



## Revue des Matériaux & Energies Renouvelable

Journal home : [www.cu-relizane.dz](http://www.cu-relizane.dz)

ISSN : 2507-7554

E- ISSN : 2661-7595



### Étude des propriétés des Couches minces à base de ZnO par voie électrochimique

Open  
Access

Imen BENKOUIDER<sup>1,2</sup>, Achour DAKHOUCHE<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université M'Hamed Bouguara de Boumerdes, 35000, Algérie.

<sup>2</sup>Laboratoire de physique et chimie quantique, Université Mouloud Mammeri de Tizi ouzou, 15000, Algérie .

<sup>3</sup>Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université M'Hamed Boudhiaf de M'sila, 28000, Algérie .

#### RESUME

de ZnO par électrodéposition à basse température sur substrats de verre conducteurs (ITO). L'épaisseur effective de la couche mince est d'environ 1.438  $\mu\text{m}$ , ce qui est évidemment un facteur qui affecte la conductivité et le taux de transport électronique, Ce document présente également les résultats sur les conditions expérimentales optimisées sur la concentration des espèces électroactives utilisées, la température et les paramètres électrochimiques (potentiel et densités de courant) d'élaboration des couches de ZnO les plus performants pour des applications dans les dispositifs solaires, la méthode d'électrodéposition utilisée est pratique, efficace et fait gagner du temps. Sur la base des meilleures caractéristiques physico-chimiques obtenues des différentes couches de ZnO qui ont été élaborées, il a été conclu que les électrodes fabriquées à 65 °C, pendant 40 minutes avec une concentration d'électrolyte de 5mM de chlorure de zinc et 0.1M de chlorure de potassium pour soutenir la solution et un potentiel de dépôt de -1 V/ECS sont les plus performantes. Il a été aussi conclu que les meilleures conditions de l'électrodéposition des électrodes ZnO ont été déterminées. Le spectre de diffraction par rayon-X montre que la composition chimique des couches minces est presque pure et l'orientation préférentielle de la croissance de ZnO est (002) des structures de type Wurzite. La valeur de la largeur de la bande interdite obtenue à partir des mesures de transmittance optique des échantillons ont montré une valeur qui varie entre 3.28 et 3.30 eV. Ce sont des valeurs qui sont adaptées à l'utilisation de ce matériau pour des applications solaires. Ceci permettra une meilleure compréhension des propriétés de ce matériau selon les domaines d'applications.

#### Article history:

Received in revised form 27 March 2020.....

Accepted 21 April 2020

**Keys word:** Thin films, photovoltaic cells, electrodeposition, ZnO.

Nous avons élaboré et optimisé une méthode de formation des couches minces de nanotiges

Copyright © 2020 ..... - All rights reserved

## 1. INTRODUCTION

La recherche scientifique et le développement industriel ont ouvert les voies de la miniaturisation menant à la naissance des disciplines de la nanoscience et de la nanotechnologie. Ceci a suscité le développement des nanomatériaux et des différentes techniques de leur élaboration.

Les nanomatériaux sont ceux qui possèdent au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. Ils se présentent sous la forme de nanoparticules (0D), de nanofils / nanorubans / nanotubes (1D), ou encore de couches minces nanométriques (2D).

Les propriétés physiques des nanomatériaux diffèrent de celles des matériaux massifs ce qui fait d'eux des objets très intéressants à étudier d'un point de vue fondamental et très attractifs dans le domaine des applications technologiques.

\* Corresponding author. E-mail address: [imen.benkouider.2304@gmail.com](mailto:imen.benkouider.2304@gmail.com)

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

Plusieurs méthodes d'élaboration des nanomatériaux se sont développées parmi lesquelles, nous pouvons citer les méthodes classiques tel que la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition), mais ces techniques exigent des équipements sophistiqués et coûteux de par le vide très poussé et/ou la température élevée qu'elles nécessitent.

Le dépôt électrochimique est une méthode alternative simple et moins onéreuse à mettre en œuvre ; c'est de plus, une technique couramment employée dans l'industrie.

