, très inférieure aux épaisseurs optimales de 30-40 nm qui sont théoriquement efficaces pour ces cellules, nous avons pu mettre en évidence pour la première fois un effet photovoltaïque significatif pour ce type d'hétérostructures à base de nanofils de ZnO/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Un rendement de photoconversion de 2,3% a été mesuré lorsque la coquille absorbante de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> est déposée par pyrolyse d'aérosol. Ce rendement est donc le premier rapporté pour cette hétérostructure et est également très prometteur pour les cellules solaires à absorbeurs ultra-minces à base de nanofils de ZnO, car aucune optimisation paramétrique n'a été effectuée dans le cadre de cette thèse. De plus, la tension en circuit ouvert, égale à 656 mV, est l'une des plus élevées concernant les cellules à base de nanofils de ZnO. Ceci confirme le bon choix de l'empilement des semiconducteurs quant à la succession d'alignements de bandes de type II pour la séparation des porteurs de charges, leur injection et leur collecte aux électrodes en face avant et arrière. Néanmoins, le facteur de forme inférieur à 50% pourrait indiquer que des recombinaisons sont à l'œuvre dans cette cellule et notamment que la gestion des trous n'est pas optimale. Un effort doit être fait concernant ce point afin d'atteindre des rendements de photoconversion plus élevés. Ceci peut passer par une optimisation de l'épaisseur et de la conformité du P3HT. L'utilisation d'un autre matériau transporteurs de trous, tel que le CuSCN ou un autre polymère, pourrait également favoriser l'injection et le transport des trous en améliorant l'interface avec la coquille absorbante de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. La phase cubique de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> détectée par spectroscopie Raman dans la coquille de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> détériore en outre la qualité cristalline de cette coquille et pourrait augmenter les recombinaisons en son sein. Cette phase peut être facilement éliminée à l'aide d'un traitement au thioacétamide permettant ainsi d'accroître théoriquement le rendement. A cela vient s'ajouter un nombre conséquent de paramètres pouvant améliorer le rendement de photoconversion de cette cellule solaire à absorbeur ultra-mince. Nous pouvons citer par exemple la longueur des nanofils de ZnO afin d'augmenter la surface spécifique ou encore l'épaisseur et l'homogénéité des coquilles de TiO<sub>2</sub> et Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Pour cela une optimisation des procédés de dépôts ALD, SILAR et de pyrolyse d'aérosol serait nécessaire. Afin de conclure, on notera que les travaux présentés dans ce manuscrit et les expertises développées offrent aujourd'hui des opportunités très intéressantes pour l'optimisation et la fabrication de cellules à absorbeurs ultra-minces plus efficaces, qui pourraient lever le verrou du rendement de photoconversion de 5%.



# Publications liées à ces travaux

## Articles de journaux scientifiques

Garnier, J.; **Parize, R.**; Appert, E.; Chaix-Pluchery, O.; Kaminski-Cachopo, A.; Consonni, V., « Physical Properties of Annealed ZnO Nanowire/CuSCN Heterojunctions for Self-Powered UV Photodetectors » *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, pp. 5820-5829, 2015.

Guillemin, S.; Appert, E.; Roussel, H.; Doisneau, B.; **Parize, R.**; Boudou, T.; Brémond, G.; Consonni, V., « Controlling the Structural Properties of Single Step, Dip Coated ZnO Seed Layers for Growing Perfectly Aligned Nanowire Arrays » *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, pp. 21694-21703, 2015.

**Parize, R.**; Garnier, J.; Chaix-Pluchery, O.; Verrier, C.; Appert, E.; Consonni, V., « Effects of Hexamethylenetetramine on the Nucleation and Radial Growth of ZnO Nanowires by Chemical Bath Deposition » *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, pp. 5242-5250, 2016.

Apostoluk, A.; **Parize, R.**; Vilquin, B.; Nguyen, T. H.; Consonni, V.; Appert, E.; Gaillard, F.; Masenelli, B., « Room temperature optical response of zinc oxide nanowires synthesized by chemical bath deposition to toluene vapors » *Phys. Status Solidi A*, vol. 213, pp. 1115-1119, 2016.

**Parize, R.**; Cossuet, T.; Chaix-Pluchery, O.; Roussel, H.; Appert, E.; Consonni, V., « In situ analysis of the crystallization process of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films by Raman scattering and X-ray diffraction » *Mat. Design*, vol. 121, pp. 1-10, 2017.

Guillemin, S. ; **Parize, R.** ; Carabetta, J. ; Cantelli, V. ; Albertini, D. ; Gautier, B. ; Brémond, G. ; Fong, D. D. ; Renevier H. ; Consonni, V., « Quantitative and simultaneous analysis of the polarity of polycrystalline ZnO seed layers and related nanowires grown by wet chemical deposition » *Nanotechnology*, vol. 28, p. 095704, 2017.

**Parize, R.**; Katerski, A.; Gromyko, I.; Rapenne, L.; Roussel, H.; Karber, E. ; Appert, E. ; Krunks, M. ; Consonni, V., « ZnO/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Core-Shell Nanowire Heterostructure for Extremely Thin Absorber Solar Cells » *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, pp.9672-9680, 2017.

## Conférences et collaborations internationales

**Parize, R.**; Garnier, J.; Guillemin, S.; Appert, E.; Consonni, V., « Chemical precursor effects on the growth of ZnO nanowires by chemical bath deposition » EMRS, Lille, 2014.

**Parize, R.**; Guillemin, S.; Garnier, J.; Chaix-Pluchery, O.; Doisneau, B.; Roussel, H.; Brémond, G.; Appert, E.; Consonni, V., « Multiple Roles of HMTA in the Formation of ZnO Nanowires by Chemical Bath Deposition » MRS, Boston, 2015.

Garnier, J.; **Parize, R.**; Appert, E.; Chaix-Pluchery, O.; Kaminski-Cachopo, A.; Consonni, V., « Physical Properties of Annealed ZnO Nanowire/CuSCN Heterojunctions for Self-Powered UV Photodetectors » MRS, Boston, 2015.

Collaboration internationale avec le Laboratoire des Technologies Chimiques de Films Minces, du Département Sciences des Matériaux à l'Université de Technologie de Tallinn dans le cadre d'un projet Hubert Curien financé par le programme Parrot n°33787YJ incluant deux voyages sur 2015 et 2016 en dans leurs locaux en Estonie.

### Conférences nationales

**Parize, R.;** Garnier, J.; Guillemin, S.; Appert, E.; Consonni., « Effects of the chemical precursors on the growth of ZnO nanowires by chemical bath deposition » Mat4energy, Grenoble, 2014.

**Parize, R.;** Crisci, A.; Guillemin, S.; Doisneau, B.; Appert, E.; Blanquet, E.; Consonni, V., « Multiple Roles of HMTA in the Formation Mechanisms of ZnO / TiO<sub>2</sub> Core Shell Nanowire Arrays by Chemical Bath and Atomic Layer Depositions » RAFALD, Grenoble, 2015.



# Bibliographie

- [1] Becquerel, E., «Mémoire sur les effets électriques produit sous l'influence des rayons,» *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, vol. 8, p. 561, 1839.
- [2] Jean, J.; Brown, P. R.; Jaffe, R. L.; Buonassisi, T.; Bulovic, V., «Pathways for solar photovoltaics,» *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, pp. 1200-1219, 2015.
- [3] NREL, «Best-Research-Cell Efficiencies,» <http://www.nrel.gov/ncpv/>, 2017.
- [4] Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D., «Solar cell efficiency tables (Version 45),» *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 23, pp. 1-9, 2015.
- [5] Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T., «Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 6050-6051, 2009.
- [6] Chen, W.; Wu, Y. Z.; Yue, Y. F.; Liu, J.; Zhang, W. J.; Yang, X. D.; et al., «Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers,» *Science*, vol. 350, pp. 944-948, 2015.
- [7] Barnham, K. W. J.; Duggan, G., «A new approach to high-efficiency multi-band-gap solar cells,» *J. Appl. Phys.*, vol. 67, pp. 3490-3493, 1990.
- [8] O'Regan, B.; Grätzel, M., «A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films,» *Nature*, vol. 353, pp. 737-740, 1991.
- [9] Lévy-Clément, C.; Tena-Zaera, R.; Ryan, M. A.; Katty, A.; Hodes, G., «CdSe-Sensitized p-CuSCN/Nanowire n-ZnO Heterojunctions,» *Adv. Mater.*, vol. 17, pp. 1512-1515, 2005.
- [10] Garnett, E. C.; Brongersma, M. L.; Cui, Y.; McGehee, M. D., «Nanowire Solar Cells,» *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, pp. 269-295, 2011.
- [11] Putnam, M. C.; Boettcher, S. W.; Kelzenberg, M. D.; Turner-Evans, D. B.; Spurgeon, J. M.; Warren, E. L.; et al., «Si Microwire-Array Solar Cells,» *Energ. Environ. Sci.*, vol. 3, pp. 1037-1041, 2010.
- [12] Misra, S.; Yu, L.; Foldyna, M.; Roca i Cabarrocas, P., «High efficiency and stable hydrogenated amorphous silicon radial junction solar cells built on VLS-grown silicon nanowires,» *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, vol. 118, pp. 90-95, 2013.
- [13] Wallentin, J.; Anttu, N.; Asoli, D.; Huffman, M.; Åberg, I.; Magnusson, M. H.; et al., «InP Nanowire Array Solar Cells Achieving 13.8% Efficiency by Exceeding the Ray Optics Limit,» *Science*, vol. 339, pp. 1057-1060, 2013.

- [14] Aberg, I.; Vescovi, G.; Asoli, D.; Naseem, U.; Gilboy, J. P.; Sundvall, C.; et al., «A GaAs Nanowire Array Solar Cell With 15.3% Efficiency at 1 Sun,» *IEEE J. Photovolt.*, vol. 6, pp. 185-190, 2016.
- [15] Van Dam, D.; Van Hoof, N. J. J.; Cui, Y.; Van Veldhoven, P. J.; Bakkers, E. P. A. M.; Rivas, J. G.; et al., «High-Efficiency Nanowire Solar Cells with Omnidirectionally Enhanced Absorption Due to Self-Aligned Indium–Tin–Oxide Mie Scatterers,» *ACS Nano*, vol. 10, pp. 11414-11419, 2016.
- [16] Michallon, J., «Étude et optimisation de l'absorption optique et du transport électronique dans les cellules photovoltaïques à base de nanofils,» Grenoble, 2016.
- [17] Muth, J. F.; Lee, J. H.; Shmagin, I. K.; Kolbas, R. M.; Casey, H. C.; Keller, B. P.; et al., «Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, pp. 2572-2574, 1997.
- [18] Vogel, R.; Pohl, K.; Weller, H., «Sensitization of highly porous, polycrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes by quantum sized CdS,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 174, pp. 241-246, 1990.
- [19] Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J. E.; Weissörtel, F.; Salbeck, J.; et al., «Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies,» *Nature*, vol. 395, pp. 583-585, 1998.
- [20] Li, H.; Yu, Q.; Huang, Y.; Yu, C.; Li, R.; Wang, J.; et al., «Ultralong Rutile TiO<sub>2</sub> Nanowire Arrays for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells,» *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, pp. 13384-13391, 2016.
- [21] Elias, J., «Réseaux de nanofils et de nanotubes d'oxyde de zinc de dimensions contrôlées obtenus par voie électrochimique : application aux cellules solaires nanostructurées,» Paris, 2008.
- [22] Baxter, J. B.; Walker, A. M.; Van Ommering, K.; Aydil, E. S., «Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells,» *Nanotechnology*, vol. 17, pp. S304-S312, 2006.
- [23] Li, R.; Zhao, Y.; Hou, R.; Ren, X.; Yuan, S.; Lou, Y.; et al., «Enhancement of power conversion efficiency of dye sensitized solar cells by modifying mesoporous TiO<sub>2</sub> photoanode with Al-doped TiO<sub>2</sub> layer,» *J. Photoch. Photobio. A*, vols. 319-320, pp. 62-69, 2016.
- [24] Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; et al., «Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers,» *Nature Chem.*, vol. 6, pp. 242-247, 2014.
- [25] Yella, A.; Lee, H. W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; et al., «Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)–Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency,» *Science*, vol. 334, pp. 629-634, 2011.
- [26] Tachibana, Y.; Haque, S. A.; Mercer, I. P.; Durrant, J. R.; Klug, D. R., «Electron Injection and Recombination in Dye Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films: A Comparison of Ruthenium Bipyridyl and Porphyrin Sensitizer Dyes,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, pp. 1198-1205,

2000.

