

*N° d'ordre*

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE**

**Université Larbi Ben Mhidi-Oum El Bouaghi**

**Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie**

***Thèse***

***Présenté pour l'obtention du diplôme de Doctorat LMD  
En Chimie***

***Spécialité : Chimie des Matériaux inorganiques***

***Présentée par : M<sup>me</sup> BENGAS Rayhena***

***Thème :***

***Etude des propriétés de hétérostructures semi-  
conductrices synthétisées par voie  
électrochimique***

*Soutenu publiquement le 14/03 /2019 , devant le jury composé de :*

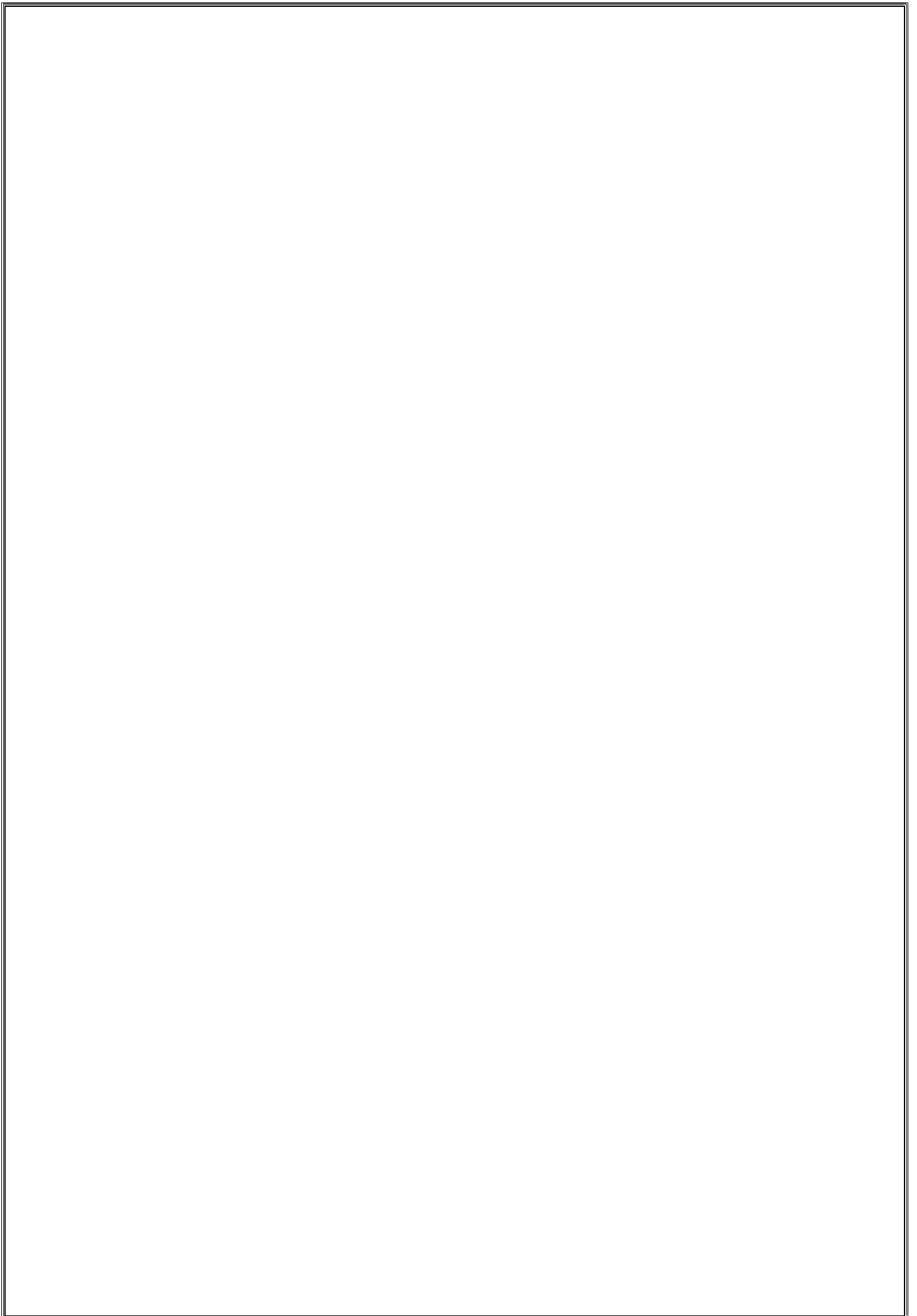
***Pr Zaabat Mourad                      Président                      Université Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi***

***Pr Bouhenguel Mustapha                      Encadreur                      Université Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi***

***Pr Azizi Amor                      Co-Encadreur                      Université Ferhat Abbas Sétif 1***

***Pr Boudine Boubaker                      Examineur                      Université Mentouri Constantine 1***

***Pr Zouchoune Bachir                      Examineur                      Université Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi***



# Remerciements

*Mes remerciements vont d'abord à Allah, le tout puissant, clément et miséricordieux de m'avoir donné la volonté et le courage pour accomplir nos études.*

*Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, professeur BOUHENGUEL MUSTAPHA, pour la confiance et l'intérêt qu'il m'a témoigné tout au long de mon travail, pour son aide si précieuse et ses conseils pertinents. Mon respect le plus profond pour lui.*

*Je remercie chaleureusement monsieur AZIZI AMOR, Professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif 1 qui m'a accueilli au sien son laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructure, ses conseils m'ont permis d'évaluer et de progresser dans mon travail de recherche .*

*Je voudrais exprimer à toute ma famille, et plus particulièrement à mes parents, source de ma réussite et de ma fierté. Qu'ils trouvent ici, l'expression de ma reconnaissance et de mon grand amour !*

*J'adresse ma profonde reconnaissance à Mon époux, pour le soutien qu'il m'a apporté en toute circonstance. Qu'il trouve dans ce travail le témoignage de mon affection, et de confiance.*

*Je remercie également les membres du laboratoire, Lahmar Halla et Daïdeche Khadidja qui m'ont aidée à degré divers à réaliser ce travail et qui m'ont témoigné leur amitié durant ces années.*

*Que les membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger mon travail, trouvent ici, l'expression de ma reconnaissance et de mes remerciements anticipés.*

*Enfin, que Emen ; Fakhredine, Ilyas, et Raounek sachent qu'ils comptent beaucoup pour moi, à Fatima Zahra Kerris et sa famille et mon Oncle pour leurs encouragements pendant mon long parcours d'étude et de recherche m'ont été inestimables... Merci de tout mon cœur !*

*À mes enfants Iyad et Farah*



# *Table des matières*

# Table des matières

## Table des matières

### Introduction générale

### Chapitre I : Revue bibliographique

<b>Introduction</b> .....	1
<b>I.1. Oxydes transparents conducteurs (TCO)</b> .....	1
I.1.1. Intérêt et choix des TCO.....	1
I.1.2. Propriétés des oxydes transparents conducteurs.....	2
I.1.3 Oxydes transparents conducteurs de type n.....	4
I.1.4 Oxydes transparents conducteurs de type p.....	5
<b>I.2 L'oxyde de zinc (ZnO)</b> .....	6
I.2.1 Présentation générale.....	6
I.2.2 Méthodes d'élaboration.....	6
I.2.3 Propriétés électriques et optiques des nanostructures de ZnO.....	6
I.2.4 Dopage de ZnO.....	7
<b>I.3 L'oxyde cuivreux (Cu<sub>2</sub>O)</b> .....	8
I.3.1 Présentation générale.....	8
I.3.2 Méthodes d'élaboration.....	8
I.3.3 Propriétés électriques et optiques des nanostructures de Cu <sub>2</sub> O.....	8
I.3.4 Dopage de Cu <sub>2</sub> O.....	8
<b>I.4. Le sulfure de zinc (ZnS)</b> .....	9
I.4.1 Présentation générale.....	9
I.4.2 Méthodes d'élaboration.....	10
I.4.3 Propriétés électriques et optiques des nanostructures de ZnS.....	10
I.4.4 Dopage de ZnS.....	11
<b>I.5. Jonctions à base p-n</b> .....	11
Introduction.....	11
I.5.1. Homojonctions .....	11
I.5.2. Hétérojonctions .....	13
I.5.3. Hétérostructures ZnO/ZnS.....	15
I.5.3.1 Présentation générale.....	15
I.5.3.2 Méthodes d'élaboration.....	16
I.5.3.3 Propriétés électriques et optiques des nanostructures de ZnO/ZnS.....	16
<b>I.6. Électrodéposition des semi-conducteurs</b> .....	16
I.6.1. Principe de déposition Electrochimique (DEC) .....	16

## Table des matières

I.6.2. Dépôt électrochimique en mode pulsé .....	18
I.6.3 Avantages de la technique d'électrodéposition.....	<b>18</b>
I.6.4 Paramètres d'électrodéposition .....	19
Références bibliographiques .....	20
<b>Chapitre II : Méthodes expérimentales</b>	
<b>Introduction</b> .....	<b>25</b>
<b>II.1. Montage et appareillages électrochimiques</b> .....	<b>25</b>
<b>II.2.1. Les Electrodes</b> .....	<b>26</b>
<b>II.2.2. Les bains d'électrolytes et produits chimiques</b> .....	<b>26</b>
II.2.2.1. Electrolyte pour l'élaboration des nanostructures de ZnS.....	26
II.2.2.2. Electrolyte pour l'élaboration des nanostructures de ZnO.....	27
II.2.2.3. Electrolyte pour l'élaboration des nanostructures de Cu <sub>2</sub> O .....	28
<b>II.2.3. Préparation de surface de l'électrode de travail</b> .....	<b>29</b>
<b>II.2.4. Méthodes électrochimiques "in situ"</b> .....	<b>29</b>
II.2.4.1. Voltamétrie cyclique .....	29
II.2.4.2 Chronocoulométrie .....	30
II.2.4.3. Mesure de Mott-Schottky .....	31
II.2.4.3. Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	33
<b>II.3. Techniques de caractérisation "ex-situ"</b> .....	<b>35</b>
II.3.1. Microscopie à force atomique (AFM).....	35
II.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	37
II.3.3 Diffraction de rayons X (DRX) .....	38
II.3.4 Spectroscopie UV-visible (UV-Vis) .....	39
II.3.5 Mesures électriques courant-tension (I-V) .....	40
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>42</b>
<b>Chapitre III : Etude sur l'électrodéposition des hétérostructures de ZnO/ZnS</b>	
<b>III.1 Etude électrochimiques</b> .....	<b>44</b>
III.1.1 Etude Voltammétrie électrochimique .....	44
III.1.2 Mesures de Chronocoulométrie (CC) .....	46
III.1.3 Mesures de Mott Schottky.....	47
III.1.4 Mesures photo-électrochimiques (PC).....	50
III.1.5 Mesures de la Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	51
<b>III.2 Caractérisation morphologique</b> .....	<b>54</b>

## Table des matières

III.2.1 Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) et Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	54
<b>III.3 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X .....</b>	<b>57</b>
<b>III.4 Caractérisations optiques (UV-Vis).....</b>	<b>58</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>61</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>62</b>
<i>Chapitre IV : Effet de la température de la déposition de la couche de ZnS sur les performances des hétérostructures de p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO/n-ZnS</i>	
<i>IV.1 Electrodeposition de ZnO par mode directes et mode pulse</i>	
<b>IV.1.1 Caractérisations électrochimiques.....</b>	<b>63</b>
IV.1.1.1 Mesure de Mott Schottky.....	63
IV. 1.1.2 Mesure de la Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	64
IV. 1.1.3 Caractérisation photoélectrochimique .....	65
<b>IV.1.2 Caractérisations morphologiques.....</b>	<b>67</b>
IV.1.2.1 Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM).....	67
IV.1.2.2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	68
<b>IV.1.3 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X(DRX).....</b>	<b>69</b>
<b>IV.1.4 Caractérisations optiques.....</b>	<b>70</b>
IV.1.4.1 Spectroscopie UV-Vis.....	70
IV.1.4.2 Spectroscopie Photoluminescence (PL) .....	72
<b>Conclusion.....</b>	<b>74</b>
<i>IV.2 Effet de la température de dépôt de ZnS sur les performances des hétérojonctions p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS obtenues par électrodeposition</i>	
<b>Introduction .....</b>	<b>75</b>
<b>IV.2.1 Caractérisations électrochimiques .....</b>	<b>75</b>
IV.2.1.1 Mesure de Mott Schottky .....	75
IV.2.1.2 Mesure de la Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	77
IV.2.1.3 Mesure photo-électrochimique (PC).....	79
<b>IV.2.2 Caractérisations morphologiques .....</b>	<b>81</b>
<b>IV.2.2.1 Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) et Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....</b>	<b>81</b>
<b>IV.2.3 Caractérisation structural par diffraction des rayons X.....</b>	<b>86</b>
<b>IV.2.4 Caractérisations optiques (UV-Vis) .....</b>	<b>88</b>

## *Table des matières*

<b>IV.2.5 Caractérisation électrique</b> .....	90
<b>Conclusion</b> .....	93
<b>Références bibliographiques</b> .....	95

***LISTE DES  
ILLUSTRATIONS***

## **LISTE DES ILLUSTRATIONS**

### **TABLEAUX**

#### **Chapitre I**

**Tableau 1 :** *Propriétés requises pour obtenir un TCO, d'après le projet NATCO.*

**Tableau 2 :** *Largeurs des bandes interdites de quelques TCO.*

#### **Chapitre III**

**Tableau 1 :** *Potentiel de la bande plate, densité des porteurs et la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) de Couche ZnO, couche ZnS et hétérostructures ZnO / ZnS / ITO.*

**Tableau 2 :** *Paramètres structuraux calculés pour les nanostructures de ZnO et de ZnS.*

#### **Chapitre IV**

### **PARTIE 2**

**Tableau 2.1 :** *La densité de porteurs, le potentiel de bande plate et la résistance de transfert de charge de toutes les couches en hétérojonction  $Cu_2O$  / ZnO / ZnS / ITO avec différentes températures de dépôt de ZnS.*

### **FIGURES**

#### **Chapitre I**

**Figure 1 :** *Nouvelles transitions dans les TCO hautement dopés, marquées par des flèches vertes; (a) pour les n-TCO, transitions électroniques de BC à des états d'énergie plus élevés, (b) pour p-TCO, les transitions électroniques d'états de basse énergie à l'état du trou créé au sommet de BV.*

**Figure 2 :** *Représentation simplifiée d'une structure à homojonction p-n.*

**Figure 3:** *Jonction p-n sous polarisation extérieure, a) Equilibre, b) Polarisation directe, c) Polarisation inverse.*

**Figure 4 :** *Représentation simplifiée d'une structure à hétérojonction p-n.*

**Figure 5 :** *Diagrammes schématiques montrant deux types différents d'hétérojonction.*

#### **Chapitre II**

**Figure 1 :** *Schéma de la Cellule à trois électrodes utilisé pour le dépôt électrochimique de couches minces.*

**Figure 2. a :** Schéma de principe de l'hétérostructure ZnO / ZnS / ITO et **b)** Photographies de la structure ZnO / ITO et des hétérostructures ZnO / ZnS avec ZnS déposées à deux potentiels de dépôt: - 0,9 et - 1,0 V.