L'objectif de ce travail est l'élaboration de réseaux de nanofils d'oxyde de zinc (ZnO) par voie électrochimique sur des substrats conducteurs et la caractérisation morphologique et structurale du ZnO obtenu, ainsi que la mesure de leurs propriétés électriques.

Le ZnO est un matériau semi-conducteur possédant des propriétés physiques intéressantes qui le placent parmi les matériaux les plus prometteurs dans différents domaines : tels que la récupération de l'énergie par effet piézoélectrique ou par effet photovoltaïque, l'optoélectronique, l'électronique, les détecteurs de gaz, etc.

## 1.2. RESULTATS EXPERIMENTALES

Les performances photovoltaïques des cellules solaires dépendent fortement de la procédure de fabrication, de la microstructure et des structures électroniques des matériaux utilisés. Dans cette partie de ce manuscrit, nous présentons les techniques utilisées pour élaborer et déposer la couche de ZnO nanostructuré.

### 1.2.1. DEPOT DE ZnO PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE

La préparation du ZnO par voie humide apparaît comme une voie de synthèse attractive, répondant parfaitement à la demande de réduction des coûts imposée par l'industrie photovoltaïque. Parmi ces méthodes à bas coûts, nous avons choisi dans le cadre de ce mémoire, de synthétiser le ZnO par voie électrochimique, car cette technique permet un contrôle accru de ses propriétés optoélectroniques et de sa morphologie.

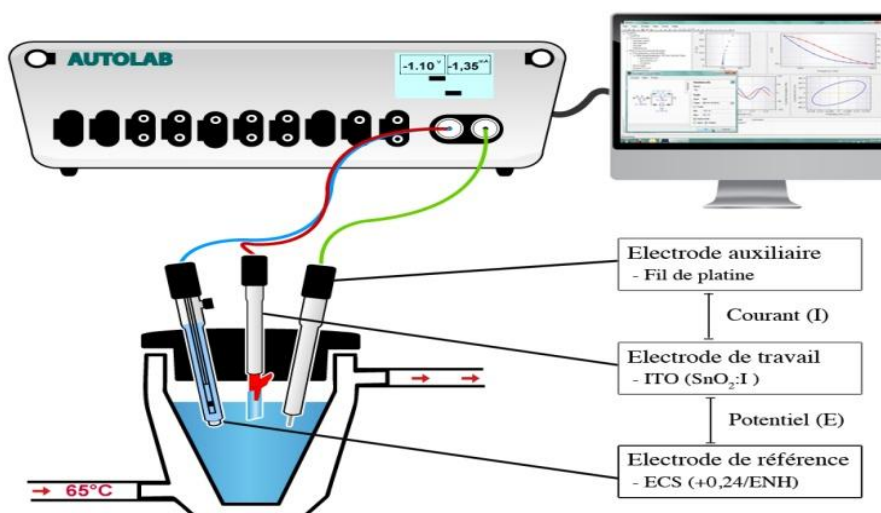
#### 1.2.1.1. Préparation du substrat

Le substrat sur lequel est électrodéposée la couche de ZnO, est un verre conducteur recouvert d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) commercial. Le substrat verre / ITO de taille  $1 \times 1.5 \text{ cm}^2$ . Avant chaque utilisation, le substrat est traité comme suit :

- ✓ Immersion dans l'acétone (BioChem) pendant 10 minutes, suivie d'un rinçage à l'eau monodistillée.
- ✓ Immersion dans l'éthanol (Sigma-Aldrich) pendant 10 minutes, pour éliminer les traces de graisse et d'impuretés collées à la surface, puis un rinçage à l'eau monodistillée.
- ✓ Immersion dans l'acide nitrique diluée à 30% (BioChem), pendant 3 min, pour éliminer les traces susceptibles d'affecter notre dépôt suivi d'un rinçage à l'eau monodistillée.
- ✓ En fin, un séchage à l'air libre comme dernière étape.