- [27] Quintana, M.; Edvinsson, T.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G., «Comparison of Dye-Sensitized ZnO and TiO<sub>2</sub> Solar Cells: Studies of Charge Transport and Carrier Lifetime,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 1035-1041, 2007.
- [28] Zhang, Q.; Dandeneau, C. S.; Zhou, X.; Cao, G., «ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells,» *Adv. Mater.*, vol. 21, pp. 4087-4108, 2009.
- [29] Wang, Z. L., «Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications,» *J. Phys. Condens. Matter.*, vol. 16, pp. R-829-R858, 2004.
- [30] Baxter, J. B.; Aydil, E. S., «Dye-sensitized solar cells based on semiconductor morphologies with ZnO nanowires,» *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, vol. 90, pp. 607-622, 2006.
- [31] Puyoo, E.; Rey, G.; Appert, E.; Consonni, V.; Bellet, D., «Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Made from ZnO Nanostructure Composites,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 18117-18123, 2012.
- [32] Guo, M.; Diao, P.; Wang, X.; Cai, S., «The effect of hydrothermal growth temperature on preparation and photoelectrochemical performance of ZnO nanorod array films,» *J. Sol. State Chem.*, vol. 178, pp. 3210-3215, 2005.
- [33] Lai, Y. H.; Lin, C. Y.; Chen, H. W.; Chen, J. G.; Kung, C. W.; Vittal, R.; et al., «Fabrication of a ZnO film with a mosaic structure for a high efficient dye-sensitized solar cell,» *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 9379-9385, 2010.
- [34] Memarian, N.; Concina, I.; Braga, A.; Rozati, S. M.; Vomiero, A.; Sberveglieri, G., «Hierarchically Assembled ZnO Nanocrystallites for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 123, pp. 12529-12533, 2011.
- [35] Xu, C.; Wu, J.; Desai, U. V.; Gao, D., «Multilayer Assembly of Nanowire Arrays for Dye-Sensitized Solar Cells,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 8122-8125, 2011.
- [36] Yodyingyong, S.; Zhang, Q.; Park, K.; Dandeneau, C. S.; Zhou, X.; Triampo, D.; et al., «ZnO nanoparticles and nanowire array hybrid photoanodes for dye-sensitized solar cells,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 073115, 2010.
- [37] Ye, M.; Wen, X.; Wang, M.; Iocozzia, J.; Zhang, N.; Lin, C.; et al., «Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes,» *Materilastoday*, vol. 18, pp. 155-162, 2015.
- [38] Ekimov, A. I.; Efros, Al. L.; Onushchenko, A; A., «Quantum size effect in semiconductor microcrystals,» *Solid State Commun.*, vol. 56, pp. 921-924, 1985.
- [39] Brus, L. E., «Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state,» *J. Chem. Phys.*, vol. 80, pp. 4403-4409, 1984.

- [40] Nozik, A. J., «Exciton Multiplication and Relaxation Dynamics in Quantum Dots: Applications to Ultrahigh-Efficiency Solar Photon Conversion,» *Inorg. Chem.*, vol. 44, pp. 6893-6899, 2005.
- [41] Nozik, A. J.; Beard, M. C.; Luther, J. M.; Law, M.; Ellingson, R. J.; Johnson, J. C., «Semiconductor Quantum Dots and Quantum Dot Arrays and Applications of Multiple Exciton Generation to Third-Generation Photovoltaic Solar Cells,» *Chem. Rev.*, vol. 110, pp. 6873-6890, 2010.
- [42] Kongkanand, A.; Tvrđy, K.; Takechi, K.; Kuno, M.; Kamat, P. V., «Quantum Dot Solar Cells. Tuning Photoresponse through Size and Shape Control of CdSe-TiO<sub>2</sub> Architecture,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, pp. 4007-4015, 2008.
- [43] Dutta, M.; Thirugnanam, L.; Trinh, P. V.; Fukata, N., «High Efficiency Hybrid Solar Cells Using Nanocrystalline Si Quantum Dots and Si Nanowires,» *ACS Nano*, vol. 9, pp. 6891-6899, 2015.
- [44] Yang, J.; Wang, J.; Zhao, K.; Izuishi, T.; Li, Y.; Shen, Q.; et al., «CdSeTe/CdS Type-I Core/Shell Quantum Dot Sensitized Solar Cells with Efficiency over 9%,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, pp. 28800-28808, 2015.
- [45] Wang, J.; Li, Y.; Shen, Q.; Izuishi, T.; Pan, Z.; Zhao, K.; et al., «Mn doped quantum dot sensitized solar cells with power conversion efficiency exceeding 9%,» *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 877-886, 2016.
- [46] Seol, M.; Kim, H.; Tak, Y.; Yong, K., «Novel nanowire array based highly efficient quantum dot sensitized solar cell,» *Chem. Commun.*, vol. 46, pp. 5521-5523, 2010.
- [47] Kawawaki, T.; Wang, H.; Kubo, T.; Saito, K.; Nakazaki, J.; Segawa, H.; et al., «Efficiency Enhancement of PbS Quantum Dot/ZnO Nanowire Bulk-Heterojunction Solar Cells by Plasmonic Silver Nanocubes,» *ACS nano*, vol. 9, pp. 4165-4172, 2015.
- [48] Salazar, R., «Extremely thin absorber "Eta" solar cells with nanostructured II-VI absorber Materials and Properties,» Grenoble, 2013.
- [49] Tena-Zaera, R.; Katty, A.; Bastide, S.; Lévy-Clément, C.; O'Regan, B.; Muñoz-Sanjose, V., «ZnO/CdTe/CuSCN, a promising heterostructure to act as inorganic eta-solar cell,» *Thin Solid Films*, vol. 483, pp. 372-377, 2005.
- [50] Lévy-Clément, C.; Elias, J., «Optimization of the Design of Extremely Thin Absorber Solar Cells Based on Electrodeposited ZnO Nanowires,» *Chem. Phys. Chem.*, vol. 14, pp. 2321-2330, 2013.
- [51] Michallon, J.; Bucci, D.; Morand, A.; Zanucoli, M.; Consonni, V.; Kaminski-Cachopo, A., «Light absorption processes and optimization of ZnO/CdTe core-shell nanowire arrays for nanostructured solar cells,» *Nanotechnology*, vol. 26, p. 075401, 2015.
- [52] Lévy-Clément, C.; Katty, A.; Bastide, S.; Zenia, F.; Mora, I.; Muñoz-Sanjose, V., «A New CdTe/ZnO Columnar Composite Film for Eta-Solar Cells,» *Phys. E*, vol. 14, pp. 229-232, 2002.
- [53] Consonni, V.; Rey, G.; Bonaimé, J.; Karst, N.; Doisneau, B.; Roussel, H.; et al., «Synthesis and Physical Properties of ZnO/CdTe Core-Shell Nanowires Grown by Low-Cost Deposition

- Methods,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, p. 111906, 2011.
- [54] Xu, J.; Yang, X.; Wang, H.; Chen, X.; Luan, C.; Xu, Z.; et al., «Arrays of ZnO/Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se Nanocables: Band Gap Engineering and Photovoltaic Applications,» *Nano. Lett.*, vol. 11, pp. 4138-4143, 2011.
- [55] Tak, Y.; Hong, S. J.; Lee, J. S.; Yong, K. , «Fabrication of ZnO/CdS Core/Shell Nanowire Arrays for Efficient Solar Energy Conversion,» *J. Mater. Chem.* , vol. 19, pp. 5945-5951, 2009.
- [56] Zhang, Y.; Wu, Z.; Zheng, J.; Lin, X.; Zhan, H.; Li, S.; et al. , «ZnO/ZnSe Type II Core/Shell Nanowire Array Solar Cel,» *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, vol. 102, pp. 15-18, 2012.
- [57] Wang, K.; Chen, J. J.; Zeng, Z. M.; Tarr, J.; Zhou, W. L.; Zhang, Y.; et al., «Synthesis and Photovoltaic Effect of Vertically Aligned ZnO/ZnS Core/Shell Nanowire Arrays,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 123105, 2010.
- [58] Belaidi, A.; Dittrich, T.; Kieven, D.; Tornow, J.; Schwarzburg, K.; Lux-Steiner, M., « Influence of the Local Absorber Layer Thickness on the Performance of ZnO Nanorod Solar Cells,» *Phys. Stat. Sol. (RRL)* , vol. 4, pp. 172-174, 2008.
- [59] Krunk, M.; Katerski, A.; Dedova, T.; Oja Acik, I.; Mere, A. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 2008, 92, 1016., « Nanostructured Solar Cell Based on Spray Pyrolysis Deposited ZnO Nanorod Array,» *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, vol. 92, pp. 1016-1019, 2008.
- [60] Krunk, M.; Karber, E.; Katerski, A.; Otto, K.; Oja Acik, I.; Dedova, T.; et al., «Extremely thin absorber layer solar cells on zinc oxide nanorods by chemical spray,» *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, vol. 94, pp. 1191-1195, 2010.
- [61] Izaki, M.; Ohta, T.; Kondo, M.; Takahashi, T.; Mohamad, F. B.; Zamzuri, M.; et al. , « Electrodeposited ZnO-Nanowire/Cu<sub>2</sub>O Photovoltaic Device with Highly Resistive ZnO Intermediate Layer,» *ACS Appl. Mater. Interfaces* , vol. 6, pp. 13461-13469, 2014.
- [62] Taretto, K.; Rau, U., «Modeling extremely thin absorber solar cells for optimized design,» *Prog. Photovoltaics* , vol. 12, pp. 573-591, 2004.
- [63] Klimov, V. I., «Detailed-balance power conversion limits of nanocrystal-quantum-dot solar cells in the presence of carrier multiplication,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 123118, 2006.
- [64] Soci, C.; Zhang, A.; Xiang, B.; Dayeh, S. A.; Aplin, D. P. R.; Park, J.; et al., «ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain,» *Nano Lett.*, vol. 7, pp. 1003-1009, 2007.
- [65] Hatch, S. M.; Briscoe, J.; Dunn, S., «A Self-Powered ZnO-Nanorod/CuSCN UV Photodetector Exhibiting Rapid Response,» *Adv. Mater.*, vol. 25, pp. 867-871, 2013.
- [66] Garnier, J.; Parize, R.; Appert, E.; Chaix-Pluchery, O.; Kaminski-Cachopo, A.; Consonni, V., «Physical Properties of Annealed ZnO Nanowire/CuSCN Heterojunctions for Self-Powered UV Photodetectors,» *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, pp. 5820-5829, 2015.