**Figure 3:** Photographies de couches individuelles de ZnS, ZnO, Cu<sub>2</sub>O et d'une hétérojonction Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS déposées sur un substrat en ITO, respectivement.

**Figure 4 :** Allure d'un voltampérogramme cyclique de formation ZnO.

**Figure 5 :** courbe de Mott-Schottky :a) ZnO, b) Cu<sub>2</sub>O (type p).

**Figure 6 :** Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

**Figure 7 :** Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique.

**Figure 8 :** Principe d'un microscope à force atomique.

**Figure 9 :** Mode contact (a) et mode vibratoire (b) en AFM.

**Figure 10 :** Représentation du microscope électronique à balayage (MEB).

**Figure 11 :** Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k, l.

**Figure 12 :** Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

**Figure 13 :** Caractéristique courant-tension d'une cellule a) obscurité b) sous illumination c) schéma équivalent d'une cellule solaire idéale sous illumination.

**Figure.14 :** La représentation schématique montre les hétérojonctions de Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS / ITO et des photos de Au déposées sur Cu<sub>2</sub>O / ZnO pulse / ZnS / ITO.

### Chapitre III

**Figure 1 :** Voltampérogramme cyclique enregistré à une vitesse de balayage de 20mV.s<sup>-1</sup> dans une solution aqueuse de 0,08 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et 1 M KNO<sub>3</sub> à 70 ° C pour a) ITO, b) ZnS / ITO (- 0,9 V) et c) ZnS / ITO (- 1,0 V).

**Figure 2 :** Courbes de chronocoulométrie de la déposition de ZnO sur a) ITO, b) (-0,9 V) ZnS/ITO et c) (-1,0 V) substrats de ZnS / ITO dans un bain de dépôt contenant 0,08 M Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et 1 M KNO<sub>3</sub>, à -1,3 V.

**Figure 3 :** Courbes de Mott-Schottky de a) ZnO, b) ZnO / ZnS (-0,9 V) et c) ZnO/ZnS (-1,0 V). Dans deux cas, les mesures ont été réalisées dans une solution de KNO<sub>3</sub> 1M à une fréquence utilisée 200 Hz.

**Figure 4 :** Courbes de Mott-Schottky de a) ZnS (-0,9 V) /ITO et c) ZnS (-1.0 V) /ITO. Dans les deux cas, les mesures ont été réalisées dans une solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M à une fréquence utilisée 200 Hz.

**Figure 5 :** Réponse transitoire du photo-courant mesurée, sous irradiation UV ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) dans une solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, pour a) ZnO / ITO, b) ZnO / ZnS (-0,9 V) et c) ZnO / ZnS (-1,0 V)

**Figure 6 :** Diagrammes de Nyquist réalisé dans 0,5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur une gamme de fréquence 10<sup>5</sup>-10<sup>1</sup> Hz et une perturbation de 10 mV pour a) ITO, b) ZnS (-0,9 V) et c) ZnS (-1,0 V).

**Figure 7 :** Les diagrammes de Nyquist réalisés en 1 M de KNO<sub>3</sub> sur une gamme de fréquence de 10<sup>5</sup> à 10<sup>1</sup> Hz et une perturbation de 10 mV pour a) ZnO et b) ZnO / ZnS (-0,9 V) et c) ZnO / ZnS (-1,0 V).

**Figure 8 :** Images FE-MEB des couches de a) ZnO/ITO, b) ZnO/ZnS (-0,9 V), c) ZnO / ZnS (-1,0 V). avec les grossissement des hétérostructures respectives.

**Figure 9 :** Images AFM 2D et 3D des nanostructures de a) ZnO, b) ZnO / ZnS (-0.9 V) et c) ZnO / ZnS (-1.0 V).

**Figure 10 :** Diffractogrammes des nanostructures de ZnO et ZnO / ZnS électrodéposées sur ITO à divers potentiels de déposition de ZnS.

**Figure 11 :** Spectres de transmission optique des nanostructures de ZnO pur et de ZnO électrodéposées à différents potentiels de ZnS.

**Figure 12 :** Tracé de Tauc des nanostructures de ZnO pur et de ZnO électrodéposées à différents potentiel de ZnS.

## Chapitre IV

### PARTIE 1

**Figure 1.1 :** Courbes Mott-Schottky de EP-ZnO et ED-ZnO. (Dans les deux cas, la fréquence employée était de 200 Hz.).

**Figure 1.2 :** Diagrammes de Bode des couches de EP-ZnO et ED-ZnO, réalisées dans un électrolyte de 1M KNO<sub>3</sub>.

**Figure 1.3.a, b :** Réponses photo-courants de a) PE-ZnO, b) DE-ZnO sous excitation lumineuse UV (365 nm / 700μW).

**Figure 1.3. c :** Réponses photo-courants de EP-ZnO et ED-ZnO sous excitation lumineuse par la lumière blanche de (100 mW / cm<sup>2</sup>).

**Figure 1.4 :** Images AFM 2D et 3D avec le mode non-contact des nanostructures de ZnO : a) EP-ZnO, b) ED-ZnO direct mode.

**Figure 1.5 :** Images MEB des nanostructures de ZnO élaborées sur ITO par les modes pulsé et directe de l'électrodéposition.

**Figure 1.6 :** Diffractogrammes des nanostructures de EP-ZnO et de ED-ZnO et le profil de référence pour la wurtzite ZnO.

**Figure 1.7 :** Spectres d'absorption UV-Vis des couches de EP-ZnO et ED-ZnO avec différentes techniques d'élaboration. Encadré : Tracé de Tauc de EP-ZnO et ED-ZnO.

**Figure 1.8 :** Spectres de photoluminescence à température ambiante (PL) d'échantillons de EP-ZnO et de ED-ZnO avec différentes techniques de dépôt.

## **PARTIE 2**

**Figure 2.1:** Courbes de Mott-Schottky enregistrées dans un électrolyte de 1.0 M KNO<sub>3</sub> a) pour les couches de ZnS déposées à différentes températures b) pour la couche de ZnO c) pour Cu<sub>2</sub>O enregistrés dans 0,5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Figure 2.2:** Tracés EIS de Nyquist Diagrammes de Nyquist enregistrés dans une solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M avec une plage de fréquences de 10<sup>5</sup> Hz à 10<sup>-2</sup>Hz, a) de Cu<sub>2</sub>O et b) de Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS avec une température de dépôt différente de la couche de ZnS.

**Figure 2.3:** Réponse transitoire du photocourant sous potentiel de polarisation de -0,5 V de a) de Cu<sub>2</sub>O, b) de hétérojonction Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS / ITO avec différentes températures de dépôt de la couche de ZnS.

**Figure 2. 4:** Images FE-SEM des couches de ZnO déposés sur du ZnS / ITO avec différentes températures de dépôt de la couche de ZnS.

**Figure 2.5:** Images AFM 3D et 2D en mode tapping ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) de a)  $\text{Cu}_2\text{O} / \text{ITO}$ , b-e)  $\text{Cu}_2\text{O} / \text{ZnO} / \text{ZnS} / \text{ITO}$  avec différentes températures de dépôt de la couche de ZnS: b)  $40^\circ \text{C}$ , c)  $50^\circ \text{C}$ , d)  $60^\circ \text{C}$  e)  $70^\circ \text{C}$ .

**Figure 2.6:** Diffractogrammes des hétérojonctions  $\text{Cu}_2\text{O} / \text{ZnO} / \text{ZnS} / \text{ITO}$  avec différentes températures de dépôt de la couche de ZnS

**Figure 2.7:** Spectres d'absorption UV-Vis des hétérojonctions  $\text{Cu}_2\text{O} / \text{ZnO} / \text{ZnS} / \text{ITO}$  avec différentes températures de dépôt de la couche de ZnS. Encadré : spectres d'absorption UV-Vis de l'échantillon de  $\text{ZnO} / \text{ZnS} / \text{ITO}$ .

**Figure 2.8:** Tracé de  $T_{\text{auc}}$  des hétérojonctions  $\text{Cu}_2\text{O} / \text{ZnO} / \text{ZnS} / \text{ITO}$  avec différentes températures de dépôt de la couche de ZnS. **Encadré :** Tracé de  $T_{\text{auc}}$  d'un échantillon de  $\text{ZnO} / \text{ZnS} / \text{ITO}$ .

**Figure 2.9:** Mesures de courant-tension dans l'obscurité des hétérojonctions  $\text{Au} / \text{p-Cu}_2\text{O} / \text{n-ZnO} / \text{n-ZnS} / \text{ITO}$  avec différentes températures de dépôt de la couche de ZnS.

**Figure 2.10 :** Diagramme de bande d'énergie des états isolés de l'hétérojonction  $\text{n-ZnO}$ ,  $\text{n-ZnS}$ ,  $\text{p-Cu}_2\text{O}$  et  $\text{p-Cu}_2\text{O} / \text{n-ZnO} / \text{n-ZnS}$  et dans des conditions d'équilibre.

# *Introduction générale*

*INTRODUCTION GENERALE*

Le développement des matériaux semi-conducteurs et des hétérostructures semiconductrices a donné des illustrations claires de certains concepts des nanosciences, des nanotechnologies et des nanomatériaux.

Les nanomatériaux hétérostructures présentent un grand intérêt en raison de leurs propriétés multifonctionnelles et de leurs vastes applications en tant que blocs de construction pour nanodispositifs. La conception et la croissance des nanomatériaux hétérostructures [1–3] sont l'un des domaines les plus importants de ces dernières années. Les hétérojonctions conçues rationnellement avec des compositions modulées peuvent élargir leurs applications dans les cellules solaires [4], transistors à effet de champ hautes performances [5] et les dispositifs polyvalents [6,7].

Deux des plus importants semi-conducteurs II – IV, ZnO et ZnS avec une bande interdite de 3,37 eV et 3,54 eV, respectivement, ont beaucoup attiré l'attention des chercheurs en raison de leurs vastes applications dans le domaine de la photocatalyse, des cellules solaires, des capteurs, diodes électroluminescentes, etc.... Des rapports récents ont montré que les hétérostructures ZnO / ZnS ont des propriétés supérieures, en particulier pour leurs propriétés optiques et électriques [8-11].

Les processus photocatalytiques à la surface d'oxydes métalliques semi-conducteurs font l'objet d'intenses recherches au niveau mondial car ils constituent des alternatives efficaces, respectueuses de l'environnement et peu coûteuses. Cependant, certaines limitations pour atteindre des efficacités photocatalytiques élevées ont été mises en évidence avec les matériaux semi-conducteurs classiques du fait de la recombinaison rapide des porteurs de charge générés par illumination. Le développement de photocatalyseur à base d'hétérostructures obtenues par dépôt de métaux à la surface de matériaux semiconducteurs ou par association de deux semiconducteurs possédant des bandes d'énergie bien positionnées devrait permettre de limiter ces phénomènes de recombinaison via un transfert de charge vectoriel. Les hétérostructures ZnO/ZnS sont devenues le bon choix.