#### 1.2.1.2. Montage expérimental

Les électrodépôts sont réalisés dans une cellule électrochimique, avec un montage à trois électrodes connectées à un potentiostat Autolab 302N. La Figure 1 présente le montage expérimental, piloté par un ordinateur qui enregistre les données avec un logiciel NOVA 2.10, permettant l'exploitation des résultats de cette étude. La cellule et les électrodes sont reliées directement à l'appareil. La cellule électrochimique est en verre PYREX à double paroi (pour fixer la température de travail) et d'un couvercle en verre à 05 orifices permettant le passage des électrodes. Cette cellule d'une capacité de 100 ml contenant l'électrolyte dans lequel on plonge les trois électrodes utilisées : l'électrode de travail, l'électrode auxiliaire et l'électrode de référence comme il est illustré dans la figure 1.



**Figure 1– Représentation schématique du dispositif expérimental de l'électrodéposition du ZnO.**

La contre électrode est une plaque de platine. Un décapage à l'acide nitrique est systématiquement effectué avant tout électrodépôt afin d'éliminer l'accumulation d'éventuels dépôts parasites à la surface, qui ont la tendance à altérer les contacts électriques.

L'électrode de référence est, dans notre cas, au calomel Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl saturé possédant un potentiel de 0.245 V par rapport à l'électrode normal à hydrogène (ENH) à 25 °C. Cette dernière est placée dans le bain électrochimique contenant la solution de travail.

L'électrode de travail est constituée d'un substrat verre / ITO avec une surface active de 1 cm<sup>2</sup> délimitée par un scotch électrochimique inactif est placée sur une tige, servant de contact électrique entre le substrat et l'électrode de travail. La température du bain électrochimique est fixée entre 60 °C et 70 °C à l'aide d'un bain thermostaté.

### 1.2.2. Etude par voltammétrie cyclique

La préparation d'un dépôt par voie électrochimiques dépend de plusieurs paramètres d'électrolyse tels que : la nature du substrat qui constitue l'électrode de travail, le type de l'électrolyte utilisé, la concentration des ions métalliques dans le bain électrolytique, le pH du milieu, la température et le potentiel ou le courant imposé.

Afin de déterminer ces paramètres, nous avons tout d'abord étudié le comportement électrochimique de notre substrat (ITO) par voltammétrie cyclique. Les essais préliminaires que nous avons effectués nous ont permis de déterminer les meilleurs paramètres par le tracé des voltammogrammes et de définir les conditions optimales pour l'obtention des dépôts voulus et les différentes réactions possibles.

La figure 2 montre des voltammogrammes cycliques enregistrés sur un substrat en verre transparent (ITO) dans des bains électrolytiques : (a) électrolyte support seul (KCl : 0,1 M), (b) KCl et le précurseur de Zn (II) (5 mM), (c) KCl et (c) les trois espèces KCl (0.1 M), ZnCl<sub>2</sub> (5 mM) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 mM) ensembles. Dans cette partie, les voltammogramme ont été enregistrés en partant d'un potentiel de 0,0 V/ECS en faisant diminuer le potentiel pour étudier les processus cathodique probables jusqu'à 1,5 V/ECS et en inversant le sens de balayage, pour explorer la partie anodique.

Le voltammogramme relatif au substrat dans l'électrolyte support (KCl) seul (courbe 2 (a)). On observe, des courants cathodiques et anodiques relativement très faibles. Durant le balayage allé, un petit épaulement se manifeste vers - 0,65 V/ECS qui peut être attribué à la réduction de l'oxygène dissout dans la solution électrolytique selon la réaction suivante :  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

Pendant le balayage retour, seul un courant capacitif traverse l'électrode travail. Dans l'intervalle de potentiel exploré : entre - 1,5 et 0,0 V/ECS, l'ITO montre une grande stabilité électrochimique et peut être utilisé, par la suite, dans ce domaine pour l'étude électrochimique. Il est confirmé qu'aucune réactivité électrochimique de l'électrolyte support n'est détectable dans ce domaine de travail (0, - 1.5 V/ECS).