- [67] Tennakone, K.; Kumara, G. R. R. A.; Kottegoda, I. R. M.; Perera, V. P. S.; Aponso, G. L. M. P., «Nanoporous n-TiO<sub>2</sub>/selenium/p-CuCNS photovoltaic cell,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 31, pp. 2326-2330, 1998.
- [68] Kaiser, I.; Ernst, K.; Fischer, C. H.; Könenkamp, R.; Rost, C.; Sieber, I.; et al., «The Eta-Solar Cell with CuInS<sub>2</sub>: A Photovoltaic Cell Concept Using an Extremely Thin Absorber (eta),» *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, vol. 67, pp. 89-96, 2001.
- [69] Edri, E.; Kedem, N.; Cohen, H.; Barnes, P.; Hodes, G., «Higher Open Circuit Voltage and Reduced UV-Induced Reverse Current in ZnO-Based Solar Cells by a Chemically Modified Blocking Layer,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 16884-16891, 2014.
- [70] Nadarajah, A.; Smith, T.; Könenkamp, R., «Improved performance of nanowire–quantum-dot–polymer solar cells by chemical treatment of the quantum dot with ligand and solvent materials,» *Nanotechnology*, vol. 23, p. 485403, 2012.
- [71] Chen, W.; Lin, P.; Yan, X.; Bai, Z.; Yuan, H.; Shen, Y.; et al., «Three-Dimensional Ordered ZnO/Cu<sub>2</sub>O Nanoheterojunctions for Efficient Metal-Oxide Solar Cells,» *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, pp. 3216-3223, 2015.
- [72] Nair, M.; Peña, Y.; Campos, J.; Garcia, V. M.; Nair, P. K., «Chemically Deposited Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CuS Thin Films,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, pp. 2113-2120, 1998.
- [73] Versavel, M. Y.; Haber, J. A., «Structural and optical properties of amorphous and crystalline antimony sulfide thin-films,» *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 7171-7176, 2007.
- [74] Savadogo, O.; Mandal, K. C., «Characterizations of Antimony Tri-Sulfide Chemically Deposited with Silicotungstic Acid,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, pp. L16-L18, 1992.
- [75] Savadogo, O.; Mandal, K. C., «Low-cost technique for preparing n-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/p-Si heterojunction solar cells,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, pp. 228-230, 1993.
- [76] Rajpure, K. Y.; Bhosale, C. H., «A study of substrate variation effects on the properties of n-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin film/polyiodide/C photoelectrochemical solar cells,» *Mater. Chem. Phys.*, vol. 64, pp. 14-19, 2000.
- [77] Rodríguez-Lazcano, Y.; Nair, M. T. S.; Nair, P. K., «Photovoltaic p-i-n Structure of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and CuSbS<sub>2</sub> Absorber Films Obtained via Chemical Bath Deposition,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, pp. G635-G638, 2005.
- [78] Web of Science, «<http://wcs.webofknowledge.com.gaelnomade.ujf-grenoble.fr/RA/analyze.do>,» 2017.
- [79] Choi, Y. C.; Lee, D. U.; Noh, J. H.; Kim, E. K.; Seok, S. I., « Highly Improved Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Sensitized-Inorganic–Organic Heterojunction Solar Cells and Quantification of Traps by Deep-Level Transient Spectroscopy,» *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, pp. 3587-3592, 2014.
- [80] Im, S. H.; Lim, C. S.; Chang, J. A.; Lee, Y. H.; Maiti, N.; Kim, H. J.; et al., «Toward Interaction of Sensitizer and Functional Moieties in Hole-Transporting Materials for Efficient Semiconductor-

- Sensitized Solar Cells,» *Nano Lett.*, vol. 11, pp. 4789-4793, 2011.
- [81] Tsujimoto, K.; Nguyen, D. C.; Ito, S.; Nishino, H.; Matsuyoshi, H.; Konno, A.; et al., «TiO<sub>2</sub> Surface Treatment Effects by Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, and Al<sup>3+</sup> on Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Extremely Thin Absorber Solar Cells,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 13465-13471, 2012.
- [82] Janošević, V.; Mitrić, M.; Bundaleski, N.; Rakočević, Z.; Validžić, I. L., «High-efficiency Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-based hybrid solar cell at low light intensity: cell made of synthesized Cu and Se-doped Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,» *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 24, pp. 704-715, 2016.
- [83] Ito, S.; Tsujimoto, K.; Nguyen, D. C.; Manabe, K.; Nishino, H., «Doping effects in Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> absorber for full-inorganic printed solar cells with 5.7% conversion efficiency,» *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol. 38, pp. 16749-16754, 2013.
- [84] Sun, P.; Zhang, X.; Wang, L.; Wei, Y.; Wang, C.; Liu, Y., «Efficiency enhanced rutile TiO<sub>2</sub> nanowire solar cells based on an Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> absorber and a CuI hole conductor,» *New J. Chem.*, vol. 39, pp. 7243-7250, 2015.
- [85] Cardoso, J. C.; Grimes, C. A.; Feng, X.; Zhang, X.; Komarneni, S.; Zannoni, M. V. B.; et al., «Fabrication of coaxial TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanowire hybrids for efficient nanostructured organic–inorganic thin film photovoltaics,» *Chem. Commun.*, vol. 48, pp. 2818-2820, 2012.
- [86] Li, Y.; Wei, L.; Zhang, R.; Chen, Y.; Mei, L.; Jiao, J., «Annealing effect on Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> nanostructures for solar cell applications,» *Nanosc. Res. Lett.*, vol. 8, pp. 1-7, 2013.
- [87] Qiu, Z.; Liu, C.; Pan, G.; Meng, W.; Yue, W.; Chen, J.; et al., «Solution-processed solar cells based on inorganic bulk heterojunctions with evident hole contribution to photocurrent generation,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 12328-12339, 2015.
- [88] Zhong, J.; Zhang, X.; Zheng, Y.; Zheng, M.; Wen, M.; Wu, S.; et al., «High Efficiency Solar Cells As Fabricated by Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Modified TiO<sub>2</sub> Nanofibrous Networks,» *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, pp. 8345-8350, 2013.
- [89] Meng, X.; Wang, X.; Zhong, M.; Wu, F.; Fang, Y., «Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> surface modification induced remarkable enhancement of TiO<sub>2</sub> core/shell nanowires solar cells,» *J. Solid State Chem.*, vol. 201, pp. 75-78, 2013.
- [90] Liu, C. P.; Wang, H. E.; Ng, T. W.; Chen, Z. H.; Zhang, W. F.; Yan, C.; et al., «Hybrid photovoltaic cells based on ZnO/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/P3HT heterojunctions,» *Phys. Status Solidi B*, vol. 249, pp. 627-633, 2012.
- [91] Liu, C. P.; Chen, Z. H.; Wang, H. E.; Jha, S. K.; Zhang, W. J.; Bello, I.; et al., «Enhanced performance by incorporation of zinc oxide nanowire array for organic-inorganic hybrid solar cells,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, p. 243102, 2012.
- [92] Han, J.; Liu, Z.; Zheng, X.; Guo, K.; Zhang, X.; Hong, T.; et al., «Trilaminar ZnO/ZnS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanotube arrays for efficient inorganic–organic hybrid solar cells,» *RSC Adv.*, vol. 4, p. 23807–23814, 2014.

- [93] Hong, W. K.; Kim, B. J.; Kim, T. W.; Jo, G.; Song, S.; Kwon, S. S.; et al., «Electrical properties of ZnO nanowire field effect transistors by surface passivation,» *Colloid. Surface. A*, vols. 313-314, pp. 378-382, 2008.
- [94] Chen, P.; Yin, X.; Que, M.; Yang, Y.; Que, W., «TiO<sub>2</sub> passivation for improved efficiency and stability of ZnO nanorods based perovskite solar cells,» *ESC Adv.*, vol. 6, pp. 57996-58002, 2016.
- [95] Heng, B. C.; Zhao, X.; Xiong, S.; Ng, K. W.; Boey, F. Y. C.; Loo, J. S. C., «Toxicity of zinc oxide (ZnO) nanoparticles on human bronchial epithelial cells (BEAS-2B) is accentuated by oxidative stress,» *Food. Chem. Toxicol.*, vol. 48, pp. 1762-1766, 2010.
- [96] Salvador, A.; Pascual-Martí, M. C.; Adell, J. R.; Requeni, A.; March, J. G., «Analytical methodologies for atomic spectrometric determination of metallic oxides in UV sunscreen creams,» *J. Pharmaceut. Biomed.*, vol. 22, pp. 301-306, 2000.
- [97] Meng, P.; Hu, J.; Zhao, H.; He, J., «High voltage gradient and low residual-voltage ZnO varistor ceramics tailored by doping with In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,» *Ceram. Int.*, vol. 42, pp. 19437-19440, 2016.
- [98] Ellmer, K.; Klein, A.; Rech, B., *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, Berlin: Springer, 2007.
- [99] Schmidt-Mende, L.; MacManus-Driscoll, J. L., «ZnO-nanostructures, defects, and devices,» *Mater. Today*, vol. 10, pp. 40-48, 2007.
- [100] Wang, H. T.; Kang, B. S.; Ren, F.; Tien, L. C.; Sadik, P. W.; Norton, D. P.; et al., «Hydrogen-selective sensing at room temperature with ZnO nanorods,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, p. 243503, 2005.
- [101] Wang, Z. L., «The new field of nanopiezotronics,» *Mater. Today*, vol. 10, pp. 20-28, 2007.
- [102] Wang, X.; Song, J.; Liu, J.; Wang, Z. L., «Direct-Current Nanogenerator Driven by Ultrasonic Waves,» *Science*, vol. 316, pp. 102-105, 2007.
- [103] Graton, O.; Poulin-Vittrant, G.; Tran Huu Hue, L. P.; Lethiecq, M., «Strategy of modelling and simulation of electromechanical conversion in ZnO nanowires,» *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 112, pp. 85-90, 2013.
- [104] Nakamura, S., «Background Story of the Invention of Efficient InGaN Blue-Light-Emitting Diodes (Nobel Lecture),» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, pp. 7770-7788, 2015.
- [105] Konenkamp, R.; Word, R. C.; Godinez, M., «Ultraviolet Electroluminescence from ZnO/Polymer Heterojunction Light-Emitting Diodes,» *Nano Lett.*, vol. 5, pp. 2005-2008, 2005.
- [106] Park, W. I.; Yi, G. C., «Electroluminescence in n-ZnO Nanorod Arrays Vertically grown on p-GaN,» *Adv. Mater.*, vol. 16, pp. 87-90, 2004.
- [107] Tao, P.; Feng, Q.; Jiang, J.; Zhao, H.; Xu, R.; Liu, S.; et al., «Electroluminescence from ZnO nanowires homojunction LED grown on Si substrate by simple chemical vapor deposition,» *Chem.*

- Phys. Lett.*, vol. 522, pp. 92-95, 2012.
- [108] Liu, Y. Y.; Wang, X. Y.; Cao, Y.; Chen, X. D.; Xie, S. F.; Zheng, X. J.; et al., «A Flexible Blue Light-Emitting Diode Based on ZnO Nanowire/Polyaniline Heterojunctions,» *J. Nanomater.*, vol. 2013, p. 870254, 2013.
- [109] Bao, J.; Zimmler, M. A.; Capasso, F., «Broadband ZnO Single-Nanowire Light-Emitting Diode,» *Nano Lett.*, vol. 6, pp. 1719-1722, 2006.
- [110] Özgür, U.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; et al., «A comprehensive review of ZnO materials and devices,» *J. Appl. Phys.*, vol. 98, p. 041301, 2005.
- [111] Schiessl, W.; Steiner, M.; Hiller, U.; Kalvius, G. M.; Karzel, H.; Potzel, W.; Ko, M., «Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures,» *Phys. Rev. B*, vol. 53, pp. 11425-11438, 1996.
- [112] Bernardini, F.; Fiorentini, V.; Vanderbilt, D., «Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides,» *Phys. Rev. B*, vol. 56, p. R10024, 1997.
- [113] Parks, G. A. , «The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems,» *Chem. Rev.* , vol. 65, pp. 177-198, 1965.
- [114] Mallet, E., «Etude des propriétés polaritoniques de ZnO et GaN. Application à l'étude de l'effet laser à polaritons dans une microcavité,» Clermont-Ferrand, 2014.
- [115] Tang, C.; Spencer, M. J. S.; Barnard, A. S., «Activity of ZnO polar surfaces: an insight from surface energies,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 22139-22144, 2014.
- [116] Wöll, C., «The chemistry and physics of zinc oxide surfaces,» *Prog. Surf. Sci.*, vol. 82, pp. 55-120, 2007.
- [117] Valtiner, M.; Todorova, M.; Neugebauer, J., «Hydrogen adsorption on polar ZnO(0001)-zn : Extending equilibrium surface phase diagrams to kinetically stabilized structures,» *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 165418, 2010.
- [118] Meyer, B., «First-principles study of the polar O-terminated ZnO surface in thermodynamic equilibrium with oxygen and hydrogen,» *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 045416, 2004.
- [119] Kresse, G.; Dulub, O.; Diebold, U., «Competing stabilization mechanism for the polar ZnO (0001)-Zn surface,» *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 245409, 2003.
- [120] Wander, A.; Harrison, N. M., «An ab-initio study of ZnO (11-20),» *Surf. Sci.*, vol. 468, pp. L851-L855, 2000.
- [121] Wander, A.; Harrison, N. M., «An ab initio study of ZnO(10-10),» *Surf. Sci.*, vol. 457, pp. L342-L346, 2000.
- [122] Wander, A.; Schedin, F.; Steadman, P.; Norris, A.; McGrath, R.; Turner, T. S.; et al., «Stability of