D'autre côté les semi-conducteurs II – IV jouent un rôle majoritaire dans les cellules solaires à couche mince à hétérojonction. Ces derniers sont constitués d'un matériau de fenêtre à large bande interdite dans une jonction p-n avec une couche d'absorption à petite bande interdite. Ces deux matériaux devraient idéalement avoir des réseaux correspondants, être écologiques et peu

## *INTRODUCTION GENERALE*

coûteux à produire. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau à large bande interdite et peu coûteux, écologique et facile à produire par électrodéposition [12-15]. Il a été utilisé dans la formation d'hétérojonctions avec l'oxyde de cuivre (Cu<sub>2</sub>O) comme couche d'absorption [16-19]. Pour que ce matériau puisse être appliqué dans des cellules solaires en couches minces, il doit être déposé comme film mince homogène de manière simple, par exemple par électrodéposition. Cette méthode est à la fois simple et évolutive pour les utilisations industrielles, car elle ne nécessite ni vide ni tension élevée.

L'objectif de ce travail est de préparer par voie électrochimique des couches minces de ZnO et de Cu<sub>2</sub>O utilisées dans la fabrication des cellules solaires (à base de jonction p-n) et d'introduire des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) notamment pour améliorer les propriétés électriques et optiques de la couche fenêtre [20]. Les conditions expérimentales ont été optimisées et les dépôts ont été caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques.

Le manuscrit est composé de quatre chapitres principaux : le premier chapitre traite l'approche bibliographique sur les matériaux semi-conducteurs en général et les jonctions à base p-n en particulier. Le principe d'électrodéposition des semi-conducteurs utilisés dans les cellules solaires y est également présenté et l'état de l'art sur les matériaux de synthèse dans ce manuscrit tel que le sulfure de zinc, l'oxyde de zinc, les hétérostructures ZnO/ZnS avec l'oxyde de cuivre sont présentés à la fin de ce chapitre.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des dispositifs expérimentaux et des conditions opératoires utilisées dans la préparation des dépôts. Une attention particulière est portée aux méthodes électrochimiques utilisées : Voltammétrie cyclique (VC), Mott-Schottky (MS), et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les fondements théoriques des techniques de caractérisation des couches minces telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) et la diffraction de rayons X sont également présentés.

Dans le troisième chapitre, nous avons préparé une hétérostructure ZnO / ZnS par un procédé de dépôt électrochimique en deux étapes à partir d'une solution aqueuse. Les propriétés électriques, morphologiques, structurales et optiques des hétérostructures ZnO / ZnS ont été étudiées en détail en fonction du potentiel de dépôt de la couche de ZnS. Cette hétérostructure montre un potentiel permettant son utilisation en qualité de photo-catalyseur ou photo-anode. Le chapitre quatre se divise en deux parties : la première partie est consacrée à la discussion d'une étude comparative de l'influence du mode d'électrodéposition (directe et pulsé) sur les couches de ZnO, pour optimiser les propriétés de ZnO afin l'utiliser dans des fenêtres optiques

## ***INTRODUCTION GENERALE***

pour les cellules solaires. La deuxième partie concernant l'étude d'une hétérojonction p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS préparée par déposition électrochimique en trois étapes sur un substrat d'oxyde d'indium dopé par l'étain (ITO). L'effet de la température de dépôt de la couche de ZnS sur les propriétés morphologiques, structurales, électriques et optiques de l'hétérojonction a été étudié en détail. A partir des spectres UV-Vis qui montrent une forte absorption dans le domaine visible assurant pour ce dispositif photovoltaïque, une bonne consommation de la lumière solaire.

**Référence bibliographiques**

- [1] Seo D., Yoo C., Jung J., Song H., J. Am. Chem. Soc., 130 2940, (2008).
- [2] Robinson R. D., Sadtler B., Demchenko D. O., Erdonmez C. K., Wang L. W., A. P. Alivisatos A. P., J. Science, 317 355, (2007).
- [3] Zhang J., Bang J. H., Tang C., Kamat P. V., J. ACS Nano, 4,387, (2010).
- [4] Tian B., Zheng X., Kempa T. J., Fang Y., Yu N., Yu G., Huang J., Lieber C. M., J. Nature (London), 449,885, (2007).
- [5] Xiang J., Lu W., Hu Y., Wu Y., H. Yan H., Lieber C. M., J. Nature (London), 441, 489, (2006).
- [6] Tutuc E., Appenzeller J., Reuter M. C., Guha S., J. Nano Lett., 6, 2070, (2006).
- [7] Thelander C., Nilsson H. A., Jensen L. E., Samuelson L., J. Nano Lett., 5,635, (2005).
- [8] Wang Z., Liu Z., Gong J., Huang H., Gu S., Yang S., J. Cryst. Growth. Des., 11,3911, (2008).
- [9] Murphy M. W., Zhou X. T., Ko J. Y. P., Zhou J. G., Heigl F., Sham T. K., J. Chem. Phys., 130, 084707, (2009).
- [10] Liu W., Wang R., Wang N., J. Appl. Phys. Lett., 97 ,041916, (2010).
- [11] Wu X., Jiang P., Ding Y., Cai W., Xie S. S., Wang Z. L., J. Adv. Mater, 19, 2319, (2007).
- [12] Izaki M., Omi T., J. Appl. Phys. Lett, 68, 17, (1996).
- [13] Izaki M., Omi T., J. Electrochem. Soc, 143, 53, (1996).
- [14] Peulon S., Lincot D. J. Electrochem. Soc., 143, 864, (1998).
- [15] Lincot D., Peulon S., J. Adv. Mater 8, 2, (1996).
- [16] Jeong S.S., Mittiga A., Salza E., Masci A., Passerini S., J. Electrochimica Acta 53, 2226, (2008).
- [17] Yuhas B. D., Yang Pd., J. Am. Chem. Soc, 131, 37563761, (2009).
- [18] Akimoto K. et al, J. Solar Energy 80, 715722, (2006).
- [19] Katayama J., Ito K., Matsuoka M., Tamaki J., J. Appl. Electrochem. 34,687, (2004).
- [20] Sho L.X., Hwang K.H., J. Appl. Surf. Sci. 305, 212, (2003).

## ***INTRODUCTION GENERALE***

# *Chapitre 1*

## *Revue bibliographique*

## **Chapitre I : Revue bibliographique**

### **Introduction**

En 1907 des couches d'oxyde de cadmium (CdO) ont montré une coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau (la naissance des TCO) qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, citons en particulier :  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdSnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$  (ITO),  $\text{ZnO} : \text{Al}$ ,  $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$ ,  $\text{SnO}_2 : \text{Cd}$ ,  $\text{SnO}_2 : \text{F}$ ,  $\text{CdInO}_x$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{F}$ ...etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [1].

### **I.1. Oxydes transparents conducteurs (TCO).**

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont des matériaux électriquement conducteurs avec une absorption de la lumière comparativement faible. Ils sont généralement préparés avec des technologies à couche mince et utilisés dans des dispositifs opto-électriques tels que les cellules solaires, les écrans, les interfaces opto-électriques et les circuits.

#### **I.1.1. Intérêt et choix des TCO.**

Durant ces dernières décennies, les oxydes transparents conducteurs. Ont suscité un grand intérêt, dans plusieurs domaines électroniques et optoélectroniques tels que : capteurs à gaz conducteurs [2], la barrière thermique [3], les fenêtres optiques dans les cellules solaires [4]. De plus de nouvelles applications en développement sont les couches de support de charge dans les transistors transparents, les cellules solaires sensibles aux colorants et les cellules solaires organiques.

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui présente une bonne conductivité électrique avec une bonne transparence optique, c.-à-d. un bon facteur de mérite (Q) [5]. Ce dernier est un facteur suggéré en 1976 par G. Haacke qui est une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des oxydes transparents et conducteurs. Il est défini que ce facteur comme étant le rapport entre la transmission moyenne (T) dans le domaine du visible et la résistance carrée (r). Ce facteur s'exprimant en  $\Omega^{-1}$  et il donne par l'équation (I.1) [6] :

$$Q = \frac{T}{r} \quad (\text{I.1})$$

Le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité, mais il y a autres paramètres qui jouent un rôle clé dans le choix des TCO, tels que les stabilités thermique, chimique et mécanique, la préparation peu coûteuse, la toxicité ainsi que son abondance dans la nature ... etc [5]. Le Tableau I.1 présente les caractéristiques qu'un TCO devrait posséder, en fonction du fait qu'il soit de type **n** ou **p**.

**Tableau I.1** : Propriétés requises pour obtenir un TCO, d'après le projet NATCO [7].

Paramètre	Valeur requise pour un TCO
Gap optique	> 3,1 eV (380 nm)
Transmittance à 550 nm	> 90% (type <b>n</b> ) et > 85% (type <b>p</b> )
Résistivité	$10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (type <b>n</b> ) et $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (type <b>p</b> )
Concentration de porteurs de charges	> $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (type <b>n</b> ) et > $10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ (type <b>p</b> )
Mobilité des charges	> $40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ (type <b>n</b> ) et > $20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ (type <b>p</b> )
Résistance carrée	$\leq 10 \text{ k}\Omega / \text{cm}^2$

## **I.1.2. Propriétés des oxydes transparents conducteurs.**

### **I.1.2.1 Propriétés électriques des TCO.**

Les principes fondamentaux des TCO peuvent être expliqués par la physique des semi-conducteurs. La conductivité électrique ( $\sigma$ ) d'un TCO est directement liée à sa concentration en porteur ( $n$ ) et de leur mobilité ( $\mu$ ), en fonction de la relation

$$\sigma = n e \mu$$

où  $e$  est la charge élémentaire. Ces paramètres sont fondamentalement liés à la structure électronique des oxydes. Le  $n$  est déterminé par la facilité intrinsèque de génération de porteurs mobiles (électrons pour le type  $n$  et trous pour le type  $p$ ) par défauts ou dopants.

La mobilité des porteurs  $\mu$  est directement proportionnelle au temps de diffusion de la porteuse libre,  $\tau$ , qui est inversement proportionnelle à la masse effective de la porteuse,  $m^*$ , via  $\mu = e\tau / m^*$ .

Le  $\tau$  en TCO dépend en grande partie de facteurs extrinsèques tels que les dopants ionisés, défauts et joints de grains déterminés par les procédures de préparation des couches. Le  $m^*$  est une propriété intrinsèque des matériaux intrinsèque, un tenseur dont les composants sont obtenus à partir de la structure de bande électronique en analysant la variation d'énergie ( $\epsilon$ ) avec la quantité de mouvement ( $k$ ). Ainsi, un maximum de bande de valence hautement

dispersif (VBM) ou un minimum de bande de conduction (CBM) donne lieu à un petit  $m^*$  et donc à un  $\mu$  élevé.

Ainsi, les propriétés électriques des oxydes transparents et conducteurs impliquent le gap énergétique. Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode utilisée. Les largeurs des bandes interdites de quelques oxydes transparents et conducteurs sont listées dans le Tableau I.1 [8].

**Tableau I.1 : Largeurs des bandes interdites de quelques TCO.**

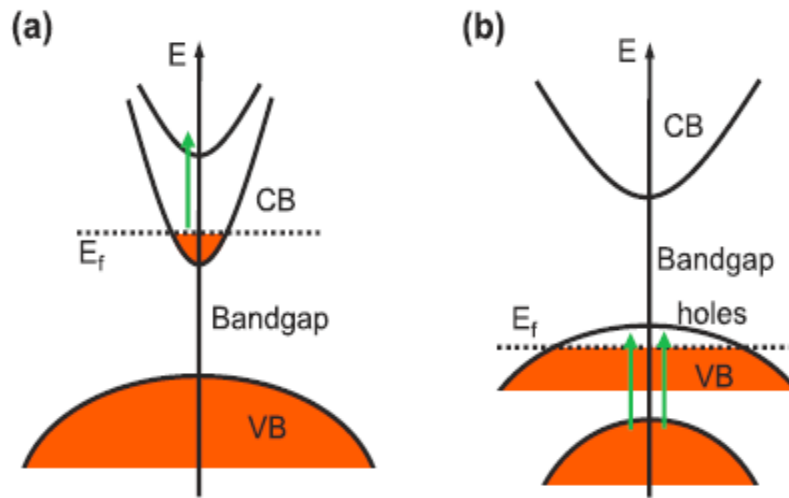
<b>TCO</b>	<b>Gap optique (eV)</b>
<b>SnO<sub>2</sub></b>	(3.6 - 4.2)
<b>ZnO</b>	(3.2 - 3.3)
<b>ITO</b>	4.2
<b>ZTO</b>	>3
<b>TiO<sub>2</sub></b>	(3.1- 3.2)

### **I.1.2.2 Propriétés optiques.**

Les propriétés optiques des couches minces de TCO sont examinées à l'aide de spectres de transmittance, de réflectance et d'absorption dans une large gamme de spectre UV-visible et infrarouge. Leur transmittance dans les régions visibles et proche infrarouge est une conséquence directe de leurs larges bandes interdites optiques (par exemple > 3,1 eV). Dans ce cas, il convient de préciser que le terme «bande optique» désigne généralement l'énergie photonique de seuil montrant un coefficient d'absorption élevé dans les spectres d'absorption optique. La bande interdite «optique» n'est pas toujours équivalente à la bande interdite fondamentale (ou électronique), car certains matériaux peuvent avoir une bande interdite fondamentale plus petite qui optiquement indirecte ou directe mais à excitation interdite. De ce fait, les matériaux présentent une très faible absorption au niveau de la bande interdite fondamentale.