La courbe 2 (b) obtenue en utilisant l'électrolyte (b), se caractérise par l'apparition d'un pic cathodique lors du balayage aller, entre - 1,2 et - 1,3 V/ECS, relatif vraisemblablement à la réduction des ions Zn<sup>2+</sup> en Zn<sup>0</sup>. Au cours du balayage retour, un pic anodique se manifeste entre - 1,0 et - 0,8 V/ECS traduisant l'oxydation du Zn<sup>0</sup> formé lors du balayage aller. Au-delà de - 0,8 V/ECS, le courant qui traverse la cellule devient très faible et correspond au courant capacitif. Le domaine de potentiel où a lieu l'apparition des pics de réduction et d'oxydation du zinc est en bon accord avec les résultats de la littérature [1].

Pour le bain électrolytique (c), la courbe 2 (c) montre également une seule branche cathodique relative à la réduction du peroxyde d'hydrogène. Ainsi, aucun courant anodique n'est décelable dans les conditions expérimentales utilisées. Ceci est expliqué par le faite que les ions Zn (II) de la solution réagissent avec les OH<sup>-</sup>, provenant de la réduction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, et s'adsorbent sur la surface du substrat pour former du ZnO [1].

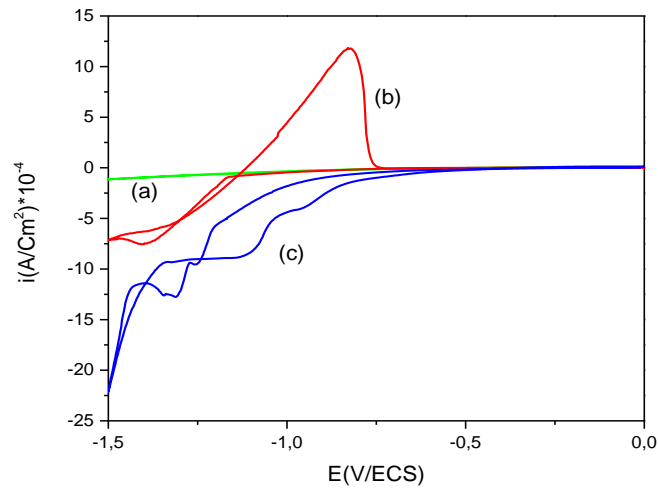


Figure 2– Courbes de voltammétrie cyclique enregistrées sur ITO dans des solutions aqueuses contenant : (a) 0,1 M KCl, (b) 5 mM ZnCl<sub>2</sub> et (c) 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 5 mM ZnCl<sub>2</sub> avec une vitesse de balayage de 10 mV.s<sup>-1</sup> à T = 65°C.

### 1.2.3. Etude par chronoampérométrie

Le profil de la densité de courant au cours du temps varie en fonction du dépôt considéré. La figure 3, montre une courbe typique *i(t)* d'électrodéposition de ZnO, enregistrée pendant 40 min. Les premiers nucléi de ZnO se forment à la surface de l'ITO engendrant une augmentation de la surface de contact électrode/électrolyte ; le passage du courant est donc facilité à cette interface (le courant cathodique mesuré augmente en valeur absolue). Durant la croissance des nucléi, ils entrent en contact puis les fusionnent, la surface de contact électrode/électrolyte diminue et le courant diminue également avant de se stabiliser à une valeur stationnaire. Les films ainsi obtenus, après 40 min de dépôt, sont semi-transparent.