- Polar Oxide Surfaces,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 3811-3814, 2001.
- [123] Zúñiga-Pérez, J.; Consonni, V.; Lymperakis, L.; Kong, X.; Trampert, A.; Fernández-Garrido, S.; et al., «Polarity in GaN and ZnO: Theory, measurement, growth, and devices,» *Appl. Phys. Rev.*, vol. 3, p. 041303, 2016.
- [124] Lee, S. H.; Minegishi, T.; Park, J. S.; Park, S. H.; Ha, J. S.; Lee, H. J.; et al., «Ordered arrays of ZnO nanorods grown on periodically polarity-inverted surfaces,» *Nano Lett.*, vol. 8, pp. 2419-2422, 2008.
- [125] Brochen, S.; Lafossas, M.; Robin, I. C.; Ferret, P.; Gemain, F.; Pernot, J.; et al., «Residual and intentional n-type doping of ZnO thin films grown by metal-organic vapor phase epitaxy on sapphire and ZnO substrates,» *J. Appl. Phys.*, vol. 115, p. 113508, 2014.
- [126] Allen, M. W.; Miller, P.; Reeves, R. J.; Durbin, S. M., «Influence of spontaneous polarization on the electrical and optical properties of bulk, single crystal ZnO,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, p. 062104, 2007.
- [127] Dai, S.; Park, H. S., «Surface effects on the piezoelectricity of ZnO nanowires,» *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 61, pp. 385-397, 2013.
- [128] Zhang, A.; Liu, W.; Zhang, Y., «Piezoelectricity and electronic structures of ZnO thin films: A density functional theory study,» *Surf. Sci.*, vol. 642, pp. 45-50, 2015.
- [129] Rodnyi, P. A.; Khodyuk, I. V., «Optical and Luminescence Properties of Zinc Oxide,» *Opt. Spectrosc.*, vol. 111, pp. 776-785, 2011.
- [130] Janotti, A.; Van de Walle, C. G., «Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor,» *Rep. Prog. Phys.*, vol. 72, p. 126501, 2009.
- [131] Klingshirn, C., «ZnO: From basics towards applications,» *Phys. Stat. Sol. (b)*, vol. 244, pp. 3027-3073, 2007.
- [132] Meyer, B. K.; Alves, H.; Hofmann, D. M.; Kriegseis, W.; Forster, D.; Bertram, F.; et al., «Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO,» *Phys. Stat. Sol. (b)*, vol. 241, pp. 231-260, 2004.
- [133] Béaur, L., «Propriétés excitoniques de puits quantiques ZnO/(Zn,Mg)O,» Montpellier, 2011.
- [134] Maryama, H.; Abbassi, A., «Comparative study of accurate experimentally determined and calculated band gap of amorphous ZnO layers,» *Mater. Lett.*, vol. 166, pp. 206-209, 2016.
- [135] Shan, F. K.; Yu, Y. S., «Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films,» *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, pp. 1869-1872, 2004.
- [136] Schleife, A.; Rödl, C.; Fuchs, F.; Furthmüller, J.; Bechstedt, F., «Optical and energy-loss spectra of MgO, ZnO, and CdO from ab initio many-body calculations,» *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 035112, 2009.

- [137] Kaczkowski, J., «Electronic Structure of Some Wurtzite Semiconductors: Hybrid Functionals vs. Ab Initio Many Body Calculations,» *Acta Phys. Pol. A*, vol. 121, pp. 1142-1144, 2012.
- [138] Rayerfrancis, A.; Bhargav, P. B.; Ahmed, N.; Bhattacharya, S.; Chandra, B.; Dhara, S., «Sputtered AZO Thin Films for TCO and Back Reflector Applications in Improving the Efficiency of Thin Film a-Si:H Solar Cells,» *Silicon*, pp. 1-8, 2015.
- [139] Chen, X. L.; Liu, J. M.; Ni, J.; Zhao, Y.; Zhang, X. D., «Wide-spectrum Mg and Ga co-doped ZnO TCO thin films for solar cells grown via magnetron sputtering with H<sub>2</sub> introduction,» *Appl. Surf. Sci.*, vol. 328, pp. 193-197, 2015.
- [140] Ellmer, K.; Bikowski, A., «Intrinsic and extrinsic doping of ZnO and ZnO alloys,» *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 49, p. 413002, 2016.
- [141] Janotti, A.; Van de Walle, C. G., «Oxygen vacancies in ZnO,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, p. 122102, 2005.
- [142] Van de Walle, C. G., «Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, pp. 1012-1015, 2000.
- [143] Park, C. H.; Zhang, S. B.; Wei, S. H., «Origin of p-type doping difficulty in ZnO : The impurity perspective,» *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 073202, 2002.
- [144] Avrutin, V.; Silversmith, D.; Morkoc, H., «Doping asymmetry problem in ZnO : Current status and outlook,» *Proceeding IEEE*, vol. 98, pp. 1269-1280, 2010.
- [145] Oba, F.; Choi, M.; Togo, A.; Tanaka, I., «Point defects in ZnO: an approach from first principles,» *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 12, p. 034302, 2011.
- [146] Apostoluk, A.; Parize, R.; Vilquin, B.; Nguyen, T. H.; Consonni, V.; et al., «Room temperature optical response of zinc oxide nanowires synthesized by chemical bath deposition to toluene vapors,» *Phys. Status Solidi A*, vol. 213, pp. 1115-1119, 2016.
- [147] Look, D. C.; Reynolds, D. C.; Sizelove, J. R.; Jones, R. L.; Litton, C. W.; Cantwe, G.; et al., «Electrical Properties of Bulk ZnO,» *Solid. State. Commun.*, vol. 105, pp. 399-401, 1998.
- [148] Fan, Z.; Lu, J. G., «Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties,» *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 5, pp. 1561-1573, 2005.
- [149] Morkoç, H.; Özgür, U., *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, Weinheim : Wiley-VCH, 2009.
- [150] Schumm, M., «ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures,» Wurzburg, 2008.
- [151] Gao, W.; Li, Z., «ZnO thin films produced by magnetron sputtering,» *Ceram. Ind.*, vol. 30, pp. 1155-1159, 2004.

- [152] Takayanagi, S.; Yanagitani, T.; Matsukawa, M., «Effect of metal mode and oxide mode on unusual c-axis parallel oriented ZnO film growth on Al/glass substrate in a reactive magnetron sputtering of Zn target,» *J. Cryst. Growth*, vol. 363, pp. 22-24, 2013.
- [153] Barnes, J. O.; Leary, D. L.; Jordan, A. G., «Relationship Between Deposition Conditions and Physical Properties of Sputtered ZnO,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, pp. 1636-1640, 1980.
- [154] Roth, A. P.; Webb, J. B.; Williams, D. F., «Absorption edge shift in ZnO thin films at high carrier densities,» *Solid State Commun.*, vol. 39, pp. 1269-1271, 1981.
- [155] Smith, H. M.; Turner, A. F., «Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser,» *Appl. Opt.*, vol. 4, pp. 147-148, 1965.
- [156] Dijkkamp, D.; Venkatesan, T.; Wu, X. D.; Shaheen, S. A.; Jisrawi, N.; Min-Lee, Y. H.; et al., «Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high Tc bulk material,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, pp. 619-621, 1987.
- [157] Singh, R. K.; Narayan, J., «Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model,» *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 8843-8861, 1990.
- [158] Park, S. M.; Ikegami, T.; Ebihara, K.; Shin, P. K., «Structure and properties of transparent conductive doped ZnO films by pulsed laser deposition,» *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, pp. 1522-1527, 2006.
- [159] Rinaldi, F., «Basics of Molecular Beam Epitaxy (MBE),» Annual report, University of ULM, Optoelectronics Department, 2002.
- [160] Angadi, B.; Kumar, R.; Park, D. H.; Choi, J. W.; Choi, W. K., «Photoluminescence studies on MBE grown Co-doped ZnO thin films fabricated through ion implantation and swift heavy ion irradiation,» *Nucl. Instrum. Meth. B*, vol. 272, pp. 305-308, 2012.
- [161] Wellings, J. S.; Chaure, N. B.; Heavens, S. N.; Dharmadasa, I. M., «Growth and characterisation of electrodeposited ZnO thin films,» *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 3893-3898, 2008.
- [162] Sahoo, T.; Jeon, J. W.; Kannan, V.; Lee, C. R.; Yu, Y. T.; Song, Y. W.; et al., «Hydrothermal growth and characterization of ZnO thin film on sapphire (0001) substrate with p-GaN buffer layer,» *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 8244-8247, 2008.
- [163] Znaidi, L., «Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review,» *Mat. Sci. Eng. B*, vol. 174, pp. 18-30, 2010.
- [164] Guillemain, S., «Mécanismes de croissance de nanostructures de ZnO par voie chimie liquide et caractérisation avancée,» Grenoble, 2014.
- [165] Natsume, Y.; Sakata, H., «Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating,» *Thin Solid Films*, vol. 372, pp. 30-36, 2000.
- [166] Habibi, M. H.; Sardashti, M. K., «Structure and morphology of nanostructured zinc oxide thin films

- Prepared by dip-vs. spin-coating methods,» *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 5, pp. 603-609, 2008.
- [167] Znaidi, L.; Soler Illia, G. J. A. A.; Benyahia, S.; Sanchez, C.; Kanaev, A. V., «Oriented ZnO thin films synthesis by sol-gel process for laser application,» *Thin Solid Films*, vol. 428, pp. 257-262, 2003.
- [168] Guillemin, S.; Appert, E.; Roussel, H.; Doisneau, B.; Parize, R.; Boudou, T.; et al., «Controlling the Structural Properties of Single Step, Dip Coated ZnO Seed Layers for Growing Perfectly Aligned Nanowire Arrays,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, pp. 21694-21703, 2015.
- [169] Landau, L.; Levich, B., «Dragging of a Liquid by a Moving Plate,» *Acta Physicochim. URSS*, vol. 17, pp. 42-54, 1942.
- [170] Song, J.; Lim, S. , «Effect of Seed Layer on the Growth of ZnO Nanorods,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 596-600, 2007.
- [171] Sun, Y.; Fuge, G. M.; Ashfold, M. N. R., «Growth of aligned ZnO nanorod arrays by catalyst-free pulsed laser deposition methods,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 396, pp. 21-26, 2004.
- [172] Yao, B. D.; Chan, Y. F.; Wang, N., «Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, pp. 757-759, 2002.
- [173] Chiou, W. T.; Wu, W. Y.; Ting, J. M., «Growth of single crystal ZnO nanowires using sputter deposition,» *Diam. Rel. Mater.*, vol. 12, pp. 1841-1844, 2003.
- [174] Heo, Y. W.; Varadarajan, V.; Kaufman, M.; Kim, K.; Norton, D. P.; Ren, F.; et al., «Site-specific growth of ZnO nanorods using catalysis-driven molecular-beam epitaxy,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, pp. 3046-3048, 2002.
- [175] Park, W. I.; Kim, D. H.; Jung, S. W.; Yi, G. C., «Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, pp. 4232-4234, 2002.
- [176] Wu, J. J.; Liu, S. C., «Low-Temperature Growth of Well-Aligned ZnO Nanorods by Chemical Vapor Deposition,» *Adv. Mater.*, vol. 14, pp. 215-218, 2002.
- [177] Krunk, M.; Dedova, T.; Oja Açı, I., «Spray pyrolysis deposition of zinc oxide nanostructured layers,» *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 1157-1160, 2006.
- [178] Peulon, S.; Lincot, D., «Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films,» *Adv. Mater.*, vol. 8, pp. 166-170, 1996.
- [179] Zheng, M. J.; Zhang, L. D.; Li, G. H.; Shen, W. Z., «Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 363, pp. 123-128, 2002.
- [180] Vayssieres, L.; Keis, K.; Lindquist, S. E.; Hagfeldt, A., «Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 3350-3352, 2001.