En plus, la forte concentration supplémentaire d'électrons ou de trous insérés dans le CB (pour le type n) ou le VB (pour le type p) peut également conduire à de nouvelles transitions optiques. Comme le montre schématiquement la figure I.1 (a), les électrons du CB peuvent absorber des photons et subir des transitions vers des états plus élevés. De même, dans les TCO de type p (figure I.1 (b)), les électrons des états inférieurs peuvent monter et se recombiner avec les trous du VB. De telles secondes transitions peuvent affecter de manière significative la transparence des TCO.

L'amélioration des propriétés optiques des matériaux TCO est un facteur important pour augmenter la qualité commerciale des dispositifs optoélectroniques [9].



**Figure I.1** : Nouvelles transitions dans les TCO hautement dopés, marquées par des flèches vertes; (a) pour les n-TCO, transitions électroniques de BC à des états d'énergie plus élevés, (b) pour p-TCO, les transitions électroniques d'états de basse énergie à l'état du trou créé au sommet de BV.

### I.1.3 Oxyde transparents conducteurs de type n.

La plupart des recherches sur le développement de films minces hautement transparents et conducteurs sont axées sur les semi-conducteurs de type n constitués d'oxydes métalliques.

Historiquement, les couches minces d'oxydes conducteurs transparents (TCO) des composés binaires tels que  $\text{SnO}_2$  et  $\text{In}_2\text{O}_3$  ont été développées par la méthode de dépôt chimique et physique [10–12]. Des couches de  $\text{SnO}_2$  dopés en impuretés  $\text{SnO}_2$  (Sb ou  $\text{SnO}_2$  dopé-F, par exemple,  $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$  ou  $\text{SnO}_2 : \text{F}$ ) et des couches de  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$  (oxyde d'étain d'indium, ITO) sont utilisés de manière pratique. En plus des composés binaires, des composés ternaires tels que  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdSnO}_3$  et  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$  ont été développés avant 1980 [10,11], mais leurs couches TCO n'ont pas encore été largement utilisées. Dans le but d'obtenir des résistivités plus faibles que les couches TCO tels que l'ITO et le  $\text{SnO}_2$  dopé aux impuretés, d'autres matériaux TCO ont été développés comme alternatives. Dans les années 1980, le  $\text{ZnO}$  dopé par les impuretés, composé binaire peu coûteux et abondant, a été mis au point. Récemment, les couches minces de  $\text{ZnO} : \text{Al}$  et de  $\text{ZnO} : \text{Ga}$  ont beaucoup attiré l'attention en tant qu'électrode transparente pour les cellules solaires à couche mince; une résistivité de l'ordre de  $1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  a été obtenue dans ces couches préparées par différentes méthodes de dépôt. Pour obtenir des couches TCO adaptées à des applications spécialisées, de nouveaux matériaux TCO ont été activement étudiés

ces dernières années. Dans les années 90, de nouveaux matériaux TCO constitués d'oxydes à plusieurs composants ont été mis au point, par exemple, des combinaisons de composés binaires tels que ZnO, CdO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SnO<sub>2</sub>. Dans ces systèmes de matériaux, de nouveaux matériaux TCO constitués de composés ternaires tels que Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, [13] MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, [14] CdSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> : Y, [15] ZnSnO<sub>3</sub>, [16] GaInO<sub>3</sub>, [17] Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, [18] et In<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, [19] ainsi que des oxydes multi-composants composés de combinaisons de ces composés ternaires, ont été développés [20]. L'utilisation de matériaux oxydes multi-composants rend possible la conception des couches TCO à adaptées des applications spécialisées, car leurs propriétés électriques, optiques, chimiques, et les propriétés physiques peuvent être contrôlées en modifiant leurs compositions chimiques.

#### **I.1.4 Oxyde transparents conducteurs de type p.**

Tous les TCO de hautes performances utilisés dans les applications commerciales sont de type n. Des conducteurs transparents de type p comparables doivent encore être développés. Si elles sont disponibles, elles pourraient être utilisées dans un certain nombre d'applications, notamment comme électrodes pouvant offrir une sélectivité de porteuse et permettre la collecte de porteuses dans des dispositifs photovoltaïques et en tant que couches d'interconnexion (jonctions de recombinaison). Quelques cas de conducteurs transparents de type p ont été rapportés dans la littérature, mais ont de faibles concentrations en porteurs ( $10^{17}$  à  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>) et conduisent via un mécanisme de transport ou de saut activé. De plus, le maximum de la bande de valence (VBM) de la plupart des oxydes est situé énergétiquement profondément au-dessous du niveau de vide, entraînant un potentiel d'ionisation élevé. Ainsi que leurs facteurs de mérite restent des ordres de grandeur inférieurs à ceux des TCO de type n. En conséquence, l'amélioration de la conductivité implique à la fois une augmentation de la densité électronique et de la mobilité. La difficulté à trouver des TCO optimisés de type p revient en grande partie à la structure électronique spécifique des oxydes de métaux à écartement large candidats. Une approche, plus récemment utilisée, consiste à regarder au-delà des oxydes. Fait intéressant, l'un des premiers conducteurs transparents, découvert par Karl Baedeker en 1907, était un semi-conducteur dégénéré de type p non oxyde, CuI [21, 22]. Le premier travail relatif à la conductivité de type p dans un matériau transparent (CuAlO<sub>2</sub>) est en 1997 [23]. Récemment, le Cu<sub>2</sub>O a été exploré avec des résultats prometteurs ; Cu<sub>2</sub>O dopé a une conductivité de type p parmi les plus élevées rapportée à ce jour pour un oxyde.

## **I.2 L'oxyde de zinc (ZnO).**

### **I.2.1 Présentation générale.**

L'étude de l'oxyde de zinc a commencé dans les années 70. Il est à nouveau étudié depuis quelques années en raison de ses bonnes propriétés en particulier dans le domaine de la technologie pour la réalisation des mémoires, des capteurs, de la biologie, ou encore de l'éclairage. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique comme cellules solaires.

Par exemple, les performances du capteur de gaz sont caractérisées principalement par la sensibilité, la sélectivité et le temps de réponse. H.-W. Ryu *et al.* [24], ont montré que les propriétés structurales de ZnO et les conditions de mesure influencent sur la sensibilité au monoxyde de carbone. Ils ont trouvé que les meilleures sensibilités au gaz sont obtenues à des températures de mesure supérieures à 350 °C. Une récente étude D. Kim *et al.* [25] a montré que l'utilisation du ZnO en surface et sous certaine condition peut également améliorer l'efficacité de la cellule solaire. De nombreuses technologies de dépôt ont été utilisées pour la croissance du ZnO de haute qualité. Il y a tellement des paramètres à varier pour l'obtention de nouvelles propriétés de ZnO à appliquer dans une nouvelle application.

En fait, Un traitement thermique post dépôt peut également avoir une influence sur la résistivité électrique du ZnO. R. Al. Asmar *et al.* [26], ont montré que la résistivité du ZnO peut avoir des valeurs de  $1,6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $1,3 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$  et  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  pour des températures de recuit post-dépôt de 27 °C, 550 °C et 750 °C respectivement. En revanche, T.K. Subramanyam *et al.* [27], ont montré une évolution différente de la résistivité électrique du ZnO en couches minces en fonction de la température de dépôt.

### **I.2.2 Méthodes d'élaboration.**

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration de ZnO parmi lesquelles on citera le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [28-30], le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [31-32], l'ablation laser [33] et la pulvérisation cathodique [34]. Ces méthodes permettent de faire des dépôts de bonne qualité mais elles nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien des infrastructures. Cependant d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre sont récemment développées : la méthode sol-gel [35] ; la méthode électrochimique [36] ; et enfin le procédé de spray pyrolyse [37].

### **I.2.3 Propriétés électriques et optiques des nanostructures de ZnO.**

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré de type n. La grande conductivité de couches de cet oxyde pur est due à la forte concentration en porteurs de charges (électrons), étant donné

que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant.

Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couche mince se situent dans une gamme de  $10^{-4}$ - $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  [38-40]. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres technologiques et en particulier des traitements thermiques. La résistivité électrique dépend du nombre de porteurs libres et de leur mobilité. Selon le mode de préparation, on peut obtenir des mobilités différentes. Les auteurs attribuent l'évolution de la mobilité à la différence de taille des cristallites en fonction des paramètres de déposition. En effet, lorsque la taille des cristallites augmente, la densité des joints entre les cristallites diminue et la mobilité des porteurs de charge augmente. A l'opposé, si la taille des cristallites diminue, la diffusion par les joints des cristallites devient prépondérante, et a pour conséquence la diminution de la mobilité des porteurs de charge [41].

La transparence optique de ZnO dans les régions visibles et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son large gap ( $E_g = 3.3 \text{ eV}$ ), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet, grâce à son large gap, lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (transparent conductive oxide).

Du fait de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la lumière se propageant dans un cristal de ZnO sera soumise au phénomène de la biréfringence optique. La propagation de la lumière aura lieu dans ce cas selon deux directions : elle se propagera ainsi suivant la première direction avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal (l'axe  $c$ ) et sera soumise à un indice de réfraction dit ordinaire noté  $n_o$  ; et elle se propagera suivant la seconde direction avec une polarisation perpendiculairement à l'axe optique avec un indice de réfraction dit extraordinaire noté  $n_e$ .

Le spectre de photoluminescence (PL) de ZnO présente plusieurs branches d'émission allant du proche UV (350 nm) au domaine du visible (400-700 nm). Il se caractérise par une forte énergie du premier et du deuxième exciton qui sont respectivement de 60 meV et de 15 meV [42], comparables à l'énergie de l'agitation thermique ambiante de 20 meV.

#### **I.2.4 Dopage de ZnO.**

D'abord l'oxyde de zinc possède des défauts dans sa structure, comme : les lacunes d'oxygènes, le zinc interstitiel et le zinc en site oxygène, généralement la conductivité électrique de type n de ZnO est facilement obtenue par le dopage avec les éléments du groupe IIIA (Al, Ga, In, ...etc.) comme substituant de zinc, ou par les éléments du groupe VIIA (F, Br, ...etc.) comme substituant de l'oxygène [43]. Ces éléments s'incorporent dans le réseau de ZnO

en formant des niveaux donneurs peu profonds qui contribuent à la conduction électrique de ZnO. Une conductivité électrique élevée des couches minces de ZnO avec une concentration des électrons libres d'environ  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  a été obtenue pour ZnO dopé par Al et ZnO dopé par Ga [91]. Le ZnO de type "n" a été aussi réalisé en utilisant le co-dopage par les éléments du groupe IIIA et du groupe VIIA (F, In). Peu de travaux sur le ZnO dopé par F sont rapportés dans la littérature. Cependant, le F est un élément adéquat dû à son rayon ionique similaire à celui de l'oxygène. Le co-dopage de ZnO pour obtenir une conductivité électrique de type "p" a été aussi proposé [43]. Les calculs ont prévu que l'azote (N) est un bon candidat pour les dopants de type p dans ZnO [44].

### **I.3 L'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).**

#### **I.3.1 Présentation générale.**

Le matériau à base d'oxyde de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) est un bon candidat pour le développement de dispositifs de conversion de l'énergie solaire car il présente de nombreuses caractéristiques intéressantes. En fait, le  $\text{Cu}_2\text{O}$  a été utilisé dans nombreuses hétérojonctions telles que  $\text{CdO} / \text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3 / \text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{ZnO} / \text{Cu}_2\text{O}$  avec ZnO comme contrepartie de type n la plus réussie [45-47].

À ce jour, le rendement le plus élevé du  $\text{Cu}_2\text{O}$  dans les cellules solaire est de 8,1% obtenus pour l'absorbeur polycristallin  $\text{Cu}_2\text{O}$  et une couche tampon de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}$  [48]. Le  $\text{Cu}_2\text{O}$  est considéré comme source très prometteuse pour les applications de cellules solaires en raison de son coefficient d'absorption élevé et de son faible coût de production [49]. Les cellules solaires à base de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ont un rendement de conversion théorique d'environ 20% [50].

#### **I.3.2 Méthodes d'élaboration**

Le dépôt de l'oxyde cuivreux ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) a été principalement réalisé par des procédés sous vide, tels que la pulvérisation cathodique et le dépôt par laser pulsé (PLD), ou par voie humide méthodes sol – gel [51-53]. En variante, l'électrodéposition utilisant des électrolytes à base humide est un processus représentatif à basse température et à faible coût.

#### **I.3.3 Propriétés électriques et optiques des nanostructures de $\text{Cu}_2\text{O}$ .**

Les propriétés fonctionnelles des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dépendent fortement de la technique utilisée pour les obtenir qui résultent de la grande variation de la résistivité des films  $\text{Cu}_2\text{O}$  [54]. Ainsi, la tendance générale est que les techniques physiques conduisent aux meilleures performances mais à des coûts élevés, à l'inverse des méthodes chimiques et électrochimiques.

Contrairement à la plupart des autres oxydes métalliques,  $\text{Cu}_2\text{O}$  est un semi-conducteur de type p [54]. Il a une bande d'énergie interdite directe de 1,9~ 2,1 eV [55]. En outre, il présente des propriétés intéressantes comme une riche structure excitonique, qui permet l'observation d'une série bien définie de caractéristiques excitoniques dans le spectre d'absorption et de photoluminescence de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en vrac [55].