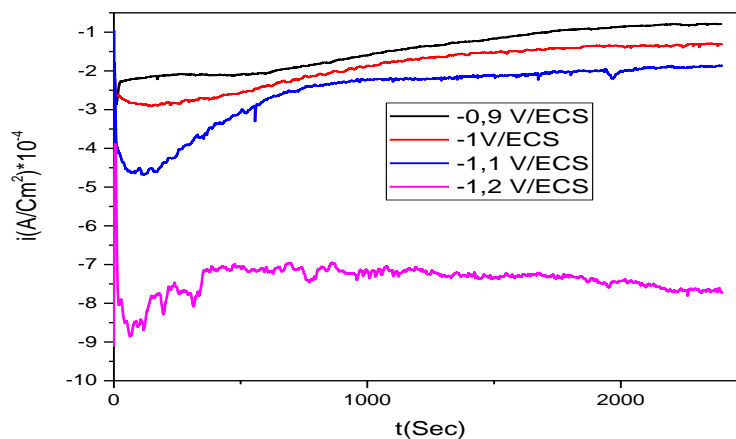


Figure 3– Evolution de la densité du courant avec le temps au cours de l'électrodéposition de ZnO obtenu après 40 minutes, à différents potentiels et T = 65 °C.

### 1.3. PROPRIETES STRUCTURALES

La figure 4 représente les diffractogrammes des rayons X des couches de ZnO obtenues à différents potentiels (a) -0.9, (b) -1 (c), -1.1 et (d) -1.2 V/ECS avant recuit dans un électrolyte contenant 0,1 M KCl, 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et 5 mM ZnCl<sub>2</sub> avec une vitesse de balayage de 10 mV.s<sup>-1</sup> à 65 °C. L'indexation des différents pics confirme la structure hexagonale de type Würtzite de ZnO [2]. Les différentes couches sont polycristallines. Les raies caractéristiques de ZnO observées sont indiquées sur les différents diffractogrammes. Ainsi, aucune phase additionnelle n'est détectée dans tous les échantillons de ZnO étudiés. Cependant, nous pouvons aussi observer la présence d'une raie très intense selon le plan (002) de la phase Würtzite de ZnO obtenue pour tous les couches. Ceci montre que les cristallites présentent une orientation préférentielle

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

suivant l'axe c de la structure würtzite avec un pic principal apparaissant à  $2\theta = 34.37^\circ$ , correspondant à la diffraction provenant des plans (002). Ce qui indique une très bonne cristallinité avec une croissance essentiellement selon l'axe c. Aussi, il est remarquable qu'il n'existe pas de grandes différences entre les intensités de la raie (002) avec la croissance de potentiel appliqué. D'autre part, l'intensité de la raie indexée (100) reste presque constante à tout potentiel.

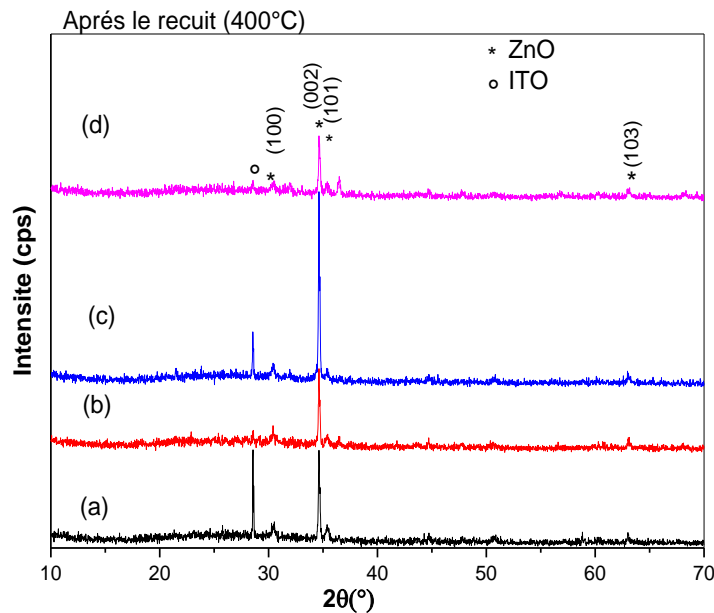


Figure 4– Diffractogrammes des rayons X des couches de ZnO ; (a) -0.9, (b) -1, (c) -1.1 et (d) -1.2 /ECS dans 0,1 M KCl, 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et 5 mM ZnCl<sub>2</sub>,  $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ , 65 °C, après recuit à 400 °C en milieu aéré.