- [181] Sui, X. M.; Shao, C. L.; Liu, Y. C., «White-light emission of polyvinyl alcohol/ZnO hybrid nanofibers prepared by electrospinning,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, p. 113115, 2005.
- [182] Kim, H.; Moon, J. Y.; Lee, H. S., «Growth of ZnO nanorods on various substrates by electrodeposition,» *Electron. Mater. Lett.*, vol. 5, pp. 135-138, 2009.
- [183] Guillemin, S.; Rapenne, L.; Roussel, H.; Sarigiannidou, E.; Brémond, G.; Consonni, V. , «Formation Mechanisms of ZnO Nanowires: The Crucial Role of Crystal Orientation and Polarity,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 20738-20745, 2013.
- [184] Guillemin, S.; Consonni, V.; Appert, E.; Puyoo, E.; Rapenne, L.; Roussel, H. , «Critical Nucleation Effects on the Structural Relationship Between ZnO Seed Layer and Nanowires,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 25106-25111, 2012.
- [185] Guillemin, S.; Sarigiannidou, E.; Appert, E.; Donatini, F.; Renou, G.; Bremond, G.; et al., «Spontaneous shape transition of thin films into ZnO nanowires with high structural and optical quality,» *Nanoscale*, vol. 7, pp. 16994-17003, 2015.
- [186] Patil, G. R.; Gaikwad, R. S.; Shelar, M. B.; Mane, R. S.; Han, S. H.; Pawar, B. N., «Role of concentration and temperature on well-aligned ZnO nanorod by low temperature wet chemical bath deposition method,» *Arch. Phys. Res.*, vol. 3, pp. 401-406, 2012.
- [187] Ku, C. H.; Yang, H. H.; Chen, G. R.; Wu, J. J., «Wet-Chemical Route to ZnO Nanowire-Layered Basic Zinc Acetate/ZnO Nanoparticle Composite Film,» *Cryst. Growth Des.*, vol. 8, pp. 283-290, 2008.
- [188] Sun, Y.; Riley, D. J.; Ashfold, M. N. R., «Mechanism of ZnO Nanotube Growth by Hydrothermal Methods on ZnO Film-Coated Si Substrates,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 15186-15192, 2006.
- [189] Ashfold, M. N. R.; Doherty, R. P.; Ndifor-Angwafor, N. G.; Riley, D. J.; Sun, Y., «The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures,» *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 8679-8683, 2007.
- [190] McPeak, K. M.; Becker, M. A.; Britton, N. G.; Majidi, H.; Bunker, B. A.; Baxter, J. B., «In Situ X-ray Absorption Near-Edge Structure Spectroscopy of ZnO Nanowire Growth During Chemical Bath Deposition,» *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 6162-6170, 2010.
- [191] Wang, M.; Zhou, Y.; Zhang, Y.; Hahn, S. H.; Kim, E. J., «From Zn(OH)<sub>2</sub> to ZnO: a study on the mechanism of phase transformation,» *CrystEngComm*, vol. 13, pp. 6024-6026, 2011.
- [192] Albrecht, T. W. J.; Addai-Mensah, J.; Fornasiero, D., «Effect of pH, concentration and temperature on copper and zinc hydroxide formation/precipitation in solution,» chez *Chemeca: Engineering a Better World*, Sydney, 2011.
- [193] Peulon, S.; Lincot, D., «Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, pp. 864-874, 1998.
- [194] Skompska, M.; Zarebska, K., «Electrodeposition of ZnO Nanorod Arrays on Transparent

- Conducting Substrates—a Review,» *Electrochim. Acta*, vol. 127, pp. 467-488, 2014.
- [195] Albrecht, T. W. J.; Addai-Mensah, J.; Fornasiero, D., «Effect of pH, Concentration and Temperature on Copper and Zinc Hydroxide Formation/Precipitation in Solution,» chez *Chemeca*, Sydney, 2011.
- [196] Zhu, X. B.; Fang, X. D.; Deng, Z. H.; Dong, W. W.; Wang, S. M.; Shao, J. Z.; et al., «Effects of Hydrothermal Growth Conditions of ZnO Nanorods Arrays on Flexible Dye-sensitized Solar Cells,» *J. Inorg. Mater.*, vol. 27, pp. 775-779, 2012.
- [197] Ahsanulhaq, Q.; Umar, A.; Hahn, Y. B., «Growth of aligned ZnO nanorods and nanopencils on ZnO/Si in aqueous solution: growth mechanism and structural and optical properties,» *Nanotechnology*, vol. 18, p. 115603, 2007.
- [198] Lee, Y. M.; Yang, H. W., «Optimization of processing parameters on the controlled growth of ZnO nanorod arrays for the performance improvement of solid-state dye-sensitized solar cells,» *J. Solid State Chem.*, vol. 184, pp. 615-623, 2011.
- [199] Vernardou, D.; Kenanakis, G.; Couris, S.; Koudoumas, E.; Kymakis, E.; Katsarakis, N., «pH effect on the morphology of ZnO nanostructures grown with aqueous chemical growth,» *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 8764-8767, 2017.
- [200] Downing, J. M.; Ryan, M. P.; McLachlan, M. A., «Hydrothermal growth of ZnO nanorods: The role of KCl in controlling rod morphology,» *Thin Solid Films*, vol. 539, pp. 18-22, 2013.
- [201] Warule, S. S.; Chaudhari, N. S.; Ambekar, J. D.; Kale, B. B.; More, M. A., «Hierarchical Nanostructured ZnO with Nanorods Engendered to Nanopencils and Pin-Cushion Cactus with Its Field Emission Study,» *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, pp. 3454-3462, 2011.
- [202] Amin, G.; Asif, H. M.; Zainelabdin, A.; Zaman, S.; Nur, O.; Willander, M., «Influence of pH, Precursor Concentration, Growth Time, and Temperature on the Morphology of ZnO Nanostructures Grown by the Hydrothermal Method,» *J. Nanomater.*, vol. 2011, pp. 1-9, 2011.
- [203] Wang, H.; Xie, J.; Yan, K.; Duan, M., «Growth Mechanism of Different Morphologies of ZnO Crystals Prepared by Hydrothermal Method,» *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 27, pp. 153-158, 2011.
- [204] Zhao, X.; Lee, J. Y.; Kim, C. R.; Heo, J.; Shin, C. M.; Leem, J. Y.; et al., «Dependence of the properties of hydrothermally grown ZnO on precursor concentration,» *Physica E*, vol. 41, pp. 1423-1426, 2009.
- [205] Xu, S.; Wang, Z. L., «One-Dimensional ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties,» *Nano Res.*, vol. 4, pp. 1013-1098, 2011.
- [206] Puyoo, E.; Rey, G.; Appert, E.; Consonni, V.; Bellet, D., «Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Made from ZnO Nanostructure Composites,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 18117-18123, 2012.
- [207] Cho, S.; Jung, S. H.; Jang, J. W.; Oh, E.; Lee, K. H., «Simultaneous Synthesis of Al-Doped ZnO Nanoneedles and Zinc Aluminum Hydroxides through Use of a Seed Layer,» *Cryst. Growth Des.*,

- vol. 8, pp. 4553-4558, 2008.
- [208] Postelsa, B.; Kreye, M.; Wehmann, H. H.; Bakin, A.; Boukos, N.; Travlos, A.; et al., «Selective growth of ZnO nanorods in aqueous solution,» *Superlattice. Microst.*, vol. 42, pp. 425-430, 2007.
- [209] Kim, Y. J.; Lee, C. H.; Hong, Y. J.; Yi, G. C.; Kim, S.S; Cheong, H., «Controlled selective growth of ZnO nanorod and microrod arrays on Si substrates by a wet chemical method,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 163128, 2006.
- [210] Wei, Y.; Wu, W.; Guo, R.; Yuan, D.; Das, S.; Wang, Z. L., «Wafer-Scale High-Throughput Ordered Growth of Vertically Aligned ZnO Nanowire Arrays,» *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 3414-3419, 2010.
- [211] He, Y.; Yanagida, T.; Nagashima, K.; Zhuge, F.; Meng, G.; Xu, B.; et al., «Crystal-Plane Dependence of Critical Concentration for Nucleation on Hydrothermal ZnO Nanowires,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 1197-1203, 2013.
- [212] Richardson, J. J.; Estrada, D.; DenBaars, S. P.; Hawkerabc, C. J. Campos, L. M., «A facile route to patterned epitaxial ZnO nanostructures by soft lithography,» *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp. 14417-14419, 2011.
- [213] Wang, X.; Summers, C. J.; Wang, Z. L., «Large-Scale Hexagonal-Patterned Growth of Aligned ZnO Nanorods for Nano-optoelectronics and Nanosensor Arrays,» *Nano Lett.*, vol. 4, pp. 423-426, 2004.
- [214] Gokarna, A.; Parize, R.; Kadiri, H.; Nomenyo, K.; Patriarche, G.; Miska, P.; Lerondel, G., «Highly crystalline urchin-like structures made of ultra-thin zinc oxide nanowires,» *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 47234-47239, 2014.
- [215] Consonni, V.; Sarigiannidou, E.; Appert, E.; Bocheux, A.; Guillemin, S.; Donatini, F.; et al., «Selective Area Growth of Well-Ordered ZnO Nanowire Arrays with Controllable Polarity,» *ACS Nano*, vol. 8, pp. 4761-4770, 2014.
- [216] Michallon, J.; Bucci, D.; Morand, A.; Zanucoli, M.; Consonni, V.; Kaminski-cachopo, A., «Light trapping in ZnO nanowire arrays covered with an absorbing shell for solar cells,» *Opt. Express*, vol. 22, pp. A1174-A1189, 2014.
- [217] Belan, J. P., «Analyseurs d'images,» *Techniques de l'ingénieur*, vol. E 5 520, pp. 1-24, 1997.
- [218] Chao, J.; Xing, S.; Zhang, J.; Qin, C.; Duan, D.; Wu, X.; et al., «Synthesis of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanowall arrays for high performance visible light photodetectors,» *Mater. Res. Bull.*, vol. 57, pp. 300-305, 2014.
- [219] El Idrissi-Raghni, M. A.; Durand, J. M.; Bonnet, B.; Hafid, L.; Olivier-Fourcade, J.; Jumas, J. C., «Far infrared transmission study of the ternary system Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Tl<sub>2</sub>S,» *J. Alloy. Compd.*, vol. 239, pp. 8-15, 1996.
- [220] Zhou, X.; Bai, L.; Yan, J.; He, S.; Lei, Z., «Solvochemical synthesis of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/C composite nanorods with excellent Li-storage performance,» *Electrochim. Acta*, vol. 108, pp. 17-21, 2013.