#### **I.3.4 Dopage de $\text{Cu}_2\text{O}$ .**

Le dopage consiste à introduire un élément supplémentaire dans la couche à faible concentration (typiquement, 3% ou moins). Cet élément a pour but de rajouter des niveaux d'énergie dans le matériau qui, à leur tour, peuvent en s'ionisant introduire des électrons dans la bande de conduction ou des trous dans la bande de valence, et donc augmenter la densité de porteurs de charges de celui-ci, et par suite diminuer la résistivité. Le dopage peut également exercer une influence sur les propriétés optiques en rendant le gap optique plus faible par effet de renormalisation ou bien en augmentant celui-ci par effet Moss-Burstein, néanmoins dans la plupart des cas ces deux effets se compensent. Parfois, la présence d'un dopant peut induire des distorsions dans la maille cristallographique qui peuvent en retour provoquer une modification de la largeur de bande interdite, et donc du gap optique.

### **I.4. Le sulfure de zinc (ZnS).**

#### **I.4.1 Présentation générale.**

En général, le ZnS est un semi-conducteur de type n, se cristallise selon deux configurations principales l'une est cubique et l'autre est hexagonale. Le sulfure de zinc possède, la plus haute température de fusion parmi tous les autres semi-conducteurs II-VI, d'où la difficulté d'établissement de son diagramme d'équilibre. Le sulfure de zinc (ZnS) a beaucoup attiré l'attention du point de vue de la fabrication de nombreux dispositifs. Le ZnS convient parfaitement comme couche fenêtre dans les cellules solaires photovoltaïques à hétérojonction, car le large intervalle de bande réduit les pertes d'absorption de fenêtre et améliore le courant de court-circuit de la cellule (Fathy et al. 2004). Des couches minces de ZnS dopées avec des éléments de métaux de transition ou de terres rares ont également été utilisées comme matériaux phosphorescents efficaces (Takata et al. 1990). Dans le domaine de l'optique, le ZnS peut être utilisé comme réflecteur en raison de son indice de réfraction élevé (Antony et al. 2005 et Ruffiner et al. 1989), en tant que filtre diélectrique en raison de sa transmittance élevée dans la région visible (Roy et al. 2006), et en tant que diode électroluminescente dans la région spectrale allant du bleu à ultraviolet en raison de sa large bande interdite (Lopez et al. 2005).

Toutes ces applications (optoélectroniques comprenant des diodes électroluminescentes à longueur d'onde courte, des dispositifs électroluminescents et des cellules solaires), le sulfure de zinc grâce à ses remarquables propriétés est largement utilisé.

#### **I.4.2 Méthodes d'élaboration.**

Jusqu'à présent, plusieurs techniques ont été utilisées pour fabriquer des couches minces ZnS, telles que le dépôt en bain chimique [56,57], la technique de pulvérisation par magnétron [58], le dépôt par laser pulsé [59] et la technique de dépôt photochimique [60]. En plus, la technique d'électrodéposition est particulièrement attrayante, car c'est un procédé à basse température qui permet d'obtenir des films minces uniformes et homogènes.

#### **I.4.3 Propriétés électriques et optiques des nanostructures de ZnS.**

En général, le ZnS est un semi-conducteurs de type n, l'origine de ce comportement n'est pas définitivement établi jusqu'à à ce jour. Beaucoup de chercheurs l'attribuent aux atomes interstitiels de zinc et au non stoechiométrie de la composition. Le dopage des cristaux ZnS est possible avec des atomes comme : Al, In, Mn,...etc., donne un comportement de type n. La grande conductivité des couches de sulfure pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons). Etant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure). La déviation à la stoechiométrie peut être due aux vacances d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle. La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine.

La transparence optique du ZnS dans les régions visibles du spectre solaire est une conséquence de son large gap ( $E_g = 3.65$  eV), le seuil fondamental d'absorption de ZnS se situant dans l'ultraviolet. ZnS est transparent au-dessous du niveau de l'absorption à presque 340 nm, bien qu'il soit possible de trouver quelques absorptions qui commencent entre 400 et 440 nm ceci est dû aux déviations de la stoechiométrie.

La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption [61]. Le Sulfure de Zinc (ZnS) est un matériau à gap direct [62]. Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap; Vamage et Yshokawa insistent que le gap d'énergie à la température ambiante de ZnS est de 3.6 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3.3 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3.4 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à la température ambiante de ZnS peut être placé dans la gamme 3.6 à 3.7 eV [63].

#### **I.4.4 Dopage de ZnS.**

Le dopage des cristaux ZnS est possible avec des atomes comme : Al, In, Mn,...etc., donne un comportement de type n. La grande conductivité des couches de sulfure pures est due à la forte concentration en porteurs (électrons). Etant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure). Le ZnS peut être dopé soit par un excès Zn ou par l'utilisation des dopants substitutionnels comme Al ou In. La mobilité des électrons est supérieure à  $750 \text{ cm}^2/\text{vs}$ , la mobilité des trous est considérablement inférieure à  $10 \text{ cm}^2/\text{vs}$  [64].

#### **I.5. Jonctions à base p-n.**

##### **Introduction.**

Une jonction p-n est essentielle dans l'électronique moderne et les dispositifs à semi-conducteurs, y compris le transistor à jonction bipolaire (*BJT*), le transistor à effet de champ de structure métal-oxyde-semi-conducteur (*MESFET*), le redresseur, et les dispositifs photovoltaïques.

Une jonction à semi-conducteur p-n est réalisée à partir de deux matériaux l'un dopé p en y introduisant des atomes accepteurs ( $N_A$ ), l'autre dopé n en y introduisant des atomes donneurs ( $N_D$ ). Lors de la formation de la jonction, les électrons diffusent vers la zone p et les trous vers la zone n (alignement du niveau de fermi). Lorsque l'on assemble les deux régions, la différence de concentration entre les porteurs des régions P et N va provoquer la circulation d'un courant de diffusion tendant à égaliser la concentration en porteurs d'une région à l'autre. Les trous de la région P vont diffuser vers la région N, laissant derrière eux des atomes ionisés, qui constituent autant de charges négatives fixes. Il en est de même pour les électrons de la région N qui diffusent vers la région P laissant derrière eux des charges positives. Il apparaît aussi au niveau de la jonction une zone contenant des charges fixes positives et négatives. Ces charges créent un champ électrique  $E$  qui s'oppose à la diffusion des porteurs de façon à ce qu'un équilibre électrique s'établisse [65].

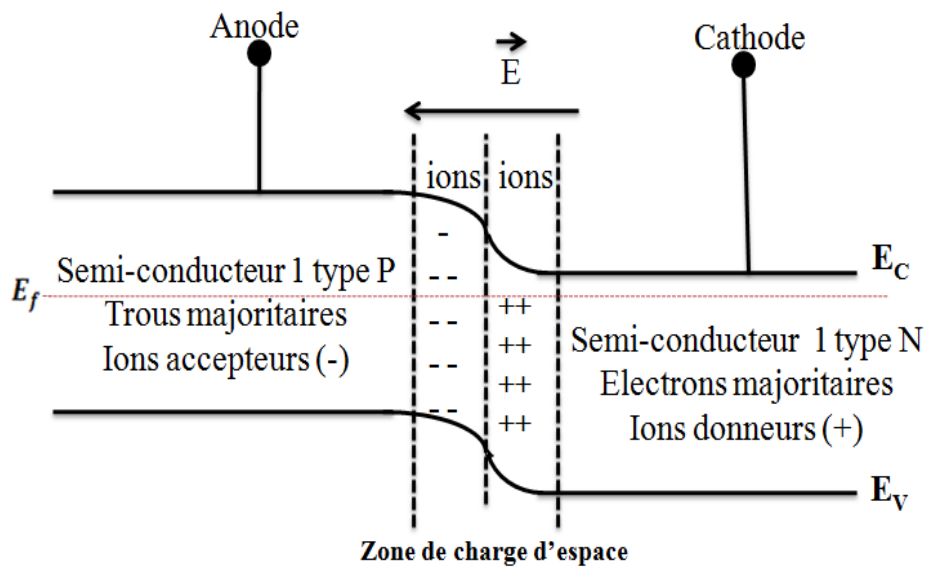
Les caractéristiques électriques de ce type de structure sont étroitement liées à la nature ou propriétés du matériau utilisé (bande interdite, affinité électronique, etc....). Selon les matériaux utilisés pour les semi-conducteurs, on peut distinguer deux types d'hétérojonctions.

##### **I.5.1. Homojonction.**

Une homojonction p-n, c'est une jonction constituée par la mise en contact de deux régions différemment dopées d'un même semi-conducteur, Un coté est dopé  $n$  (Cathode) avec

une concentration d'atomes donneurs  $N_D$ . L'autre côté est dopé  $p$  (Anode) avec une concentration d'atomes accepteurs  $N_A$ . La différence dans les concentrations d'électrons et de trous de part et d'autre de l'interface, les électrons majoritaires de la région  $n$  diffusent vers la région  $p$  et les trous majoritaires diffusent de la région  $p$  vers la région  $n$ . Ce phénomène continu jusqu'à apparition d'une zone vide de porteurs libres ou zone interdite, cette zone contenant des ions fixes ( $N_{A+}$  et  $N_{D-}$ ), constitue l'interface.

Une barrière de potentiel qui s'oppose aux courants de diffusion de porteurs majoritaires de chaque zone. Lorsque l'équilibre est atteint, le champ électrique créé par la barrière de potentiel est suffisant pour équilibrer les courants de diffusion des porteurs majoritaires et des porteurs minoritaires, par suite de la largeur très faible de la jonction (de 0,2 à quelques micromètres) [66], d'où un courant global de diffusion nul, nous avons représenté sur la figure I-2 un schéma simplifié d'une homojonction p-n.

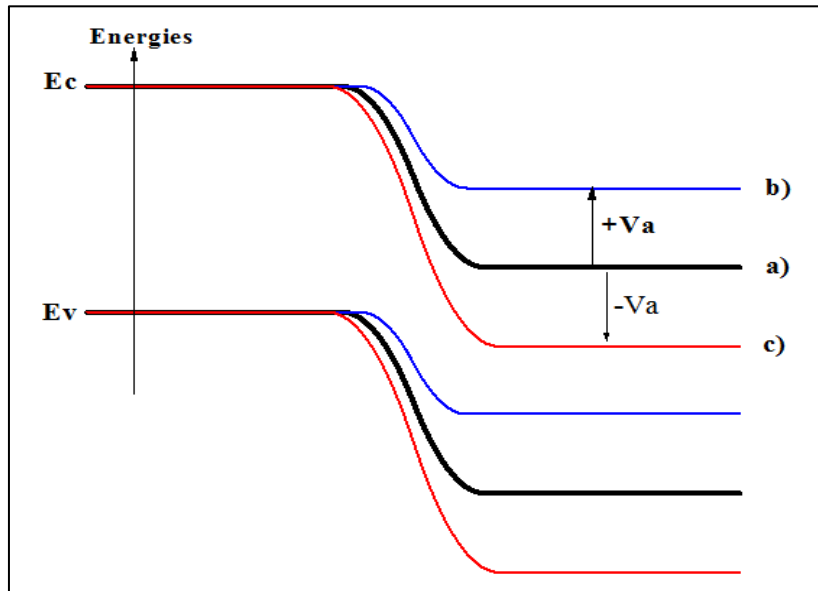


**Figure I.2 :** Représentation simplifiée d'une structure à homojonction p-n.

Il est à souligner que dans le cas de l'homojonction p-n, le champ électrique ainsi que le potentiel sont continus à l'interface. Lorsqu'une jonction p-n est soumise à une tension extérieure  $V_a$ , l'épaisseur de la zone de charge d'espace (Z.C.E) change.

Si la tension extérieure  $V_a$  est positive (polarisation directe), la Z.C.E devient plus courte et la hauteur de barrière diminue (Figure I-3-b). Ainsi, les porteurs de charges peuvent passer d'une zone à l'autre pour être récupérés au niveau des contacts métalliques. Les courants sont, dans ce cas, importants et augmentent de façon exponentielle.

Si la tension extérieure  $V_a$  est négative (polarisation inverse), cette tension appliquée s'ajoute au potentiel de diffusion  $V_d$  et la largeur de la zone de déplétion augmente (Figure I-3-c). Dans ce cas la jonction est bloquée et les courants qui y circulent sont très faibles [67-68]. La tension extérieure se répartit sur les deux régions dans un rapport qui ne dépend que des dopages dans chaque région.



**Figure I.3:** Jonction p-n sous polarisation extérieure, **a)** Equilibre, **b)** Polarisation directe, **c)** Polarisation inverse.

### I.5.2. Hétérojonctions.

Les jonctions réalisées par la juxtaposition de deux matériaux différents sont appelées hétérojonctions, où ces deux matériaux semi-conducteurs ayant des propriétés physiques différentes (énergie de bande interdite, affinité électronique, travail de sortie, constante diélectrique) et des propriétés cristallines voisines (la taille des atomes doit être notamment assez proche). Cette structure présente un côté dopé N avec une concentration d'atomes donneurs  $N_D$  et un côté dopé p avec une concentration d'atomes accepteurs  $N_A$ .

Du fait des gradients des concentrations, les mécanismes de diffusion des porteurs de charges, décrits dans le cas d'homojonctions, ont lieu de la même façon et tendent à équilibrer la structure. Il existe donc pour l'hétérojonction une zone vide de porteurs libres ou zone déplétée (zone de charge d'espace) à l'interface (Figure-I-4).

