



HAL
open science

Fabrication et caractérisation avancée de cellules photovoltaïques à base de nanofils de ZnO

Claire Verrier

► **To cite this version:**

Claire Verrier. Fabrication et caractérisation avancée de cellules photovoltaïques à base de nanofils de ZnO. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAT110 . tel-01824501

HAL Id: tel-01824501

<https://theses.hal.science/tel-01824501v1>

Submitted on 27 Jun 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 : **NANO ELECTRONIQUE NANO TECHNOLOGIES**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Claire VERRIER

Thèse dirigée par **Anne KAMINSKI-CACHOPO**, IMEP-LAHC
co-dirigée par **Vincent CONSONNI**, LMGP et,
co-encadrée par **Quentin RAFHAY**, IMEP-LAHC

préparée au sein de l'**IMEP-LAHC** et du **LMGP**
dans l'**École Doctorale EEATS**

Fabrication et caractérisation avancée de cellules photovoltaïques à base de nanofils de ZnO

Thèse soutenue publiquement le **14 décembre 2017**,
devant le jury composé de :

M. Stéphane DANIELE

Professeur Université de Lyon, IRCELYON, Rapporteur

M. Thierry PAUORTE

Directeur de recherche CNRS, IRCP Paris, Rapporteur

M. Gilles LERONDEL

Professeur UTT, LNIO Troyes, Président

M. Vincent SALLET

Chargé de recherche CNRS, GEMaC Versailles, Examineur

M. Quentin RAFHAY

Maître de conférences Grenoble INP, IMEP-LAHC, co-encadrant de thèse

M. Vincent CONSONNI

Chargé de recherche CNRS, LMGP Grenoble, co-directeur de thèse

Mme. Anne KAMINSKI-CACHOPO

Professeur Grenoble INP, IMEP-LAHC, Directrice de thèse



Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	4
CHAPITRE I : LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES A BASE DE NANOFILS DE ZNO	6
I) L'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE.....	7
1) LE SPECTRE SOLAIRE.....	7
2) L'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE : DECOUVERTE ET UTILISATION.....	8
a) Les semi-conducteurs.....	8
b) La jonction p-n.....	9
c) La jonction p-n sous illumination	10
3) CARACTERISATION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES	11
4) MATERIAUX UTILISES	13
II) DIFFERENTES GENERATIONS : PRINCIPE ET RENDEMENTS	14
1) PREMIERE ET DEUXIEME GENERATION.....	14
2) TROISIEME GENERATION.....	17
a) Les cellules à base de nanofils.....	17
b) Les cellules à absorbeurs ultra-minces (ETA : Extremely Thin Absorber).....	19
c) Les cellules solaires à colorant (Dye Sensitize Solar Cells – DSSC).....	21
III) LE ZNO POUR LE PHOTOVOLTAÏQUE	23
1) STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DU ZNO.....	23
2) LA STRUCTURE DE BANDE DU ZNO	24
3) DEFAUTS INTRINSEQUES AU ZNO.....	25
4) TECHNIQUE D'ELABORATION DES NANOFILS DE ZNO.....	27
a) Dépôt de la couche d'amorce par procédé sol-gel.....	27
b) Croissance des nanofils par dépôt en bain chimique.....	31
IV) ENJEUX ET OBJECTIFS DE LA THESE.....	36
CHAPITRE II : CONTROLE DE LA MORPHOLOGIE DES NANOFILS DE ZNO ELABORES PAR DEPOT EN BAIN CHIMIQUE.....	45
I) CONTROLE DE LA MORPHOLOGIE : ETAT DE L'ART	46
1) L'effet du pH sur la morphologie des nanofils	46
2) Les différents additifs chimiques utilisés.....	50
3) Le cas particulier des cations métalliques	52
4) Conclusion de la partie bibliographique et motivation des études réalisées	54
II) DEMARCHE EXPERIMENTALE ET SIMULATIONS THERMODYNAMIQUES	56
1) PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	56
a) Couche d'amorce de ZnO	56
b) Nanofils de ZnO	56
2) SIMULATIONS THERMODYNAMIQUES ASSOCIEES	58
a) Complexes prédominants en solution.....	58
b) Courbes de solubilité en fonction du pH.....	60
III) RESULTATS SUR LES CHANGEMENTS MORPHOLOGIQUES EN FONCTION DES DEUX PARAMETRES	62
1) VARIATIONS MORPHOLOGIQUES EN FONCTION DU pH_0	62
a) Effet du pH_0 sur le volume de matière déposée.....	63
b) Effet du pH_0 en présence d' $Al(NO_3)_3$ en solution sur le facteur de forme des nanofils de ZnO.....	67
2) VARIATIONS MORPHOLOGIQUES EN FONCTION DU RAPPORT DE CONCENTRATION $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$	70
a) Effet du rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ sur le volume des nanofils de ZnO	71

b) Effet du rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ sur le diamètre des nanofils de ZnO.....	75
IV) CONCLUSIONS	76
CHAPITRE III : DOPAGE EXTRINSEQUE DE TYPE N DES NANOFILS DE ZNO PAR DEPOT EN BAIN CHIMIQUE : ETUDE DE L'INCORPORATION DE L'ALUMINIUM	82
I) DOPAGE DU ZNO : ETAT DE L'ART	83
1) PRINCIPES	83
2) DOPAGE DES COUCHES MINCES DE ZNO	83
3) DOPAGE DES NANOFILS DE ZNO	85
II) RESULTATS CONCERNANT L'INCORPORATION DE L'ALUMINIUM DANS LES NANOFILS DE ZNO ELABORES PAR DEPOT EN BAIN CHIMIQUE	88
1) SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE X DANS UN MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ET DANS UN MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE A TRANSMISSION.....	88
a) Etude de la série d'échantillons concernant la variation du pH_0	89
b) Etude de la série d'échantillons concernant la variation du rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$	90
2) DIFFRACTION DES RAYONS X.....	92
a) Etude de la série d'échantillons concernant la variation du pH_0	93
b) Etude de la série d'échantillons concernant la variation du rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$	94
3) SPECTROSCOPIE RAMAN EN TEMPERATURE.....	95
a) Principes et démarche expérimentale	95
b) Etude de la série d'échantillons concernant la variation du pH_0	97
c) Etude de la série d'échantillons concernant la variation du rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$	103
d) Conclusion de l'étude Raman sur les deux séries d'échantillons	108
4) TECHNIQUES LOCALES DE CARACTERISATION ELECTRIQUE	109
a) Mesures électriques sur nanofil unique	109
b) Méthodes de caractérisation électrique par microscopie à force atomique	109
III) CONCLUSIONS	119
CHAPITRE IV : INTEGRATION DES NANOFILS DE ZNO DANS DES CELLULES SOLAIRES EN COUCHES MINCES.....	124
I) LES CELLULES A BASE DE L'HETEROJONCTION ZNO/CdTe	125
1) LES CELLULES ZNO/CdTe DANS LA LITTERATURE	125
2) PROCEDE DE FABRICATION DES CELLULES PLANAIRES ZNO/CdTe	128
3) CARACTERISATION PHOTOVOLTAÏQUE DES CELLULES ZNO / CdTe	128
4) ETUDE ELECTRIQUE EN TEMPERATURE D'UNE CELLULE PLANAIRE ZNO/CdTe.....	130
5) CONCLUSIONS SUR LES CELLULES ETA ZNO/CdTe ET PERSPECTIVES POUR D'AUTRES MATERIAUX ..	133
II) LES CELLULES SOLAIRES A COLORANT A BASE DE ZNO.....	134
1) BIBLIOGRAPHIE SUR LES CELLULES SOLAIRES A COLORANT A BASE DE ZNO	134
2) ELABORATION ET PARAMETRES ETUDIES.....	136
a) Elaboration et montage des cellules à colorant.....	136
b) Les différents paramètres étudiés.....	138
3) RESULTATS.....	138
a) Le recuit	138
b) Augmentation du dopage des nanofils de ZnO.....	140
c) Optimisation de J_{SC}	143
d) Conclusions sur l'étude des cellules à colorant et perspectives	146
4) UNE PERSPECTIVE INTERESSANTE : LES CELLULES A COLORANT FLEXIBLES.....	147
a) Cellules à nanofils d'argent – nanofils de ZnO sur verre	147
b) Cellule flexible	149
III) CONCLUSIONS	150

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	154
ANNEXE N°1.....	157
ANNEXE N°2.....	158
ANNEXE N°3.....	160
ANNEXE N°4.....	161

Introduction générale

Dans le contexte environnemental et énergétique actuel, la recherche de sources d'énergie renouvelables est indispensable. En effet, l'énergie est aujourd'hui majoritairement produite par les énergies fossiles à 85,6% (charbon, pétrole et gaz naturel) et, dans une moindre mesure, par l'énergie nucléaire à 4,4% (isotope de l'uranium). L'un des problèmes de ces ressources est qu'elles ne sont pas renouvelables et commencent à s'épuiser alors que la demande énergétique est grandissante depuis la révolution industrielle (augmentation de 122% en 40 ans), ce qui est dû à l'augmentation de la population, l'industrialisation de pays en développement... L'autre problème est l'environnement. Le stockage des déchets nucléaires et la création de gaz à effet de serre issus de l'utilisation des énergies fossiles sont deux sujets très débattus et étudiés par la communauté scientifique. Il est encore plus indispensable d'étudier et de développer des énergies renouvelables qui ne sont utilisées à ce jour que pour 10% de la production totale d'énergie sur terre. Le photovoltaïque est une technologie utilisant l'une des plus grandes sources d'énergie renouvelable sur terre : le soleil. Il reste cependant beaucoup de travail à réaliser sur les matériaux et la compréhension des phénomènes physiques liés aux cellules solaires pour pouvoir convertir au maximum l'énergie envoyée par notre étoile en électricité. La plupart des cellules photovoltaïques aujourd'hui commercialisées sont à base de silicium et atteignent actuellement un record de rendement en laboratoire de 26 % environ. Le but de la recherche dans ce domaine est d'augmenter ce rendement et de diminuer le coût de production de ces cellules. Pour cela, différents matériaux, technologies et architectures sont étudiés.

Les technologies étudiées dans ce manuscrit sont des cellules à base d'absorbeurs ultra-minces et des cellules à colorant, toutes deux intégrant des réseaux de nanofils d'oxyde de zinc. Ce semiconducteur de type n, composé d'éléments abondants, non-toxique et biocompatible, possède plusieurs propriétés remarquables telles qu'une largeur de bande interdite de 3,37 eV à température ambiante, une grande énergie de liaison de l'exciton de 60 meV et une mobilité électronique d'environ 200 cm²/Vs. Ces propriétés sont intéressantes pour son application dans des cellules solaires, notamment sa capacité additionnelle à croître sous formes de nanostructures à l'échelle nanométrique par des techniques de dépôt bas coût et facilement adaptables en milieu industriel. La technique qui sera notamment utilisée dans cette thèse est le dépôt en bain chimique, réalisé à une température inférieure à 90°C et à pression atmosphérique. Notons également que l'absence de dopage de type p pour ce semiconducteur n'est pas limitant pour son intégration sous forme de nanofils dans les cellules solaires mentionnées, ces derniers jouant le rôle exclusif de matériau transporteur d'électrons. Les nanofils de ZnO ne sont pas seulement intéressants pour une application dans le photovoltaïque, ils sont également envisagés pour des utilisations dans les détecteurs de gaz, les photo-détecteurs ultra-violet, les diodes électroluminescentes, les dispositifs piézoélectriques etc. Pour toutes ces applications, le contrôle de la morphologie (i.e. longueur, diamètre, densité, ...) des nanofils de ZnO et de son uniformité sont primordiaux. Il est donc important de comprendre tous les mécanismes physico-chimiques entrant en jeu lors d'une croissance de nanofils et, particulièrement dans cette thèse, pour le dépôt en bain chimique. Le deuxième aspect limitant à l'heure actuelle l'intégration des nanofils de ZnO élaborés par cette technique de dépôt dans les dispositifs nanométriques est la difficulté de contrôler finement leurs propriétés optiques et électriques. Ces dernières sont le plus souvent gouvernées par la formation d'une grande densité de défauts intrinsèques (i.e. lacunes d'oxygène, interstitiels de zinc, ...), dont les traitements post-dépôts visant à réduire leur présence montrent des limites. Cette particularité rend donc indispensable le développement du dopage extrinsèque des nanofils élaborés en solution aqueuse à une température inférieure à 90°C, ce qui n'a pour l'instant pas été réalisé dans le cadre de cette technique de croissance. Le travail présenté dans ce manuscrit vise donc à mettre en place une démarche expérimentale innovante afin de contrôler finement la morphologie et le dopage extrinsèque de type n des

nanofils de ZnO pour une intégration plus efficace dans des cellules solaires. Pour ce dopage, l'aluminium sera utilisé. Cet élément est un donneur lorsqu'il est placé en substitution dans les sites zinc du ZnO. Il a de plus l'avantage d'être meilleur marché que d'autres éléments usuellement utilisés pour ce dopage comme l'indium ou le gallium qui sont des éléments plus rares.

Le premier chapitre est une introduction générale sur le principe du photovoltaïque ainsi que sur les différentes technologies de cellules solaires développées jusqu'à présent en précisant les rendements maximums atteints. Il s'attache à décrire en détails le principe de fonctionnement des cellules à base de nanofils, en particulier, les cellules à absorbeur ultra-mince et les cellules à colorant en présentant leurs avantages et limitations. Finalement, les différentes techniques de synthèse et propriétés du ZnO sont également développées dans ce chapitre.

Les deux chapitres suivants présentent une méthode pour contrôler la morphologie ainsi que le dopage extrinsèque des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique. Le deuxième chapitre porte plus particulièrement sur le contrôle de la morphologie des nanofils par l'étude des mécanismes qui régissent la croissance lorsque le pH de la solution varie ou lorsque différentes concentrations d'un précurseur de sels d'aluminium sont ajoutées en solution. Dans le troisième chapitre, l'effet sur le dopage des nanofils de ZnO de ces deux paramètres (pH et concentration de sels d'aluminium en solution) est étudié. Plusieurs techniques de caractérisation physico-chimique et électrique seront utilisées pour mettre en évidence dans quelles conditions l'incorporation et l'activation électrique des dopants, et, en particulier, de l'aluminium est possible dans ces nanofils de ZnO.

Finalement, dans le quatrième chapitre, les nanofils développés dans les chapitres précédents seront intégrés dans des cellules en couches minces pour étudier l'influence de la morphologie et du dopage des nanofils de ZnO sur les performances des dispositifs.

Chapitre I : Les cellules photovoltaïques à base de nanofils de ZnO

Table des matières

I) L'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE	7
1) LE SPECTRE SOLAIRE	7
2) L'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE : DECOUVERTE ET UTILISATION	8
a) <i>Les semi-conducteurs</i>	8
b) <i>La jonction p-n</i>	9
c) <i>La jonction p-n sous illumination</i>	10
3) CARACTERISATION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES	11
4) MATERIAUX UTILISES	13
II) DIFFERENTES GENERATIONS : PRINCIPE ET RENDEMENTS	14
1) PREMIERE ET DEUXIEME GENERATION	14
2) TROISIEME GENERATION.....	17
a) <i>Les cellules à base de nanofils</i>	17
b) <i>Les cellules à absorbeurs ultra-minces (ETA : Extremely Thin Absorber)</i>	19
c) <i>Les cellules solaires à colorant (Dye Sensitize Solar Cells – DSSC)</i>	21
III) LE ZNO POUR LE PHOTOVOLTAÏQUE	23
1) STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DU ZNO	23
2) LA STRUCTURE DE BANDE DU ZNO	24
3) DEFATS INTRINSEQUES AU ZNO	25
4) TECHNIQUE D'ELABORATION DES NANOFILS DE ZNO	27
a) <i>Dépôt de la couche d'amorce par procédé sol-gel</i>	27
b) <i>Croissance des nanofils par dépôt en bain chimique</i>	31
IV) ENJEUX ET OBJECTIFS DE LA THESE.....	36

L'utilisation de l'énergie photovoltaïque est en réelle expansion dans le monde. En effet, la capacité cumulée des modules PV installés dans le monde est passée de 40 GWp en 2010 à 240 GWp en 2015, soit 6 fois plus en 5 ans. Néanmoins, cette expansion est beaucoup plus importante dans les pays asiatiques qui sont passés de 6 GWp de capacité cumulée en 2010 à 108 GWp en 2015. Contrairement à l'Europe qui est passée de 31 GWp en 2010 à 96 GWp en 2015. En 2015, la Chine était responsable de plus de 70% de la production mondiale de MWp [1]. Le principe de la création d'énergie électrique grâce à l'énergie lumineuse sera expliqué dans ce chapitre. La majeure partie des cellules commerciales sont à base de silicium mono ou poly cristallin. Ce matériau est bien connu depuis des années, sa fabrication et sa mise en forme sont de mieux en mieux maîtrisées, ce qui rend le coût de ces cellules toujours plus compétitif. Néanmoins, le silicium présente quelques inconvénients au niveau des cellules photovoltaïques, qui seront présentés dans de chapitre. Il est donc important de développer de nouveaux concepts bas coûts pour pouvoir augmenter les rendements de conversion de l'énergie et concurrencer économiquement le silicium. Cela peut être réalisé en utilisant des structures complexes (comme les nanofils) ou des matériaux plus adaptés que le silicium pour le photovoltaïque, comme il sera développé dans ce chapitre.

I) L'effet photovoltaïque

Cette première partie est dédiée à l'explication du principe photovoltaïque. Elle décrira en particulier l'interaction des photons avec les matériaux semiconducteurs composant la jonction p-n. Les facteurs de mérite d'une cellule solaire seront présentés, ainsi que l'influence de plusieurs paramètres structuraux de la cellule sur ces derniers.

1) Le spectre solaire

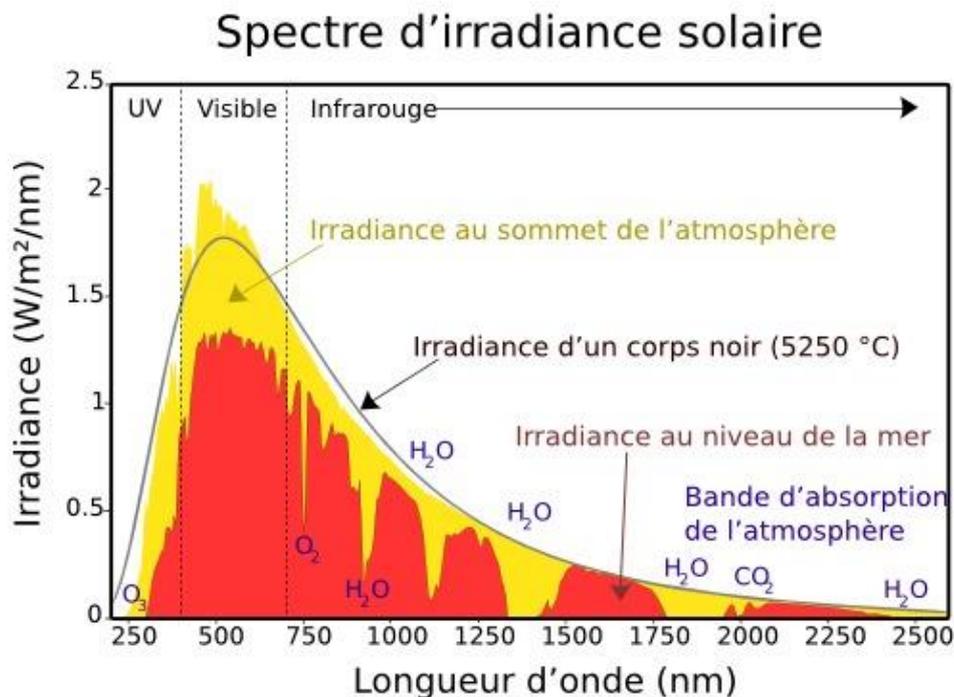


Figure I- 1. Spectre du rayonnement solaire [2].

En première approximation, le soleil peut être considéré comme un corps noir, qui absorbe complètement les radiations électromagnétiques de toutes énergies et émet en retour des radiations électromagnétiques également de toutes énergies. L'intensité de ces radiations est définie par la loi de Planck et dépend uniquement de la température et de la longueur d'onde. Grâce à la loi de Planck et connaissant la température du soleil, un spectre solaire peut être tracé, comme présenté sur la figure I-1. Le soleil émet des photons pour toutes les longueurs d'onde mais principalement dans le visible, l'intensité maximum de ce spectre se trouvant à une longueur d'onde de $\lambda_{\max} = 500$ nm. Il émet donc aussi des photons dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge. Le spectre solaire mesuré à l'extérieur de l'atmosphère terrestre confirme en partie l'approximation d'un rayonnement de corps noir (en jaune sur la figure I-1). Or, il est différent de celui à la surface de la terre (en rouge sur le spectre). Ceci est dû à plusieurs phénomènes : l'atmosphère réfléchit certains des rayons lumineux provenant du soleil, et certaines molécules comme l'ozone (O_3), l'eau (H_2O) ou l'oxygène (O_2) absorbent des radiations de différentes longueurs d'onde comme présenté sur le spectre en figure I-1. Un autre élément important à prendre en compte pour connaître l'allure du spectre solaire à la surface de la terre est la position du soleil. En effet selon sa position, les photons ne vont pas traverser la même distance et donc auront plus ou moins de chance d'être absorbés par l'atmosphère, modifiant ainsi le spectre solaire [3].

Pour simuler le spectre solaire à la surface de la terre en laboratoire, des lampes associées à des lentilles permettent de reproduire le spectre AM1.5. Une fois intégré sur toutes les longueurs d'ondes, ce spectre donne une puissance de 1 kW/m^2 . Ce spectre est utilisé pour caractériser les cellules solaires.

2) L'effet photovoltaïque : découverte et utilisation

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui transforme l'énergie lumineuse du spectre solaire en énergie électrique. Edmond Becquerel fut le premier à démontrer l'effet photovoltaïque en 1839 [4]. Son expérience était basée sur une cellule électrochimique. L'effet photoélectrique a ensuite été théorisé en 1905 par Albert Einstein [5].

a) Les semi-conducteurs

Aujourd'hui, l'effet photovoltaïque est surtout utilisé dans les composants à l'état solide, et plus précisément dans les matériaux semi-conducteurs. Ces matériaux ont une conductivité intermédiaire entre celle des isolants et des métaux. Il est possible de définir les différents types de matériaux grâce au remplissage de leurs couches électroniques et leur bande interdite (ou gap en anglais). Un exemple de ces structures de bandes est présenté sur la figure I-2(a). Les matériaux possèdent une bande de valence (dernière bande électronique remplie) et une bande de conduction (première bande électronique vide). La bande interdite est définie entre ces deux bandes. Pour un semi-conducteur, à 0K, la bande de valence est pleine et la bande de conduction est vide. Lorsque la température augmente, le gap n'étant pas trop grand (exemple de semi-conducteur : silicium $E_g = 1,11$ eV contre le diamant, isolant : $E_g = 5,5$ eV), les électrons peuvent passer de la bande de valence à la bande de conduction grâce à l'agitation thermique. Ce départ d'électrons laisse derrière lui des « trous » que l'on assimile à des charges positives, dans la bande de valence. Dans ce cas, il y a donc un nombre égal de trous dans la bande de valence (p) et d'électrons dans la bande de conduction (n), le matériau est dit intrinsèque.

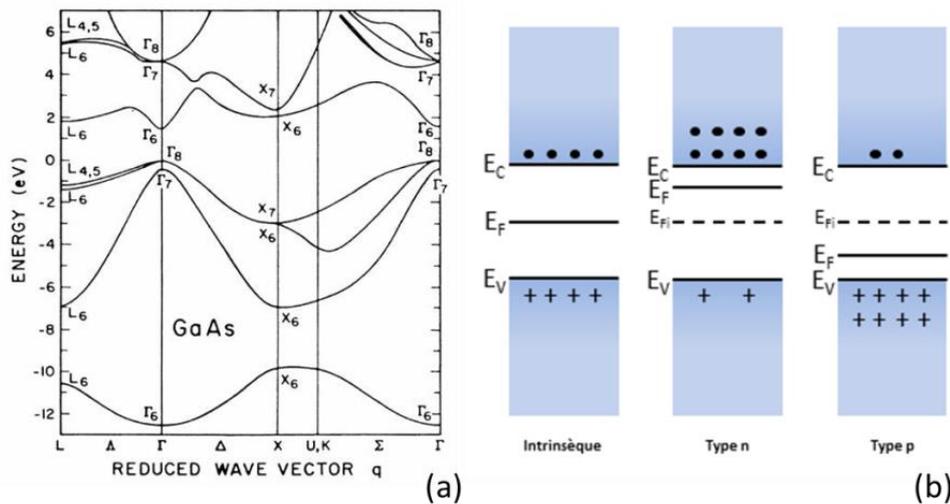


Figure I- 2. (a) Structure de bande d'énergie du GaAs [6] (b) Diagramme de bande à l'équilibre d'un semiconducteur intrinsèque, de type n et de type p.

Une autre façon de présenter le problème est de tracer le diagramme de bandes à l'équilibre comme présenté en figure I-2(b). Dans celui-ci, il est possible d'illustrer la concentration de trous et d'électrons dans les bandes respectives de valence et de conduction grâce à la fonction de Fermi-Dirac. Celle-ci représente la fonction de distribution des électrons en fonction de l'énergie. Elle dépend de deux paramètres : la température et la position du niveau de Fermi (E_F) représenté sur la figure I-2(b). Dans le cas d'un semiconducteur intrinsèque, le niveau de Fermi se trouve approximativement au milieu du gap pour une température non nulle. Cela implique qu'il y a autant d'électrons dans la bande de conduction que de trous dans la bande de valence.

Il est possible d'augmenter la concentration d'électrons (respectivement de trous) dans la bande de conduction (respectivement de valence) en dopant le matériau. Le dopage consiste, par exemple, à ajouter un élément dans le cristal qui possède une valence différente des éléments constituant le matériau. L'élément peut être donneur (il ajoute des électrons libres), dans ce cas le matériau est dopé n ou accepteur (il ajoute des trous), dans ce cas le matériau est dopé p. L'ajout de ces éléments dopants entraîne un déplacement du niveau de Fermi : il se rapproche de la bande de conduction (resp. de valence) lorsque le matériau est dopé n (resp. dopé p) comme présenté en figure I-2 [7].

b) La jonction p-n

L'effet photovoltaïque est exploité grâce aux matériaux semi-conducteurs et plus précisément dans les photodiodes qui sont composées d'une jonction p-n. Cette jonction p-n est formée lorsque deux matériaux, l'un dopé n et l'autre dopé p sont « mis en contact ». Cette mise en contact (théorique) entraîne un retour à l'équilibre du système constitué des semi-conducteurs n et p, qui implique nécessairement une égalisation des deux niveaux de Fermi. La conséquence de ce retour à l'équilibre se manifeste par une diffusion des électrons du matériau n vers le matériau p, et inversement, des trous du matériau p vers le matériau n. Ce mouvement d'électrons (respectivement de trous) laisse derrière lui des charges de signe opposé sur les éléments dopants qui sont eux immobiles dans le cristal, chargés positivement côté n et chargés négativement côté p. Un champ électrique est alors créé entre ces deux zones, comme représenté en figure I-3. Cette région est appelée la zone de déplétion ou zone de charge d'espace (ZCE). Le champ électrique va créer une barrière de potentiel qui va empêcher les porteurs (électrons ou trous) de diffuser vers le matériau de type opposé [7].

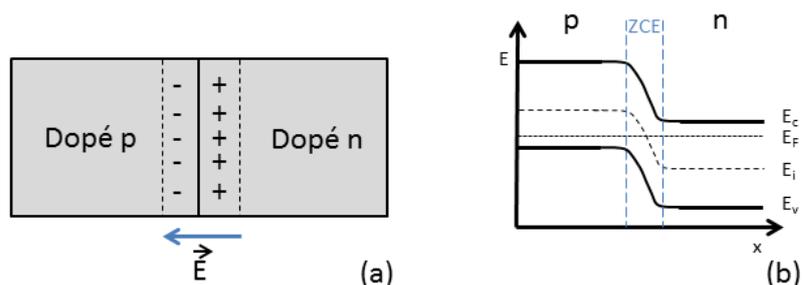


Figure I- 3. (a) Schéma d'une jonction p-n. (b) Diagramme de bande d'une jonction p-n.

c) La jonction p-n sous illumination

Lorsque l'énergie d'un photon arrivant sur une jonction p-n est égale ou supérieure à l'énergie du gap du matériau utilisé, celui-ci est absorbé et crée une paire électron-trou. Ce phénomène d'absorption peut apparaître à différents endroits de la jonction p-n, comme présenté sur la figure I-4. Cette figure résume les différents mécanismes de transport qui interviennent pour séparer la paire électron-trou créée. Si cette paire est créée dans la zone de déplétion, elle est séparée grâce au champ électrique : les électrons sont envoyés du côté n et les trous du côté p. Si la paire électron-trou est générée à proximité de la ZCE, le porteur de charge minoritaire créé (électron du côté p et trou du côté n) peut diffuser vers la ZCE sur une distance environ égale à la longueur de diffusion du porteur. Par la suite, le champ électrique va favoriser son transfert vers la zone où il sera majoritaire. Ces porteurs majoritaires vont pouvoir se déplacer facilement vers les électrodes, où ils seront collectés, et créer un courant photogénéré (J_{ph}).

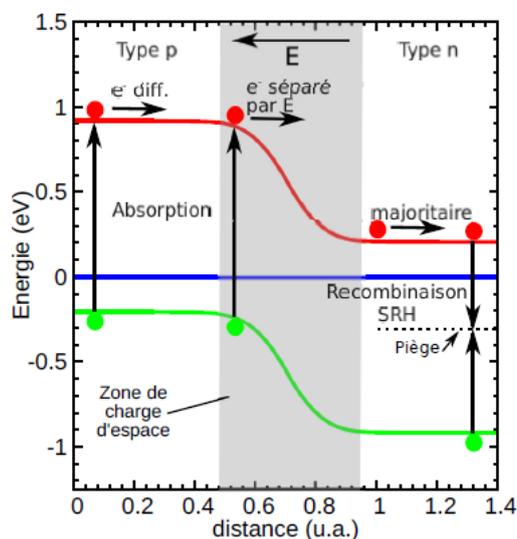


Figure I- 4. Principe d'une cellule photovoltaïque : absorption des photons, création de la paire électron-trou, et séparation des porteurs photogénérés [8].

Si les porteurs minoritaires générés en dehors de la ZCE se trouvent à une distance supérieure à la longueur de diffusion, ils risquent de se recombiner. La recombinaison est le phénomène inverse de la génération, c'est-à-dire la disparition de la paire électron-trou. La longueur de diffusion est définie en fonction de la constante de diffusion (D), de la durée de vie (τ) des porteurs qui correspond au temps d'existence de l'électron avant qu'il se recombiné [7]:

$$L^{\text{diff}} = \sqrt{D\tau} \quad (\text{I. 1})$$

Ces recombinaisons limitent donc la quantité de porteurs de charge collectés et donc directement le courant photogénéré. Il est donc nécessaire de les limiter au maximum [9].

Il existe plusieurs types de recombinaisons : les recombinaisons radiatives et les non radiatives. Les premières correspondent à des transitions bande à bande avec émission d'un photon. Un électron de la bande de conduction se recombine avec un trou de la bande de valence et un photon est émis. C'est le phénomène inverse de la génération optique. Les recombinaisons non radiatives, quant à elles, sont de différents types. La recombinaison Shockley-Read-Hall (SRH), présentée sur la figure I-4, est l'une des plus courantes. Un électron et un trou se recombinent par l'intermédiaire d'un niveau énergétique d'un défaut. Il est également possible de citer la recombinaison Auger qui est également non radiative. Pour celle-ci, un électron et un trou se recombinent et l'excédent d'énergie est transmis à un troisième porteur (un électron dans la bande de conduction ou un trou dans la bande de valence). Celui-ci se thermalise dans la bande de conduction (électron) ou de valence (trou). L'énergie est donc réémise sous forme de chaleur.

3) Caractérisation des cellules photovoltaïques

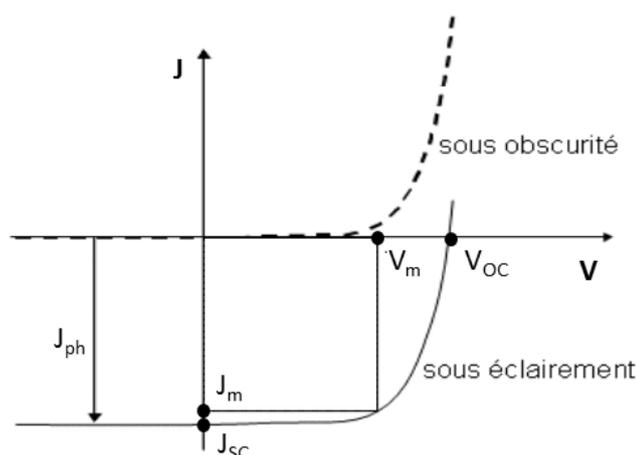


Figure I- 5. Caractéristique I(V) d'une cellule solaire sous obscurité et sous éclairement.

Les cellules solaires sont usuellement caractérisées par des courbes de courant en fonction de la tension appliquée sous obscurité et sous éclairement. Sous obscurité, la cellule solaire possède la caractéristique d'une diode, comme représenté en figure I-5. Lorsqu'un potentiel plus élevé est appliqué sur la zone p par rapport à la zone n (polarisation directe), la barrière de potentiel diminue et les porteurs diffusent vers le matériau de type opposé. Une densité de courant d'obscurité (J_D) apparaît alors sous la forme :

$$J_D = J_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{\gamma kT}\right) - 1 \right) \quad (\text{I. 2})$$

Avec J_0 la densité de courant de saturation, q la charge élémentaire de l'électron, k_B la constante de Boltzmann, T la température et γ le facteur d'idéalité.

Lorsque la cellule est éclairée, les porteurs générés et collectés créent une densité de courant photogénéré (J_{ph}) qui s'oppose à la densité de courant d'obscurité. La densité de courant totale aux bornes de la cellule photovoltaïque est donc :

$$J = J_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{\gamma kT}\right) - 1 \right) - J_{ph} \quad (I. 3)$$

La courbe caractéristique de la cellule sous éclaircissement est donc translatée vers le bas par rapport à celle sous obscurité, comme représenté sur la figure I-5. La caractéristique est souvent tracée pour des courants positifs, l'axe des ordonnées est alors renversé, l'équation devient donc :

$$J = J_{ph} - J_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{\gamma kT}\right) - 1 \right) \quad (I. 4)$$

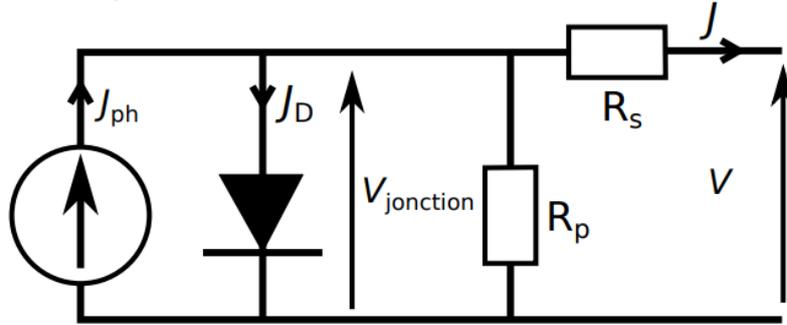


Figure I- 6. Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire [8].

Cependant, ces équations décrivent une cellule idéale. En réalité d'autres paramètres sont à prendre en compte pour le calcul du courant, en particulier, la résistance série (R_s) et la résistance parallèle (R_p). Ces deux résistances sont liées à la structure de la cellule étudiée. La résistance série peut être due à 3 causes : la résistance de contact entre le métal de contact et le semi-conducteur, la résistance du métal de contact et la résistance du semi-conducteur. La résistance parallèle est due aux défauts de fabrication (créant des courts-circuits) de la cellule. Elle a une influence importante si le courant peut circuler par un chemin alternatif de celui de la jonction p-n [9]. Ces deux résistances peuvent être représentées par un schéma électrique équivalent, tracé sur la figure I-6. La densité de courant s'écrit alors :

$$J = J_{ph} - J_0 \left(\exp\left(\frac{q(V-R_s J_{obs})}{\gamma k_B T}\right) - 1 \right) - \frac{V-R_s J_{obs}}{R_p} \quad (I. 5)$$

Finalement, les cellules sont généralement caractérisées par 4 grandeurs : la densité de courant de court-circuit (J_{SC}) et la tension de circuit ouvert (V_{OC}) indiquées sur la figure I-5, le facteur de forme (FF) et le rendement (η). La densité de puissance traversant la cellule est également souvent calculée et tracée pour déterminer les valeurs caractéristiques de la cellule.

Il est possible de déterminer ces différentes valeurs caractéristiques comme suit [9]:

- J_{SC} (mA/cm²) est la densité de courant lorsque $V = 0$ V. La surface considérée pour obtenir cette densité de courant est la surface éclairée. Cette valeur dépend majoritairement de la capacité d'absorption de la cellule et de la probabilité de collecte des porteurs (c'est-à-dire de la durée de vie des porteurs minoritaires).
- V_{OC} (mV) est la tension lorsque $J = 0$ mA/cm². On peut alors écrire : $V_{OC} = \frac{\gamma kT}{q} \cdot \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1\right)$ (I. 6). V_{OC} dépend alors de la densité de courant de saturation J_0 qui elle-même dépend des recombinaisons dans la cellule solaire. Elle dépend également du gap des matériaux choisis.

- $FF = \frac{P_{max}}{J_{sc}V_{oc}} = \frac{J_m V_m}{J_{sc}V_{oc}}$ (I. 7). Plus ce facteur est important, plus la courbe tend vers un rectangle et plus le rendement est élevé. Il dépend principalement des pertes dues aux résistances parasites, ainsi que du courant de diode.
- $\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{J_m V_m}{P_{inc}}$ (I. 8). Le rendement est la valeur la plus utilisée pour qualifier une cellule solaire. Il est défini comme le quotient de la puissance fournie par unité de surface par la puissance incidente par unité de surface du spectre AM1.5 fixé à 100 mW/cm².

4) Matériaux utilisés

Le rendement maximum des cellules solaires en fonction du gap des matériaux utilisés a été calculé théoriquement par Schockley *et al.* [10] en prenant en compte le spectre AM0 (à l'extérieur de l'atmosphère). Dans ce modèle, seules les recombinaisons radiatives ont été considérées. Plus tard, les calculs ont été réalisés en considérant le spectre AM1.5. Les rendements théoriques calculés par ces deux méthodes sont représentés sur la figure I-7. Par exemple, l'efficacité ultime est de 33% pour le silicium qui a un gap de 1,1 eV et de 31% pour le CdTe qui a un gap de 1,5 eV. Il faut donc choisir soigneusement les matériaux pour obtenir le meilleur rendement possible.

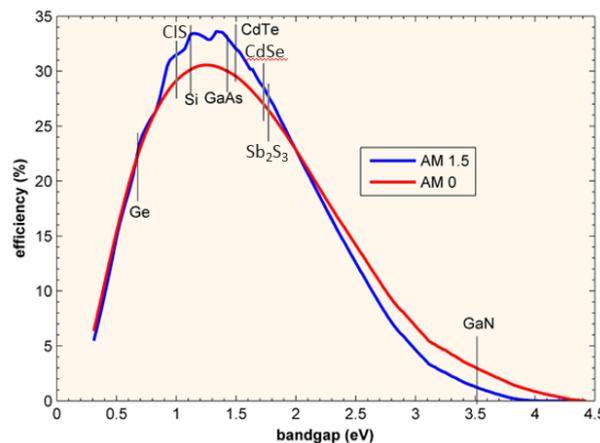


Figure I- 7. Rendement ultime des cellules solaire en fonction du gap des matériaux pour les spectres AM0 et AM1.5. [9]

Il y a donc plusieurs étapes à la conversion de la lumière en électricité : l'absorption des photons, la création de la paire électron trou, la séparation de la paire électron-trou en porteurs de charge libre et finalement la collecte des porteurs de charge par les électrodes [3]. Pour avoir le meilleur rendement possible, il s'agit d'améliorer chacune de ces étapes et de limiter les recombinaisons dans l'ensemble de la cellule. Pour y parvenir, il est nécessaire de choisir les matériaux absorbants et conducteurs tout en limitant les recombinaisons, ce qui n'est pas toujours aisé. Il est notamment possible de jouer sur le diagramme de bandes de la cellule ou sur l'architecture de celle-ci pour améliorer la séparation des charges. Il existe donc beaucoup de technologies de cellule photovoltaïque utilisant différents matériaux et différentes architectures détaillées dans la partie suivante.

II) Différentes générations : principe et rendements

L'objectif de la recherche dans le domaine du photovoltaïque est bien sûr d'améliorer le rendement des cellules tout en maintenant voir en diminuant le coût de fabrication de ces cellules. Différentes technologies existent et sont généralement classées en 3 générations dont les caractéristiques sont résumées dans le Tableau I-1.

Tableau I- 1. Tableau comparatif des différentes générations de cellules solaires [11] [12].

Génération	Matériaux utilisés	Rendements records (NREL)	Prix	Epaisseur
1 ^{ère}	Silicium mono & poly – cristallin massif	26,7%	Moyen	~200 μm
	Couches minces			
2 ^{ème}	Silicium amorphe	22,6% (CIGS)	Bas	<10 μm
	CdTe, CIS, CIGS, CZTS - Couches minces « avancées » (organiques, DSSC, pérovskites)	22.1% (pérovskites)		
3 ^{ème}	- Nouveau concepts (Porteurs chauds, concentration, tandem, multijonctions, thermoPV)	46% (multijonctions)	Elevé mais dépend des techno.	Dépend des techno.
	- Architectures complexes (Nanofils, nanoparticules, quantum dots)	17,8% (nanofils)		

1) Première et deuxième génération

La plus ancienne technologie de cellule photovoltaïque est celle à base de silicium cristallin massif, c'est la première génération [13]. C'est aussi la technologie la plus utilisée pour l'usage domestique. En effet, le silicium présente de nombreux avantages concernant le photovoltaïque. C'est le deuxième élément chimique le plus abondant dans la croûte terrestre, et la technologie microélectronique sur Si est mature (forte utilisation dans l'industrie microélectronique). Son gap de 1,12 eV lui permet en outre d'atteindre un rendement idéal de 33% environ.

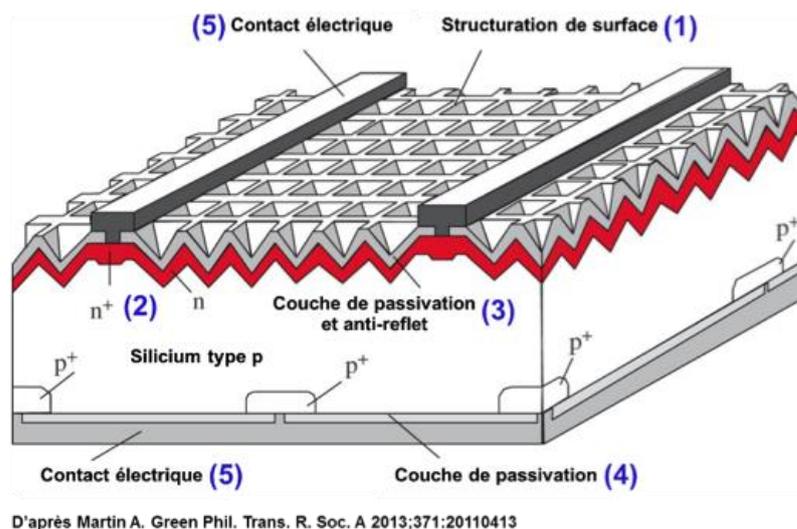


Figure I- 8. Schéma d'une cellule solaire à base de silicium.

Les cellules en silicium mono et poly cristallin, dont un schéma de structure à haut rendement est présenté sur la figure I-8, sont constituées d'un substrat de silicium dopé p (d'environ 200 μm) sur lequel est formée une fine couche de silicium dopé n (2), formant ainsi une jonction p-n. La face avant est texturée (1) et une couche antireflet (3) y est déposée pour améliorer le piégeage optique. Les couches de passivation qui sont constituées de l'oxyde natif de silicium (SiO_2) (3) (4) permettent d'éviter les défauts d'interfaces et donc un trop grand nombre de recombinaisons. Les charges sont récupérées par les contacts électriques en face avant et arrière notées (5) sur le schéma.

Les cellules en silicium monocristallin ont un rendement supérieur aux cellules en silicium polycristallin (max. 26,7% contre max. 21,3%) [11], elles sont cependant plus chères à élaborer.

Au cours des dernières années, le prix des modules photovoltaïques à base de silicium a considérablement chuté. En effet le prix des modules commerciaux est passé d'environ 4\$/W en 2007 à moins de 1\$/W en 2012 [14]. L'énergie solaire devrait bientôt devenir la source d'énergie la moins chère dans certaines régions du monde comme à Dubai en 2016 où le prix était de 3cts\$/kWh (6cts\$/kWh pour le nucléaire) [15].

Cependant l'inconvénient du silicium provient de son faible coefficient d'absorption. En effet, le gap du silicium est un gap indirect, c'est-à-dire que le maximum de sa bande de valence ne se trouve pas à la même valeur du vecteur d'onde k que le minimum de sa bande de conduction. Il est donc nécessaire qu'un photon ait une énergie supérieure à 3.4 eV pour être absorbé de façon directe ou alors, plus probablement, l'absorption se fera de façon indirecte avec la contribution d'un phonon, comme représenté en figure I-9. Pour contourner ce problème, il est alors nécessaire d'avoir une cellule assez épaisse pour absorber le maximum de lumière.

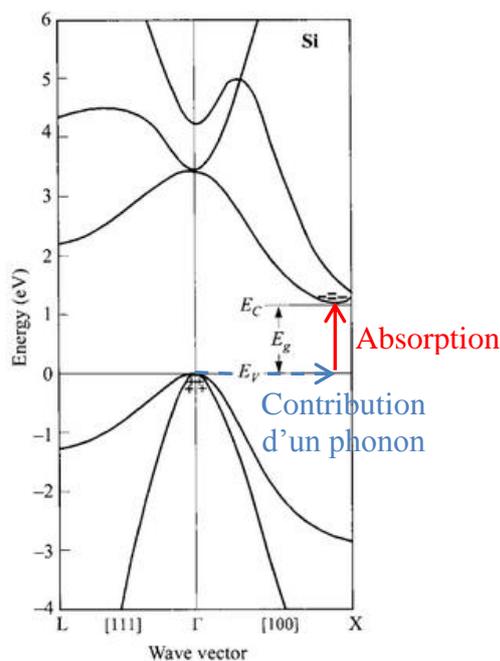


Figure I- 9. Diagramme de bande du silicium et absorption de photons. [6]

Dans l'optique de toujours diminuer les coûts de production et de maintenir le rendement, d'autres matériaux ont été envisagés pour la fabrication de cellules photovoltaïques : c'est la deuxième génération. En utilisant des semiconducteurs à gap direct comme le CdTe, le CIGS etc. qui absorbent plus efficacement la lumière que le silicium, il est possible de limiter l'épaisseur des cellules solaires et donc d'utiliser moins de matière. De plus, pour obtenir le même nombre de défauts (centres de recombinaison), une concentration de défauts structuraux plus importante peut être tolérée sur une couche inférieure à 10 μm par rapport à une couche de 200 μm . Les charges se déplaçant sur une plus petite distance, la longueur de diffusion ne doit pas nécessairement être grande. Les coûts de fabrication et de purification sont donc de même diminués.

Généralement, les semiconducteurs utilisés pour cette technologie peuvent être dopés soit n, soit p mais difficilement les deux. Il est donc nécessaire d'utiliser deux matériaux différents pour réaliser la jonction p-n. La jonction entre deux semiconducteurs différents s'appelle une hétérojonction [7]. A l'intérieur de celle-ci les phénomènes de transport sont identiques à ceux d'une homojonction. Le rendement record de cette technologie est actuellement de 22,6% [11] et a été atteint grâce à une hétérojonction entre le CIGS, le CdS et le ZnO comme présenté sur la figure I-10. Dans celle-ci, c'est le CIGS qui absorbe presque exclusivement la lumière, car il a une énergie de gap adaptée au spectre solaire (1,1 eV) contrairement au CdS (2,5 eV).

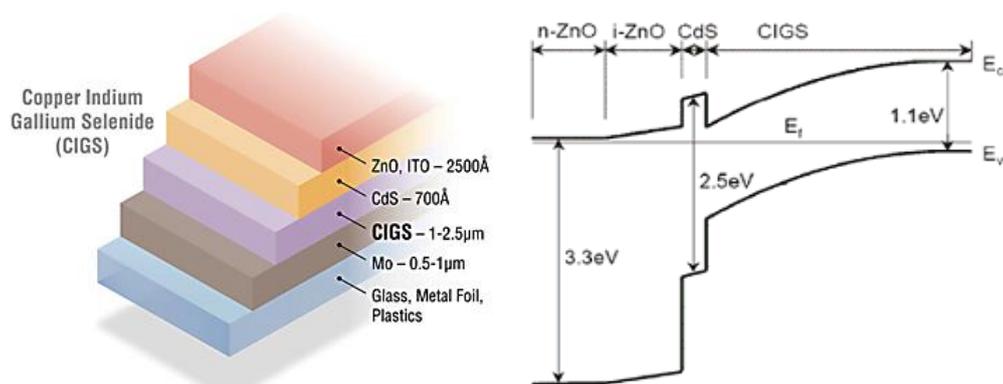


Figure I- 10. Schéma de la structure d'une cellule solaire de 2^{ème} génération à base de CIGS ainsi que son diagramme de bandes d'énergie. [11] [16]

Dans cette deuxième génération, on trouve également les cellules à base de silicium amorphe qui atteignent des rendements record de 14% [11]. En effet, le silicium amorphe présente une structure de bande différente de celle du silicium cristallin. Dans un matériau amorphe, la notion de gap direct ou indirect n'est plus pertinente, ceci n'est donc plus un frein pour l'absorption des photons qui est alors bien meilleure dans le silicium amorphe que dans le silicium cristallin. Il peut ainsi être utilisé en couche mince. Néanmoins, le rendement de ces cellules est limité, car la concentration des défauts est très importante dans un matériau amorphe. Cette technologie paraît être un bon compromis pour l'utilisation d'un matériau bien connu et abondant comme le silicium en améliorant l'absorption et en limitant le coût de fabrication même si le nombre de recombinaisons augmente dû aux nombreux défauts.

2) Troisième génération

La troisième génération regroupe plusieurs technologies différentes qui n'ont pas les mêmes applications. On y retrouve les cellules multijonctions avec un rendement maximum de 46% [11], utilisées pour des applications aérospatiales et très coûteuses. Cette génération comprend également d'autres nouveaux concepts comme l'utilisation de porteurs chauds [17], l'utilisation de bandes intermédiaires [18], le thermophotovoltaïque [19] etc. Certaines technologies visent à diminuer le prix des cellules et à les rendre flexibles et/ou transparentes comme les cellules organiques qui ont un rendement maximum de 13,2% [11]. Plusieurs technologies dans cette génération adoptent des architectures complexes dans le but d'améliorer l'absorption ou la collecte des charges créées comme les cellules à concentration ou encore les cellules à base de boîtes quantiques, de nanoparticules ou de nanofils. Ces dernières présentent de nombreux avantages décrits dans le paragraphe suivant.

a) Les cellules à base de nanofils

Les nanofils sont des nanostructures en forme de fil dont le diamètre n'excède pas 1 µm. Plusieurs architectures sont possibles pour réaliser la jonction dans une cellule solaire à base de nanofils, comme représenté sur la figure I-11:

- la jonction radiale dans laquelle une couche de semiconducteur de type p (resp. n) est déposée sur des nanofils de type n (resp. p),
- la jonction axiale dans laquelle la jonction p-n se trouve suivant l'axe du nanofil,
- la jonction nanofils/substrat dans laquelle des nanofils de type n (resp. p) sont déposés sur un substrat de type p (resp. n).

Ces architectures présentent toutes des avantages, celle qui en présente le plus en théorie est cependant la jonction radiale. Ces avantages sont économiques, optiques et électriques [20].

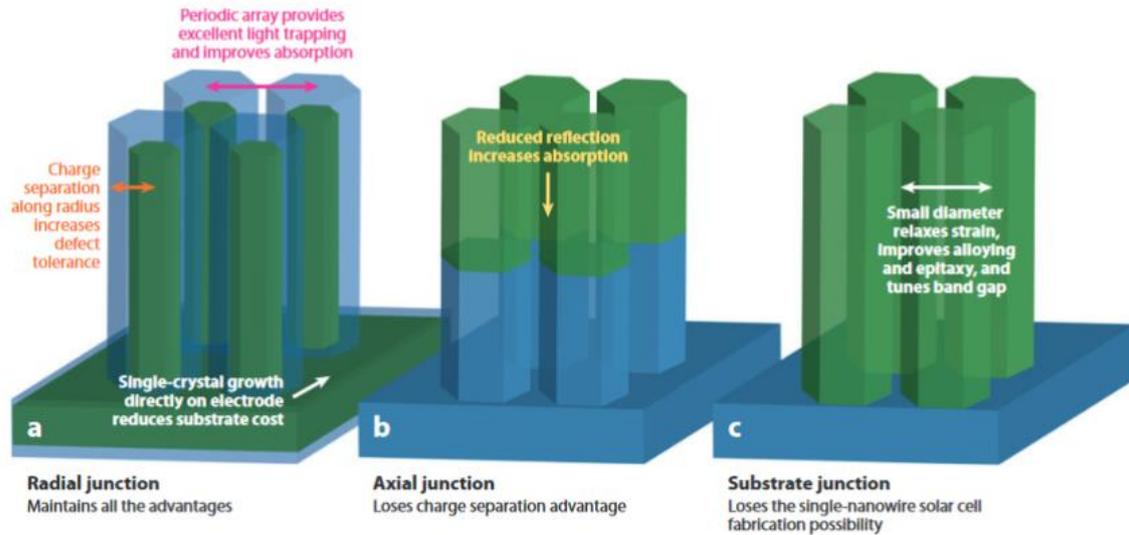


Figure I- 11. Les trois configurations possibles pour une jonction p-n à base de nanofil [20].

D'un point de vue optique, la structure à base de nanofils diminue tout d'abord les pertes liées à la réflexion. En effet, les nanofils présentent un indice de réfraction intermédiaire entre le matériau semiconducteur utilisé et l'air. Ceci évite une réflexion de la lumière à la surface de la cellule qui peut atteindre, dans les cellules sans couche antireflet, jusqu'à 50%. Les nanofils ou nanocônes sont d'ailleurs souvent utilisés comme couche antireflet dans les cellules solaires sans pour autant être une couche active de la cellule. Cette structure permet également un « piégeage optique ». En effet, le réseau de nanofils permet de créer des interférences et des réflexions multiples qui « piègent » l'onde électromagnétique et favorise donc l'absorption des photons. Ces phénomènes seront davantage détaillés, dans la prochaine sous-partie, pour les cellules étudiées dans cette thèse.

Les nanofils présentent aussi des avantages électriques. Premièrement, les nanofils sont monocristallins, il y a donc moins de recombinaisons en leur sein comparativement aux matériaux polycristallins. Dans les nanofils avec une jonction radiale, la ZCE est de plus présente sur toute la surface du nanofil (surface qui est beaucoup plus importante que celle d'une couche mince). La séparation des charges est alors très efficace et intervient avant la recombinaison si le rayon des nanofils est inférieur à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

En plus et grâce à toutes ces propriétés, les nanofils sont intéressants d'un point de vue économique. En effet, une quantité plus faible de matériau est nécessaire pour réaliser des cellules à nanofils avec des rendements théoriques égaux à ceux obtenus avec des films minces (grande surface développée des nanofils et piégeage optique qui améliore l'absorption). Il est également possible d'abaisser les standards de pureté nécessaire des matériaux (la séparation des charges est plus rapide et les recombinaisons sont donc moins probables) et donc éviter les étapes coûteuses de purification et d'utiliser des matériaux semiconducteurs plus exotiques et à fort potentiel en dépit de leurs propriétés électriques limitées.

Cette technologie de cellule solaire à base de nanofils a déjà atteint des rendements très intéressants. Le record à ce jour est de 17.8%, atteint grâce à des nanofils avec une homojonction axiale d'InP, représentée sur la figure I-12 [21].

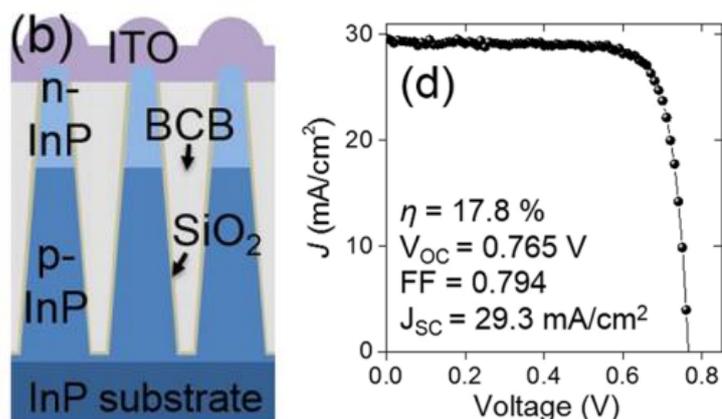


Figure I- 12. Schéma de la cellule solaire à base de nanofils avec le record de rendement ainsi que sa caractérisation J(V) [21].

Le Tableau I-2, présente une liste de différents matériaux et différents types de jonctions trouvées dans la littérature présentant des rendements très encourageants. Néanmoins, ils sont élaborés, pour la plupart, avec des techniques de croissance assez coûteuses. Les cellules ZnO/Perovskites quant à elles sont élaborés avec des techniques bas coûts mais sont peu stables sous un éclairage UV et se détériorent dans un environnement humide. Il s'agira dans cette thèse de développer des cellules à nanofils à l'aide de techniques de dépôt bas coûts et d'utiliser des matériaux stables.

Tableau I- 2. Liste des cellules à base de nanofils de différents matériaux dans la littérature.

Matériaux	Type de jonction	Méthode de croissance	Rendement
InP [21]	Axiale	Gravure par spectrométrie à plasma à couplage inductif	17,8 %
p-i-n GaAs [22]	Axiale	Dépôt chimique en phase vapeur aux organométalliques	15,3%
c-Si/a-Si sur HIT [23]	Radiale	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma	12,43%
ZnO/Perovskites [24]	Radiale	Dépôt en bain chimique	14,51%

b) Les cellules à absorbeurs ultra-minces (ETA : Extremely Thin Absorber)

Dans la troisième génération de cellules photovoltaïques à base de nanofils, les cellules ETA paraissent très prometteuses. En effet, elles présentent une structure radiale entre un nanofil de type n (ou p) et un absorbeur ultra-mince de l'ordre de 20 à 30 nm de type p (ou n). Cette épaisseur, encore plus faible que celle utilisée dans les cellules planaires de la 2^{ème} génération, diminue davantage le risque de recombinaison et permet l'utilisation de matériaux qui ont une longueur de diffusion assez faible. Dans cette structure, les photons sont absorbés dans l'absorbeur qui doit avoir un gap adapté à l'absorption de la lumière et les charges sont séparées grâce à la jonction p-n de type II. Les charges sont ensuite collectées par une électrode de chaque côté. Ces cellules peuvent être à base de silicium cristallin et silicium amorphe par exemple avec des rendements qui peuvent atteindre 10% [25].

Comme vu précédemment, il paraît essentiel de chercher d'autres matériaux que le silicium pour des utilisations photovoltaïques. Les hétérojonctions de type II sont notamment beaucoup utilisées dans la littérature. Une hétérojonction de type II est formée lorsque l'énergie minimum de la bande de conduction d'un premier semiconducteur se trouve dans le gap d'un deuxième semiconducteur et que l'énergie maximum de la bande de valence de ce deuxième semiconducteur se trouve dans le gap du premier semiconducteur. L'avantage d'une telle hétérojonction est qu'elle limite les courants de diffusion (J_D) qui sont de flux inverse aux courants photogénérés (J_{ph}) et diminuent donc le courant fourni par la cellule et le rendement. Les hétérojonctions de type ZnO/absorbeur seront présentées dans cette thèse. L'avantage du ZnO dans ce type de cellule sera détaillé dans la partie III de ce chapitre.

Cette structure ETA présente également les avantages optiques des nanofils cités dans le paragraphe précédent. L'étude des mécanismes d'absorption, en particulier dans les cellules à nanofils de ZnO/absorbeurs, a été réalisée grâce à des simulations de type analyse rigoureuse d'ondes couplées (RCWA) développées à l'IMEP-LAHC par Jérôme Michallon. Certains résultats sont présentés sur la figure I-13 pour un réseau de nanofil de ZnO avec une coquille de CdTe. La figure I-13(a) représente l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour différents modes dans la cellule et la figure I-13(b) représente la contribution des différents modes à la densité de courant photogénéré. Un nanofil en lui-même peut servir de guide d'onde pour propager certains modes optiques guidés, c'est le mode 1 sur la figure I-13, il est responsable de la plus grande partie de l'absorption (figure I-13(a)) et donc de la densité de courant photogénéré (figure I-13(b)). Le réseau de nanofils quant à lui peut permettre des réflexions multiples entre les nanofils qui piègent l'onde électromagnétique et favorisent donc des modes optiques rayonnés, c'est le mode 4 sur la figure I-13. Ces deux modes sont responsables de 85% du courant photogénéré dans une telle cellule (figure I-13(b)). Le module du champ électrique est représenté pour ces deux modes sur les figures I-13(c) et I-13(d). Ces cartographies mettent principalement en évidence le fait que le champ électrique soit confiné à l'intérieur des nanofils pour le mode 1 et à l'extérieur des nanofils pour le mode 4 et donc que l'interaction entre nanofils est importante pour ce mode. Il est également possible de citer les résonances Fabry-Perrot qui sont des résonances longitudinales dans un nanofil, elles sont responsables de 1% du courant photogénéré. Et finalement, l'absorbeur se trouvant sur le chapeau du nanofil de ZnO a également une grande influence sur l'absorption et donc sur le courant photogénéré dans ces cellules.

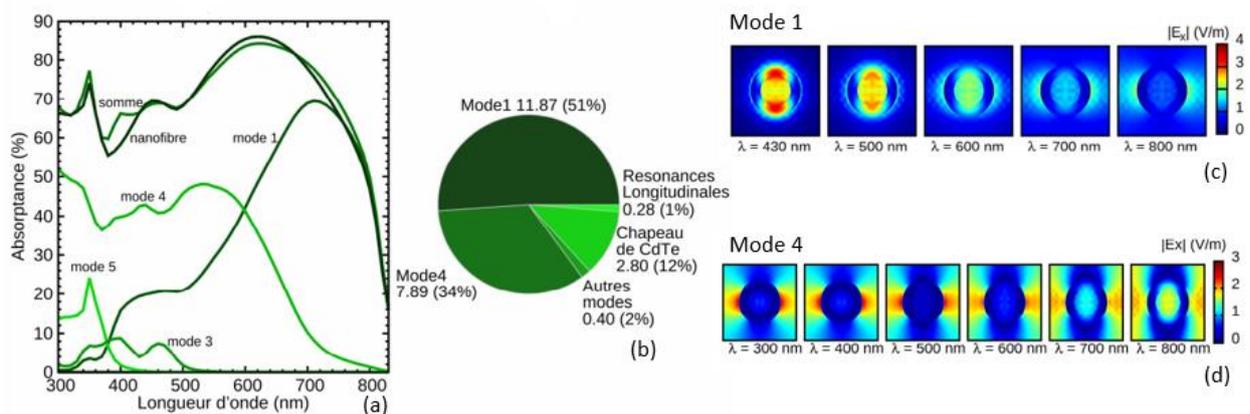


Figure I- 13. (a) absorption en fonction de la longueur d'onde de différents modes dans une cellule solaire à nanofils de ZnO/absorbeur de CdTe. (b) Influence des différents mécanismes d'absorption sur le courant photogénéré dans la même cellule. (c) et (d) Modules respectifs du champ électrique des modes 1 et 4. [8] [26]

La première cellule ETA à base de nanofils de ZnO a été élaborée par Lévy-Clément et al. en 2005 [27]. Elle est composée d'une couche mince de CdSe qui absorbe les électrons, déposée sur des nanofils de

ZnO élaborés par dépôt électrochimique, le tout formant une hétérojonction de type II séparant les charges, comme présenté en figure I-14. Pour prendre le contact du côté n, l'oxyde d'étain dopé au fluor nommé généralement FTO (pour Fluorure doped Tin Oxide en anglais) est utilisé. Celui-ci est déposé sur du verre avant la croissance des nanofils. Concernant le côté p, le CuSCN, un conducteur de trous possédant une énergie de gap d'environ 3,9 eV, remplit le réseau de nanofils et le contact est réalisé avec de l'or.

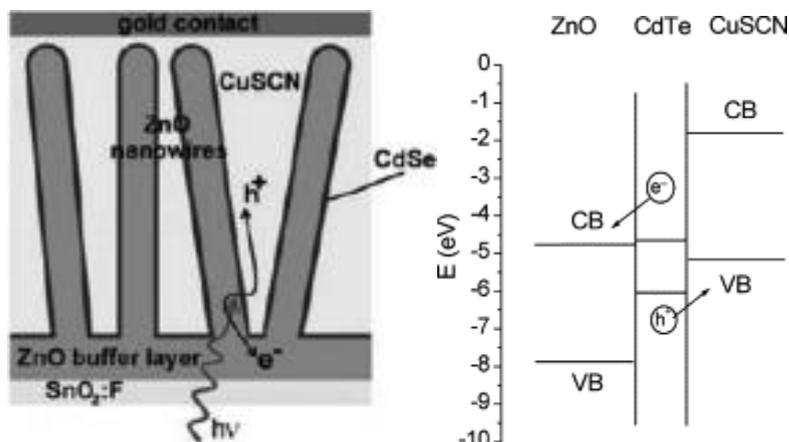


Figure I- 14. Schéma d'une cellule ETA à base de nanofils de ZnO ainsi que son diagramme de bande. [28] [29]

Le rendement théorique de ce type de cellule est de l'ordre de 20 %, néanmoins les résultats rapportés dans la littérature sont plutôt faibles. Différents absorbeurs ont été utilisés tels que le CdSe, l' $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CIS}$, le CdS, le Sb_2S_3 , le Cu_2O et le CdTe, etc., donnant respectivement des rendements maximum de 4,7% [30], 4,2% [31], 3,5% [32], 2,3% [33], 0,88% [34] et 0,45% [35]. Différents conducteurs de trous ont aussi été employés : les électrolytes qui impliquent des réactions d'oxydo-réduction [36], le CuSCN [27] ou encore le P3HT [37].

c) Les cellules solaires à colorant (Dye Sensitize Solar Cells – DSSC)

Les cellules solaires à colorant ou cellules de Grätzel (DSSC en anglais) entrent également dans la troisième génération de cellule photovoltaïque. Elles ont été élaborées pour la première fois par Grätzel et O'Regan en 1991 avec un rendement de 7,1% très prometteur [38]. Cette cellule est composée d'un substrat de verre recouvert d'un matériau transparent conducteur. Sur celui-ci, des nanoparticules de TiO_2 ont été déposées. Des molécules de colorants (N719) sont adsorbées à la surface de ces nanoparticules. La cellule est ensuite remplie d'électrolyte, ici I_3^-/I^- . Un schéma d'une cellule à colorant est présenté sur la figure I-15.

Le fonctionnement d'une telle cellule est différent des cellules classiques inorganiques, elles sont qualifiées de dispositif photo-électrochimique. La première différence est liée au colorant qui est composé de molécules organiques. Pour des composés organiques, il est possible de représenter deux niveaux d'énergie que l'on appelle orbitales frontières : la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) représente l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie remplie d'électrons, elle peut être assimilée à la bande de valence et la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) représente l'orbitale moléculaire la plus basse en énergie qui n'est pas remplie d'électrons, elle peut être assimilée à la bande de conduction. Celles-ci sont présentées sur la figure I-15. Entre ces deux orbitales, il existe un gap HOMO-LUMO qu'il est possible d'assimiler à celui des matériaux inorganiques. Le N719 possède un gap adapté à l'absorption des photons, il va donc jouer le rôle d'absorbeur dans cette cellule et créer la paire électron-trou. Il forme une hétérojonction de type II avec le TiO_2 . L'électron va donc être séparé par cette jonction et conduit dans le TiO_2 puis collecté par le matériau transparent conducteur. Concernant la charge positive créée dans le

colorant, elle va être transférée dans l'électrolyte par des réactions d'oxydo-réduction : $3 I^- + 2h^+_{colorant} \rightarrow I_3^-$. Le colorant est ainsi régénéré. On peut représenter le niveau de fermi de l'électrolyte par le potentiel standard E^0 du couple rédox. La charge positive présente dans l'électrolyte va ensuite être transférée à l'électrode de platine par une autre réaction d'oxydo-réduction : $I_3^- + 2 e^-_{Pt} \rightarrow 3 I^-$. Grâce à l'amélioration de chaque composante de cette cellule, il a été possible d'atteindre des rendements maximums de 13% [39].

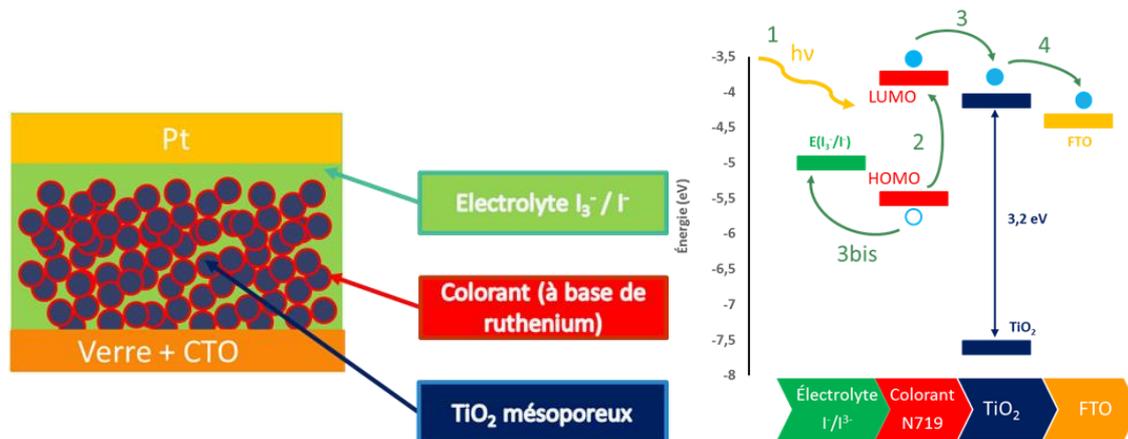


Figure I- 15. Schéma d'une cellule à colorant à base de nanoparticules de TiO₂ ainsi que son diagramme de bandes et le principe d'absorption et de séparation des charges dans ces cellules.

Les meilleurs rendements concernant les cellules à colorant sont aujourd'hui atteints avec le TiO₂. Néanmoins l'utilisation du ZnO semble prometteuse pour élaborer ces cellules pour plusieurs raisons détaillées dans la partie suivante. Dans les faits, les nanofils de ZnO dans les cellules à colorant ont déjà démontré des rendements de l'ordre de 7% très prometteurs. La littérature concernant le ZnO dans les cellules à colorant sera détaillée dans le chapitre IV.

III) Le ZnO pour le photovoltaïque

Le ZnO est un semiconducteur pressenti pour être utilisé dans les applications optoélectroniques comme les cellules solaires [40] [41] [27], les détecteurs de gaz [42] et les photodétecteurs [43]. Il est aussi de plus en plus utilisé pour des applications biologiques comme par exemple les crèmes solaires grâce à sa biocompatibilité [44]. Les raisons de ce grand intérêt envers ce matériau sont diverses et l'on peut en particulier citer : sa structure cristallographique, sa facilité de croissances, sa structure de bande, pour lesquelles nous reviendrons dans cette partie.