- [221] Zhao, Y.; Manthiram, A., «Amorphous  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  embedded in graphite: a high rate, long-life anode material for sodium-ion batteries,» *Chem. Commun.*, vol. 51, pp. 13205-13208, 2015.
- [222] Cao, F.; Liu, W.; Zhou, L.; Deng, R.; Song, S.; Wang, S.; et al., «Well-defined  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  microspheres: High-yield synthesis, characterization, their optical and electrochemical hydrogen storage properties,» *Solid State Sci.*, vol. 13, pp. 1226-1231, 2011.
- [223] Pathan, H. M.; Lokhande, C. D., «Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method,» *Bull. Mater. Sci.*, vol. 27, pp. 85-111, 2004.
- [224] Wu, W.; Shan, B.; Feng, K.; Nan, H., «Resistive switching behavior of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin film prepared by chemical bath deposition,» *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, vol. 44, pp. 18-22, 2016.
- [225] Gildart, L., «Bistable switching and the mott transition,» *J. non-cryst. Solids*, vol. 2, pp. 240-249, 1970.
- [226] Castellote, M.; Bengtsson, N., Principles of  $\text{TiO}_2$  photocatalysis, Dordrecht, NL: Ohama, Y.; Gemert, DV. State-of-the-art report of the RILEM technical committee 194-TDP, 2011.
- [227] Sun, M.; Li, D.; Li, W.; Chen, Y.; Chen, Z.; He, Y.; et al., «New Photocatalyst,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , for Degradation of Methyl Orange under Visible-Light Irradiation,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 18076-18081, 2008.
- [228] Xie, H.; Que, W.; He, Z.; Zhong, P.; Liao, Y.; Wang, G., «Preparation and photocatalytic activities of  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$  nanotube coaxial heterogeneous structure arrays via an ion exchange adsorption method,» *J. Alloy. Compd.*, vol. 550, pp. 314-319, 2013.
- [229] Cao, X.; Gu, L.; Zhuge, L.; Gao, W.; Wang, W.; Wu, S., «Template-Free Preparation of Hollow  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Microspheres as Supports for Ag Nanoparticles and Photocatalytic Properties of the Constructed Metal–Semiconductor Nanostructures,» *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, pp. 896-902, 2006.
- [230] Kuze, S.; Du Boulay, D.; Ishizawa, N.; Saiki, A.; Pring, A., «X-ray diffraction evidence for a monoclinic form of stibnite,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , below 290 K,» *Am. Mineral.*, vol. 89, pp. 1022-1025, 2004.
- [231] Liu, Y.; Chua, K. T. E.; Sum, T. C.; Gan, C. K., «First-principles study of the lattice dynamics of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 345-350, 2014.
- [232] Efthimiopoulos, I.; Buchan, C.; Wang, Y., «Structural properties of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  under pressure: evidence of an electronic topological transition,» *Nature Sci. Reports*, vol. 6, p. 24246, 2016.
- [233] Yang, H.; Li, M.; Fu, F.; Tang, A.; Mann, S., «Controlled Assembly of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Nanoparticles on Silica/Polymer Nanotubes: Insights into the Nature of Hybrid Interfaces,» *Scientific reports*, vol. 3, p. 1336, 2013.
- [234] Nasr, T. B.; Maghraoui-Meherzi, H.; Abdallah, H. B.; Bennaceur, R., «Electronic structure and optical properties of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  crystal,» *Physica B*, vol. 406, pp. 287-292, 2011.

- [235] Bayliss, P.; Nowacki, W., «Refinement of the crystal structure of stibnite,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,» *Z. Kristall.*, vol. 135, pp. 308-315, 1972.
- [236] Lundegaard, L. F.; Miletich, R.; Balic-Zunic, T.; Makovicky, E., «Equation of state and crystal structure of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  between 0 and 10 GPa,» *Phys. Chem. Minerals*, vol. 30, pp. 463-468, 2003.
- [237] Kyono, A.; Kimata, M., «Structural variations induced by difference of the inert pair effect in the stibnite-bismuthinite solid solution series  $(\text{Sb,Bi})_2\text{S}_3$ ,» *Am. Mineral.*, vol. 89, pp. 932-940, 2004.
- [238] Crystallography, «[http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_06-en.html](http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_06-en.html)».
- [239] Grigas, J.; Talik, E.; Lazauskas, V., «X-Ray Photoelectron Spectroscopy of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Crystals,» *Phase Transitions*, vol. 75, pp. 323-337, 2002.
- [240] Varghese, J.; Barth, S.; Keeney, L.; Whatmore, R. W.; Holmes, J. D., «Nanoscale Ferroelectric and Piezoelectric Properties of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Nanowire Arrays,» *Nano Lett.*, vol. 12, pp. 868-872, 2012.
- [241] Grigas, J., «Phase transitions in  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -type chain crystals,» *Ferroelectrics*, vol. 20, pp. 173-175, 1978.
- [242] Porat, Y.; Ting, R. Y., «The piezoelectric and dielectric properties of  $\text{SbSi}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$  composites,» *Ferroelectrics*, vol. 87, pp. 155-165, 1988.
- [243] Savadogo, O.; Mandal, K. C., «Studies on new chemically deposited photoconducting antimony trisulphide thin films,» *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, vol. 26, pp. 117-136, 1992.
- [244] Deshmukh, L. P.; Holikatti, S. G. Rane, B. P.; More, B. M.; Hankare, P. P., «Preparation and Properties of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Thin Films for Photoelectrochemical Applications,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, pp. 1779-1783, 1994.
- [245] Perales, F.; Lifante, G.; Agullo-Rueda, F.; de las Heras, C., «Optical and structural properties in the amorphous to polycrystalline transition in  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 40, p. 2440-2444, 2007.
- [246] Andersen, O. K., «Linear methods in band theory,» *Phys. Rev. B*, vol. 12, pp. 3060-3083, 1975.
- [247] Carey, J. J.; Allen, J. P.; Scanlon, D. O.; Watson, G. W. , «The electronic structure of the antimony chalcogenide series: Prospects for optoelectronic applications,» *J. Solid State Chem.*, vol. 213, pp. 116-125, 2014.
- [248] Salem, A. M.; Selim, M. S., «Structure and optical properties of chemically deposited  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 34, pp. 12-17, 2001.
- [249] Mahanty, S.; Merino, J. M.; León, M., «Preparation and optical studies on flash evaporated  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films,» *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 15, pp. 3060-3064, 1997.
- [250] Kriisa, M.; Krunks, M.; Oja Acik, I.; Kärber, E.; Mikli, V., «The effect of tartaric acid in the deposition of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  films by chemical spray pyrolysis,» *Mater. Sci. Semicon. Process.*, vol. 40, pp.

867-872, 2015.

- [251] Boughalmi, R.; Boukhachem, A.; Kahlaoui, M.; Maghraoui, H.; Amlouk, M., «Physical investigations on  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sprayed thin film for optoelectronic applications,» *Mater. Sci. Semicon. Process.*, vol. 26, pp. 593-602, 2014.
- [252] Pankove, J. I., *Optical Processes in Semiconductors*, Englewood Cliffs NJ: Prentice-Hall Inc., 1971.
- [253] Aousgi, F.; Dimassi, W.; Bessais, B.; Kanzari, M., «Effect of Substrate Temperature on the Structural, Morphological, and Optical Properties of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Thin Films,» *Appl. Surf. Sci.*, vol. 350, pp. 19-24, 2015.
- [254] Chockalingam, M. J.; Rao, K. N.; Rangarajan, N.; Supyanarayana, C. V., «Studies on sintered photoconductive layers of antimony trisulphide,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 3, pp. 1641-1644, 1970.
- [255] Tumelero, M. A.; Faccio, R.; Pasa, A. A., «Unraveling the Native Conduction of Trichalcogenides and Its Ideal Band Alignment for New Photovoltaic Interfaces,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, pp. 1390-1399, 2016.
- [256] Roy, B.; Chakraborty, B. R.; Bhattacharya, R.; Dutta, A. K., «Electrical and Magnetic-Properties of Antimony Sulfide ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) Crystals and Mechanism of Carrier Transport in It,» *Solid State Commun.*, vol. 25, pp. 937-940, 1978.
- [257] Sokol, A. A.; Kosevich, V. M.; Bagmut, A. G., «Defect Structure of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Crystals Revealed by Electron Microscope Crystal Lattice Imaging Techniques,» *Growth of Crystals*, pp. 322-331, 1986.
- [258] Validžić, I. L.; Mitrić, M.; Abazović, N. D.; Jokić, B. M.; Milošević, A. S.; Popović, Z. S.; et al., «Structural analysis, electronic and optical properties of the synthesized  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  nanowires with small band gap,» *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 29, p. 035007, 2014.
- [259] Savadogo, O.; Mandal, K. C., «Low Cost Schottky Barrier Solar Cells Fabricated on CdSe and  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Films Chemically Deposited with Silicotungstic Acid,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, pp. 2871-2877, 1994.
- [260] Christians, J. A.; Leighton Jr., D. T.; Kamat, P. V., «Rate Limiting Interfacial Hole Transfer in  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Solid-State Solar Cells,» *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, pp. 1148-1158, 2014.
- [261] Fujita, T.; Kurita, K.; Takiyama, K.; Oda, T., «Near Band Edge Photoluminescence in  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,» *J. Luminesc.*, vol. 39, pp. 175-180, 1988.
- [262] Desai, J. D.; Lokhande, C. D., «Alkaline bath chemical deposition of antimony (III) sulphide thin films,» *Thin Solid Films*, vol. 237, pp. 145-149, 1994.
- [263] Muto, T.; Larramona, G.; Dennler, G., «Unexpected performances of flat  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -based hybrid extremely thin absorber solar cells,» *Appl. Phys. Express*, vol. 6, p. 072301, 2013.
- [264] Sereni, P.; Musso, M.; Knoll, P.; Blaha, P.; Schwarz, K.; Schmidt, G., «Polarization-Dependent

- Raman Characterization of Stibnite ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ),» *AIP Conf. Proc.*, vol. 1267, pp. 1131-1132, 2010.
- [265] Yesugade, N. S.; Lokhande, C. D.; Bhosale, C. H. , «Structural and optical properties of electrodeposited  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , and  $\text{As}_2\text{S}_3$  thin films,» *Thin Solid Films*, vol. 263, pp. 145-149, 1995.
- [266] Montrimas, E.; Pazera, A., «Charge carrier transport and space charge in thin films of antimony trisulphide,» *Thin Solid Films*, vol. 34, pp. 65-68, 1976.
- [267] Tigau, N., «Influence of temperature on the microcrystalline structure of thermally evaporated  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films,» *Cryst. Res. Technol.*, vol. 964 – 969, p. 43, 2008.
- [268] Ghosh, C.; Varma, B. P., «Optical properties of amorphous and crystalline  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films,» *Thin solid Films*, vol. 60, pp. 61-65, 1979.
- [269] Bhosale, C. H.; Uplane, M. D.; Patil, P. S.; Lockhande, C. D., «Preparation and properties of sprayed antimony trisulphide films,» *Thin Solid Films*, vol. 248, pp. 137-139, 1994.
- [270] Wedemeyer, H.; Michels, J.; Chmielowski, R.; Bourdais, S.; Muto, T.; Sugiura, M.; et al., «Nanocrystalline solar cells with an antimony sulfide solid absorber by atomic layer deposition,» *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, pp. 67-71, 2013.
- [271] George, S. M., «Atomic Layer Deposition: An Overview,» *Chem. Rev.*, vol. 110, pp. 111-131, 2010.
- [272] Yang, R. B.; Zakharov, N.; Moutanabbir, O.; Scheerschmidt, K.; Wu, L. M.; Gosele, U.; et al., «The Transition between Conformal Atomic Layer Epitaxy and Nanowire Growth,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, p. 7592, 2010.
- [273] Sankapal, B. R.; Mane, R. S.; Lokhande, C. D., «Preparation and Characterization of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Thin Films Using a Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method,» *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 18, pp. 1453-1455, 1999.
- [274] Lokhande, C. D., «Chemical Deposition of Metal Chalcogenide Thin Films,» *Mater. Chem. Phys.*, vol. 27, pp. 1-43, 1991.
- [275] Mandal, K. C.; Mondal, A., «A new Chemical Method for Preparing Semiconductor Grade Antimony Tri-Sulphide Thin Films,» *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 51, pp. 1339-1341, 1990.
- [276] Lokhande, C. D., «Solution growth of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  and  $\text{As}_2\text{S}_3$  thin films,» *Ind. J. Pure. Appl. Phys.*, vol. 29, pp. 300-302, 1991.
- [277] Grozdanov, I., «simple and low-cost technique for electroless deposition of chalcogenide thin films,» *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 9, pp. 1234-1241, 1994.
- [278] Messina, S.; Nair, M. T. S.; Nair, P. K., «Antimony sulfide thin films in chemically deposited thin film photovoltaic cells,» *Thin Solid Films*, vol. 515, p. 5777–5782, 2007.
- [279] Zimmermann, E.; Pfadler, T.; Kalb, J.; Dorman, J. A.; Sommer, D.; Hahn, G.; et al., « Toward High-Efficiency Solution-Processed Planar Heterojunction  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Solar Cells,» *Adv. Sci.*, vol. 2, p.