Dans le cas présent, l'épaisseur de la zone de déplétion va dépendre des dopages  $N_A$  et  $N_D$  ainsi que des propriétés physiques des semi-conducteurs constituant le système. A l'équilibre

thermodynamique, une hétérojonction p-n présente comme dans le cas de l'homojonction un champ électrique interne important qui s'oppose à la diffusion des électrons et des trous. La zone de charge d'espace une fois formée, constitue une barrière et le courant résultant, traversant l'interface, est nul ( $I = 0$ ).

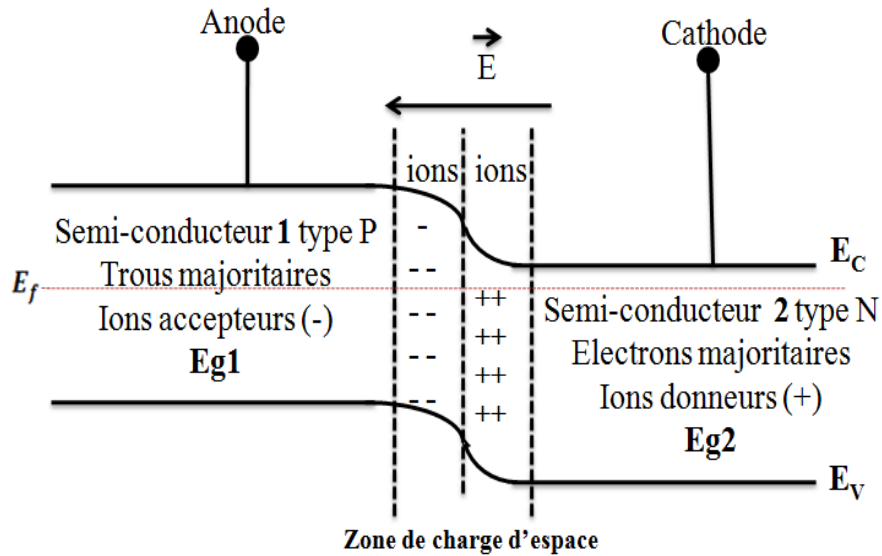


Figure I.4 : Représentation simplifiée d'une structure à hétérojonction p-n.

Selon les matériaux utilisés pour les semi-conducteurs, on peut distinguer deux types d'hétérojonctions. Le schéma de la figure I.5 donne une description des décalages de bandes de conduction et de valence pour deux types d'hétérojonctions.

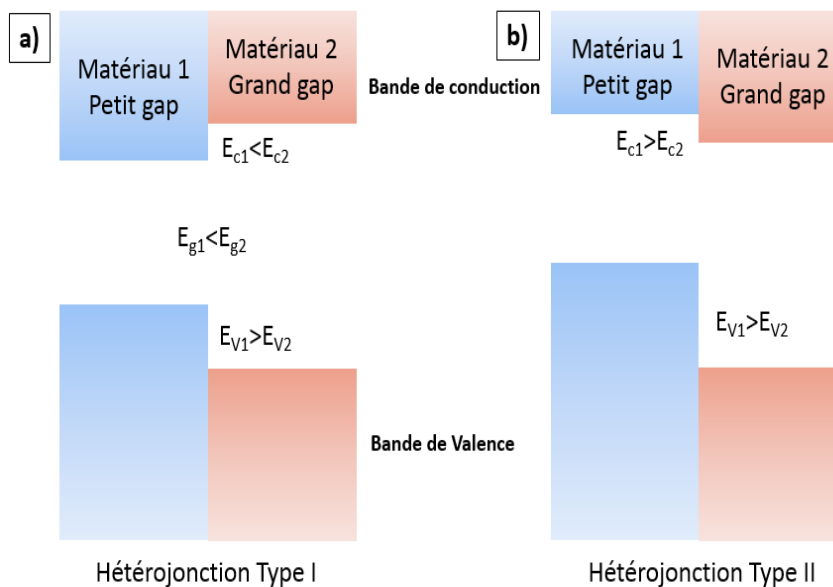


Figure I.5 : Diagrammes schématiques montrant deux types différents d'hétérojonction [69].

Pour l'hétérojonction de type I (figure (I.5.a)), les offsets de bande pour la bande de conduction et de valence agissent comme des barrières de potentiel et gardent les électrons et les trous dans le matériau de plus petite bande interdite. Une énergie est donc nécessaire pour faire déplacer les porteurs du matériau de petite bande interdite au matériau de grande bande interdite.

Les hétérojonctions de type II (figure (I.5.b)) dites à bande interdite décalée favorisent le déplacement d'un seul type de porteurs. Selon le type de dopage utilisé pour les semi-conducteurs, deux hétérojonctions se distinguent :

- Les hétérojonctions iso-types, pour lesquelles les deux semi-conducteurs sont de même type de dopage [70], les porteurs qui diffusent dans la zone de charge d'espace sont majoritaires, donc le courant total est celui des porteurs majoritaires [71].
- Les hétérojonctions aniso-types, pour lesquelles les deux semi-conducteurs sont dopés différemment [70], les porteurs qui sont émis thermiquement à l'interface d'un semi-conducteur, deviennent dans l'autre des porteurs minoritaires [71].

Une jonction PN est formée pour contrôler efficacement les caractéristiques électriques d'un matériau [72].

### **I.5.3. Hétérostructures ZnO/ZnS.**

#### **I.5.3.1 Présentation générale.**

On sait que l'hétérostructure ZnO / ZnS présente des propriétés électroniques, structurales et optiques remarquables [73-75] par rapport à celles des couches individuelles de ZnO et de ZnS. De ce fait, les hétérostructures ZnO / ZnS ont déjà montré un potentiel important d'application dans des dispositifs multifonctionnels tels que les détecteurs UV et les applications biologiques. [76]

Dans une étude récente, Ming.Yen *et al.* 2015 [77] ont calculé le décalage de bande de l'hétérostructure ZnO / ZnS préparée par dépôt par pulvérisation magnétron. Ils ont constaté que le ZnS pouvait être utilisé comme couche barrière de ZnO pour la séparation et le transfert de charges. Cela rendait la conception favorable de l'hétérostructure ZnO / ZnS pour la séparation et le transfert de charge. Ainsi, l'utilisation d'une telle structure en tant que photocatalyseur dans des cellules solaires électrochimiques peut améliorer l'activité et la stabilité en supprimant l'effet de photo-corrosion. Une autre étude de M-Y. Lu *et al* 2009 [78], ont découvert que les réseaux de nanofils (NWA) à nanofils ZnO-ZnS à hétérostructure axiale préparés par la méthode d'évaporation thermique en une étape montrent le potentiel à utiliser pour la production d'énergie piézoélectrique. En outre, le calcul théorique des propriétés

optiques des hétérostructures ZnO / ZnS prédit que cette structure pourrait être utilisée comme couche de fenêtre dans les dispositifs photovoltaïques a été étudiée par S. Joshua *et al* 2007 [79], Ghrib *et al.* 2014 [80] ont rapporté que les nanofils noyau-coquille ZnO / ZnS préparés par dépôt électrochimique suivi par un processus de sulfuration sont de haute qualité et peuvent être appliqués sur l'électrode d'une cellule solaire. Récemment, plusieurs efforts ont été déployés pour proposer une approche efficace de la synthèse des hétérostructures ZnO / ZnS.

### **I.5.3.2 Méthodes d'élaboration.**

Récemment, de nombreux efforts ont été déployés pour explorer divers approches pratiques et efficaces pour la synthèse de ZnO / ZnS hétérostructures, y compris les techniques d'évaporation thermique [81–83] ; méthode hydrothermale [84,85] par exemple, les nanocables et les nanocombiques ZnO / ZnS ont été fabriqués via un procédé en deux étapes utilisant la sulfuration ou l'oxydation de nanostructures de ZnS et de ZnO, respectivement [86–88].

### **I.5.3.3 Propriétés électriques et optiques des nanostructures de ZnO/ZnS.**

Les hétérostructures semi-conductrices sont des systèmes présentant une ou plusieurs interfaces entre au moins deux semi-conducteurs différents A et B avec deux différent gaps énergétiques. L'inclusion d'un matériau de petite bande interdite dans un matériau de large bande interdite introduit un confinement des porteurs. Pour réaliser ces dispositifs, il faut bien adapter le choix des matériaux répondant aux besoins.

Les principaux paramètres pilotant ce choix sont les paramètres de maille, on cherche à accorder les paramètres de maille des couches successives, afin de limiter les contraintes qui introduisent les défauts et Les énergies des bandes interdites. La répartition de la bande interdite dans une hétérostructure, c'est la plus importante caractéristique à noter, et enfin, les positions relatives des bas de bandes de conduction et des hauts de bande de valence sont d'une importance capitale pour les propriétés optiques et optoélectroniques. Le choix des matériaux d'un dispositif prend énormément en compte la nature de l'alignement de bande d'énergie de ces constituants. Une large étude concernant l'alignement relatif de bande interdite d'une large famille de matériaux a été présentée par Van Del Wall *et al.* 2003 [89].

## **I.6. Électrodéposition des semi-conducteurs.**

### **I.6.1. Principe de déposition Electrochimique (DEC).**

L'utilisation de la déposition électrochimique (DEC) pour la croissance de matériaux semi-conducteurs est relativement nouvelle, cette méthode est simple pour obtenir des couches de haute qualité à basse température et à faible coût de production.

## Chapitre I : Revue bibliographique

L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel il baigne les ions métalliques  $M^{n+}$  de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal  $M$  suivant la réaction :



La réduction de l'ion  $M^{n+}$  et l'oxydation de l'atome métallique  $M$  se produisent simultanément.

L'utilisation d'électrodéposition pour la croissance des matériaux semi-conducteurs est relativement nouvelle. Un travail sur le dépôt électrochimique de semi-conducteurs II-VI a conduit à la fabrication de Cellules solaires CdS / CdTe basées sur des couches CdTe électrodéposées au début des années 1980. Le travail s'est étendu à de nombreux autres matériaux [90-92]. Sur la base du potentiel électrique appliqué au substrat, les techniques d'électrodéposition peuvent être classées en trois catégories de dépôt différentes : i) à potentiel constant (Potentiostatique), ii) à courant constant (Galvanostatique) et iii) utilisant un potentiel pulsé périodique. Dans le cas d'un dépôt pulsé, les valeurs de potentiel et la durée de chaque étape de tension jouent un rôle important pour contrôler les propriétés de couches déposées.

À travers l'anode et la cathode, les ions positifs de la solution d'électrolyte sont attirés vers la cathode, déchargés et réagissent chimiquement pour former la couche de matériau. L'électrode de travail (cathode), est généralement un substrat électriquement conducteur, qui doit être masqué avant le dépôt du film, puis suspendu comme électrode de travail dans la cellule électrochimique. Dans le développement de cellules solaires, le verre recouvert d'un film mince conducteur transparent est un substrat pratique. Les propriétés du matériau déposé, c'est-à-dire les propriétés structurales, électriques et optiques de couche, sont influencées par plusieurs paramètres, tels que les concentrations ioniques, la vitesse d'agitation, la température, le pH, la tension de dépôt et le temps de dépôt. Par conséquent, il est important d'optimiser ces paramètres pour obtenir des couches de meilleure qualité. Les solutions aqueuses permettent des températures de croissance variant de la température ambiante jusqu'à 85 ° C.

Les couches de matériau élaborée par dépôt électrochimique sont généralement amorphes, nanométriques ou microcristallines, et par conséquent cette méthode est une technique pratique pour l'évolution de matériaux pour la recherche en nanotechnologie et ses applications.

### **I.6.2. Dépôt électrochimique en mode pulsé.**

L'électrodéposition en mode pulsé est une technique souvent signalée dans la littérature comme susceptible d'améliorer la qualité des dépôts et les propriétés mécaniques et physiques des films ainsi que d'augmenter la vitesse de déposition [93].

Contrairement à la synthèse en mode continu où seul le potentiel ou la densité de courant appliquée lors de la synthèse sont modulables. L'électrodéposition en mode pulsé offre un plus grand nombre de paramètres à étudier et donc à optimiser.

Cette technique de synthèse consiste à faire varier le courant ou le potentiel au cours du temps, fournissant ainsi des paramètres supplémentaires comme la forme, la fréquence ou l'amplitude du signal. Les régimes électriques modulés préconisés dans la littérature révèlent généralement des formes simples. Les plus usuels :

- **Le régime de courant pulsé simple** : un courant cathodique  $I_c$  est imposé pendant un temps  $t_c$  et le circuit est ouvert pendant un temps  $t_{off}$ , représentant une pause à courant nul.
- **Le régime de courant pulsé avec inversion périodique du courant** : est défini comme un courant cathodique  $I_c$  imposé pendant un temps  $t_c$  et un courant anodique  $I_a$ , de signes opposés, imposés pendant un temps  $t_a$ .
- **Le régime de courant pulsé avec inversion puis interruption du courant** : ce régime est une combinaison des deux premiers. En effet, ce régime se caractérise par un courant cathodique  $I_c$  imposé pendant un temps  $t_c$ , puis par un courant anodique  $I_a$  imposé pendant un temps  $t_a$  et finalement une pause à courant nul pendant un temps  $t_{off}$ . Ces différents régimes sont utilisés selon le but recherché.