1) Structure cristallographique du ZnO

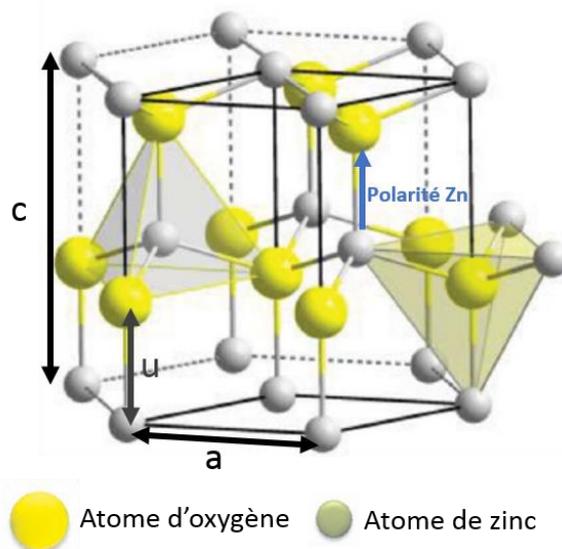


Figure I- 16. Structure wurtzite de l'Oxyde de Zinc [45].

L'oxyde de zinc est composé d'atomes de zinc (sous la forme Zn^{2+}) et d'oxygène (sous la forme O^{2-}) et peut cristalliser selon 3 formes : wurtzite, blende de zinc ou rocksalt. La forme cristalline préférentielle, à température et à pression ambiantes est la forme hexagonale wurtzite présentée en figure I-16. La forme blende de zinc peut être obtenue grâce à des croissances sur des substrats cubiques. La forme rocksalt ne s'obtient cependant qu'à des pressions importantes. Sous sa forme wurtzite, le ZnO appartient au groupe ponctuel 6mm et au groupe d'espace $P6_3mc$ dans la classification de Bravais. Cette structure hexagonale possède deux paramètres de maille : a dont la valeur se trouve, selon les références, autour de 3.250 \AA et c autour de 5.207 \AA . Dans cette structure, un atome de zinc est entouré de 4 atomes d'oxygène, le tout formant un tétraèdre avec un atome de zinc en son centre. Un atome d'oxygène est également entouré de 4 atomes de zinc. Le ZnO est donc un empilement d'une couche d'atomes de zinc chargés positivement puis d'une couche d'atomes d'oxygène chargés négativement, séparés d'un vecteur $u = 3/8 = 0.375$ selon l'axe c et répétés périodiquement.

Les plans m de cette structure, qui sont les faces latérales de l'hexagone présenté sur la figure I-16 sont non polaires car ils contiennent le même nombre d'atomes de zinc (chargés positivement Zn^{2+}) et d'oxygène (chargés négativement O^{2-}). En revanche, le ZnO contient des plans polaires : les plans c qui sont les plans du dessous ou du dessus de l'hexagone de la figure I-16. Ces plans c sont composés uniquement d'atomes de zinc ou d'oxygène. Ces différences de polarités entre les faces confèrent au ZnO l'une de ses plus intéressantes propriétés : sa croissance est anisotrope. Les plans c étant polaires, ils possèdent une plus grande énergie de surface que les plans latéraux. La surface développée des plans m est donc beaucoup plus

importante que celle des plans c. La forme de nanofils est donc la forme thermodynamiquement la plus stable. [46]

D'autre part, les plans c ne sont pas stables. Plusieurs mécanismes permettent de stabiliser ces faces polaires comme par exemple la reconstruction de surface, les transferts de charges entre les atomes de surfaces ou encore l'adsorption sur les plans c de différentes espèces du milieu environnant.

La structure wurtzite est par ailleurs non centro-symétrique, c'est-à-dire qu'elle ne possède pas de centre d'inversion, lui conférant ainsi un caractère piézoélectrique [47]. Un matériau piézoélectrique se polarise électriquement lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique. Inversement, lorsqu'il est soumis à un champ électrique, celui-ci se déforme. La structure wurtzite fait également partie des cristaux polaires c'est-à-dire que les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas. Ce type de cristal comporte une unique direction polaire, dans le cas du ZnO, l'axe c. Il y a alors, dans ces cristaux, l'apparition d'un dipôle électrostatique non nul et une polarisation spontanée sans contrainte mécanique appliquée. La valeur du champ de polarisation spontanée a été estimée théoriquement égale à 0.047 C/m^2 . Suivant cette direction, les deux sens (+c) et (-c) ne sont pas équivalents. Il a été établi, par convention, que lorsque la liaison va d'un atome de zinc à un atome d'oxygène selon l'axe c, la structure est dite de polarité Zn et est chargée +c. Inversement, lorsque la liaison va d'un atome d'oxygène à un atome de zinc selon l'axe c, la structure est dite de polarité O et est chargée -c. Il est à noter que ces cristaux et en particulier, le ZnO, vont manifester des différences en termes de vitesse de croissance, d'incorporation d'impuretés etc. sur les plan (+c) ou (-c) [48].

2) La structure de bande du ZnO

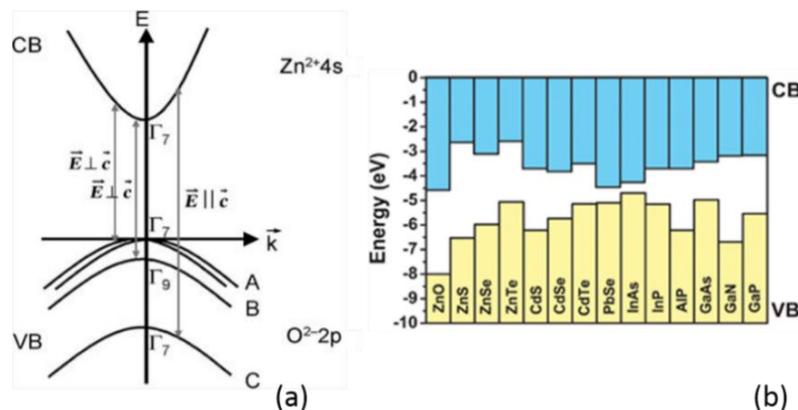


Figure I- 17. (a) Structure de bande du ZnO [49] (b) Diagramme de bande à l'équilibre de différents matériaux [50].

Le ZnO est un semiconducteur II-VI car il est composé d'un élément (Zn) de la colonne numéro II du tableau périodique et d'un élément (O) de la colonne numéro VI. La structure de bande du ZnO a été déterminée à l'aide de calculs ab-initio réalisés par Vogel et al. [51]. La figure I-17 (a) représente un diagramme de bande du ZnO au voisinage du centre de la zone de Brillouin (Γ). Les états de la bande de conduction sont construits par combinaison linéaire des orbitales atomiques de valence de type s du zinc. Les états de la bande de valence sont quant à eux construits par combinaison linéaire des orbitales atomiques de valence de type p de l'oxygène. Cette structure présente 3 bandes de valence différentes ayant des contributions électroniques différentes. La structure de bande du ZnO indique que c'est un semiconducteur à gap direct. Il possède un grand gap qui a été calculé théoriquement et mesuré expérimentalement autour de 3.3 eV [46] [52]. Grâce à cette large bande interdite, il n'absorbe pas de photons ayant une énergie

correspondant à une longueur d'onde supérieure à 375 nm et il est donc transparent dans le domaine du visible. Il peut donc être utilisé, lorsqu'il est dopé, en tant que matériau transparent conducteur [53]. Cependant, son gap lui permet d'absorber le rayonnement UV qui a une plus grande énergie (et donc une longueur d'onde plus petite que 375 nm), ceci le rend donc intéressant pour une utilisation dans les photodétecteurs UV [43]. Son énergie de bande interdite ainsi que la position de ses niveaux d'énergie sont relativement similaires à ceux du TiO_2 . Il peut donc être utilisé dans une cellule à colorant. En effet, l'alignement de bandes entre les différents constituants de la cellule est donc maintenu et favorable à la séparation des charges. De plus, l'énergie minimum de sa bande de conduction est assez basse, ce qui lui permet de former une hétérojonction de type II avec beaucoup de semiconducteurs. C'est le cas, par exemple, du CdSe ou du CdTe, comme il est possible d'observer sur la figure I-17(b) représentant le diagramme de bandes du ZnO ainsi que celui d'autres matériaux avec lesquels il crée une hétérojonction de type II. Cette propriété est alors très utile pour les cellules ETA citées précédemment. D'autres propriétés électroniques intéressantes peuvent être citées concernant le ZnO, comme sa grande mobilité électronique ($200 \text{ cm}^2/\text{V/s}$), contrairement au TiO_2 ($2 \text{ cm}^2/\text{V/s}$). Les charges sont donc collectées par les électrodes plus rapidement et les recombinaisons sont moins probables. Enfin, sa forte liaison excitonique (60mV) favorise la recombinaison radiative de la paire électron-trou, rendant ce matériau intéressant pour des applications dans les LED [54].

3) Défauts intrinsèques au ZnO

Le ZnO est un semiconducteur intrinsèquement de type n. En effet, une croissance de ZnO, non intentionnellement dopé, peut mener à la formation de couche avec une concentration de porteurs n allant jusqu'à 10^{21} cm^{-3} [55]. Cette valeur peut être diminuée grâce à des croissances par épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy ou MBE en anglais) ou hydrothermales. L'origine de ce dopage intrinsèque est encore largement discutée dans la littérature aujourd'hui, même si le ZnO est étudié depuis plus de 50 ans.

Avant de détailler les différents défauts intrinsèques pouvant causer ce caractère n, il est important d'expliquer la classification des défauts élaborés par *Zunger et al.* [56] [57] en fonction de la position de leur niveau d'énergie ($E_{\text{déf}}$) par rapport aux bords de bande, calculés à l'aide de simulations basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (ou DFT pour Density Functional Theory en anglais). Si le niveau d'énergie du défaut se situe dans la bande interdite du matériau (c'est-à-dire $E_c - E_{\text{déf}}$ ou $E_{\text{déf}} - E_v \gg kT$), son énergie d'ionisation est importante. Le défaut est donc dit profond et ne participe pas à la conductivité. Si au contraire le niveau d'énergie $E_{\text{déf}}$ est proche des bords de bande, les électrons (ou trous) peuvent passer dans la bande de conduction (ou valence), les défauts ont alors une faible énergie d'ionisation augmentant la concentration de porteurs du matériau.

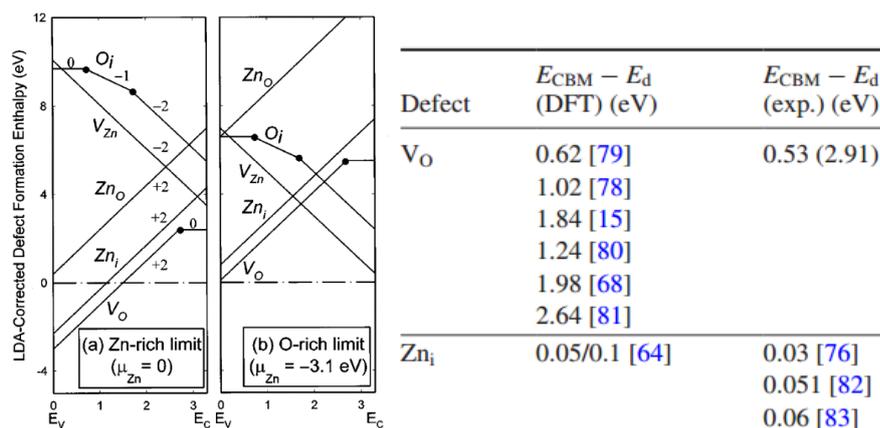


Figure I- 18. Energie de formation des défauts dans le ZnO et niveau d'énergie des défauts V_O et Zn_i dans le gap [58] [59].

Plusieurs défauts ponctuels peuvent se former dans le ZnO : les antisites de zinc dans un site oxygène (Zn_O), les interstitiels de Zn (Zn_i), les lacunes d'oxygène (V_O), les interstitiels d'oxygène (O_i) et les lacunes de Zn (V_{Zn}). Parmi eux, les lacunes d'oxygène (V_O) et les interstitiels de zinc (Zn_i) ont une grande probabilité d'être présents, car ils ont une énergie de formation faible, comme présenté dans la figure I-18. Ces deux défauts peuvent agir comme donneurs dans la maille du ZnO lorsqu'ils sont créés et peuvent expliquer le caractère intrinsèque de type n. De plus, il a été déterminé par plusieurs études DFT que les interstitiels de zinc ont une énergie d'ionisation plutôt faible dans ce matériau, faisant de lui un très bon candidat pour l'explication du caractère n. Cependant, la discussion est différente concernant les lacunes d'oxygène : la position de ce défaut dans le gap varie selon les méthodes de calcul (voir figure I-18) mais la plupart du temps sa position est assez loin du minimum de la bande de conduction [60]. Celui-ci est donc qualifié de donneur profond. Il est donc très peu probable que les lacunes d'oxygène jouent un rôle dans le dopage intrinsèque de type n du ZnO. Ces positions énergétiques ont par ailleurs été confirmées expérimentalement par Look *et al.* [61].

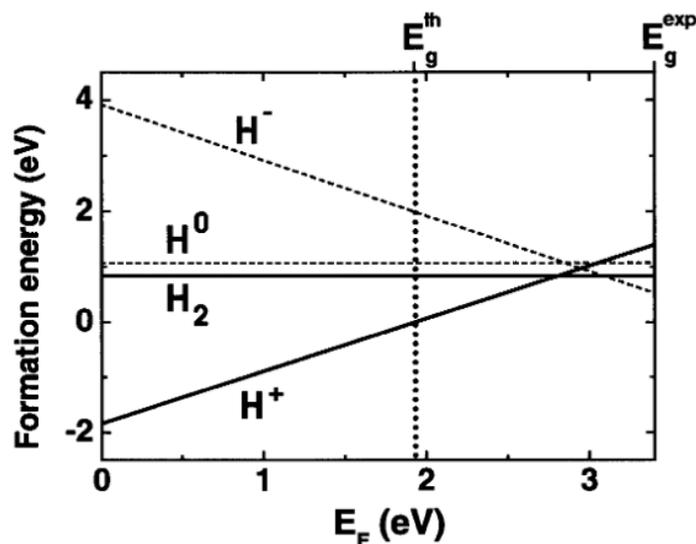


Figure I- 19. Energie de formation des défauts d'hydrogène dans le ZnO. [62]

Plus récemment, il a été mis en évidence que le dopage non intentionnel grâce à l'hydrogène pouvait être à l'origine du caractère de type n [62]. L'énergie nécessaire à la formation des interstitiels d'hydrogène est assez faible, comme présenté en figure I-19. Dans de nombreux semiconducteurs, l'hydrogène a un caractère amphotère : il peut être à la fois donneur et accepteur selon la position du niveau de Fermi. Or, ce

n'est pas le cas dans le ZnO où il agit uniquement comme donneur car le défaut se trouve proche de la bande de conduction du ZnO quel que soit la position du niveau de Fermi. De plus, son énergie d'ionisation a été calculée par Van de Walle et al. [62] comme étant assez faible et donc ce dopage hydrogène non intentionnel pourrait en partie expliquer le type n du ZnO. Finalement, d'autres contaminants pourraient être à l'origine de ce type n, comme le Si ou l'Al.

Il est donc assez difficile de contrôler la quantité de porteurs du ZnO non intentionnellement dopé. Néanmoins la connaissance exacte et le contrôle du dopage de type n de manière extrinsèque peut devenir indispensable dans certaines applications optoélectroniques. Pour ces mêmes applications, le dopage de type p est aussi nécessaire mais il est aisé de déduire, aux vues des explications précédentes, que ce type de dopage est un challenge technologique important [63]. En effet plusieurs obstacles se présentent :

- Il faut compenser tous les défauts intrinsèques en insérant des éléments accepteurs comme par exemple les éléments de la colonne V du tableau périodique (N, P, As, Sb). Mais lorsque ces accepteurs sont insérés, la position du niveau de Fermi E_F se rapproche de E_V ce qui a pour effet de diminuer également l'énergie de formation des défauts intrinsèques à caractère donneur (comme on peut le voir sur la figure I-18). Ces défauts intrinsèques ont donc peu de chance d'être compensés.
- Les éléments pouvant avoir un caractère accepteur sont très peu solubles dans le ZnO et ont tendance à former des précipités, rendant le dopage p peu stable dans le temps.
- L'énergie de la bande de valence du ZnO étant très basse, les défauts sont souvent profonds et ont peu de chance de conférer un caractère p au ZnO.

Les études sur ce sujet sont maintenant orientées vers la création de complexes de défauts pour créer un dopage de type p stable [64] [65].

Le dopage de type p du ZnO n'est pas forcément indispensable pour toutes les applications. C'est notamment le cas lorsqu'il s'agit de former un dispositif à base d'une hétérojonction de type II comme les cellules solaires à colorant ou encore les cellules ETA citées précédemment.

4) Technique d'élaboration des nanofils de ZnO

Il existe plusieurs méthodes de croissance pour élaborer le ZnO sous forme de couche mince ou de nanofils. Dans le contexte des applications photovoltaïques, les techniques bas coûts sont les plus favorisées. Dans ce manuscrit, la technique hydrothermale sera largement étudiée. Comme dans la plupart des techniques qui visent à élaborer des nano-objets sur un substrat, la technique hydrothermale nécessite des centres de nucléation. Ces centres de nucléation sont ici des nanoparticules de ZnO qui forment une couche mince qui est appelée couche d'amorce ou seed layer en anglais. Ainsi, les nanofils pourront croître de façon épitaxiale sur cette couche.

a) Dépôt de la couche d'amorce par procédé sol-gel

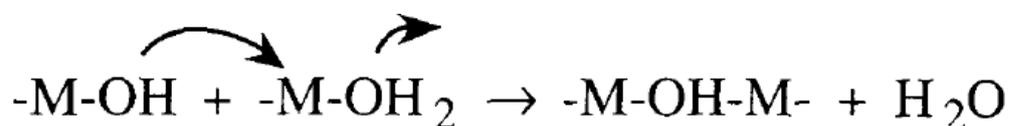
Le dépôt du ZnO sous forme de couche mince mono ou poly cristalline a été largement étudié dans la littérature, notamment par des techniques de dépôt en phase vapeur comme la pulvérisation cathodique [66], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition en anglais) ou encore, plus récemment, la pulvérisation cathodique assistée par radio-fréquence [67], l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques [68] et la MBE (épitaxie par jet moléculaire) [69]. Ces techniques sont plutôt coûteuses par rapport aux techniques de synthèse hydrothermale [70], de dépôt électrochimique [71] ou de

procédé sol-gel [72]. Cette dernière sera utilisée dans cette thèse pour déposer la couche d'amorce. On préfère l'utilisation de ces techniques bas coût notamment dans le photovoltaïque.

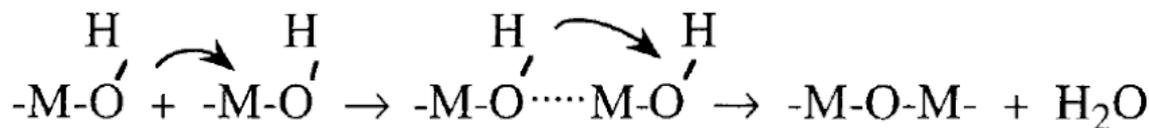
Principe

Le procédé sol-gel est une technique de fabrication dite de "Chimie douce" de (nano)matériaux via des réactions d'hydrolyse-polycondensation inorganique. Pour ce procédé, les précurseurs moléculaires les plus souvent utilisés sont les alcoolates ou alcoxydes de formule $[M(OR)_n]_m$ dilué dans un solvant organique anhydre. M étant un métal ou un non-métal (Si) et R un groupement alkyl ou aryl voire silyl. Le sol ou suspension colloïdale est composé d'oligomères ou de nanoparticules d'espèces oxo-hydroxo $[M_xO_y(OH)_z]_t$. Ces dernières sont obtenues grâce à l'hydrolyse (fonction du caractère polarisant du cation) qui génère les groupements OH et la libération d'alcool, groupements OH qui ensuite induisent la réaction de polycondensation suivant 2 voies principales que sont l'olation et l'oxolation.

- Olation



- Oxolation



Aux vues de ce mécanisme, le paramètre le plus aisé à ajuster pour la maîtrise du procédé sol-gel est le rapport molaire d'hydrolyse $h = nH_2O/nM$ mais la nature du métal ou non-métal, l'encombrement de la sphère de coordination (corrélé à l'oligomérisation des alcoxydes), la vitesse d'addition des réactifs, leur concentration, le pH, la température influent fortement sur le résultat final (l'hydrolyse est sous contrôle thermodynamique et la polycondensation sous contrôle cinétique).

Le gel est quant à lui un système biphasique où le solvant est emprisonné dans un réseau tridimensionnel composé des nano-objets issus du procédé sol-gel. Il existe des gels réversibles ou physiques lorsque les interactions entre nano-objets sont faibles (interaction de Van der Waals, hydrogène) sinon on parle de gel chimique dans le cas d'interactions fortes (liaisons iono-covalentes).

L'évaporation du solvant et des co-produits (alcool, eau) pour obtenir le matériau final peut s'effectuer sous pression atmosphérique ou en conditions critiques (CO₂ par exemple) pour conduire respectivement à des xérogels ou aérogels. Les xérogels sont plus denses et présentent une faible macro- et méso-porosité au contraire des aérogels.

Solution utilisée pour les couches de ZnO

Pour la fabrication de couches minces de ZnO, de nombreuses études ont été menées pour déterminer le meilleur couple précurseur/solvant à utiliser. L'un des plus prometteurs est l'acétate de zinc dihydraté de formule chimique $Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ dans l'éthanol absolu. Ce solvant a été choisi car il présente une

forte constante diélectrique (24,3 à 25°C) et un haut point d'ébullition, ce qui permet de diluer efficacement l'acétate de zinc. Le monoéthanolamine ou MEA est ajouté dans la solution pour complexer les ions Zn^{2+} et limiter la vitesse des réactions de condensation. Néanmoins l'ajout de cette amine a aussi pour effet d'augmenter le pH, formant des ions OH^- qui favorisent la réaction d'hydrolyse. Les mécanismes de réaction sont résumés dans la figure I-20.

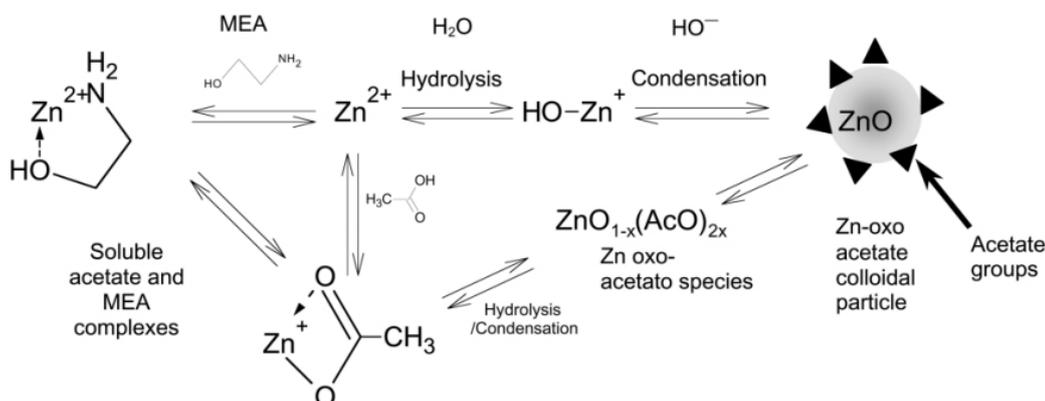


Figure I- 20. Différentes réactions possibles dans un sol à base de $ZnAc_2$ et MEA dans l'éthanol absolu [72].

Sur cette figure, les ions Zn^{2+} , issus de la solvatisation de l'acétate de zinc par les molécules de solvant et chargés positivement, peuvent réagir avec 3 centres nucléophiles différents (OH^- , MEA et acétate) qui rentrent en compétition et limitent les vitesses des réactions d'hydrolyse et de condensation, rendant le sol plutôt stable. Finalement, des complexes oxo-acétates apparaissent et forment des agrégats lors de l'évaporation du solvant. Ces agrégats de petites tailles sont susceptibles d'évoluer en clusters de plus grande taille par deux mécanismes qui sont la maturation d'Ostwald et l'agrégation. Dans le premier, les particules de grandes tailles se développent aux dépens de celles de petites tailles. Dans le second, les précurseurs présents dans le milieu réactionnel s'incorporent aux agrégats déjà présents.

Dépôt par trempage

Il existe principalement deux techniques qui mettent en œuvre ces réactions pour déposer une couche mince de ZnO par voie sol-gel : l'enduction par force centrifuge (spin coating en anglais) ou le dépôt par trempage (dip coating en anglais). Le dip coating sera la technique utilisée dans cette thèse car il a été montré qu'elle aboutit à des couches d'amorce de meilleure qualité que le spin-coating [73].

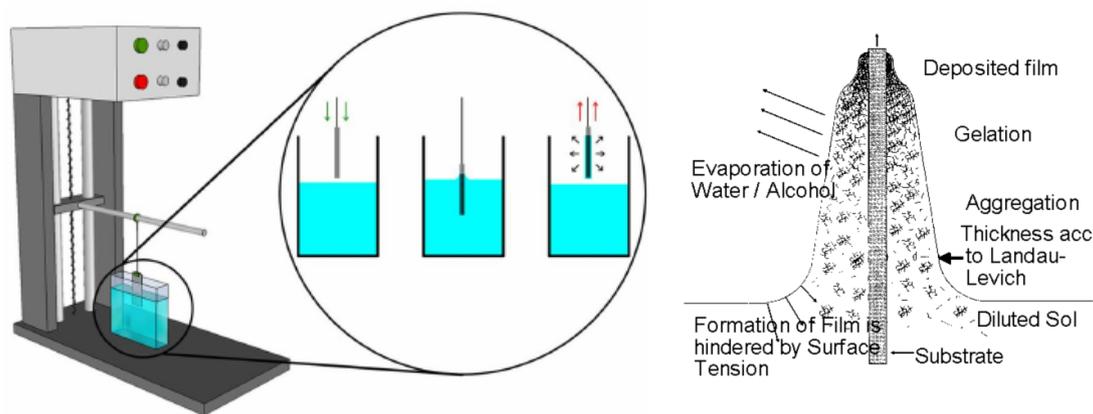


Figure I- 21. Schéma de principe du dip coating [74] [75].

Cette technique consiste à tremper un substrat, préalablement nettoyé, dans un sol puis le retirer avec une vitesse de retrait constante, comme présenté en figure I-21. Lorsque le substrat est retiré de la solution, il entraîne avec lui une fine couche de liquide (le sol) par viscosité. Dans le même temps, le solvant s'évapore. Cette évaporation va causer l'aggrégation des particules de monomère puis la gélification par réaction de condensation. Un xérogel est alors obtenu. Un premier recuit permet alors d'évaporer les molécules de solvant restantes du gel. Un deuxième recuit permet une cristallisation et une texturation de la couche, qui est alors composée de nanoparticules du matériau déposé, ici le ZnO. Plusieurs paramètres peuvent jouer sur les caractéristiques de la couche obtenue (épaisseur, texture ou taille des nanoparticules par exemple) comme la vitesse de retrait, le temps d'immersion, la température de recuit ou l'atmosphère dans laquelle la manipulation est réalisée [76]. Un exemple de l'influence de la vitesse de retrait du substrat sur le coefficient de texture de la couche mince ainsi que sur le diamètre des nanoparticules créées et sur l'épaisseur de la couche mince, est présenté sur la figure I-22(a) et (b). L'évolution de l'épaisseur de la couche (h) en fonction de la vitesse (v) suit la théorie de Landau-Levich, comme il est présenté sur la figure I-22(c) :

$$h = \left(\frac{\mu v}{\rho g}\right)^{1/2} f\left(\frac{\mu v}{\sigma}\right) \quad (\text{I. 9})$$

avec μ la viscosité dynamique du liquide, g l'accélération de la pesanteur et σ la tension de surface.

Le coefficient de texture C_{0002} quant à lui augmente avec la vitesse de retrait entre 0 et 5 mm/s et donc également avec la taille des nanoparticules de la couche mince. Ce coefficient sature ensuite pour des vitesses de retrait supérieures à 5 mm/s. Ce comportement est typique d'interactions particule/particule pour les vitesses de retrait inférieures à 5 mm/s. La saturation de la texture est due à l'apparition d'une nucléation secondaire au-dessus de la couche initiale de nanoparticules, qui est également responsable de l'augmentation de l'épaisseur de la couche sans augmentation de la taille des nanoparticules.

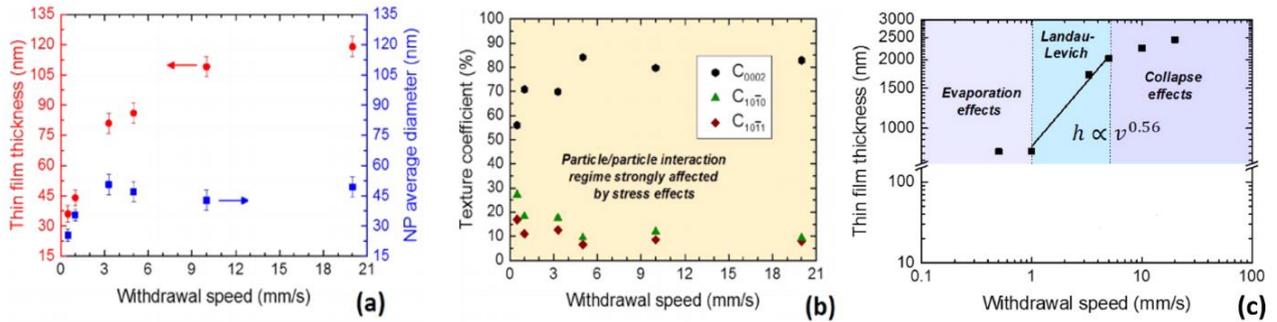


Figure I- 22. Evolution (a) du diamètre moyen des nanoparticules et de l'épaisseur de la couche mince (b) du coefficient de texture des couches minces obtenues en fonction de la vitesse de retrait du substrat. (c) Evolution de l'épaisseur de la couche en fonction de la vitesse de retrait avec ajustement par la théorie de Landau Levich. [76].

b) Croissance des nanofils par dépôt en bain chimique

Les nanofils de ZnO peuvent eux aussi être fabriqués par différentes techniques, notamment les techniques de dépôt en phase vapeur. Ces méthodes de croissance utilisent en général la techniques VLS (vapeur-liquide-solide), des gouttes de catalyseur métal, comme l'or, sont utilisées pour contrôler la morphologie, la densité etc. des nanofils élaborés [77]. Une autre technique en phase vapeur mais ne nécessitant pas de catalyseur risquant de contaminer les nanofils peut être citée : l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques [78]. Ces techniques de croissance ont l'avantage de fabriquer des nanofils de très bonne qualité optique, car ils sont élaborés à haute température (600°C-400°C). Néanmoins, dû à la température élevée, ces techniques en phase vapeur sont plus coûteuses que celles en phase liquide comme de dépôt électrochimique [79] ou la synthèse hydrothermale présentée dans ce paragraphe. La méthode de croissance utilisée dans cette thèse a été publiée pour la première fois par Vayssieres et al. en 2001 [80], les nanofils étaient alors crus sur un substrat de FTO sur verre et sont présentés sur la figure I-23. Il a cependant été démontré par Yamabi et al. [81] que des nanofils élaborés sur couche d'amorce de ZnO avaient de biens meilleures propriétés morphologiques surtout concernant la verticalité des nanofils.

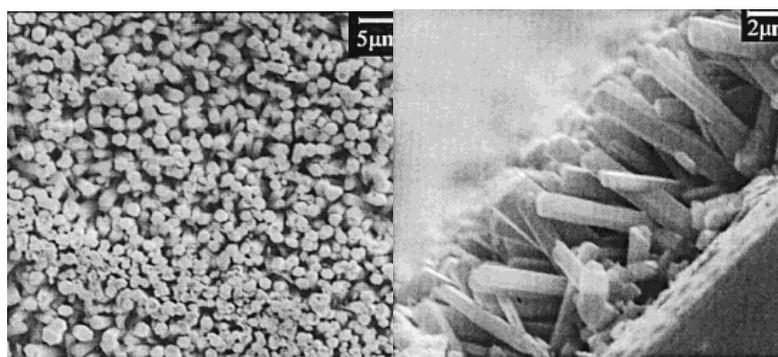


Figure I- 23. Image MEB des premiers nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique [80].

Concernant la croissance sur couche d'amorce de ZnO, les paramètres que sont principalement la taille de nanoparticules et la texture vont fortement influencer la morphologie des nanofils (densité, verticalité, diamètre et longueur) [76] [82] [83] [84] [85]. La recherche et l'optimisation de ces paramètres a été préalablement étudiée dans la thèse de Sophie Guillemain (2011-2014) et les articles associés. Les nanofils vont croître de façon homo-épitaxiale uniquement sur les grains orientés (002) de la couche mince comme

représenté sur l'image MET (Microscopie électronique à transmission) haute résolution de la figure I-24(a). Lorsque la couche d'amorce est faiblement texturée et est composée de petits grains, la densité des nanofils est faible, car peu de grains orientés selon l'axe (002) sont disponibles pour la croissance. Les nanofils ont également un diamètre assez important, car ils vont croître sur plusieurs nanoparticules à la fois. Au contraire, lorsque la couche est fortement texturée et que les grains sont assez gros, la densité est plus importante et un nanofil va croître sur une seule nanoparticule, comme représenté sur la figure I-24(a). Les paramètres choisis pour la création du sol et le dépôt par dip-coating doivent donc aboutir à une couche fortement texturée selon l'axe c et une taille de grain moyenne de 40 nm pour permettre une croissance optimale des nanofils sur la couche d'amorce. L'inclinaison des nanofils va également dépendre de la texture de la couche d'amorce en raison de cette homoépitaxie. Lorsque la texture augmente, l'angle d'inclinaison des nanofils est réduit, comme présenté sur la figure I-24(b). L'angle d'inclinaison est mesuré grâce à des figures de pôle par diffraction des rayons X suivant l'axe c. Le dernier paramètre influençant la verticalité des nanofils est la mosaïcité de la couche d'amorce, c'est-à-dire l'inclinaison du plan c par rapport à l'horizontale. Ce paramètre est fortement dépendant de la texture. Les nanofils seront donc d'autant plus inclinés que la mosaïcité est importante. Il est possible d'obtenir des couches très texturées selon l'axe c grâce à des recuits à haute température (900°C). Ainsi, l'angle d'inclinaison moyen des nanofils obtenus est très faible et inférieur à 6 - 7° mais ce genre de recuit ne sera pas utilisé dans cette thèse [76].

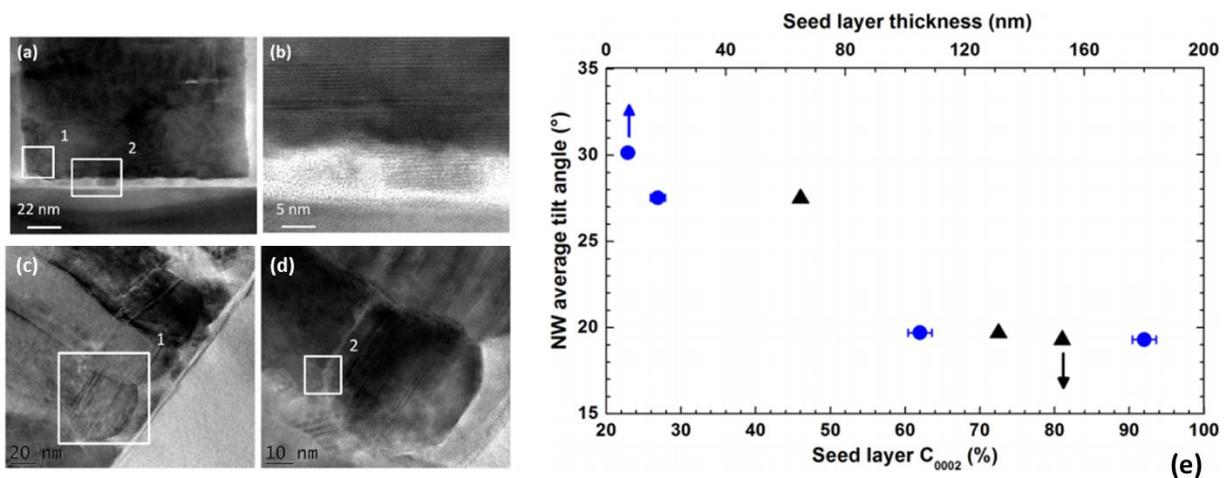
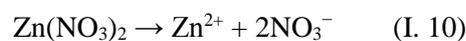
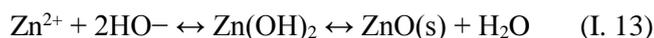


Figure I- 24. Images en TEM haute résolution d'un nanofil élaboré sur (a)-(b) petits grains puis sur (c)-(d) gros grains. (e) Evolution de l'angle moyen d'inclinaison des nanofils en fonction de l'épaisseur de la couche d'amorce et de la texture selon l'axe c de cette couche [82].

La méthode de croissance consiste à placer la couche d'amorce déposée précédemment dans une solution aqueuse contenant des précurseurs de zinc et d'hydroxyde. La solution est contenue dans un béccher scellé et placée dans un four à une température entre 60°C et 120°C selon les références [86] [87] [88]. Dans la littérature, plusieurs précurseurs ont été étudiés : le nitrate de zinc (Zn(NO₃)₂) ou l'acétate de zinc par exemple pour le zinc et l'hexaméthylentetramine (HMTA), l'ammoniaque (NH₃) ou même la soude (NaOH) pour l'hydroxyde. Afin de contrôler la morphologie des nanofils, la littérature suggère l'utilisation du nitrate de zinc (Zn(NO₃)₂) et du HMTA comme précurseur de la réaction [80].

Les réactions mises en jeu lors de cette croissance sont les suivantes :





Le nitrate de zinc se dissout dans l'eau pour donner des ions Zn(II) complexés ou non selon le pH. Le HMTA s'hydrolyse progressivement sous l'effet de la température formant du formaldéhyde et de l'ammoniaque. L'ammoniaque se dissout alors dans l'eau donnant les ions NH_4^+ et OH^- . Les ions Zn(II) et OH^- peuvent ensuite réagir et former l'hydroxyde de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) qui, à cette température, se décompose en ZnO.

L'apparition intermédiaire de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ est sujet à discussion dans la littérature. A titre d'exemple, il a été montré par McBride et al. (2003) que la formation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ est indispensable si l'on souhaite obtenir le ZnO sous la forme de nanofils. De plus, la constante de solubilité du ZnO et la constante de solubilité de l'hydroxyde de zinc à 90°C sont respectivement de $2,74 \cdot 10^8$ et $2,73 \cdot 10^{-16}$. Lors de la formation des oxydes, la phase qui est la moins stable, lorsqu'elle est en contact avec le solvant, précipite généralement en premier [89] [90]. Théoriquement, le $\text{Zn}(\text{OH})_2$ devrait donc se former avant de se déshydrater pour former le ZnO. Néanmoins certaines analyses de synchrotron publiées par McPeak et al. [91] montrent la présence d'un produit intermédiaire de type $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ lors de la synthèse hydrothermale, dans des conditions équimolaires à 60°C et à 90°C et excluent donc la formation du $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sous n'importe laquelle de ses formes cristallographiques. Une autre publication [92] suggère la formation intermédiaire du $\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avant la formation du ZnO, à partir d'un bain de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et de HMTA, mais les conditions de croissance (en termes de durée et de température) sont très différentes des conditions utilisées dans cette thèse. Cette question reste donc débattue dans la littérature. Dans cette thèse, il sera supposé que le ZnO est formé à partir du $\text{Zn}(\text{OH})_2$ lors de la synthèse hydrothermale.

Le HMTA joue les rôles de source d'ions HO^- et de tampon de pH dans la solution. En effet, la cinétique de décomposition de cette molécule permet de relâcher l'ammoniaque assez lentement et permet donc de contrôler l'apport en ions OH^- pendant la croissance, en évitant une précipitation trop rapide du ZnO. La croissance des nanofils est donc cinétiquement contrôlée. Le HMTA peut avoir un second rôle également assez controversé dans la littérature. Il peut favoriser la croissance selon l'axe c. En effet, certaines études avancent que les molécules de HMTA s'adsorbent sur les murs latéraux du nanofils, empêchant donc la croissance latérale et favorisant la croissance axiale [93] [94]. Néanmoins, cette théorie est contredite notamment dans un article de McPeak et al. où des analyses ATR-FTIR in-situ infirment la présence de HMTA sur le ZnO élaboré par bain chimique. Ces caractérisations sont toutefois effectuées sur des poudres de ZnO et à des concentrations de HMTA assez faibles (1 mM), elles ne sont donc pas forcément généralisables pour les croissances de réseaux de nanofils à concentration de HMTA plus importante [95]. Récemment, une étude a montré qu'en augmentant la concentration de HMTA dans la solution de croissance, le diamètre des nanofils élaborés sur la couche d'amorce diminue tandis que leur longueur augmente, confirmant alors le rôle d'inhibiteur de croissance radiale du HMTA [96].

Plusieurs paramètres peuvent influencer la croissance en solution : la couche d'amorce comme précédemment citée, la concentration des précurseurs, la température, le pH et corrélativement la sursaturation. Cette sursaturation est définie par le quotient de la concentration du précurseur en solution (c_L) et de la solubilité de la phase solide (c_S) :

$$S = \frac{c_L}{c_S} \quad (\text{I. 14})$$

La croissance des nanofils de ZnO implique, comme toute croissance de solide en milieu liquide, des phénomènes de nucléation-croissance hétérogènes et homogènes qui entrent en compétition. Des germes

sont donc créés en solution à partir de molécules de précurseurs. La variation d'enthalpie libre de formation d'un germe à partir de n molécules de précurseur s'écrit :

$$\Delta G^0 = n (\mu_S - \mu_L) + A \gamma \quad (I. 15)$$

avec γ la tension interfaciale.

A est l'aire du germe de rayon r et formé de n molécules de précurseur de volume molaire v, elle s'écrit donc :

$$A = 4 \pi r^2 = n^{2/3} (36\pi v^2)^{1/3} \quad (I. 16)$$

$\mu_S - \mu_L$ est la différence de potentiel chimique entre la molécule de précurseur en solution et la même molécule dans un solide. Celle-ci s'écrit également :

$$kT \ln\left(\frac{c_S}{c_L}\right) = -kT \ln(S) \quad (I. 17)$$

L'enthalpie libre de formation d'un germe peut alors s'écrire :

$$\Delta G^0 = -nkT \ln(S) + n^{2/3} (36\pi v^2)^{1/3} \gamma \quad (I. 18)$$

Celle-ci passe par un maximum correspondant à la formation d'un germe de taille critique au-delà duquel la croissance a lieu. Le nombre de molécules de précurseurs ainsi que le rayon du germe de taille critique peuvent être déterminés en résolvant l'équation $\delta\Delta G^0/\delta n=0$, soit :

$$n^* = \frac{32 \pi \gamma^3 v^2}{3 (kT \ln(S))^3} \quad (I. 19)$$

L'enthalpie libre de formation d'un germe de taille suffisante pour qu'il puisse croître s'écrit alors :

$$\Delta G^{0*} = \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(kT \ln S)^2} \quad (I. 20)$$

Le taux de nucléation correspondant de ces germes est noté :

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^{0*} + \Delta G^R}{kT}\right) \quad (I. 21),$$

avec ΔG^R la variation d'enthalpie relative au type de réaction chimique mise en jeu et J_0 la fréquence de collision entre les précurseurs. Il correspond au nombre de germes formés par unité de temps et de volume.

La solution est sursaturée lorsque S est supérieur à 1. A température constante, si la sursaturation reste faible, la nucléation hétérogène est favorisée par rapport à la nucléation homogène. En effet, la tension de surface γ est limitée car la tension de surface ZnO-ZnO est inférieure à la tension de surface ZnO-eau. Néanmoins, si la sursaturation augmente, la fréquence de collision des précurseurs en solution J_0 va également augmenter et la vitesse de nucléation homogène deviendra plus importante [97]. Il existe donc plusieurs domaines de croissance en fonction de la sursaturation résumés sur la figure I-25. Lorsque la sursaturation est inférieure à 1, c'est-à-dire que la concentration du précurseur en solution est inférieure à la solubilité du ZnO, le ZnO ne précipite pas. Lorsque la sursaturation est maintenant légèrement supérieure à 1, le ZnO commence à précipiter uniquement de façon hétérogène. Si la sursaturation dépasse la limite métastable, la croissance homogène commence à apparaître en plus de la croissance hétérogène. Plus la sursaturation va augmenter, plus la croissance homogène va être importante, au dépend de la croissance

hétérogène. Finalement lorsque la sursaturation est très importante, il y a uniquement de la croissance homogène.

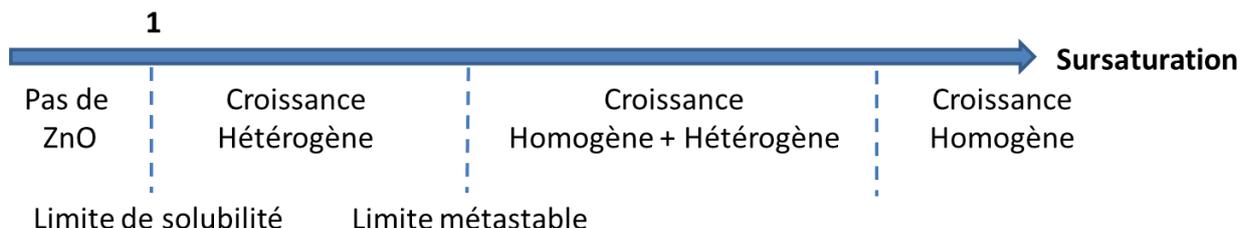


Figure I- 25. Schéma descriptif des différentes formes de croissance en fonction de la sursaturation.

Ces différents domaines de croissance ont déjà été observés et rapportés dans la littérature par Govender et al. [89] sur la figure I-26. Cette croissance est élaborée sans substrat. La croissance hétérogène est favorisée par une faible sursaturation, la croissance a lieu à partir de défauts et notamment de dislocations présents sur les germes. Au contraire, la croissance homogène est favorisée avec une plus forte sursaturation.

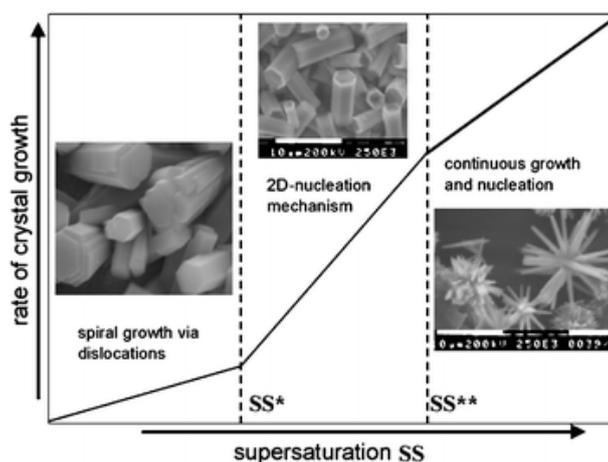


Figure I- 26. Différentes formes de croissance du ZnO en fonction de la sursaturation [89].

D'autre part, la croissance hétérogène sur une couche d'amorce de ZnO, comme celle étudiée dans cette thèse est limitée soit par les réactions de surface soit par la diffusion des précurseurs jusqu'au substrat [85]. Des études, sur le système réactionnel mise en œuvre dans cette thèse ont préalablement été menées et montrent que le facteur limitant est plutôt la diffusion des précurseurs [98]. En effet, le réseau de nanofils étant dense, la surface développée du ZnO est importante et donc les réactions de surface sont rapides. Ces réactions appauvrissent l'environnement proche du nanofil en précurseur car ceux-ci n'ont pas le temps de diffuser jusqu'au substrat.

L'étude des mécanismes qui régissent cette croissance est importante pour pouvoir contrôler les paramètres morphologiques et physiques des nanofils. Néanmoins, il est difficile de contrôler précisément la période de ces nanofils, la façon dont les plans latéraux des nanofils sont orientés les uns par rapport aux autres, ainsi que l'homogénéité du diamètre de ceux-ci. Ces paramètres sont pourtant indispensables à contrôler pour l'optimisation des cellules solaires et l'obtention d'un meilleur rendement. Beaucoup d'études sont alors menées pour réaliser des croissances localisées de nanofils de ZnO. Des nanofils localisés ont effectivement été réalisés par dépôt en bain chimique sur un monocristal de ZnO comme représenté sur la figure I-27. Celui-ci a été préalablement masqué par une résine sur laquelle des motifs ont

été obtenus par lithographie assisté par faisceau d'électrons afin de contrôler la morphologie des nanofils. En plus du contrôle du diamètre, de la densité, de la période et de la verticalité, la polarité +c ou -c des nanofils peut être contrôlée en utilisant cette technique de dépôt. En effet, des nanofils de polarité Zn (resp. O) sont obtenus lorsqu'un monocristal de polarité Zn (resp. O) est utilisé pour réaliser la croissance. Néanmoins, d'autres techniques moins coûteuses que la lithographie assistée par faisceau d'électrons ont également été étudiées et sont actuellement développées comme par exemple la lithographie par nano impression [99] et la lithographie assistée par des sphères submicroniques [100].

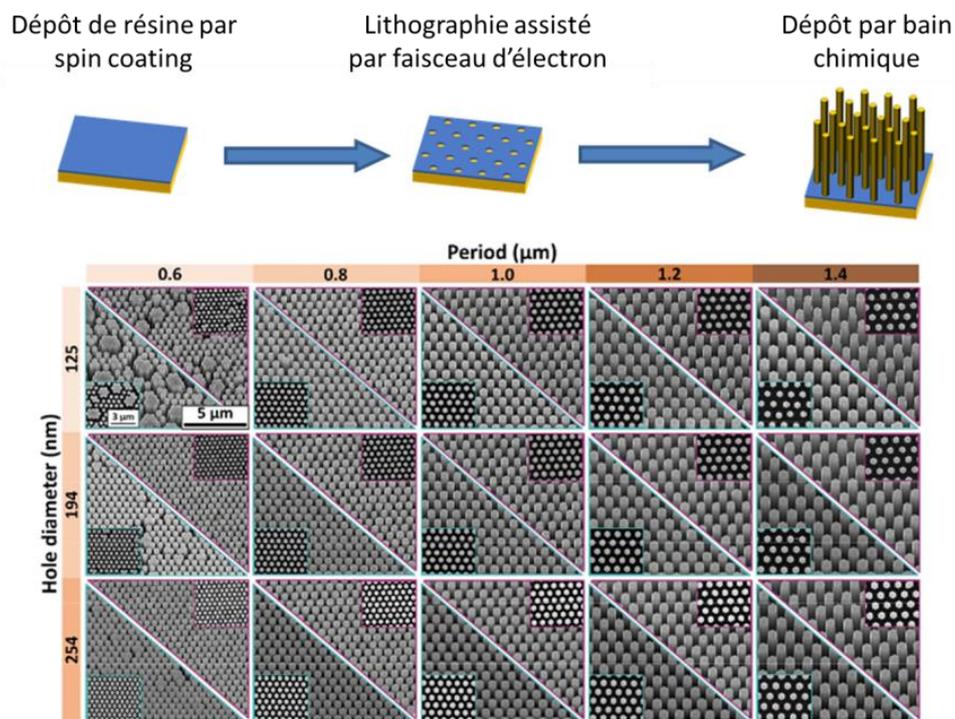


Figure I- 27. Croissance localisée de nanofils de ZnO pour différentes périodes et tailles de trous sur la polarité O et Zn [48] [101].

IV) Enjeux et objectifs de la thèse

L'objectif de cette thèse est de réaliser des cellules solaires de 3^{ème} génération à base de nanofils de ZnO dopés qui joueront le rôle de conducteurs d'électrons. Différents types d'absorbeurs seront utilisés : des absorbeurs inorganiques pour former une cellule ETA et des absorbeurs organiques pour former des cellules à colorant. L'intérêt sera surtout porté sur l'optimisation des nanofils de ZnO d'un point de vue morphologique et électrique.

En effet, au LMGP et à l'IMEP-LAHC, différentes études ont été menées sur des cellules ETA à base de CdTe. Ces études portaient essentiellement sur la fabrication d'hétérostructures cœurs-coquilles [102] et sur des simulations électro-optiques [26]. Elles ont montré en particulier deux éléments cruciaux pour l'obtention de rendements élevés dans ce type de cellule :

- Grâce à l'analyse des différents modes optiques par simulation optique à travers le réseau cœur-coquille nanofils de ZnO/CdTe, il est possible de réaliser des cartographies du courant photogénéré

en fonction de plusieurs paramètres. Sur la figure I-28(a), la cartographie est réalisée en fonction de la période des nanofils et du quotient du diamètre et de la période. Un optimum est déterminé concernant ces deux paramètres qu'il faudra utiliser pour une absorption maximale. Il est donc nécessaire de contrôler au mieux la morphologie des nanofils pour obtenir de bons rendements.

- Grâce à des simulations électro-optiques, il est également possible de tracer des cartographies du rendement théorique en fonction du dopage des deux matériaux constituant la jonction p-n. Celle-ci est présentée sur la figure I-28(b) pour le réseau cœur-coquille nanofils de ZnO / CdTe. Il a été déterminé que le dopage du ZnO planaire ou sous forme de réseau de nanofils est essentiel dans ce type de cellule. En effet, un dopage important du ZnO permet théoriquement d'augmenter le J_{sc} , le V_{oc} ainsi que le FF de ces cellules quel que soit le dopage du CdTe. Il est même possible théoriquement d'atteindre des rendements de 20% avec un dopage des nanofils de ZnO de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} .

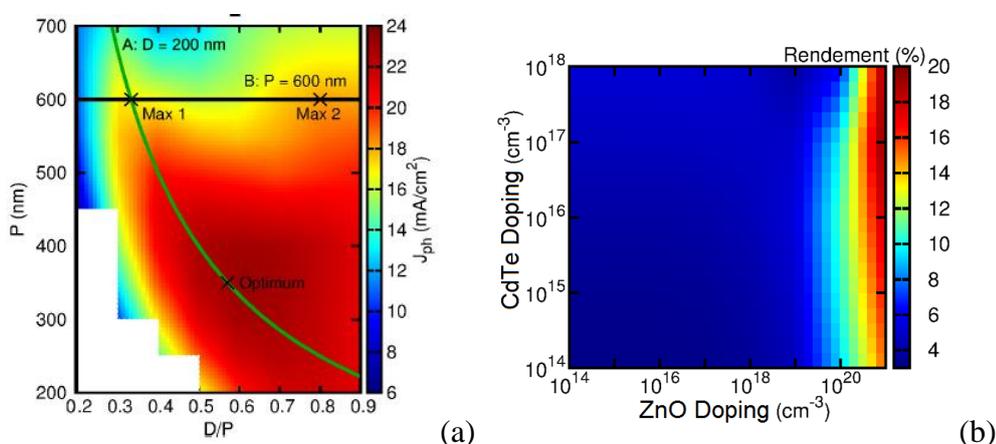


Figure I- 28. Cartographie (a) du courant photogénéré en fonction de la période et du quotient du diamètre et de la période (b) du rendement théorique maximum en fonction des niveaux de dopage du CdTe et du ZnO dans une cellule solaire ETA composée de nanofils de ZnO recouvert par une coquille absorbante de CdTe [26] [8].

Les chapitres II et III de cette thèse présentent une technique innovante pour contrôler simultanément la morphologie et le dopage des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique. Le Chapitre II sera axé sur le contrôle de la morphologie des nanofils. Les changements morphologiques seront expliqués par des considérations thermodynamiques et électrostatiques en solution. Puis, dans le Chapitre III, le contrôle du dopage de ces nanofils grâce aux mêmes paramètres que pour la morphologie sera exposée. Les nanofils seront caractérisés par plusieurs techniques de caractérisation afin de confirmer l'activation du dopage. Finalement, l'effet du dopage du ZnO sur les performances des cellules ETA sera analysée expérimentalement dans le Chapitre IV sur des couches minces, dans un premier temps. La mise en œuvre des nanofils dopés par bain chimique sera également effectuée dans des cellules solaires ce qui permettra de confirmer le dopage effectif des nanofils ainsi que de comparer les performances des cellules contenant des nanofils dopés et des nanofils non dopés.

Bibliographie :

- [1] F. ISE, «Photovoltaics Report,» Freiburg, 2016.
- [2] A.-M. Lesca, 2013. [En ligne]. Available: <http://data.abuledu.org/wp/?LOM=12722>. [Accès le 2017].
- [3] P. Würfel, *Physics of Solar Cells*, Willey-VCH, 2007.
- [4] E. Becquerel, «Mémoire sur les effets électriques produit sous l'influence des rayons,» vol. 8, p. 561, 1839.
- [5] A. Einstein, «Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, *Annalen der Physik*,» *Annalen der Physik*, vol. 17, pp. 132-148, 1905.
- [6] S. M. Sze et K. K. Ng, «Physics of Semiconductor Devices,» *Wiley*, 2006.
- [7] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Masson, 1987.
- [8] J. Michallon, «Thèse: Étude et optimisation de l'absorption optique et du transport électronique dans les cellules photovoltaïques à base de nanofils,» 2015.
- [9] «PVCROM - Cours sur le photovoltaïque,» 2014. [En ligne].
- [10] W. Shockley et W. Read, «Detailed Balance Limit of Efficiency of P-N Junction Solar Cells,» *Journal of Applied Physics*, vol. 32, pp. 510-519, 1961.
- [11] NREL, «Best-Research-Cell Efficiencies,» 2016. [En ligne]. Available: <http://nrel.gov/ncpv/>.
- [12] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta et E. D. Dunlop, «Solar cell efficiency tables (version 50),» *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 25, pp. 668-676, 2017.
- [13] D. Chapin, C. Fuller et G. Pearson, «A New Silicon P-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power,» *Journal of Applied Physics*, vol. 25, pp. 676-677, 1954.
- [14] D. Feldman, G. Barbose, R. Margolis, N. Darghouth, T. James, S. Weaver, A. Goodrich et R. Wiser, «Photovoltaic System Pricing Trends: Historical, Recent, and Near-Term Projections-2013 Edition,» *Lawrence Berkeley Laboratory Study*, 2013.
- [15] Fraunhofer-ISE, «Current and Future cost of Photovoltaics,» 2015.
- [16] «UMERC,» [En ligne]. Available: <http://www.umerc.umd.edu/projects/solar08>.
- [17] A. Nozik, «Quantum dot solar cells,» *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 14, pp. 115-120, 2002.
- [18] A. Luque et A. Marti, «Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels,» *Physical Review Letters*, vol. 78, p. 5014, 1997.
- [19] A. Lenert, D. Bierman, Y. Nam, W. Chan, I. Celanovic, M. Soljacic et E. Wang, «A nanophotonic solar thermophotovoltaic device,» *Nature nanotechnology*, vol. 9, pp. 126-130, 2014.

- [20] E. C. Garnett, M. L. Brongersma, Y. Cui et M. D. McGehee, «Nanowire Solar Cells,» *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, pp. 269-295, 2011.
- [21] D. Van Dam, N. Van Hoof, Y. Cui, P. Van Veldhoven, E. Bakkers, J. Rivas et J. Haverkort, «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.
- [22] O. M. Ghahfarokhi, N. Anttu, L. Samuelson et I. Aberg, «Performance of GaAs Nanowire Array Solar Cells for Varying Incidence Angles,» *IEEE J. PV*, vol. 6, p. 1502, 2016.
- [23] A. S. e. a. Togona, *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, p. 2262, 2016.
- [24] K. Mahmood, B. Swain et A. Amassian, «16.1% Efficient Hysteresis-Free Mesostuctured Perovskite Solar Cells Based on Synergistically Improved ZnO Nanorod Arrays,» *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, p. 1500568, 2015.
- [25] G. Jia, G. André, A. Gawlik, S. Schönherr, J. Plentz, B. Eisenhawer, T. Pliewischkies, A. Dellith et F. Falk, «Nanotechnology Enhanced Solar Cells Prepared on Laser-Crystallized Polycrystalline Thin Films (<10Mm),» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 126, pp. 62-67, 2014.
- [26] J. Michallon, D. Bucci, A. Morand, M. Zanucoli, V. Consonni et A. Kaminski-cachopo, «Light trapping in ZnO nanowire arrays covered with an absorbing shell for solar cells,» *Opt. Express*, vol. 22, pp. A1174-A1189, 2014.
- [27] C. Lévy-Clément, R. Tena-Zaera, M. A. Ryan, A. Katty et G. Hodes, «CdSe-Sensitized p-CuSCN/Nanowire n-ZnO Heterojunctions,» *Adv. Mater.*, vol. 17, pp. 1512-1515, 2005.
- [28] C. Lévy-Clément et J. Elias, «Optimization of the Design of Extremely Thin Absorber Solar Cells Based on Electrodeposited ZnO Nanowires,» *ChemPhysChem*, vol. 14, pp. 2321-2330, 2013.
- [29] R. Tena-Zaera, M. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide et C. Lévy-Clément, «Fabrication and Characterization of ZnO nanowires/CdSe/CuSCN Eta-Solar Cell,» *Photochemical conversion and storage of solar energy Part II*, vol. 9, pp. 717-729, 2006.
- [30] J. Xu, X. Yang, X. Chen, C. Luan, Z. Xu, Z. Lu, V. Roy, W. Zhang et C.-S. Lee, «Arrays of ZnO/ZnxCd1-xSe Nanocables: Band Gap Engineering and Photovoltaic Applications,» *Nano Letters*, vol. 11, pp. 4138-4143, 2011.
- [31] M. Krunks, E. Kärber, A. Katerski, K. Otto, I. Oja Acik, T. Dedova et A. Mere, «Extremely Thin Absorber Lar Solar Cells on Zinc Oxide Nanorods by Chemical Spray,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, pp. 1191-1195, 2010.
- [32] Y. Tak, S. Hong, J. Lee et K. Yong, «Fabrication of ZnO/CdS Core/shell Nanowire Arrays for Efficient Solar Energy Conversion,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, pp. 1945-1951, 2009.
- [33] R. Parize, A. Katerski, I. Gromyko, L. Rapenne, H. Roussel, E. Kärber, E. Appert, M. Krunks et V. Consonni, «ZnO/TiO₂/Sb₂S₃ Core-Shell Nanowire Heterostructure for Extremely Thin Absorber Solar Cells,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, pp. 9672-9680, 2017.
- [34] J. Cui et U. Gibson, «A Simple Two-Step Electrodeposition of Cu₂O/ZnO Nanopillar Slar Cells,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 6408-6412, 2010.

- [35] X. Wang, H. Zhu, Y. Xu, H. Wang, Y. Tao, S. Hark, X. Xiao et Q. Li, «Aligned ZnO/CdTe Core-Shell Nanocable Arrays on Indium Tin Oxide: Synthesis and Photoelectrochemical Properties,» *ACS Nano*, vol. 4, p. 3302, 2010.
- [36] H. Jun, M. Careem et A. Arof, «A suitable Polysulfide Electrolyte for CdSe Quantum Dot-Sensitized Solar Cells,» *International Journal of Photoenergy*, vol. 2013, p. e942439, 2013.
- [37] A. Nadarajah, T. Smith et R. Könenkamp, «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.
- [38] B. G. M. O'regan, «Low cost and highly efficient solar cells based on the sensitization of colloidal titanium dioxide,» *Nature*, vol. 335, pp. 737-740, 1991.
- [39] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani et e. al., «Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers,» *Nature Chem.*, vol. 6, pp. 242-247, 2014.
- [40] J. B. Baxter et E. S. Aydil, «Nanowire-Based Dye-Sensitized Solar Cells,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, p. 053114, 2005.
- [41] E. Puyoo, G. Rey, E. Appert, V. Consonni et D. Bellet, «Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Made from ZnO Nanostructure Composites,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 2012, pp. 18117-18123, 2012.
- [42] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen et T. H. Wang, «Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors,» *Applied Physics Letters*, vol. 84, p. 3654, 2004.
- [43] J. Garnier, R. Parize, E. Appert, O. Chaix-Pluchery, A. Kaminski-Cachopo et V. Consonni, «Physical Properties of Annealed ZnO Nanowire/CuSCN Heterojunctions for Self-Powered UV Photo-detectors,» *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, pp. 5820-5829, 2015.
- [44] Z. Li, R. Yang, M. Yu, F. Bai, C. Li et Z. L. Wang, «Cellula Level Biocompatibility and Biosafety of ZnO Nanowires,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 20114-20117, 2008.
- [45] M. A. D. M. B. Mostafa Khaksar, «Efficient and green oxidative degradation of methylene blue using Mn-doped ZnO nanoparticles (Zn_{1-x}Mn_xO),» *Journal of Experimental Nanoscience*, 2015.
- [46] U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho et H. Morkoç, «A comprehensive review of ZnO materials and devices.,» *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 041301, 2005.
- [47] Z. L. Wang, «The new field of nanopiezotronics,» *Mater. Today*, vol. 10, pp. 20-28, 2016.
- [48] V. Consonni, E. Sarigiannidou, E. Appert, A. Bocheux, S. Guillemin, F. Donatini, I.-C. Robin, J. Kioseoglou et F. Robaut, «Selective Area Growth of Well-Ordered ZnO Nanowire Arrays with Controllable Polarity,» *ACS Nano*, vol. 8, pp. 4761-4770, 2014.
- [49] C. Klingshirn, «ZnO: From basics towards applications,» *Phys. Stat. Sol. (b)*, vol. 244, pp. 3027-3073, 2007.
- [50] C. d. M. Donega, «Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals,» *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, pp. 1512-1546, 2011.

- [51] D. Vogel, P. Krieger et J. Pollmann, «Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials,» *Phys. Rev. B*, vol. 52, pp. R14316-R14319, 1995.
- [52] A. Schleife, C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller et F. Bechstedt, «Optical and energy-loss spectra of MgO, ZnO, and CdO from ab initio many-body calculations,» *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 035112, 2009.
- [53] J. Müller, B. Rech, J. Springer et M. Vanecek, «TCO and light trapping in silicon thin film solar cells. Solar Energy,» *Solar Energy*, vol. 77, pp. 917-930, 2004.
- [54] C.-H. Chen, S.-J. Chang, S.-P. Chang, M.-J. Li, I.-C. Chen, T.-J. Hsueh et C.-L. Hsu, «Electroluminescence from n-ZnO nanowires/p-GaN heterostructure light-emitting diodes,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, p. 223101, 2009.
- [55] H. Morkoç et U. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, John Wiley & Sons, 2008.
- [56] P. R. C. Kent et A. Zunger, «Evolution of III-V nitride alloy electronic structure: the localized to delocalized transition,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, p. 2613, 2001.
- [57] S. Lany et A. Zunger, «Anion vacancies as a source of persistent photoconductivity in II-VI and chalcopyrite semiconductors,» *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 035215, 2005.
- [58] S. B. Zhang, S.-H. Wei et A. Zunger, «Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO,» *Physical Review B*, vol. 63, p. 075205, 2001.
- [59] K. Ellmer et A. Bikowski, «Intrinsic and extrinsic doping of ZnO and ZnO alloys,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 49, p. 413002, 2016.
- [60] A. Janotti et C. G. Van de Walle, «Oxygen vacancies in ZnO,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, p. 122102, 2005.
- [61] D. C. Look, J. W. Hemsky et J. R. Sizelove, «Residual native shallow donors in ZnO,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, p. 2552, 1999.
- [62] C. Van de Walle, «Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, p. 1012, 2000.
- [63] L. Schmidt-Mende et J. L. MacManus-Driscoll, «ZnO-nanostructures, defects, and devices,» *Mater. Today*, vol. 10, pp. 40-48, 2007.
- [64] S. Limpijumnong, S. B. Zhang, S.-H. Wei et C. H. Park, «Doping by large-size-mismatched impurities: the microscopic origin of arsenic- or antimony-doped p-type zinc oxide,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 155504, 2014.
- [65] W.-J. Lee, J. Kang et K. J. Chang, «Defect properties and p-type doping efficiency in phosphorus-doped ZnO,» *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 024117, 2006.
- [66] W. Gao et Z. Li, «ZnO thin films produced by magnetron sputtering,» *Ceram. Ind.*, vol. 30, pp. 1155-1159, 2004.

- [67] J. O. Barnes, D. L. Leary et A. G. Jordan, «Relationship Between Deposition Conditions and Physical Properties of Sputtered ZnO,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, pp. 1636-1640, 1980.
- [68] A. P. Roth, J. B. Webb et D. F. Williams, «Absorption edge shift in ZnO thin films at high carrier densities,» *Solid State Commun.*, vol. 39, pp. 1269-1271, 1980.
- [69] F. Rinaldi, «Basics of Molecular Beam Epitaxy (MBE),» University of ULM, Optoelectronics Department, 2002.
- [70] T. Sahoo, J. W. Jeon, V. Kannan, C. R. Lee, Y. T. Yu, Y. W. Song et e. 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.
- [71] J. S. Wellings, N. B. Chaure, S. N. Heavens et I. M. Dharmadasa, «Growth and characterisation of electrodeposited ZnO thin films,» *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 3893-3898, 2008.
- [72] L. Znaidi, «Sol-gel-deposited ZnO thin films : A review,» *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, vol. 174, p. 18-30, 2010.
- [73] M. H. Habibi et M. K. Sardashti, «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.
- [74] T. Coan, G. Barroso, G. Motz, A. Bolzán et R. A. F. Machado, «Preparation of PMMA/hBN Composite Coatings for Metal Surface Protection,» *Materials Research*, vol. 16, pp. 1366-1372, 2013.
- [75] [En ligne]. Available: <http://www.solgel.com/articles/Nov00/coating.htm>.
- [76] S. Guillemin, E. Appert, H. Roussel, B. Doisneau, R. Parize, T. Boudou, G. Bremond et V. Consonni, «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.
- [77] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo et P. Yang, «Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers,» *Science*, vol. 292, pp. 1897-1899, 2001.
- [78] W. I. Park, D. H. Kim, S.-W. Jung et G.-C. Yi, «Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods,» *Applied Physics Letters*, vol. 80, pp. 4232-4234, 2002.
- [79] M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. H. Li et W. Z. Shen, «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.
- [80] L. Vayssieres, K. Keis, S. E. Lindquist et A. Hagfeldt, «Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 3350-3352, 2001.
- [81] S. Yamabi et H. J. Imai, «Growth Conditions for Wurtzite Zinc Oxide Films in Aqueous Solutions,» *J. Mater. Chem.*, vol. 12, pp. 3773-3778, 2002.
- [82] S. Guillemin, V. Consonni, E. Appert, E. Puyoo, L. Rapenne et H. Roussel, «Critical Nucleation Effects on the Structural Relationship Between ZnO Seed Layer and Nanowires.,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 25106-25111, 2012.