- 1500059, 2015.
- [280] Hsieh, Y. D.; Lee, M. W.; Wang, G. J., «Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Quantum-Dot Sensitized Solar Cells with Silicon Nanowire Photoelectrode,» *Int. J. Photoenergy*, vol. 2015, p. 213858, 2015.
- [281] Messina, S.; Nair, M. T. S.; Nair, P. K., «Antimony sulphide thin film as an absorber in chemically deposited solar cells,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, p. 095112, 2008.
- [282] Mane, R. S.; Lokhande, C. D., «Thickness-dependent properties of chemically deposited Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films,» *Mater. Chem. Phys.*, vol. 82, pp. 347-354, 2003.
- [283] Call, R. L.; Jaber, N. K., «Structural and electronic properties of three aqueous-deposited films: CdS, CdO, ZnO, for semiconductor and photovoltaic applications,» *Sol. Energ. Mater.*, vol. 2, pp. 373-380, 1980.
- [284] Ristov, M.; Sinadinovski, G. J.; Grozdanov, I., «Chemical Deposition of Cu<sub>2</sub>O Thin Films,» *Thin Solid Films*, vol. 123, pp. 63-67, 1985.
- [285] Nicolau, Y. F., «Solution deposition of thin solid compound films by a successive ionic-layer adsorption and reaction process,» *Appl. Surf. Sci.*, vols. 22-23, pp. 1061-1074, 1985.
- [286] Lundin, A. B.; Kitaev, G. A., «Kinetics of Deposition of Thin Lead Selenide Films,» *Inorg. Mater.*, vol. 1, p. 2107, 1965.
- [287] Tolstoy, V. P., «Successive ionic layer deposition. The use in nanotechnology,» *Russian Chem. Rev.*, vol. 75, pp. 161-175, 2006.
- [288] O'Mahony, F. T. F.; Lutz, T.; Guijarro, N.; Gomez, R.; Haque, S. A., «Electron and hole transfer at metal oxide/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/spiro-OMeTAD heterojunctions,» *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, p. 9760–9764, 2012.
- [289] Salunkhe, D. B.; Gargote, S. S.; Dubal, D. P.; Kim, W. B.; Sankapal, B. R., «Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoparticles through solution chemistry on mesoporous TiO<sub>2</sub> for solar,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 554, pp. 150-154, 2012.
- [290] Huerta-Flores, A. M.; García-Gómez, N. A.; de la Parra, S. M.; Sánchez, E. M., «Comparative study of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin film deposition on TiO<sub>2</sub> by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method,» *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, vol. 37, pp. 235-240, 2015.
- [291] Huerta-Flores, A. M.; García-Gómez, N. A.; De La Parra-Arciniega, S. M.; Sánchez, E. M., «Fabrication and characterization of a nanostructured TiO<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuSCN extremely thin absorber (eta) solar cell,» *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 31, p. 085011, 2016.
- [292] Chamberlin, R. R.; Skarman, J. S., «Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 113, pp. 86-89, 1966.
- [293] Perednis, D.; Gauckler, L. J., «Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis,» *J. Electroceram.*, vol. 14, pp. 103-111, 2005.

- [294] Lehraki, N.; Aida, M. S.; Abed, S.; Attaf, N.; Attaf, A.; Poulain, M., «ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution properties,» *Cur. Appl. Phys.*, vol. 12, pp. 1283-1287, 2012.
- [295] Filipovic, L.; Selberherr, S.; Mutinati, G. C.; Brunet, E.; Steinhauer, S.; Köck, A.; et al., «Modeling Spray Pyrolysis Deposition,» chez *Proceedings of the World Congress on Engineering Vol II*, Londres, 2013.
- [296] Kelly, A. J., «Charge Injection Electrostatic Atomizer Modeling,» *Aerosol Sci. Techn.*, vol. 12, pp. 526-537, 1990.
- [297] Mooney, J. B.; Radding, S. B., «Spray Pyrolysis Processing,» *Ann. Rev. Mater. Sci.*, vol. 12, pp. 81-101, 1982.
- [298] Manolache, S. A.; Duta, A., «The Development of Crystalline Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Thin Films as Buffer Layer or as Absorber Material for Three-Dimensional (3D) Solar Cells,» chez *International Semiconductor Conference*, Sinaia, 2007.
- [299] Sugunan, A.; Warad, H. C.; Boman, M.; Dutta, J. , «Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine,» *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, vol. 39, pp. 49-56, 2006.
- [300] Choi, H. S.; Vaseem, M.; Kim, S. G.; Im, Y. H.; Hahn, Y. B., «Growth of high aspect ratio ZnO nanorods by solution process: Effect of polyethyleneimine,» *J. Solid State Chem.*, vol. 189, pp. 25-31, 2012.
- [301] Harris, G. B., «Quantitative Measurement of Preferred Orientation in Rolled Uranium Bars,» *Philosophical magazine*, vol. 43, pp. 113-123, 1952.
- [302] Huang, S. H.; Chen, Z.; Shen, X. C.; Zhu, Z. Q.; Yu, K., «Raman scattering of single tetrapod-like ZnO nanostructure synthesized by catalyst-free rapid evaporation,» *Solid State Commun.*, vol. 145, pp. 418-422, 2008.
- [303] «Visual MINTEQ,» ver. 3.0, <http://vminteq.lwr.kth.se/visual-minteq-ver-3-0/>.
- [304] Goux, A.; Pauporté, T.; Chivot, J.; Lincot, D. , «Temperature effects on ZnO electrodeposition,» *Electrochim. Acta*, vol. 50, pp. 2239-2248, 2005.
- [305] Hubert, C.; Naghavi, N.; Canava, B.; Etcheberry, A.; Lincot, D. , «Thermodynamic and experimental study of chemical bath deposition of Zn(S,O,OH) buffer layers in basic aqueous ammonia solutions. Cell results with electrodeposited CuIn(S,Se)<sub>2</sub> absorbers,» *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 6032-6035, 2007.
- [306] Govender, K.; Boyle, D. S.; Kenwaya, P. B.; O'Brien, P., «Understanding the Factors that Govern the Deposition and Morphology of Thin Films of ZnO from Aqueous Solution,» *J. Mater. Chem.*, vol. 14, pp. 2575-2591, 2004.
- [307] Dolgoplova, E. A.; Ivanova, O. S.; Ivanov, V. K.; Sharikov, F. Y.; Baranchikov, A. E.; Shcherbakov, A. B.; et al., «Microwave-hydrothermal synthesis of gadolinium-doped nanocrystalline ceria in the presence of hexamethylenetetramine,» *Rus. J. Inorg. Chem.*, vol. 57, pp.

1303-1307, 2012.

- [308] Liang, M. K.; Limo, M. J.; Sola-Rabada, A.; Roe, M. J.; Perry, C. C. , «New Insights into the Mechanism of ZnO Formation from Aqueous Solutions of Zinc Acetate and Zinc Nitrate,» *Chem. Mater.*, vol. 26, pp. 4119-4129, 2014.
- [309] McPeak, K. M.; Le, T. P.; Britton, N. G.; Nickolov, Z. S.; Elabd, Y. A.; Baxter, J. B., «Chemical Bath Deposition of ZnO Nanowires at Near-Neutral pH Conditions without Hexamethylenetetramine (HMTA): Understanding the Role of HMTA in ZnO Nanowire Growth,» *Langmuir*, vol. 27, pp. 3672-3677, 2011.
- [310] Lopez, O. E.; Tucker, A. L.; Singh, K. R.; Mamer, S. B.; Sadoqi, M. Xu, H. , «Synthesis of zinc oxide nanowires on seeded and unseeded gold substrates: Role of seed nucleation and precursor concentration,» *Superlattice Microst.*, vol. 75, pp. 358-370, 2014.
- [311] Strano, V.; Urso, R. G.; Scuderi, M.; Iwu, K. O.; Simone, F.; Ciliberto, E.; et al., «Double Role of HMTA in ZnO Nanorods Grown by Chemical Bath Deposition,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 28189-28195, 2014.
- [312] Thankappan, A.; Thomas, S.; Nampoore, V. P. N. , «Tuning the face orientation of ZnO nano/microcrystals by a wet chemical method,» *Chin. Opt. Lett.*, vol. 11, p. 101801, 2013.
- [313] Jung, J.; Myoung, J.; Lim, S. , «Effects of ZnO nanowire synthesis parameters on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells,» *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 5779-5789, 2012.
- [314] Wang, S. F.; Tseng, T. Y.; Wang, Y. R.; Wang, C. Y.; Lu, H. C.; Shih, W. L. , «Effects of Preparation Conditions on the Growth of ZnO Nanorod Arrays Using Aqueous Solution Method,» *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 5, pp. 419-429, 2008.
- [315] Santos, P. S., «Raman spectra of some adducts of hexamethylenetetramine,» *J. Raman Spectrosc.*, vol. 20, pp. 405-408, 1989.
- [316] Cho, J. W.; Lee, C. S.; Lee, K. I.; Kim, S. M.; Kim, S. H.; Kim, Y. K. , «Morphology and electrical properties of high aspect ratio ZnO nanowires grown by hydrothermal method without repeated batch process,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, p. 083905, 2012.
- [317] Pittman, R. M.; Bell, A. T. , «Raman investigations of NH<sub>3</sub> adsorption on TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>,» *Catal. Lett.*, vol. 24, pp. 1-13, 1994.
- [318] Šćepanović, M.; Grujić-Brojčin, M.; Vojisavljević, K.; Bernik, S.; Srećković, T. , «Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders,» *J. Raman Spectrosc.*, vol. 41, pp. 914-921, 2010.
- [319] Law, M.; Greene, L.; Johnson, J.; Saykally, R.; Yang, P., «Nanowire dye-sensitized solar cells,» *Nat. Mater.*, vol. 4, pp. 455-459, 2005.
- [320] Mahmood, K.; Swain, B. S.; Han, G. S.; Kim, B. J.; Jung, H. S., «Polyethylenimine-Assisted Growth of High-Aspect-Ratio Nitrogen-Doped ZnO (NZO) Nanorod Arrays and Their Effect on Performance of Dye-Sensitized Solar Cells,» *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, pp. 10028-10043,