### **I.6.3 Avantages de la technique d'électrodéposition.**

La technique d'électrodéposition offre plusieurs avantages par comparaison à d'autres techniques de dépôt:

L'électrodéposition se caractérisant par sa simplicité, son faible coût, est habituellement effectuée dans des conditions de laboratoire normales sans nécessiter de système de vide.

La croissance à basse température économise de l'énergie, mais parfois les couches de matériau électrodéposées ont besoin d'une étape de recuit post-dépôt à une température élevée optimisée de  $\sim 400$  °C. Dans le cas de dépôt électrochimique, il est possible d'utiliser de grands réservoirs des cellules électrolytiques et donc des films minces de grande surface peuvent être produits.

En plus dans le développement de matériaux et de dispositifs électroniques, le dopage est un problème critique du à la difficulté de l'incorporation de dopant dans le réseau cristallin de semi-conducteur élaborée par des méthodes physique, par contre par le dépôt électrochimique le dopant externe peut être ajouté à l'électrolyte avec une quantité bien défini avant la croissance de toutes couches semi-conductrices.

Une autre caractéristique importante de la DEC est la possibilité de passivation des défauts dans un environnement chimique humide. Aussi elle permet un taux de dépôt contrôlé, une utilisation efficace des matériaux, la génération de déchets minimale (la solution peut être recyclée), éviter les gaz toxiques [94].

#### **I.6.4 Paramètres d'électrodéposition.**

Le processus d'électrodéposition est influencé par plusieurs paramètres tels que :

- La concentration des ions métalliques dans l'électrolyte.
- La température de bain.
- Le pH de la solution.
- Le potentiel de dépôt (i.e. le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence).
- La densité de courant.
- Les additifs (agents tampons, etc...)

**Références bibliographiques**

- [1] Mesrouk M., Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013).
- [2] Kim D., Yun I., Kim H., J. Current Applied Physics 10,459, (2010).
- [3] GQ G., Li H., Zhu H., Liu W., Liu Y., Ma X.C., J. Appl. Surf. Sci. 254, 2922, (2008).
- [4] Hanna A. A., Mousa S. M.A., Marwa A. S., Gehan M. E., J. American Science 6 ,10, (2010).
- [5] Ynineb F., Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [6] Boubrik N., Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013).
- [7] NATCO Final Technical Report, Project n°FP6-511925, (2008).
- [8] Lagha-Menouer K., Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [9] Douayar A., Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-Agdal, (2013).
- [10] Chopra K.L., Major S., Pandya D.K., J. Thin Solid Films 102,1, (1983).
- [11] Dawar A.L., Joshi J.C., J. Mater. Sci. 19, 01, (1984).
- [12] Hartnagel H.L., Dawar A.L., Jain A.K., Jagadish C., Semiconducting Transparent Thin Films, Chap. 2 (Institute of Physics, Philadelphia, 1995) 22.
- [13] Enoki H., Nakayama T., Echigoya J., J. Phys. Status Solidi A 129,181, (1992).
- [14] Un’no H., Hikuma N., Omata T., Ueda N., Hashimoto T., Kawazoe H., Jpn. J. Appl.Phys., Part 2: Lett. 32, 1260, (1993).
- [15] Yanagawa K., Ohki Y., Omata T. , Hosono H., Ueda N., Kawazoe H., J.Appl. Phys. Lett. 65, 406, (1994).
- [16] Minami T., Sonohara H., Takata S., Sato H., Jpn. J. Appl. Phys., Part 2: Lett. 33, 1963, (1994).
- [17] Phillips J.M., Kwo J., Thomas G.A., Carter S.A., Cava R.J., Hou S.Y., Krajewski J.J., Marshall J.H., Peck W.F., Rapkine D.H., Van Dover R.B.,J. Appl. Phys. Lett. 65, 115, (1994).
- [18] Minami T., Sonohara H., Kakumu T., Takata S., Jpn. J. Appl. Phys., Part 2: Lett. 34, 971, (1995).
- [19] Minami T., Takeda Y., Takata S., Kakumu T., J.Thin Solid Films 308, 13, (1997).
- [20] Minami T., J. Vac. Sci. Technol., A  
μμμ 17, 1765, (1999).
- [21]μ Yang C., Kneiss M., Lorenz M., Grundmann M., J. Proc. Natl. Acad. Sci. USA .113, 12929μ, (2016).

## *Chapitre I : Revue bibliographique*

- [22] Grundmann M., J. Phys. Status Solidi a 212, 1409, (2015).
- [23] DaKhel A.A., J. Materials chemistry and physics 81, 56, (2003).
- [24] Ryu H.W., Park B.S., Akbar S.A., Lee W.S., Hong K.J., Seo Y.J., Shin D.C., Park J.S., Choi G.P., J. Sens. Actuator B 96 ,717, (2003).
- [25] Kim D., Kim H., J.Proc. of SPIE 7603, 76030, (2010).
- [26] Al Asmar R., Ferblantier G., Mailly F., Gall-Borrut P., Foucaran A., J. Thin Solid Films 473, 49, (2005).
- [27] Subramanyam T.K., Srinivasulu Naidu B., Uthanna S., J, Opt. Mat. 13, 239, (1999).
- [28] Purcia M., Budianu E., Rusu E., Danila M., Gavrilă R., J. Thin Solid Films, 403, 485, (2002).
- [29] Ye J.D., Gu S.L., Qin F., Zhu S.M., Liu S.M., Zhou X., Liu W., Hu L.Q., Zhang R., Shi Y., Zheng Y.D., Ye Y.D., J. Applied Physics A, 81, 809, (2005).
- [30] Zhang B.P., Wakatsuki K., Binh N.T., Usami N., Segawa Y., J. Thin Solid Films, 449, 12, (2004).
- [31] Bachari E.M., Baud G., Ben Amor S., Jacquet M., J. Thin Solid Films, 348, 165, (1999).
- [32] Zhou Y., Kelly P.J., Postill A., Abu-Zeid O., Alnajjar A.A., J. Thin Solid Films, 447, 33, (2004).
- [33] Jin B.J., Im S., Lee S.Y., J. Thin soild films, 366,107, (2000).
- [34] Wang Q.P., Zhang D.H., Xue Z.Y., Zhang X.J., J. Optical Materials, 26, 23, (2004).
- [35] Natsume Y., Sakata H., J. Materials Chemistry & Physics, 78,170, (2002).
- [36] Peulon S., Lincot D., J. Electrochemical Society, 145, 864, (1998).
- [37] Lokhande B.J., Patil P.S., Uplane M.D., J. Materials Letters, 57, 573, (2002).
- [38] Xu X.L., Lau S.P., Chen J.S., Sun Z., Tay B.K., Chai J.W., J. Mater. Sci. Semicon. Proc. 4, 617, (2001).
- [39] Subramanyam T.K., Srinivasulu Naidu B., Uthanna S., J. Opt. Mat. 13, 239, (1999).
- [40] Al Asmar R., Ferblantier G., Mailly F., Gall-Borrut P., Foucaran A., J. Thin Solid Films 473, 49, (2005).
- [41] Bouderbala M., Hamzaoui S., Adnane M., Sahraoui T., Zerdali M., J. Thin Solid Films 517, 1572, (2009).
- [42] Baur E., Tobler J., J. Zeitschriftfür Electrochemie 6,169, (1933).
- [43] Ozgur U., Alivov Y.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S. J., Morkoc H., J. Appl. Phys., 98, 041301, (2005).
- [44] Kobayashi A., Sankey O.F., Dow J.D., J. Phys. Rev. B., 28, 946, (1983).

## *Chapitre I : Revue bibliographique*

- [45] Yakup .HameşEren. San, J. Solar Energy 77, 291, (2004).
- [46] Dong C. J., Yu W. X., Xu M., Cao J. J., Chen C., Yu W. W., Wang Y. D. , J. Applied Physics 110, 1, (2011).
- [47] Ievskaya R Y., . Hoye L.Z., Sadhanala A., Musselman K.P., J. L.MacManus-Driscoll, 135, 43, (2015).
- [48] Minami T., Nishi Y., Miyata T., J. Appl. Phys. 9, (2016).
- [49] Akimoto K. et al. J. Solar Energy. 80, 715722, (2006).
- [50] Rakhshani A. E., J. Solid-State Electronics, 29, 7, (1986).
- [51] Parretta A., Jayaraj M. K., Nocera A. D., Loreti S., Quercia L., Agati A., J. Phys. Status Solidi A 155, 399, (1996).
- [52] Chen A., Long H., Li X., Li Y., Yang G., Lu P., J.Vacuum 83, 927, (2009).
- [53] Kim S. Y., Ahn C. H., Lee J. H., Kwon Y. H., Hwang S. Y., Lee J. Y., Cho H. K., J. ACS Appl. Mater. Interfaces 5, 2417, (2013).
- [54] Al-Kuhaili M.F., J. Vacuum, 82, 623, (2008).
- [55] Arhin D.D., Thèse de doctorat, Université de Trento, Italie, (2006).
- [56] Ben Nasr T., Kamoun N., Guasch C., J. Mater. Chem. Phys, 96, 84, (2006).
- [57] Sartle S. D., Sankapal B. R., Lux-Steiner M., Ennaoui A., J. Thin Solid Films, 480, 168, (2005).
- [58] Ghosh P. K., Maiti U. N., Jana S., Chattopadhyay K. K., J. Appl. Surf. Sci, 253, 1544, (2006).
- [59] Yano S., Schrodeder R., Ullrich B., Sakai H., J. Thin Solid Films, 423, 273, (2003).
- [60] Gunasekaran M., Gopalakrishnan R., Ramasamy P., J. Mater.Lett., 58, 67, (2003).
- [61] Bouhalouane A., thèse de magister, université des sciences et de la technologie d'Oran (2003).
- [62] Gao X.D., Li X.M., Yu W.D., J. Thin Solid Films 468, 43, (2004).
- [63] Gode F., Gumus C., Zora M., J. Crystal Growth 299, 136, (2007).
- [64] Lilia baghriche. Thèse de doctorat. Université Constantine, (2015).
- [65] Sari-Ali I., Benyoucef B., Chikh-Bled B., J. Electron Devices. 5, 122, (2007).
- [66] Li S. S., Semiconductor physical electronics, Second edition, Springer Science, Florida USA, (2006).
- [67] SZE S. M., Physique of Semiconductor Devices.Wiley-Interscience, New York, (1986).
- [68] Chatelain J. D., Dispositifs à Semiconducteurs. Dunod, (1979).

## *Chapitre I : Revue bibliographique*

- [69] Alaa S., Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2009).
- [70] Hamroun A., Mémoire de magistère, Université Abou bekr bel kaid- Telemcen. (2011).
- [71] Khelifi S., Universitaire de Béchar. (2003).
- [72] Lavery J., Thesis Naval postgraduate school Monterey California. (2008).
- [73] Jian, Y., Xiaosheng, F., Lide, Z., Yoshio, B., Ujjal K, G., Benjamin, D., Takashi, S., Dmitri, G., J. Nano. Lett. , 8, 2794, (2008).
- [74] Zhiqiang, W., Xuedong, L., Jiangfeng, G., Hongbo, H., Shulin, G., Shaoguang, Y., J. Cryst. Growth. Des. 8, 3911, (2008).
- [75] Murphy, M.-W., Zhou, X.-T., Ko, J.-Y.-P., Zhou, J.-G., Higl, F., Sham, T.K., J. Chem. Phys. 130, 084707, (2009).
- [76] Simmi, S., Santa, C., J. Electron. Mater. Lett. , 9, 267, (2013).
- [77] Xiuquan, G., Shuang, Z., Yulong, Z., Yinghuai, Q., J. Vacuum., 122, 6, (2015).
- [78] Ming.Yen, L., Jinhui, S., Ming.-Pei, L., Chung.-Yang, L., Lih.-Juann, C., Zhong, L. W., J. ACS. Nano. 3, 357, (2009).
- [79] Joshua, S., Denis, O.D., Lin-Wang, W., Paul A., J. Nano. Letters, 8, 2377, (2007).
- [80] Taher, G., Muneera A.A.M., Amal L.A.O., J. Nanomater., 1, 989632, (2014).
- [81] Yan J., Fang X., Zhang L., Bando Y., Gautam U. K., Dierre B., Sekiguchi T., Golberg D., J. Nano Lett., 8, 2794, (2008).
- [82] Shen G., Chen D., Lee C. J., J. Phys. Chem. B., 110, 15689, (2006).
- [83] Murphy M. W., Kim P. S. G., Zhou X., Zhou J., Coulliard M., Botton G. A., Sham T.K., J. Phys. Chem. C., 113, 4755, (2009) .
- [84] Li F., Jiang Y., Hu L., Liu L., Li Z., Huang X., J. Alloys Compd., 474, 531, (2009).
- [85] Yu X. L., Ji H. M., Wang H. L., Sun J., Du X. W., J. Nanoscale Res. Lett., 5, 644, (2010).
- [86] Lu M. Y., Su P. Y., Chueh Y. L., Chen Y. J., J. Chou, Appl. Surf. Sci. 244, 96, (2005).
- [87] Sun C. W., Jeong J. S., Lee J. Y., J. Cryst. Growth, 294, 162, (2006).
- [88] Wang Z. L., Kong X. Y., Zuo J. M., J. Phys. Rev. Lett., 91, 185502, (2003).
- [89] Chris G. Van de Walle, J. Neugebauer, J, Nature 423, 626, (2003).
- [90] Panicker M. P. R., Knaster M., Kröger F. A., J. Electrochem. Soc. 125, 566, (1978).
- [91] Fulop G. F., Taylor R. M., J. Annu. Rev. Mater. Sci. 15, 197, (1985).
- [92] Ortega J., Herrero J., J. Electrochem. Soc. 136, 3388, (1989).
- [93] Nguyen B., Electrodeposition par courants pulsés, Techniques de l'ingénieur M1627
- [94] Basol B. M., Tseng E. S., Lo D. S., J.U.S. Pat. 4, 629, 820, (1986).