- [83] S. Guillemin, L. Rapenne, H. Roussel, E. Sarigiannidou, G. Brémont et V. Consonni, «Formation Mechanisms of ZnO Nanowires: The Crucial Role of Crystal Orientation and Polarity,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 20738-20745, 2013.
- [84] S. Chen et J. Wu, «Nucleation mechanisms and their influences on characteristics of ZnO nanorod arrays prepared by a hydrothermal method,» *Acta Mater.*, vol. 59, pp. 841-847, 2011.
- [85] J. Cheng, S. Nicaise et K. a. G. S. Berggren, «Dimensional Tailoring of Hydrothermally Grown Zinc Oxide Nanowire Arrays,» *Nano Lett.*, vol. 16, pp. 753-759, 2016.
- [86] K. Govender, D. Boyle, P. O'Brien, D. Binks, D. West et D. Coleman, «Room-Temperature Lasing Observed from ZnO Nanocolumns Grown by Aqueous Solution Deposition,» *Adv. Mater.*, vol. 14, pp. 1221-1224, 2002.
- [87] L. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. Johnson, Y. Zhang, R. Saykally et P. Yang, «Low-Temperature Wafer-Scale Production of ZnO Nanowire Arrays,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 42, pp. 3031-3034, 2003.
- [88] Q. Ahsanulhaq, A. Umar et Y. Hahn, «Growth of aligned ZnO nanorods and nanopencils on ZnO/Si in aqueous solution: growth mechanism and structural and optical properties,» *Nanotechnol.*, vol. 18, p. 115603, 2007.
- [89] K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway et P. O'Brien, «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.
- [90] M. N. R. Ashfold, R. P. Doherty, N. G. Ndiror-Angwafor, D. J. Riley et Y. Sun, «The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures,» *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 8673-8683, 2007.
- [91] K. M. McPeak, M. A. Becker, N. G. Britton, H. Majidi, B. A. Bunker et J. B. Baxter, «In-situ X-Ray Absorption Near-Edge Structure Spectroscopy of ZnO Nanowire Growth During Chemical Bath Deposition,» *Chem. Mat.*, vol. 22, pp. 6162-6170, 2010.
- [92] M.-K. Liang, M. J. Limo, A. Sola-Rabada, M. J. Roe et C. C. Perry, «New Insights into Mechanism of ZnO Formation from Aqueous Solutions of Zinc Acetate and Zinc Nitrate,» *Chem. Mater.*, vol. 26, pp. 4119-4129, 2014.
- [93] A. Sugunan, H. C. Warad, M. Boman et J. Dutta, «Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine,» *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, vol. 39, pp. 49-56, 2006.
- [94] V. Strano, R. G. Urso, M. Scuderi, K. O. Iwu, F. Simone, E. Ciliberto et e. al., «Double Role of HMTA in ZnO Nanorods Grown by Chemical Bath Deposition,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 28189-28195, 2014.
- [95] K. M. McPeak, T. P. Le, N. G. Britton, Z. S. Nickolov, Y. A. Elabd et J. B. Baxter, «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.
- [96] R. Parize, J. Garnier, O. Chaix-Pluchery, C. Verrier, E. Appert et V. Consonni, «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.

- [97] J.-P. Jolivet, De la solution à l'oxyde. 2ème édition, EDP Sciences - CNRS Edition, 2016.
- [98] T. Cossuet, E. Appert, J.-L. Thomassin et V. Consonni, «Polarity-Dependant Growth Rates of Selective Area Grown ZnO Nanorods by Chemical Bath Deposition,» *Langmuir*, vol. 33, pp. 6269-6279, 2017.
- [99] Y. He, T. Yanagida, K. Nagashima, F. Zhuge, G. Meng, B. Xu et e. al., «Crystal-Plane Dependence of Critical Concentration for Nucleation on Hydrothermal ZnO Nanowires,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 1197-1203, 2013.
- [100] X. Wang, C. J. Summers et Z. L. Wang, «Large-Scale Hexagonal-Patterned Growth of Aligned ZnO Nanorods for Nano-optoelectronics and Nanosensor Arrays,» *Nano Lett.*, vol. 4, pp. 423-426, 2004.
- [101] T. Cossuet, E. Appert, J.-L. Thomassin et V. Consonni, «Polarity-Dependent Growth Rates of Selective Area Grown ZnO Nanorods by Chemical Bath Deposition,» *Langmuir*, vol. 33, pp. 6269-6279, 2017.
- [102] V. Consonni, G. Rey, J. Bonaimé, N. Karst, B. Doisneau, H. Roussel, S. Renet et D. Bellet, «Synthesis and physical properties of ZnO/CdTe core shell nanowires grown by low-cost deposition methods,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, p. 111906, 2011.
- [103] R. Tena-Zaera, A. Katty, S. Bastide, C. Lévy-Clément, B. O'Regan et V. Munoz-Sanjósé, «ZnO/CdTe/CuSCN, a Promising Heterostructure to Act as Inorganic Eta-Solar Cell,» *Thin Solid Films*, vol. 483, pp. 372-377, 2005.
- [104] S. Guillemin, «Thèse - Mécanismes de croissance de nanostructures de ZnO par voie chimie liquide et caractérisation avancée,» 2014.
- [105] V. Consonni, S. Renet, J. Garnier, P. Gergaud, L. Artus, J. Michallon, L. Rapenne, E. Appert et A. Kaminski-Cachopo, «Improvement of the physical properties of ZnO/CdTe core-shell nanowire arrays by CdCl₂ heat treatment for solar cells,» *Nanoscale Research Letters*, 2014.

Chapitre II : Contrôle de la morphologie des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique

Table des matières

I) CONTROLE DE LA MORPHOLOGIE : ETAT DE L'ART.....	46
1) <i>L'effet du pH sur la morphologie des nanofils</i>	<i>46</i>
2) <i>Les différents additifs chimiques utilisés</i>	<i>50</i>
3) <i>Le cas particulier des cations métalliques.....</i>	<i>52</i>
4) <i>Conclusion de la partie bibliographique et motivation des études réalisées.....</i>	<i>54</i>
II) DEMARCHE EXPERIMENTALE ET SIMULATIONS THERMODYNAMIQUES.....	56
1) PROTOCOLES EXPERIMENTAUX.....	56
a) <i>Couche d'amorce de ZnO.....</i>	<i>56</i>
b) <i>Nanofils de ZnO.....</i>	<i>56</i>
2) SIMULATIONS THERMODYNAMIQUES ASSOCIEES	58
a) <i>Complexes prédominants en solution</i>	<i>58</i>
b) <i>Courbes de solubilité en fonction du pH</i>	<i>60</i>
III) RESULTATS SUR LES CHANGEMENTS MORPHOLOGIQUES EN FONCTION DES DEUX PARAMETRES.....	62
1) VARIATIONS MORPHOLOGIQUES EN FONCTION DU pH_0	62
a) <i>Effet du pH_0 sur le volume de matière déposée</i>	<i>63</i>
b) <i>Effet du pH_0 en présence d'$Al(NO_3)_3$ en solution sur le facteur de forme des nanofils de ZnO</i>	<i>67</i>
2) VARIATIONS MORPHOLOGIQUES EN FONCTION DU RAPPORT DE CONCENTRATION $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$...	70
a) <i>Effet du rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ sur le volume des nanofils de ZnO.....</i>	<i>71</i>
b) <i>Effet du rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ sur le diamètre des nanofils de ZnO</i>	<i>75</i>
IV) CONCLUSIONS	76

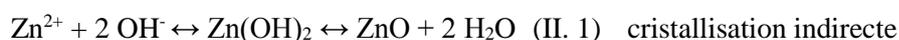
Dans ce chapitre ainsi que dans le suivant, une technique innovante est présentée pour contrôler simultanément la morphologie et le dopage des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique. Les études théoriques et expérimentales qui suivent vont permettre de construire un diagramme complet de croissance présentant un mécanisme de formation des nanofils. Il sera possible d'utiliser ce diagramme pour choisir la morphologie et le dopage des nanofils souhaités pour l'application visée. Ce deuxième chapitre s'intéresse tout d'abord à l'étude morphologique et spécifiquement aux processus physico-chimiques en solution aqueuse permettant de la contrôler plus finement.

I) Contrôle de la morphologie : état de l'art

Dans le chapitre précédent, l'importance de pouvoir contrôler la morphologie des nanofils de ZnO pour des applications photovoltaïques a été montrée. Ceci est également vrai pour des applications telles que les détecteurs de gaz dans lesquels les nanofils doivent avoir un rapport de forme très important, ainsi que pour les applications LED, piézoélectriques etc. Le contrôle de la morphologie du réseau de nanofils inclut le contrôle du diamètre et/ou de la longueur des nanofils ainsi que leur distribution qui doit être la plus réduite possible. Ceci implique une maîtrise du facteur de forme défini comme le rapport de la longueur sur le diamètre. La morphologie inclut également les changements de densité de nanofils, i. e. leur nombre sur une surface d'un micromètre carré. Le contrôle de la morphologie est un sujet abondamment discuté dans la littérature. Les sections suivantes présentent des exemples de changements morphologiques de nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique en jouant sur la chimie en solution aqueuse.

1) L'effet du pH sur la morphologie des nanofils

La réaction de cristallisation de l'oxyde de zinc fait explicitement intervenir les ions OH^- selon :



Il est donc attendu que le $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(10^{-\text{pK}_e}/[\text{OH}^-])$ joue un rôle significatif dans la croissance des nanofils par dépôt en bain chimique et en particulier sur leur morphologie. Dans l'un des tous premiers articles concernant la croissance de nanofils de ZnO sur un substrat de silicium recouvert d'une couche d'amorce de ZnO [1], un changement de morphologie des nanofils a été observé lorsque le pH d'une solution d'acétate de zinc et de HMTA était diminué grâce à l'ajout d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique. Si la littérature n'est pas abondante sur l'étude de l'effet du pH seul sur la croissance hétérogène des nanofils de ZnO, elle l'est par contre beaucoup plus concernant la croissance homogène, c'est-à-dire sans substrat. Ces études sont cependant souvent menées sur une gamme de pH très réduite ou alors sont uniquement théoriques. Les différents articles sur ce sujet apportent tout de même des éléments cruciaux pour comprendre *a priori* l'effet du pH dans la croissance des nanofils de ZnO. L'apport en ions OH^- est effectué par l'ajout de différents précurseurs dans la littérature (soude, potasse, NH_3 et/ou HMTA), il est donc entendu que le choix de la nature du précurseur d'ions OH^- ainsi que sa concentration en solution soient très déterminants sur la morphologie des nanofils formés.

Tout d'abord pour la soude et la potasse, les ions Na^+ et K^+ ne vont pas avoir de rôle significatif dans le mécanisme de croissance des nanofils [2]. Le seul paramètre variant avec leur concentration est donc le pH. La variation de ce pH peut typiquement engendrer trois effets. Le premier de ces effets est un changement de solubilité du ZnO. Pour l'illustrer, une courbe de solubilité en fonction du pH est présentée sur la figure II-1(b) [3]. Pour une concentration initiale donnée en espèces Zn(II), la sursaturation qui est

égale au rapport de la concentration en espèces Zn(II) sur la solubilité relative change donc également. Une modification de la sursaturation change la proportion de croissance homogène et hétérogène ; il y a donc, comme expliqué dans le Chapitre I, paragraphe III.4.b, plus ou moins de matière déposée sur le substrat, ce qui impacte la morphologie des nanofils en termes de longueur, diamètre et densité. D'autre part, une différence de pH entraîne des différences de charges de surface des nanofils. Lorsque le pH est inférieur au point isoélectrique (PIE), la surface du ZnO est chargée positivement. Au contraire, lorsque le pH est supérieur au PIE la surface est chargée négativement. Ce PIE sera plus largement décrit par la suite. Ceci n'est pas systématiquement cité dans la littérature, mais c'est un élément à prendre en compte pour expliquer les différences de morphologie concernant le pH. Enfin, un changement de pH change les complexes majoritaires en espèces Zn(II) dans la solution, comme il est possible de le voir sur la figure II-1(a) qui représente un diagramme de prédominance des différentes espèces Zn(II) en fonction du pH dans une solution contenant uniquement du nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) et de la soude [3]. Selon leur charge, positive ou négative, les complexes vont interagir ou non avec les surfaces des nanofils de ZnO, changer leur mécanisme de croissance, et donc leur morphologie. Néanmoins, cette étude (où seul les ions Zn(II) et OH^- sont présents) n'a été menée, expérimentalement parlant, uniquement pour des croissances homogènes sans substrat. La figure II-1(c) présente les différences de morphologie obtenues pour différentes concentrations de potasse ajoutées en solution.

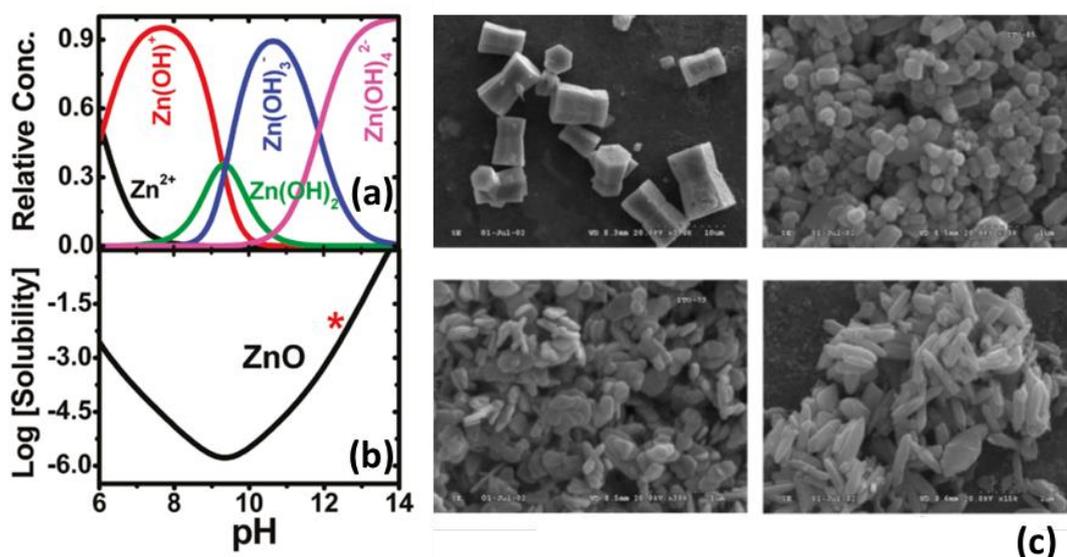


Figure II- 1. (a) Diagramme de prédominance des espèces Zn(II) et solubilité du ZnO en fonction du pH dans un système Zn(II)-NaOH [3]. (b) Morphologie des nanostructures obtenues pour différents pH fixés par l'ajout de potasse [2].

Il est également possible de contrôler le pH grâce au NH_3 qui se décompose en ions NH_4^+ et OH^- en solution aqueuse. Lorsqu'il est ajouté en quantité suffisante, le NH_3 forme avec les ions Zn^{2+} des complexes de type $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ ($1 \leq n \leq 4$, n entier) stables, ce qui a un effet sur la solubilité du ZnO. En effet, la figure II-2 présente des simulations thermodynamiques rapportées dans la littérature, montrant l'augmentation de la solubilité avec la concentration de NH_3 à 90°C dans la gamme de pH entre 7 et 10 [4] [5]. De plus, les résultats expérimentaux [6] concernant les croissances hétérogènes sur substrat ou homogènes sans substrat rapportent l'apparition d'une solution trouble lorsqu'une quantité limitée de NH_3 (pH=7) est ajoutée à la solution. Ceci correspond à l'augmentation du pH dans la zone de précipitation majoritaire du $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (dans ce cas il n'y a pas assez de NH_3 pour créer les complexes de type $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^{2+}$). Puis, lorsqu'une quantité plus importante de NH_3 est ajoutée, la solution redevient transparente, ce qui correspond à la solubilisation du ZnO par la formation des complexes de type $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^{2+}$. Ces modifications de solubilité et de complexes majoritaires en solution vont donc également jouer sur la morphologie des nanofils

obtenus. Dans la littérature, l'effet de l'ajout de différentes concentrations de NH_3 sur la croissance homogène est également beaucoup plus étudié que pour la croissance de nanofils sur substrat [7] [8] [9] [10] [17]. Les nano-objets obtenus en solution présentent des morphologies très différentes selon les concentrations de NH_3 ajoutées : nanofils, nanofleurs, nanohélices etc. Ces différences de formes sont expliquées par les différences de sursaturation et de complexes majoritaires en solution, qui favoriseraient la croissance de certaines faces cristallographiques par rapport à d'autres [10]. Il est également possible de citer plusieurs articles concernant la croissance sur substrat utilisant le NH_3 en forte concentration pour limiter la croissance homogène (et donc favoriser la croissance hétérogène) [11] afin d'obtenir des nanofils de longueur importante, notamment pour des applications dans les cellules solaires à colorant [12] [13].

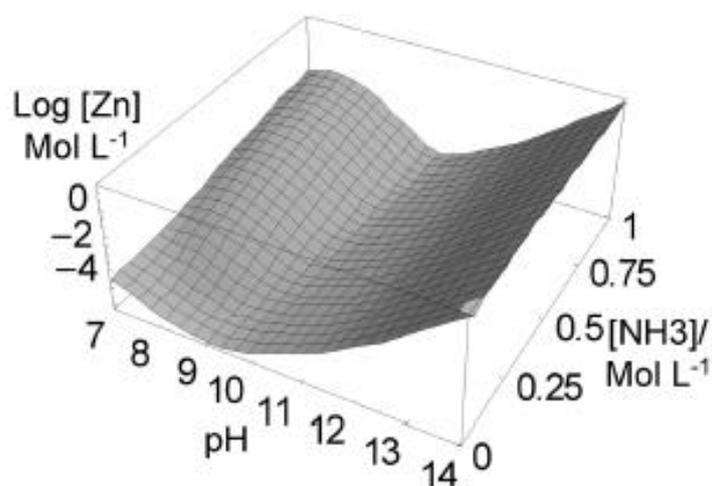


Figure II- 2. Courbe de solubilité du ZnO en fonction du pH et de la concentration de NH_3 en solution [4].

Beaucoup d'études présentées dans la littérature sont plus complexes que celles présentées dans cette partie, car elles mettent en jeu, en plus des précurseurs en espèces Zn(II) et d'ions OH^- , d'autres précurseurs pour différentes applications. Joo et al. [14] présentent un exemple de l'effet d'une variation de pH sur la morphologie des nanofils dans l'un de ces systèmes complexes. Dans cet article, la concentration de NH_4^+ est fixe et le pH est contrôlé par l'ajout de soude. Dans la gamme de pH utilisée, il est considéré que les plans m du nanofil sont chargés positivement et les plans c négativement, ce phénomène sera détaillé et expliqué dans la section suivante. Les complexes prédominants en espèces Zn(II) sont quant à eux de type $\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}$ à $\text{pH} = 10,6$ et de type Zn(OH)_4^{2-} à $\text{pH} = 11$. Ils vont donc interagir avec des plans différents du nanofil et le facteur de forme des nanofils sera plus élevé à $\text{pH} = 10,6$ qu'à $\text{pH} = 11$. D'autres articles mettent en évidence ce phénomène lié au pH [4].

Ces phénomènes d'interactions électrostatiques dépendant du pH, quoi que légèrement différents, ont également été mis en évidence dans le cadre de croissances de nanofils par dépôt électrochimique. Selon les espèces prédominantes présentes en solution (définies par le pH), la croissance aboutit soit à une couche mince soit à des nanofils [15].

Finalement, le HMTA est le précurseur chimique le plus utilisé comme source d'ions OH^- pour le dépôt de nanofils de ZnO en bain chimique. Le HMTA se décompose dans l'eau, sous l'effet de la température, en NH_3 puis en ions OH^- . Tout d'abord, il est expliqué dans la Thèse de Romain Parize soutenue en mai 2017 [16] qu'il est possible de modifier la morphologie des nanofils de ZnO en contrôlant la concentration équimolaire du mélange de $\text{Zn(NO}_3)_2$ et d'HMTA. Les nanofils sont petits et fins à basse concentration,

puis, en augmentant la concentration, ils deviennent de plus en plus longs et larges. A l'inverse, leur densité apparente diminue. A partir de 50 mM, les nanofils coalescent, puis une couche mince est formée au-delà de cette concentration. Une croissance dans laquelle un autre précurseur d'ions OH^- est utilisé (soude, potasse, NH_3) est susceptible de fournir des résultats similaires lorsque la concentration équimolaire du mélange varie.

D'autre part, pour des mélanges non équimolaires, selon la proportion relative de HMTA ajoutée en solution, le pH initial ainsi que le pH durant la croissance sont différents, comme présenté sur la figure II-3. Cette figure représente l'évolution *in situ* du pH pendant une croissance de nanofils de ZnO dans une solution contenant différents rapports de concentration $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]/[\text{HMTA}]$. Sur la figure II-3(b), les courbes de solubilité correspondant aux différentes conditions de croissances sont présentées. Les sursaturations sont indiquées par des flèches. Les différences de pH et de conditions initiales entraînent des modifications de la sursaturation. Ces variations de sursaturation favorisent ou non la croissance hétérogène, augmentant ou diminuant alors la longueur et/ou le diamètre des nanofils formés.

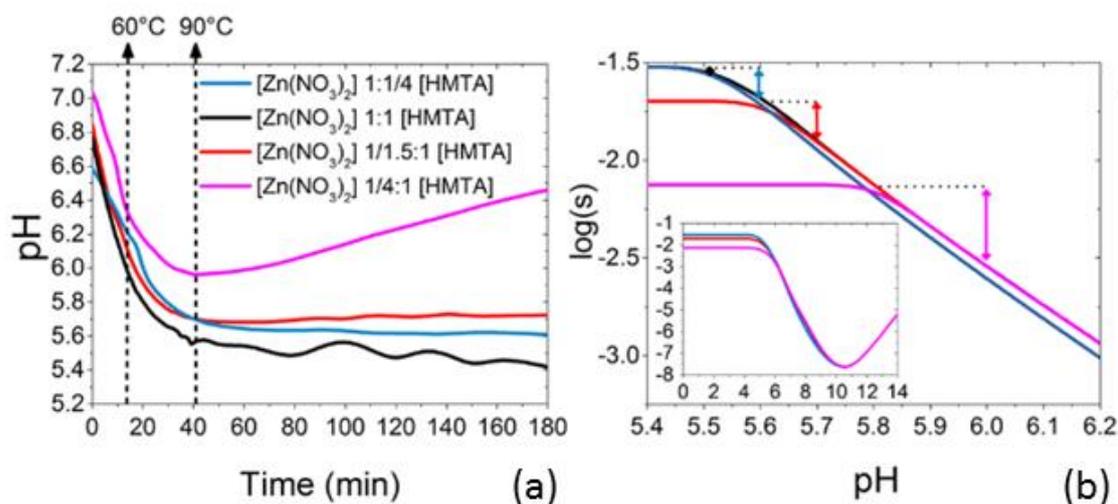


Figure II- 3. (a) Evolution du pH *in situ* pendant une croissance de nanofils de ZnO avec différents rapports $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]/[\text{HMTA}]$. (b) Courbes de solubilité du ZnO en fonction du pH pour ces différents rapports $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]/[\text{HMTA}]$ [17].

Le HMTA présente une dernière propriété permettant de contrôler la morphologie des nanofils. Il permet d'inhiber la croissance radiale, en s'adsorbant vraisemblablement sur les plans m des nanofils comme proposé initialement par Sugunan et al. [18]. En effet, la morphologie des nanofils change en faisant varier le rapport de concentration $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]/[\text{HMTA}]$, comme présenté sur la figure II-4. Cette figure représente l'évolution de la longueur, du diamètre et de la densité apparente des nanofils de ZnO en fonction du rapport de concentration $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]/[\text{HMTA}]$ en solution. Elle montre, en particulier, que le diamètre des nanofils diminue significativement lorsque la proportion de HMTA augmente. Il est ainsi démontré que le HMTA diminue la croissance radiale et favorise la croissance axiale en inhibant le développement des plans m non polaires [17].

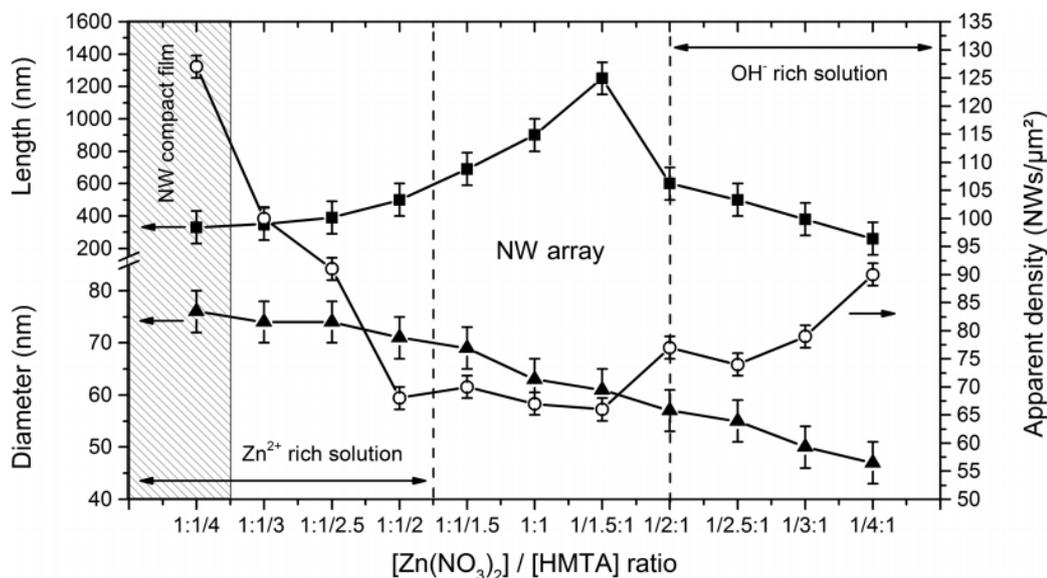


Figure II- 4. Evolution de la longueur, du diamètre et de la densité apparente de nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique pour différents rapports de concentration $[Zn(NO_3)_2]/[HMTA]$ [17].

Cet effet d'inhibiteur de croissance du HMTA permet d'introduire le deuxième moyen principal permettant d'influencer la morphologie, qui sera développé dans la section suivante.

2) Les différents additifs chimiques utilisés

a) Principe

Le schéma de la figure II-5 introduit le principe du contrôle de la morphologie des nanofils grâce à l'addition de différentes espèces chimiques dans la solution de croissance. L'ajout de différents additifs chimiques dans la solution permet une adsorption de ceux-ci sur les plans m (type A sur le schéma) ou c (type B sur le schéma) du nanofil selon les interactions électrostatiques favorisées dans le bain. Ils permettent donc d'inhiber la croissance des plans m ou des plans c afin de favoriser la croissance sur les plans complémentaires et donc de jouer sur le diamètre, la longueur et la densité des nanofils. Plusieurs exemples d'additifs intervenant dans ce phénomène sont présentés dans les deux paragraphes suivants.

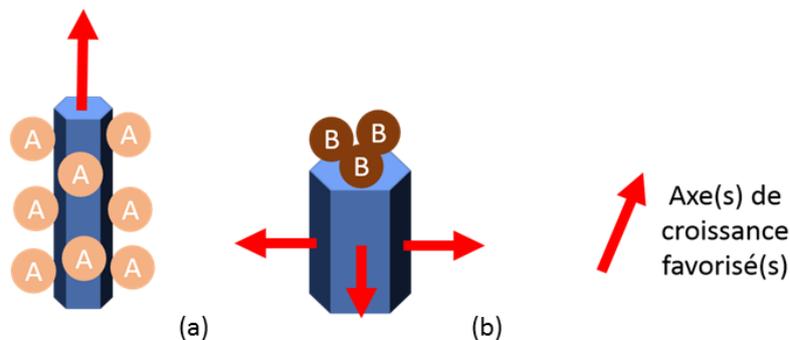


Figure II- 5. Schéma du principe d'inhibition de la croissance des plans a) m ou b) c du nanofil favorisant la croissance respective selon les plans c et m.

b) Exemples d'additifs chimiques de type A

Le polyéthylèneimine (PEI) est très régulièrement utilisé pour augmenter le rapport de forme des nanofils. La littérature suggère que ce polymère s'adsorbe sur les plans m du nanofil pour inhiber sa croissance radiale et augmenter sa croissance axiale comme présenté en figure II-6. Il est ainsi possible d'atteindre des longueurs de nanofils de 40 μm [19] [20]. L'éthylènediamine est un autre précurseur chimique utilisé et agissant de la même façon [21].

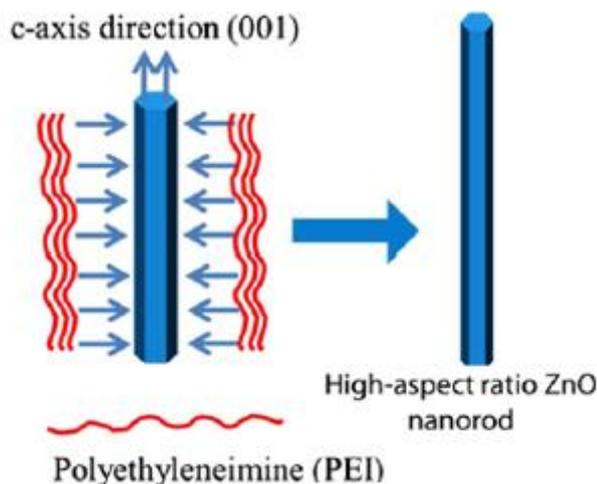


Figure II- 6. Schéma du principe d'inhibition de la croissance radiale du nanofil à l'aide du PEI [22].

c) Exemples d'additifs chimiques de type B

Les ions citrates ainsi que les acides maléique et tartrique sont aussi utilisés pour modifier le facteur de forme des nanofils de ZnO. Ils vont à l'inverse interagir avec les plans c du nanofil pour inhiber la croissance axiale, la croissance radiale étant alors favorisée.

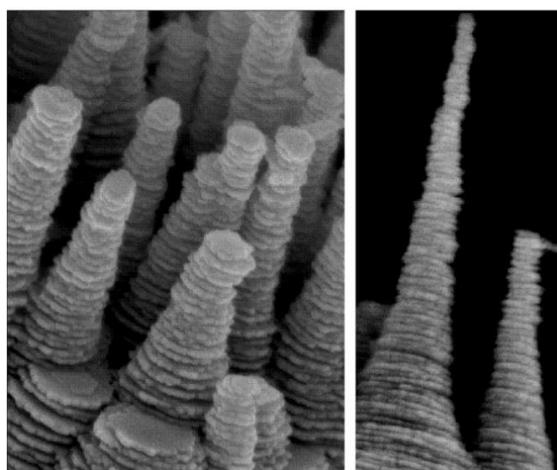


Figure II- 7. Images MEB de nanostructures hiérarchiques de ZnO dont la morphologie est contrôlée grâce aux ions citrate [23].

Concernant les ions citrates en particulier, une fois les nanofils de ZnO obtenus par une croissance ne contenant que des précurseurs d'espèces Zn(II) et d'ions OH^- , une seconde croissance peut être réalisée

avec cet additif [23]. Les structures obtenues présentent des surfaces développées importantes, comme présenté sur la figure II-7, et sont intéressantes pour les cellules solaires à colorant.

Les ions Cl⁻ interagissent également avec les plans c du nanofil. Ils peuvent être ajoutés lors de la croissance des nanofils et donc inhibent la croissance axiale en favorisant la croissance radiale, réduisant le facteur de forme [24].

Les mécanismes précis qui rentrent en jeu pour que telle molécule ou tel ion s'adsorbe sur le plan m ou sur le plan c aux vues de la littérature concernant ces additifs restent encore largement inconnus. La littérature est cependant un peu plus claire concernant l'adsorption des cations métalliques décrite dans la section suivante.

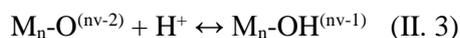
3) Le cas particulier des cations métalliques

L'effet de l'ajout des cations métalliques dans la solution sur la croissance des nanofils a été étudié en détail par Joo et al. [14]. La solution de croissance utilisée dans cet article est un mélange de sulfate de zinc à 10 mM et de chlorure d'ammonium à 300 mM. Le pH de la solution est fixé à 11. Elle est ensuite chauffée à une température de 60 °C. L'étude de l'effet de différents cations métalliques a été réalisée par l'ajout de sulfates de Cd, Cu, Mg, Ca, Al, In ou Ga dans la solution de croissance. Les auteurs constatent que ces différents cations métalliques ont des influences considérables, mais différentes sur la morphologie des nanofils.

Au pH utilisé, des analyses de microscopie à force atomique (AFM) et de spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X ont montré que les plans m du nanofil avaient une charge positive et qu'à l'inverse les plans c avaient une charge négative. Il est également proposé que cette différence de charge de surface est liée à la variation du PIE en fonction des différents plans cristallographiques du ZnO. Ce résultat a également été déduit dans d'autres articles concernant le ZnO [4], par exemple l'équipe du Prof. Grundmeier de l'université de Paderborn a rapporté un point de charge nulle (PCN) de $8,7 \pm 0,2$ pour le plan +c [25] et de $10,2 \pm 0,2$ pour le plan m [26]. La dépendance du PIE par rapport à la nature des plans cristallographiques a également été observée pour d'autres oxydes tels que le TiO₂ [27] et l'Al₂O₃ [28].

Pour expliquer ces différences de PIE, il est nécessaire de revenir sur quelques considérations chimiques décrites par exemple dans l'ouvrage de Jean-Pierre Jolivet [29]. Dans un oxyde comme le ZnO, les charges anioniques et cationiques sont normalement compensées pour que le solide soit électriquement neutre. La charge partielle des atomes d'oxygène à l'intérieur de l'oxyde s'écrit : $\delta(O)_{vol} = n \cdot v - 2 = 0$ avec n le nombre de liaison partant d'un atome d'oxygène jusqu'à un cation, v la valence du cation (0,5 pour le ZnO) qui est égale au degré d'oxydation du cation (2 pour le Zn) divisé par sa coordinence (4 dans le ZnO), le tout augmenté de la charge de l'atome d'oxygène, qui est égale à -2.

Il est souvent considéré qu'en solution aqueuse, les espèces à base d'oxygène sont en excès et que les plans de surface des oxydes sont composés de ces atomes. Les charges négatives de ces atomes d'oxygène de surface ne sont cependant pas totalement compensées, contrairement à celles dans le substrat, car certaines liaisons avec des cations métalliques sont manquantes. La charge partielle des atomes d'oxygène de surface $\delta(O)_{surf} = n \cdot v - 2$ est donc inférieure à 0. Les atomes d'oxygène de surface présentent donc un caractère basique et réagissent avec le milieu aqueux en dissociant les molécules d'eau de la façon suivante [29] [30] [31] :

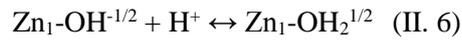




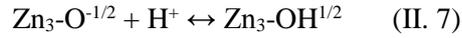
où M est le cation de l'oxyde considéré.

Le PCN est utilisé pour caractériser la réactivité des oxydes en solution aqueuse. Ce point indique la valeur du pH pour laquelle la surface est neutre et ne présente aucun site chargé. Dans la littérature, le PCN est souvent confondu avec le PIE qui indique la valeur de pH pour laquelle la surface est neutre et présente autant de sites chargés positivement que de sites chargés négativement. Les oxydes sont le plus souvent caractérisés par ce PIE. Lorsque le pH est inférieur au PIE, la surface est chargée positivement avec la formation de groupements de type $M_n-OH_x^{(nv-2+x)}$ (ici $x > nv-2$). A l'inverse, lorsque le pH est supérieur au PIE, la surface est chargée négativement avec la formation de groupements de type $M_n-O^{(nv-2)}$. Le PIE dépend ainsi de la coordinence des groupements de surface et de leur polarisation par le cation et donc de la structure cristallographique. Dans le cas particulier du ZnO, le nombre de liaisons partant d'un atome d'oxygène jusqu'à un cation est différent selon le plan cristallographique considéré, comme résumé dans l'article de Palacios-Lidon *et al.* [32].

- Pour le plan c de polarité Zn, $n=1$ et :



- Pour le plan c de polarité O, $n=3$ et :



- Pour les plans m, $n=3$ et :



Il est également nécessaire de considérer la densité d'atomes d'oxygène de surface de chaque plan pour pouvoir déterminer la concentration en ions H^+ (et donc le pH) nécessaire pour rendre la surface électriquement neutre. Cette densité est de $32,8 \text{ nm}^{-2}$ pour le plan c de polarité Zn, $10,9 \text{ nm}^{-2}$ pour le plan c de polarité O et $6,8 \text{ nm}^{-2}$ pour le plan m [32].

Les différents plans cristallographiques du ZnO possèdent par conséquent des valeurs de PIE différentes les unes des autres. Le plan c de polarité Zn ayant une densité d'atomes d'oxygène en surface bien supérieure aux deux autres plans et chaque atome d'oxygène de ce plan nécessitant une concentration en ions H^+ trois fois supérieure aux atomes d'oxygène des deux autres plans (-c et m) pour que leur charge soit compensée, la concentration en ions H^+ nécessaire pour rendre ce plan électriquement neutre est bien supérieure (i.e. le pH bien inférieur) aux autres plans. Le PIE du plan c de polarité Zn est donc inférieur à celui des deux autres plans. Chaque atome d'oxygène des deux autres plans (-c et m) nécessite la même concentration en ions H^+ pour être électriquement neutre. Néanmoins, la densité d'atomes d'oxygène en surface est plus importante pour le plan c de polarité O que pour le plan m. La charge négative du plan c de polarité O est donc compensée une concentration en ions H^+ supérieure (i.e. à un pH inférieur). Le PIE du plan c de polarité O est donc inférieur à celui du plan m. Ce résultat est primordial dans l'interprétation des différences morphologiques observées dans la littérature ainsi que dans les résultats présentés dans ce chapitre.

Lorsque deux plans ont des valeurs de PIE différents, si le pH est compris entre ces deux PIE, l'un peut être chargé positivement et l'autre négativement comme observé par Joo *et al.* [14]. La valeur du pH pendant la croissance n'est néanmoins pas mesurée dans cet article, il est donc difficile de confirmer que celui-ci se

trouve réellement dans la gamme des PIE du ZnO rapportés dans la littérature et de relier cette différence de charges aux différents PIE.

Des simulations thermodynamiques ont également été réalisées dans l'article de Joo et al. pour déterminer la charge des différents complexes formés par les cations dans une solution fixée à $\text{pH} = 11$ et à une température de 60°C . Les résultats de ces simulations montrent que les cations Cd, Cu, Mg et Ca forment majoritairement des complexes de charge positive et interagissent avec les plans c chargés négativement des nanofils. Ils inhibent donc la croissance axiale et favorisent alors la croissance radiale, comme présenté sur la figure II-8. Le facteur de forme sera alors faible. A l'inverse, les cations Al, In et Ga forment majoritairement des complexes de charge négative et interagissent avec les plans m chargés positivement des nanofils. Ils inhibent donc la croissance radiale et favorisent la croissance axiale, comme présenté sur la figure II-8. Le facteur de forme sera alors élevé.

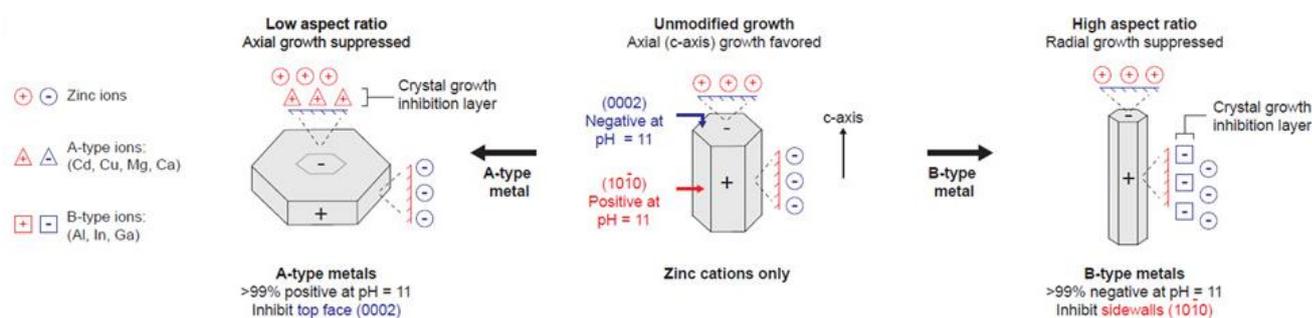


Figure II- 8. Schéma présentant la charge de surface des différents plans cristallographiques du ZnO ainsi que les interactions électrostatiques des différents complexes métalliques avec ces plans pour une grande variété de cations métalliques [14].

L'influence de l'aluminium sur la morphologie a été plus spécifiquement étudiée dans plusieurs autres articles [33] [34] [35] [36] [37]. Très souvent, un précurseur d'espèces Al(III) est ajouté aux précurseurs initiaux d'espèces Zn(II) et de HMTA, et sa concentration varie pour évaluer l'influence de celui-ci sur la croissance. Le précurseur le plus utilisé dans la littérature est le nitrate d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) même si certaines contributions utilisent du sulfate d'aluminium ou du chlorure d'aluminium. L'influence des cations aluminium sur la morphologie est donc largement étudiée mais ne mène pas toujours aux mêmes conclusions. Selon les articles, la longueur et le diamètre augmentent ou diminuent avec la quantité d'aluminium en solution. De plus, ces changements de longueur, diamètre, densité etc. ne sont jamais corrélés à des processus d'inhibition de croissance de certaines faces cristallographiques ou à d'autres mécanismes décrits dans ce chapitre. Enfin, les conditions de pH utilisées pour les croissances sont très rarement précisées dans ces articles et lorsqu'elles le sont celui-ci est fixe et son influence sur les mécanismes de croissance n'est pas commentée.

4) Conclusion de la partie bibliographique et motivation des études réalisées

De cette étude bibliographique, il est possible de conclure que deux paramètres essentiels sont utilisés pour contrôler la morphologie des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique. Premièrement, la sursaturation de la solution, directement liée à la solubilité du ZnO et à la concentration initiale d'espèces Zn(II), est le paramètre déterminant la quantité de matière déposée de façon hétérogène sur le substrat. La solubilité peut être modifiée en variant la température, le pH de la solution ou en utilisant des agents complexants comme le NH_3 . Deuxièmement, l'ajout de certains additifs chimiques en solution aqueuse favorisant la croissance de certains plans cristallographiques par rapport à d'autres peut être utilisé. La

réussite de ce processus repose principalement sur la réactivité distincte des différentes faces cristallographiques du ZnO, et ce en raison du fait que les plans c soient polaires et les plans m non-polaires, mais également en raison de la différence de PIE des différentes faces.

Pour des applications photovoltaïques, il est nécessaire de contrôler la morphologie et le dopage des nanofils. En particulier pour les cellules solaires à colorant, les nanofils doivent présenter une grande surface développée et donc un grand facteur de forme et doivent être dopés. Ce chapitre ainsi que le suivant visent à contrôler simultanément ces deux paramètres. Le présent chapitre traitera uniquement l'aspect morphologique de l'étude. Plus précisément, la première partie de celui-ci portera sur l'étude de l'effet du pH (fixé avec NH_3) sur la morphologie des nanofils dans une solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, HMTA et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. L'étude de l'évolution de la morphologie avec le pH contrôlé avec NH_3 dans ces conditions n'a jamais été réalisée en détails dans la littérature. Les différences de morphologie observées seront également expliquées à l'aide de simulations thermodynamiques et de considérations électrostatiques combinées à des mesures de pH *in situ* très rarement réalisées dans la littérature.

Le deuxième paramètre étudié sera l'effet de la concentration d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ à un pH fixe sur la morphologie des nanofils de ZnO. Beaucoup de résultats ont déjà été obtenus par Joo et al. sur l'effet de ce cation. Cette étude sera néanmoins menée ici dans des conditions différentes de cet article (précurseurs différents, température de croissance différente, pH différent, concentrations différentes) et présentera de plus amples explications sur les changements morphologiques des nanofils grâce à des mesures de pH *in situ*, des simulations thermodynamiques et des considérations électrostatiques en solution.

II) Démarche expérimentale et simulations thermodynamiques

1) Protocoles expérimentaux

a) Couche d'amorce de ZnO

Les croissances de nanofils de ZnO présentées dans ce chapitre sont toutes réalisées sur des substrats de silicium nettoyés à l'acétone, puis à l'isopropanol chauffé. Les couches d'amorce de ZnO sont ensuite déposées par trempage, technique qui a été détaillée dans le Chapitre I paragraphe 4-a. La solution utilisée pour former le sol est une solution équimolaire à 375 mM d'acétate de zinc (ZnAc_2) et de MEA mélangés dans l'éthanol absolu. La vitesse de trempage et de retrait utilisée est de 3,3 mm/s. Les échantillons subissent ensuite deux recuits sur une plaque chauffante, l'un à 300°C pendant 10 min, l'autre à 500°C pendant 1h. Une image MEB et un diagramme de diffraction des rayons X (DRX) des couches minces obtenues sont présentés sur la figure II-9. Les couches d'amorce ont une densité de nanoparticules (NPs) d'environ 214 NPs/ μm^2 . Ces NPs ont un diamètre d'environ 40 nm. Un coefficient de texture peut être calculé et indique qu'environ 90% des NPs sont orientées selon l'axe (002), ce qui équivaut à 193 NPs/ μm^2 agissant comme sites de nucléation préférentiels pour la formation des nanofils.

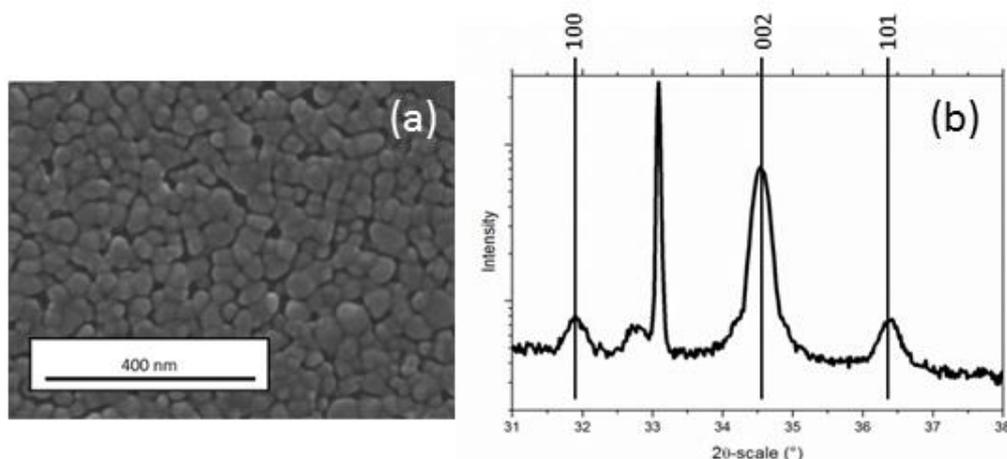


Figure II- 9. (a) Image MEB et (b) diagramme DRX de la couche d'amorce utilisée pour les études de ce chapitre.

Les couches d'amorce sont strictement identiques pour les échantillons réalisés dans les études qui suivent. De cette façon, les changements morphologiques des nanofils ne pourront pas être attribués à des variations des propriétés structurales de cette couche d'amorce, mais uniquement à la solution de croissance utilisée ultérieurement.

b) Nanofils de ZnO

L'échantillon avec la couche d'amorce est placée dans un bécher contenant une solution de 48 mL d'un mélange $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, HMTA, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et NH_3 dont les proportions sont modifiées et détaillées dans cette partie. Les béchers, dans lesquelles ont été placés les échantillons de silicium recouvert de la couche d'amorce, sont introduits dans une étuve à 90°C. L'échantillon est fixé sur un support avec la face avant vers le bas pour éviter le dépôt de croissance homogène à la surface de l'échantillon. Après 3h de croissance, les échantillons sont extraits de la solution, rincés et séchés.

Cette partie présente les protocoles expérimentaux mis en œuvre pour étudier l'influence sur la morphologie des nanofils de ZnO du pH (modifié avec NH₃) à un rapport de concentration [Al(NO₃)₃]/[Zn(NO₃)₂] donné en solution, puis du rapport de concentration [Al(NO₃)₃]/[Zn(NO₃)₂] en solution à un pH élevé fixe de 10,7. Ainsi, les mécanismes de croissance des nanofils sont étudiés et comparés sur deux séries d'échantillons.

i) Série 1 : Variation du pH₀ pour une concentration d'espèces Al(III) en solution donnée

Pour étudier l'influence du pH sur la croissance des nanofils de ZnO, les solutions aqueuses utilisées comportent les mélanges équimolaires suivant : [Al(NO₃)₃] + [Zn(NO₃)₂] = [HMTA] = 30 mM avant l'ajout de NH₃. Le rapport de concentration [Al(NO₃)₃]/[Zn(NO₃)₂] est fixé à 5% pour chaque solution de croissance tandis que la quantité de NH₃ ajouté varie pour modifier le pH₀ (pH à t = 0 min) sur une large gamme allant de 6,3 à 10,8. Les différents pH₀ étudiés ainsi que les volumes et concentrations respectives de NH₃ associés sont résumés dans le Tableau II-1. Il est important de préciser pour cette étude que les concentrations de cations métalliques et de HMTA varient légèrement en fonction du volume de NH₃ ajouté à la solution et que ces variations sont prises en compte dans les simulations qui suivent.

Tableau II- 1. Paramètres expérimentaux utilisés pour l'étude de l'effet du pH₀ (NH₃).

[NH ₃] (mM) / V(NH ₃) ajouté (mL)	pH ₀
6 / 0,1	6,3
7 / 0,12	6,5
15 / 0,25	7,0
257 / 4,5	10,3
343 / 6,2	10,5
377 / 6,9	10,6
460 / 8,7	10,7
600 / 12	10,8

ii) Série 2 : Variation de la concentration d'espèces Al(III) en solution pour un pH₀ donné

Pour étudier l'influence de la concentration en espèces Al(III) en solution sur la croissance des nanofils, les solutions aqueuses employées se constituent de mélanges équimolaires suivant : [Al(NO₃)₃] + [Zn(NO₃)₂] = [HMTA] = 30 mM avant l'ajout de NH₃. Le pH₀ est ajusté à 10,7 par l'ajout de NH₃, la concentration du NH₃ dans la solution de croissance est donc de 500 mM et est strictement identique pour chaque solution de croissance. Le rapport de concentration [Al(NO₃)₃]/[Zn(NO₃)₂] varie de 0 à 10%. Les différentes conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau II-2.

Tableau II- 2. Paramètres expérimentaux utilisés pour l'étude de l'effet de la concentration d'espèces Al(III) en solution.

$\frac{[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]}{[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]}$ (%)	$[\text{NH}_3]$ (mM) / V(NH ₃) ajouté (mL)	pH ₀
0	500 / 9	10,7
0,2	500 / 9	10,7
0,3	500 / 9	10,7
0,4	500 / 9	10,7
0,5	500 / 9	10,7
1	500 / 9	10,7
3	500 / 9	10,7
5	500 / 9	10,7
7	500 / 9	10,7
9	500 / 9	10,7
10	500 / 9	10,7

2) Simulations thermodynamiques associées

Les premières simulations thermodynamiques concernant la solubilité du ZnO et les complexes en présence en solution ont été réalisées par Goux et al. [38] en 2005. Ces simulations permettent de déterminer les processus physico-chimiques en solution aqueuse et donc d'expliquer les éventuels changements morphologiques des nanofils de ZnO et de comprendre leurs mécanismes de croissance.

a) Complexes prédominants en solution

Dans ce chapitre des simulations thermodynamiques ont été réalisées grâce au logiciel Visual MINTEQ, permettant de déterminer les complexes chimiques prédominants en solution. Dans la solution aqueuse considérée, deux cations métalliques sont présents : le Zn(II) et l'Al(III) qui sont notés M^{x+}. Ces deux cations ne peuvent pas former de complexes entre eux. Ils ne s'assemblent qu'avec les espèces OH⁻ ou NH₃ agissant comme ligand et qui sont notés L. Les réactions de complexations peuvent donc s'écrire :



avec n et i les coefficients stoechiométriques.

Une constante d'équilibre (β_i^L) est associée à chacune de ses équations et s'écrit :

$$\beta_i^L = \frac{[M_n L_i^{nx+}]}{[M^{x+}]^n [L]^i} \quad (\text{II. 10})$$

Dans cette équation, [L] est la concentration de ligand et est directement reliée au pH, car elle correspond soit à [OH⁻] soit à [NH₃], qui dépendent elles aussi du pH via le produit ionique de l'eau (K_e) et la constante d'équilibre acido-basique (K_a) du NH₃.

Tableau II- 3. Liste des réactions de complexation ainsi que de leur constante d'équilibre β_i^L à 25°C pour les espèces Zn(II).

Réactions Chimiques	Log(β_i^L) (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
$Zn^{2+} + NH_3 \leftrightarrow Zn(NH_3)^{2+}$	2.21
$Zn^{2+} + 2NH_3 \leftrightarrow Zn(NH_3)_2^{2+}$	4.5
$Zn^{2+} + 3NH_3 \leftrightarrow Zn(NH_3)_3^{2+}$	6.86
$Zn^{2+} + 4NH_3 \leftrightarrow Zn(NH_3)_4^{2+}$	8.89
$NH_4^+ + HO^- \leftrightarrow NH_3 + H_2O$	4.75

Tableau II- 4. Liste des réactions de complexation ainsi que de leur constante d'équilibre β_i^L à 25°C pour les espèces Al(III).

Réactions Chimiques	Log(β_i^L) (25°C)
$Al^{3+} + HO^- \leftrightarrow Al(OH)^{2+}$	9
$Al^{3+} + 2HO^- \leftrightarrow Al(OH)_2^+$	17.7
$Al^{3+} + 3HO^- \leftrightarrow Al(OH)_3$	25.3
$Al^{3+} + 4HO^- \leftrightarrow Al(OH)_4^-$	32.99
$2Al^{3+} + 2HO^- \leftrightarrow Al_2(OH)_2^{4+}$	20.3
$3Al^{3+} + 4HO^- \leftrightarrow Al_3(OH)_4^{5+}$	42.1

Il est également important de noter que les concentrations d'espèces Zn(II) et Al(III) totales sont égales à la somme des concentrations de tous les complexes présents en solution :

$$[Zn(II)] = [Zn^{2+}] + [Zn(OH)^+] + [Zn(OH)_2] + [Zn(OH)_3^-] + [Zn(OH)_4^{2-}] + [Zn(NH_3)^{2+}] + [Zn(NH_3)_2^{2+}] + [Zn(NH_3)_3^{2+}] + [Zn(NH_3)_4^{2+}] \quad (II. 11)$$

$$Et [Al(III)] = [Al^{3+}] + [Al(OH)^{2+}] + [Al(OH)_2^+] + [Al(OH)_3] + [Al(OH)_4^-] + [Al_2(OH)_2^{4+}] + [Al_3(OH)_4^{5+}] \quad (II. 12)$$

Les constantes β_i^L sont données par l'Institut National des Normes et de la Technologie (NIST) à 25°C, et sont listées pour chaque complexe possible dans le Tableau II-3 pour les espèces Zn(II) et le Tableau II-4 pour les espèces Al(III). Néanmoins, dans le cas d'une croissance à 90°C, elles ne peuvent être utilisées directement, car leur valeur change significativement en fonction de la température (T). Il est cependant possible d'obtenir les valeurs des constantes à 90°C, que le logiciel calcule grâce à l'équation de Kelley [5]:

$$c_p^0(T) = a + b 10^{-3}T + c 10^5 T^{-2} + d 10^{-6} T^2 \quad (II. 13)$$

c_p^0 étant la capacité thermique standard. a, b, c et d sont des constantes connues dans la littérature [5].

L'enthalpie libre standard de formation des complexes à la température T ($\Delta_f G^0_T$) s'écrit :

$$\Delta_f G^0_T = \Delta_f H^0_T - T \Delta_f S^0_T \quad (\text{II. 14})$$

où $\Delta_f H^0_T$ et $\Delta_f S^0_T$ sont respectivement l'enthalpie et l'entropie standard de formation à la température T.

On peut également déduire l'enthalpie libre standard de formation des complexes à une température T de l'enthalpie libre de formation à la température de 298 K grâce à la relation :

$$\Delta_f G^0_T = \Delta_f G^0_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p^0(T) dT - \Delta_f S^0_{298}(T-298) - T \int_{298}^T \Delta C_p^0(T) \frac{dT}{T} \quad (\text{II. 15})$$

Si l'on considère maintenant le système réactionnel :

$$\sum \gamma_i R_i = \sum \gamma_j P_j \quad (\text{II. 16})$$

où R_i sont les réactifs, P_j sont les produits et γ sont les coefficients stœchiométriques.

L'enthalpie libre de réaction, qui est liée aux constantes de réactions β_i^L , s'écrit alors :

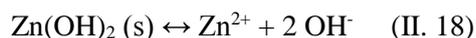
$$\Delta_r G^0(T) = -RT \ln(\beta_i^L) = \sum \gamma_j \Delta_f G_j^0_T - \sum \gamma_i \Delta_f G_i^0_T \quad (\text{II. 17})$$

Une fois les constantes β_i^L calculées à 90°C, il est possible, pour un pH donné, de déterminer un système de 10 équations à 10 inconnues pour les espèces Zn(II) et 7 équations à 7 inconnues pour les espèces Al(III). En résolvant ces systèmes d'équations pour chaque pH grâce au logiciel, la concentration de chaque complexe en fonction du pH peut être tracée.

b) Courbes de solubilité en fonction du pH

En plus des espèces solubles, des espèces solides à l'origine de la croissance des nanofils sont créées en solution. Afin de connaître le degré de sursaturation de la solution qui apporte des indications sur la quantité de matière déposée sur le substrat et/ou créée en solution (comme expliqué dans le Chapitre I, paragraphe III.4.b), il est important de déterminer la solubilité du ZnO dans chaque solution de croissance. En effet, comme la concentration du précurseur d'espèces Zn(II) ($[Zn(NO_3)_2]$) en solution reste quasiment la même pour chaque solution, il suffit de connaître les différences de solubilités pour déterminer les différences de sursaturation. Le logiciel Visual MINTEQ est aussi capable de calculer cette solubilité pour les différentes conditions souhaitées.

La solubilité est définie comme la capacité d'un solide à se dissoudre dans un solvant. Cette solubilité s est une concentration massique maximale de solide dans le solvant à une température donnée. Comme indiqué précédemment, il est considéré dans cette thèse que la cristallisation du ZnO est indirecte et passe par la formation intermédiaire d'une phase $Zn(OH)_2(s)$. La réaction de solubilité s'écrit alors :



La constante de réaction K_s liée à cette équation est :

$$K_s = [Zn^{2+}][OH^-]^2 \quad (\text{II. 19})$$

Cette considération rajoute donc une équation dans le système d'équations précédent.

Pour déterminer la relation entre la constante de réaction et la solubilité (c_s), il faut dresser le tableau d'avancement suivant, qui comprend la réaction de solubilité du $Zn(OH)_2(s)$ ainsi que l'éventuelle réaction de complexation du complexe majoritaire selon le pH :

t	Zn(OH) ₂ (s)	Zn (II)	+	2OH ⁻
0	c	0		0
x	c-c _s	c _s		2c _s

c est la concentration initiale de Zn(OH)₂(s) introduit en solution aqueuse.

La relation est donc : $K = K_s \beta_i^L = 4c_s^3$. La solubilité est aussi égale à la concentration d'espèces Zn(II) en solution. Pour un mélange donné et connaissant la constante de réaction K_s , généralement donné à 25°C dans la littérature, il est donc possible de déterminer des courbes de solubilité en fonction du pH en résolvant le système d'équations. Les valeurs de K_s à 25°C pour les différentes phases de Zn(OH)₂(s) susceptibles de se former sont données dans le Tableau II-5. La détermination des constantes à 90°C s'effectue de la même façon que pour les constantes de stabilité β_i^L des complexes en solution.

Tableau II- 5. Liste des constantes de réaction K_s à 25°C des différentes phases cristallographiques du Zn(OH)₂(s).

Composés solides	pK _s
Zn(OH) ₂ (am)	12.47
Zn(OH) ₂ (β)	11.75
Zn(OH) ₂ (δ)	11.84
Zn(OH) ₂ (ε)	11.53
Zn(OH) ₂ (γ)	11.73

III) Résultats sur les changements morphologiques en fonction des deux paramètres

1) Variations morphologiques en fonction du pH_0

Les propriétés morphologiques des nanofils de ZnO élaborés à différents pH_0 et avec un rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 5% sont présentées sur les images de microscopie électronique à balayage (MEB) en vue de dessus ainsi qu'en coupe sur la figure II-10. L'équipement utilisé est un microscope électronique à balayage de type Quanta 250 équipé d'un canon à effet de champ pour l'émission des électrons de la marque FEI. Comme expliqué dans la partie expérimentale, le pH_0 est varié de 6,3 à 10,8 en ajoutant du NH_3 avec des concentrations allant de 6 à 600 mM. Sans ajout de NH_3 , le pH_0 de la solution est de 5,2, car des complexes d'hydroxyde de zinc et d'hydroxyde d'aluminium se forment et relâchent des ions H^+ . Lorsque la solution est chauffée, le pH diminue. Dans ces conditions de pH inférieur à 5, le ZnO est totalement soluble. Il n'y aura donc pas de nanofils de ZnO créé et la couche d'amorce de ZnO sera également dissoute. Le pH_0 minimum a donc été choisi à 6,3. Sur la gamme de pH_0 entre 7,0 et 10,3, aucune croissance hétérogène n'a été observée, car la croissance homogène en solution est très prononcée. Les évolutions de la longueur, du diamètre et du facteur de forme associé des nanofils ainsi que celle de leur densité apparente sont présentées sur la figure II-11. La longueur a été déterminée par l'analyse des images MEB en coupe sur une population de plus de 200 nanofils. Le diamètre a été déterminé au sommet des nanofils ainsi qu'à $\frac{1}{4}$ de la longueur sous le sommet pour prendre en compte les éventuels changements de forme. Leur densité a été calculée grâce à l'analyse des images MEB en vue de dessus sur une surface d'un μm^2 et est qualifiée d'apparente, car elle dépend de la longueur des nanofils de ZnO à travers des processus de coalescence.

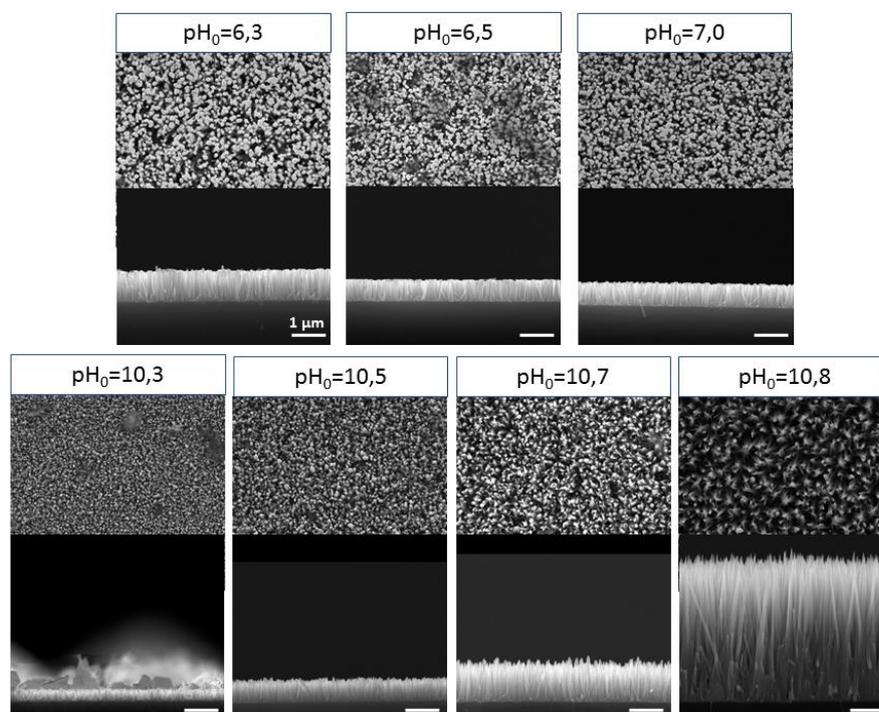


Figure II- 10. Images MEB en vue de dessus ainsi qu'en coupe des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique avec $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3] + [\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = [\text{HMTA}] = 30 \text{ mM}$ et $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] = 5\%$ pour des pH_0 de 6,3, 6,5, 7,0, 10,3, 10,5, 10,7 et 10,8. La barre d'échelle représente 1 μm .

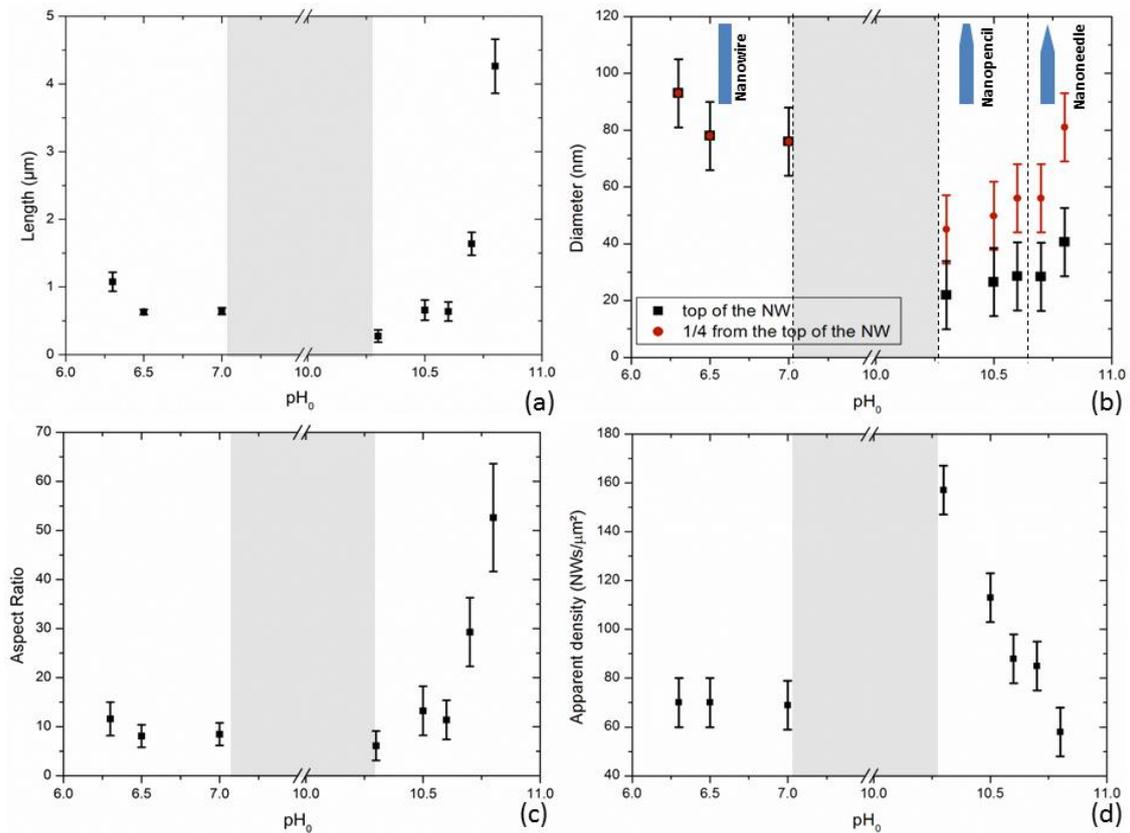
a) Effet du pH_0 sur le volume de matière déposée


Figure II- 11. Evolutions (a) de la longueur, (b) du diamètre au sommet et à $1/4$ de la longueur sous le sommet, (c) du facteur de forme et (d) de la densité apparente des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique en fonction du pH_0 .

Les propriétés morphologiques des nanofils de ZnO présentées en termes de dimensions, densité et forme du sommet sont considérablement affectées par le pH_0 comme présenté sur la figure II-11. Pour un pH_0 variant de 6,3 à 7,0, la longueur et le diamètre moyen des nanofils diminuent respectivement de 1077 ± 140 nm à 643 ± 50 nm et de 93 ± 12 nm à 76 ± 12 nm. Le facteur de forme à ces faibles pH_0 est donc à peu près constant. Le sommet des nanostructures ne présente pas de pointe, ce qui correspond à la forme de nanofil. Leur densité apparente est constante à 70 ± 10 nanofils/ μm^2 , ce qui est inférieur à la densité de NPs orientées selon l'axe c de la couche d'amorce, agissant comme sites de nucléation préférentiels. A l'inverse, la longueur des nanofils augmente drastiquement de 275 ± 90 nm à 4262 ± 400 nm lorsque le pH_0 augmente de 10,3 à 10,8. Leur diamètre augmente également significativement de 45 ± 12 nm à 81 ± 12 nm. La forme des nanofils sur leur sommet est également modifiée avec l'apparition de plans inclinés se terminant par un plan c. En d'autres termes, les nanofils sont transformés en nano crayons puis en nano aiguilles lorsque le pH_0 augmente de 10,3 à 10,8. Des images de microscopie électronique à balayage par transmission (MEBT) ont été réalisées sur les nanostructures élaborées aux pH_0 de 10,3 et 10,8, à l'aide d'un microscope 2100F de la marque JEOL équipé d'un canon à effet de champ pour l'émission des électrons. Les nanofils déposés sur une grille de cuivre pour l'analyse ont été récupérés en grattant la surface des échantillons à l'aide d'une pointe diamant. Les images MEBT des nanostructures élaborées aux pH_0 de 10,3 et 10,8 sont présentées sur la figure II-12 et mettent en évidence les changements de forme cités précédemment. Ces changements se traduisent également par une forte augmentation du facteur de forme de 6 ± 3 à 53 ± 11 , car la longueur et le diamètre augmentent respectivement d'un facteur 15,5 et 1,8. Leur densité apparente chute de $157 \pm 10 \mu\text{m}^{-2}$ à $58 \pm 10 \mu\text{m}^{-2}$ ce qui correspond, dans une certaine mesure, à l'augmentation du diamètre et à un processus de coalescence s'accroissant quand la longueur des nanofils

augmente. Il faut noter que le diamètre des nanofils de ZnO au pH_0 de 10,3 est plus petit que celui des nanofils au pH_0 de 7 alors qu'au contraire, leur densité apparente est beaucoup plus élevée à 10,3 qu'à 7. Ceci révèle l'œuvre de différents mécanismes réactionnels qu'il est nécessaire de comprendre.

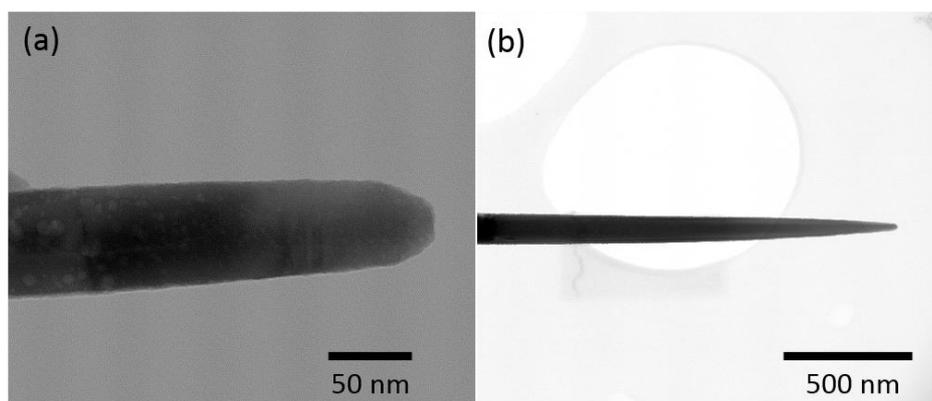


Figure II- 12. Images MEBT de nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique avec un rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 5% et un pH_0 de (a) 10,3 et (b) 10,8.