### 1.4. PROPRIETES OPTIQUES

Sur la figure 5, sont illustrés les spectres d'absorbance des couches de ZnO obtenues à différents potentiels après recuit. Nous pouvons constater que les couches de ZnO nanostructurées absorbent dans le domaine ultraviolet (200-400 nm). Une brusque augmentation de l'absorbance est enregistrée à partir de 275 nm pour toutes les couches. Dont la forte absorption est remarquée avec la couche obtenue à un potentiel de - 1 V/ECS.

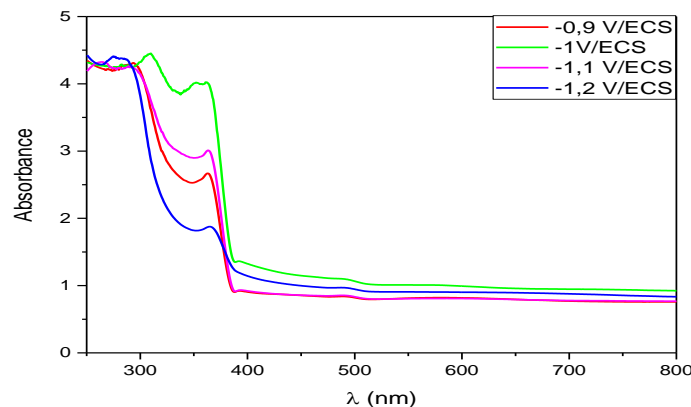


Figure 5– Spectres d'absorption des couches minces de ZnO obtenues à différents potentiels.

Le gap optique ( $E_g$ ) est déterminé par deux méthodes : a)- Par la méthode de Tauc ; en traçant la relation  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  figure 6.

Par extrapolation de la partie linéaire du graphe, l'énergie à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  correspond au gap  $E_g$ . Les valeurs du gap  $E_g$  obtenues pour les couches de ZnO sont comprises entre 3,28 et 3,3 eV. Ces valeurs sont étroitement proches à celle du ZnO massif (~3,3 eV) et comparables avec ceux de la littérature [3].

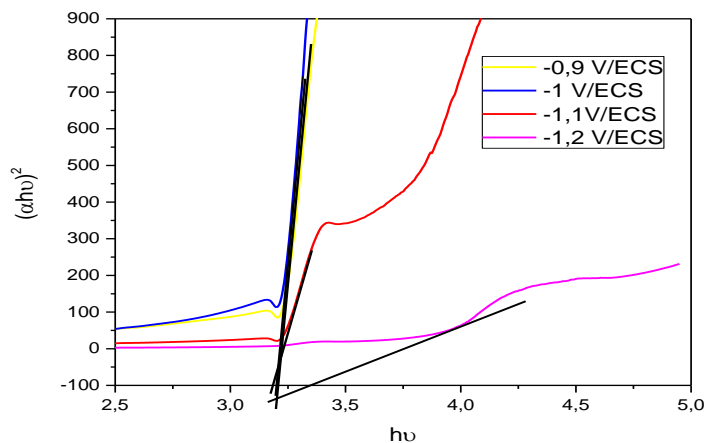


Figure 6– Courbes de Tauc  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie  $(h\nu)$  obtenues à partir des spectres de transmittance.

b)- Par la méthode de dérivée de l'absorbance par rapport à la longueur d'onde  $(dAbs)/d\lambda$ . Les résultats sont illustrés sur la figure 7. Le même résultat pour la valeur du gape est obtenu par cette méthode (3.3-3.28 eV).