- 2014.
- [321] Choudhury, C. K.; Roy, S., «Structural and dynamical properties of polyethylenimine in explicit water at different protonation states: a molecular dynamics study,» *Soft Matter*, vol. 9, pp. 2269-2281, 2013.
- [322] Zhou, Y.; Wu, W.; Hu, G.; Wu, H.; Cui, S., «Hydrothermal synthesis of ZnO nanorod arrays with the addition of polyethyleneimine,» *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, pp. 2113-2118, 2008.
- [323] Zhu, S.; Chen, X.; Zuo, F.; Jiang, M.; Zhou, Z.; Hui, D., «Controllable synthesis of ZnO nanograss with different morphologies and enhanced performance in dye-sensitized solar cells,» *J. Solid State Chem.*, vol. 197, pp. 69-74, 2013.
- [324] Glen H. Kirby, Kevin M. Cooley, and Beth L. Armstrong, «Tailored Rheological Behavior of Mullite and BSAS Suspensions Using a Cationic Polyelectrolyte,» chez *ASME Turbo Expo 2005: Power for Land, Sea and Air*, Reno-Tahoe, Nevada, USA, 2005.
- [325] Ziebarth, J. D.; Wang, Y., «Understanding the Protonation Behavior of Linear Polyethylenimine in Solutions through Monte Carlo Simulations,» *Biomacromolecules*, vol. 11, pp. 29-38, 2010.
- [326] Bencini, A.; Bianchi, A.; Garcia-Espana, E.; Micheloni, M.; Ramirez, J. A., «Proton coordination by polyamine compounds in aqueous solution,» *Coord. Chem. Rev.*, vol. 188, pp. 97-156, 1999.
- [327] Kim, K. S.; Jeong, H.; Jeong, M. S.; Jung, G. Y., «Polymer-Templated Hydrothermal Growth of Vertically Aligned Single-Crystal ZnO Nanorods and Morphological Transformations Using Structural Polarity,» *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, pp. 3055-3063, 2010.
- [328] Qiu, J.; Li, X.; Zhuge, F.; Gan, X.; Gao, X.; He, W.; et al., «Solution-derived 40  $\mu\text{m}$  vertically aligned ZnO nanowire arrays as photoelectrodes in dye-sensitized solar cells,» *Nanotechnology*, vol. 21, p. 195602, 2010.
- [329] Yin, X.; Que, W.; Fei, D.; Xie, H.; He, Z.; Wang, G. , «Strategies to prepare an efficient photoanode for ZnO nanowires-based CdS–CdSe co-sensitized solar cells,» *Electrochim. Acta*, vol. 89, pp. 561-570, 2013.
- [330] Takagishi, T.; Yoshikawa, K.; Okuda, S.; Kuroki, N.; Kozuka, H., «Effects of metal ions on the interaction between polyethylenimine and azo dyes carrying hydroxyl groups,» *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, vol. 23, pp. 255-259, 1985.
- [331] Chen, L. Y.; Yin, Y. T.; Chen, C. H.; Chiou, J. W., «Influence of Polyethyleneimine and Ammonium on the Growth of ZnO Nanowires by Hydrothermal Method,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 20913-20919, 2011.
- [332] Xu, C.; Shin, P.; Cao, L.; Gao, D., «Preferential Growth of Long ZnO Nanowire Array and Its Application in Dye-Sensitized Solar Cells,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 125-129, 2010.
- [333] Syrokostas, G.; Govatsi, K.; Yannopoulos, S. N., «High-Quality, Reproducible ZnO Nanowire Arrays Obtained by a Multiparameter Optimization of Chemical Bath Deposition Growth,» *Cryst.*

*Growth Des.*, vol. 16, pp. 2140-2150, 2016.

- [334] Verrier, C.; Appert, E.; Chaix-Pluchery, O.; Rapenne, L.; Rafhay, Q.; Kaminski-Cachopo, A.; et al., «Tunable Morphology and Doping of ZnO Nanowires by Chemical Bath Deposition Using Aluminum Nitrate,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, pp. 3573-3583, 2017.
- [335] Di Paola, A.; Bellardita, M.; Ceccato, R.; Palmisano, L.; Parrino, F., «Highly active photocatalytic TiO<sub>2</sub> powders obtained by thermohydrolysis of TiCl<sub>4</sub> in water,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 15166-15174, 2009.
- [336] Bai, Y.; Mora-Sero, I.; De Angelis, F.; Bisquert, J.; Wang, P., «Titanium Dioxide Nanomaterials for Photovoltaic Applications,» *Chem. Rev.*, vol. 114, pp. 10095-10130, 2014.
- [337] Kavan, L.; Gratzel, M.; Gilbert, S. E.; Klemenz, C.; Scheel, H. J., «Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, pp. 6716-6723, 1996.
- [338] Jin, C.; Liu, B.; Lei, Z.; Sun, J., «Structure and photoluminescence of the TiO<sub>2</sub> films grown by atomic layer deposition using tetrakis-dimethylamino titanium and ozone,» *Nano. Res. Lett.*, p. 10:95, 2015.
- [339] Moon, S. J.; Itzhaik, Y.; Yum, J. H.; Zakeeruddin, S. M.; Hodes, G.; Grätzel, M. 2010, 1, 1524., «Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Based Mesoscopic Solar Cell using an Organic Hole Conductor,» *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, pp. 1524-1527, 2010.
- [340] Xie, Q.; Jiang, Y. L.; Detavernier, C.; Deduytsche, D.; Van Meirhaeghe, R. L.; Ru, G. P.; et al., «Atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> from tetrakis-dimethyl-amido titanium or Ti isopropoxide precursors and H<sub>2</sub>O,» *J. Appl. Phys.*, vol. 102, p. 083521, 2007.
- [341] Wu, Y.; Yang, X.; Chen, H.; Zhang, K.; Qin, C.; Liu, J.; et al., «Highly compact TiO<sub>2</sub> layer for efficient hole-blocking in perovskite solar cells,» *Appl. Phys. Express*, vol. 7, p. 052301, 2014.
- [342] Sree, S. P.; Dendooven, J.; Masschaele, K.; Hamed, H. M.; Deng, S.; Bals, S.; et al., «Synthesis of uniformly dispersed anatase nanoparticles inside mesoporous silica thin films via controlled breakup and crystallization of amorphous TiO<sub>2</sub> deposited using atomic layer deposition,» *Nanoscale*, vol. 5, pp. 5001-5008, 2013.
- [343] Jin, C.; Liu, B.; Lei, Z.; Sun, J., «Structure and photoluminescence of the TiO<sub>2</sub> films grown by atomic layer deposition using tetrakis-dimethylamino titanium and ozone,» *Nano. Res. Lett.*, vol. 10, pp. 1-9, 2015.
- [344] Kim, D. H.; Koo, H. J.; Jur, J. S.; Woodroof, M.; Kalanyan, B.; Lee, K.; et al., «Stable anatase TiO<sub>2</sub> coating on quartz fibers by atomic layer deposition for photoactive light-scattering in dye-sensitized solar cells,» *Nanoscale*, vol. 4, pp. 4731-4738, 2012.
- [345] Itzhaik, Y.; Niitsoo, O.; Page, M.; Hodes, G., «Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sensitized Nanoporous TiO<sub>2</sub> Solar Cells,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 4254-4256, 2009.

- [346] Boix, P. P.; Larramona, G.; Jacob, A.; Delatouche, B.; Mora-Sero, I.; Bisquert, J., «Hole Transport and Recombination in All-Solid  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Sensitized  $\text{TiO}_2$  Solar Cells Using  $\text{CuSCN}$  As Hole Transporter,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 1579-1587, 2012.
- [347] Avila, L. F.; Pradel, A.; Ribeiro, S. J. L.; Messaddeq, Y.; Nalin, M. , «Laser irradiation and thermal treatment inducing selective crystallization in  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$  glassy films,» *Physica B*, vol. 458, pp. 67-72, 2015.
- [348] Makreski, P.; Petruševski, G.; Ugarković, S.; Jovanovski, G., «Laser-induced transformation of stibnite ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) and other structurally related salts,» *Vib. Spectrosc.*, vol. 68, pp. 177-182, 2013.
- [349] Chang, H.; Huang, P. J. , «Thermo-Raman studies on anatase and rutile,» *J. Raman Spectrosc.*, vol. 29, pp. 97-102, 1988.
- [350] Uchinokura, K.; Sekine, T.; Matsuura, E., «Raman scattering by silicon,» *Solid State Commun.*, vol. 11, pp. 47-49, 1972.
- [351] Li, B.; Yu, D.; Zhang, S. L., «Raman spectral study of silicon nanowires,» *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 1645-1648, 1999.
- [352] Shuai, X.; Shen, W. , «A facile chemical conversion synthesis of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  nanotubes and the visible light-driven photocatalytic activities,» *Nano. Res. Lett.*, vol. 7, p. 199, 2012.
- [353] Kozytskiy, A. V.; Stroyuk, O. L.; Skoryk, M. A.; Dzhagan, V. M.; Kuchmiy, S. Y.; Zahn, D. R. T., «Photochemical formation and photoelectrochemical properties of  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$  heterostructures,» *J. Photoch. Photobio. A*, vols. 303-304, pp. 8-16, 2015.
- [354] Du, Y. L.; Deng, Y.; Zhang, M. S. , «Variable-temperature Raman scattering study on anatase titanium dioxide nanocrystals,» *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 67, pp. 2405-2408, 2006.
- [355] Hunger, R.; Blick, N.; Esser, N.; Arens, M.; Richter, W.; Wagner, V.; et al., «Growth of Sb on Si(III) studied by Raman scattering,» *Surf. Sci.*, vols. 307-309, pp. 1061-1065, 1994.
- [356] Wang, X.; Kunc, K.; Loa, I.; Schwarz, U.; Syassen, K. , «Effect of pressure on the Raman modes of antimony,» *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 134305, 2006.
- [357] Thamaphat, K.; Limsuwan, P.; Ngotawornchai, B. , «Phase Characterization of  $\text{TiO}_2$  Powder by XRD and TEM,» *Nat. Sci.*, vol. 42, pp. 357-361, 2008.
- [358] 4.2, Diffrac.Topas ver., «<https://www.bruker.com/fr/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/topas>».
- [359] Scherrer. P, «Bestimmung der Grösse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen,» *Mathematisch-Physikalische Klasse*, vol. 2, pp. 98-100, 1918.
- [360] Thompson, C.V., «Structure evolution during processing of polycrystalline thin films,» *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 30, pp. 159-190, 2000.

- [361] Consonni, V.; Rey, G.; Roussel, H.; Bellet, D., «Thickness effects on the texture development of SnO<sub>2</sub> thin films: The role of surface and strain energy,» *J. Appl. Phys.*, vol. 111, p. 033523, 2012.
- [362] Forro, L.; Chauvet, O.; Emin, D.; Zuppiroli, L.; Berger, H.; Lévy, F., «High mobility n-type charge carriers in large single crystals of anatase (TiO<sub>2</sub>),» *J. Appl. Phys.*, vol. 75, pp. 633-635, 1994.
- [363] Law, M.; Greene, L. E.; Radenovic, A.; Kuykendall, T.; Liphardt, J.; Yang, P., «ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO-TiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 22652-22663, 2006.
- [364] Cheng, C.; Li, W.; Wong, T. L.; Ho, K. M.; Fung, K. K.; Wang, N., «Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>-ZnO Nanowire Axial Heterostructures Formed by Unilateral Diffusion,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 78-82, 2011.
- [365] Yang, Y.; Scholz, R.; Fan, H. J.; Hesse, D.; Gosele, U.; Zacharias, M., «Multitwinned Spinel Nanowires by Assembly of Nanobricks via Oriented Attachment: A Case Study of Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>,» *ACS Nano*, vol. 3, pp. 555-562, 2009.
- [366] Kärber, E.; Katerski, A.; Oja Acik, I.; Mere, A.; Mikli, V.; Krunks, M., «Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> grown by ultrasonic spray pyrolysis and its application in a hybrid solar cell,» *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 7, pp. 1662-1673, 2016.
- [367] Krunks, M.; Mikli, V.; Bijakina, O.; Rebane, H.; Mere, A.; Varema, T.; et al., «Composition and structure of CuInS<sub>2</sub> films prepared by spray pyrolysis,» *Thin Solid Films*, vols. 361-362, pp. 61-64, 2000.
- [368] Kärber, E.; Katerski, A.; Acik, I.O.; Mere, A.; Mikli, V.; Krunks, M., «Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Grown by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Implementation in a Hybrid Solar Cells,» *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 7, pp. 1662-1673, 2016.