Le volume déposé sous forme de nanofils de ZnO sur une surface d'un μm^2 est déduit de la longueur, du diamètre et de la densité apparente. Il est tracé en fonction du pH_0 de la solution de croissance sur la figure II-13(a). Ce volume diminue de $0,5 \pm 0,22 \mu\text{m}^3$ à $0,2 \pm 0,09 \mu\text{m}^3$ lorsque le pH_0 de la solution augmente de 6,3 à 7,0. Il atteint sa valeur la plus basse de $0,07 \mu\text{m}^3$ au pH_0 de 10,3 et augmente ensuite de façon importante jusqu'à une valeur de $1,27 \pm 0,3 \mu\text{m}^3$ au pH_0 de 10,8. Dans la gamme de pH_0 entre 7,0 et 10,3, aucune croissance hétérogène n'est observée, le volume déposé est donc nul. L'évolution du volume déposé à travers la croissance hétérogène des nanofils de ZnO est directement liée à l'importance de la croissance homogène observée en solution : l'obtention d'un grand volume déposé est favorisée lorsque la croissance homogène est réduite. Par exemple, un grand volume déposé est obtenu lorsque le pH_0 est de 10,8 et la croissance homogène pour ces conditions est très faible. A l'inverse, dans la gamme entre 7,0 et 10,3, la croissance est uniquement homogène.

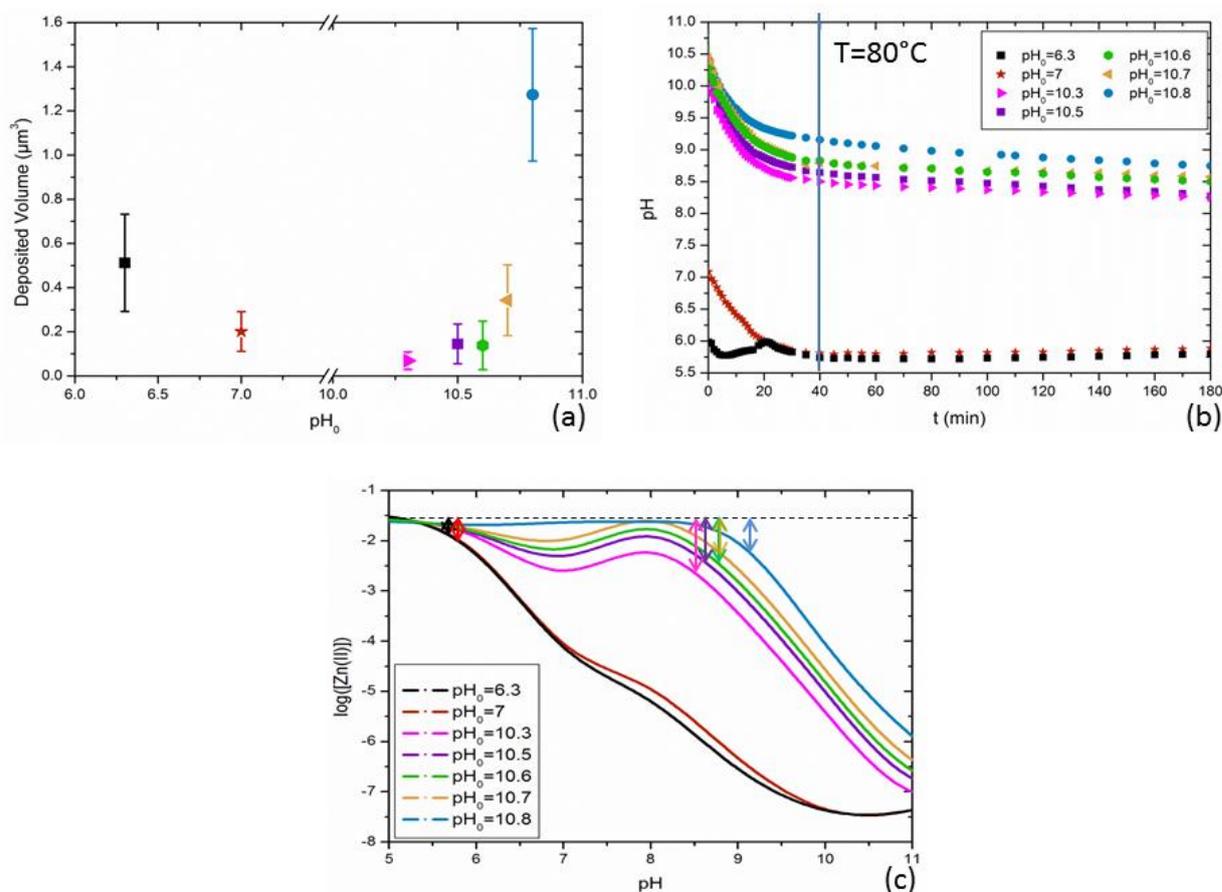
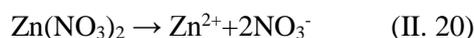


Figure II- 13. (a) Evolution du volume déposé de nanofils de ZnO sur une surface d'un μm^2 en fonction du pH_0 . (b) Evolution du pH pendant la croissance en fonction du temps pour des pH_0 allant de 6,3 à 10,8. (c) Courbes de solubilité théorique à 90°C en fonction du pH, calculées avec le logiciel Visual MINTEQ, pour des pH_0 de 6,3, 7,0, 10,3, 10,5, 10,6, 10,7 et 10,8 correspondant à des concentrations de NH_3 de 36, 45, 284, 370, 403, 485 et 624 mM.

Pour expliquer les changements de morphologie des nanofils de ZnO lorsque le pH_0 de la solution varie de 6,3 à 10,8, le pH est mesuré de manière *in situ* pendant la croissance à l'aide d'une électrode de pH couplée à une sonde de température InLab Versatile Pro de la marque Mettler Toledo, comme présenté sur la figure II-13(b). Aussi, des simulations thermodynamiques sont effectuées et présentées sur la figure II-13(c) rapportant le logarithme de la solubilité du ZnO en fonction du pH à 90°C . Pour ces simulations, il a été considéré qu'une mole de HMTA donnait une mole de NH_3 après 40 min. Cette approximation a été réalisée en considérant la réaction de décomposition du HMTA décrite dans plusieurs articles [39] [40] [41]. La concentration de NH_3 considérée pour les simulations est égale à la somme de la concentration de NH_3 ajoutée en solution (précisée dans le Tableau II-1 pour chaque solution) et de la concentration de HMTA dans la solution qui change d'une solution à l'autre en fonction du volume de NH_3 ajoutée à celle-ci. La forme des courbes de solubilité diffère significativement en fonction du pH_0 de la solution (i.e. de la concentration de NH_3). La solubilité augmente progressivement lorsque la concentration de NH_3 passe de 36 à 624 mM dans la gamme de pH entre 7,5 et 10,5.

Afin d'expliquer l'allure des courbes de solubilité obtenues sur la figure II-13, il est nécessaire de considérer la formation des complexes en solution. Lors de la solubilisation du $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, les ions Zn^{2+} sont formés en solution selon l'équation :



Ces ions Zn^{2+} réagissent ensuite pour former des complexes d'espèces Zn(II) de type $Zn(OH)_n^{2-n}$ et $Zn(NH_3)_n^{2+}$ (n entier, $1 \leq n \leq 4$) avec les ions OH^- ou NH_3 respectivement présents dans la solution. Les diagrammes de prédominance des espèces Zn(II) en fonction du pH sont présentés sur la figure II-14 pour chaque pH_0 . La gamme de pH de chaque solution est indiquée par une zone bleue sur cette figure suivant les mesures *in situ* représentées en figure II-13(b). Neuf complexes d'espèces Zn(II) ont été considérés : 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 $Zn(NH_3)_4^{2+}$. Les équations chimiques et les constantes associées sont les suivantes :



$$\text{avec } \beta_i^L = \frac{[ZnL_i^{2+}]}{[Zn^{2+}][L]^i} \quad (II. 22)$$

ou L est le ligand (i.e., les ions OH^- ou NH_3)

L'augmentation de la solubilité dans la zone de pH entre 7,5 et 10,5 est donc due à la formation progressive de complexes de la forme $Zn(NH_3)_4^{2+}$ suivant l'addition de NH_3 en solution, comme le montrent les diagrammes de prédominance des espèces Zn(II) aux différents pH_0 sur la figure II-14.

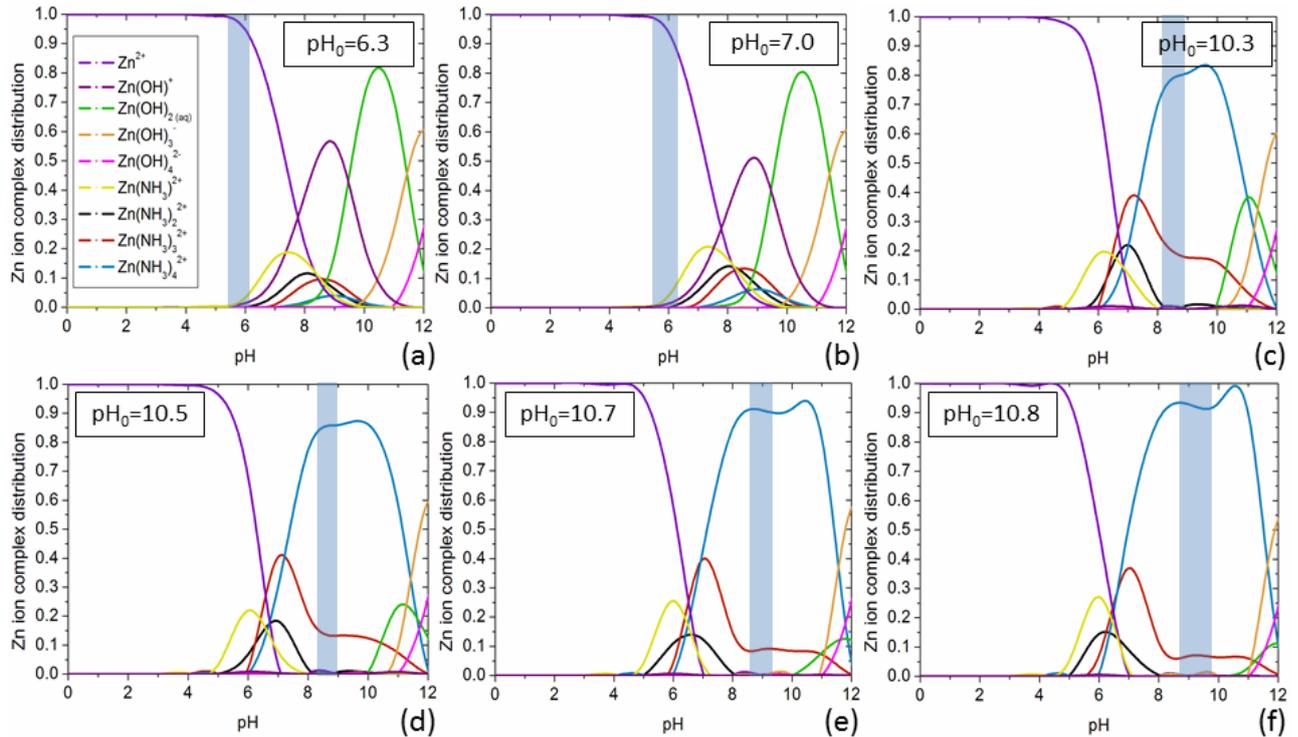


Figure II- 14. Diagrammes de prédominance des espèces Zn(II) à 90°C en fonction du pH calculés avec le logiciel Visual MINTEQ pour $[NH_3] = 36, 45, 284, 370, 485$ et 624 mM pour les pH_0 respectifs de 6,3, 7,0, 10,3, 10,5, 10,7 et 10,8.

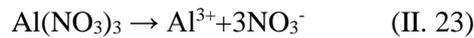
Cette augmentation de solubilité est cruciale, car le dépôt en bain chimique est normalement réalisé sous contrôle cinétique [1], c'est-à-dire que la vitesse de la réaction est contrôlée pour limiter une croissance homogène trop rapide et donc favoriser la croissance thermodynamiquement la plus stable qu'est la croissance hétérogène. La formation et le développement des nanofils de ZnO étant généralement réalisés au-delà de la limite métastable (définie dans le Chapitre I, paragraphe III.4.b), les croissances homogène et hétérogène sont donc présentes simultanément [42]. La croissance homogène, consommant rapidement les précurseurs en solution, est favorisée lorsque la sursaturation est importante. Pour éviter une sursaturation trop importante, il est donc nécessaire d'avoir un excès d'un des deux réactifs (i.e. Zn^{2+} ou OH^-) alors que

le réactif complémentaire est relâché progressivement. Dans le cas présent, le réactif relâché progressivement n'est pas le même pour toutes les conditions de croissance. Pour les bas pH_0 (de 6,3 à 7,0), les ions Zn^{2+} sont en excès dans la solution et les ions OH^- sont relâchés progressivement suivant l'hydrolyse graduelle du HMTA (dépendant du pH). Au contraire, pour les hauts pH_0 (supérieurs à 10,3), les ions OH^- sont en excès car directement relâchés par NH_3 . La concentration des ions Zn^{2+} est donc limitée par la formation de complexes $Zn(NH_3)_4^{2+}$. Néanmoins, dans la gamme de concentration de NH_3 entre 45 et 284 mM (incluant la concentration de HMTA) correspondant au pH_0 de 7,0 et 10,3, aucun des deux réactifs n'est relâché progressivement. La réaction n'est donc pas contrôlée cinétiquement. La sursaturation est ainsi trop importante, conduisant ainsi à l'apparition d'une croissance uniquement homogène.

Pour déterminer la sursaturation de chaque condition de croissance, le pH a été mesuré de manière *in situ* pendant la croissance et les courbes correspondant à ces mesures sont présentées sur la figure II-13(b). Lorsque les solutions sont introduites dans l'étuve, leur pH diminue tout au long de la croissance, en raison de la décomposition de l'eau lorsque la température augmente. En effet, le pK_e passe de 14 à 12,2 lorsque la température augmente de 25 à 90 °C. La concentration d'ions H_3O^+ devient donc plus importante et ainsi le pH ($= -\log([H_3O^+])$) diminue. Après 40 min, la solution atteint 80°C, et le pH reste approximativement constant jusqu'à la fin de la croissance. Le pH relevé à 40 min a donc été considéré pour déterminer la sursaturation de chaque solution. Il est de 5,74, 5,81, 8,5, 8,64, 8,83, 8,79 et 9,16 pour les pH_0 respectifs de 6,3, 7,0, 10,3, 10,5, 10,6, 10,7 et 10,8. Le logarithme de la sursaturation est présenté sur la figure II-13(c) par une flèche pour chaque condition de croissance aux pH mesurés. Celles-ci sont en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux. En effet, le volume déposé est d'autant plus élevé que la sursaturation est limitée. La sursaturation est plus importante pour un pH_0 de 7,0 que pour un pH_0 de 6,3, la croissance homogène est donc favorisée aux dépens de la croissance hétérogène menant à l'obtention d'un volume déposé inférieur pour un pH_0 de 7,0. Pour les pH_0 plus importants, allant de 10,3 à 10,8 correspondants à des concentrations de NH_3 entre 284 et 624 mM, la sursaturation diminue et donc le volume déposé sur le substrat augmente puisque la croissance hétérogène est favorisée. La dépendance de la sursaturation par rapport au pH_0 de la solution explique donc en grande partie les changements morphologiques des nanofils de ZnO, en particulier concernant le volume déposé. Néanmoins, cela n'explique pas en détails l'évolution de la longueur et du diamètre et donc du facteur de forme. Par exemple, dans la gamme des hauts pH_0 , la diminution de la sursaturation avec le pH_0 indique une augmentation du volume déposé sur le substrat mais n'explique pas pourquoi la longueur augmente fortement alors que le diamètre augmente très peu et reste inférieur au diamètre des nanofils élaborés à un pH_0 de 6,3.

b) Effet du pH_0 en présence d' $Al(NO_3)_3$ en solution sur le facteur de forme des nanofils de ZnO

Afin d'expliquer ces résultats, il faut considérer l'action des espèces Al(III) présentes en solution. Lorsque l' $Al(NO_3)_3$ est introduit dans la solution aqueuse, il se solubilise pour former les ions Al^{3+} selon :



Ces ions Al^{3+} forment alors des complexes d'espèces Al(III) de type $Al(OH)_n^{3-n}$ (n entier, $1 \leq n \leq 4$) avec les ions OH^- . A l'inverse des ions Zn^{2+} , les ions Al^{3+} ne forment pas de complexes stables avec NH_3 . Le diagramme de prédominance des espèces Al(III) est donc le même pour chaque condition de croissance. Ce diagramme, obtenu par simulation, est présenté en fonction du pH à 90°C sur la figure II-15. Sept complexes Al(III) ont été considérés pour ces simulations : Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3(aq)$, $Al(OH)_4^-$, $Al_2(OH)_2^{4+}$ et $Al_3(OH)_4^{5+}$. Les équations chimiques et les constantes associées sont les suivantes :



$$\text{avec } \beta_i^L = \frac{[Al_n L_i^{3n+}]}{[Al^{3+}]^n \cdot [L]^i} \quad (\text{II. 25})$$

où L est le ligand (i.e., les ions OH⁻).

Les différentes gammes de pH utilisées lors de la croissance pour cette étude sont indiquées en bleu sur la figure. La nature des espèces Al(III) en solution aqueuse est fortement dépendante du pH : les espèces sont majoritairement neutres pour les bas pH₀ compris entre 6,3 et 7,0 et négatives pour les hauts pH₀ de 10,3 à 10,8.

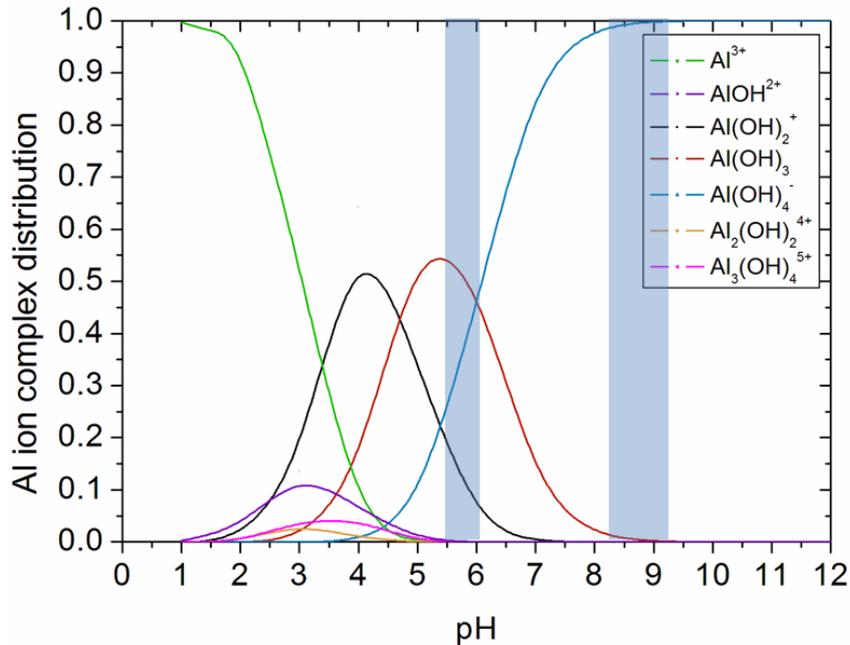


Figure II- 15. Diagramme de prédominance des espèces Al(III) à 90 °C en fonction du pH simulé avec le logiciel Visual MINTEQ pour [Al³⁺] = 1,5 mM.

Il est également nécessaire ici de considérer les différentes charges de surface des nanofils en fonction du pH. Dans la section I.2 de ce chapitre, il a été expliqué qu'en solution aqueuse la charge de la surface des oxydes dépend du pH à travers le PIE et que ce PIE était différent selon les plans cristallographiques (PIE (+c) < PIE (-c) < PIE (m)).

Concernant le dépôt en bain chimique utilisé dans le cas présent, il a été montré qu'au moins 92% des nanofils étaient de polarité Zn (+c) [43]. Cette polarité présente un PIE bien inférieur aux plans m. Les valeurs du PIE pour le ZnO cité dans la littérature étant compris entre 8 et 10 [44], il est donc largement envisageable qu'à un pH de 8,5 ± 0,25 (plateau de pH atteint pendant la croissance pour les pH₀ supérieur à 10,3), le PIE des plans +c (de polarité Zn) soit dépassé mais pas celui des plans m. Les plans m seront donc chargés positivement et les plans +c (de polarité Zn) seront chargés négativement pour les pH₀ supérieur à 10,3, comme représenté sur la figure II-16.

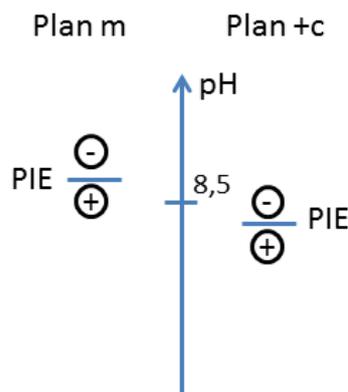


Figure II- 16. Schéma illustrant les différences de PIE attendues, les plans polaires +c et non polaires m étant respectivement chargés négativement et positivement à un pH de 8,5.

Dans cette gamme de pH_0 supérieur à 10,3, les complexes $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ sont prédominants en solution concernant les espèces Zn(II) et sont susceptibles d'interagir préférentiellement avec les plans +c chargés négativement des nanofils favorisant leur croissance axiale. De plus, les espèces Al(III) prédominantes sont les complexes $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ qui peuvent interagir électrostatiquement avec les plans m chargés positivement des nanofils pour inhiber leur croissance radiale. Ces deux processus physico-chimiques, résumés en figure II-17, favorisent donc la croissance axiale des nanofils de ZnO. La vitesse de croissance importante suivant l'axe +c trouve son origine d'une sursaturation faible en solution ainsi que des interactions électrostatiques favorables, expliquant l'augmentation du facteur de forme avec le pH_0 entre 10,3 et 10,8. Ceci peut également expliquer la transformation progressive des nanofils de ZnO en nano-crayons puis en nano-aiguilles lorsque le pH_0 de la solution est augmenté de 10,3 à 10,8. En effet, lorsque la vitesse de croissance axiale est bien supérieure à la vitesse de croissance radiale, une nouvelle couche est nucléée sur les plans latéraux du nanofils avant que la couche précédente n'atteigne le plan c du sommet du nanofil, qui se développe en outre bien plus rapidement. Ceci entraîne l'empilement de plans polaires c avec une surface de plus en plus réduite formant alors des nano-crayons, puis des nano-aiguilles, lorsque la vitesse de croissance est augmentée par une diminution de la sursaturation.

D'autre part, lorsque le pH_0 est compris entre 6,3 et 7,0, et donc inférieur au PIE des plans m ainsi que des plans +c, tous les plans du nanofil sont chargés positivement. Les espèces Zn(II) et Al(III) sont majoritairement présentes sous les formes respectives Zn^{2+} et $\text{Al}(\text{OH})_3$. Il n'y a donc pas d'interactions préférentielles entre les surfaces des nanofils de ZnO et les différents complexes en solution. Ainsi, en considérant que la forme de nanofil est gouvernée par des considérations thermodynamiques, aucune direction de croissance n'est davantage favorisée avec l'ajout de l' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, comme représenté sur la figure II-17.

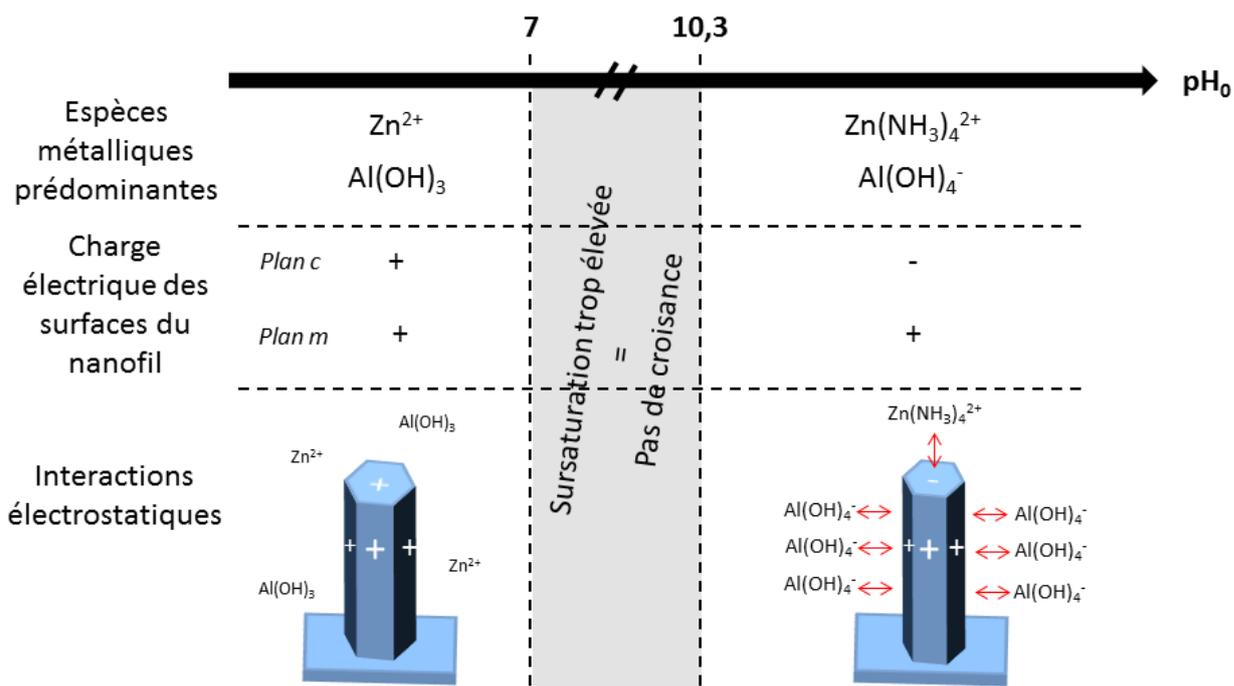


Figure II- 17. Schéma montrant l'effet du pH_0 de la solution sur les mécanismes de croissance des NFs de ZnO, principalement à travers les espèces Zn(II) ou Al(III) prédominantes ainsi que de la charge de surface des plans c et m.

La deuxième série d'échantillons est étudiée dans la section suivante. Cette fois, le pH_0 de la solution est constant et égal à 10,7 tandis que la concentration d' $Al(NO_3)_3$ en solution est variée. Cette étude va permettre de confirmer le mécanisme de croissance en présence de complexes Al(III) décrit pour les hauts pH_0 . En particulier, l'adsorption des complexes $Al(OH)_4^-$ sur les plans m pourra être confirmée si le facteur de forme des nanofils augmente avec la concentration d' $Al(NO_3)_3$ en solution. En effet l'inhibition de la croissance de ces plans sera plus importante si davantage de complexes sont adsorbés à leur surface.

2) Variations morphologiques en fonction du rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$

La morphologie des nanofils obtenus en fonction du rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ ajoutée en solution est étudiée cette fois encore grâce à des images MEB réalisées avec le même équipement que précédemment. Sur la figure II-18, il est possible d'observer, en vue de dessus ainsi qu'en coupe, l'évolution de cette morphologie en fonction du rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ ajouté en solution pour un pH_0 de 10,7.

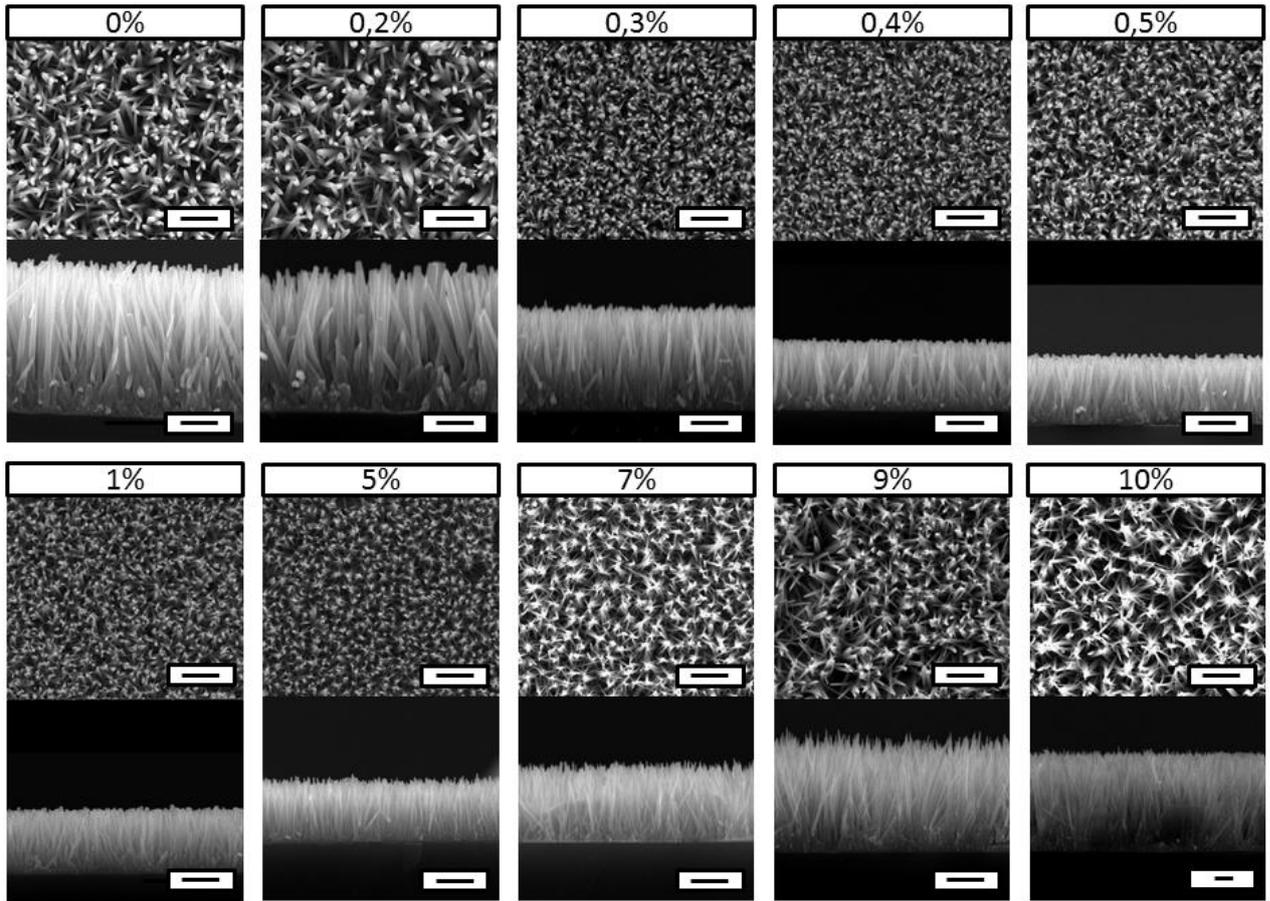


Figure II- 18. Images MEB en vue de dessus ainsi qu'en coupe des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique avec $[Al(NO_3)_3]+[Zn(NO_3)_2]= [HMTA]= 30$ mM, $[NH_3]= 500$ mM pour un pH_0 de 10,7 et un rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 0, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1, 5, 7, 9, et 10%. La barre d'échelle est de 1 μ m.

Grâce à ces images MEB, les évolutions de la longueur, du diamètre et du facteur de forme des nanofils peuvent être tracées en fonction du rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$. Ces résultats sont présentés sur la figure II-19. Le diamètre a été mesuré au sommet ainsi qu'à 300 nm sous le sommet des nanofils pour prendre en compte leur éventuel changement de forme. Ces différentes données nous indiquent donc des changements morphologiques significatifs sur la longueur, le diamètre et le rapport de forme. Il est finalement possible de tracer le volume de matière déposée par nanofil afin d'avoir une indication de la quantité de matière déposée de manière hétérogène sur le substrat. Ces données vont être exploitées dans le paragraphe suivant afin d'étudier l'impact du rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ sur la morphologie des nanofils.

a) Effet du rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ sur le volume des nanofils de ZnO

Tout d'abord, les nanofils ont une longueur de $4 \pm 0,4$ μ m à 0%, ce qui correspond à une vitesse de croissance axiale d'environ 22 nm/min. Le sommet de ces nanofils est en forme de crayon, ce qui est associé à une vitesse de croissance axiale importante. Lorsque le rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ augmente jusqu'à 1%, la longueur des nanofils diminue considérablement jusqu'à $1,5 \pm 0,4$ μ m, correspondant à une vitesse de croissance de 8 nm/min. Le sommet des nanofils est également affecté : pour ce rapport, les sommets sont plats et perdent cette forme de crayon. En plus de ces changements de

forme, la croissance homogène en solution est de plus en plus présente. Lorsque le rapport de $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ augmente de 1 à 10 %, la longueur des nanofils augmente drastiquement, et passe de $1,5 \pm 0,4 \mu\text{m}$ à $4,9 \pm 0,4 \mu\text{m}$, ce qui correspond à une vitesse de croissance de 27 nm/min. Les nanofils retrouvent progressivement leur forme de crayon, voire adoptent une forme d'aiguille à 10%.

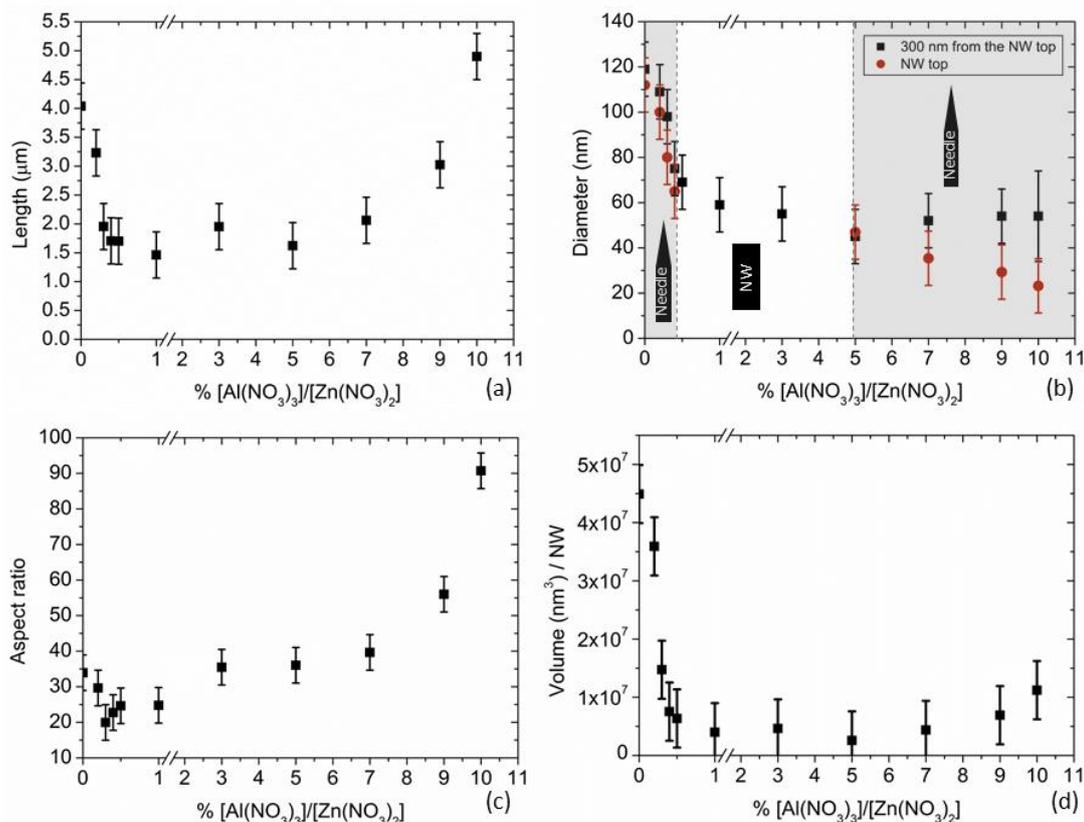


Figure II-19. Evolutions (a) de la longueur, (b) du diamètre au sommet des nanofils ainsi qu'à 300 nm sous le sommet, et (c) du facteur de forme des nanofils de ZnO en fonction du rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$. (d) Volume déposé par nanofil de ZnO déduit de la longueur et du diamètre en fonction du rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$.

Pour expliquer ces variations de longueur et de forme, le pH a été une nouvelle fois mesuré de manière *in situ* dans quatre de ces solutions de croissance, à savoir pour un rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 0%, 1%, 3% et 7%. Les courbes sont présentées sur la figure II-20(a). Le pH initial de chaque solution est strictement identique et égal à 10,7. Il diminue ensuite pour chaque solution tout au long de la croissance, dû à la décomposition de l'eau lorsque la température augmente comme expliqué précédemment.

Après 40 min dans l'étuve, la solution atteint la température de 85°C et le pH est égal à 8,75, 8,81, 8,88 et 9,05 pour des valeurs respectives du rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 0%, 7%, 3% et 1%. Après ces 40 min, le pH continue de diminuer jusqu'à un plateau de $8,3 \pm 0,1$ et cette décroissance reste dépendante des différents rapports de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$. La hiérarchie reste la même qu'à 40 min, où le pH est le plus faible pour 0% et le plus fort pour 1%.

Ces différences de pH jouent un rôle important sur les valeurs de solubilité du ZnO dans ces solutions. Pour illustrer ceci, la courbe théorique du logarithme de la solubilité en fonction du pH pour ces conditions de croissance, est représentée sur la figure II-20(b).

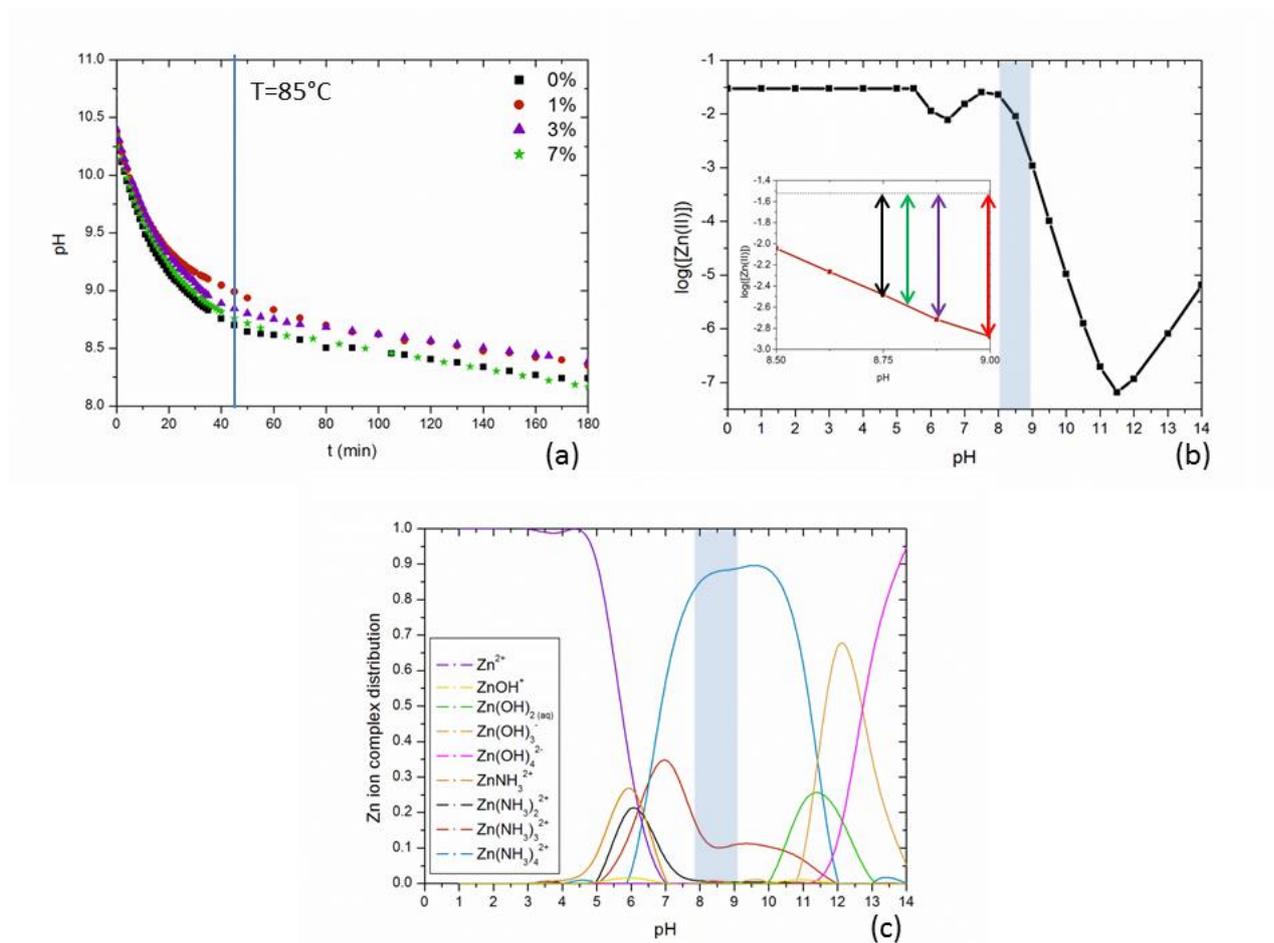


Figure II- 20. (a) Evolutions du pH pendant la croissance en fonction du temps pour des rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 0, 1, 3 et 7%. (b) Courbe de solubilité théorique à 90°C en fonction du pH calculée avec le logiciel Visual MINTEQ. L'insert représente la courbe de solubilité théorique dans la gamme de pH réduite entre 8.5 et 9. (c) Diagramme de prédominance des espèces Zn(II) à 90°C en fonction du pH calculé avec le logiciel Visual MINTEQ pour $[\text{NH}_3]_i = 500 \text{ mM}$.

Afin d'effectuer les simulations, la concentration de NH_3 est fixée à 500 mM et la contribution de la décomposition progressive du HMTA en NH_3 est négligée. La décomposition du HMTA a été étudiée dans plusieurs articles [39] [41] [40]. En particulier, une courbe de l'évolution de la concentration du HMTA durant la réaction à 90°C suggère que la moitié du HMTA s'est décomposé après 2h de réaction [39]. Dans cet article, la réaction est réalisée à un pH de 5,5. Lorsque le pH est plus important la vitesse de décomposition du HMTA est réduite [41] Il est donc tout à fait possible de supposer dans notre cas (au pH₀ de 10,7) que moins de la moitié du HMTA se sera décomposé après 40 min de réaction. La concentration de NH_3 en solution liée à la décomposition du HMTA est inférieure à 60 mM et donc négligeable par rapport à la concentration du NH_3 directement ajouté en solution.

Le logarithme de la sursaturation en solution est représenté par une flèche pour les différentes solutions de croissance choisies (0%, 1%, 3% et 7%), au pH mesuré à 40 min. Cette courbe montre notamment qu'une faible variation de pH induit une grande différence de sursaturation, ce qui peut expliquer les différences de volume de matière déposée par nanofil, ainsi que ces différences de longueur entre les différents rapports de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ en solution.

En particulier, la sursaturation est beaucoup plus importante pour un rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 1% que pour un rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 0%. Dans

les conditions de croissance utilisées, la limite métastable décrite dans le Chapitre I est très probablement franchie [42]. Une sursaturation plus importante augmente donc théoriquement la croissance homogène au détriment de la croissance hétérogène sur le substrat. En effet, expérimentalement, la croissance homogène est de plus en plus présente et une diminution du volume de matière déposée par nanofil sur le substrat est observée entre 0% et 1%. Au contraire, en augmentant d'avantage le rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ jusqu'à 7%, la sursaturation est progressivement diminuée favorisant donc progressivement la croissance hétérogène au détriment de la croissance homogène, le volume de matière déposée par nanofil étant donc augmenté.

D'autre part, il est important de noter que la densité apparente de nanofils de ZnO augmente entre 1 et 10%, atteignant une valeur plus importante à 10% qu'à 0%. Ceci engendre une augmentation du volume total de matière déposée sur le substrat qui n'est pas considéré dans le volume déposé par nanofil. Dans ces conditions, la valeur précise de la densité n'a pas pu être déterminée en raison de la forme particulière du réseau de nanofil à 10%. La figure II-21 présente une image MEB de l'échantillon à 10%, qui montre que les nanofils se rejoignent en leur sommet, rendant ainsi impossible le calcul du nombre de nanofils par μm^2 .

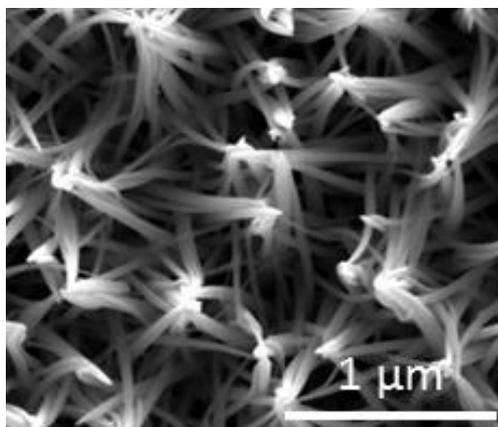


Figure II- 21. Image MEB des nanofils de ZnO obtenus pour un rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 10%.

L'allure de la courbe de solubilité obtenue sur la figure II-20(b) est expliquée de la même façon que précédemment. En effet, dans la gamme de pH considéré, le diagramme de prédominance de la figure II-20(c) montre que les espèces Zn(II) prédominantes en solution sont majoritairement les complexes de type $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ et, dans une moindre mesure, les complexes de type $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$. Ces complexes de la forme $\text{Zn}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ solubilisent le ZnO et leur formation peut expliquer l'augmentation de la solubilité dans la gamme de pH considéré, comme le montre la figure II-20(b). L'augmentation de la solubilité permet de limiter la sursaturation en solution, ce qui est en faveur de la croissance hétérogène du ZnO aux dépens de la croissance homogène. La forme de crayon ou d'aiguille des nanofils pour certains rapports de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ est ainsi liée à une vitesse de croissance axiale importante, comme cité précédemment. Ces formes spécifiques apparaissent à 0% et pour des rapports de concentration supérieurs à 5%, ce qui correspond aux sursaturations les plus faibles et donc à des vitesses de croissance axiale élevées. Ces formes en crayon ou en aiguille sont observées sur les images MEB et MEBT présentées sur la figure II-22.

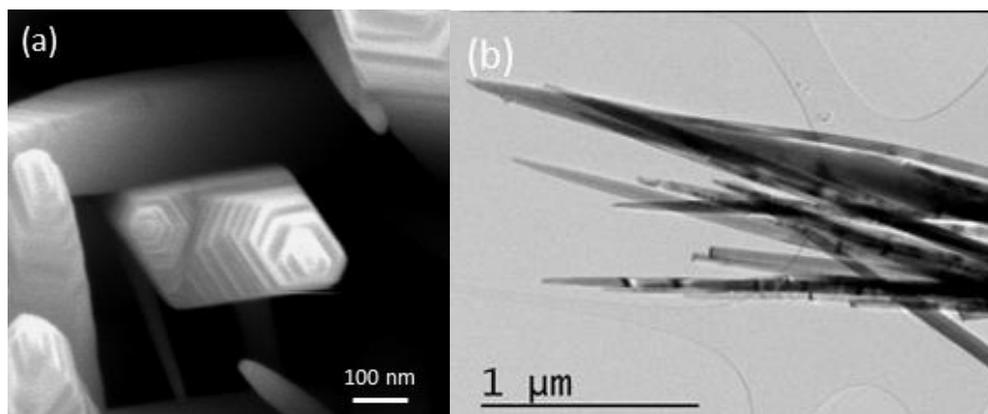


Figure II- 22. (a) Image MEB des nanofils de ZnO pour un rapport $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 0% après 2h de croissance. (b) Image TEM des nanofils de ZnO pour un rapport $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 7%.

b) Effet du rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ sur le diamètre des nanofils de ZnO

Le diamètre au sommet des nanofils élaborés avec un rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 0% est en moyenne de 112 ± 12 nm, alors qu'à 300 nm sous le sommet des nanofils, il est en moyenne de 119 ± 12 nm. Cette mesure est cohérente avec la forme des nanofils en crayon observée sur la figure II-22. En augmentant le rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 0 à 1%, le diamètre des nanofils est fortement réduit et atteint 59 ± 12 nm. Ceci est attribué à la diminution du volume déposé sur le substrat et à l'augmentation de la croissance homogène liée à une sursaturation en solution qui devient plus importante. Lorsque le rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ passe de 1 à 10%, le diamètre des nanofils reste constant autour de 55 ± 12 nm, malgré la diminution de la sursaturation et donc l'augmentation du volume déposé sur le substrat. De plus, la différence de diamètre au sommet et à 300 nm sous le sommet des nanofils est très marquée pour des rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ entre 7 et 10%. Cette différence est encore plus marquée pour ces rapports de concentration que pour les nanofils élaborés à un rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 0%. La différence entre ces deux valeurs atteint 30 nm pour le rapport de concentration de 10%, liée à une vitesse de croissance axiale élevée de 27 nm/min. Pour ce rapport, les nanofils atteignent un facteur de forme de 90 en maintenant un diamètre de 50 nm.

Cette augmentation significative du facteur de forme des nanofils de ZnO avec le rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ dans la solution de croissance est expliquée schématiquement sur la figure II-23.

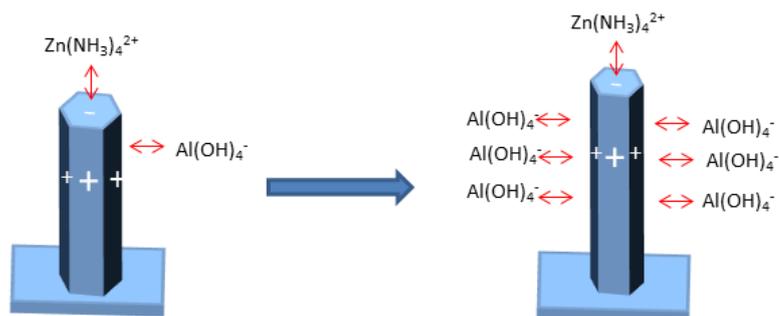


Figure II- 23. Schéma montrant l'effet de l'augmentation de la concentration d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en solution à travers l'adsorption d'une plus grande quantité de complexes de type $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ sur les plans m du nanofils à un pH de 8,5.

Il a été montré dans la section précédente que la différence de PIE entre les plans +c et m des nanofils entraîne des différences de charges de surface entre ces deux plans lorsque le pH est proche de 8,5. Les plans +c sont chargés négativement et les plans m positivement. C'est également le cas dans cette étude. A ce pH, les complexes de type $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ sont prédominants en solution. Ils interagissent donc avec les plans m chargés positivement et inhibent leur croissance. Les espèces Zn(II) majoritaires sont les complexes $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ qui réagissent préférentiellement avec les plans +c.

Lorsque le rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ en solution augmente, de plus en plus de complexes de type $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ sont créés et adsorbés à la surface des plans m et donc inhibent la croissance de ce plan en favorisant la croissance du plan c. Ce phénomène ainsi que la diminution de la sursaturation expliquent alors l'augmentation significative du rapport de forme avec le rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ et confirme le mécanisme de croissance décrit pour les hauts pH_0 en présence d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, dans la section précédente.

IV) Conclusions

Dans ce chapitre, deux approches ont été étudiées pour contrôler la morphologie des nanofils : la variation du pH_0 de la solution de croissance par l'ajout de NH_3 et l'ajout de différentes concentrations d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Ces études aboutissent à un diagramme de croissance présenté sur la figure II-24, selon deux axes : le rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ en solution et le pH_0 . Ce diagramme a été obtenu grâce à des mesures de pH *in situ*, des simulations thermodynamiques et des considérations électrostatiques présentées tout au long du chapitre. Il est nécessaire de considérer deux facteurs pour expliquer ce schéma : la quantité de matière déposée sur le substrat et la manière dont cette matière déposée est organisée c'est-à-dire le facteur de forme des nanofils. Le diagramme indique tout d'abord les zones de pH à choisir pour obtenir une croissance de nanofils sur un substrat quelle que soit la concentration d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en solution (entre 6,3 et 7,0 et au-dessus de 10,3). Entre 6,3 et 7,0, le volume de matière déposée sur le substrat diminue avec le pH et la concentration d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en solution n'influence pas le facteur de forme des nanofils. Dans cette gamme de pH, le facteur de forme des nanofils obtenus est à peu près de 10. Dans la gamme de pH supérieur à 10,3, le volume déposé augmente avec le pH. A pH constant, le volume déposé diminue entre 0% et 1 % d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ dans la solution puis augmente entre 1% et 10%. En d'autres termes, le volume déposé sera minimum pour 1% d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ à un pH autour de 10,3 et il sera maximum à 10% d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ à un pH autour de 11. En parallèle, dans cette gamme de pH, les complexes de type $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ sont majoritaires et interagissent majoritairement avec les plans +c, ce qui augmente le facteur de forme. Finalement, pour une quantité d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ suffisante, les complexes de type $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ majoritaires en

solution inhibent la croissance radiale, augmentant également le facteur de forme des nanofils. Dans cette gamme de pH, le facteur de forme varie d'environ 6 à 90. L'obtention de longs nanofils à grand rapport de forme peut s'obtenir avec des pH_0 autour de 11 et des rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ autour de 10%.

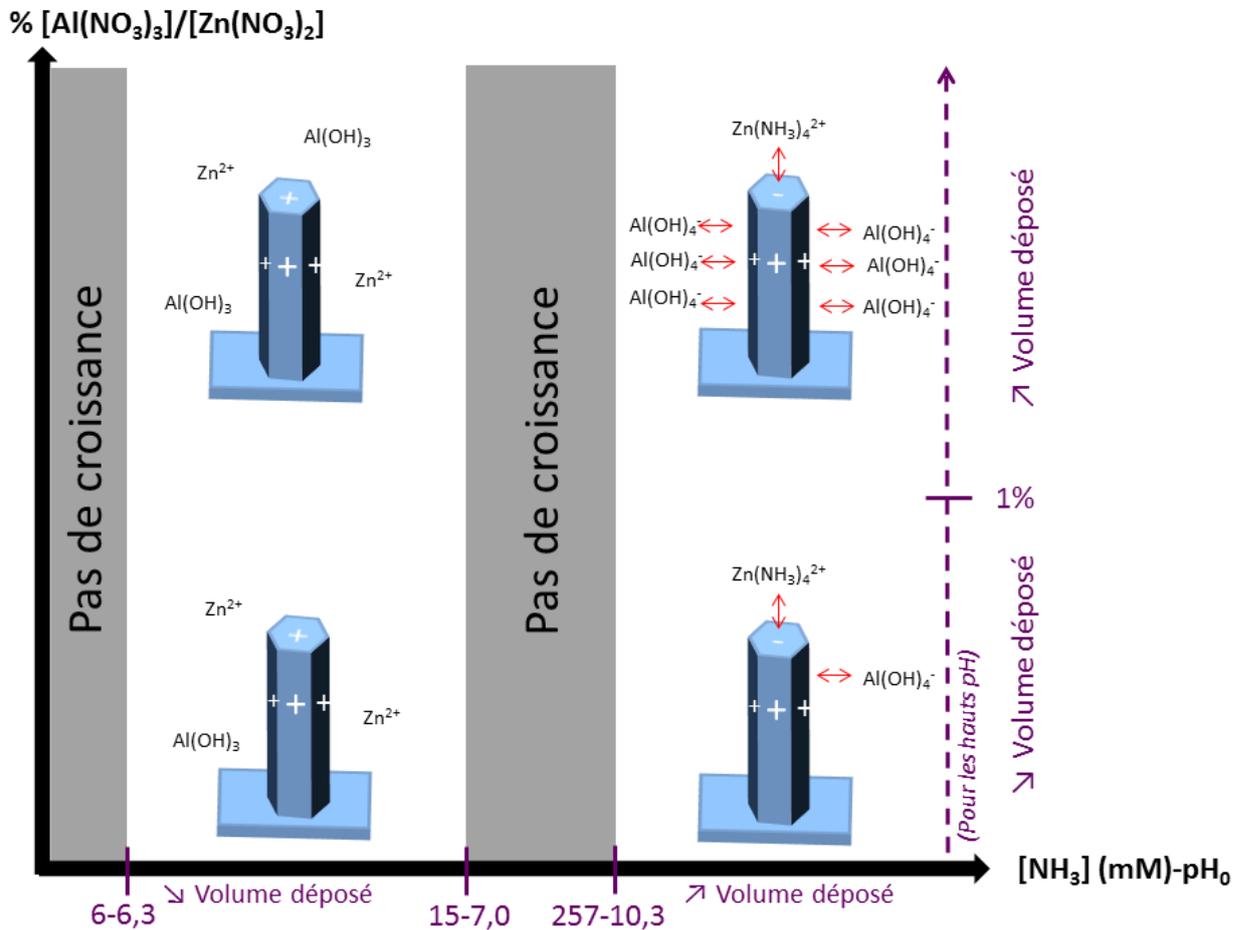


Figure II- 24. Schéma récapitulatif de l'effet du pH_0 ainsi que du rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ en solution sur le mécanisme de croissance des nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique.

L'aluminium a été démontré comme étant un élément dopant du ZnO, lorsqu'il est incorporé dans les sites Zn. Après cette étude concernant la morphologie, il serait intéressant d'étudier l'éventuelle incorporation de l'aluminium dans les nanofils de ZnO et son éventuel effet sur les propriétés électriques de ces nanofils, ce qui sera l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie :

- [1] K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway et P. O'Brien, «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.
- [2] H. Xu, H. Wang, Y. Zhang, W. He, M. Zhu, B. Wang et H. Yan, «Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with controllable morphology,» *Ceramics International* , vol. 30, pp. 93-97, 2004.
- [3] G. MU, R. V. Gudavarthy, E. A. Kulp et J. A. Switzer, «Tilted Epitaxial ZnO Nanospears on Si(001) by Chemical Bath Deposition,» *Chem. Mater.*, vol. 21, pp. 3960-3964, 2009.
- [4] J. J. Richardson et F. F. Lange, «Controlling Low Temperature Aqueous Synthesis of ZnO. 1. Thermodynamic Analysis,» *Crystal Growth & Design*, vol. 9, pp. 2570-2575, 2009.
- [5] C. Hubert, N. Naghavi, B. Canava, A. Etcheberry et D. Lincot, «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)₂ absorbers,» *Thin Solid Films*, vol. 515, 2007.
- [6] Y. Tak et K. Yong, «Controlled Growth of Well-Aligned ZnO Nanorod Array Using a Novel Solution Method,» *J. Phys. Chem. B* , vol. 109, pp. 19263-19269, 2005.
- [7] C.-H. Lu et C.-H. Yeh, «Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder.,» *Ceramics International*, vol. 26, pp. 351-357, 2000.
- [8] J. Zhang, L. Sun, J. Yin, H. Su, C. Liao et C. Yan, «Control of ZnO Morphology via a Simple Solution Route.,» *Chem. Mater.* , vol. 14, pp. 4172-4177, 2002.
- [9] H. Zhang, D. Yang, D. Li, X. Ma, S. Li et D. Que, «Controllable Growth of ZnO Microcrystals by a Capping-Molecule-Assisted Hydrothermal Process,» *Crystal Growth and Design*, vol. 5, pp. 547-550, 2005.
- [10] J.-M. Jang, S.-D. Kim, H.-M. Choi, J.-Y. Kim et W. Jung, «Morphology change of self-assembled ZnO 3D nanostructures with different pH in the simple hydrothermal process,» *Materials Chemistry and Physics* , vol. 113, pp. 389-394, 2009.
- [11] J.-H. Tian, J. Hu, S.-S. Li, F. Zhang, J. Liu, J. Shi, X. Li, Z.-Q. Tian et Y. Chen, «Improved seedless hydrothermal synthesis of dense and ultralong ZnO nanowires,» *Nanotechnology* , vol. 22, p. 245601, 2011.
- [12] Y. Gao, M. Nagai et T.-C. S. J.-J. Chang, «Solution-Derived ZnO Nanowire Array Film as Photoelectrode in Dye-Sensitized Solar Cells,» *Crystal Growth and Design* , vol. 7, pp. 2467-2471, 2007.
- [13] C. Xu, P. Shin, L. Cao et D. Gao, «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.

- [14] J. Joo, B. Y. Chow, M. Prakash, E. S. Boyden et J. M. Jacobson, «Face-selective electrostatic control of hydrothermal zinc oxide nanowire synthesis,» *Nature Mater.*, vol. 10, p. 596, 2011.
- [15] H. E. Belghiti, T. Pauporté et D. Lincot, «Mechanistic study of ZnO nanorod array electrodeposition,» *physica status solidi (a)*, vol. 205, pp. 2360-2364, 2008.
- [16] R. Parize, *Thèse: Architectures radiales à base de nanofils de ZnO pour des applications photovoltaïques*, 2017.
- [17] R. Parize, J. Garnier, O. Chaix-Pluchery, C. Verrier, E. Appert et V. Consonni, «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.
- [18] A. Sugunan, H. Warad, M. Boman et J. Dutta, «Zinc Oxide nanowires in chemical bath seeded substrates: Role of hexamine,» *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, vol. 39, pp. 49-56, 2006.
- [19] M. Law, L. Greene, J. Johnson, R. Saykally et P. Yang, «Nanowire dye-sensitized solar cells,» *Nature Mater.*, vol. 4, pp. 455-459, 2005.
- [20] J. Qiu, X. Li, F. Zhuge, X. Gan, X. Gao, W. He, S.-J. Park, H.-K. Kim et Y.-H. Hwang, «Solution-derived 40 μm vertically aligned ZnO nanowire arrays as photoelectrodes in dye-sensitized solar cells,» *Nanotechnology*, vol. 21, p. 195602, 2010.
- [21] B. Liu et H. Zeng, «Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 4430-4431, 2003.
- [22] H. S. Choi, M. Vaseem, S. G. Kim, Y. H. Im et Y. B. Hahn, «Growth of high aspect ratio ZnO nanorods by solution process: Effect of polyethyleneimine,» *J. Solid State Chem.*, vol. 189, pp. 25-31, 2012.
- [23] Z. Tian, J. Voigt, J. Liu, B. McKenzie et M. McDermott, «Biomimetic arrays of oriented helical ZnO nanorods and columns,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, pp. 12954-12955, 2002.
- [24] L. Xu, Y. Guo, Q. Liao, J. Zhang et D. Xu, «Morphological control of ZnO nanowires by electrodeposition,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 13519-13522, 2005.
- [25] C. Kunze, M. Valtiner, R. Michels, K. Huber et G. Grundmeier, «Self-localization of polyacrylic acid molecules on polar ZnO(0001)-Zn surfaces,» *Phys. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 12959-12967, 2011.
- [26] M. Valtiner, S. Borodin et G. Grundmeier, «Stabilization and Acidic Dissolution Mechanism of Single-Crystalline ZnO(0001) Surfaces in Electrolytes by In-Situ AFM Imaging and Ex-Situ LEED,» *Langmuir*, vol. 24, pp. 5350-5358, 2008.
- [27] J. W. Bullard et M. J. Cima, «Orientation Dependence of the Isoelectric Point of TiO₂ (Rutile) Surfaces,» *Langmuir*, vol. 22, pp. 10264-10271, 2006.
- [28] R. J. Kershner, J. W. Bullard et M. J. Cima, «Zeta Potential Orientation Dependence of Sapphire Substrates,» *Langmuir*, vol. 20, pp. 4101-4108, 2004.

- [29] J.-P. Jolivet, De la solution à l'oxyde. 2ème édition, EDP Sciences - CNRS Edition, 2016.
- [30] T. Hiemstra, v. R. W.H. et G. Bolt, «Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants,» *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 133, pp. 91-104, 1989.
- [31] T. Hiemstra, J. De Wit et W. van Riemsdijk, «Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: a new approach II. Application to various important (hydr)oxides.,» *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 133, pp. 105-117, 1989.
- [32] E. Palacios-Lidon, B. Pérez-Garcia, P. Vennéguès, J. Colchero, V. Munoz-Sanjosé et J. Zuniga-Pérez, «Anisotropic chemical etching of semipolar {10-1-1}/{10-1+1} ZnO crystallographic planes: polarity versus dangling bonds,» *Nanotechnology*, vol. 20, p. 065701, 2009.
- [33] W. C. J. M. Tsai, «Characteristic of Al-doped ZnO nanorods by hydrothermal process,» *Key engineering materials*, 2010.
- [34] C.-H. Hsu et D.-H. Chen, «Synthesis and conductivity enhancement of Al-doped ZnO nanorod array thin films,» *Nanotechnology*, vol. 21, 2010.
- [35] K. Fang, «Surface and physical characteristics of ZnO:Al nanostructured films,» *Journal of applied physics*, 2009.
- [36] T. T. R. A. W. K. W. Runbang Tao, «Electrochemical and structural analysis of Al-doped ZnO nanorod arrays in dye-sensitized solar cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 214, pp. 159-165, 2012.
- [37] V. S. M. Eskandari, «Growth of Al-doped ZnO nanorod arrays on the substrate at low temperature,» *Physica E*, 2010.
- [38] A. Goux, T. Pauporte, J. Chivot et D. Lincot, «Temperature effects on ZnO electrodeposition,» *Electrochim. Acta*, vol. 50, p. 2239, 2005.
- [39] M. Ashfold, R. Doherty, N. Ndifor-Angwafor, D. J. Riley et Y. Sun, «The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures,» *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 8679-8683, 2007.
- [40] H. Tada, «Decomposition Reaction of Hexamine by Acid,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 82, 1960.
- [41] J. Strom Jr. et H. Won Jun, «Kinetics of hydrolysis of methanamine,» *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 69, pp. 1261-1263, 1980.
- [42] D. Lincot, «Solution growth of functional zinc oxide films and nanostructures,» *MRS Bulletin*, vol. 35, p. 778, 2010.
- [43] S. Guillemin, R. Parize, J. Carabetta, V. Cantelli, D. Albertini, B. Gautier, G. Brémond, D. D. Fong, H. Renevier et V. Consonni, «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.

- [44] G. Parks, «The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solide Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems.,» *Chem. Rev.*, vol. 65, pp. 177-198, 1965.
- [45] K. Govender, D. Boyle, P. O'Brien, D. Binks, D. West et D. Coleman, «Room-Temperature Lasing Observed from ZnO Nanocolumns Grown by Aqueous Solution Deposition,» *Adv. Mater.* , vol. 14, pp. 1221-1224, 2002.

Chapitre III : Dopage extrinsèque de type n des nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique : Etude de l'incorporation de l'aluminium

Table des matières

I) DOPAGE DU ZNO : ETAT DE L'ART	83
1) PRINCIPES.....	83
2) DOPAGE DES COUCHES MINCES DE ZNO.....	83
3) DOPAGE DES NANOFILS DE ZNO.....	85
II) RESULTATS CONCERNANT L'INCORPORATION DE L'ALUMINIUM DANS LES NANOFILS DE ZNO ELABORES PAR DEPOT EN BAIN CHIMIQUE	88
1) SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE X DANS UN MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ET DANS UN MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE A TRANSMISSION.....	88
a) <i>Etude de la série d'échantillons concernant la variation du pH_0</i>	89
b) <i>Etude de la série d'échantillons concernant la variation du rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$</i>	90
2) DIFFRACTION DES RAYONS X.....	92
a) <i>Etude de la série d'échantillons concernant la variation du pH_0</i>	93
b) <i>Etude de la série d'échantillons concernant la variation du rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$</i>	94
3) SPECTROSCOPIE RAMAN EN TEMPERATURE.....	95
a) <i>Principes et démarche expérimentale</i>	95
b) <i>Etude de la série d'échantillons concernant la variation du pH_0</i>	97
c) <i>Etude de la série d'échantillons concernant la variation du rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$</i>	103
d) <i>Conclusion de l'étude Raman sur les deux séries d'échantillons</i>	108
4) TECHNIQUES LOCALES DE CARACTERISATION ELECTRIQUE.....	109
a) <i>Mesures électriques sur nanofil unique</i>	109
b) <i>Méthodes de caractérisation électrique par microscopie à force atomique</i>	109
III) CONCLUSIONS	119

Dans le Chapitre I, nous avons expliqué que les nanofils de ZnO élaborés dans cette thèse par dépôt en bain chimique sont optimisés en vue de leur intégration en tant que semiconducteur de type n dans des cellules solaires de 3^{ème} génération. Il a également déjà été cité qu'en plus de l'aspect morphologique des nanofils de ZnO utilisés, leur dopage de type n dans cette application sont essentiels pour l'obtention de bonnes performances concernant les cellules. L'influence des deux paramètres étudiés précédemment (le pH et le rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ en solution) sur le dopage par dépôt en bain chimique des nanofils sera spécifiquement étudiée dans ce chapitre par l'emploi d'une large variété de techniques de caractérisation avancée telles que l'analyse dispersive en énergie de la spectrométrie de fluorescence des rayons X (EDS), la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, et des techniques de microscopie à force atomique en mode électrique.

I) Dopage du ZnO : état de l'art

1) Principes

Le dopage extrinsèque de type n consiste à ajouter des atomes donneurs dans la maille du ZnO. Cet élément donneur doit posséder un ou plusieurs électrons supplémentaires dans sa bande de valence que le zinc s'il est en site Zn ou que l'oxygène s'il est en site O. Lorsque ces éléments sont ajoutés dans la maille du ZnO, la concentration de porteurs libres (n) dans le matériau augmente. La résistivité du matériau (ρ) est directement reliée à cette quantité de porteurs par l'équation :

$$\rho = \frac{1}{qn\mu_n} \quad (\text{III. 1})$$

Dans cette équation, la mobilité μ_n intervient. Celle-ci traduit l'aptitude des charges à se déplacer dans le réseau cristallin sous l'action d'un champ électrique.

2) Dopage des couches minces de ZnO

Bien que le ZnO soit intrinsèquement de type n, comme expliqué dans le premier chapitre, il est assez difficile de contrôler parfaitement ce dopage intrinsèque lors des croissances ou par l'intermédiaire de traitements post-dépôts (i.e. recuit thermique, traitement plasma...) et les résistivités obtenues restent trop élevées. Le dopage extrinsèque de type n permet en principe de rendre le dopage plus contrôlable et plus stable. Il permet également d'abaisser considérablement la résistivité électrique du ZnO. Ce dopage est généralement effectué sur des couches minces, dans le but d'élaborer des oxydes transparents conducteurs dans lesquels une résistivité très faible de l'ordre de quelques $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ est nécessaire. Les premiers essais de dopage de type n de ce matériau ont été réalisés dans les années 1950 par Hauffe et al. [1]. Les éléments utilisés pour le dopage dans ces travaux étaient l'Al, le Cr, le Ga et l'In. Aujourd'hui, il y a majoritairement deux types d'éléments utilisés pour le dopage de type n du ZnO : les éléments de la colonne III du tableau périodique (B, Al, Ga, et In) qui se placent en substitution dans les sites Zn et les éléments de la colonne VII (Cl, Br ou I) qui se placent en substitution dans les sites O. Concernant notamment les techniques de dépôt en phase vapeur, les éléments de la colonne III (B, Al, Ga, et In) sont les plus utilisés. En effet, ces éléments ont une pression de vapeur saturante bien inférieure à celles du Cl, Br ou I, et ces derniers ont tendance à s'accumuler dans le réacteur rendant le contrôle du dopage difficile. Parmi les éléments de la colonne III, plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour déterminer lequel sera le plus efficace.