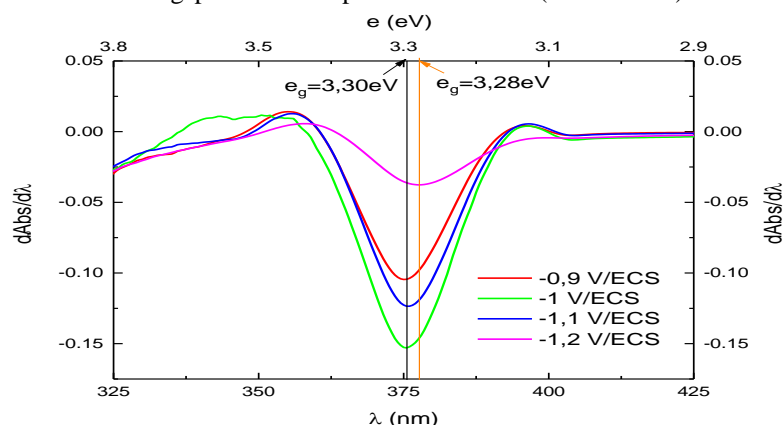


Figure 7– Courbes de  $(dAbs)/d\lambda$  en fonction de l'énergie  $(h\nu)$  obtenues à partir des spectres d'absorbance.

Le calcul de l'épaisseur est effectué en utilisant la première loi de Faraday :  $m = M.Q/nF$  avec :

- m= masse de ZnO déposé (g) - M= masse molaire de ZnO g/mole - n= nombre d'électrons mis en jeu (2 dans ce cas)
- Q= quantité d'électricité (Coulombs) Nous savons que  $\rho = m/V$  avec V (volume) =  $s.\epsilon$  (s = surface de l'électrode (1 cm<sup>2</sup>),  $\epsilon$  (cm) = épaisseur de la couche d'oxyde).  $\rho$  (5.2 g/cm<sup>3</sup> pour ZnO) =  $m/V = M.Q/nF.V = M.Q/nF. s.\epsilon$
- donc ;  $\rho = M.Q/nF. s.\epsilon$  et  $\epsilon = M.Q/nF. s.m Q = \int$
- = aire sous le graphe i(t).

Tableau 1: Quantité d'électricité et épaisseur de la couche pour différentes couches de ZnO obtenues à différents potentiels sur substrat ITO.

E(V/ECS)	(Q) (C)	Valeur absolue	$\epsilon$ ( $\mu\text{m}$ )
-0.9	0.3511		0.285
-1	0.4556		0.369
-1.10	0.6780		0.549
-1.20	1.7733		1.438

## 2. CONCLUSION

Ce présent travail avait pour objectif de synthétiser des couches minces d'oxyde de zinc par voie électrochimique à partir d'une solution chlorée (ZnCl<sub>2</sub>) en utilisant le peroxyde d'hydrogène et de les caractériser par différentes méthodes physico-chimiques.

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

Lors de notre travail, nous avons varié les concentrations des précurseurs afin d'optimiser un bain adéquat et ceci dans deux différentes températures 60 et 70 °C, en se basant sur la voltammétrie cyclique pour la détermination du potentiel convenable à appliquer, pour la formation des couches de ZnO par méthode potentiométrique.

L'influence du potentiel appliqué sur la composition et sur le gap a été suivie en choisissant une température moyenne de 65 °C et dans un bain composé de 0.1 M de KCl (électrolyte support), 5 mM de chlorure de zinc et 5 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Les couches de ZnO ainsi obtenues sont caractérisées par diffraction des rayons X et spectroscopie UV-vis après le recuit. Le recuit est réalisé à 400 °C dans un four en atmosphère airé.

Les DRX obtenues révèlent une structure cristalline de type Wurtzite, et les couches sont polycristallines.

En effet, les spectres de transmission UV-vis, nous ont permis d'une part d'avoir accès aux différentes valeurs du gap, comprises entre 3.28 et 3.30 eV.

## REFERENCES

- [1]- S. Peulon/ D. Lincot. Adv. Mater., 8 (1996), 166.
- [2]- W. J. Li, E. W. Shi, W. Z. Zhong, Z. W. Yin. J/ Cryst. Growth, 203 (1999), 186.
- [3]- R.chander, A.K raychaudhuri/ Solid State Commun, 14 (2008), 81. Applied Pyrolysis, 123 (2017) 107-117.