Le premier paramètre est le rayon ionique (r_i) des éléments donneurs par rapport au rayon atomique du Zn. Dans ce cas, l'Al et le Ga sont les plus adaptés, car leur rayon atomique est proche de celui du Zn : $r_i(\text{Ga}) \approx 62$ pm, $r_i(\text{Zn}) \approx 74$ pm et $r_i(\text{Al}) = 53,5$ pm. Au contraire, les rayons ioniques du B et de l'In sont sensiblement différents : $r_i(\text{B}) = 11$ pm et $r_i(\text{In}) = 80$ pm. Les résultats expérimentaux obtenus dans la littérature montrent que la limite de solubilité de l'aluminium dans le ZnO est de l'ordre de 1,8 at.%, ce qui est supérieur à celle des autres éléments [2]. Il faut également prendre en compte l'enthalpie de formation de l'oxyde correspondant à l'élément donneur, car plus celle-ci sera négative, plus il sera difficile d'activer électriquement l'élément incorporé dans le ZnO. Dans ce cas, le Ga présente un avantage sur l'Al car l'enthalpie de formation de l'oxyde de gallium est de -5,64 eV contre -8,66 eV pour l'oxyde d'Al [2]. Néanmoins, la résistivité électrique la plus faible a été obtenue grâce à un dopage à l'aluminium et s'élève à $9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ [3]. Cette valeur n'a cependant été rapportée qu'une seule fois, et en moyenne, les résistivités présentées grâce à un dopage à l'aluminium varient entre 2 et $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Les différentes valeurs de résistivités relevées dans la littérature avec les dopants de la colonne III sont présentées sur la figure III-1.

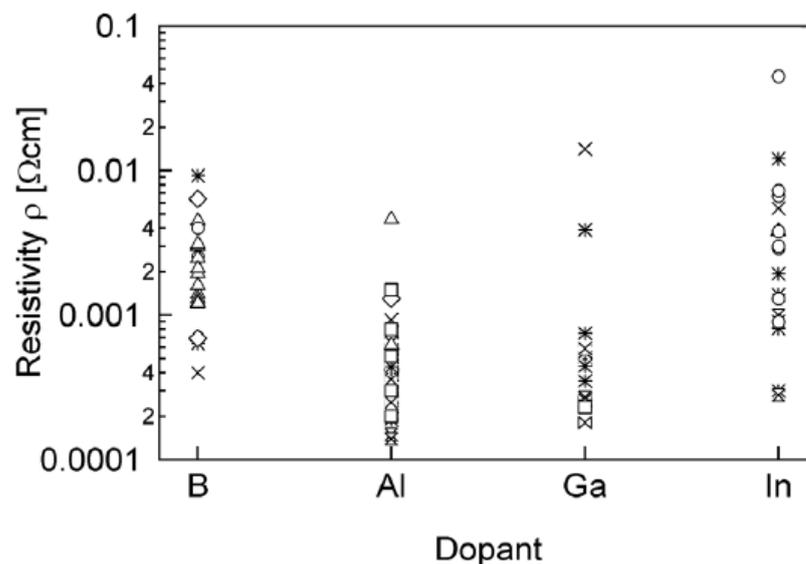


Figure III- 1. Résistivités de couches minces de ZnO dopées avec les éléments B, Al, Ga et In [2].

D'autres éléments, comme les métaux de transitions (le Co notamment), sont parfois incorporés dans la maille du ZnO pour lui conférer certaines propriétés magnétiques [4]. Il est également possible d'utiliser le Mg qui modifie les propriétés électroniques par la formation d'un alliage ternaire ZnMgO [5].

Il est possible de doper les couches minces de ZnO par une large variété de méthodes de dépôt : le dépôt chimique en phase vapeur, l'évaporation, la pyrolyse d'aérosol, l'ablation laser pulsé, l'épitaxie par jet moléculaire etc. L'incorporation des éléments dopants sera plus ou moins efficace d'une méthode à l'autre. Théoriquement, l'épitaxie par jet moléculaire paraît la plus adaptée pour avoir une bonne incorporation, mais la résistivité la plus basse a été obtenue grâce à l'ablation laser pulsé [3]. En plus de ces méthodes de dépôt en phase vapeur, le dopage du ZnO grâce à des techniques de dépôt en phase liquide a également déjà été étudié. On peut citer par exemple le dépôt électrochimique, où le dopant utilisé est souvent le Cl, car le précurseur de Zn est typiquement du chlorure de zinc. Il est possible d'atteindre par cette technique des densités de porteur de $9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [6]. Finalement, les techniques de dépôt sol-gel, comme celle utilisée dans cette thèse pour le dépôt de la couche d'amorce, ont également été utilisées pour le dopage des couches minces de ZnO. Elles mènent généralement à des résistivités électriques plus élevées et de l'ordre de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ [7].

Le dopage des couches minces est donc largement étudié dans la littérature et permet de comparer les avantages et inconvénients de plusieurs éléments donneurs utilisés pour celui-ci. Au contraire, dans ce chapitre, le dopage des nanofils de ZnO est le sujet d'intérêt, mais il est beaucoup moins étudié dans la littérature, comme il sera montré dans la section suivante.

3) Dopage des nanofils de ZnO

Le dopage extrinsèque de type n des nanofils de ZnO a été rapporté pour des techniques de dépôt en phase vapeur. Le Tableau III-1 résume quelques exemples de nanofils dopés grâce à différentes techniques de croissance et avec différents éléments. Le dopage est très souvent confirmé dans ces articles à l'aide de méthodes de caractérisations physiques, et principalement de caractérisations électriques 2 pointes ou 4 pointes sur un nanofil unique.

Tableau III- 1. Exemples de dopage de nanofils de ZnO par technique en phase vapeur.

Référence	Élément	Méthode de dépôt	Niveau de dopage /Résistivité
Yuan <i>et al.</i> [8]	Ga	CVD	10^{20} - 10^{21} cm ⁻³
Shen <i>et al.</i> [9]	Al	CVD	3×10^{-3} Ω.cm

Le dopage des nanofils de ZnO par des techniques de dépôt en phase liquide est quant à lui plus complexe, car les croissances sont réalisées à des températures relativement faibles et à pression ambiante. Dans l'article de Joo *et al.* [10] cité dans le chapitre précédent, il est indiqué que les nanofils de ZnO ne peuvent pas être dopés dans ces conditions de température et de pression. En effet, la solubilité maximum d'un élément donneur en site Zn dans le ZnO dépend de la température selon la formule [11] :

$$X(D_{Zn}) = \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (\text{III. 2})$$

où D_{Zn} est le cation D en substitution dans un site Zn, k est la constante de Boltzmann, ΔS est la variation d'entropie liée à la substitution d'un cation par un autre, ΔH est l'enthalpie de formation, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour substituer un atome de zinc par un atome D.

Les valeurs de ΔH et ΔS sont calculées à l'aide de simulations. Celles-ci sont disponibles dans la littérature concernant le Mg et valent approximativement à $\Delta H \sim 0,29$ eV/unité de formule et $\exp(\Delta S/k) \sim 2$ [10]. Il est ainsi possible de calculer approximativement la solubilité maximum d'un atome de Mg dans les nanofils de ZnO élaborés à 90°C, la valeur déterminée étant de 2×10^{-4} [10]. Cette valeur étant assez faible, l'incorporation de Mg dans la maille du ZnO lors de la croissance est peu probable. Il est aisé d'extrapoler que cette valeur soit également assez faible pour d'autres éléments.

De plus, l'apparition de complexes neutres et de précipités en solution aqueuse pourrait empêcher l'incorporation des éléments dopants dans les nanofils.

Il est tout de même possible de trouver dans la littérature des nanofils de ZnO élaborés par dépôt électrochimique en présence de chlore en solution démontrant une concentration de porteurs allant jusqu'à 10^{19} voire 10^{20} cm⁻³ [12] [13]. Cette quantité de porteur a été mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette mesure est donc fiable et démontre clairement l'activation électrique des dopants.

Concernant le dépôt en bain chimique, la littérature est beaucoup moins claire et définitive sur l'obtention d'un dopage pour les nanofils de ZnO. L'incorporation d'éléments de métaux de transition ainsi

que du Mg est ici aussi parfois présentée pour modifier les propriétés magnétiques ou réduire l'absorption de la lumière dans le visible [14]. Pour le dopage visant à améliorer les propriétés électriques des nanofils, les éléments donneurs utilisés dans les quelques articles sur le sujet répertoriés dans le Tableau III-2 sont majoritairement l'aluminium, le gallium et l'indium. Un précurseur de l'un de ces éléments sous forme nitrate, sulfate ou encore chlorure est alors simplement ajouté dans la solution de croissance. La caractérisation de la présence de cet élément dopant est généralement réalisée par EDS. Certains articles mentionnent le décalage d'un des pics de diffraction du ZnO qui serait associé à l'incorporation d'un élément dopant dans la maille du ZnO. D'autres travaux utilisent la photoluminescence pour mettre en évidence la présence de défauts associés mais ne montrent pas de transitions radiatives spécifiques à l'aluminium, au gallium ou à l'indium. Enfin, des contributions emploient la spectrométrie de photoélectron induits par rayons X (l'XPS) pour mettre en évidence des liaisons chimiques avec l'élément dopant dans le matériau et la spectrophotométrie UV-visible pour révéler des différences de gap optiques dans les nanofils.

Néanmoins, même si l'ensemble de ces analyses apportent parfois quelques éléments en faveur du dopage, aucun article ne prouve définitivement l'incorporation et l'activation électrique des dopants dans les nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique. Ceci est d'autant plus vrai que la maîtrise du dopage par dépôt en bain chimique, comme nous le verrons dans ce chapitre, requiert des conditions bien précises, qui sont soit non précisées soit non réunies ; de fait, il est fort probable qu'aucun dopage effectif n'ait été effectué dans la vaste majorité des articles cités dans le Tableau III-2. Trois articles sont toutefois intéressants à commenter. Tao et al. [15] et Yun et al. [16] montrent une augmentation du rendement d'une cellule à colorant lorsque celle-ci est à base de nanofils de ZnO élaborés en présence d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en solution avec une concentration de NH_3 de 0,75 M ou un pH de 10,3 fixé avec NH_3 plutôt que de nanofils élaborés sans $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en solution. Même si l'amélioration des performances des cellules peut aussi bien être liée au changement de la morphologie des nanofils qu'à un réel dopage de ceux-ci, ces résultats donnent de premiers indices en faveur du dopage. Hsu et al. [17] démontrent, quant à eux, une résistivité du réseau de nanofils plus basse lorsque les nanofils sont élaborés en présence d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ à un pH de 11,5. Bien que ces mesures, effectuées sur le réseau de nanofils entier soient difficilement concluantes, les résultats vont une fois encore dans le sens du dopage.

D'autres techniques sont également présentées dans la littérature pour palier à la faible probabilité d'incorporation à ces basses températures. La croissance hydrothermale à plus haute température est par exemple proposée [18] [19]. Il est aussi possible de trouver une méthode de dopage par diffusion thermique autour de $550^\circ\text{-}650^\circ\text{C}$ entre 1h et 7h sous O_2 , après la croissance par dépôt en bain chimique des nanofils de ZnO grâce à une couche mince d'aluminium présente sous les nanofils [20].

Tableau III- 2. Liste de la littérature concernant le dopage des nanofils de ZnO par bain chimique

Référence	Elément	pH	Caractérisations
Tsai et al. [21]	Al	-	EDX, PL
Fang et al. [22]	Al	-	PL
Tao et al. [15]	Al	NH_3 0,75M	EDX
Hsu et al. [17]	Al	11,5 (NaOH)	EDX, DRX, XPS, 4 pointes/Effet Hall/I(V) sur le réseau de NFs entier
Holloway et al. [23]	Al	-	EDX
Yun et al. [24] [16]	Al	10,3 (NH_3)	XPS, PL
Eskandari et al. [25]	Al	-	DRX, UV-vis Spectro, Raman
Hsiao et al. [26]	Ga	-	EDX, DRX, PL
Escobedo-Morales et al. [27]	Ga	12 (NaOH)	PL, DRX
Kim et al. [28]	Al/In/Ga	-	DRX, PL, UV-vis Spectro
Chang et al. [29]	In	-	DRX, PL, I(V) réseau de NFs entier

Le but de ce chapitre est de réaliser le premier dopage des nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique. L'obtention de nanofils dopés est essentielle pour leur intégration dans des dispositifs optoélectroniques. Cette étude présente une technique originale de dopage bas coût et relativement facile à mettre en oeuvre. Il s'agit en particulier de déterminer les conditions optimales pour l'incorporation des dopants dans les nanofils de ZnO et de caractériser cette incorporation ainsi que l'activation électrique de ces dopants de la façon la plus précise possible de manière à ne laisser aucun doute sur le dopage effectif des nanofils de ZnO.

Dans cette thèse, l'aluminium a été choisi pour réaliser le dopage des nanofils. Le choix de l'aluminium par rapport à l'indium ou au galium provient de plusieurs raisons : un coût plus bas du précurseur, une large utilisation pour les couches minces de ZnO et une incorporation plus probable due aux complexes majoritaires présents dans le bain capable d'interagir électrostatiquement avec les surfaces des nanofils contrairement aux complexes d'indium et de galium qui sont neutres sur une large gamme de pH, comme montré dans l'annexe n°1.

L'effet du pH de la solution sur l'incorporation de l'aluminium dans les nanofils de ZnO sera étudié. Ceci n'a, à la connaissance de l'auteur de ce document, jamais été réalisé dans la littérature. En effet, le pH de la solution de croissance utilisé pour le dopage des nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique est rarement précisé ou reste fixe.

L'effet de l'ajout de différents rapports de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ en solution à un pH donné sur l'incorporation de celui-ci dans les nanofils sera ensuite étudié.

II) Résultats concernant l'incorporation de l'aluminium dans les nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique

Les échantillons étudiés dans cette partie sont les mêmes que ceux décrits dans le Chapitre II, section II-1. Il sera ici question de déterminer l'incorporation et l'activation électrique de différents éléments et en particulier de l'aluminium dans ces échantillons grâce à différentes techniques de caractérisation physique et chimique telles que l'analyse dispersive en énergie de la spectroscopie de fluorescence des rayons X (EDS) dans un MEB ou dans un MEBT, la Diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman en température et enfin des mesures de microscopie à force atomique (AFM) en mode électrique. Chaque sous-section de cette partie présentera une des techniques de caractérisation et les résultats associés à l'étude concernant la variation du pH_0 ainsi que l'étude concernant la variation du rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ en solution. Il sera finalement possible de déduire la faculté d'incorporation d'éléments dopants dans les nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique en fonction du pH de la solution (ajusté avec le NH_3) et/ou du rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ dans le bain. Ce chapitre consiste ainsi à corréliser le mécanisme de croissance proposé dans le Chapitre II avec l'incorporation de l'aluminium.

1) Spectroscopie de fluorescence X dans un microscope électronique à balayage et dans un microscope électronique à balayage à transmission

La première technique de caractérisation utilisée est l'EDS. Cette étude sera réalisée sur le réseau de nanofils à l'aide d'un détecteur de rayon X Bruker incorporé au MEB utilisé dans le Chapitre II (FEI Quanta 250). Des mesures et cartographies EDS ont également été réalisées sur des nanofils uniques, préalablement détachés de la surface de l'échantillon et déposés sur une grille de cuivre, à l'aide d'un détecteur JEOL SDD Centurio ayant un grand angle solide de 0,98 stéradian incorporé au MEBT utilisé dans le Chapitre II (2100F JEOL) opérant à 200 kV avec une résolution de 0,2 nm. Cette analyse permet de déterminer les éléments chimiques qui composent un échantillon. Pour cette technique de caractérisation, un faisceau d'électrons est envoyé sur un échantillon et plusieurs faisceaux sont créés résultant de l'interaction électron-matière, comme par exemple : les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, et en particulier des rayons X. Dans le MEB ou le MEBT, lorsqu'un électron est éjecté d'une couche électronique d'un atome et qu'un électron d'une couche électronique d'énergie supérieure vient le remplacer, un rayonnement X apparaît. Ces rayons X donnent donc des informations sur la nature chimique des éléments présents dans un échantillon. Un détecteur à rayons X présent sur le MEB ou le MEBT utilisé permet donc l'analyse EDS. Concernant les échantillons testés, l'analyse EDS va permettre de déterminer si l'Al est effectivement mesuré dans les échantillons.

L'analyse EDS dans le MEB est réalisée sur les réseaux de nanofils en vue de dessus, elle n'est donc pas quantitative car les quantités de matière scannées sont différentes d'un échantillon à un autre. De plus, cette méthode ne permet pas de localiser l'aluminium mais seulement sa présence dans une large zone. Il n'est donc pas possible de savoir s'il se trouve dans la couche d'amorce, ou encore s'il est uniformément réparti le long du nanofil.

L'analyse EDS dans le MEBT est quant à elle réalisée sur un nanofil unique, elle peut donc être quantitative au moins de manière relative. Des cartographies EDS dans le MEBT sur un nanofil sont réalisées pour localiser les éventuels atomes d'aluminium le long du nanofil.

Néanmoins, ces méthodes donnent uniquement l'information de la présence ou non de l'aluminium en tant qu'élément. Il est donc impossible de savoir avec l'EDS si l'aluminium est effectivement incorporé dans la maille du ZnO ou sous une forme hydroxy-aluminium qui peut aisément se former en solution.

a) Etude de la série d'échantillons concernant la variation du pH₀

Les spectres EDS obtenus dans le MEB pour les échantillons à un pH₀ de 6,3, 7,0, 10,3, 10,5, 10,7 et 10,8 et pour un rapport de concentration [Al(NO₃)₃]/[Zn(NO₃)₂] constant de 5% sont présentés sur la figure III-2. L'ensemble de ces spectres présentent les pics K_α, K_β et L_α du zinc à 8,630 keV, 9,572 keV et 1,012 keV respectivement ainsi que le pic K_α de l'oxygène à 0,525 keV associés au ZnO. Ils présentent également le pic K_α de l'aluminium à 1,486 keV. Ce pic semble plus marqué pour les pH₀ supérieurs à 10,3, bien que la quantité d'aluminium dans la solution de croissance soit la même pour tous les échantillons.

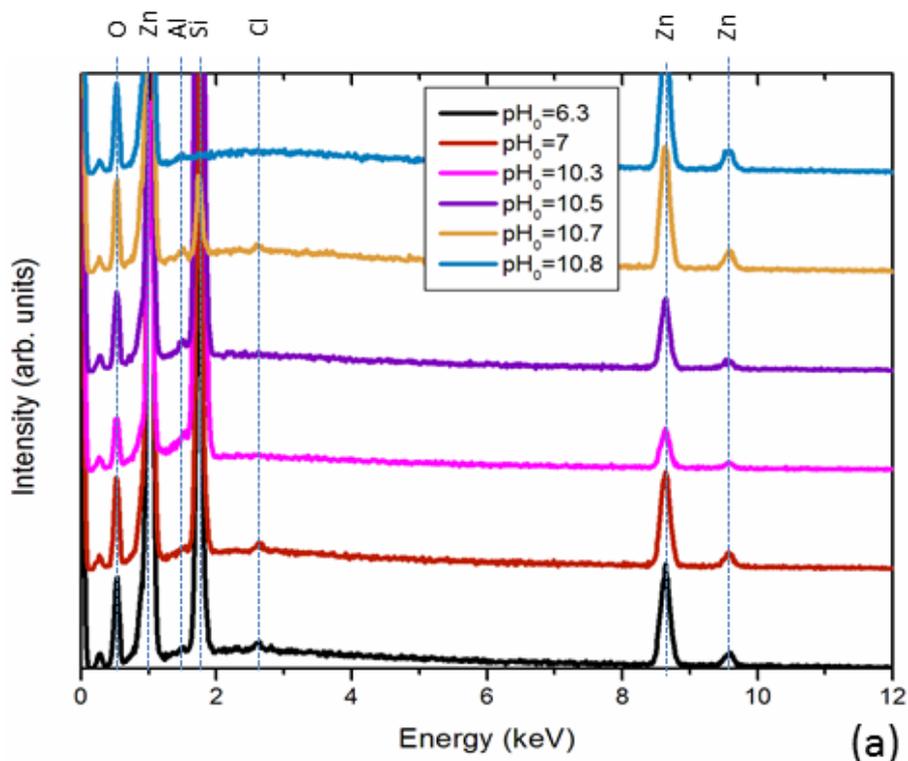


Figure III- 2. Spectres EDS des nanofils de ZnO collectés dans un MEB pour des pH₀ de 6,3, 7,0, 10,3, 10,5, 10,7 et 10,8.

La mesure n'est néanmoins pas quantitative car une quantité différente de matière est sondée. Ces différences sont ici visibles grâce au pic K_α du Zn à 8,630 keV. Son intensité varie significativement et de la même façon en fonction du pH₀ que le volume de matière déposé sur le substrat présenté sur la figure II-13 (a) du Chapitre II.

Les spectres mettent également en évidence le pic K_α du Cl à 2,622 keV surtout pour les pH₀ de 6,3 et 7. Ce pic est certainement lié aux impuretés de chlore présents dans les précurseurs utilisés (cf annexe n°4).

Des analyses EDS dans le MEBT ont également été réalisées pour localiser l'aluminium sur les nanofils réalisés aux pH₀ de 10,3 et 10,8 et sont présentées sur la figure III-3. Les deux échantillons présentent le pic K_α de l'aluminium et les cartographies EDS suggèrent que l'Al est également réparti uniformément le long des nanofils (i.e. à l'intérieur du nanofil ou à sa surface). La quantité moyenne d'aluminium détectée après plusieurs analyses sur chaque échantillon est du même ordre de grandeur pour l'échantillon réalisé au pH₀ de 10,3 que pour celui réalisé au pH₀ de 10,8.

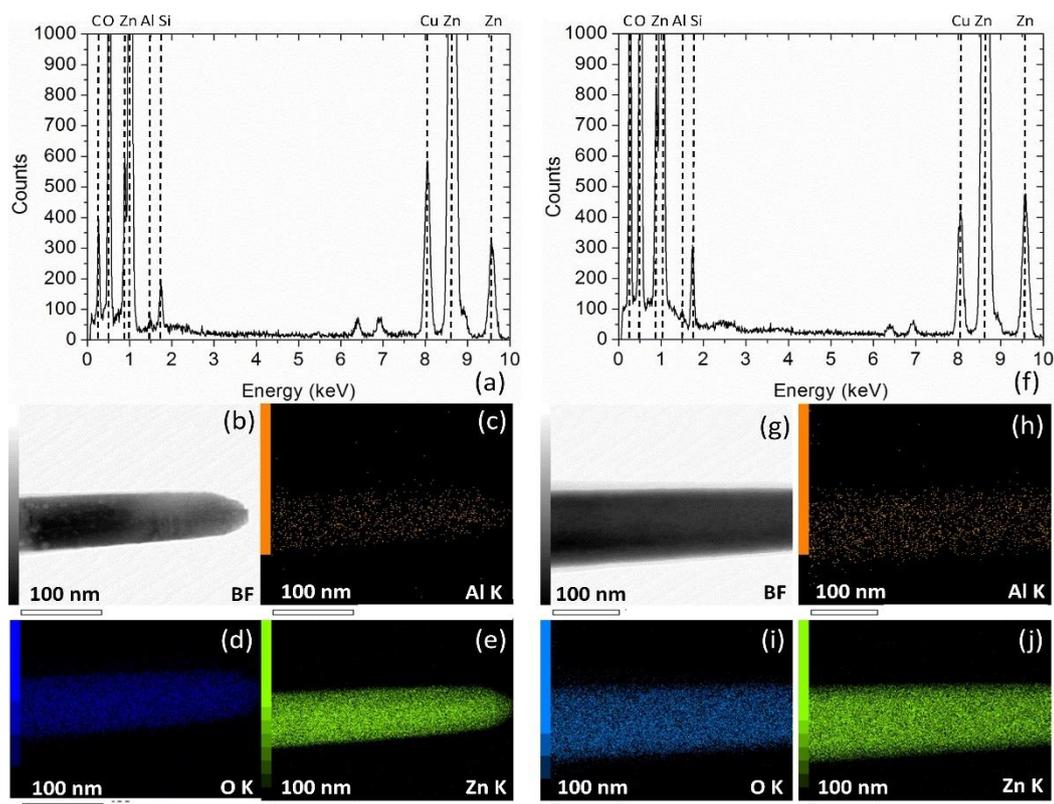


Figure III- 3. (a) Spectre EDS d'un nanofil unique de ZnO collecté dans un MEBT pour un pH_0 de 10,3. (b-e) Cartographies EDS-MEBT correspondantes des éléments aluminium (orange), oxygène (bleu) et zinc (vert). (f) Spectre EDS d'un nanofil de ZnO unique collecté dans un MEBT pour un pH_0 de 10,8. (g-j) Cartographies EDS-MEBT correspondantes des mêmes éléments. Les spectres EDS ont été normalisés par rapport au pic K_α du ZnO à 8,638 keV.

b) Etude de la série d'échantillons concernant la variation du rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$

Les spectres EDS-MEB des réseaux de nanofils élaborés avec des rapports de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 0%, 1%, 5%, 7%, 9% et 10% à un pH_0 constant de 10,7 sont présentés sur la figure III-4. Les pics L_1 , L_α du Zn et K_α de l'oxygène sont observés à respectivement 0,884 keV, 1,012 keV et 0,525 keV, ce qui confirme la présence du ZnO. Le pic K_α de l'aluminium apparaît également à une énergie de 1,486 keV pour tous les spectres présentés. L'intensité de ce pic augmente avec le rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 0% à 7% et sature probablement au-dessus de 7%. Néanmoins cette mesure n'est pas quantitative, car la quantité de matière scannée est différente d'un échantillon à l'autre du fait des différences de quantité de matière déposée. Celles-ci ont été mises en évidence dans le Chapitre II figure II-19 : la longueur, le diamètre et la densité des nanofils changent en fonction du rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$. Ceci est également mis en évidence par le pic K_α du silicium à 1,739 keV sur le spectre EDS de la figure III-4. En effet, l'intensité de ce pic augmente fortement lorsque le volume de ZnO déposé sur le substrat diminue.

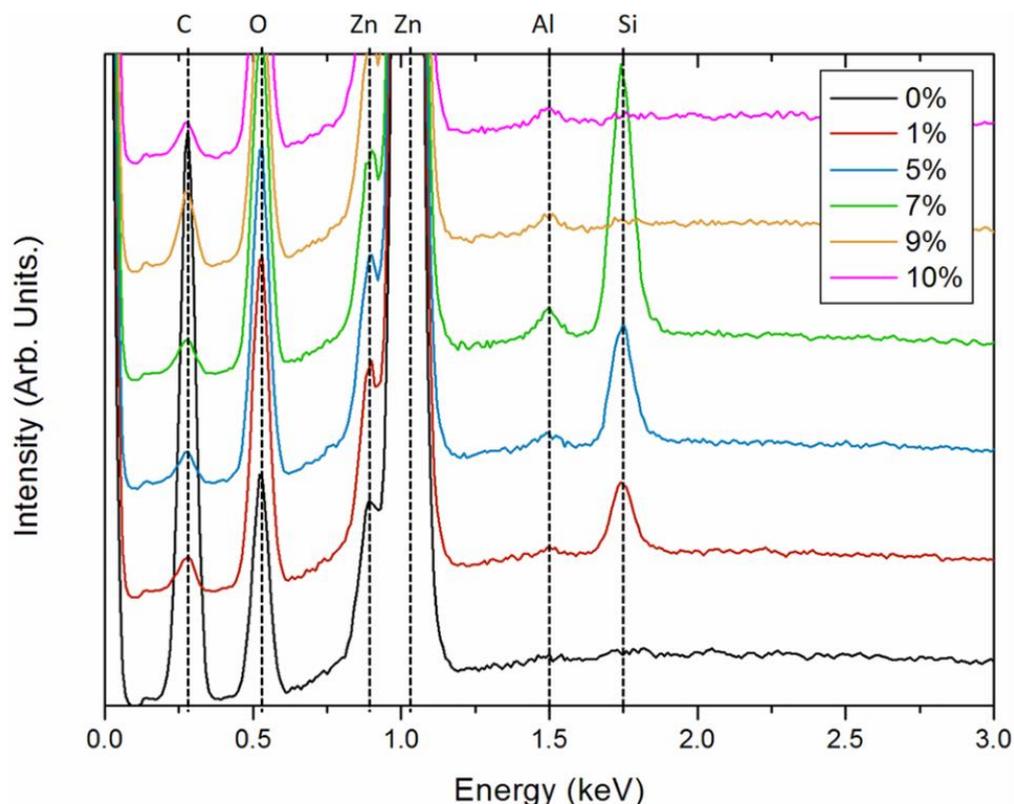


Figure III- 4. Spectres EDS des nanofils de ZnO collectés dans un MEB pour des rapports de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 0, 1, 5, 7, 9 et 10%.

L'aluminium est donc présent dans ces échantillons mais il est difficile de savoir grâce à cette analyse EDS dans le MEB la position des atomes d'aluminium. Pour localiser ceux-ci, des mesures EDS dans un MEBT sur des nanofils uniques, élaborés avec des rapports de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 0% et 7%, ont également été réalisées et sont présentés sur la figure III-5. Le pic K_α de l'aluminium est clairement détecté dans ces nanofils uniques comme le montre le spectre EDS-MEBT, ce qui confirme que l'aluminium est présent pour les deux types de nanofil analysé. L'analyse EDS a été réalisée sur plusieurs nanofils pour les deux rapports de concentration, la quantité d'aluminium mesurée dans les nanofils élaborés avec un rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 7% était systématiquement 2 à 5 fois supérieure à la quantité d'aluminium mesurée pour les nanofils élaborés avec un rapports de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 0%. La détection de l'aluminium lorsqu'il n'y a pas d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ introduit dans la solution de croissance est due à la présence d'aluminium comme impureté métallique dans la plupart des précurseurs utilisés pour la croissance et en particulier dans l'ammoniaque (0,03 ppm). De plus, la cartographie EDS-MEBT révèle que le signal de l'aluminium est homogène sur l'ensemble du nanofil. L'aluminium est donc réparti uniformément dans celui-ci ou à sa surface.

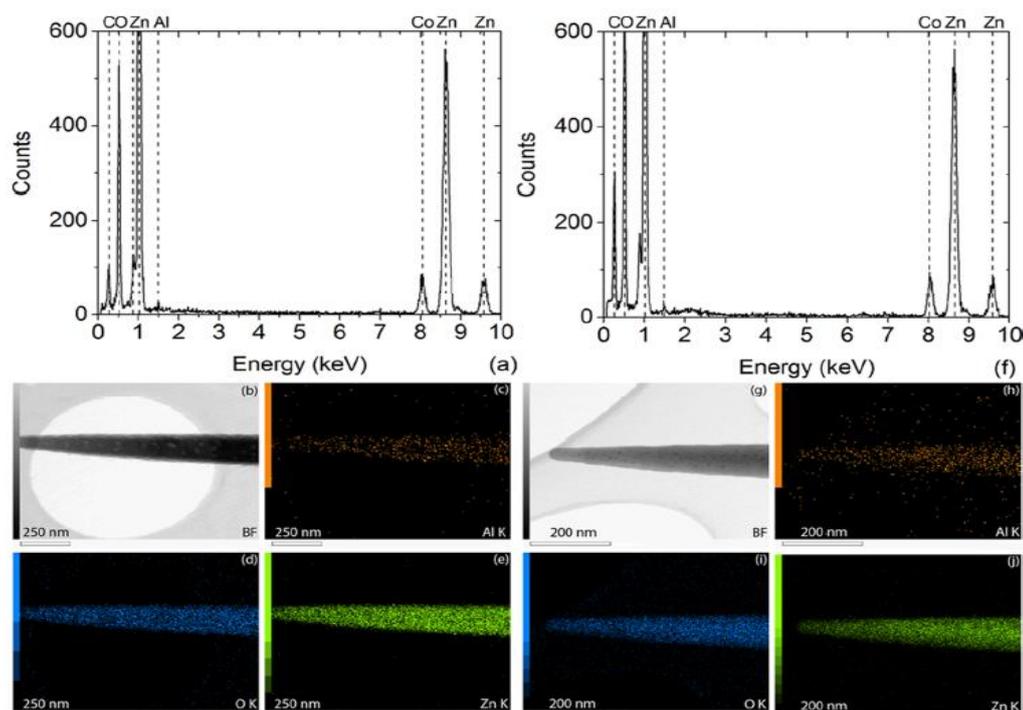


Figure III- 5. (a) Spectre EDS d'un nanofil unique de ZnO collecté dans un MEBT pour un rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 0%. (b-e) Les cartographies EDS-MEBT correspondantes des éléments aluminium (orange), oxygène (bleu) et zinc (vert). (f) Spectre EDS d'un nanofil de ZnO unique collecté dans un MEBT pour un rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 7%. (g-j) Cartographie EDS-MEBT correspondantes des mêmes éléments. Les spectres EDS ont été normalisés par rapport au pic K_{α} du ZnO à 8,638 keV.

En conclusion pour cette étude EDS, il est démontré que l'aluminium est présent pour tous les échantillons étudiés (concernant les deux séries d'échantillons). Il semble être en quantité plus importante lorsque le rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ en solution augmente.

Il est important de souligner ici que la majorité de l'aluminium mesurée dans ces analyses a probablement été adsorbée sous la forme de complexes $Al(OH)_4^-$ sur les plans non polaires des nanofils de ZnO, comme discuté dans le Chapitre II. Seule une infime partie serait incorporée dans le nanofil lui-même.

Il est nécessaire désormais de déterminer sous quelle forme l'aluminium est présent et s'il est bien incorporé dans la maille du ZnO. Afin de caractériser les phases cristallographiques présentes dans les échantillons, la DRX est utilisée. Le principe de cette technique et les informations qu'elle apporte sur les deux séries d'échantillons sont décrits dans la section suivante.

2) Diffraction des Rayons X

La Diffraction des Rayons X (DRX) est utilisée pour connaître la composition chimique, moléculaire et cristallographique d'un échantillon. Pour cette technique, des rayons X sont envoyés sur un échantillon de préférence cristallin. Lorsque ces rayons rencontrent le cristal, ils sont renvoyés dans différentes directions selon la longueur d'onde du rayon X envoyé et les dimensions et orientations du réseau cristallin. Grâce à l'analyse des angles de diffraction et de l'intensité des pics de diffraction, il est possible de

déterminer les dimensions de la maille analysée, ses symétries et sa densité électronique ce qui permet de déterminer la nature de la maille.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance utilisant la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre suivant la configuration Bragg-Brentano.

Il est possible de déterminer si l'aluminium présent dans les échantillons est sous forme d'hydroxyde ou non. Il n'est cependant pas possible d'affirmer si l'aluminium est incorporé dans la maille du ZnO ou est présent en surface.

a) Etude de la série d'échantillons concernant la variation du pH_0

Les diagrammes de DRX des échantillons au pH_0 de 6,3, 6,5, 7,0, 10,3, 10,5, 10,6, 10,7 et 10,8 pour un rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 5% sont présentés sur la figure III-6. Tous les pics présents peuvent être associés à la phase wurtzite du ZnO ou au substrat de silicium et aucun pic n'est associé à une phase contenant de l'aluminium. Les pics du ZnO sont indexés à l'aide de la fiche 00-036-145 du Centre International des Données de Diffraction (ICDD). En particulier, la forte intensité du pic (002) à $34,451^\circ$ met en évidence l'orientation des nanofils selon l'axe c. Les autres orientations cristallines observées sur le spectre sont issues de la couche d'amorce qui, bien que fortement texturée suivant l'axe c, demeure polycristalline. Il est alors possible de conclure que l'aluminium détecté par EDS ne provient effectivement pas d'une phase d'hydroxy-aluminium ou d'oxyde d'aluminium mais bien d'atomes d'aluminium dans le nanofil de ZnO ou à sa surface.

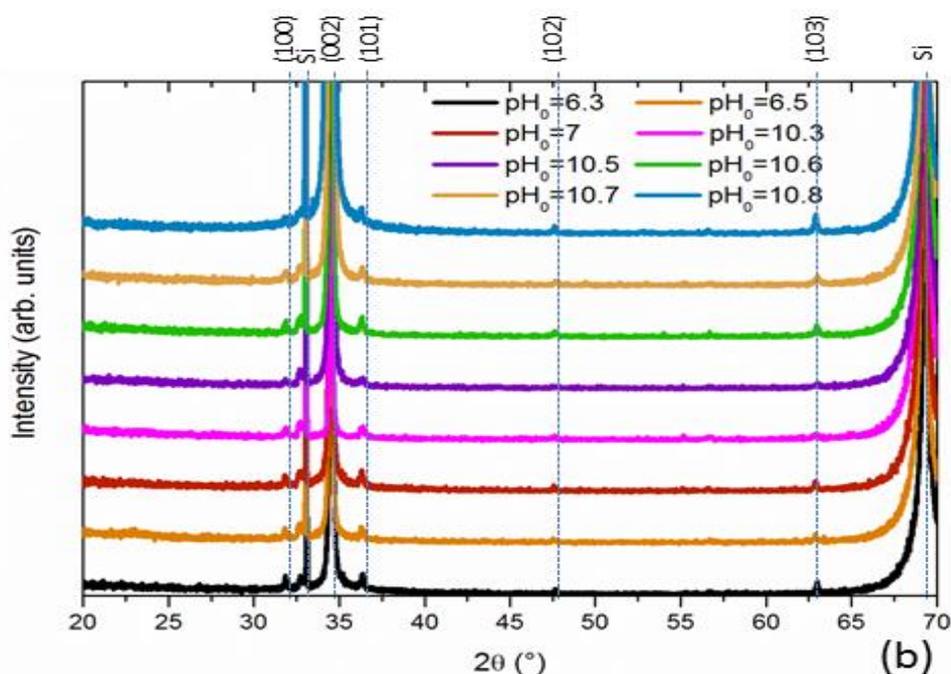


Figure III- 6. Diagrammes de DRX des nanofils de ZnO pour des pH_0 de 6,3, 6,5, 7,0, 10,3, 10,5, 10,6, 10,7 et 10,8.

b) Etude de la série d'échantillons concernant la variation du rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$

Les diagrammes de DRX des échantillons avec un rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 0, 0,5, 1, 5, 7, 9 et 10% à un pH₀ de 10,7 sont présentés sur la figure III-7. Les pics de diffraction présents sur ce diagramme sont tous, ici aussi, associés soit au substrat de silicium, soit à la structure wurtzite du ZnO. Aucun autre pic n'est observé. Il n'y a donc pas de phase d'hydroxy-aluminium ou d'oxyde d'aluminium créée lors de la croissance. Ceci est un bon argument en faveur de l'incorporation de l'aluminium. En effet, l'aluminium est présent dans l'échantillon et au niveau des nanofils, mais pas sous une forme d'oxyde ou d'hydroxyde. Il est donc présent dans le réseau de nanofils ou la surface de ceux-ci mais en tant qu'atomes isolés.

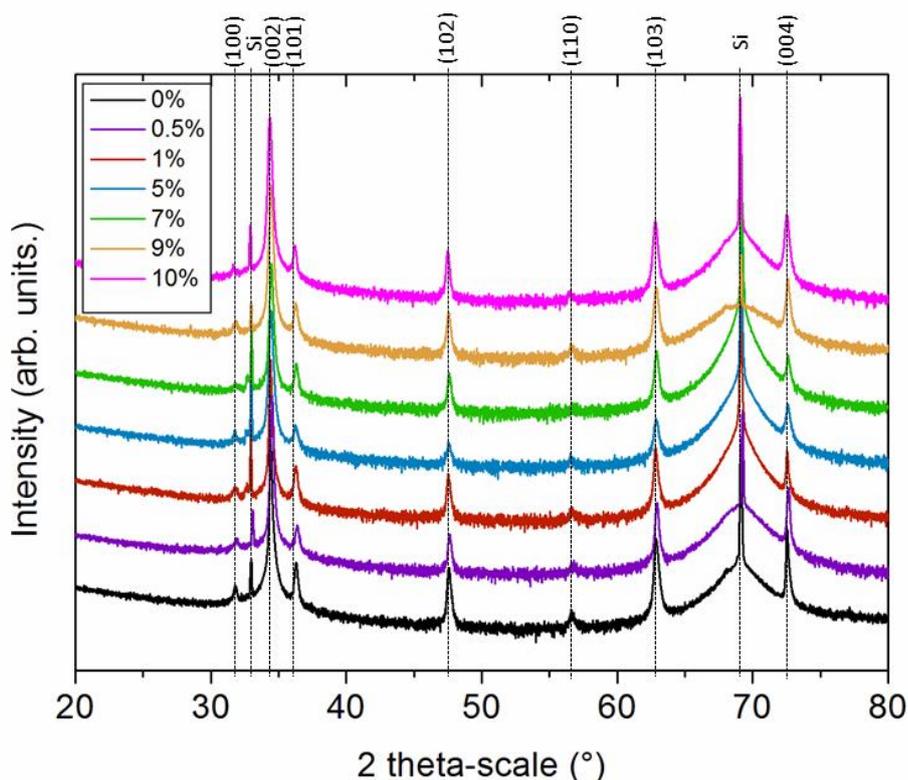


Figure III- 7. Diagrammes de DRX des nanofils de ZnO pour des rapports de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 0, 0,5, 1, 5, 7, 9 et 10%.

Néanmoins, pour les deux séries d'échantillons, il n'y a toujours pas de preuve de l'incorporation de l'Al dans la maille du ZnO. Pour déterminer si cet aluminium détecté pour les deux séries d'échantillons est situé à la surface des nanofils ou dans la maille du ZnO il est nécessaire d'employer d'autres techniques de caractérisations. Dans cette étude, la spectroscopie Raman sera utilisée. Elle est décrite dans la section suivante.

3) Spectroscopie Raman en température

a) Principes et démarche expérimentale

La méthode de spectroscopie Raman est utilisée pour étudier les modes de vibrations d'un cristal que l'on appelle les phonons. Elle permet de déterminer la composition moléculaire et la structure cristallographique. Cette technique peut en particulier détecter des éléments dopants présents dans un cristal. Elle s'appuie sur le principe de diffusion inélastique d'un photon appelé diffusion Raman qui est le phénomène physique par lequel un milieu peut modifier légèrement la fréquence de l'onde électromagnétique qui y circule. Ce décalage en fréquence est mesuré par la spectroscopie Raman et correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le matériau. Les propriétés vibrationnelles du ZnO peuvent donc être analysées grâce à cette méthode.

La structure wurtzite du ZnO possède huit modes de phonons au centre de la zone de Brillouin [30]: $2A_1+2E_1+2B_1+2E_2$. L'un des deux modes A_1 et E_1 est de nature acoustique et ne peut donc être sondé par cette méthode de caractérisation optique. Il reste donc six modes de nature optique : $A_1+E_1+2B_1+2E_2$. Les modes A_1 et E_1 présentent chacun un mode longitudinal (LO) et un mode transversal (TO) qui sont tous deux des modes Raman actifs. Les modes B_1 sont au contraire des modes silencieux, et ne sont donc pas observés. Enfin, les modes E_2 sont séparés en un mode $E_2(\text{low})$ à basse fréquence et un mode $E_2(\text{high})$ à haute fréquence, qui sont tous deux actifs.

L'observation de ces modes dans un spectre Raman dépend de la configuration utilisée pour la mesure. Dans ce chapitre, les mesures sont effectuées de sorte que le faisceau lumineux incident soit parallèle à l'axe c et donc perpendiculaire à la surface (du fait de l'orientation selon l'axe c des nanofils). Pour cette configuration particulière, seuls 3 modes principaux sont détectés, à savoir $A_1(\text{LO})$, $E_2(\text{high})$ et $E_2(\text{low})$. Ces modes correspondent aux vibrations des atomes présentées sur la figure III-8. Le mode $A_1(\text{LO})$ correspond aux vibrations des liaisons Zn-O en phase wurtzite selon l'axe c. Le mode $E_2(\text{low})$ correspond aux vibrations entre les atomes de zinc et le mode $E_2(\text{high})$ correspond aux vibrations entre les atomes d'oxygène. Ces deux dernières vibrations sont toutes deux perpendiculaires à l'axe c et opèrent donc dans le plan basal. Sur un spectre Raman, il est également possible de mettre en évidence des combinaisons de modes, comme notamment le pic $E_2(\text{high})-E_2(\text{low})$ ou encore $2E_2(\text{low})$ et finalement le second ordre. Les modes susceptibles d'apparaître pour les échantillons étudiés ainsi que leur position (en nombre d'onde) sont résumés dans le Tableau III-3 afin de ne pas répéter systématiquement leur position par la suite.

Tableau III- 3. Modes Raman et leur position dans la configuration adoptée.

Mode	Position (cm ⁻¹) [30]
E₂(low)	99
2E₂(low)	203
E₂(high)-E₂(low)	333
E₂(high)	438
A₁(LO)	581
2nd ordre	1000-1200

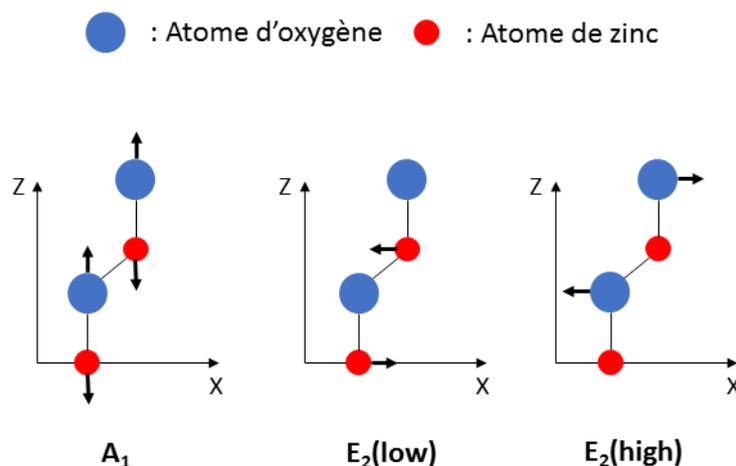


Figure III- 8. Schéma des modes de vibrations Raman A_1 , $E_2(\text{low})$ et $E_2(\text{high})$ du ZnO.

Concernant l'étude de l'incorporation de l'aluminium dans le ZnO, cette méthode de caractérisation peut être très utile. En effet, plusieurs articles [31] [32] [33] mettent en évidence l'apparition de modes additionnels (AMs) qui seraient liés à l'incorporation d'éléments dopants dans la maille du ZnO. Ces modes ne sont pas présents pour les échantillons non dopés. Onze modes additionnels ont ainsi été répertoriés, certains apparaissant et d'autres non, selon l'élément dopant (Fe, Sb, Al, Ga, N etc.). La liste des modes additionnels pour chaque élément étudié est dressée dans le Tableau III-4. Le mode noté AM(6) ici, n'a pas été étudié pour tous les éléments mais a été détecté dans des couches minces de ZnO dopés à l'azote. Il pourrait éventuellement apparaître pour d'autres éléments.

L'origine physique et la nature de ces modes additionnels est encore en débat dans la littérature. Du fait des grandes différences de masse entre les différents dopants possibles, les AMs sont probablement liés aux défauts intrinsèques du réseau cristallin. Il existe alors deux possibilités : soit ces défauts deviennent actifs en tant que complexes vibrationnels, soit la concentration de ces défauts intrinsèques augmente avec l'incorporation des dopants. Manjón *et al.* [33] attribuent ces modes additionnels aux modes silencieux $B_1(\text{low})$ et $B_1(\text{high})$ ainsi qu'à des combinaisons de ces modes. L'apparition de ces modes silencieux serait due à la rupture de symétrie de translation de la maille du ZnO, causée par les défauts extrinsèques ou intrinsèques.

L'ensemble de ces études ont néanmoins été menées sur des couches minces de ZnO dopées volontairement par des techniques de dépôt en phase vapeur et n'ont jamais été menées sur des nanofils élaborés par dépôt en bain chimique. Comme le type d'objet élaboré ici et la méthode de croissance sont radicalement différents, ces modes ne seront peut-être pas observés, mais leur éventuelle apparition pourra être interprétée comme l'incorporation d'un élément dans la maille du ZnO. Cette méthode de caractérisation associée aux méthodes citées précédemment pourra indiquer l'incorporation de l'aluminium dans la maille du ZnO.

Tableau III- 4. Liste des modes Raman additionnels pour différents éléments dopants incorporés dans la maille du ZnO [31].

	AM(1)	AM(2)		AM(3)	AM(4)		AM(5)			AM(6)	
Fe	277	513	x	584	624	x	644	x	713	720	?
Sb	277	511	531	583	x	x	644	685	x	x	?
Al	276	509	x	579	623	x	643	x	x	x	?
Ga	277	512	x	583	624	631	644	x	x	x	?
N	275	510	x	582	x	x	643	x	x	x	856

Les spectres Raman présentés dans ce chapitre ont été réalisés grâce à un spectromètre Labram de la marque Jobin/Horiba. Un laser Ar⁺ fournissant un faisceau lumineux avec une longueur d'onde de 488 nm est utilisé. La puissance du faisceau lumineux sur la surface de l'échantillon est de 3 mW. Le laser a été mis au point pour obtenir une taille de spot inférieur à 1 μm² en utilisant un objectif 50x. Les spectres ont été calibrés en utilisant la référence du silicium à température ambiante. La position théorique du pic de silicium est de 520,7 cm⁻¹.

Pour connaître l'influence de la température sur l'incorporation ou non des dopants, les mesures ont été réalisées de manière *in-situ* durant un recuit thermique. Les échantillons analysés sont placés dans une cellule sous un flux d'oxygène. Un spectre est tout d'abord mesuré à température ambiante. La température est ensuite augmentée au premier palier de 100 °C, celui-ci est maintenu 10 min avant de réaliser la mesure. La même procédure est utilisée pour les paliers suivant jusqu'à la température de 450 °C. Après la mesure à cette dernière température, les échantillons sont refroidis jusqu'à une température de 27 °C pour réaliser un nouveau spectre à température ambiante après le recuit. Les échantillons ont été élaborés sur substrats de verre à la place du silicium pour éviter la présence du pic très intense du silicium à 520,7 cm⁻¹. En effet, du fait de ce mode, l'acquisition pour des échantillons sur silicium doit se limiter à quelques dizaines de secondes afin d'éviter la saturation du détecteur. Au contraire, la mesure des échantillons sur verre permet d'augmenter la durée d'acquisition à 400 secondes et aboutit à l'enregistrement de spectres bien mieux définis.

b) Etude de la série d'échantillons concernant la variation du pH₀

Les mesures de spectroscopie Raman en température ont été réalisées sur les échantillons élaborés avec un pH₀ de 6,3, 7,0, 10,3, 10,5, 10,6, 10,7 et 10,8 et pour un rapport de concentration [Al(NO₃)₃]/[Zn(NO₃)₂] de 5%. Les spectres Raman des quatre échantillons aux pH₀ de 6,3, 7, 10,3 et 10,8 sont présentés sur la figure III-9. Les autres spectres correspondant aux pH₀ de 10,5, 10,6 et 10,7 sont présentés dans l'annexe n°2. Pour l'échantillon au pH₀ de 10,3, la croissance a été réalisée, pour ces analyses, pendant 10h et en multipliant par deux le volume de la solution afin d'augmenter le volume de matière déposée sur le substrat et d'obtenir un signal suffisant. Malgré ces conditions, les nanofils obtenus ont une longueur ne dépassant pas 600 nm, ce qui est à comparer à la longueur de 4,3 μm des nanofils élaborés dans des conditions standards (3h et 48 mL) au pH₀ de 10,8. Le signal Raman étant proportionnel à la quantité de matière analysée par le faisceau laser, ceci peut expliquer la faible qualité du spectre de la figure III-9(c) correspondant à un pH₀ de 10,3 en comparaison à celui de la figure III-9(d) correspondant à un pH₀ de 10,8.

i. Spectre à température ambiante avant recuit

Le plan c des nanofils analysés étant perpendiculaire au faisceau laser, seuls trois modes Raman principaux et caractéristiques de la structure wurtzite du ZnO sont observés sur la figure III-9 : A₁(LO), E₂(high) et E₂(low). Certains modes secondaires sont également observés comme E₂(high)-E₂(low) et 2E₂(low) (mode assez faible). Les fréquences de ces modes ne sont pas modifiées lorsque le pH₀ est augmenté. Il n'y a donc probablement pas de déformation de la maille des nanofils de ZnO avec le pH₀. Ceci est cohérent avec le fait que les nanofils semiconducteurs sont relaxés.

ii. Augmentation de la température

L'intensité de tous ces modes augmente avec la température quel que soit le pH₀ de la solution de croissance. Ceci est lié à l'augmentation du nombre de phonons, mais indique également une amélioration de la qualité cristalline des nanofils grâce au recuit thermique. La preuve définitive de cette meilleure qualité cristalline après recuit sera donnée ultérieurement en comparant les spectres à température ambiante avant et après recuit thermique.

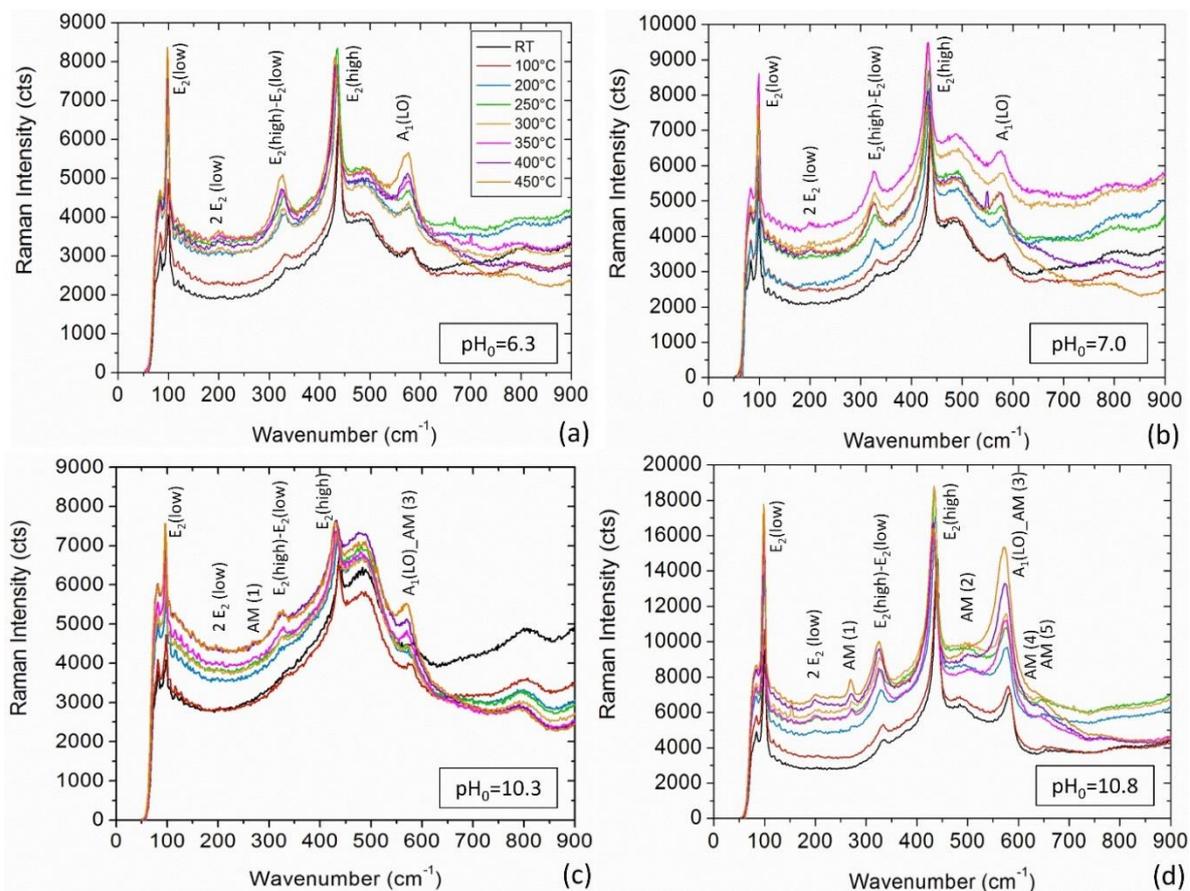


Figure III- 9. Spectres Raman des nanofils de ZnO élaborés à des pH_0 de (a) 6,3, (a) 7,0, (c) 10,3 et (d) 10,8, et collectés de la température ambiante à 450°C sous atmosphère d'oxygène.

iii. Apparition des modes additionnels

Il est important d'observer, pour l'échantillon au pH_0 de 10,3, l'apparition d'un mode additionnel noté AM(1) à 277 cm^{-1} à partir d'une température de 400°C. Pour l'échantillon au pH_0 de 10,8, plusieurs modes additionnels apparaissent à partir d'une température de 200°C : AM(1) à 277 cm^{-1} , mais également AM(2), AM(4) et AM(5) à respectivement 510 cm^{-1} , 624 cm^{-1} et 644 cm^{-1} . Comme explicité dans le Tableau III-4, ces modes additionnels sont associés indistinctement à l'incorporation de différents éléments dopants dans la maille du ZnO comme le fer, l'antimoine, l'aluminium, le gallium et l'azote.

Un autre mode additionnel, noté AM(3) a été cité dans la littérature entre 579 et 584 cm^{-1} lorsque le dopage est effectué avec l'aluminium. Il est difficile de le percevoir sur les spectres présentés ici, car sa position est très proche de celle du mode $A_1(\text{LO})$ à 581 cm^{-1} . Néanmoins, la contribution individuelle des deux modes AM(3) et $A_1(\text{LO})$ est observée sur le spectre, présenté dans l'annexe n°2, au pH_0 de 10,6 pour une température de 400°C. Ceci prouve la présence de ce mode additionnel, au moins pour les pH_0 supérieurs à 10,6. L'intensité de ces modes additionnels augmente également avec la température.

Toutefois, ces modes ne sont pas présents pour les échantillons aux pH_0 de 6,3 et 7,0 sur ces spectres. Il n'existe donc, pour ces pH_0 , probablement pas d'incorporation d'aluminium. Cette affirmation reste à vérifier sur les spectres de remise à température ambiante.

En résumé, il est suggéré que l'incorporation d'éléments dans la maille des nanofils de ZnO est uniquement possible, pour des pH_0 supérieurs à 10,3. Cette incorporation serait activée thermiquement, la température nécessaire diminuant de 400 °C à 200 °C lorsque le pH_0 s'élève de 10,3 à 10,8.

iv. Indices sur le ou les élément(s) incorporé(s)

Dans l'hypothèse où le fer serait incorporé dans les nanofils présentés ici, deux modes additionnels supplémentaires apparaîtraient à 713 et 720 cm^{-1} . De même, si l'antimoine était incorporé, les modes additionnels à 531 et 685 cm^{-1} apparaîtraient. De plus, les spectres EDS réalisés par MEB ou MEBS ne suggèrent pas la présence d'autres éléments que l'aluminium dans les nanofils de ZnO présentés ici. Il est donc très probable que l'apparition de ces modes additionnels soit liée à l'incorporation de l'aluminium dans la maille du ZnO. Néanmoins, les spectres collectés à haute température ne révèlent peut-être pas tous les modes additionnels et les conclusions ne pourront être tirées qu'après l'analyse des spectres après retour à température ambiante.

v. Spectre à température ambiante après recuit

Après l'augmentation de la température jusqu'à 450°C sous atmosphère d'oxygène, les échantillons ont été refroidis à 27°C et un spectre Raman a été collecté sur chaque échantillon à cette température.

La figure III-10 présente les spectres Raman avant et après le recuit thermique des échantillons pour des pH_0 de 6,3 et 10,8 et pour un rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 5%. Cette présentation des spectres permet encore une fois de mettre en avant qu'aucun mode additionnel n'apparaît après le recuit concernant l'échantillon au pH_0 de 6,3. A l'inverse, ces modes apparaissent très clairement après le recuit au pH_0 de 10,8, indiquant donc l'incorporation d'un élément pendant le recuit thermique pour ce pH_0 .

Ces spectres apportent une autre information essentielle concernant les échantillons. En effet, l'intensité des pics pour les deux échantillons est plus importante après le recuit qu'avant suggérant alors une amélioration substantielle de la qualité cristalline des nanofils de ZnO pendant le recuit thermique.

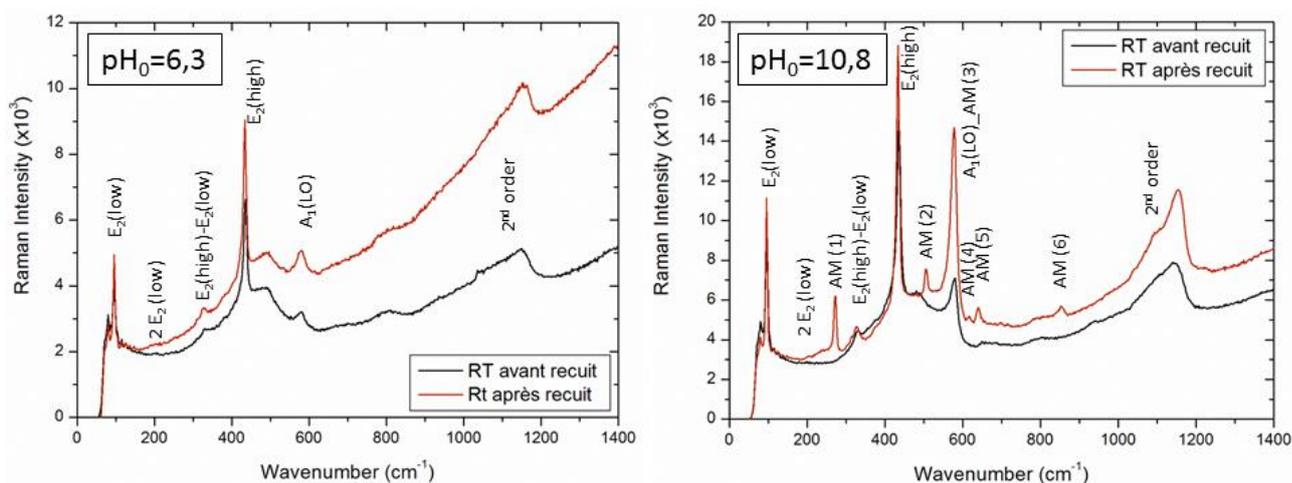


Figure III- 10. Spectres Raman des nanofils de ZnO avant et après recuit pour des pH_0 de 6,3 et 10,8.

Les spectres collectés à température ambiante après recuit pour tous les échantillons analysés aux pH_0 de 6,3, 7,0, 10,3, 10,5, 10,6, 10,7 et 10,8 sont présentés sur la figure III-11. Pour pouvoir normaliser les spectres par rapport au pic $E_2(\text{high})$, il a été nécessaire de soustraire la contribution du verre pour chaque échantillon. En effet, la contribution du verre affecte particulièrement le pic $E_2(\text{high})$, car ces deux contributions sont très proches l'une de l'autre (respectivement 438 et ~ 477 cm^{-1}). De plus, l'intensité des

modes du verre dépend des différentes longueurs des nanofils de ZnO d'un échantillon à l'autre. Pour cette étude, la contribution du verre est très marquée et la soustraction était donc nécessaire. Après soustraction et normalisation, l'évolution des modes additionnels d'un échantillon à l'autre peut être comparée directement. Les spectres tracés sur la figure III-11 sont ceux normalisés sans la contribution du verre. Les mêmes facteurs multiplicatifs de normalisation ont été appliqués aux spectres bruts (avec la contribution du verre) pour les normaliser. Ces spectres sont présentés dans l'annexe n°3.

Après le refroidissement à température ambiante, les spectres Raman des nanofils de ZnO élaborés à des pH_0 de 6,3 et 7,0 se composent uniquement des cinq pics typiques de la structure wurtzite du ZnO, comme il est présenté sur la figure III-11. Aucun mode additionnel n'apparaît, ce qui confirme qu'aucune impureté n'est effectivement incorporée, en tout cas pas en quantité suffisante pour être détectée, dans les nanofils de ZnO élaborés dans cette gamme de pH_0 basse malgré une concentration d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en solution assez élevée. Ceci est directement lié à la formation prédominante des espèces $\text{Al}(\text{III})$ neutres de type $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui ne peuvent pas interagir électrostatiquement avec les plans du nanofil de ZnO afin de favoriser une éventuelle incorporation, comme montré sur la figure II-17 du Chapitre II. Ce phénomène révèle le rôle critique du pH dans le mécanisme de dopage des nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique.

En revanche, concernant les nanofils de ZnO élaborés à un pH_0 supérieur à 10,3, les modes additionnels sont mieux définis et plus intenses que lors des mesures en température, et un nouveau mode additionnel noté AM(6) apparaît à 856 cm^{-1} .

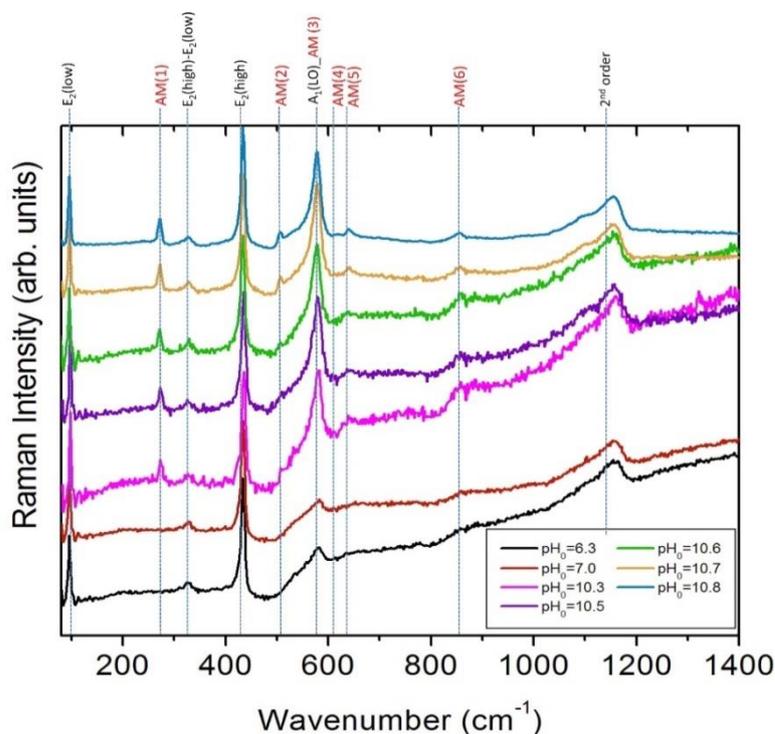


Figure III- 11. Spectres Raman après recuit thermique à 450°C et collectés à 27°C des nanofils de ZnO, élaborés à des pH_0 de 6,3, 7,0, 10,3, 10,5, 10,6, 10,7 et 10,8. Les spectres sont normalisés par rapport au pic $\text{E}_2(\text{high})$ et la contribution du verre a été soustraite.

Le rapport d'intensité de $\text{A}_1(\text{LO})/\text{E}_2(\text{high})$ tracé en fonction du pH_0 sur la figure III-12 est clairement supérieur pour les pH_0 au-delà de 10,3, comparé aux pH_0 de 6,3 et 7,0, ce qui montre par ailleurs la contribution importante du mode AM(3) dans les nanofils de ZnO élaborés à hauts pH_0 .

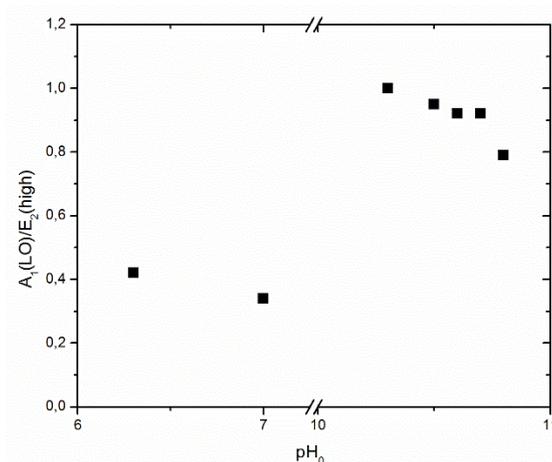


Figure III- 12. Evolution du rapport d'intensité de $A_1(LO)/E_2(\text{high})$ en fonction du pH_0 de la solution de croissance.

vi. Identification définitive de l'élément incorporé

L'apparition de façon très définie du pic AM(4) à 623 cm^{-1} est très intéressante car ce pic n'est associé qu'aux éléments fer, aluminium et gallium, à l'inverse des AMs(1,2,5) qui sont attribués indistinctement à ces 3 éléments ainsi qu'à l'antimoine et à l'azote.

L'identification de l'élément causant ce pic peut donc être effectuée en associant les résultats des spectres Raman à des simulations thermodynamiques rapportant des diagrammes de prédominances de complexes en solutions. La figure III-13 présente un diagramme de prédominance des espèces Fe(II) en fonction du pH à 90°C calculé avec le logiciel Visual MINTEQ. Le fer (présent comme impureté dans les précurseurs à 0,1 ppm) ne forme pas de complexes chargés négativement dans la gamme de pH considérée. Il ne peut donc pas s'adsorber sur les plans m des nanofils de ZnO chargés positivement et qui ont la plus grande surface développée. Il a donc peu de chance d'être incorporé dans la maille du ZnO. De plus, sur le spectre de remise à température ambiante, les pics à 713 et 720 cm^{-1} ne sont pas présents, comme sur les spectres collectés à plus haute température. Ceci exclut donc la possibilité que le fer soit incorporé dans les nanofils de ZnO présentés ici.

Le gallium ne fait généralement pas parti des impuretés trouvées dans les précurseurs utilisés (cf. annexe n°4). Si toutefois il était présent en solution, il formerait des complexes neutres aux pH considérés, comme montré dans l'annexe n°1. Ces complexes ne peuvent pas interagir avec les plans du nanofils et ne vont donc pas être incorporés. De plus, le gallium n'a pas non plus été détecté dans les spectres EDS réalisés par MEB et MEBT. Les modes additionnels des spectres de remise à température ambiante ne sont donc pas attribuables au gallium. Les modes AM(1), AM(2), AM(4) et AM(5) sur les spectres sont donc attribués à l'aluminium.

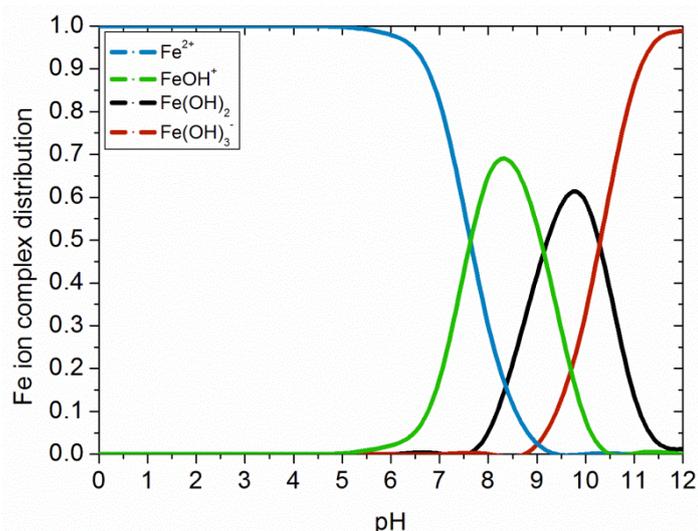


Figure III- 13. Diagramme de prédominance simulé avec Visual MINTEQ des complexes Fe (II) en solution aqueuse dans la gamme de pH entre 0 et 12.

Il est tout de même important de noter que la concentration d'azote en solution change fortement lorsque le pH_0 varie. D'ailleurs, le mode AM(6) à 856 cm^{-1} a principalement été attribué dans la littérature à l'incorporation d'azote [32]. Il serait donc légitime d'associer l'apparition des modes additionnels pour des grandes concentrations de NH_3 à l'incorporation de cet élément dans la maille du ZnO. Néanmoins, le mode à 624 cm^{-1} présent ici n'apparaît pas sur les spectres Raman de couches minces de ZnO dopé à l'azote dans la littérature. De plus, l'azote n'est pas détecté dans les spectres EDS réalisés dans cette étude sur nos échantillons.

vii. Variations de l'intensité des AMs avec le pH_0

L'incorporation d'aluminium dans la maille du ZnO est donc confirmée dans la gamme de pH_0 entre 10,3 et 10,8. Il apparaît que parmi les six modes additionnels détectés, les modes AM(2), AM(4) et AM(6) ont une plus grande intensité lorsque le pH_0 augmente. Ceci peut être dû soit à la qualité inférieure du spectre et la mauvaise définition des pics pour le pH_0 de 10,3, ce qui rend moins visible les autres AMs, soit à une meilleure incorporation de l'aluminium dans les nanofils de ZnO lorsque le pH_0 est augmenté.

viii. Conclusion de cette étude

Cette étude a donc montré le rôle crucial du pH concernant l'incorporation de l'aluminium dans les nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique. Pour des pH_0 inférieurs à 7,0, aucune incorporation d'aluminium n'est observée en raison de l'absence d'adsorption de complexes d'aluminium à la surface des nanofils lors de la croissance ; les complexes d'Al(III) sont majoritairement neutres sur cette gamme de pH et n'interagissent donc pas avec les murs du nanofil. Il n'y a donc pas d'incorporation, même après recuit. Pour des pH_0 supérieurs à 10,3, les complexes d'aluminium chargés négativement s'adsorbent sur les plans m chargés positivement des nanofils de ZnO, inhibant la croissance radiale comme montré au Chapitre II. Une certaine quantité de cet aluminium peut être incorporé dans les nanofils grâce à un recuit sous atmosphère d'oxygène de 200°C pour les plus hauts pH_0 et autour de 400°C pour les pH_0 autour de 10,3.

Le prochain paragraphe décrit l'incorporation de l'aluminium dans les nanofils de ZnO à haut pH_0 et avec un rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ variant de 0 à 7% pour étudier l'efficacité d'incorporation à différentes concentration d'aluminium en solution.

c) Etude de la série d'échantillons concernant la variation du rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$

Parmi les échantillons cités précédemment dans la deuxième série, quatre ont été mesurés pour des rapports de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 0, 0,5, 1 et 7% pour un pH_0 de 10,7. Les spectres sont présentés sur la figure III-14.

i. Spectre à température ambiante avant recuit

Comme présenté sur la figure III-14, tous les spectres mesurés à température ambiante avant recuit mettent en évidence les modes principaux de la structure wurtzite du ZnO lorsque le plan c est perpendiculaire au faisceau laser, à savoir E_2 (low), E_2 (high), et $A_1(\text{LO})$. Ils présentent également des combinaisons de modes, à savoir les modes secondaires $2E_2(\text{low})$, $E_2(\text{high})-E_2(\text{low})$ ainsi que le second ordre. Les fréquences de ces modes Raman ne sont pas modifiées lorsque le rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ est augmenté. En particulier, le pic $E_2(\text{high})$ sensible aux déformations de la maille wurtzite du ZnO ne change pas de position en fonction de ce rapport de concentration. Les nanofils de ZnO ne sont donc pas sujet à la déformation de la maille en augmentant la concentration d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en solution.

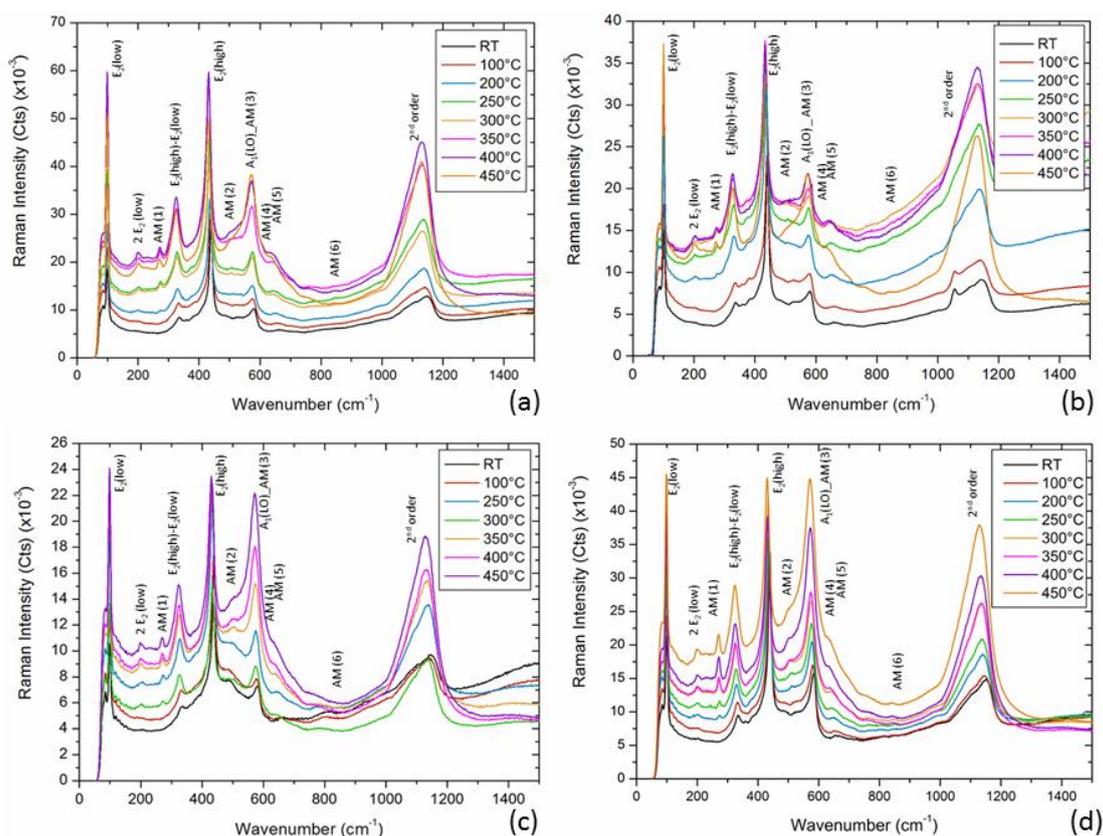


Figure III- 14. Spectres Raman dépendant en température des nanofils de ZnO pour des rapports de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de (a) 0, (b) 0,5, (c) 1 et (d) 7% collectés de la température ambiante à 450 °C sous oxygène.

ii. Augmentation de la température

En augmentant la température, l'intensité des pics s'élève continuellement pour tous les modes cités. Cette augmentation est encore plus prononcée pour les modes du second ordre, ainsi que pour le très faible mode $2E_2(\text{low})$. L'augmentation de l'intensité de la plupart des modes Raman avec la température est une

nouvelle fois liée à l'augmentation du nombre de phonons, mais donne également une preuve de l'amélioration de la qualité cristalline des nanofils de ZnO en augmentant la température sous atmosphère d'oxygène. La preuve définitive de cette meilleure qualité cristalline après recuit sera donnée ultérieurement en comparant, pour cette étude également, les spectres à température ambiante avant et après recuit thermique. L'intensité maximum des pics, pour l'échantillon au rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 0%, est typiquement atteinte pour une température de 400°C. La température requise est en générale plus importante lorsque le rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ augmente. Ceci semble indiquer que le nombre de défauts présents dans le réseau cristallin est plus important en augmentant le rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$, nécessitant, de ce fait, une température de recuit plus importante visant à les annihiler.

iii. Apparition des modes additionnels

A partir de 200°C, plusieurs modes additionnels apparaissent et leurs intensités augmentent également avec la température. Ils semblent également de plus en plus visibles avec l'augmentation du rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$, ce qui peut être lié à la différence de quantité de matière sondée d'un échantillon à l'autre (cf. Chapitre II) ou à une réelle augmentation de l'intensité de ces pics. Ces modes additionnels, notés AM(1), AM(2), AM(4), AM(5) et AM(6) sur les spectres, apparaissent respectivement à 276 cm^{-1} , 509 cm^{-1} , 623 cm^{-1} , 643 cm^{-1} et 856 cm^{-1} . L'apparition de ces cinq modes additionnels à une température supérieure à 200°C indiquerait que le dopage est activé thermiquement et qu'il nécessiterait une température d'activation relativement basse, quel que soit le rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ en solution à ce pH.

Le mode pointé à 581 cm^{-1} dans les spectres Raman présentés sur la figure III-14 résulte probablement du chevauchement du mode additionnel AM(3) et du mode $A_1(\text{LO})$ du ZnO.

Sur le spectre correspondant à un rapport de concentration de $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 0%, ces modes additionnels sont également présents. Comme pour l'EDS, ces pics sont certainement issus des impuretés présentes dans les précurseurs et en particulier dans le NH_3 .

Pour les mêmes raisons que l'étude précédente (absence des pics caractéristiques du Fe et du Sb, détection uniquement de l'Al par EDS etc.), ces modes additionnels sont certainement associés à l'incorporation de l'aluminium dans la maille du ZnO.

iv. Spectre à température ambiante après recuit

Suivant ce recuit thermique sous atmosphère d'oxygène jusqu'à une température de 450°C, les nanofils de ZnO ont été refroidis à 27°C et un spectre Raman a été collecté sur chaque échantillon à cette température.

La figure III-15 présente les spectres Raman à température ambiante avant et après le recuit thermique pour les rapports de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 0% et 7% au pH_0 de 10,7. Cette façon de présenter les résultats permet d'observer très clairement l'apparition des modes additionnels sur les spectres après recuit thermique par rapport aux spectres avant recuit. Ceci met encore une fois en avant l'incorporation d'un élément dans la maille du ZnO pendant le processus de recuit.

Ces spectres apportent une autre information essentielle concernant les échantillons. En effet, l'ensemble des pics des deux spectres ont une intensité plus élevée après le recuit qu'avant le recuit, prouvant cette fois définitivement l'amélioration de la qualité cristalline lors du recuit thermique.

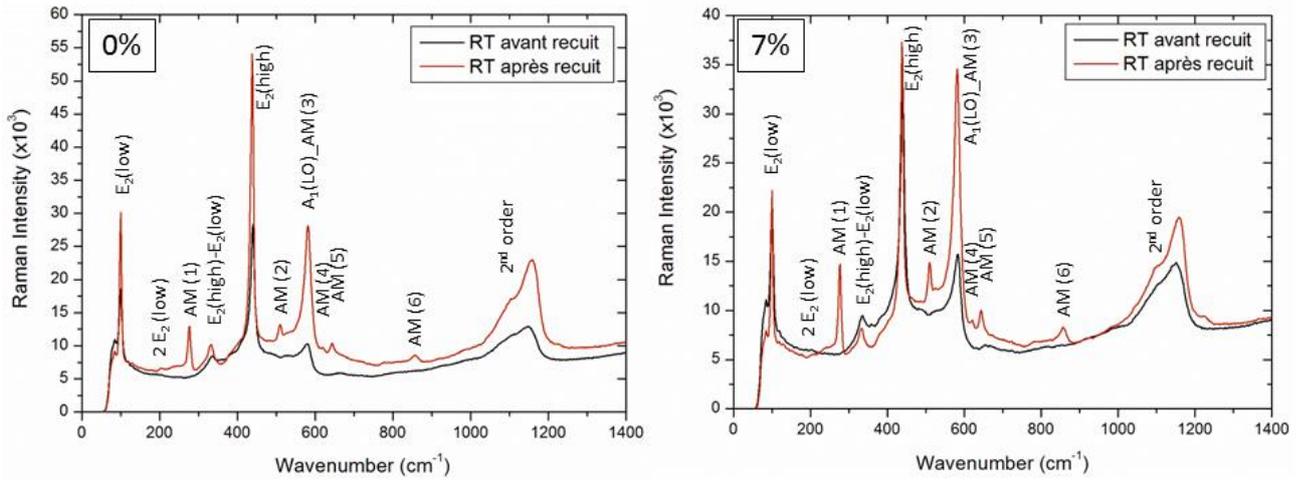


Figure III- 15. Spectres Raman des nanofils de ZnO à température ambiante avant et après recuit thermique pour des rapports de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 0 et 7%.

Les spectres des échantillons avec des rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 0%, 0,5%, 1% et 7% sont présentés sur la figure III-16. Ces spectres ont été normalisés en intensité par rapport au pic $E_2(\text{high})$ pour pouvoir comparer directement l'intensité des modes additionnels. Dans le cas présent, la contribution du verre n'est pas trop marquée, la soustraction de celle-ci n'est donc pas indispensable pour la comparaison. Les modes AMs(1, 2, 4, 5, 6) sont parfaitement bien définis dans les spectres Raman après le refroidissement des échantillons, confortant une fois de plus la piste de l'incorporation efficace de l'Al dans le réseau cristallin du nanofil de ZnO pendant le recuit thermique. Cette incorporation est toujours effective après retour à la température ambiante.

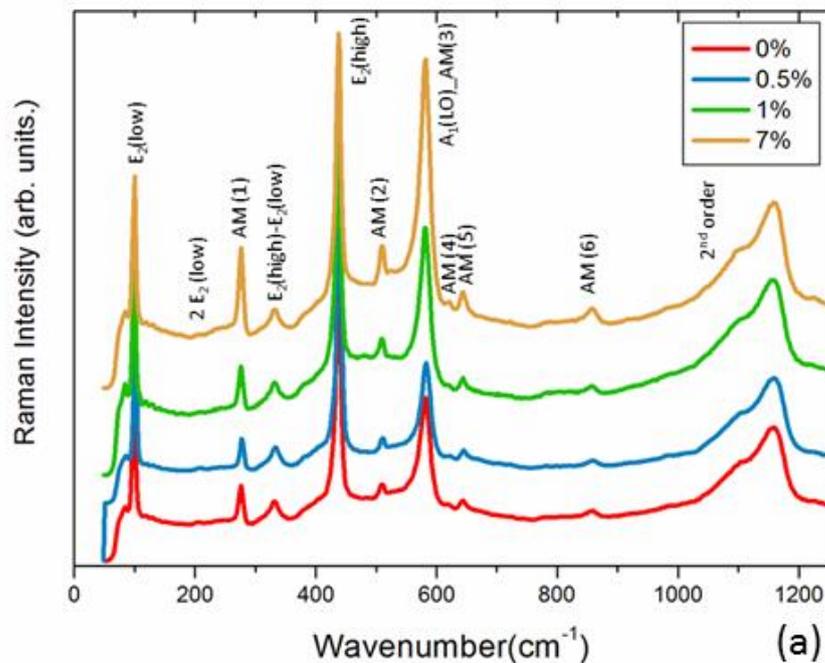


Figure III- 16. Spectres Raman après recuit thermique à 450°C et collectés à 27°C des nanofils de ZnO élaborés avec des rapports de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 0, 0,5, 1 et 7%.

v. Identification définitive de l'élément incorporé

Comme pour l'étude précédente, la présence de l'AM(4), l'absence d'AMs caractéristiques d'autres éléments, même à température ambiante, et la nature des complexes formés aux pH considérés indiquent que l'aluminium est effectivement incorporé dans la maille du ZnO.

L'utilisation d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et en particulier d'une grande concentration de NH_3 formant des complexes $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ pourrait être favorable à l'incorporation d'azote dans le réseau de nanofils présenté ici. Néanmoins, la concentration de ces complexes n'est pas censée varier avec le rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$. Le mode AM(6) n'est donc certainement pas associé à l'azote mais bien à l'aluminium.

vi. Variation de l'intensité des AMs avec le rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$

Il est possible d'observer sur la figure III-16 que l'intensité des modes additionnels augmente systématiquement lorsque le rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ passe de 0 à 7%. L'évolution du rapport d'intensité des modes additionnels avec l'intensité du pic $E_2(\text{high})$ en fonction du rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ est présentée sur la figure III-17. Ceci constitue une preuve directe de l'incorporation graduelle de l'aluminium dans la maille des nanofils de ZnO et de la possibilité de la moduler en faisant varier le rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$.

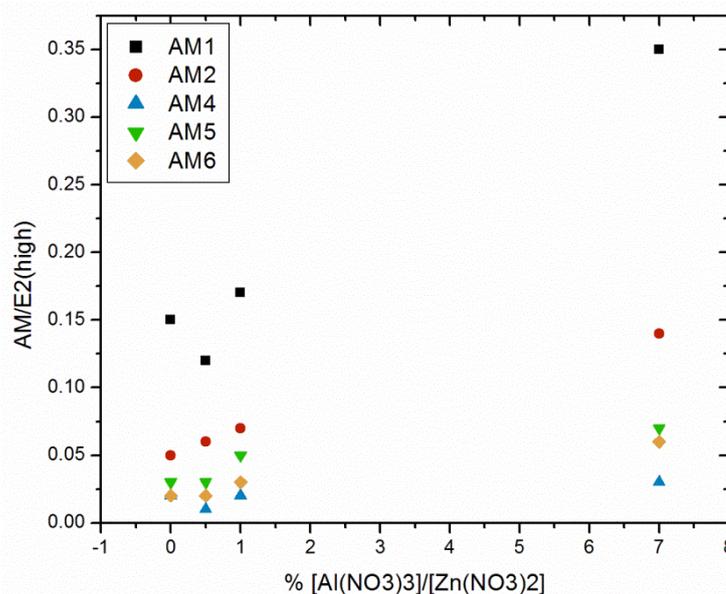


Figure III- 17. Evolution du rapport d'intensité des modes additionnels et du mode $E_2(\text{high})$ en fonction du rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$.

vii. Evolution de certains rapports d'intensités en fonction de la température

Il est parfois utile concernant les études des spectres Raman d'étudier l'évolution de certains rapports d'intensité de pics en fonction de la température afin de repérer la contribution d'autres pics qui apparaîtraient au même nombre d'onde (typiquement le mode AM (3) proche du mode $A_1(\text{LO})$).

L'évolution de l'intensité du rapport d'intensité de $A_1(\text{LO})/E_2(\text{high})$ en fonction de la température est présentée sur la figure III-18 pour les rapports de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 0, 0,5, 1 et 7%. L'intensité relative du mode $A_1(\text{LO})$ augmente avec la température tandis que l'intensité du mode $E_2(\text{high})$ diminue, comme il a déjà été observé pour des couches minces de ZnO dopés [34]. Ceci peut également

être attribué à l'augmentation de l'intensité du mode AM(3). En outre, quel que soit le rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$, le rapport d'intensité $A_1(LO)/E_2(high)$ à température ambiante est systématiquement plus important après recuit, indiquant l'apparition du mode AM(3). L'intensité de ce mode augmentant avec la température, ceci confirme l'activation de l'incorporation d'Al avec la température.

Il est également possible de noter que le rapport d'intensité de $E_2(low)/E_2(high)$ augmente significativement avec la température, comme présenté sur la figure III-18(a). L'intensité du mode $E_2(low)$ est même supérieur à l'intensité du mode $E_2(high)$ au-dessus de $300^\circ C$. Contrairement au mode $A_1(LO)$, l'intensité du rapport $E_2(low)/E_2(high)$ à température ambiante est identique avant et après recuit.

Le rapport d'intensité de $E_2(high)-E_2(low)/E_2(high)$ tracé en fonction de la température sur la figure III-18 augmente également avec la température. Il est quant à lui systématiquement plus élevé après recuit qu'avant recuit quel que soit le rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$. Un pic Raman attribué à l'hydrogène en position interstitielle agissant comme donneurs se trouve justement autour de 330 cm^{-1} , ce qui pourrait expliquer que le rapport des intensités augmente par l'incorporation d'hydrogène [35]. La croissance des nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique est réalisée en solution aqueuse où des complexes de type hydroxydes sont créés. Aussi, leurs surfaces sont saturées par des liaisons hydrogènes ou des groupements $-OH$, ce qui peut être favorable à l'incorporation d'H dans les nanofils de ZnO pour le dopage de type n. Néanmoins, la combinaison de modes silencieux de type $B_1(high)-B_1(low)$ se trouve également à ce nombre d'onde. Si l'on considère comme Manjon *et al.* [33] que les modes additionnels liés à l'incorporation d'éléments sont dus à l'apparition de ces modes silencieux, il est probable que l'augmentation de ce rapport après recuit soit liée à l'apparition d'un mode additionnel supplémentaire très certainement lié à l'incorporation de l'aluminium et non à l'hydrogène.

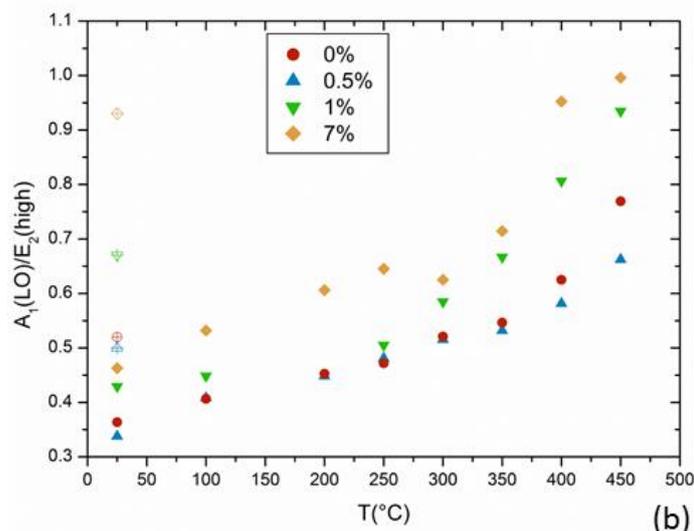


Figure III- 18. Evolution du rapport d'intensité de $A_1(LO)/E_2(high)$ des nanofils de ZnO déduit de la figure III-14 en fonction de la température pour des rapports de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 0, 0,5, 1 et 7%. Les points creux sont les points après recuits.

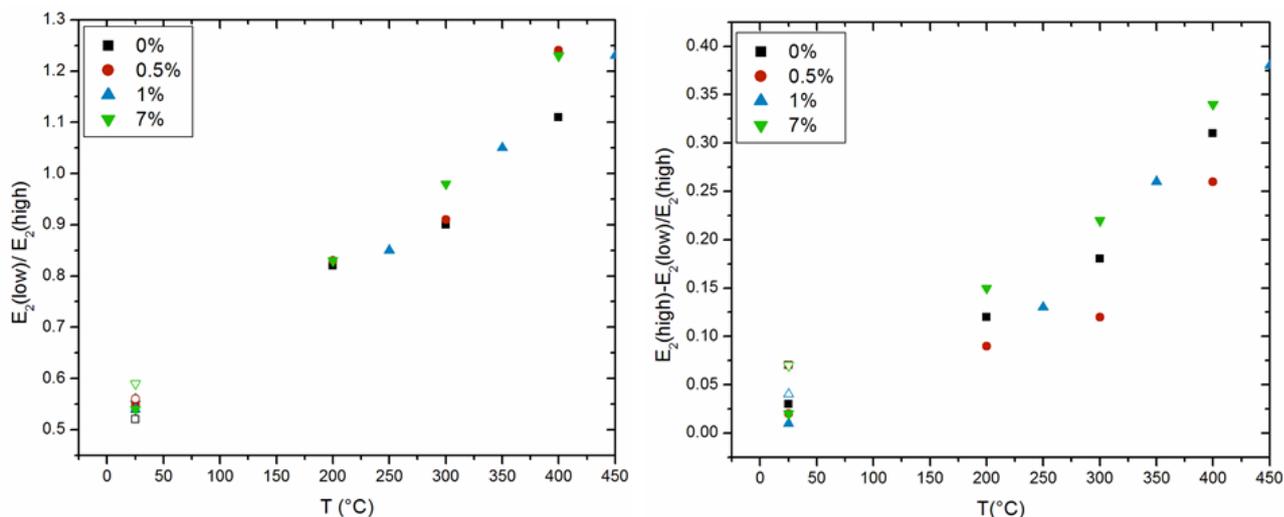


Figure III- 19. Evolution du rapport d'intensité de (a) $E_2(\text{low})/E_2(\text{high})$ et (b) $E_2(\text{high})-E_2(\text{low})/E_2(\text{high})$ des nanofils de ZnO déduit de la figure III-14 en fonction de la température pour des rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 0, 0,5, 1 et 7%.

viii. Conclusion de cette étude

Sur la base de ces résultats ainsi que des mécanismes de formation décrits dans le Chapitre II, l'incorporation de l'aluminium dans les nanofils de ZnO peut être décrite comme suit. Le pH étant initialement fixé à 10,7 et conservant une valeur autour de 8,5 lors de la croissance, des complexes $Al(OH)_4^-$ sont adsorbés sur les plans m du nanofil de ZnO chargés positivement et joue le rôle d'inhibiteur de croissance radiale. Parallèlement, une quantité significative d'aluminium est incorporée dans les nanofils de ZnO une fois qu'un recuit supérieur à 200°C sous atmosphère d'oxygène est réalisé. L'incorporation de l'aluminium dans les nanofils de ZnO est activée thermiquement après un tel recuit et l'aluminium devrait se placer en substitution des sites zinc, ce qui entraîne l'apparition dans les spectres Raman de six modes additionnels entre 200 cm^{-1} et 900 cm^{-1} . Il est indiqué dans la littérature que ces modes additionnels peuvent provenir de l'augmentation de la quantité de défauts intrinsèques. Néanmoins, l'apparition d'un pic d'aluminium lors de l'analyse EDS réalisée sur les nanofils, l'augmentation des modes additionnels avec la quantité d'aluminium en solution et le mécanisme de croissance décrit sont des arguments qui permettent d'incriminer également l'incorporation de l'aluminium pour l'apparition des modes additionnels. L'azote et l'hydrogène présents en large excès en solution aqueuse peuvent éventuellement être incorporés dans une moindre mesure et jouer un rôle concernant ces modes additionnels.

d) Conclusion de l'étude Raman sur les deux séries d'échantillons

Ces études Raman menées sur les échantillons des deux séries indiquent que l'incorporation de l'aluminium dans les nanofils de ZnO suit le mécanisme de croissance décrit dans le Chapitre II. L'aluminium ne s'incorpore que lorsque des complexes d'Al(III) sont formés et ont une charge opposée à celle des plans m des nanofils sur lesquels ils s'adsorbent pour inhiber leur croissance. Un recuit thermique sous atmosphère d'oxygène à une température relativement basse de 200°C (pour les pH₀ suffisamment importants) est nécessaire pour incorporer ces éléments aluminium et les placer en site Zn.

L'incorporation d'aluminium dans les échantillons concernés pourrait générer la formation de certains défauts cristallins dans les nanofils de ZnO. Des images de microscopie électronique en transmission haute résolution ont été réalisées sur les nanofils pour étudier l'apparition éventuelle de ces défauts étendus (fautes d'empilement, dislocations...) liés au dépôt en bain chimique en présence d' $Al(NO_3)_3$ et en

particulier à l'incorporation de l'aluminium dans la maille de ZnO. L'équipement utilisé est un microscope électronique JEOL 2010 LaB₆ opérant à 200 kV avec une résolution ponctuelle de 0,19 nm. Une de ces images HRTEM réalisée sur un nanofil élaboré avec un rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ assez élevé de 7% et à un pH₀ de 10,7 est présentée sur la figure III-20. Ce nanofil ne présente pas de défaut apparent. La qualité cristalline des nanofils élaborés avec cette technique de dépôt reste donc intéressante, ce qui est important pour obtenir de bonnes propriétés optiques et électriques.

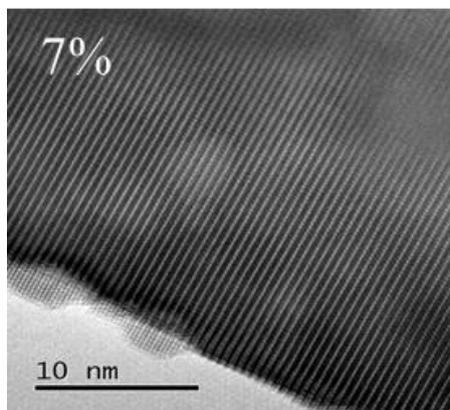


Figure III- 20. Image MET d'un nanofil de ZnO élaboré avec un rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 7%.

Il est maintenant important de vérifier si les éléments incorporés dans la maille du ZnO sont activés électriquement ou non. Pour cela, plusieurs techniques de caractérisation électrique ont été considérées et sont présentées dans la section suivante.

4) Techniques locales de caractérisation électrique

Des caractérisations électriques sont essentielles pour déterminer l'activation électrique de ce dopage à l'Al. Une différence de capacité ou de résistivité des nanofils donnerait la preuve finale du dopage des nanofils.

a) Mesures électriques sur nanofil unique

La mesure de résistivité des nanofils est une tâche complexe. Dans le cadre de cette thèse, plusieurs techniques ont été envisagées, comme, par exemple, la mesure I(V) avec deux ou quatre contacts sur un nanofil unique. Cette technique n'a cependant pas donné de résultat probant pour l'instant, car le ZnO a tendance à adsorber à sa surface différentes molécules comme l'eau, qui empêchent la mesure fiable de tels dispositifs. D'autres techniques locales de caractérisation électrique ont donc été choisies, comme la microscopie à force atomique en mode électrique.

b) Méthodes de caractérisation électrique par microscopie à force atomique

La méthode de microscopie à force atomique (AFM) est généralement utilisée pour caractériser la topographie d'un échantillon. Pour se faire, une pointe ultra fine est montée sur un cantilever et la déflexion de ce cantilever est mesurée grâce à la déviation d'un faisceau laser réfléchi sur celui-ci. Il est également possible, en utilisant des pointes adaptées, d'effectuer des mesures électriques sur ces échantillons. De telles mesures ont déjà été réalisées sur des réseaux de nanofils de ZnO [36] [37]. Pour ces mesures, le réseau de nanofils doit présenter la rugosité la plus faible possible et donc être aplani, typiquement par une technique d'encapsulation. Ceci est effectué par le remplissage du réseau de nanofils grâce à un matériau isolant, ici

la silice. Le processus de remplissage s'effectue en deux étapes : le dépôt sol-gel de la couche de silice, puis le polissage de la couche bidimensionnelle obtenue pour faire déboucher les nanofils de ZnO ou aplanir les nanofils qui pourraient éventuellement dépasser.

Dans un premier temps, un sol est réalisé en mélangeant 5 mL d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) dans 37,7 mL d'éthanol absolu. La solution est ensuite agitée pendant 10 min. A celle-ci, 2 mL de HCl à 22 mM sont ajoutés goutte à goutte sous agitation magnétique. La solution est ensuite agitée pendant 3h. Après 24h au minimum, la silice est déposée par plusieurs trempages successifs. A la suite du premier dépôt, un recuit de 100°C est réalisé pour évaporer le solvant, puis un second recuit sous atmosphère d'oxygène à 500°C pendant 30 min est réalisé pour densifier la silice. Par la suite, un recuit de 100°C sera systématiquement réalisé entre chaque dépôt et un recuit à 500°C sous atmosphère d'oxygène pendant 30 min sera effectué tous les 2 dépôts. Ce recuit à 500°C n'est pas réalisé entre chaque dépôt pour deux raisons principales : le recuit sous oxygène étant réalisé dans un four tubulaire, les montées et descentes en température sont longues. Il est de plus indispensable que les rampes de températures soient très lentes, car les coefficients de dilatation thermique du ZnO et de la silice sont très différents et des changements de température trop brusques peuvent endommager l'échantillon. Même en prenant le maximum de précaution, l'échantillon est souvent endommagé par ces recuits. Après plusieurs dépôts successifs (généralement autour de 6), les structures obtenues sont celles présentées sur la figure III-21.

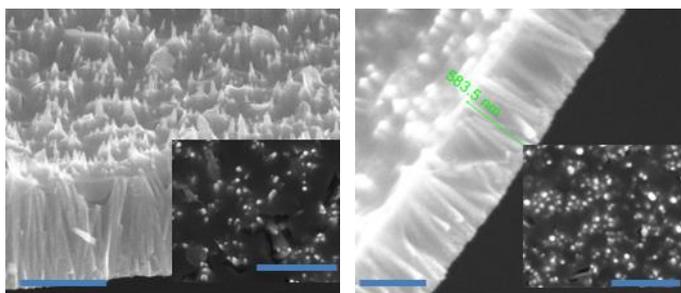


Figure III- 21. Images MEB en coupe et en vue de dessus des nanofils de ZnO enrobés dans la silice avant polissage. La barre d'échelle est de 1 µm.

Pour ces structures, les nanofils sont soit complètement bouchés et ne débouchent donc pas de la silice, soit les pointes des nanofils dépassent de la matrice de silice. Dans les 2 cas, les mesures AFM ne peuvent être réalisées sur ces échantillons bruts. Les échantillons doivent donc être polis. Le polissage est réalisé sur un disque en polyuréthane à l'aide d'une solution de silice colloïdale dont les billes ont un diamètre de 30 nm. Les échantillons sont à présent aplanis et les nanofils débouchent de la matrice de silice comme le montrent les images MEB sur la figure III-22. Les images en coupe ne sont pas présentées dans le cas présent, car les échantillons sont fragiles et un clivage risquerait de les endommager. Néanmoins, les mesures de topographie réalisées avant chaque mesure indiquent un intervalle entre le point le plus haut et le point le plus bas de l'échantillon de 20 à 50 nm. Une fois ces échantillons réalisés, les méthodes de caractérisation électrique par AFM peuvent être utilisées.

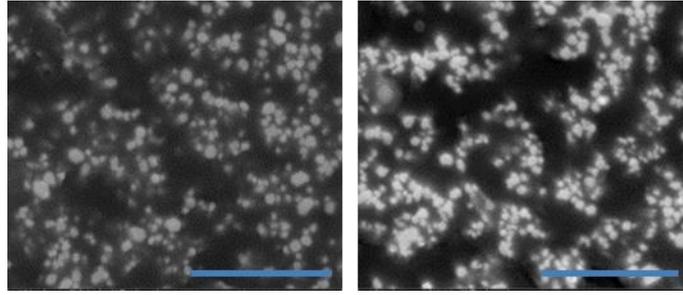


Figure III- 22. Images MEB en vue de dessus des mêmes nanofils de ZnO enrobés dans la silice après polissage. La barre d'échelle est de 1 μm .

Deux méthodes sont utilisées dans ce paragraphe, des mesures de capacitances par AFM appelées SCM et des mesures de résistances par AFM appelées SSRM. Ces mesures ont été effectuées à l'INL en collaboration avec Georges Brémond. L'équipement utilisé est un nanoscope V de la marque Bruker sur une base 3100.

- SCM

La méthode SCM pour Scanning Capacitance Microscopy est une méthode de caractérisation $C(V)$ par AFM permettant d'imager des profils de quantité de porteurs de charge sur un matériau bidimensionnel avec une résolution de l'ordre du nanomètre. Cette analyse est réalisée en mode contact, c'est-à-dire que la pointe, généralement à base de Pt sur Ir ou Co sur Cr, est en permanence sur la surface de l'échantillon. L'ensemble pointe-semiconducteur est considéré comme une capacité Métal-Oxyde-Semiconducteur (MOS). Pour ce type de dispositif qui contient deux capacités en série, une courbe $C(V)$ typique est présentée sur la figure III-23. La valeur minimum de la capacité est de :

$$\frac{C_{\text{Ox}}C_{\text{dép}}}{C_{\text{Ox}}+C_{\text{dép}}} \quad (\text{III. 3})$$

Avec C_{Ox} la capacité de l'oxyde et $C_{\text{dép}}$ la capacité de la zone de déplétion qui s'écrit :

$$C_{\text{dép}} = \frac{\epsilon_{\text{dép}}S}{W_{\text{dép}}} \quad (\text{III. 4})$$

Avec $\epsilon_{\text{dép}}$ la constante diélectrique du semiconducteur, S la surface et $W_{\text{dép}}$ la largeur de la zone de déplétion.

Pour mesurer la capacité, une tension alternative V_{ac} est appliquée avec une fréquence de l'ordre de 90 kHz. Ceci génère une variation de capacité $\Delta C(V)$ qui est mesurée. La largeur de la zone de déplétion ($W_{\text{dép}}$) est plus importante lorsque la quantité de porteurs est plus faible, comme présenté sur la figure III-24. La variation $\Delta C(V)$ entre les valeurs minimum et maximum sera donc plus importante lorsque la quantité de porteurs est faible. Dans le cas des mesures SCM, le signal est très faible, et la mesure de dC/dV est donc réalisée à l'aide d'un amplificateur à boucle de phase. Lorsque le dopage est faible, dC/dV sera élevé, tandis que lorsque le dopage est fort, dC/dV sera faible.

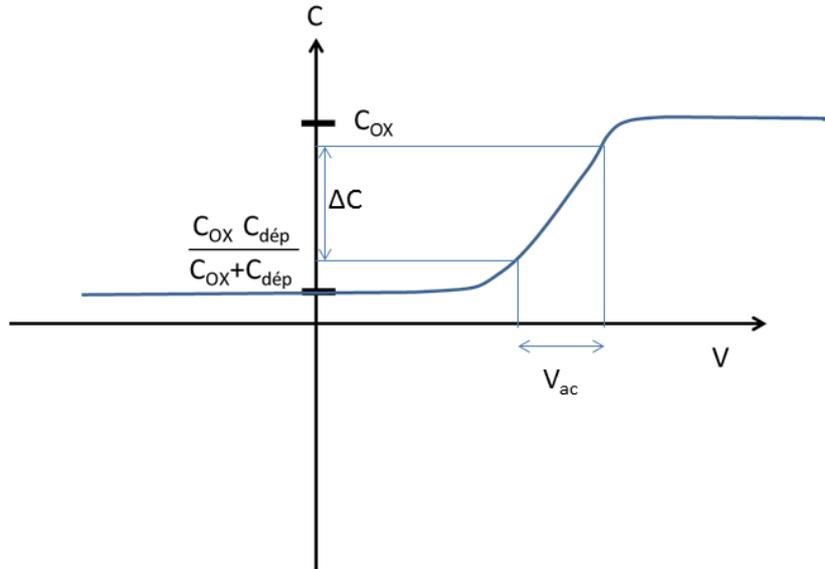


Figure III- 23. Courbe $C(V)$ d'une capacité pour des hautes fréquences.

Néanmoins, lors de la mesure SCM sur les dispositifs réalisés, la configuration utilisée n'est pas tout à fait celle d'une capacité MOS, car le ZnO ne présente pas de couche d'oxyde natif à sa surface. Il est tout de même possible de réaliser les mesures, car il est considéré qu'un contact Schottky est créé entre le nanofil de ZnO et la pointe. Un contact Schottky est formé lorsque le niveau de Fermi d'un semiconducteur n est au-dessus du niveau de Fermi du métal avec lequel il est en contact. Dans la zone de charge d'espace d'un contact Schottky, la variation de capacité (dC/dV) est également faible lorsque le dopage est fort et, inversement, elle est forte lorsque le dopage est faible.

L'analyse qualitative du niveau de dopage de nos dispositifs composés de nanofils de ZnO dans une matrice de silice est effectuée grâce à l'analyse du contraste des cartographies mesurant l'amplitude de dC/dV . La pointe, la silice et le silicium dopé n+ sous celui-ci présentent bien une structure MOS, où l'épaisseur de l'isolant est très importante d'environ $1 \mu\text{m}$. C_{ox} est donc très petit, à l'inverse de $C_{\text{dép}}$ qui sera très grand car le substrat de Si est très dopé. Le signal de l'amplitude de dC/dV sera donc très faible comme présenté sur la figure III-22. Un fort contraste entre la silice et le nanofil indiquera donc un dopage faible des nanofils et un contraste moins important indiquera un dopage plus fort des nanofils. Le type de dopage (n ou p) peut également être déterminé par la mesure de la phase (positive ou négative). Les composantes dC/dV et la phase fournissent le signal SCM.

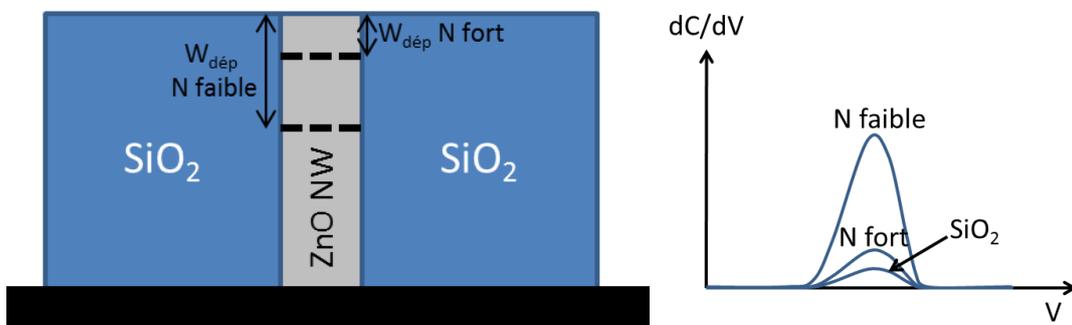


Figure III- 24. Schéma du dispositif caractérisé et évolution de dC/dV en fonction de V en SCM pour un matériau très dopé, faiblement dopé et pour le SiO_2 .

- SSRM

La méthode SSRM pour Scanning Spreading Resistance Microscopy mesure quant à elle, une résistance. Pour cette méthode, la pointe est également en mode contact et une force assez importante de l'ordre du μN est appliquée sur celle-ci, d'où l'intérêt d'avoir des échantillons soigneusement polis. Dans cette technique, une tension continue (V_{dc}) est appliquée et un courant est mesuré. Une résistance (R) en chaque point est donc déterminée. Cette résistance est constituée de l'association en série de plusieurs résistances : $R=R_s+R_{barrière}+R_{échantillon}+R_{pointe}$ avec R_s la résistance de diffusion sous la pointe AFM, $R_{barrière}$ la résistance entre la pointe et l'échantillon, $R_{échantillon}$ la résistance du matériau et R_{pointe} la résistance de la pointe. Dans cette équation, la résistance R_s est généralement prépondérante et elle dépend directement du dopage du matériau : $R_s=\frac{\rho}{4a}$ avec a le rayon du contact électrique. La résistance de la pointe est généralement de quelques $k\Omega$ et la résistance entre la pointe et l'échantillon correspond à la différence des travaux de sortie entre le métal de la pointe et le ZnO, qui est choisie pour être faible.

Néanmoins, il est nécessaire de vérifier si la résistance du nanofil est réellement négligeable par rapport à la résistance R_s . La résistance des nanofils s'écrit ici : $R_{échantillon}=\frac{4l}{\pi nq\mu d^2}$ avec l la longueur du nanofil, n la concentration de porteurs, q la charge élémentaire, μ la mobilité et d le diamètre du nanofil. Pour calculer une valeur approximative de la résistance, il est possible de considérer un nanofil de $1\ \mu\text{m}$ de long, avec un diamètre de $100\ \text{nm}$ (valeurs moyennes pour les nanofils présentés ici). La quantité de porteurs est supposée d'environ $10^{17}\ \text{cm}^{-3}$. Cette valeur a été déterminée préalablement par plusieurs techniques de caractérisation électrique notamment la SCM sur des nanofils réalisés dans des conditions standard (mélange équimolaire de HMTA et de nitrate de zinc à $0.03\ \text{M}$) [36]. Finalement, la mobilité est supposée d'environ $50\ \text{cm}^2/\text{V.s}$. Avec ces conditions, la résistance du nanofil de ZnO est de $6,37 \times 10^6\ \Omega$. Il sera donc nécessaire de comparer les valeurs de résistances obtenues lors des mesures à cette valeur $R_{échantillon}$ pour s'assurer que la résistance du nanofil est négligeable et donc que les légères différences de longueur et de diamètre entre les nanofils sont négligeables dans la mesure de R . Ainsi, les différences de résistances obtenues seront liées uniquement aux différences de dopage.

L'information collectée avec cette technique est généralement une tension de sortie. Il est possible de relier cette tension V_{out} à la résistance R grâce à la figure III-25. Lorsque $V_{out} = 0\text{V}$, la résistance R est égale à $1\ \text{M}\Omega$. Lorsqu'une tension continue (V_{dc}) négative est appliquée, un signal SSRM plus fort (V_{out}) sera le signe d'une résistance plus faible et donc d'un dopage plus fort. A l'inverse, lorsqu'une tension positive est appliquée, un signal SSRM plus fort sera le signe d'une résistance plus forte et donc d'un dopage plus faible. Dans cette technique, plus le contraste entre la silice et les nanofils sera important sur la cartographie, plus les nanofils seront dopés.

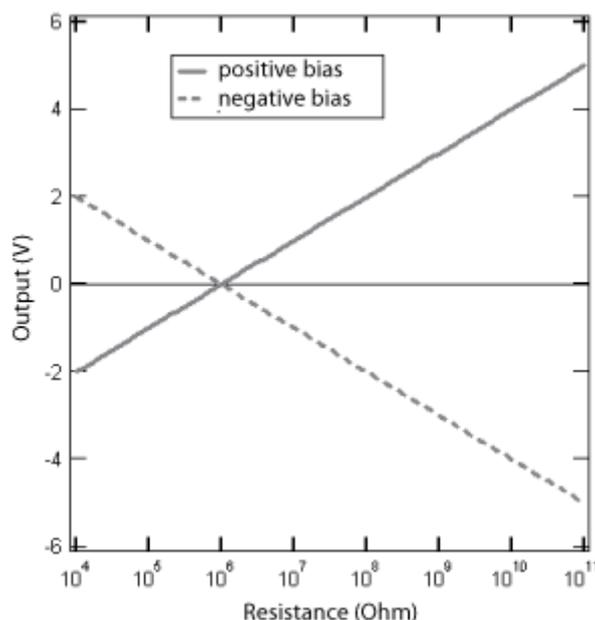


Figure III- 25. Tension de sortie (V_{out}) en fonction de la résistance R pour une tension continue appliquée (V_{ac}) positive ou négative [38].

- i. Mesures SCM et SSRM sur des nanofils élaborés à différents pH_0 pour un rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 0%

Dans un premier temps, les études SCM et SSRM ont été réalisées sur deux échantillons élaborés avec un rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 0% mais à un pH_0 différent de 6,3 pour l'un et de 10,7 pour l'autre. Ces mesures sont réalisées dans le but de confirmer l'activation électrique des dopants incorporés pour le pH_0 de 10,7 et de confirmer que les nanofils élaborés à un pH_0 de 6,3 ne sont pas dopés et donc plus résistifs. Il est important de noter ici que les diamètres des nanofils analysés sont assez similaires, de l'ordre de 100 nm au pH_0 de 6,3 et de 150 nm au pH_0 de 10,7. En effet, une différence de diamètre pourrait éventuellement affecter la capacité mesurée, car plus le nanofil est gros, plus la capacité sera importante.

Les cartographies SCM réalisés sur ces deux échantillons sont présentées sur la figure III-26. Une tension alternative (V_{ac}) d'1V a été appliquée pour obtenir ces cartographies. Tout d'abord, les échantillons sont fonctionnels, car certaines zones d'une dimension équivalente au diamètre des nanofils analysés sont plus claires. Ces zones correspondent donc bien à l'apparition d'un signal SCM sur les nanofils. Le contraste entre la silice et les nanofils est bien plus marqué pour l'échantillon au pH_0 le plus bas de 6,3 que pour celui au pH_0 de 10,7. Ceci indique un dopage plus important au pH_0 de 10,7 qu'au pH_0 de 6,3. Ces résultats sont en accord avec les spectres Raman associés. En effet, les modes additionnels indiquant l'incorporation d'éléments dans la maille des nanofils de ZnO après un recuit de 200°C étaient présents pour les échantillons élaborés à un pH_0 de 10,7 mais pas pour les échantillons élaborés aux pH_0 inférieurs à 7,0. Les éléments incorporés aux hauts pH_0 semblent donc actifs électriquement d'après cette première mesure électrique.

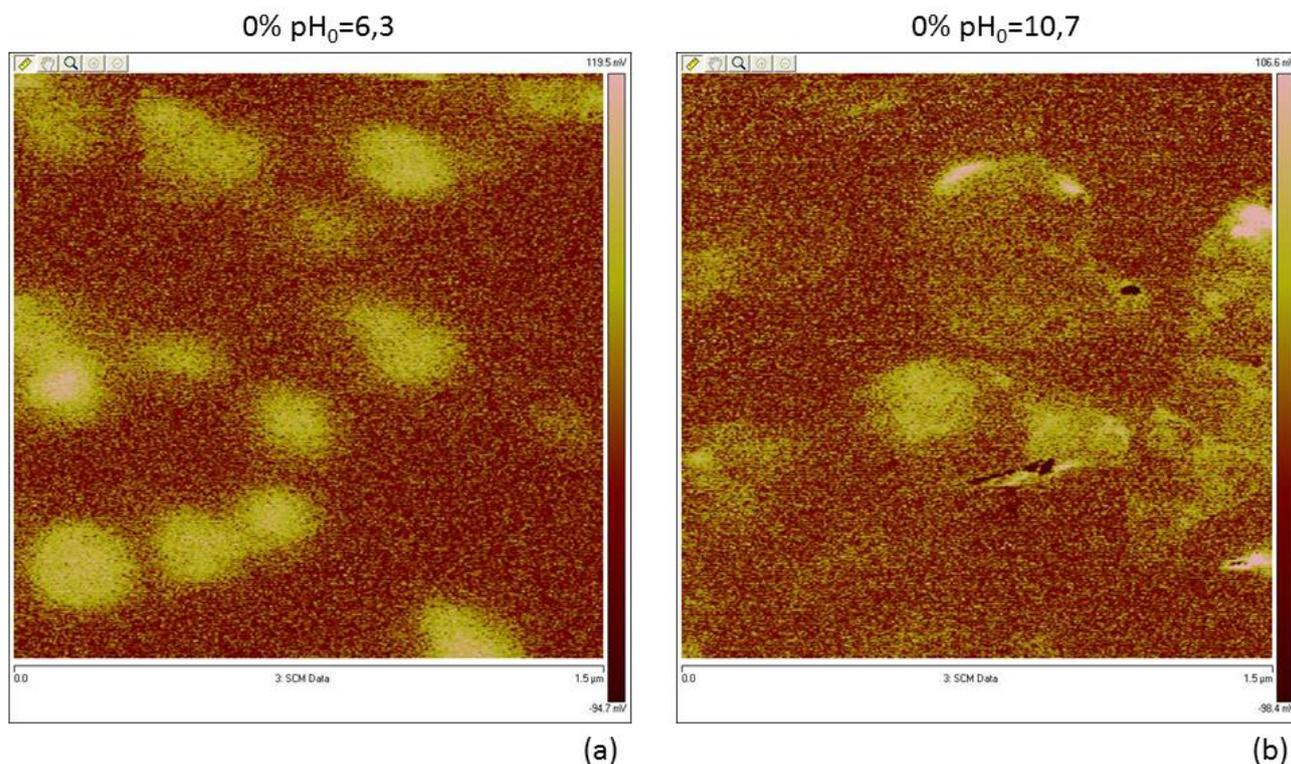


Figure III- 26. Cartographies SCM des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique avec un rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 0% et au pH_0 de (a) 6,3 et (b) 10,7.

Pour confirmer ce résultat, des mesures SSRM ont été réalisées sur les mêmes échantillons et sont présentées sur la figure III-27. Une tension continue (V_{dc}) de -2V a été appliquée sur la pointe. Pour cette méthode de mesure, un contraste apparaît également pour les deux échantillons correspondant à l'apparition d'un signal SSRM sur les nanofils. Les graphiques de la figure III-27 présentent l'évolution du V_{out} le long de la ligne tracée en blanc sur chaque cartographie, ce qui permet de révéler les différences de contraste entre les deux échantillons. La tension de sortie (V_{out}) minimale est d'environ -6V sur la silice au pH_0 de 6,3 et de -8V pour l'échantillon au pH_0 de 10,7. La tension de sortie (V_{out}) maximale est de -4V pour l'échantillon au pH_0 de 6,3 et de -2V pour l'échantillon au pH_0 de 10,7. Le contraste est donc trois fois plus fort pour l'échantillon au pH_0 de 10,7 que pour l'échantillon au pH_0 de 6,3, indiquant donc une conductivité des nanofils plus élevée pour le pH_0 le plus haut. Cela confirme donc les résultats obtenus par SCM. De plus, si l'on reprend le graphique de la figure III-25, il est possible de déterminer pour chaque échantillon un ordre de grandeur de la résistance R_s (résistance de diffusion sous la pointe) sur les nanofils, qui est proportionnelle à la résistivité et donc à la quantité de porteur. La résistance R_s est donc d'environ $10^{10} \Omega$ pour les nanofils élaborés au pH_0 de 6,3 et autour de $10^8 \Omega$ pour les nanofils élaborés au pH_0 de 10,7. Elle est donc deux ordres de grandeur inférieure pour le plus haut des pH_0 . Il est également important de noter que ces valeurs de résistance sont bien supérieures à la résistance approximative du nanofil en lui-même de l'ordre de $10^6 \Omega$ et que les éventuelles différences de longueurs et de diamètre des nanofils d'un échantillon à l'autre n'ont pas d'impact sur la résistance mesurée. Le seul paramètre susceptible d'engendrer une différence de résistance est bien une différence de résistivité.

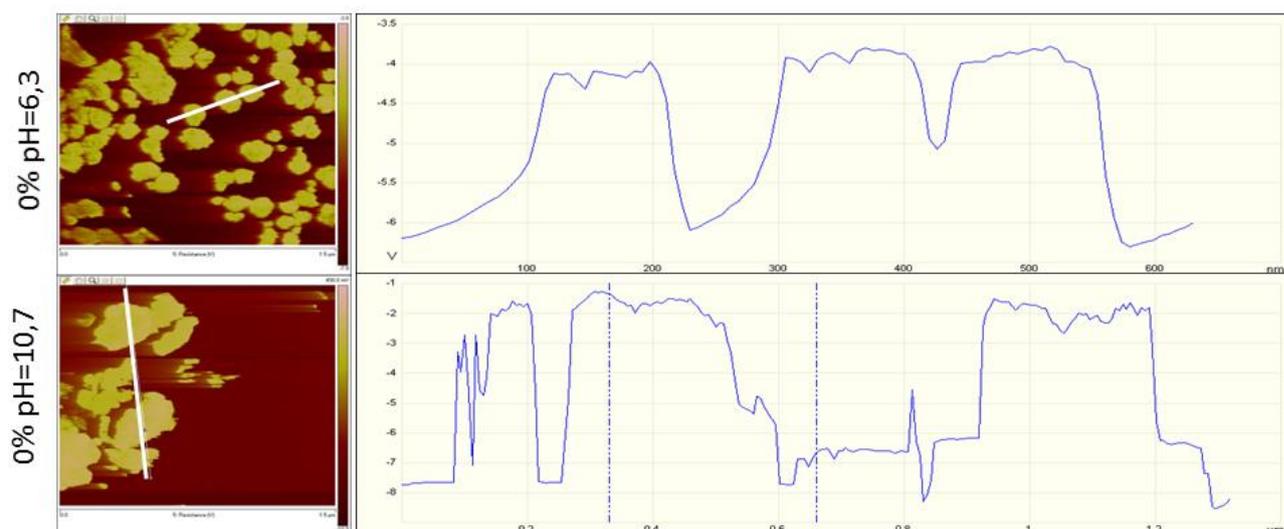


Figure III- 27. Cartographies SSRM des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique avec un rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 0% et au pH_0 de (a) 6,3 et (c) 10,7. Profil de la tension de sortie le long des lignes tracées en blanc sur les cartographies pour les échantillons au pH_0 de (b) 6,3 et (d) 10,7.

En conclusion, ces études SCM et SSRM permettent de montrer que les nanofils de ZnO élaborés à haut pH_0 (10,7) sont bien plus dopés que les nanofils élaborés à un pH_0 de 6,3. Ceci confirme que l'aluminium résiduel est incorporé massivement dans les nanofils élaborés à haut pH_0 (10,7) et surtout que les dopants sont actifs électriquement. Le contrôle du pH_0 de la solution de croissance permet donc, en principe, de faire varier la résistivité des nanofils.

- ii. Mesures SCM et SSRM sur des nanofils élaborés à différents rapports de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ pour un pH_0 fixe de 10,7

De la même façon que précédemment, des analyses SCM et SSRM ont été réalisées sur des nanofils de ZnO élaborés avec un rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 0 % en solution et un pH_0 de 10,7 ainsi que sur des nanofils élaborés avec un rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 1% et le même pH_0 de 10,7. L'échantillon à 0% est en fait le même que l'étude précédente, il sera représenté ici pour la comparaison. Les diamètres sont de 100 nm pour l'échantillon élaboré avec un rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 1% et de 150 nm pour 0%.

Les cartographies SCM pour ces deux échantillons sont présentées sur la figure III-28. Une tension alternative (V_{ac}) de 1 V est également appliquée sur l'échantillon à 1%. Il est fonctionnel car un faible signal apparaît. Ces cartographies indiquent que le contraste est beaucoup plus important pour l'échantillon à 0% que pour celui à 1% où il est quasiment inexistant. Le dopage serait donc plus important pour les nanofils à 1% que pour ceux à 0%. Une plus grande quantité d'aluminium serait donc adsorbée puis incorporée après un recuit dans les nanofils lorsque de l' $Al(NO_3)_3$ est ajouté dans la solution de croissance. Cet aluminium est également activé électriquement.

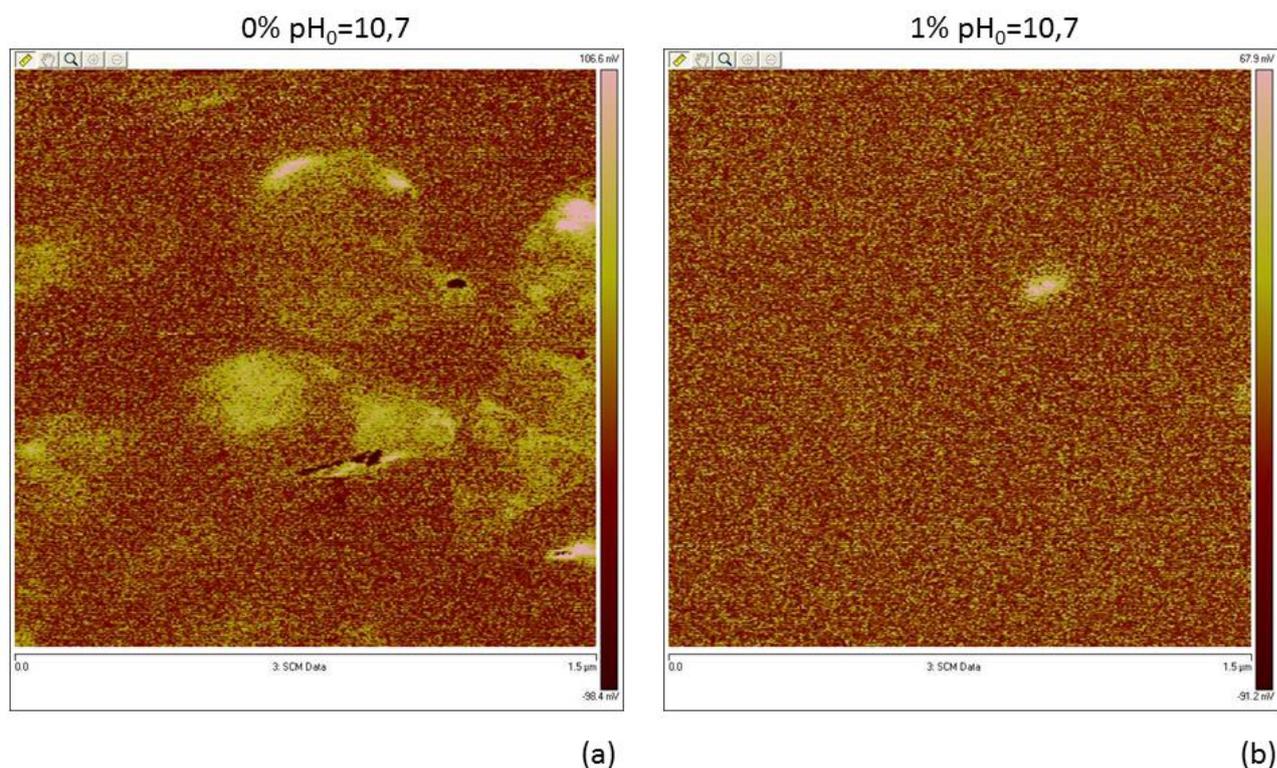


Figure III- 28. Cartographies SCM des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique avec un pH_0 de 10,7 et pour un rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de (a) 0% et (b) 1%.

Des mesures SSRM ont également été réalisées sur l'échantillon à 1% pour confirmer ce résultat. Les résultats sont présentés sur la figure III-29. Une tension continue (V_{dc}) de -2V est appliquée sur la pointe. La cartographie présentée sur la figure III-29(c) correspondant à l'échantillon 1% présente également un contraste entre la silice et les nanofils correspondant au signal SSRM. Les graphiques présentant l'évolution du V_{out} le long de la ligne blanche tracée sur les cartographies pour les échantillons 0% et 1% sont également présentés sur les figures III-29(b) et d. Ils permettent de comparer les contrastes d'un échantillon à l'autre. La tension de sortie (V_{out}) minimale pour les deux échantillons, correspondant à la silice, est de -8V. La tension de sortie maximale est de -2V pour l'échantillon à 0% et de -1V pour l'échantillon à 1%. Le contraste est donc deux fois plus important pour l'échantillon à 1% que pour celui à 0% indiquant donc une conductivité plus élevée pour l'échantillon à 1%. Ce résultat confirme les mesures SCM. Il est également possible de déduire une valeur approximative de la résistance R_s des nanofils, comme précédemment, à l'aide de la figure III-25. La résistance R_s est donc toujours autour de $10^8 \Omega$ pour l'échantillon à 0% et autour de $10^7 \Omega$ pour celui à 1%. Celle-ci est donc un ordre de grandeur inférieure lorsque le rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ en solution est de 1% que lorsqu'il est de 0%. Cette résistance est, ici également, supérieure à celle du nanofil et donc les différences de morphologie sont négligeables. La différence de résistance R_s est uniquement due à une différence de résistivité.

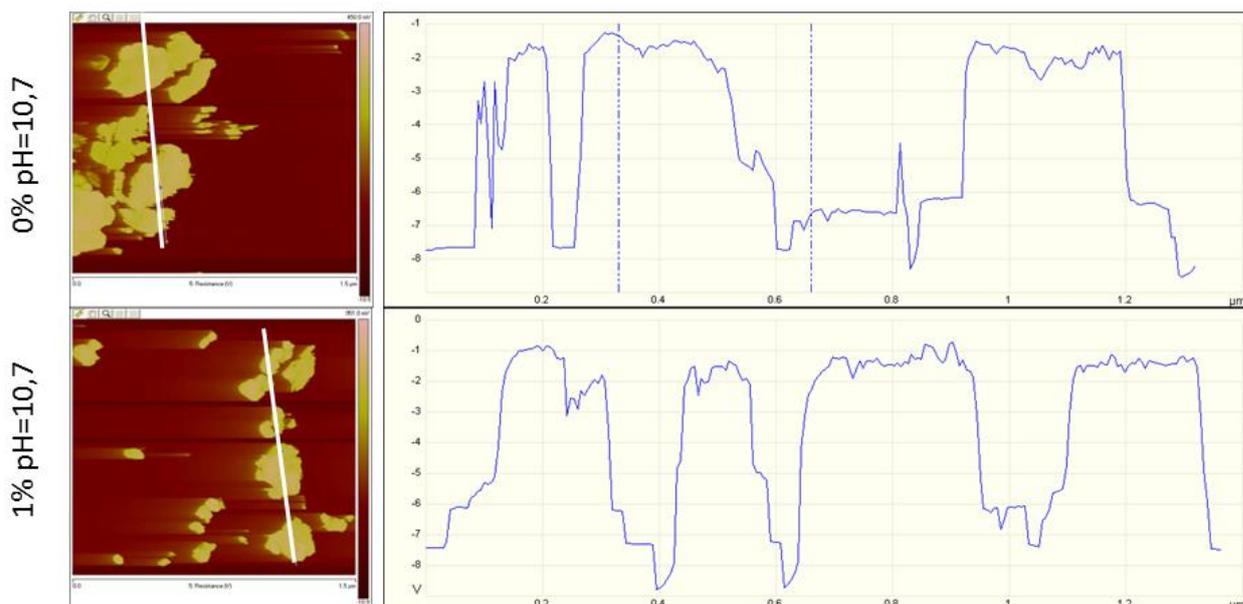


Figure III- 29. Cartographies SSRM des nanofils de ZnO élaborés à un pH₀ de 10,7 et pour un rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de (a) 0% et (c) 1%. Profil de la tension de sortie le long des lignes tracées en blanc sur les cartographies pour les échantillons au rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de (b) 0% et (d) 1%.

Ces études SCM et SSRM ont permis de montrer que les nanofils élaborés avec un rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 1% étaient plus dopés que ceux élaborés sans $Al(NO_3)_3$ en solution. Ce résultat confirme donc qu'une plus grande quantité d'aluminium est incorporée dans les nanofils de ZnO après un recuit lorsque des espèces Al(III) sont présentes en solution à un pH₀ de 10,7. Ces éléments dopant sont également activés électriquement et des résistivités plus basses de nanofils sont obtenues.

iii. Conclusions des études SCM et SSRM

Ces études SCM et SSRM ont permis de confirmer l'activation électrique des dopants lorsqu'ils sont incorporés dans la maille des nanofils de ZnO comme montré par l'analyse de spectroscopie Raman.

Plus précisément, le dopage le plus faible est obtenu pour un échantillon élaboré à bas pH₀ (6,3) et sans $Al(NO_3)_3$ en solution. Ceci est en accord avec les résultats de spectroscopie Raman : l'absence de modes additionnels indique qu'il n'y a pas ou peu d'éléments dopants incorporés. En revanche, le dopage est plus élevé lorsque le pH₀ de la solution est plus élevé (10,7) même sans $Al(NO_3)_3$ en solution. Dans ces conditions, les modes additionnels sont présents sur les spectres Raman indiquant l'incorporation d'aluminium. De plus, le dopage est encore plus important lorsque le pH₀ est élevé (10,7) et que de l' $Al(NO_3)_3$ est présent en solution. L'augmentation de l'intensité des modes additionnels sur les spectres Raman indiquent également une incorporation plus importante dans ces conditions.

Finalement ces études confirment le mécanisme d'incorporation décrit précédemment avec cette fois l'argument supplémentaire que les éléments incorporés dopent bien électriquement les nanofils. Ce mécanisme d'incorporation est donc également un mécanisme de dopage des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique.

Ces études ne sont néanmoins pas quantitatives, il est difficile de déterminer avec précision une valeur de concentration de porteur car la surface de contact entre la pointe et l'échantillon n'est pas connue. D'autre part, plusieurs analyses sont en cours pour réaliser une statistique et confirmer ces résultats.

III) Conclusions

Cette étude a donc démontré qu'en parallèle du contrôle de la morphologie, il est également possible de contrôler le dopage des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique. Le mécanisme présenté sur la figure III-30 complète donc celui du Chapitre II et permet de choisir simultanément la morphologie des nanofils souhaitée (longueur, diamètre, densité) et leur dopage en fonction de l'application. Le mécanisme de dopage est donc décrit comme suit. A bas pH_0 (6,3-7,0), les espèces d'Al(III) en solution sont neutres et les plans du nanofil sont tous chargés positivement, il n'y a pas d'interaction électrostatique donc pas (ou peu) d'adsorption, pas (ou peu) d'inhibition de croissance et pas (ou peu) d'incorporation. Ceci explique l'absence de modes additionnels en spectroscopie Raman et une résistivité mesurée par AFM en mode électrique comme étant la plus grande. Lorsque le pH_0 est supérieur à 10,3, les espèces d'Al(III) (ajoutés sous la forme d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ou sous forme d'impureté dans les précurseurs) sont chargées négativement et les plans m des nanofils sont chargés positivement. Il y a donc des interactions électrostatiques, une adsorption de ces complexes de type $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ sur les faces latérales du nanofil et une inhibition de la croissance radiale. Après un recuit de 200°C sous atmosphère d'oxygène, l'Al est incorporé dans les nanofils de ZnO entraînant l'apparition des modes additionnels en spectroscopie Raman et une résistivité moins importante mesurée par AFM en mode électrique. Finalement, lorsque le rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ en solution augmente, il y a davantage de complexes de type $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ adsorbés à la surface des plans m du nanofils et donc une inhibition de la croissance radiale plus importante. Dans le même temps, une quantité plus importante d'aluminium est incorporée après le recuit, entraînant une intensité des modes additionnels plus importante et une résistivité plus basse mesurée par AFM en mode électrique.

Ces tendances sont confirmées par des analyses chimiques en MEB et MEBT montrant l'incorporation graduelle de l'Al. L'EDS a permis l'identification de la nature de l'élément incorporé et une analyse HRTEM a permis de vérifier que la qualité cristalline des nanofils de ZnO était conservée malgré l'incorporation d'aluminium.

Il est important de rappeler ici que la plupart des articles de la littérature sur le dopage des nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique ne précise pas le pH utilisé pour la croissance en présence d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ceux-ci ne sont donc certainement pas dopés. Concernant les articles mentionnant un pH supérieur à 10, aucun recuit n'est mentionné mais si le recuit a eu lieu, les résultats concernant la résistivité du réseau de nanofils de Hsu et al. [17] ou les performances des cellules solaires de Yun et al. [16] et Tao et al. [15] sont certainement justifiés. Finalement, il a été montré, en dépit de ce qu'annonçait l'article de Joo et al. [10], que les nanofils peuvent être dopés par dépôt en bain chimique avec un traitement thermique adapté après la croissance.

La possibilité de doper les nanofils de ZnO en utilisant la technique de dépôt en bain chimique à l'aide d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ à un pH_0 supérieur à 10,3 est très prometteuse car leurs propriétés optiques et électriques comprenant par exemple la densité de porteurs et la mobilité doivent être contrôlées autant que possible pour leur intégration dans des dispositifs à l'échelle nanométrique. De plus, l'incorporation est activée à une température relativement basse de 200°C, ce qui est pertinent d'un point de vue technologique pour une large variété de dispositifs, même sur substrat flexible.

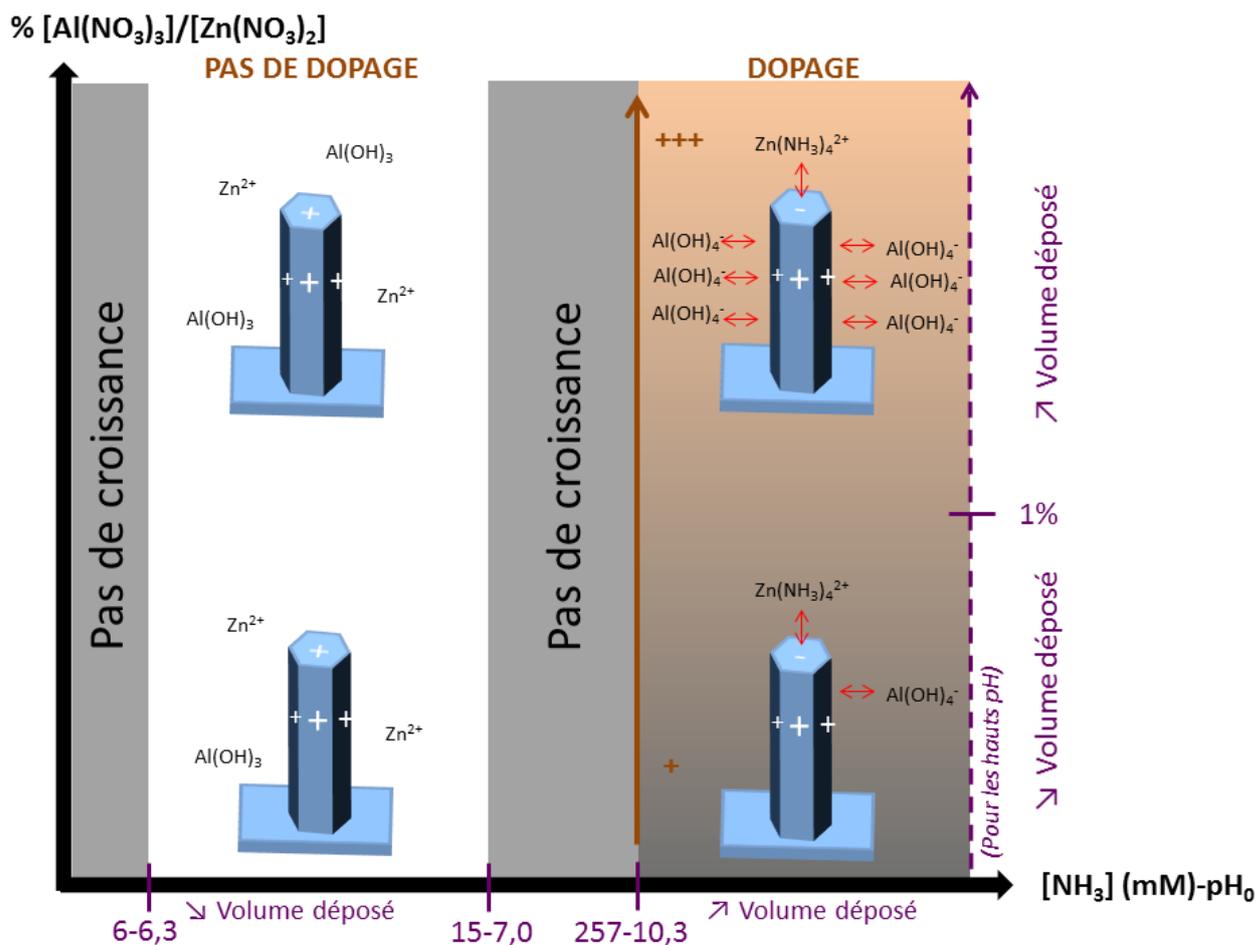


Figure III- 30. Schéma récapitulatif de l'effet du pH_0 ainsi que du rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ en solution sur le mécanisme de croissance et de dopage des nanofils de ZnO élaborés par CBD.

Le prochain chapitre visera à intégrer ces différents nanofils dans des cellules de 3^{ème} génération pour étudier le rôle du dopage et de la morphologie sur les performances des cellules.

Bibliographie :

- [1] K. Hauße et A. L. Vierk, «Über die elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxyd mit Fremdoxydzusätzen Z.,» *Phys. Chem.*, vol. 196, pp. 160-180, 1950.
- [2] K. Ellmer et A. Bikowski, «Intrinsic and extrinsic doping of ZnO and ZnO alloys,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 49, p. 413002, 2016.
- [3] H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki et M. Okuda, «Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition,» *Thin Solid Films*, vol. 445, pp. 263-267, 2003.
- [4] W. Liang, B. Yuhas et P. Yang, «Magnetotransport in Co-Doped ZnO Nanowires,» *Nano Lett.*, vol. 9, pp. 892-896, 2009.
- [5] J. Singh, P. Kumar, K. Hui, K. Hui, K. Ramam, R. Tiwari et O. Srivastava, «Synthesis, band-gap tuning, structural and optical investigations of Mg doped ZnO nanowires,» *CrystEngComm*, vol. 14, pp. 5898-5904, 2012.
- [6] J. Rousset, E. Saucedo et D. Lincot, «Extrinsic Doping of Electrodeposited Zinc Oxide Films by Chlorine for Transparent Conductive Oxide Applications,» *Chem. Mater.*, vol. 21, pp. 534-540, 2009.
- [7] R. B. H. Tahar, «Structural and electrical properties of aluminum-doped zinc oxide films prepared by sol-gel process,» *Journal of the European Ceramics Society*, vol. 25, pp. 3301-3306, 2005.
- [8] G.-D. Yuan, W.-J. Zhang, J.-S. Jie, X. Fan, J.-X. Tang, I. Shafiq, Z.-Z. Ye, C.-S. Lee et S.-T. Lee, «Tunable n-Type Conductivity and Transport Properties of Ga-doped ZnO Nanowire Arrays,» *Advanced Materials*, vol. 20, pp. 168-173, 2008.
- [9] G. Shen, N. Dawahre, J. Waters, S. M. Kim et P. Kung, «Growth, doping, and characterization of ZnO nanowire arrays,» *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 31, p. 041803, 2013.
- [10] J. Joo, B. Y. Chow, M. Prakash, E. S. Boyden et J. M. Jacobson, «Face-selective electrostatic control of hydrothermal zinc oxide nanowire synthesis,» *Nature Mater.*, vol. 10, p. 596, 2011.
- [11] D. A. Porter et K. E. Easterling, *Phase Transformation in Metals and Alloys*. 2 ed., United Kingdom: CRC Press, 1992.
- [12] I. Mora-Sero, F. Fabregat-Santiago, B. Denier et J. Bisquert, «Determination of carrier density of ZnO nanowires by electrochemical techniques,» *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 203117, 2006.
- [13] R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, C. Bekeny, T. Voss, I. Mora-Séro et J. Bisquert, «Influence of the Potassium Chloride Concentration on the Physical Properties of Electrodeposited ZnO Nanowire Arrays,» *Journal of Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 16318-16323, 2008.

- [14] J. Kegel, J. Halpin, F. Laffir, I. M. Povey et P. M. E., «Rapid low-temperature solution growth of ZnO:Co nanorod arrays with controllable visible light absorption,» *CrystEngComm*, vol. 19, p. 1938, 2017.
- [15] R. Tao, T. Tomita, R. A. Wong et K. Waki, «Electrochemical and structural analysis of Al-doped ZnO nanorod arrays in dye-sensitized solar cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 214, pp. 159-165, 2012.
- [16] S. Yun, J. Lee, J. Chung et S. Lim, «Improvement of ZnO nanorod-based dye-sensitized solar cell efficiency by Al-doping,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 71, pp. 1724-1731, 2010.
- [17] C.-H. Hsu et D.-H. Chen, «Synthesis and conductivity enhancement of Al-doped ZnO nanorod array thin films,» *Nanotechnology*, vol. 21, p. 285603, 2010.
- [18] L. N. Demianets et D. V. Kostomarov, «Mechanism of zinc oxide single crystal growth under hydrothermal conditions,» *Annales de Chimie Science des Matériaux*, vol. 26, pp. 193-198.
- [19] L. Demianets, D. Kostomarov, K. I.P. et S. Pushko, «Mechanism of growth of ZnO single crystals from hydrothermal alkali solutions,» *Crystallography Reports*, vol. 47, pp. S86-S98, 2002.
- [20] S. Bai, H. Tsai et T. Tseng, «Structural and optical properties of Al-doped ZnO nanowires synthesized by hydrothermal method,» *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 155-158, 2007.
- [21] J.-K. Tsai, J.-W. Wei, Y.-C. Chen, Y.-C. Jheng et T.-H. Meen, «Characteristic of Al-doped ZnO Nanorods by Hydrothermal Process,» *Key Engineering Materials*, Vols. %1 sur %2434-435, pp. 646-648, 2010.
- [22] T.-H. Fang et S.-H. Kang, «Surface and Physical Characteristics of ZnO:Al Nanostructured Film,» *J. Appl. Phys.*, vol. 105, p. 113512, 2009.
- [23] T. Holloway, R. Mundle, H. Dondapati, M. Bahoura et A. Pradhan, «Aligned Al:ZnO nanorods on Si with different barrier layers for optoelectronic applications,» *Chemical Physics Letters*, vol. 534, pp. 48-53, 2012.
- [24] S. Yun, J. Lee, J. Yang et S. Lim, «Hydrothermal synthesis of Al-doped ZnO nanorod arrays on Si substrate,» *Physica B*, vol. 405, pp. 413-419, 2010.
- [25] M. Eskandari, V. Ahmadi et S. Ahmadi, «Growth of Al-doped ZnO nanorod arrays on the substrate at low temperature,» *Physica E*, vol. 42, pp. 1683-1686, 2010.
- [26] C.-H. Hsiao, C.-S. Huang, S.-J. Young, S.-J. Chang, J.-J. Guo, C.-W. Liu et T.-Y. Yang, «Field-Emission and Photoelectrical Characteristics of Ga-ZnO Nanorods Photodetector,» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 60, 2013.
- [27] A. Escobedo-Morales et U. Pal, «Defect annihilation and morphological improvement of hydrothermally grown ZnO nanorods by Ga doping,» *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 193120, 2008.

- [28] S. Kim, G. Nam, H. Park, H. Yoon, S.-H. Li, J. Kim, J. S. Kim, S.-O. Kim et J.-Y. Leem, «Effects of Doping with Al, Ga, and In on Structural and Optical Properties of ZnO Nanorods Grown by Hydrothermal Method,» *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 34, pp. 1205-1211, 2013.
- [29] S.-J. Chang, B.-G. Duan, C.-W. Liu, C.-H. Hsiao, S.-J. Young et C.-S. Huang, «UV Enhanced Indium-Doped ZnO Nanorod Field Emitter,» *IEEE Transactions on electron devices*, vol. 60, p. 3901, 2013.
- [30] R. Cusco, E. Alarcon-LLado, J. Ibanez et L. Artus, «Temperature dependence of Raman scattering in ZnO,» *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 165202, 2007.
- [31] C. Bundesmann, N. Ashkenox, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E. Kaidashev, M. Lorentz et M. Grundmann, «Raman scattering in ZnO thin films doped Fe, Sb, Al, Ga, and Li,» *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 1974-1976, 2003.
- [32] K. Wu, O. Fang, W. Wang, M. Thomas et J. Cui, «On the origin of an additional Raman mode at 275 cm⁻¹ in N-doped ZnO films,» *J. Appl. Phys.*, vol. 111, p. 063530, 2012.
- [33] F. Manjón, B. Mari, J. Serrano et A. Romero, «Silent Raman Modes in Zinc Oxide and Related Nitrides,» *J. Appl. Phys.*, vol. 97, p. 053516, 2005.
- [34] A. E. Manouri, F. J. Manjon, M. Mollar, B. Mari, R. Gomez, M. C. Lopez et J. R. Ramos-Barrado, «Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis,» *Superlattices Microstruct.*, vol. 39, pp. 185-192, 2006.
- [35] E. Lavrov, F. Herklotz et J. Weber, «Identification of Two Hydrogen Donors in ZnO,» *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Phys.*, vol. 79, p. 195210, 2009.
- [36] L. Wang, S. Guillemin, J.-M. Chaveau, V. Sallet, F. Jomard, R. Brenier, V. Consonni et G. Brémond, «Characterization of carrier concentration in ZnO nanowires by scanning capacitance microscopy,» *Phys. Status Solidi C*, vol. 13, pp. 576-580, 2016.
- [37] L. Wang, J. M. Chauveau, R. Brenier, V. Sallet, F. Jomard, C. Sartel et G. Brémond, «Access to residual carrier concentration in ZnO nanowires by calibrated scanning spreading resistivity microscopy,» *Apply. Phys. Lett.*, vol. 108, p. 132103, 2016.
- [38] [En ligne]. Available: <http://www.nanophys.kth.se/nanophys/facilities/nfl/afm/icon/bruker-help/Content/Resources/Graphics/AppMods/SSRM/3891.png>.
- [39] M. Ahmad, H. Sun et J. Zhu, «Enhanced Photoluminescence and Field-Emission Behavior of Vertically Well Aligned Arrays of In-Doped ZnO Nanowires,» *Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, pp. 1299-1305, 2011.

Chapitre IV : Intégration des nanofils de ZnO dans des cellules solaires en couches minces

Table des matières

I) LES CELLULES A BASE DE L'HETEROJONCTION ZNO/CDTE.....	125
1) LES CELLULES ZNO/CdTe DANS LA LITTERATURE	125
2) PROCEDE DE FABRICATION DES CELLULES PLANAIRES ZNO/CdTe.....	128
3) CARACTERISATION PHOTOVOLTAÏQUE DES CELLULES ZNO / CdTe.....	128
4) ETUDE ELECTRIQUE EN TEMPERATURE D'UNE CELLULE PLANAIRE ZNO/CdTe	130
5) CONCLUSIONS SUR LES CELLULES ETA ZNO/CdTe ET PERSPECTIVES POUR D'AUTRES MATERIAUX	133
II) LES CELLULES SOLAIRES A COLORANT A BASE DE ZNO	134
1) BIBLIOGRAPHIE SUR LES CELLULES SOLAIRES A COLORANT A BASE DE ZNO	134
2) ELABORATION ET PARAMETRES ETUDIES.....	136
a) <i>Elaboration et montage des cellules à colorant</i>	136
b) <i>Les différents paramètres étudiés</i>	138
3) RESULTATS	138
a) <i>Le recuit</i>	138
b) <i>Augmentation du dopage des nanofils de ZnO</i>	140
c) <i>Optimisation de J_{sc}</i>	143
d) <i>Conclusions sur l'étude des cellules à colorant et perspectives</i>	146
4) UNE PERSPECTIVE INTERESSANTE : LES CELLULES A COLORANT FLEXIBLES	147
a) <i>Cellules nanofils d'argent – nanofils de ZnO sur verre</i>	147
b) <i>Cellule flexible</i>	149
III) CONCLUSIONS	150

Les chapitres précédents visaient à améliorer la morphologie et les propriétés physiques des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique, en vue de leur intégration dans des cellules de troisième génération : les cellules ETA ou les cellules DSSC. Le principe et les avantages de ces structures ont été détaillés dans le premier chapitre de cette thèse. Ce chapitre présente les résultats concernant la réalisation de ces cellules de 3^{ème} génération à base de ZnO. Dans un premier temps, des cellules ETA seront présentées. Le matériau absorbant choisi ici pour réaliser ces cellules est le CdTe. Dans un deuxième temps, les cellules DSSC seront présentées avec l'intégration des nanofils de ZnO développés dans les chapitres précédents. L'objectif principal de ce chapitre est de valider l'intérêt du dopage et d'intégrer les différents types de nanofils élaborés dans les chapitres précédents dans des cellules solaires pour pouvoir comparer leurs performances.

I) Les cellules à base de l'hétérojonction ZnO/CdTe

Un diagramme de bande de l'hétérojonction de type II formée entre le ZnO et le CdTe est présenté sur la figure IV-1. Dans cette structure, les photons correspondant au domaine visible qui nous intéresse sont absorbés dans le CdTe, grâce à la valeur de son énergie de bande interdite. La jonction avec le ZnO est quant à elle favorable à la séparation des paires électron-trou et au transport de l'électron par le ZnO, car le travail de sortie du ZnO est inférieur à celui du CdTe. De même, le transport du trou se fait dans le CdTe ou par un semiconducteur de type p formant une hétérojonction de type II avec le CdTe et dont le travail de sortie est supérieur à celui du CdTe. Théoriquement, ce couple de matériau est donc tout à fait adapté pour des cellules ETA.

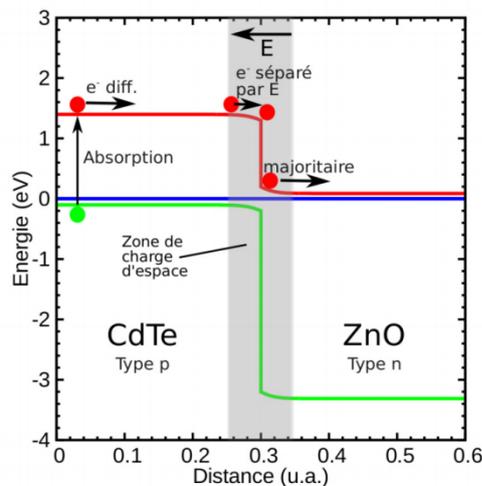


Figure IV- 1. Diagramme de bande de l'hétérojonction CdTe/ZnO [1].

1) Les cellules ZnO/CdTe dans la littérature

Le tout premier article concernant une cellule solaire à base de l'hétérojonction ZnO/CdTe a été publié en 1980 par Aranovich et al. [2]. Celle-ci se composait d'une cellule planaire dans laquelle une fine couche (0,5 μm) de ZnO avait été déposée par pyrolyse d'aérosol sur un substrat de CdTe monocristallin. Elle présentait le rendement très encourageant de 9,2%. Plus tard, en 2014, Panthani et al. [3] rapportent un rendement de 12,3% pour une cellule planaire à base de ZnO et de CdTe présentée sur la figure IV-2. Cette cellule est réalisée sur une électrode d'ITO sur laquelle est déposé entre 500 et 600 nm de CdTe via une technique de dépôt sol-gel employant le dip coating. Sur cette couche, 50 nm de ZnO dopé à l'indium sont

déposés également par voie sol-gel. Les contacts arrières sont des plots d'aluminium déposés par évaporation sous vide.

Ces deux résultats sont très encourageants et permettent d'imaginer l'utilisation de cette hétérojonction dans des cellules ETA à base de nanofils de ZnO recouvert d'un absorbeur de CdTe. En effet, une structure en forme de nanofil pourrait théoriquement permettre une augmentation du rendement de la cellule, et notamment du courant photogénéré, grâce aux différentes propriétés optiques du réseau de nanofils, comme il a été expliqué dans le Chapitre I.

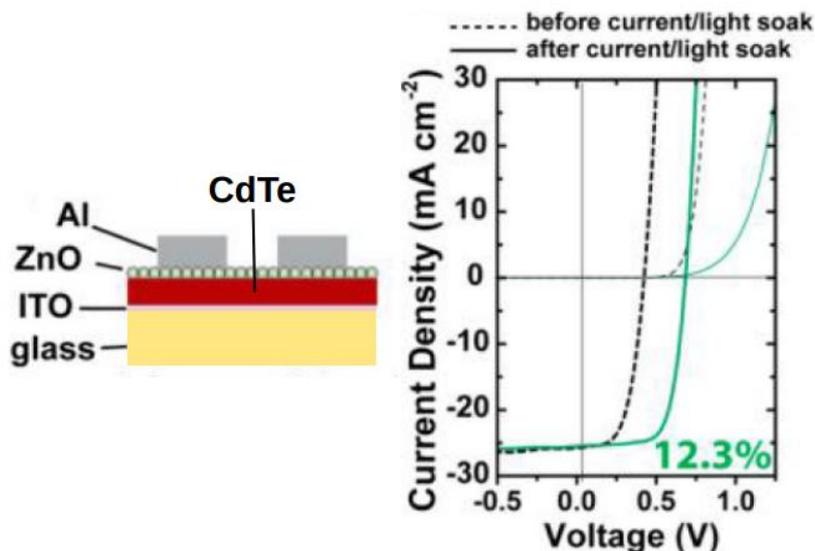


Figure IV- 2. Schéma de la cellule solaire planaire ZnO/CdTe de Panthani et al. ainsi que la caractérisation J(V) associée [3].

Des cellules ETA à base de l'hétérojonction à nanofils de ZnO/CdTe ont également été réalisées dans la littérature. Néanmoins, les rendements sont loin d'être aussi encourageants que pour les cellules planaires. La structure de cette cellule a été proposée par Lévy-clément et al. en 2002 [4]. La première caractérisation d'une telle cellule a été réalisée par Tena-Zaera *et al.* en 2005 [5] et présente un rendement de 0,0017%. Elle était composée de nanofils de ZnO élaborés par dépôt électrochimique recouverts d'une couche de CdTe élaborée par MOCVD. En 2014, le rendement de ce type de cellule atteint les 0,45%. Cette fois, les nanofils sont élaborés par dépôt en bain chimique et le CdTe par évaporation thermique. Beaucoup d'articles présentent l'hétérostructure nanofils de ZnO / CdTe d'un point de vue structural et mettent en avant les propriétés d'absorption des photons du CdTe mais ne présentent pas de rendement [6] [7]. Le Tableau IV-1 présente quelques contributions de la littérature présentant des rendements sur les cellules ETA à base de nanofils de ZnO avec une coquille de CdTe. Les rendements sont tous très faibles. Ceci est principalement lié à des tensions de circuit ouvert (V_{OC}) et des facteurs de forme (FF) particulièrement faibles. De plus, l'article de Wang et al. [8] rapporte un rendement allant jusqu'à 1,16% par l'augmentation de V_{OC} et FF en ajoutant une couche de CdS entre le ZnO et le CdTe. Ces résultats donnent un premier aperçu de la difficulté à obtenir une jonction à base de nanofils de ZnO / CdTe efficace.

Tableau IV- 1. Performances des cellules ETA à base de nanofils de ZnO recouverts d'une coquille de CdTe relevées dans la littérature.

Références	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
Tena Zaera et al. [5]	0,03	200	28	0,0017
Consonni et al. [9]	0,35	96	29	0,01
Wang et al. [8]	10,3	150	29	0,45
Briscoe et al. [10]	0,19	120	29	0,0066

Le but de cette première partie est tout d'abord de retrouver les rendements de la littérature sur des cellules planaires et de vérifier l'efficacité de la jonction ZnO/CdTe. Les intérêts de commencer par ces cellules planaires sont multiples. Tout d'abord, il est plus difficile de déposer du CdTe de manière conforme sur un réseau de nanofil que de réaliser la cellule à partir d'un substrat de CdTe monocristallin. Deuxièmement, pour réaliser le contact du côté p (c'est-à-dire au-dessus du CdTe) dans un réseau de nanofils, il est nécessaire de remplir le réseau de nanofils avec un conducteur de trous. Le CuSCN est souvent utilisé pour remplir cette fonction, mais il a été montré que ce matériau n'était pas idéal pour réaliser le contact avec le CdTe car l'alignement des bandes n'est pas optimal [1]. Les cellules planaires permettent de s'affranchir du dépôt du CuSCN et ainsi de prendre directement le contact sur le CdTe à l'aide d'un dépôt de métal.

L'influence du dopage du ZnO sur les performances des cellules planaires ZnO/CdTe sera également étudiée en comparant une cellule à base de ZnO intrinsèque avec une cellule à base de ZnO dopé. En effet, il a été expliqué dans le Chapitre I que l'obtention de bons rendements concernant les cellules à base de ZnO/CdTe ne peut se faire que si le ZnO est fortement dopé. En effet, le dopage du ZnO améliore toutes les figures de mérite des cellules. En particulier, il est nécessaire de doper et même de dégénérer le ZnO pour augmenter la différence entre les niveaux de Fermi du CdTe et du ZnO (hors contact) et donc augmenter la tension interne de la diode (V_{bi} – en contact) et obtenir une bonne tension de circuit ouvert (V_{OC}). Ceci est rappelé sur la figure IV-3 par la cartographie du rendement théorique en fonction du dopage du ZnO et du CdTe pour des cellules planaires. Cette cartographie a été obtenue grâce à des simulations électro-optiques réalisées par Jérôme Michallon pendant sa thèse [1].

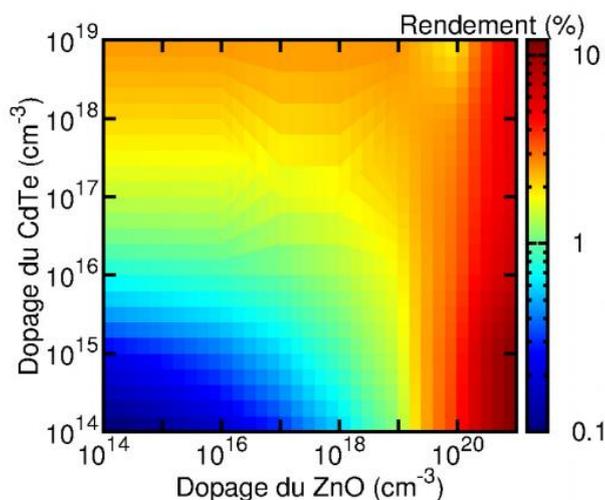


Figure IV- 3. Cartographie du rendement théorique d'une cellule solaire planaire à base de l'hétérojonction ZnO/CdTe en fonction du dopage du CdTe et du dopage du ZnO [1]

2) Procédé de fabrication des cellules planaires ZnO/CdTe

Les cellules solaires réalisées sont présentées sur la figure IV-4. Un unique substrat monocristallin de CdTe de 500 μm a été utilisé pour les deux cellules. Une attaque Br/méthanol a ensuite été réalisée à la surface de celui-ci pour enrichir la surface en Te au détriment du Cd. Cet enrichissement va significativement augmenter localement le dopage du CdTe, permettant un bon contact entre le CdTe et le ZnO [11].

Sur l'une des cellules, une couche mince de 400 nm d'AZO (ZnO dopé très fortement à l'aluminium) est déposée par pulvérisation cathodique. Une mesure préliminaire par effet Hall sur cette couche d'AZO déposée sur verre indique qu'une quantité de porteurs libres $n = 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ est obtenue. La cartographie présentée sur la figure IV-3 montre que pour une telle quantité de porteurs, le rendement théorique serait important quel que soit le dopage du CdTe. Cette cellule sera donc considérée comme étant la cellule « dopée ».

Sur la deuxième cellule, une couche de 50 nm de ZnO non dopé extrinsèquement est déposée par la même technique de dépôt (pulvérisation). La quantité de porteurs de cette couche n'a pas pu être mesurée par effet Hall car probablement trop faible. Une couche d'AZO de 400 nm est ensuite déposée par-dessus la couche non dopée de ZnO afin de réaliser le contact. Cette cellule sera donc considérée comme la cellule « intrinsèque ».

Pour réaliser le contact en face arrière, une couche d'or de 200 nm d'épaisseur est déposée par évaporation sous vide sur le CdTe. La cellule est enfin collée sur une plaque de cuivre avec de la laque d'argent. Une goutte de laque d'argent est également déposée sur le ZnO pour réaliser le contact de la face avant.

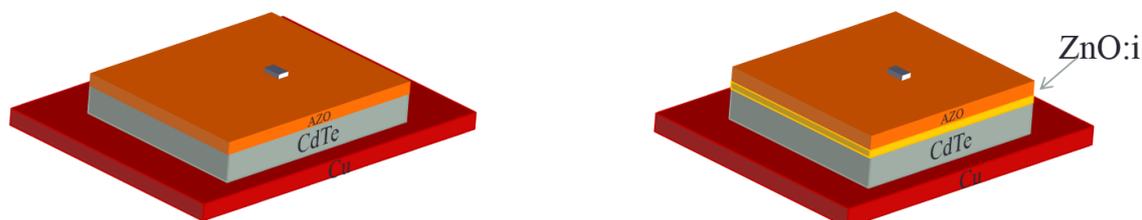


Figure IV- 4. Schéma des cellules solaires planaires étudiées à base de ZnO/CdTe et de ZnO dopé/CdTe.

3) Caractérisation photovoltaïque des cellules ZnO / CdTe

Ces cellules ont été caractérisées grâce à un simulateur solaire 96000 d'Oriel Instruments, simulant le spectre AM1.5G. La puissance lumineuse de 100 mW/cm^2 arrivant sur les échantillons est calibrée avant chaque mesure présentée tout au long de ce chapitre à l'aide d'une photodiode en silicium.

Les courbes présentant la densité de courant en fonction de la tension appliquée sous obscurité et sous éclairage, pour les deux cellules dopée et intrinsèque, sont présentées sur la figure IV-5. La cellule est éclairée du côté du ZnO.

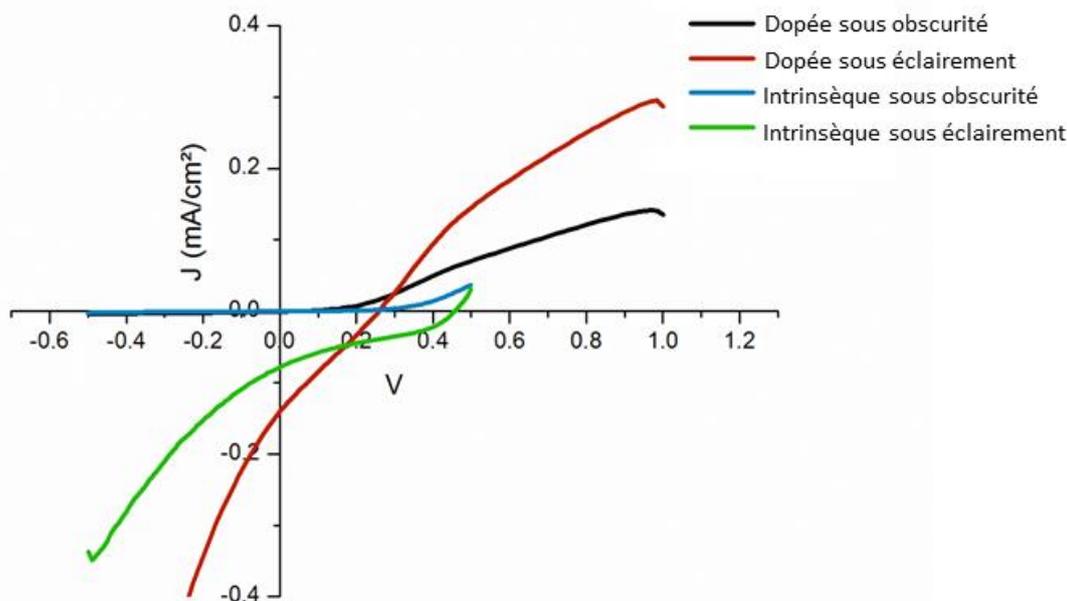


Figure IV- 5. Caractérisation J(V) sous obscurité et sous éclairement des cellules solaires planaires ZnO intrinsèque/CdTe et ZnO dopé/CdTe.

Le Tableau IV-2 résume les différentes figures de mérites des cellules présentées. Les mesures indiquent que les échantillons présentent bien un effet photovoltaïque. Néanmoins, les rendements sont très faibles (autour de $10^{-2}\%$) et se rapprochent plutôt des rendements de la littérature obtenus avec des nanofils qu'à ceux des cellules planaires. En particulier, les densités de courant de court-circuit mesurées sur nos cellules sont en moyenne 260 fois plus basses que les cellules planaires de la littérature. Le facteur de forme est également particulièrement bas dans nos cellules, ce qui traduit de fortes pertes liées aux résistances parasites impactant probablement aussi le courant de court-circuit.

Les cellules planaires élaborées pour cette étude sont donc difficilement comparables à celle de la littérature. Il est néanmoins possible de comparer les performances des cellules à nanofils de la littérature et de nos cellules planaires. La densité de courant de court-circuit (J_{SC}) est plus importante pour les cellules à nanofils que pour les cellules planaires, ce qui confirme tout de même une meilleure capacité d'absorption des cellules à nanofils que des cellules planaires. Ce résultat est cohérent avec les différents avantages des réseaux de nanofils concernant l'absorption présentés dans le Chapitre I (plus grande surface développée, piégeage optique etc.). La tension de circuit ouvert (V_{OC}) est quant à elle plus élevée pour les cellules planaires que pour les cellules à nanofils. Ceci serait lié à une quantité plus importante de recombinaisons pour les cellules à nanofils que pour les cellules planaires. En effet, la plus grande surface développée et la difficulté de déposer une couche de CdTe conforme sur des nanofils peuvent être à l'origine d'une plus grande quantité de défauts et donc d'un nombre de recombinaisons plus important.

D'autre part, il est également possible de comparer les performances de la cellule à base de ZnO dopé et celle à base de ZnO non dopé. Le dopage du ZnO ne permet pas, ici, d'améliorer le rendement de la cellule ZnO/CdTe en dépit de ce qui était obtenu par les simulations. Néanmoins, la densité de courant de court-circuit est augmentée avec le dopage probablement en raison de la résistance série moins importante dans la cellule à base d'AZO sans ZnO intrinsèque que dans la cellule contenant les 50 nm de ZnO intrinsèque. A l'inverse, V_{OC} est plus élevé pour la cellule contenant du ZnO non dopé ce qui est contraire aux simulations. Ceci peut être expliqué par la quantité plus faible de défauts dans le ZnO non dopé que dans l'AZO. Il est donc possible que la couche de 50 nm de ZnO non dopé joue le rôle d'une couche de

passivation à l'interface entre le CdTe et l'AZO, limitant donc les recombinaisons et expliquant ce meilleur V_{oc} .

Tableau IV- 2. Résumé des performances des cellules solaires planaires ZnO/CdTe étudiées et comparaison avec la littérature.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
AZO/CdTe	0,138	260	25	0,009
ZnO/CdTe	0,074	460	29	0,01
Panthani et al. (planaire) [3]	25,8	684	71	12,3
Wang et al. [8]	10,3	150	29	0,45

Pour comprendre l'origine de ces performances très faibles, une étude électrique en température de la cellule AZO/CdTe sous obscurité a été réalisée et est présentée dans la section suivante.

4) Etude électrique en température d'une cellule planaire ZnO/CdTe

L'étude des courbes de la densité de courant en fonction de la tension sous obscurité à plusieurs températures peut permettre de déterminer les facteurs limitants des cellules étudiées. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une station sous pointe et d'un analyseur HP4155, tout d'abord à température ambiante (300K), puis à des températures plus basses : 280, 260, 240 et 220 K. La température est diminuée à l'aide d'un cryostat DIL 24 utilisant de l'hydrogène liquide. Les courbes sont présentées sur la figure IV-6.

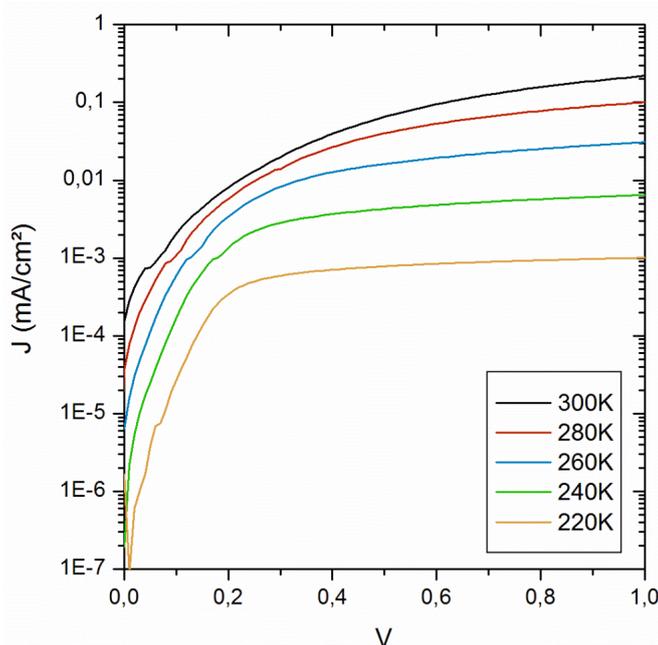


Figure IV- 6. Caractérisation J(V) de la cellule ZnO dopé/CdTe sous obscurité pour des températures allant de 220 K à 300 K.

Afin d'étudier les mécanismes de transport dans les cellules, la bibliographie sur ce type de dispositif [12] [2] présente généralement la dépendance de la densité de courant de saturation (J_0) en fonction de la température. Une variation faible de J_0 avec la température indiquerait des mécanismes de courant tunnel, car ceux-ci ne sont pas activés thermiquement (on parle de transport adiabatique, sans collisions). Une

variation plus importante indiquerait au contraire des mécanismes activés en température, comme les courants dérive-diffusion ou thermoïonique. Dans les deux cas, l'activation thermique provient de la variation avec la température de la quantité de porteurs disponibles dans les bandes de conduction et de valence. Pour le dérive-diffusion, la variation de la mobilité est aussi à prendre en compte [13]. Les J_0 ont été déterminés pour les différentes températures, d'après l'équation :

$$J = J_0 \exp\left(\frac{qV}{\gamma kT}\right) \quad (\text{IV- 1})$$

qui néglige le rôle des résistances séries et parallèles.

En effet, la résistance en série a un impact pour les tensions fortes et la résistance parallèle a un impact pour les tensions faibles. Pour des tensions intermédiaires (ni trop faibles, ni trop fortes), le J_0 est l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire de la courbe $J(V)$ en échelle logarithmique. Cette valeur a donc été mesurée pour chaque température.

La variation de J_0 en fonction de la température est présentée sur la figure IV-7. La densité de courant de saturation varie exponentiellement avec la température. La même tendance a été observée dans Mancini *et al.* [12] et un modèle a été appliqué pour ajuster la courbe :

$$J_0 = J_{00} \exp(\sigma T) \quad (\text{IV- 2})$$

avec J_{00} une constante et σ un coefficient de variation empirique avec la température, lié à l'énergie d'activation du mécanisme du courant.

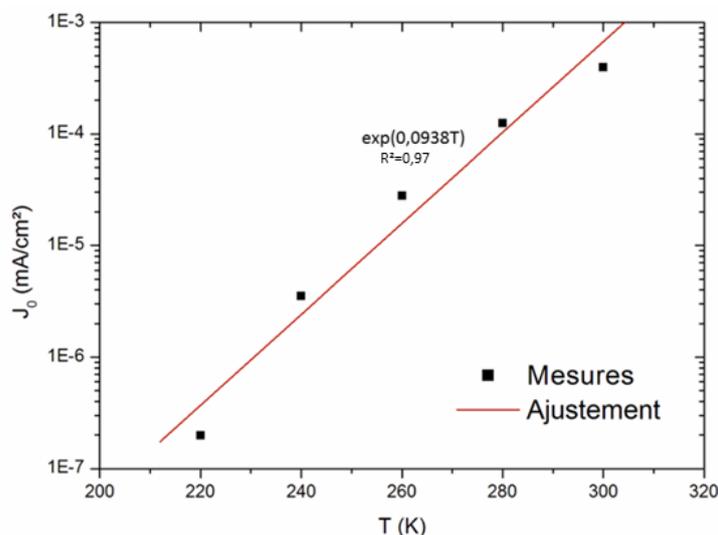


Figure IV- 7. Variation de J_0 en fonction de la température.

En appliquant le même modèle à nos courbes, la valeur de σ déterminée est égale à 0,0938 K⁻¹. Ce coefficient est assez proche de celui déterminé par Mancini et al. qui est de 0,06 K⁻¹. Dans cet article, ce coefficient, assez faible, est associé sans démonstration à un mécanisme de recombinaison par défauts assisté par effet tunnel. Cette affirmation a été confirmée dans la thèse de Jérôme Michallon par des simulations électriques considérant un transport électronique incluant les mécanismes thermoïonique (passage d'un électron par-dessus la barrière de potentiel) et dérive-diffusion (séquences de libre parcours interrompu par des collisions), incluant ou non un mécanisme de tunnel assisté par piège. La variation du coefficient σ simulée est de 0,31 K⁻¹ pour le modèle thermoïonique (incluant dérive et diffusion) et de 0,079

K^{-1} quand le modèle de tunnel assisté par pièges est pris en compte, confirmant alors le mécanisme supposé par Mancini *et al.* et également obtenu pour nos échantillons.

Ce modèle de transport par effet tunnel assisté par pièges est schématisé sur la figure IV-8. Un électron présent dans la bande de conduction à l'interface entre le ZnO et le CdTe passe à travers la bande d'énergie interdite pour rejoindre le niveau d'énergie du piège. Une fois sur ce niveau d'énergie, il se recombine avec un trou de la bande de valence. Cette étude nous indique donc la présence de défauts à l'interface entre le ZnO et le CdTe dans nos échantillons, ce qui limite les performances des cellules.

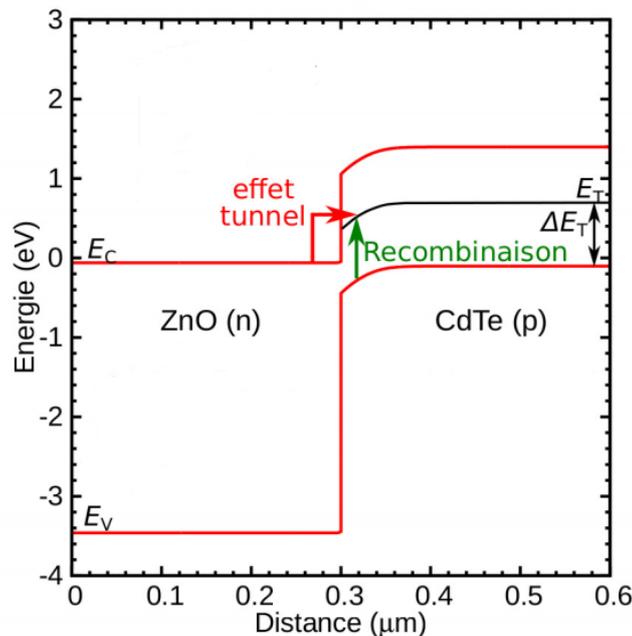


Figure IV- 8. Illustration du modèle de tunnel assisté par pièges dans la jonction ZnO/CdTe [1].

Un autre facteur important peut être déterminé concernant ces mesures électriques : le facteur d'idéalité γ . Ce facteur peut être calculé grâce au coefficient directeur de la régression linéaire de la courbe $J(V)$ en échelle logarithmique pour la même gamme de tensions que pour les J_0 . Ce facteur a été calculé pour chaque température et il est tracé en fonction de la température sur la figure IV-9. Pour des cellules en silicium cristallin, ce facteur d'idéalité est égal à 1 lorsque les recombinaisons dans la zone de charge d'espace sont négligeables et proche 2 dans le cas contraire. Concernant les hétérojonctions de type II, il a été démontré dans la thèse de Jérôme Michallon [1] que le facteur d'idéalité sans recombinaisons dans la zone de charge d'espace pouvait être égal à 2. Dans le cas présent, il atteint 2,5 à 300 K, ce qui confirme la présence de recombinaisons dans la ZCE. Dans la thèse de Jérôme Michallon, du CuSCN était déposé sur le CdTe. Ces structures présentaient donc une double hétérojonction. Les facteurs d'idéalité pouvaient donc atteindre 4 voire 6 [1].

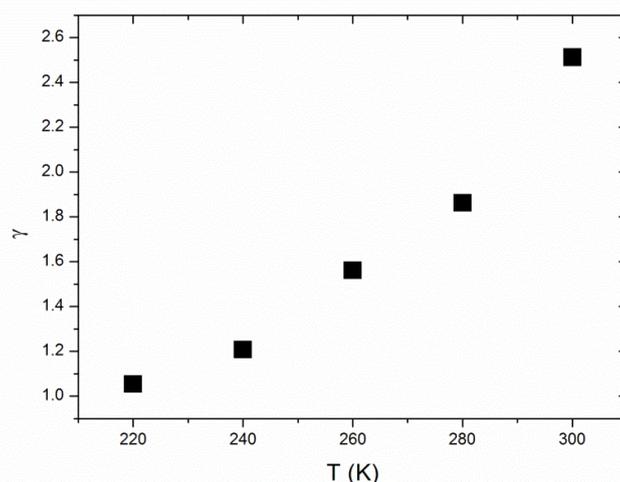


Figure IV- 9. Evolution du facteur d'idéalité en fonction de la température.

5) Conclusions sur les cellules ETA ZnO/CdTe et perspectives pour d'autres matériaux

Pour conclure, il sera difficile d'utiliser l'hétérojonction ZnO/CdTe pour tester les différents types de nanofils de ZnO élaborés dans les chapitres précédents. En effet, les performances obtenues sont très faibles et les différences qui pourraient être observées entre deux cellules contenant des types de nanofils de ZnO différents pourraient être associées à l'erreur de mesure liée aux limites des appareils de caractérisation. De plus, le CdTe n'est pas un matériau élaboré au LMGP ou à l'IMEP-LAHC. Il est également difficile à développer et à manipuler car très toxique. Pour toutes ces raisons, il est difficilement envisageable de continuer les études sur ce matériau dans le cadre de ces laboratoires.

Dans un cas plus général, hormis les deux rendements encourageants de la littérature concernant les cellules planaires qui datent respectivement de 1980 et 2014, aucun autre article présentant un rendement correct n'est paru depuis. D'autre part, aucun rendement encourageant n'a été rapporté concernant une cellule à base de nanofils de ZnO et de CdTe. Ceci est certainement lié à plusieurs facteurs comme le faible V_{bi} si le ZnO n'est pas dopé, la mauvaise qualité de l'interface entre les nanofils de ZnO et le CdTe, les éventuels courts circuits liés à la porosité de la couche de nanofils. Le paramètre qui paraît le plus critique est la difficulté à récupérer les trous générés dans le CdTe. En effet, le CuSCN n'est pas adapté pour former une jonction efficace avec le CdTe pour récupérer les trous tandis que les électrolytes parfois utilisés sont quant à eux trop agressifs chimiquement et dissolvent le CdTe.

Néanmoins, d'autres hétérojonctions de type II avec ZnO présentent des résultats prometteurs. C'est par exemple le cas de la jonction ZnO/Sb₂S₃. Le Sb₂S₃ est développé au LMGP. Une telle cellule a récemment démontré un rendement de 2,3% [14]. Il est donc nécessaire à présent de diriger les recherches sur ce type de matériau.

Afin d'obtenir de meilleurs rendements permettant l'étude de l'impact du dopage des nanofils de ZnO sur les performances des cellules, les cellules à colorant ont été choisies en remplacement du CdTe pour l'intégration des différents types de nanofils élaborés dans les chapitres précédents. Les résultats sont détaillés dans la partie suivante.

II) Les cellules solaires à colorant à base de ZnO

A l'image du couple ZnO/CdTe, l'utilisation de colorant organique sur ce matériau pour former des cellules solaires a déjà été menée. La première cellule à colorant à base de ZnO a été élaborée en janvier 2005 par Baxter et al. [15] et présentait un rendement de 0,5%. Quelques mois plus tard, une cellule à base de nanofils de ZnO a été rapportée par Law et al. [16] et présentait un rendement atteignant déjà 1,5%. La section suivante présente l'étude de la bibliographie des articles présentant les meilleurs rendements à ce jour pour des cellules solaires à colorant à base de ZnO.

1) Bibliographie sur les cellules solaires à colorant à base de ZnO

Les cellules solaires à colorant ont historiquement été élaborées à partir de TiO₂, comme décrit dans le Chapitre I. Ce type de cellule atteint un rendement maximum de 13% [17]. Le ZnO, quant à lui, est un matériau assez similaire au TiO₂, principalement par rapport à leur alignement de bande. Il présente de plus, plusieurs avantages par rapport au TiO₂ comme par exemple sa facilité à croître sous plusieurs formes de nanostructures en utilisant des techniques de dépôt bas coûts et une mobilité électronique cent fois plus élevée. L'ensemble des propriétés du ZnO a été décrit spécifiquement dans le Chapitre I. Ce matériau semble donc prometteur pour une application dans des cellules à colorant. Dans la littérature, plusieurs articles rapportent l'emploi du ZnO à la place du TiO₂ dans de telles cellules et sont listés dans le Tableau IV-3. Le ZnO est présent sous plusieurs formes dans ces cellules : nanofils (NFs), nanoparticules (NPs), nanofils cœur-coquille ZnO-TiO₂, nanofeuillets, nanofils plus nanoparticules, nanotétrapodes, nanoparticules cœur coquille ZnO-SiO₂ et structures hiérarchiques. Différents types de nanostructures sont utilisées dans le but d'augmenter la surface développée du ZnO pour adsorber une plus grande quantité de colorant et donc augmenter le courant photogénéré.

Tableau IV- 3. Exemples de cellules à colorant à base de nanostructures de ZnO présentées dans la littérature.

Référence	Structure du ZnO	Colorant	Rendement (%)
Memarian et al. [18]	NPs	N719	7,5
Xu et al. [19]	Cœur-coquille (NFs ZnO/TiO ₂)		7
Guo et al. [20]	NFs	N3	2,4
Lin et al. [21]	Nanofeuillets	D149	6,06
Puyoo et al. [22]	NFs+NPs	N719	4,7
Lee et al. [23]	Nanotétrapodes	D149	4,68
Shin et al. [24]	Cœur-coquille (NPs ZnO/SiO ₂)	N719	5,2
Guérin et al. [25]	Structures hiérarchiques	D149	4,08

Le rendement le plus haut obtenu dans la littérature est donc de 7,5% pour une cellule à base de nanoparticules de ZnO [18]. Un rendement bien moins élevé de 2,4% au maximum a été obtenu pour une cellule à base de nanofils seuls. Cette cellule était composée de nanofils de ZnO d'une longueur de 2 µm et avec un diamètre de 60 nm. Néanmoins, elle n'a pas été caractérisée à l'aide du spectre AM1.5 conventionnellement utilisée. Concernant les cellules caractérisées avec ce spectre AM1.5, les rendements

rapportés dans la littérature sont entre 0,3% [26] (avec des nanofils de 8 μm) et 2,1% [27]. Ce maximum de 2,1% a été obtenu avec des nanofils de plus de 10 μm et un diamètre de 50 nm ce qui montre l'importance du contrôle précis de la morphologie des nanofils de ZnO et en particulier de l'obtention de hauts facteurs de forme. Une autre cellule à base d'une structure cœur-coquille de nanofils de ZnO (de 30 μm) recouverts d'une couche de TiO_2 a atteint 7% [19] de rendement et dépasse largement le rendement maximum atteint par une cellule à base de nanofils de ZnO seuls. Ceci met en évidence un point important concernant l'intégration du ZnO dans les cellules à colorant de ce type. En effet, les colorants développés jusqu'à présent sont adaptés au TiO_2 et non au ZnO. Le colorant utilisé dans ce chapitre est à base de ruthénium, il est nommé le N719. Sa formule chimique est présentée en figure IV-10.

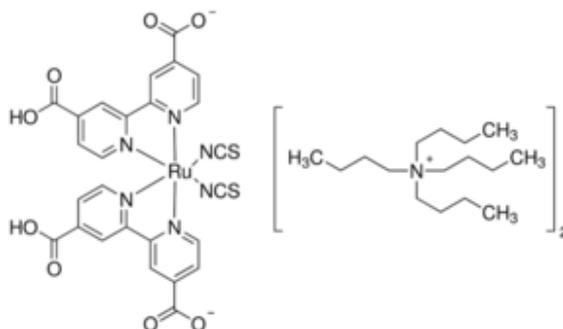


Figure IV- 10. Représentation de la molécule N719 [28].

Les groupements bipyridines de cette molécule permettent au colorant de s'adsorber sur la surface du semiconducteur grâce aux groupements carboxyles (COOH/COO^-). L'interface $\text{TiO}_2/\text{N719}$ met en jeu deux groupements carboxyles. Le premier est lié au TiO_2 par chimisorption et l'autre par liaison hydrogène via les groupes $\text{Ti-OH}/\text{Ti-OH}_2$. La morphologie du colorant est donc bien adaptée pour l'adsorption sur le TiO_2 [29]. Concernant l'interface avec le ZnO, certaines études ont montré que l'adsorption du colorant engage trois groupements carboxyles [30]. Le N719 possède deux fois deux groupements carboxyles. L'interface avec le ZnO est donc beaucoup moins stable, car seuls trois groupements carboxyles sont adsorbés par rapport au TiO_2 sur lequel tous les groupements carboxyles sont adsorbés.

D'autre part, le colorant est susceptible de relâcher un proton et donc de créer localement un milieu acide. Si le milieu devient trop acide, le ZnO risque de se détériorer et donc de réduire significativement les caractéristiques de la cellule.

Finalement, l'électrolyte utilisé pour collecter les trous est le couple d'oxydo-réduction I/I_3^- . Ce couple est très agressif chimiquement et il est aussi susceptible de dégrader le ZnO. L'ajout d'une couche protectrice de TiO_2 ou de SiO_2 à la surface des nanostructures de ZnO utilisées permet donc d'éviter cette détérioration.

L'ajout d'une coquille de TiO_2 sur les nanofils de ZnO permettrait donc à la fois de conserver les avantages du ZnO, tout en évitant les limitations de l'interface avec le colorant et la détérioration par l'électrolyte. D'autres études sont actuellement réalisées sur la synthèse de colorants et d'électrolytes adaptés au ZnO [31].

Dans tous les cas présentés dans la littérature, les rendements paraissent cependant beaucoup plus prometteurs que sur l'interface ZnO-CdTe. Ces cellules à colorant seront donc utilisées pour tester les différents types de nanofils élaborés dans cette thèse. Dans la suite, nous allons donc comparer les performances des cellules en fonction des propriétés des nanofils de ZnO optimisés dans cette thèse (morphologie, dopage).

2) Elaboration et paramètres étudiés

a) Elaboration et montage des cellules à colorant

Les cellules sont réalisées sur un substrat de verre sur lequel un oxyde transparent conducteur a été déposé. Cet oxyde est typiquement le Fluor Tin Oxide ou oxyde d'étain dopé au fluor (FTO), déposé au LMGP par pyrolyse d'aérosol. Des images de microscopie électronique à balayage de cette couche de FTO sont présentées sur les figures IV-11 (a) et (b). La couche déposée est environ de 200 nm d'épaisseur et présente une structure colonnaire. L'évolution de la résistivité, de la quantité de porteurs ainsi que de la mobilité des couches est également présentée en fonction de l'épaisseur de celles-ci sur la figure IV-11(c). Ces électrodes transparentes présentent une résistance carrée d'environ $10 \Omega/\text{sq}$ pour conduire efficacement les électrons et une transmittance totale d'environ 90%, car la cellule est éclairée à travers ce substrat.

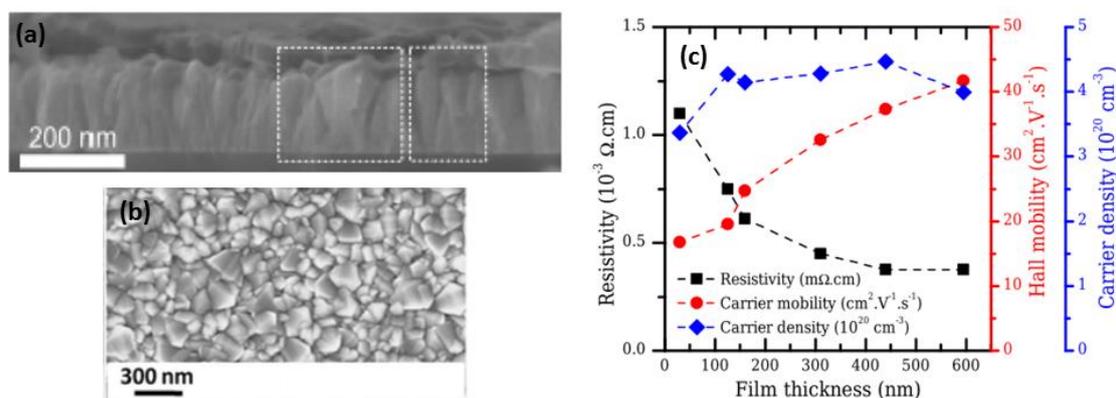


Figure IV- 11. Images MEB [27] (a) en coupe transversale et (b) en vue de dessus d'une couche de FTO d'environ 200 nm d'épaisseur (c) Evolution de la résistivité, de la mobilité et de la densité de porteurs de ces couches de FTO en fonction de l'épaisseur de la couche. [32] [33]

Sur ce FTO, la couche d'amorce nécessaire à la croissance des nanofils est déposée par trempage avec les mêmes paramètres que dans le Chapitre II. Les nanofils sont ensuite élaborés par dépôt en bain chimique. Les conditions de croissance utilisées seront décrites ultérieurement, ce paramètre étant la base des comparaisons. L'ensemble FTO – couche d'amorce de ZnO – nanofils de ZnO est appelé la photo-anode.

Une fois les nanofils obtenus, l'échantillon est immergé, face d'intérêt vers le haut, dans un récipient contenant le colorant N719 à base de ruthénium (présenté en figure IV-10) dans un solvant d'éthanol absolu. Le tout est maintenu à 60°C dans une étuve et le temps de coloration dépend de la morphologie de la photo-anode, comme il sera décrit ultérieurement. Ce colorant possède un gap HOMO-LUMO qui varie selon les sources, de 1,6 à 2,37 eV. Il forme également une hétérojonction de type II avec le ZnO, comme présenté sur la figure IV-12, qui illustre les niveaux d'énergie des différents éléments constituant la cellule.

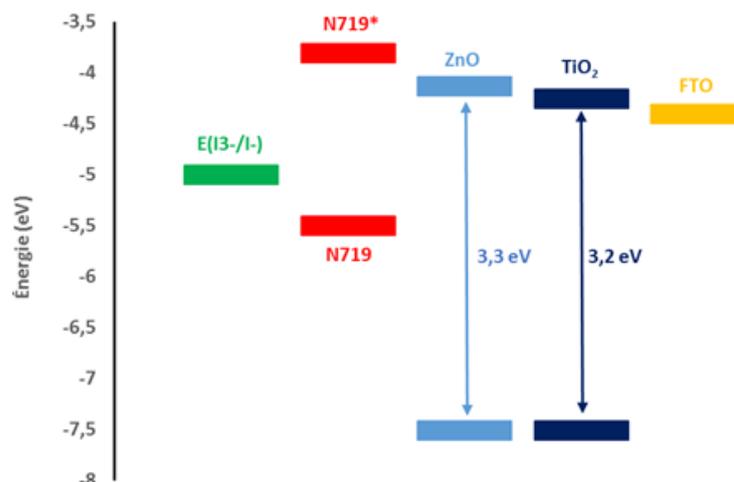


Figure IV- 12. Alignement de bandes des différents composants de la cellule solaire à colorant à base de ZnO.

Après la coloration, la cellule est montée et les différentes étapes sont présentées sur le schéma de la figure IV-13. Tout d'abord, il est nécessaire de pouvoir atteindre le FTO pour réaliser le contact. Pour cela, l'un des bords de l'échantillon est trempé dans une solution d'acide nitrique à 5% pour graver le dépôt de nanofils (étape 1). Un dépôt d'indium est ensuite réalisé à l'endroit gravé à l'aide d'un fer à souder (étape 2). Deux espaceurs de 25 μm d'épaisseur sont placés aux extrémités de la cellule (étape 3). Enfin, l'électrode de platine est placée sur ces espaceurs et l'électrolyte est injecté à l'aide d'un capillaire entre les deux électrodes. Cet électrolyte est une solution d'iodure de lithium (LiI) à 0,1 M, de 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium à 0,6 M, de Iodine (I_2) à 0,05M et de 4-tert-butylpyridine à 1 M dans du 3-méthoxypropionitrile. Celui-ci est élaboré en boîte à gant.

Le principe de fonctionnement d'une telle cellule est le même que celui d'une cellule à base de TiO_2 décrit dans le Chapitre I. Les caractérisations électriques sont effectuées en utilisant un masque de 0,25 cm^2 .

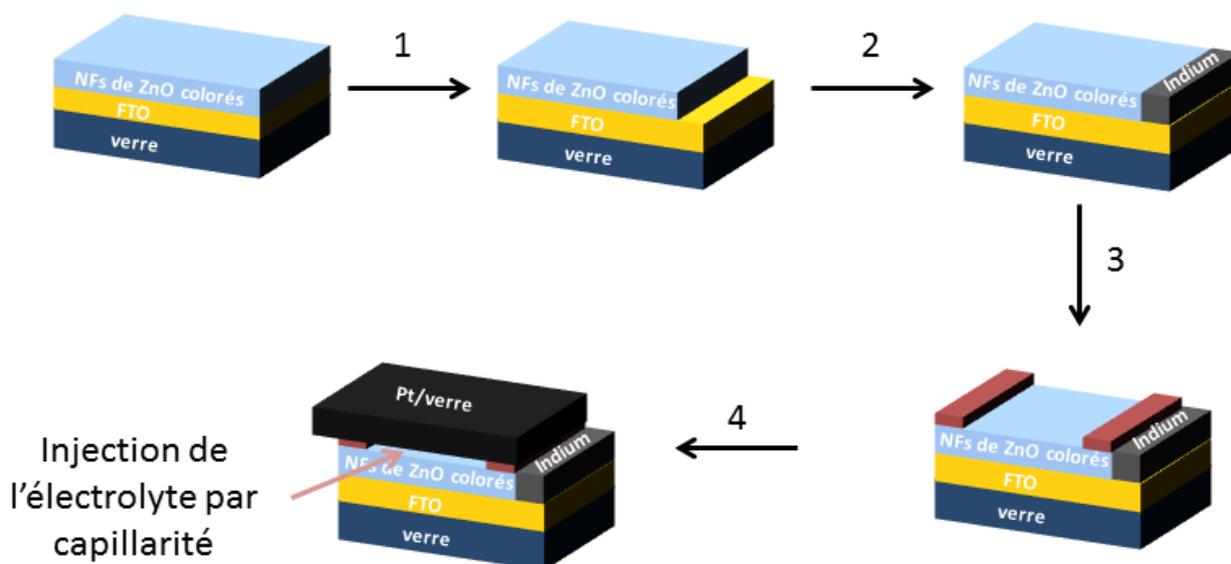


Figure IV- 13. Illustration des différentes étapes de montage des cellules solaires à colorant.

b) Les différents paramètres étudiés

Afin d'étudier le rôle des nanofils de ZnO et de leurs propriétés en terme de morphologie et de dopage, les paramètres étudiés sont les suivants :

- Recuit des nanofils élaborés à un pH_0 de 10,7
- Nanofils élaborés à différents rapports de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$
- Ajout de nanoparticules sur les nanofils

Afin d'étudier l'influence de chaque paramètre indépendamment des autres, deux cellules solaires seront systématiquement comparées dans lesquelles un seul paramètre sera varié. Tous les autres paramètres seront strictement identiques pour pouvoir comparer directement l'influence de chaque paramètre. Il est à noter que l'obtention de deux cellules strictement identiques est difficile, car plusieurs étapes de dépôt entrent en jeu et l'obtention de paramètres similaires concernant chaque dépôt n'est pas tout le temps assuré.

D'autres part, il a été important avant l'étude de ces différents paramètres d'optimiser le temps de coloration des cellules composées de différents types de structures afin d'obtenir le meilleur rendement possible. Ce temps de coloration s'élève à 30 min pour les nanofils et à 2h pour les nanocomposites à base de nanofils et de nanoparticules.

3) Résultats

a) Le recuit

Le premier paramètre étudié est l'influence du recuit thermique sous atmosphère d'oxygène des nanofils de ZnO sur les performances des cellules solaires à colorant. Un recuit est souvent réalisé sur les nanofils de ZnO pour leur intégration dans des dispositifs optoélectroniques afin d'améliorer leur qualité cristalline et donc leur qualité optique.

Les nanofils utilisés pour cette étude ont été élaborés dans un mélange équimolaire de nitrate de zinc et de HMTA à 0,03 M à laquelle un volume $V = 8 \text{ mL}$ d'ammoniaque a été ajouté pour atteindre un pH_0 de 10,7. Les nanofils ont donc exactement les mêmes caractéristiques morphologiques. Ils ont une longueur de $3 \mu\text{m}$ et un diamètre d'environ 100 nm. La différence de longueur de ces nanofils par rapport aux nanofils élaborés dans les mêmes conditions de croissance dans le Chapitre II est certainement liée à la différence de morphologie de la couche d'amorce qui est déposée sur une couche mince de FTO plus rugueuse qu'un substrat de silicium. Par la suite, l'un de ces réseaux de nanofils a subi un recuit de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ sous atmosphère d'oxygène et l'autre n'a pas subi de recuit avant leur coloration et leur intégration dans une cellule à colorant. Il faut noter qu'un tel recuit sur un réseau de nanofils élaboré dans ces conditions est susceptible d'activer l'incorporation et le dopage des nanofils de ZnO, comme il a été montré dans le Chapitre III. Les nanofils recuits ont donc un niveau de dopage supérieur à ceux non recuits. Le but de ce paragraphe n'est donc pas uniquement d'étudier l'influence d'une amélioration de la qualité cristalline des nanofils comme déjà rapportée dans la littérature, mais également de voir l'effet de l'activation d'un dopage de ceux-ci. Les caractéristiques $J(V)$ des cellules à base des nanofils de ZnO recuits et non recuits sous éclairage sont présentées sur la figure IV-14. Un résumé de leurs performances est également présenté dans le Tableau IV-4.

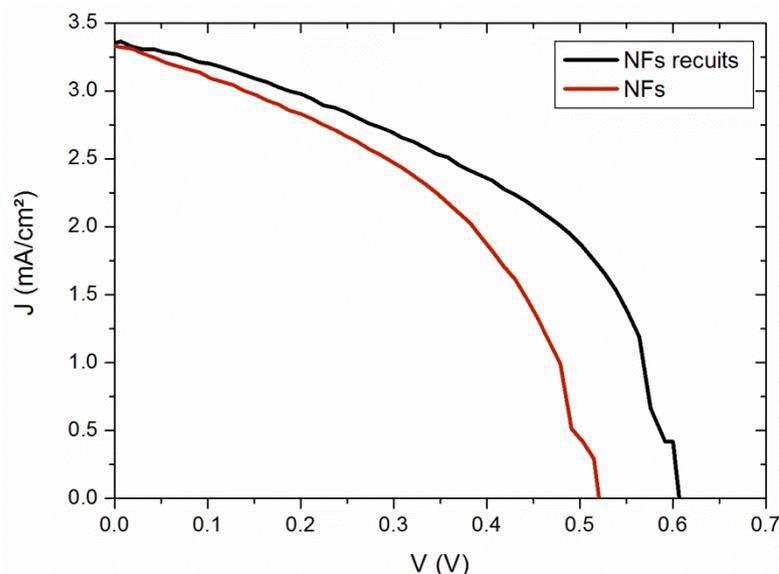


Figure IV- 14. Caractérisation $J(V)$ sous éclairage de deux cellules solaires à colorant dont les nanofils ont été recuits ou non.

Tableau IV- 4. Résumé des performances des deux cellules solaires à colorant dont les nanofils ont été recuits ou non.

	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
NFs non recuits	3,332	521	44,9	0,779
NFs recuits	3,356	606	47,7	0,970

Tout d'abord, on observe que les rendements obtenus pour ces cellules sont effectivement plus importants que pour les cellules à base de ZnO-CdTe précédemment présentées. Le rendement minimum obtenu ici, pour les nanofils non recuit, est de 0,779%. Elles présentent notamment une tension de circuit ouvert (V_{OC}) importante. Néanmoins, le facteur de forme est assez faible pour ces cellules ainsi que pour celles à base de nanofils seuls présentées par la suite. C'est également le cas dans la littérature, il est de 42% pour le rendement maximum obtenu dans la littérature [20]. Ceci est certainement lié à la mauvaise adéquation du ZnO avec le colorant et l'électrolyte qui sont assez agressifs chimiquement et plutôt adaptés au TiO_2 . En effet, le réseau de nanofils est assez poreux, si ce réseau est légèrement dissous à certains endroits, il y a un risque de contact entre l'électrolyte et le FTO et d'apparition d'une résistance parallèle qui diminuerait le facteur de forme.

D'autre part, le recuit du réseau de nanofils a permis une amélioration de l'ensemble des performances de la cellule et permet de passer d'un rendement de 0,779% à 0,970%. Cette augmentation du rendement est principalement liée à l'amélioration de V_{OC} et du facteur de forme. En effet, le recuit a amélioré la qualité cristalline des nanofils de ZnO comme montré sur les spectres de spectroscopie Raman avant et après recuit sur la figure III-15 du Chapitre III, ce qui a sans doute entraîné une réduction du nombre de défauts et une augmentation de V_{OC} . Un autre phénomène, cette fois lié au dopage des nanofils de ZnO à travers le recuit, pourrait être à l'origine de cette augmentation de V_{OC} . Ce dopage est également mis en évidence sur la figure III-15 du Chapitre III par l'apparition des modes additionnels sur le spectre de spectroscopie Raman après recuit. L'augmentation du dopage du ZnO augmente la position énergétique du niveau de Fermi vers la bande de conduction ce qui va accroître la différence d'énergie des niveaux de Fermi du ZnO et du colorant (hors contact). Ceci entraîne une augmentation de la tension interne de la diode (notée V_{bi}). D'autre part, la résistivité des nanofils est diminuée après le recuit grâce, encore une fois, à l'incorporation de dopants dans les nanofils. La résistance série de la cellule est donc certainement réduite

ce qui expliquerait l'augmentation du FF. La densité de courant de court-circuit reste cependant approximativement la même car autant de colorant est adsorbé sur chaque cellule. La capacité d'absorption des photons est donc identique.

Ce recuit a donc permis de montrer un premier effet positif du dopage des nanofils de ZnO sur le rendement des cellules solaires. Le prochain paragraphe étudie l'effet d'une augmentation du dopage des nanofils de ZnO à l'aide de l'ajout d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en solution.

b) Augmentation du dopage des nanofils de ZnO

Ce paragraphe vise à présent à comparer deux cellules à base de nanofils dopés (donc recuits) avec des niveaux de dopage différents. La première est composée de nanofils élaborés dans un mélange équimolaire de nitrate de zinc et de HMTA à 0,03 M avec un rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 0% à laquelle un volume $V = 8 \text{ mL}$ de NH_3 a été ajouté pour atteindre un pH_0 de 10,7, puis recuits. La deuxième est élaborée dans un mélange équimolaire à 0,03 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et de HMTA avec un rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 10% au même pH_0 fixé avec NH_3 et également recuite. Il est donc attendu que le dopage de ce deuxième échantillon soit plus important que le dopage du premier, d'après ce qui a été montré dans le Chapitre III. La longueur des nanofils du premier échantillon est toujours de $3 \mu\text{m}$ et celle des nanofils du deuxième échantillon est de $3,5 \mu\text{m}$. Des images MEB des nanofils de ces deux cellules sont présentées en figure IV-15. Les longueurs des nanofils sont donc comparables. Les caractérisations $J(V)$ de ces deux cellules sous éclairage sont présentées sur la figure IV-16. Un résumé de leurs performances est présenté dans le Tableau IV-5.

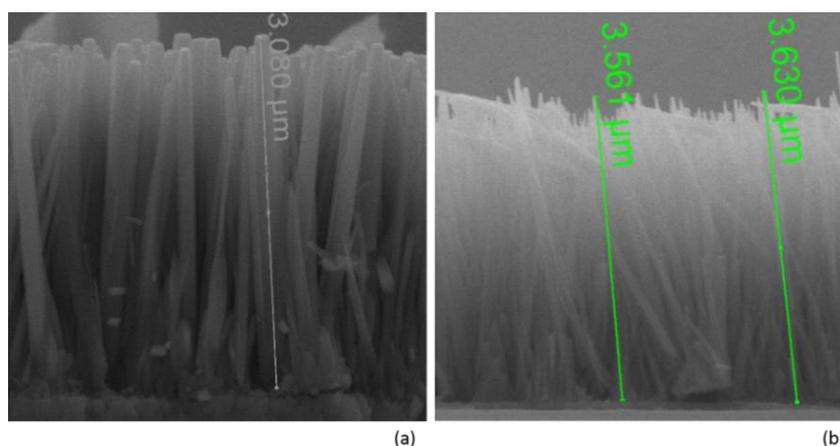


Figure IV- 15. Images MEB des nanofils de ZnO sur FTO élaborés à un pH_0 de 10,7 et pour un rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de (a) 0% et (b) 10%.

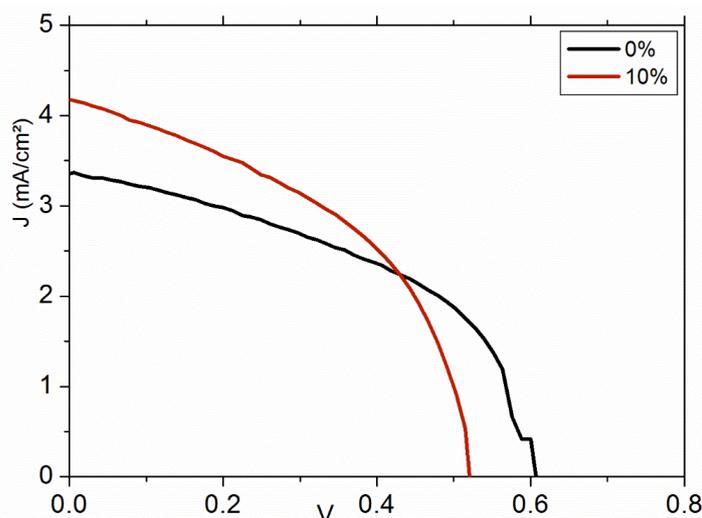


Figure IV- 16. Caractérisation J(V) sous éclairage de deux cellules à colorant contenant des nanofils de ZnO élaborés à un pH₀ de 10,7 et avec un rapport $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 0% et 10%.

Tableau IV- 5. Résumé des performances des deux cellules à colorant contenant des nanofils de ZnO élaborés à un pH₀ de 10,7 et avec un rapport $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 0% et 10%.

	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)	Q (mol/cm ²)
NFs 0%	3,356	606	47,7	0,970	$1,815 \times 10^{-8}$
NFs 10%	4,180	521	46,7	1,018	$2,01 \times 10^{-8}$

Les résultats indiquent que les cellules à base de nanofils élaborés avec un rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 10% ont un rendement légèrement supérieur à celles élaborées dans un bain sans aluminium. L'augmentation du dopage des nanofils de ZnO semble donc améliorer le rendement des cellules à colorant. Il est cependant nécessaire de nuancer ces résultats.

Tout d'abord, toutes les figures de mérite de la cellule ne s'améliorent pas : V_{OC} et, dans une moindre mesure, FF sont plus bas pour les nanofils élaborés avec un rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 10% que pour ceux à 0%. L'obtention d'un meilleur rendement est donc uniquement due à l'amélioration significative du J_{SC} .

La diminution de V_{OC} est certainement liée à la forme particulière des nanofils au rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 10%. Comme il a été décrit dans le Chapitre II, pour ce rapport les nanofils présentent une forme d'aiguilles qui se rassemblent en leur sommet. La vitesse de croissance selon l'axe c étant très importante, les plans m n'ont pas le temps de se former complètement ce qui entraîne certainement un grand nombre de défauts de surface. L'analyse en spectroscopie Raman en température a également montré que les nanofils élaborés avec un rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ plus élevé nécessitent une température de recuit plus importante pour annihiler les défauts. Ceci indique donc une concentration de défauts plus importante lorsque le rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ est élevé qui pourrait être à l'origine d'un plus grand nombre de recombinaisons.

D'autre part, il est légitime de se demander si l'augmentation de J_{SC} est liée à l'augmentation du dopage ou à une quantité de colorant adsorbée plus importante et donc une absorption des photons plus efficace. Pour discriminer ces deux explications possibles, deux analyses ont été réalisées : une mesure de spectrophotométrie et une mesure de la quantité de colorant adsorbée à la surface des nanofils. Les spectres de spectrophotométrie UV-visible-proche IR, pour les deux échantillons (verre-FTO-SL-NFs-colorant),

sont présentés sur la figure IV-17. Ce spectre indique que l'absorption des photons est plus importante dans la cellule à base de nanofils à 10% que celle à base de nanofils à 0%. L'augmentation de J_{SC} est donc certainement liée à cette meilleure absorption. Pour vérifier si cette meilleure absorption des photons provient d'une plus grande quantité de colorant adsorbée à la surface des nanofils, la quantité de colorant adsorbé est mesurée.

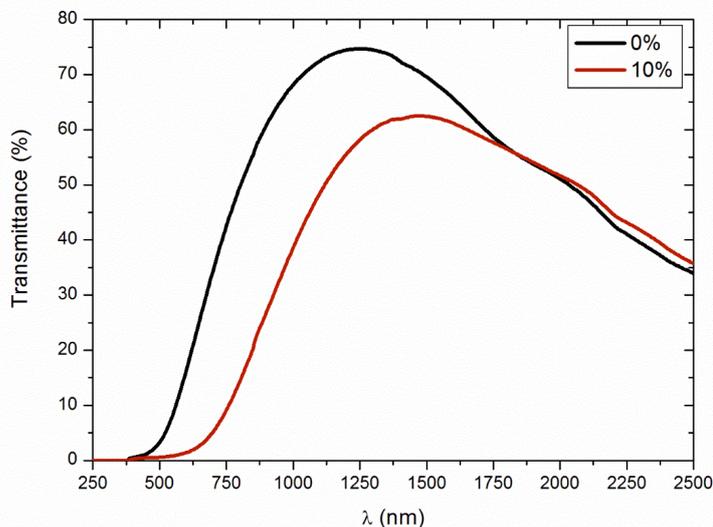


Figure IV- 17. Spectre de spectrophotométrie de la transmittance totale en fonction de la longueur d'onde de l'ensemble verre-FTO-nanofils de ZnO-colorant sur les deux échantillons contenant des nanofils de ZnO élaborés à un pH₀ de 10,7 et avec un rapport $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 0% et 10%.

Afin de mesurer la quantité de colorant adsorbée par unité de surface (Q), le colorant est désorbé de l'échantillon. Pour se faire l'échantillon est plongé dans 1,5 mL d'une solution de soude à 0,01 M dans 10 mL d'un mélange d'eau et d'éthanol dans les proportions 50:50. Les solutions ainsi recueillies pour chaque échantillon sont ensuite analysées par spectrophotométrie pour mesurer leur absorption. Leur concentration est déduite à l'aide de la loi de Beer-Lambert. Les valeurs obtenues sont présentées, pour chaque échantillon, dans le Tableau IV-5. Les résultats indiquent donc qu'il y a légèrement plus de colorant adsorbé à la surface des nanofils réalisés avec 10 % du rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ qu'à 0%. A 10% les nanofils sont légèrement plus longs et plus denses ce qui permet d'adsorber davantage de colorant. L'absorption plus importante des cellules avec des nanofils à 10% est donc liée, en partie, à une plus grande quantité de colorant par unité de surface adsorbée à la surface des nanofils.

La différence de quantité de colorant adsorbée est toutefois assez faible par rapport à l'augmentation de la densité de courant. La différence de transmittance entre les échantillons pourrait également provenir de la différence de morphologie des réseaux de nanofils entraînant des phénomènes de piégeage optique différents.

L'augmentation du rendement avec les nanofils élaborés avec un rapport de concentration $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ plus élevé est donc certainement liée aux changements de morphologie plutôt qu'à l'augmentation du dopage. Ces cellules ne permettent pas de conclure quant à ce dernier aspect. Pour cela, il faudrait utiliser une méthode de croissance localisée pour avoir une morphologie en tout point similaire et où seul le dopage des nanofils de ZnO pourrait être varié.

Dans la littérature, deux articles [34] [35] traitent de l'utilisation de nanofils de ZnO dopés par dépôt en bain chimique dans des cellules solaires à colorant. Dans ces deux articles, il est possible de supposer

que les nanofils soient effectivement dopés car ils sont élaborés à un pH supérieur à 10 et en présence de sels d'aluminium en solution. Néanmoins aucune procédure de recuit n'est citée. L'utilisation de ces nanofils dopés plutôt que de nanofils intrinsèques améliore toutes les figures de mérite des cellules solaires. Néanmoins, peu de précautions sont prises quant à l'influence des changements morphologiques des nanofils élaborés en présence de complexes aluminiums sur l'amélioration des performances des cellules. Il est possible de se demander, sachant que l'augmentation du rendement est principalement liée à l'augmentation de J_{SC} , si cette amélioration est réellement due au dopage ou à l'augmentation de la surface développée des nanofils.

Les rendements obtenus avec les nanofils de ZnO seuls sont assez limités. En effet, pour obtenir de meilleurs rendements, il faudrait augmenter considérablement la taille des nanofils afin d'adsorber davantage de colorant et d'augmenter la densité de courant de court-circuit, comme déjà réalisé dans la littérature [20] [19] [26] [27]. Même avec cette optimisation les rendements restent assez limités. A titre d'indication, le maximum trouvé dans la littérature est de 2,4%. Dans cette thèse, une voie a été envisagée pour augmenter J_{SC} et sera présentée dans le paragraphe suivant.

c) Optimisation de J_{SC}

Plusieurs pistes sont étudiées dans la littérature pour augmenter J_{SC} . Parmi elles, on peut citer l'utilisation d'un nanocomposite à base de nanofils et de nanoparticules de ZnO. Les nanofils présentent une surface développée assez faible comparée aux nanoparticules, mais sont de très bons conducteurs d'électrons. A l'inverse, les nanoparticules présentent une grande surface développée, mais la conduction électronique d'une nanoparticule à l'autre est assez difficile et les électrons sont plus difficilement collectés. En alliant nanofils et nanoparticules, les avantages des deux structures sont théoriquement exploités : une grande surface développée et une conduction efficace par les nanofils, ce qui entraîne de meilleures performances de cellules solaires, comme présenté en figure IV-18. Cet aspect a été exploité dans l'article de Puyoo *et al.* [22].

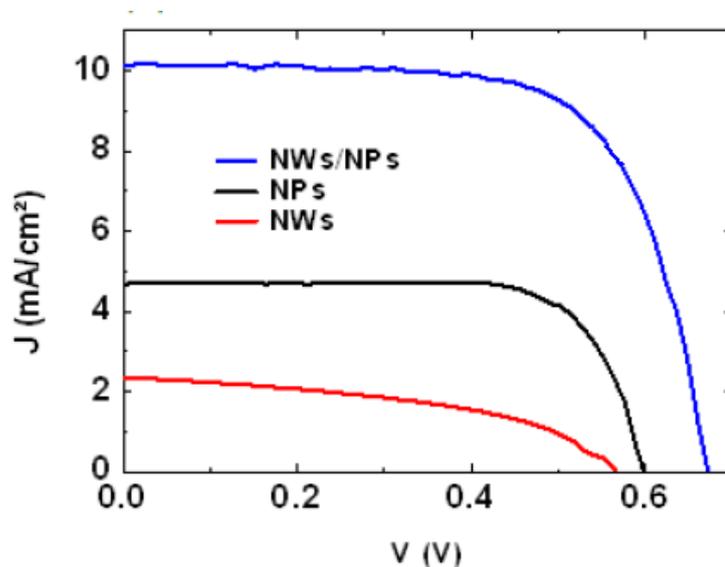


Figure IV- 18. Caractérisations $J(V)$ sous éclaircissement d'une cellule à base de nanofils, d'une cellule à base de nanoparticules et d'une cellule à base de nanoparticules sur un tapis de nanofils [22].

Dans cette thèse, ce nanocomposite a également été utilisé pour augmenter principalement J_{SC} . Les nanoparticules sont déposées sur les nanofils par dépôt en bain chimique. Le bain utilisé est une solution

méthanolique d'acétate de zinc dihydraté ($C = 0,15 \text{ M}$). L'échantillon est placé face d'intérêt vers le bas pour éviter le dépôt de croissance homogène. L'ensemble est placé dans une étuve à 60°C pendant 22h.

La réaction chimique mise en jeu lors de la croissance de ces nanoparticules est la suivante :



L'acétate de zinc est hydrolysé pour former des nanoparticules d'hydroxy-acétate de zinc dihydraté. Un recuit de 15 min à au moins 120°C est nécessaire pour former les nanoparticules de ZnO :



Les structures obtenues sont présentées sur la figure IV-19. Pour l'obtention de nanoparticules il est nécessaire que les nanofils sur lesquels elles sont déposées soient longs. Les croissances de nanofils précédant le dépôt de nanoparticules ont donc été réalisées dans des bains de 96 mL pendant 6h afin d'augmenter la taille des nanofils.

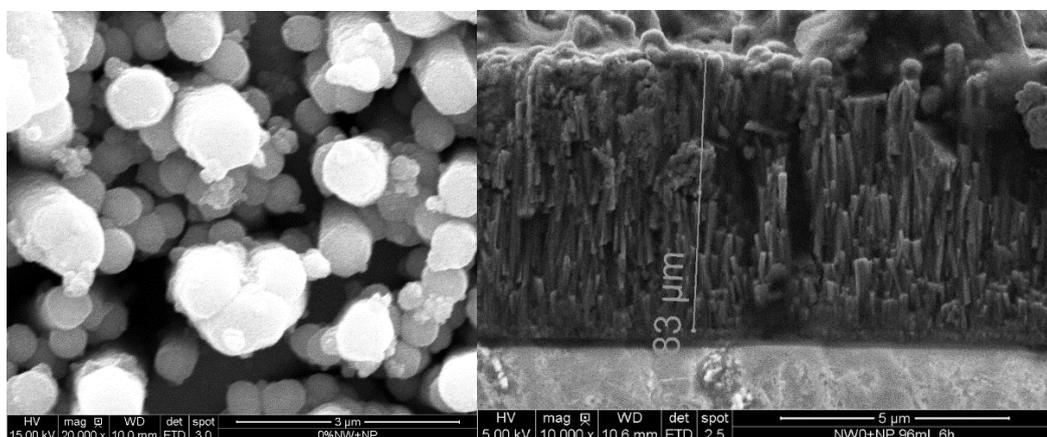


Figure IV- 19. Images MEB du nanocomposite nanofils de ZnO et nanoparticules sur une couche mince de FTO.

Deux cellules solaires à base de nanocomposites ont été réalisées. La différence entre ces deux cellules provient uniquement des nanofils. Les autres éléments de la cellule ont été élaborés de la même façon. La première est composée de nanofils élaborés avec un rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 0% et à un pH_0 de 10,7. La deuxième est composée de nanofils élaborés avec un rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ de 7% et également à un pH_0 de 10,7. Les deux échantillons ont subi un recuit de 300°C sous O_2 pendant 30 min après la croissance des nanofils. La morphologie et le dopage des nanofils diffèrent donc entre ces deux cellules. Les caractérisations $J(V)$ sous éclaircissement de ces deux cellules sont présentées sur la figure IV-20 et les performances des deux cellules sont présentées dans le Tableau IV-6.

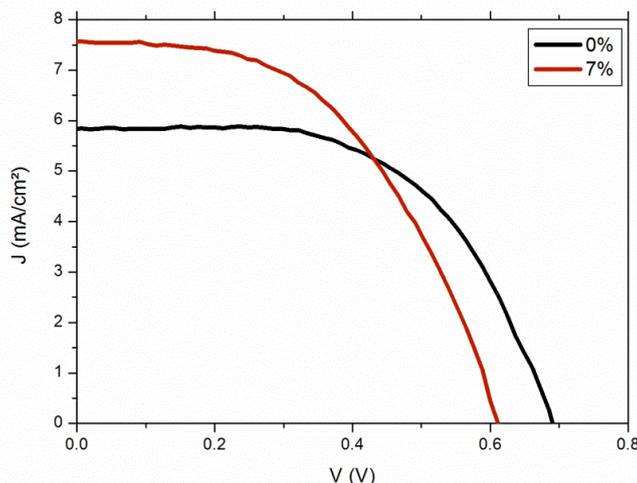


Figure IV- 20. Caractérisations J(V) de deux cellules à colorant à base de nanocomposites de ZnO dont l'une contient des nanofils élaborés à un pH₀ de 10,7 et pour un ratio [Al(NO₃)₃]/[Zn(NO₃)₂] de 0% et l'autre des nanofils élaborés au même pH₀ et pour un ratio [Al(NO₃)₃]/[Zn(NO₃)₂] de 7%.

Tableau IV- 6. Résumé des performances des deux cellules à colorant à base de nanocomposites de ZnO dont l'une contient des nanofils élaborés à un pH₀ de 10,7 et pour un rapport de concentration [Al(NO₃)₃]/[Zn(NO₃)₂] de 0% et l'autre des nanofils élaborés au même pH₀ et pour un ratio [Al(NO₃)₃]/[Zn(NO₃)₂] de 7%.

	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
NFs 0% + NPs	5,8	691	57,7	2,300
NFs 7% + NPs	7,56	606	50,61	2,319

Il est tout d'abord important de remarquer que toutes des valeurs caractéristiques de la cellule sont améliorées pour les cellules à base de composite par rapport aux cellules à base de nanofils uniquement. Le rendement passe donc d'environ 1% pour des cellules à base de nanofils uniquement à plus de 2% pour des cellules à base de nanocomposite. L'augmentation de J_{SC} de presque 3 mA/cm² est donc attribuée à une plus grande surface développée et donc une quantité plus importante de colorant adsorbé à la surface du ZnO, qui entraîne une absorption des photons plus importante.

D'autre part, dans une cellule à base de nanofils, les pertes résistives apparaissent lorsque l'électrolyte entre en contact avec la couche mince de FTO sous les nanofils et la couche d'amorce. En effet, les espaces entre les nanofils ainsi que la porosité de la couche d'amorce de ZnO peuvent éventuellement créer ce contact. La couche de nanoparticules du nanocomposite constitue une couche de matériau supplémentaire au-dessus des nanofils. Cette couche permet donc d'éviter des contacts éventuels entre la couche de FTO et l'électrolyte et évite les pertes résistives dans la cellule. Le facteur de forme des cellules à base de nanocomposite est donc augmenté.

Concernant à présent les deux cellules à base de nanocomposites présentées dans ce paragraphe, le rendement est très légèrement supérieur pour la cellule à base de nanofils élaborés avec un rapport de concentration [Al(NO₃)₃]/[Zn(NO₃)₂] de 7% que pour la cellule à base de nanofils élaborés avec un rapport de concentration [Al(NO₃)₃]/[Zn(NO₃)₂] de 0%. J_{SC} est principalement augmenté alors que V_{OC} et FF sont diminués lorsque le pourcentage du rapport de concentration [Al(NO₃)₃]/[Zn(NO₃)₂] augmente, comme obtenu pour les cellules sans nanoparticules dans le paragraphe précédent. Les nanofils à 7% sont plus fins et plus denses que ceux à 0%. Ils présentent donc une plus grande surface développée et une plus grande quantité de colorant peut s'adsorber à leur surface, comme il a été montré dans le paragraphe précédent. L'absorption des photons est donc plus importante dans cette cellule que dans celle à 0% et J_{SC} est donc

plus élevée. Celui-ci passe de 5,8 mA/cm² à 7,6 mA/cm². L'augmentation de ce J_{SC} ne permet cependant pas d'augmenter considérablement le rendement car les pertes concernant V_{OC} et FF sont également importantes. Cette fois encore, la forme particulière des nanofils élaborés à 7% est à incriminer pour expliquer l'apparition d'un plus grand nombre de défauts de surface et donc d'un nombre de recombinaisons plus important et d'une V_{OC} plus faible. D'autre part, les nanofils étant plus fins à 7%, ils sont plus susceptibles d'être attaqués par le colorant ainsi que l'électrolyte, augmentant la porosité de la couche de ZnO et favorisant donc les contacts entre le FTO et l'électrolyte. Ceci augmente les pertes résistives et explique la diminution du FF.

L'utilisation de nanoparticules ainsi que de nanofils élaborés à haut pH_0 contenant un ratio $[Al(NO_3)_3]/[Zn(NO_3)_2]$ de 7% augmente la densité de courant de court-circuit. Néanmoins, il est important de trouver un moyen de limiter les pertes résistives (diminuant le facteur de forme) et les recombinaisons en surface des nanofils (diminuant V_{OC}) pour améliorer les performances des cellules comme par exemple le TiO_2 ou le SiO_2 déjà étudiés dans la littérature [19] [24].

d) Conclusions sur l'étude des cellules à colorant et perspectives

En conclusion, plusieurs pistes technologiques ont été étudiées pour améliorer les performances des cellules à colorant à base de nanofils de ZnO.

L'activation du dopage par le recuit des nanofils élaborés à haut pH_0 (10,7) et sans aluminium en solution a permis l'augmentation du facteur de forme des cellules en limitant les pertes résistives. Ce recuit a également permis l'augmentation de V_{OC} en réduisant la densité de défauts de surface.

L'ajout d'une quantité importante d'aluminium en solution pour la croissance des nanofils à haut pH_0 permet d'augmenter la densité de courant de court-circuit des cellules élaborées avec ces nanofils. Ceci est principalement dû à la morphologie des nanofils présentant une surface développée plus importante et permettant donc une adsorption de colorant à leur surface plus conséquente. La morphologie des nanofils dans ces conditions est néanmoins à l'origine de défauts de surface et cause donc une diminution de la tension de circuit ouvert. Ces nanofils sont également plus fins et donc plus facilement attaqués chimiquement par le colorant ou l'électrolyte ce qui limite le facteur de forme.

Pour limiter ces pertes, une coquille de TiO_2 peut être utilisée, en optimisant les conditions de coloration. Cette coquille à deux rôles : limiter les défauts de surface et protéger les nanofils des attaques chimiques.

Finalement, pour augmenter considérablement J_{SC} , une couche de NPs déposée sur les nanofils peut être utilisée. Celle-ci augmente la surface développée du ZnO et donc la quantité de colorant adsorbé.

La section suivante présente une adaptation innovante des cellules solaires à colorant présentées jusqu'à présent dans ce chapitre, afin de les intégrer dans des dispositifs flexibles. L'étude n'en est qu'aux premiers essais mais peut être prometteuse.

4) Une perspective intéressante : les cellules à colorant flexibles

La recherche s'oriente de plus en plus vers l'étude de dispositifs flexibles afin d'élargir leurs applications et également de les rendre plus légers et maniables. C'est en particulier le cas des cellules solaires. Beaucoup de cellules flexibles ont récemment vu le jour et sont à base de couches minces organiques et présentent des rendements allant jusqu'à 13,2%. Très peu d'études ont cependant été menées concernant les cellules à colorant flexibles. Dans cette section, le concept d'une cellule à colorant flexible à base de nanofils de ZnO est étudié. Pour ce faire, il est nécessaire d'obtenir une électrode résistante aux déformations du substrat. Dans ce contexte, les réseaux percolant de nanofils d'argent développés au LMGP et présentés sur la figure IV-21(a) sont tout à fait adaptés [36]. En effet, leur résistance à la déformation est bien plus élevée que pour l'ITO ou le FTO comme présenté sur la figure IV-21(b).

De plus, le travail de sortie d'un tel réseau de nanofils d'argent a été mesuré autour de $5 \pm 0,2$ eV ce qui est tout à fait adapté à la jonction avec le ZnO afin de collecter les électrons.

Les paragraphes suivants présentent donc des cellules à colorant à base de nanofils de ZnO et utilisant les réseaux percolants de nanofils d'argent en tant qu'électrode, à la place du FTO.

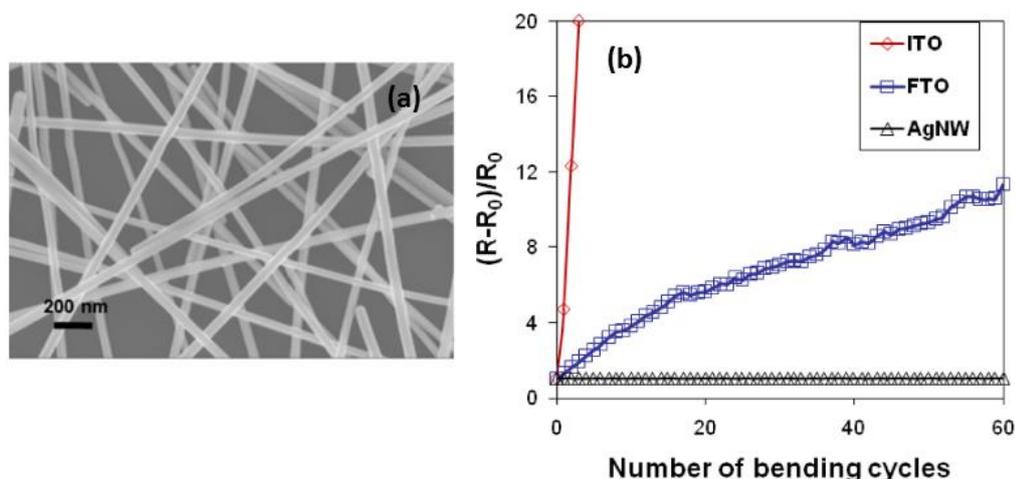


Figure IV- 21. (a) Image MEB d'un réseau percolant de nanofils d'argent. (b) Evolution de la résistance relative de l'ITO, du FTO ou des nanofils d'argent en fonction du nombre de cycles de flexion appliqués [37] [36].

a) Cellules à nanofils d'argent – nanofils de ZnO sur verre

Dans un premier temps, la cellule est réalisée sur verre pour vérifier le fonctionnement de l'empilement nanofils d'argent/couche d'amorce de ZnO/nanofils de ZnO/coloration ainsi que l'ajout de l'électrolyte. Les nanofils d'argent sont donc déposés par spray. Une image de ce réseau de nanofils est présentée en figure IV-22(a). La couche d'amorce de ZnO est ensuite déposée par dip-coating dans la même solution que pour les cellules sur FTO. Le recuit appliqué à la couche est néanmoins différent. En effet, pour ne pas dégrader les nanofils d'argent, il est nécessaire de ne pas dépasser 300°C. Un recuit à 300°C pendant 2h est donc utilisé. Les nanofils sont ensuite élaborés dans un bain équimolaire de 48 mL de nitrate de zinc et de HMTA au pH₀ de 10,7 fixé avec NH₃. La croissance dure 3h. Les nanofils obtenus sont présentés sur les figures IV-22(b) et (c), et mesurent environ 3 μm. Les nanofils sont ensuite colorés et la cellule est montée. Cette cellule peut être comparée à celle composée des nanofils élaborés dans les mêmes conditions mais sur FTO. En effet, les nanofils ayant la même morphologie, les différences seront uniquement liées à l'électrode : nanofils d'argent ou FTO.

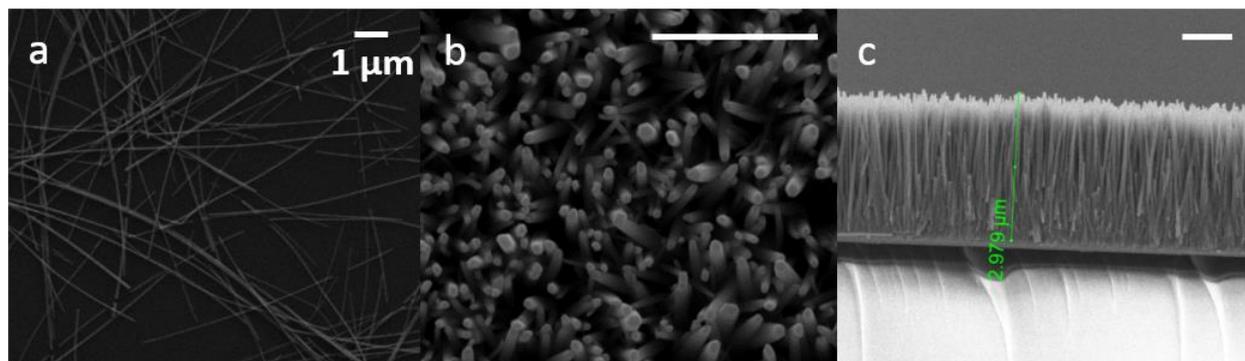


Figure IV- 22. Images MEB (a) du réseau percolant de nanofils d'argent déposé sur verre (b)-(c) des nanofils de ZnO élaborés sur ces nanofils d'argent.

La caractérisation $J(V)$ sous obscurité ainsi que sous éclaircissement de cette cellule est présentée en figure IV-23. Un résumé des performances de cette cellule ainsi que de la cellule composée des mêmes nanofils mais sur FTO est présenté dans le Tableau IV-7.

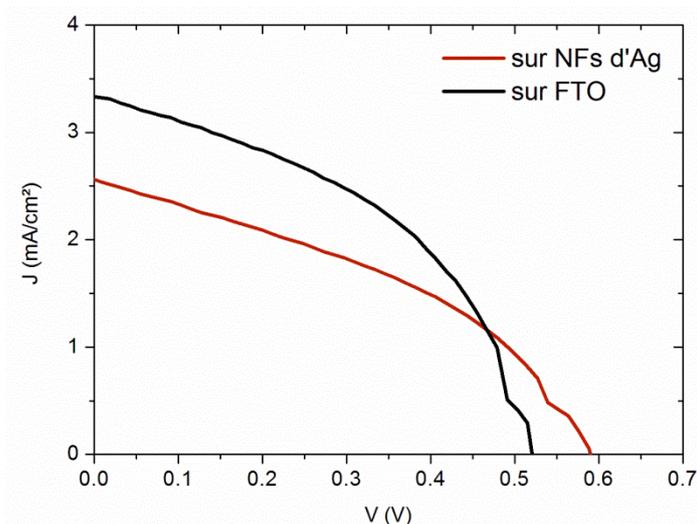


Figure IV- 23. Caractérisation $J(V)$ sous obscurité ainsi que sous éclaircissement de la cellule à colorant à base de nanofils d'argent en tant qu'électrode transparente.

Tableau IV- 7. Résumé des performances d'une cellule élaborée sur FTO et l'autre sur nanofils d'argent.

	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
Sur FTO	3,3	520	44,8	0,779
Sur NFs Ag	2,58	588	39,2	0,6

Cette cellule sur nanofils d'argent présente un rendement de 0,6%, ce qui est comparable au rendement de 0,8% obtenu avec le même type de cellule sur FTO. Ce résultat confirme donc que l'empilement nanofils d'argent – nanofils de ZnO est efficace et peut être utilisé pour des cellules à colorant. Plus précisément, FF et J_{SC} sont plus élevés pour la cellule à base de FTO. Au contraire, V_{OC} est meilleur pour la cellule à base de nanofils d'argent que celle à base de FTO.

La diminution du FF dans la cellule contenant les nanofils d'argent pourrait être liée à des courts-circuits créés par certains nanofils d'argent, adhérant mal au substrat de verre, qui traversent la couche de nanofils de ZnO et entrent en contact avec l'électrolyte. Cette limitation pourrait être évitée sur les substrats

flexibles. En effet, le substrat flexible utilisé par la suite est le polydiméthylsiloxane (PDMS) dans lequel les nanofils d'argent sont encastrés. L'adhésion de ces derniers au substrat est donc meilleure.

La diminution de J_{SC} est certainement liée à une légère différence de morphologie. En effet, la couche d'amorce de ZnO sur les nanofils d'argent n'étant recuite qu'à 300°C, celle-ci est moins texturée que celle ayant subi le recuit standard. Il y a donc moins de sites de nucléation disponibles sur cette couche, et la densité des nanofils élaborés sur celle-ci est donc inférieure. La surface développée du ZnO dans la cellule sur nanofils d'argent ainsi que la quantité de colorant adsorbée sont donc réduites, diminuant J_{SC} . En utilisant des conditions de croissance de nanofils particulières, la densité des nanofils pourrait éventuellement être contrôlée pour limiter ces pertes de densité de courant.

b) Cellule flexible

Des cellules solaires ont ensuite été réalisées sur des substrats flexibles tels que le PDMS dans lequel des nanofils d'argent ont été intégrés. Sur de tels substrats, il est impossible de dépasser des températures de 200°C durant le processus de fabrication des cellules pour ne pas faire fondre le substrat de PDMS. Le recuit réalisé après le dépôt de la couche d'amorce par dip coating est donc à une température de 200°C pendant 1h. Même avec ces basses températures de recuit de la couche d'amorce, des nanofils ont pu être déposés sur ces substrats. Une image MEB est présentée sur la figure IV-24.

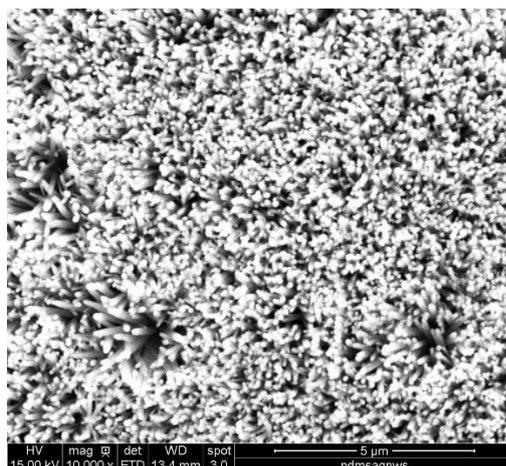


Figure IV- 24. Image MEB des nanofils de ZnO élaborés sur PDMS dans lequel des nanofils d'argent sont intégrés.

Ces cellules présentent une tension de circuit ouvert de plus de 500 mV. Plusieurs étapes d'amélioration restent néanmoins à réaliser pour l'obtention de rendements intéressants pour ce type de dispositif. Ces améliorations concernent notamment la prise de contact sur le substrat flexible. En effet, il est difficile de dissoudre le ZnO sans enlever également la couche de nanofils d'argent, le contact doit donc être déposé avant toutes les étapes de croissance. Un contact de titane et d'or a donc été déposé avant les différentes étapes de croissance. Néanmoins ce contact se détériore assez rapidement car il n'est pas adapté aux substrats flexibles.

III) Conclusions

Ce chapitre a présenté plusieurs types de cellules solaires à base de ZnO.

Les cellules à base de l'hétérojonction ZnO/CdTe réalisées dans cette thèse présentent des rendements très faibles sans doute, liés aux défauts présents à l'interface entre ces deux matériaux. Cette jonction est, de plus, de moins en moins rapportée dans la littérature et aucun rendement significatif n'est présenté pour une jonction entre les nanofils de ZnO et le CdTe. Ce dernier est, en outre, difficile à déposer sur un réseau de nanofils et est toxique. Un autre type de cellule a donc été réalisé dans cette thèse : les cellules solaires à colorant.

L'étude bibliographique ainsi que les cellules à colorant présentées ont, tout d'abord, montré le rôle primordial du contrôle de la morphologie des nanofils de ZnO, confirmant donc l'intérêt du Chapitre II. D'autre part, le dopage via un recuit sous atmosphère d'oxygène des nanofils élaborés à haut pH_0 sans aluminium en solution permet d'augmenter le rendement des cellules étudiées. Ceci confirme donc l'importance du dopage des nanofils de ZnO pour des dispositifs photovoltaïques et montre l'intérêt du Chapitre III. L'augmentation du niveau de dopage des nanofils de ZnO par l'ajout d'ions aluminium en solution a cependant un effet mitigé sur les performances des cellules. En effet, la densité de courant de court-circuit est augmentée mais le changement de la morphologie des nanofils lié à cet ajout d'ions aluminium dans le bain limite le V_{OC} et le FF des cellules. Il est cependant possible de limiter ces pertes de V_{OC} et de FF par le dépôt d'une coquille protectrice de TiO_2 sur les nanofils de ZnO. Enfin, l'ajout d'une couche de nanoparticules de ZnO sur le réseau de nanofils permet d'augmenter significativement le J_{SC} des cellules.

Une cellule à base de nanofils d'argent et de nanofils de ZnO a d'autre part démontré un rendement comparable aux cellules à base de FTO et de nanofils de ZnO. Ceci est donc encourageant pour le développement de cellules à colorant sur substrat flexible.

Bibliographie

- [1] J. Michallon, Etude et optimisation de l'absorption optique et du transport électronique dans les cellules photovoltaïques à base de nanofils, 2015.
- [2] J. Aranovich, D. Golmayo, A. Fahrenbruch et R. Bube, «Photovoltaic Properties of ZnO/CdTe Heterojunctions Prepared by Spray Pyrolysis,» *Journal of Applied Physics*, vol. 51, pp. 4260-4268, 1980.
- [3] M. Panthani, J. Kurley, R. Crisp, T. Dietz, T. Ezzyat, J. Luther et D. Talapin, «High Efficiency Solution Processed Sintered CdTe Nanocrystal Solar Cells: The Role of Interfaces,» *Nano Letters*, vol. 14, pp. 670-675, 2014.
- [4] C. Lévy-Clément, A. Katty, S. Bastide, F. Zenia, I. Mora et V. Munoz-Sanjose, «A nex CdTe/ZnO columnar composite film for Eta-solar cells,» *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 14, pp. 229-232, 2002.
- [5] R. Tena-Zaera, A. Katty, S. Bastide, C. Lévy-Clément, B. O'Regan et V. Munoz-Sanjosé, «ZnO/CdTe/CuSCN, a promising heterostructure to act as inorganic eta-solar cell,» *Thin Solid Films*, vol. 483, pp. 372-377, 2005.
- [6] X. Wang, H. Zhu, Y. Xu, H. Wang, Y. Tao, S. Hark, X. Xiao et Q. Li, «Aligned ZnO/CdTe Core-Shell Nanocable Arrays on Indium Tin Oxide: Synthesis and Photoelectrochemical Properties,» *ACS Nano*, vol. 4, p. 3302, 2010.
- [7] R. Salazar, A. Delamoreanu, C. Lévy-Clément et V. Ivanova, «ZnO/CdTe and ZnO/CdS core-shell nanowire arrays for extremely thin absorber solar cells,» *Energy Procedia*, vol. 10, pp. 122-127, 2011.
- [8] J.-J. Wang, T. Ling, S.-Z. Qiao et X.-W. Du, «Double Open-Circuit Voltage of Three-Dimensional ZnO/CdTe Solar Cells by a Balancing Depletion Layer,» *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, pp. 14718-14723, 2014.
- [9] V. Consonni, S. Renet, J. Garnier, P. Gergaud, L. Artus, J. Michallon, L. Rapenne, E. Appert et A. Kaminski-Cachopo, «Improvement of the physical properties of ZnO/CdTe core-shell nanowire arrays by CdCl₂ heat treatment for solar cells,» *Nanoscale Research Letters*, 2014.
- [10] J. Briscoe, D. E. Gallardo, S. Hatch, V. Lesnyak, N. Gaponik et S. Dunn, «Enhanced quantum dot deposition on ZnO nanorods for photovoltaics through layer-by-layer processing,» *J. Mater. Chem.*, vol. 21, p. 2517, 2011.
- [11] K. Durose, P. Edwards et D. Halliday, «Materials aspects of CdTe/CdS solar cells,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 197, pp. 733-742, 1999.
- [12] A. Mancini, P. Pierini, A. Valentini et L. Vasanelli, «ZnO/CdTe heterojunctions prepared by R.F. sputtering,» *Thin Solid Films*, vol. 124, pp. 85-92, 1985.
- [13] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, Masson, 1987.

- [14] R. Parize, A. Katerski, I. Gromyko, L. Rapenne, H. Roussel, E. Kärber, E. Appert, M. Krunks et V. Consonni, «ZnO/TiO₂/Sb₂S₃ Core-Shell Nanowire Heterostructure for Extremely Thin Absorber Solar Cells,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, pp. 9672-9680, 2017.
- [15] J. B. Baxter et E. S. Aydil, «Nanowire-based dye-sensitized solar cells,» *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 053114, 2005.
- [16] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally et P. Yang, «Nanowire dye-sensitized solar cells,» *Nature Materials*, vol. 4, p. 455, 2005.
- [17] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin et M. Grätzel, «Dye-Sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers,» *Nature Chem.*, vol. 6, pp. 242-247, 2014.
- [18] N. Memarian, I. Concina, A. Braga, S. M. Rozati, A. Vomiero et G. Sberveglieri, «Hierarchically Assembled ZnO Nanocrystallites for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells,» *Angewandte Chemie*, vol. 123, pp. 12529-12533, 2011.
- [19] C. Xu, J. Wu, U. V. Desai et D. Gao, «Multilayer Assembly of Nanowire Arrays for Dye-Sensitized Solar Cells,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, pp. 8122-8125, 2011.
- [20] M. Guo, P. Diao, X. Wang et S. Cai, «The effect of hydrothermal growth temperature on preparation and photoelectrochemical performance of ZnO nanorod array films,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, pp. 3210-3215, 2005.
- [21] C.-Y. Lin, Y.-H. Lai, H.-W. Chen, J.-G. Chen, C.-W. Kung, R. Vittal et K.-C. Ho, «Highly efficient dye-sensitized solar cell with a ZnO nanosheet-based photoanode,» *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, pp. 3448-3455, 2011.
- [22] E. Puyoo, G. Rey, E. Appert, V. Consonni et D. Bellet, «Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Made from ZnO nanostructures Composites,» *The Journal of Physical Chemistry C*, pp. 18117-18123, 2012.
- [23] K.-M. Lee, W.-H. Chiu, C.-Y. Hsu, H.-M. Cheng, C.-H. Lee et C.-G. Wu, «Ionic liquid diffusion properties in tetrapod-like ZnO photoanode for dye-sensitized solar cells,» *J. Power Sources*, vol. 216, pp. 330-336, 2012.
- [24] Y. J. Shin, J. H. Lee, J. H. Park et N. G. Park, «Enhanced Photovoltaic Properties of SiO₂-treated ZnO Nanocrystalline Electrode for Dye-sensitized Solar Cell,» *Chem. Lett.*, vol. 36, p. 1506, 2007.
- [25] V.-M. Guérin et T. Pauporté, «From nanowires to hierarchical structures of template-free electrodeposited ZnO for efficient dye-sensitized solar cells,» *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, pp. 2971-2979, 2011.
- [26] J. B. Baxter, A. M. Walker, K. van Ommering et E. S. Aydil, «Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells,» *Nanotechnology*, vol. 17, pp. S304-S312, 2006.

- [27] B. Kiliç, L. Wang, O. Ozdemir, M. Lu et S. Tüzemen, «One-Dimensional (1D) ZnO Nanowires Dye Sensitized Solar Cell,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 13, pp. 333-338, 2013.
- [28] «<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/703214?lang=fr®ion=FR>,» [En ligne].
- [29] K. Lee, M. Gomez, S. Elouatik et G. Demopoulos, «Further Understanding of the Adsorption Mechanism of N719 Sensitizer on Anatase TiO₂ Films for DSSC Applications Using Vibrational Spectroscopy and Confocal Raman Imaging,» *Langmuir*, vol. 26, pp. 9575-9583, 2010.
- [30] J. Azpiroz et F. De Angelis, «DFT/TDDFT Study of the Adsorption of N3 and N719 Dyes on ZnO (10-10) Surfaces,» *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 118, pp. 5885-5893, 2014.
- [31] J. S. Bendall, L. Etgar, S. C. Tan, N. Cai, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel et M. E. Welland, «An efficient DSSC based on ZnO nanowire photo-anodes and a new D- π -A organic dye,» *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, pp. 2903-2908, 2011.
- [32] V. Consonni, G. Rey, H. Roussel et D. Bellet, «Thickness effects on the texture development of fluorine-doped SnO₂ thin films: The role of surface and strain energy,» *Journal of Applied Physics*, vol. 111, p. 033523, 2012.
- [33] G. Rey, C. TERNON, M. Modreanu, X. Mescot, V. Consonni et D. Bellet, «Electron scattering mechanisms in fluorine-doped SnO₂ thin films,» *Journal of Applied Physics*, vol. 114, p. 183713, 2013.
- [34] S. Yun, J. Lee, J. Chung et S. Lim, «Improvement of ZnO nanorod-based dye-sensitized solar cell efficiency by Al-doping,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 71, pp. 1724-1731, 2010.
- [35] R. Tao, T. Tomita, R. A. Wong et K. Waki, «Electrochemical and structural analysis of Al-doped ZnO nanorod arrays in dye-sensitized solar cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 214, pp. 159-165, 2012.
- [36] T. Sannicolo, M. Lagrange, A. Cabos, C. Celle, J.-P. Simonato et D. Bellet, «Metallic Nanowire-Based Transparent Electrodes for Next Generation Flexible Devices: a Review,» *Small*, vol. 12, pp. 6052-6075, 2016.
- [37] D. Langley, G. Giusti, C. Mayousse, C. Celle, D. Bellet et J.-P. Simonato, «Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review,» *Nanotechnology*, vol. 24, p. 452001, 2013.

Conclusions générales et perspectives

Dans ce manuscrit, nous avons présenté les travaux réalisés pendant ces trois années de thèse à l'IMEP-LAHC et au LMGP dans le cadre d'une collaboration entre ces deux laboratoires. Ces travaux portaient sur l'optimisation des propriétés morphologiques et électriques de réseaux verticaux de nanofils de ZnO pour leur intégration dans des cellules solaires nanostructurées dites de 3^{ème} génération.

Dans le premier chapitre, après un rappel sur le fonctionnement des cellules photovoltaïques, nous avons présenté le principe de fonctionnement, les avantages ainsi que les défis technologiques restant à relever concernant les cellules photovoltaïques à base de nanofils de ZnO. Ces défis technologiques concernent notamment la réalisation et la maîtrise du dopage des nanofils ainsi que le contrôle de leur morphologie dans l'objectif d'élaborer des cellules photovoltaïques à base de nanofils de ZnO présentant de bons rendements et un coût réduit. L'optimisation des propriétés des nanofils peut également être utile pour toutes les applications envisagées de ce matériau : détecteurs de gaz, photodétecteurs ultra-violet, diodes électroluminescentes etc.

Les deux chapitres suivants ont présenté une démarche expérimentale innovante visant à contrôler simultanément la morphologie et le dopage des nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique (technique de dépôt bas coût) à l'aide de la variation de deux paramètres, que sont le pH contrôlé par l'ajout de NH_3 dans la solution de croissance et la concentration d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en solution.

Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit la méthodologie utilisée pour construire un diagramme présentant la morphologie des nanofils de ZnO obtenue selon le pH initial de la solution de croissance et la concentration d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ajoutée en solution. Ce diagramme permet de choisir les différents paramètres morphologiques des nanofils de ZnO (en termes de longueur, ou facteur de forme par exemple) pour leur application dans un dispositif, le facteur de forme pouvant être contrôlé précisément entre 6 et plus de 90. La construction de ce diagramme a été possible grâce à l'étude des mécanismes de croissance des nanofils de ZnO lorsque le pH initial de la solution de croissance varie avec un rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ en solution constant ou lorsque le pH initial est constant et le rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Al}(\text{NO}_3)_2]$ varie. Ces mécanismes ont été déterminés grâce à l'étude des images de microscopie électroniques des échantillons réalisés, des mesures *in situ* de pH durant la croissance et des simulations thermodynamiques dans les conditions de croissance utilisés aboutissant à la détermination des diagrammes de prédominances et des courbes de solubilités correspondants. Typiquement, entre les pH_0 de 6 et 7, il est assez difficile d'avoir un contrôle sur le facteur de forme car il n'y a pas d'interaction privilégiée entre les complexes en solution et les plans des nanofils. Le seul paramètre pouvant être varié est la sursaturation qui contrôle uniquement le volume de matière déposé. Entre les pH_0 de 7 et 10,3, il n'est pas possible d'obtenir une croissance hétérogène, car la sursaturation est trop élevée. Enfin, pour les pH_0 supérieurs à 10, les interactions électrostatiques entre, d'une part, les complexes de Zn(II) et d'Al(III) en solution et d'autre part, les plans du nanofil peuvent favoriser la croissance selon l'axe *c*. Les complexes Zn(II) étant positivement chargés à ces pH_0 , ils réagissent davantage avec les plans *c* chargés négativement. Au contraire, les complexes d'Al(III) étant quant à eux négativement chargés, ils inhibent le développement des plans *m* chargés positivement à ces pH_0 . En augmentant la concentration de complexes d'Al(III) en solution, l'inhibition est donc accrue et le facteur de forme augmente également. L'augmentation de la vitesse de croissance avec la diminution de la sursaturation, lorsque le pH_0 augmente ou lorsque la concentration d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en solution est très importante, peut favoriser également la croissance selon l'axe *c* et donc le facteur de forme.

Pour aller plus loin dans l'étude morphologique des nanofils grâce à ces deux paramètres, il serait intéressant d'étudier les mécanismes de nucléation, l'influence de la durée de la croissance ainsi que le suivi dynamique de la sursaturation. Il serait également envisageable de mener ces études dans des conditions de température et de pression différentes pour modifier les équilibres thermodynamiques et observer les effets sur la morphologie. Finalement, ce type d'étude pourrait être étendu aux cas du gallium, de l'indium, du fer, du chlore etc. en utilisant des conditions de croissance adaptées à ces éléments.

Dans le troisième chapitre, le diagramme présenté précédemment pour la morphologie a été complété en présentant dans quelles conditions de pH et de concentration d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en solution, les nanofils de ZnO élaborés par dépôt en bain chimique subissent l'incorporation d'aluminium et sont donc dopés extrinsèquement. Pour ce faire, plusieurs techniques de caractérisation physico-chimique et électrique ont été mises en œuvre : la spectroscopie de fluorescence X dans un microscope électronique à balayage et dans un microscope électronique à balayage à transmission, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, et des mesures de capacité et de résistance par microscopie à force atomique. Ces analyses ont indiqué que l'incorporation d'aluminium et le dopage résultant des nanofils de ZnO par dépôt en bain chimique n'est possible qu'à un pH_0 supérieur à 10,3. En effet, aux pH_0 inférieurs à 7, le Chapitre II a démontré qu'il n'y a pas d'interaction entre les complexes d'Al(III) en solution majoritairement neutres électriquement et les différents plans des nanofils chargés positivement. Au contraire, pour les pH_0 supérieurs à 10,3, les complexes d'Al(III) chargés négativement peuvent s'adsorber sur les plans m chargés positivement des nanofils. L'aluminium peut donc être incorporé dans les nanofils de ZnO lors de la croissance ou s'adsorber à la surface de ceux-ci. Dans les deux cas, les mesures de spectroscopie Raman en température ont montré que l'aluminium s'incorpore après un recuit sous atmosphère d'oxygène à 200°C *via* l'apparition de six modes de vibration additionnels sur les spectres entre 200 et 900 cm^{-1} . Les mesures par microscopie à force atomique en mode électrique ont indiqué que les nanofils élaborés à ces pH_0 en solution étaient effectivement bien moins résistifs et donc, si l'on considère que la mobilité est à peu près la même d'un échantillon à l'autre, avaient un plus haut niveau de dopage. Il faut noter que l'incorporation et l'activation électrique de l'aluminium sont effectives pour des nanofils élaborés à haut pH_0 , mais sans $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en solution. Des espèces d'aluminium sont tout de même présentes en solution et proviennent des impuretés des précurseurs utilisés. D'autre part, lorsque le pH_0 est fixe et supérieur à 10,3, la spectroscopie Raman ainsi que les mesures de microscopie à force atomique en mode électrique ont montré qu'une augmentation du rapport de concentration $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]/[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ en solution accroît la quantité d'aluminium incorporée ainsi que la conductivité électrique.

En perspective de cette étude, il serait intéressant de poursuivre les mesures électriques sur nanofil unique ou par microscopie à force atomique en mode électrique pour remonter à une concentration de porteurs et avoir une mesure quantitative du dopage des nanofils élaborés par cette technique de dépôt. Une statistique de mesures serait aussi essentielle à mettre en place, afin de mettre en évidence les possibles distributions de dopage entre nanofils. De même, des mesures spectroscopiques de type photoluminescence apporteraient des éléments pertinents quant à la position atomique exacte de l'aluminium dans la matrice de ZnO. Enfin, il serait également intéressant de réaliser la croissance à des conditions de température et de pression différentes à l'aide d'un autoclave pour étudier les différences au niveau de l'incorporation d'aluminium.

Finalement, le Chapitre IV a présenté une application de ces nanofils de ZnO dans des cellules solaires de 3^{ème} génération. Après une étude électrique concernant les cellules à base de l'hétérojonction ZnO/CdTe, il n'a pas été envisageable de tester les différents types de nanofils dans ces cellules, car le rendement est trop faible probablement en raison de la grande quantité de recombinaisons à l'interface de ces deux matériaux et de la difficulté d'extraire les trous du CdTe. Des cellules solaires à colorant ont donc été réalisées. Cette étude a montré que le dopage des nanofils de ZnO réalisé en utilisant des nanofils élaborés

à un pH_0 de 10,7 sans $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en solution, puis en appliquant un recuit thermique sous atmosphère d'oxygène diminue la résistance série et donc augmente le FF, ainsi que le V_{OC} et donc le rendement des cellules. De plus, lorsqu'une quantité d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ est ajoutée en solution à haut pH_0 (supérieur à 10,3), les rendements des cellules augmentent également. Néanmoins, cette augmentation est surtout liée à l'amélioration du J_{SC} . Celle-ci est donc plutôt due aux changements de morphologie du réseau de nanofils, qui adsorbe plus de colorant et dans lequel le piégeage optique est probablement amélioré. Enfin, l'ajout d'une couche de nanoparticules au-dessus des nanofils dopés permet d'améliorer significativement le J_{SC} et donc le rendement des cellules en augmentant la surface développée (et donc la quantité de colorant adsorbée).

La perspective intéressante d'une cellule à colorant flexible a été proposée dans ce dernier chapitre. Pour ce faire, l'électrode à base d'une couche mince de FTO doit être remplacée par un réseau percolant de nanofils d'argent. Une cellule de ce type réalisée sur verre présente des performances semblables à celles sur couche mince de FTO. Plusieurs étapes d'optimisation restent tout de même à effectuer pour son intégration sur substrat flexible. Ces améliorations concernent notamment la prise de contact en utilisant par exemple un métal adapté aux substrats flexibles ainsi qu'en limitant les interactions entre ce contact et les différents bains chimiques qui pourraient l'endommager.

Annexe n°1

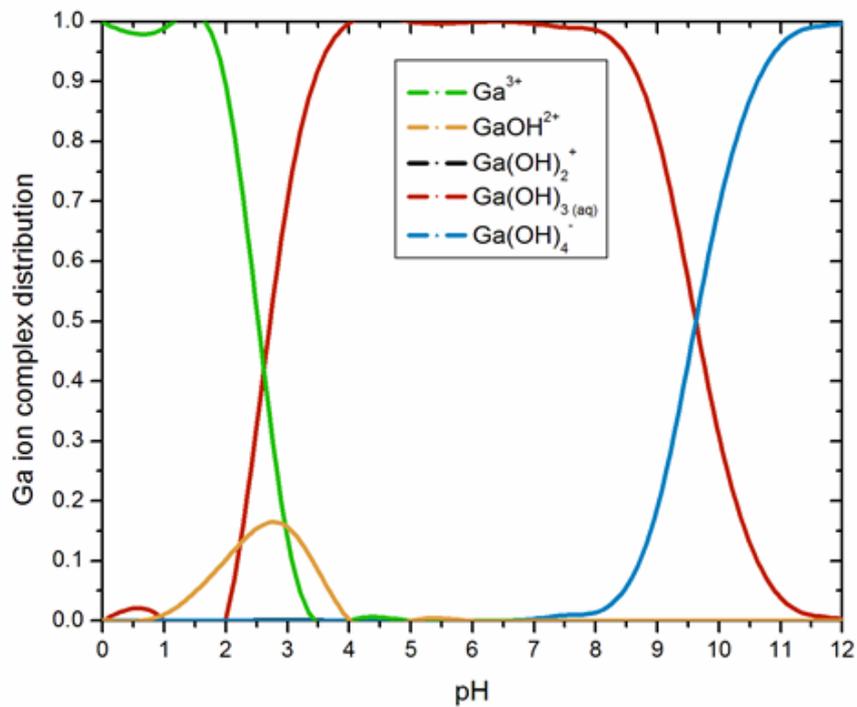


Figure 1. Diagramme de prédominance des espèces Ga(III) en fonction du pH calculé avec le logiciel Visual MINTEQ.

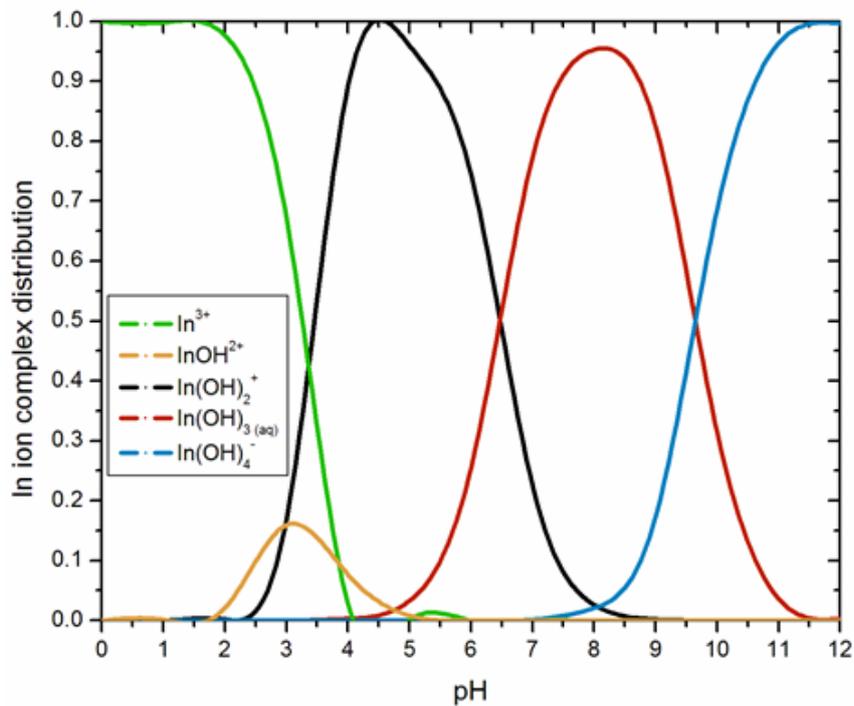


Figure 2. Diagramme de prédominance des espèces In(III) en fonction du pH calculé avec le logiciel Visual MINTEQ.

Annexe n°2

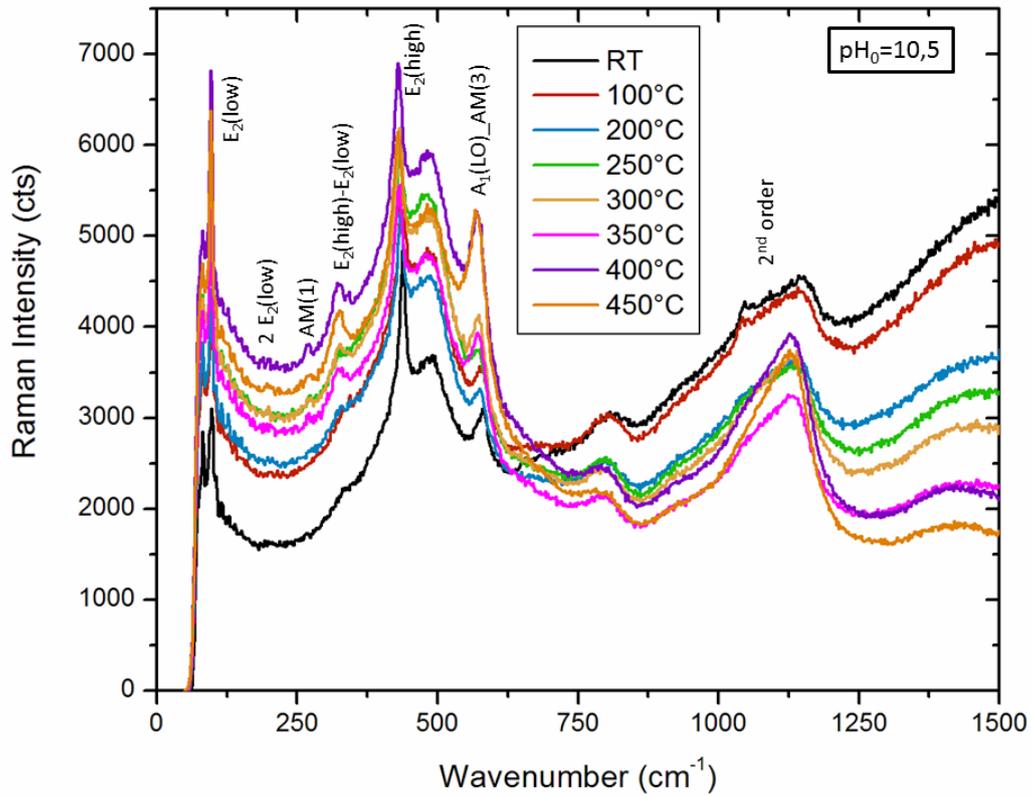


Figure 3. Spectre Raman dépendant en température des nanofils de ZnO élaborés à un pH₀ de 10,5.

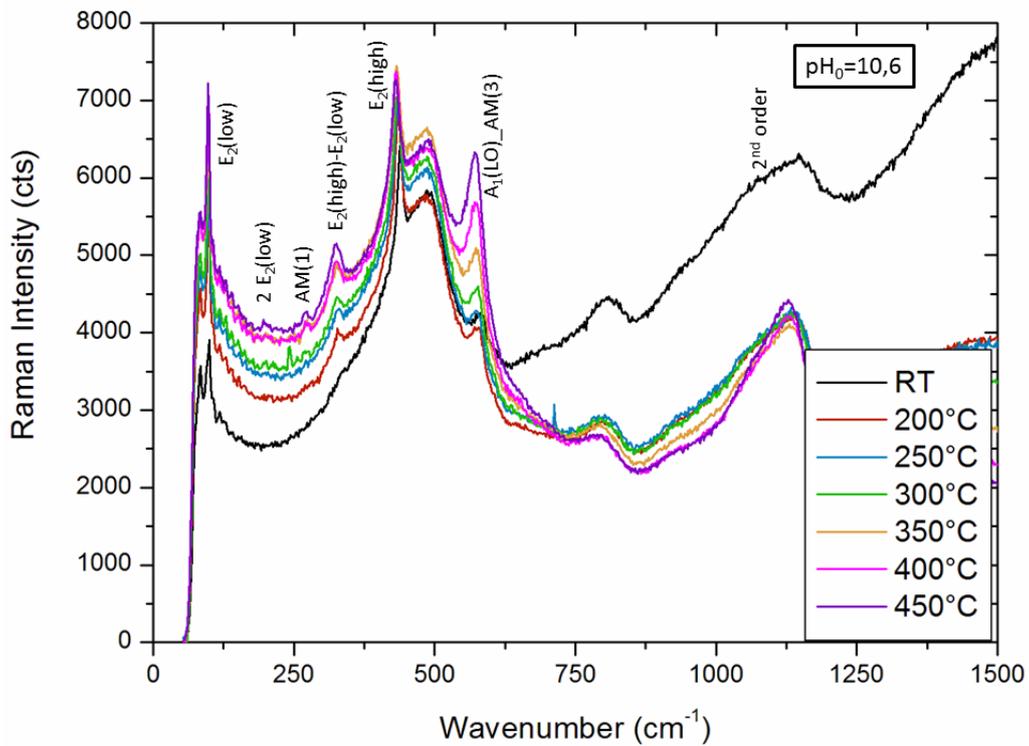


Figure 4. Spectre Raman dépendant en température des nanofils de ZnO élaborés à un pH₀ de 10,6.

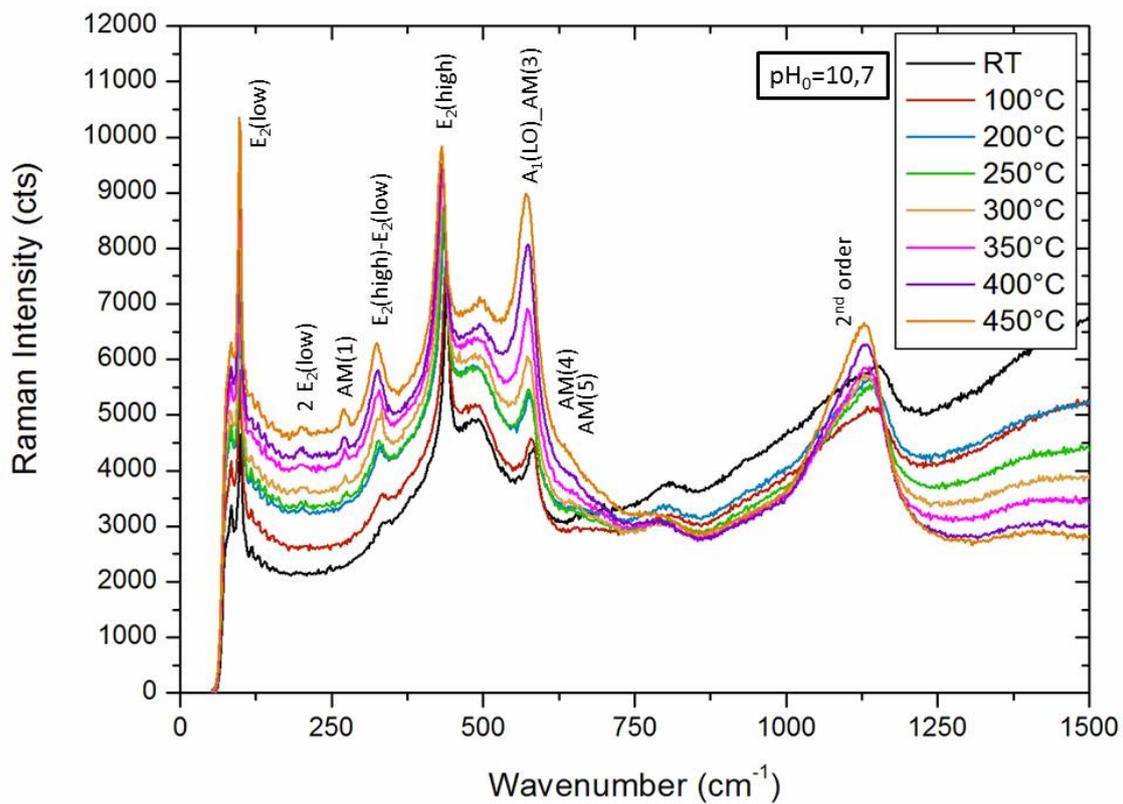


Figure 5. Spectre Raman dépendant en température des nanofils de ZnO élaborés à un pH₀ de 10,7.

Annexe n°3

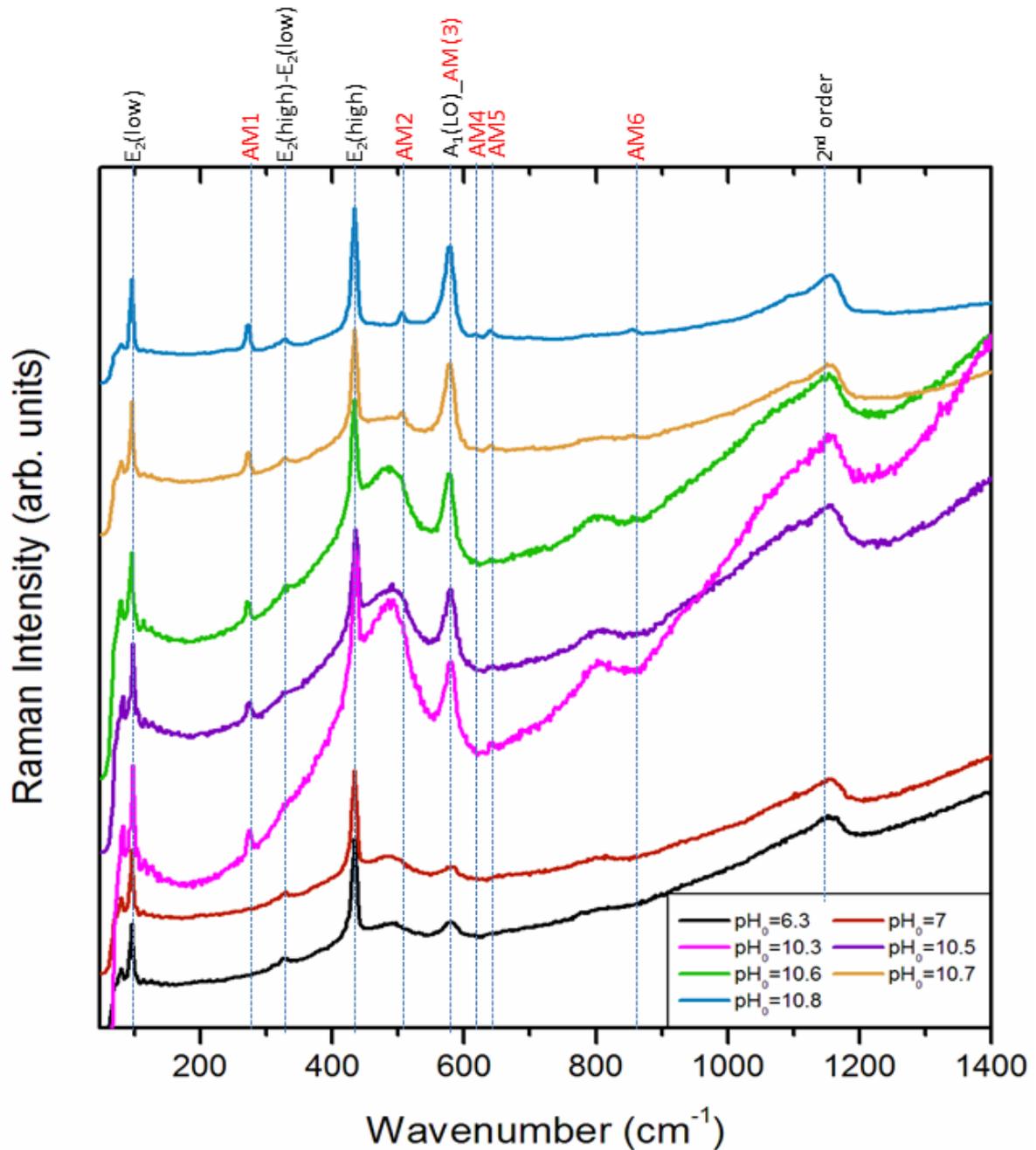


Figure 6. Spectre Raman après recuit thermique et collectés à 27 °C des nanofils de ZnO, élaborés à des pH₀ de 6,3, 7,0, 10,3, 10,5, 10,6, 10,7 et 10,8. Les spectres sont normalisés par rapport au pic E₂(high).

Annexe n°4

Tableau 1. Précurseur utilisé pour le HMTA et impuretés

Hexamethylenetetramine	C₆H₁₂N₄
Sigma-Aldrich	
Origine	Germany
CAS	100-97-0
Référence	398160-250G
Lot	STBD6407V
Pureté	≥99.0 %
Trace d'anion (%)	Métal lourd (comme le Pb) ≤0.001

Tableau 2. Précurseur utilisé pour le Zn(NO₃)₂ et impuretés

Zinc nitrate hexahydrate	Zn(NO₃)₂ · 6H₂O	
Sigma-Aldrich		
Origine	Germany	
CAS	10196-18-6	
Référence	96482-500G	
Lot	BCBL9450V	
Pureté	≥99.0 %	
Trace d'anions (mg/kg)	Cl ⁻	≤50
	SO ₄ ²⁻	≤100
Trace de cations (mg/kg)	Ca	≤50
	Cd	≤50
	Co	≤50
	Cu	≤50
	Fe	≤50
	K	≤100
	Na	≤100
	Ni	≤50
	Pb	≤50

Publications liées à ces travaux

Articles de journaux :

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

Verrier, C. ; Appert, E. ; Chaix-Pluchery, O. ; Rapenne, L. ; Rafhay, Q. ; Kaminski-Cachopo, A. ; and Consonni, V. « Tunable Morphology and Doping of ZnO Nanowires by Chemical Bath Deposition Using Aluminium Nitrate ». *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121, 3573-3583.

Verrier, C. ; Appert, E. ; Chaix-Pluchery, O. ; Rapenne, L. ; Rafhay, Q. ; Kaminski-Cachopo, A. ; and Consonni, V. « Effects of the pH on the Formation and Doping Mechanisms of ZnO Nanowires Using Aluminum Nitrate and Ammonia ». *Inorganic Chemistry*, 2017, just accepted.

Conférences internationales :

Verrier, C. ; Parize, R. ; Michallon, J. ; Appert, E. ; Brochen, S. ; Chaix-Pluchery, O. ; Rafhay, Q. ; Kaminski-Cachopo, A. ; and Consonni, V. « Al-doping of ZnO nanostructures grown by wet chemistry for photovoltaic applications ». EMRS 2015 Spring Meeting, Lille (France) - Poster

Verrier, C. ; Parize, R. ; Appert, E. ; Rafhay, Q. ; Consonni, V. ; and Kaminski-Cachopo, A. « Optimization of ZnO nanocomposites for dye-sensitized solar cells ». EMRS 2016 Fall Meeting, Varsovie (Pologne) – Poster.

Verrier, C. ; Appert, E. ; Chaix-Pluchery, O. ; Rapenne, L. ; Rafhay, Q. ; Kaminski-Cachopo, A. ; and Consonni, V. « Formation Mechanisms and Physical Properties of Al-doped ZnO Nanowires by Chemical Bath Deposition ». EMRS 2016 Fall Meeting, Varsovie (Pologne) – Oral.

Conférences nationales :

Verrier, C. ; Appert, E. ; Chaix-Pluchery, O. ; Rapenne, L. ; Rafhay, Q. ; Kaminski-Cachopo, A. ; and Consonni, V. « Formation Mechanisms and Physical Properties of Al-doped ZnO Nanowires by Chemical Bath Deposition ». Atelier national Nanofils Semiconducteurs 2016 – Oral.

Verrier, C. ; Deborde, A. ; Appert, E. ; Rafhay, Q. ; Kaminski-Cachopo, A. ; and Consonni, V. « ZnO Nanocomposite-Based Dye-Sensitized Solar Cells ». Journées Energie du Labex- LANEF Grenoble, mai 2017 – Poster