*Chapitre I : Revue bibliographique*

# *Chapitre 2*

## *Méthodes expérimentales*

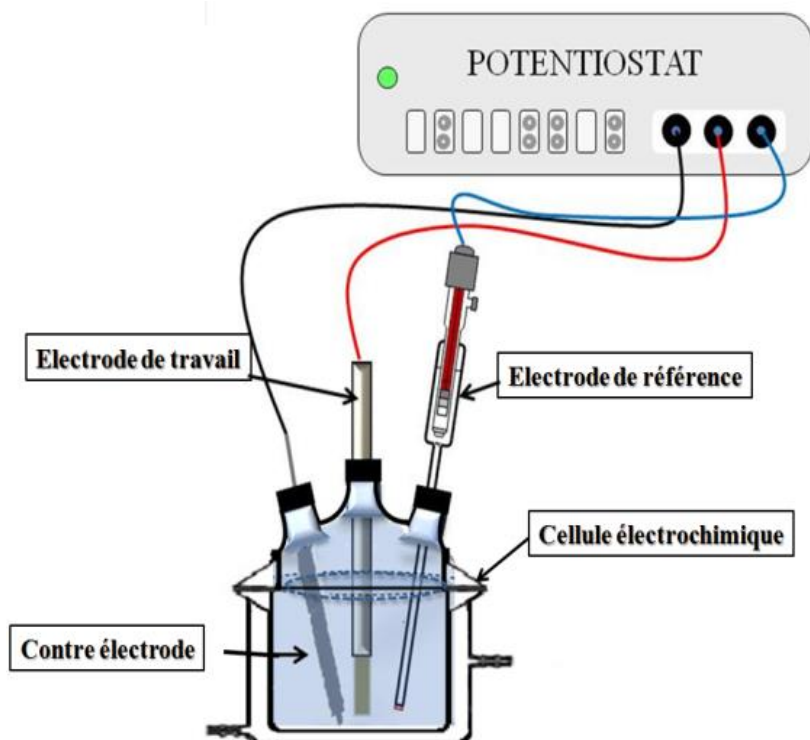
*Chapitre II : Méthodes expérimentales.*

**Introduction.**

Ce chapitre, est consacré à la description de dispositifs expérimentaux, des conditions et des différentes techniques utilisées pour l'électrodéposition des échantillons (électrodéposition en mode pulsé et chronocoulométrie) et pour la caractérisation électrochimique, structurale, morphologique et optique.

**II.1. Montage et appareillage électrochimique.**

Les expériences électrochimiques sont réalisées à l'aide d'un Potentiostat / Galvanostat ( Voltalab 40 PGZ 301), piloté par un ordinateur qui enregistre les données expérimentales. Un montage électrochimique classique à trois électrodes utilisé, est composé d'une cellule en verre PYREX de capacité de 150 ml, munie d'une double paroi reliée à un bain thermostatique, permettant de travailler à température fixe, et d'un couvercle en verre à 5 orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes (Figure II.1).



**Figure II.1 :** Schéma de la Cellule à trois électrodes utilisé pour le dépôt électrochimique de couches minces.

### **II.2.1. Electrodes.**

Trois électrodes ont été utilisées durant ce travail:

**a) Electrode de travail:** est un substrat d'oxyde d'indium dopé étain (ITO) déposé sur le verre ordinaire par la méthode de pulvérisation cathodique (Sputtering) dont la résistance carrée est de  $30\Omega / \text{cm}^2$ . La surface active de l'électrode est de  $1\text{cm}^2$ .

**b) Electrode auxiliaire :** Une contre-électrode fournit du courant à la réaction sur l'électrode de travail. Afin de réduire autant que possible la surtension, le processus est une oxydation ou réduction d'un composant d'électrolyte en produits d'oxydation ou de réduction. Comme, cela pourrait être la réaction opposée de l'électrode de travail, gardant ainsi la composition de l'électrolyte constante [1]. Dans la plupart de temps est une feuille de platine, disposée en parallèle avec l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes du courant.

**c) Electrode de référence :** Une bonne électrode de référence doit avoir un potentiel constant indépendant de la densité de courant, ce qui sera le cas si la réaction est réversible. Les électrodes de référence souvent utilisées sont ENH, ECS (électrode de calomel saturée) et Ag / AgCl par rapport à l'utilisation de ENH et ECS. L'électrode AgCl présente l'avantage d'être à la fois écologique et facile à fabriquer. Les différentes électrodes de référence ont des potentiels différents, le ENH est défini comme zéro, et le ECS et Ag / AgCl ont des potentiels autour de  $0.244\text{ V} / \text{ENH}$ . La contre-électrode peut également servir d'électrode de référence, bien que cette configuration donne moins de contrôle sur le potentiel appliqué en raison de la surtension [1]. La contre-électrode peut fonctionner comme référence pour les petits courants.

### **II.2.2. Les bains d'électrolytes et produits chimiques.**

Trois types d'électrolytes ont été utilisés selon le matériau à élaborer.

#### **II. 2.2.1. Electrolyte pour l'élaboration des nanostructures de ZnS.**

La composition chimique de la solution électrolytique utilisée pour la formation des couches de ZnS est de :

- ✓  $10^{-4}\text{ M}$  de  $\text{ZnSO}_4$ .
- ✓  $10^{-3}\text{ M}$  de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

## *Chapitre II : Méthodes expérimentales.*

Le pH de l'électrolyte a été ajusté par l'ajout de l'acide sulfurique, dont la valeur mesurée est de 2,4. La température du bain électrolytique est une température ambiante et le potentiel appliqué est de -0.9V et - 1.0 V.

### **II. 2.2.2 Electrolyte pour l'élaboration des nanostructures d'oxyde de Zinc (ZnO).**

Les couches minces de ZnO ont été déposées par électrodéposition sur un substrat ITO à partir d'un bain d'électrolyte aqueux contenant :

- ✓ 0,08 M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .
- ✓ 1 M  $\text{KNO}_3$ .

La température est fixée dans le bain thermostatique à 70 °C et le potentiel appliqué est de -1,3 V.

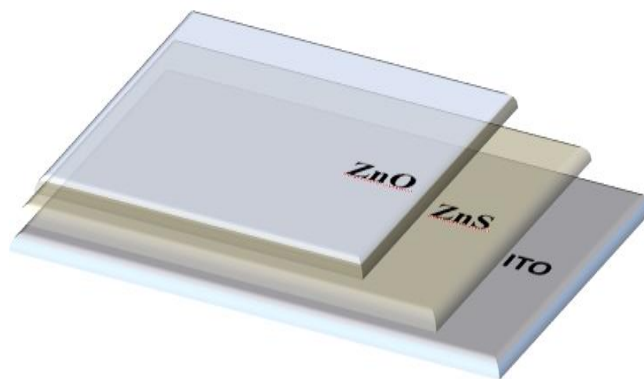
La technique de potentiel d'impulsion est appliquée dans les mêmes conditions juste avec une variation du potentiel  $V_{\text{on}}$  de -1.3 V Vs ECS pour 1s et  $V_{\text{off}}$  de -0.1V Vs ECS pour 1s.

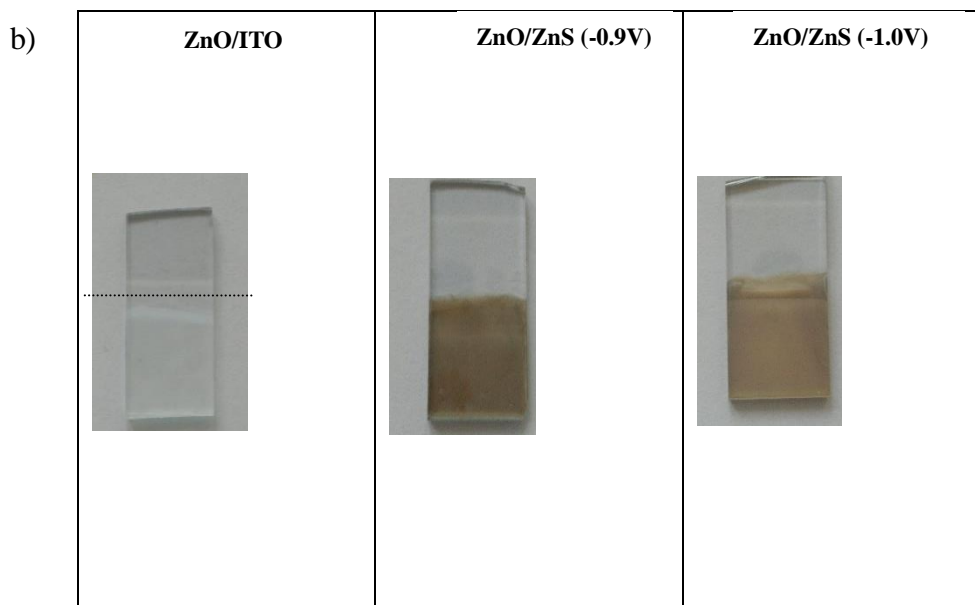
Après le dépôt, les couches ont été lavées avec de l'eau distillée et conservées pour analyse.

L'hétérostructure ZnO / ZnS a été déposée par électrodéposition en deux étapes.

Tout d'abord, des couches de ZnS ont été déposées sur un substrat en ITO, Ensuite, la couche de ZnO est électrodéposée sur un substrat ZnS / ITO, Après le dépôt, les couches obtenues sont rincées avec l'eau distillée et séchées à l'air, comme illustré à la figure II.2.

a)





**Figure II.2.** a) Schéma de principe de l'hétérostructure ZnO / ZnS / ITO et b) Photographies de la structure ZnO / ITO et des hétérostructures ZnO / ZnS avec ZnS déposées à deux potentiels de dépôt: - 0,9 et - 1,0 V.

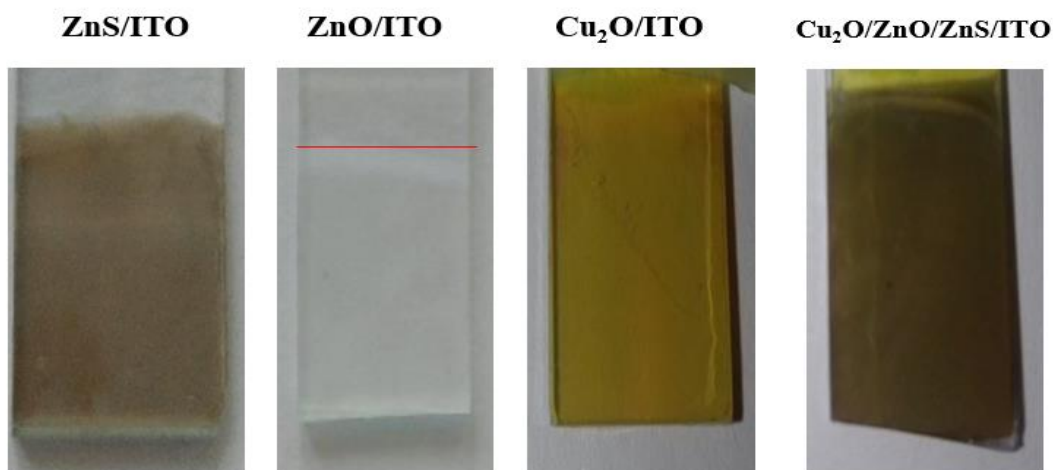
### II.2.2.3 Electrolyte pour l'élaboration des nanostructures de Cu<sub>2</sub>O.

Ces conditions sont les meilleures pour la formation de la couche Cu<sub>2</sub>O et sont choisies sur la base de travaux antérieurs [2]. L'électrodéposition de Cu<sub>2</sub>O sur les nanostructures ZnO / ZnS / ITO est réalisée en mode potentiostatique à -0,5 V et à une température de 65 ° C. Cette solution d'électrolyte contenant

- ✓ 0,05 M de CuSO<sub>4</sub> Comme précurseur
- ✓ 0,05 M de l'acide citrique comme agent chélatant

La valeur du pH est ajustée à 11 en utilisant une solution de NaOH.

Le dépôt électrochimique des hétérojonctions Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS est réalisé dans une cellule typique à trois électrodes, respectivement. Les ZnS sont électrodéposés directement sur un substrat ITO à une température variant de 40 à 70 ° C. Ensuite, la couche de ZnO a été électrodéposée sur un substrat de ZnS / ITO par dépôt de potentiel impulsionnel, après, ZnO / ZnS / ITO est utilisé comme substrat pour l'électrodéposition d'une couche de Cu<sub>2</sub>O. Toujours, les échantillons sont lavés à l'eau distillée, séchés à l'air et conservés pour analyse, comme indiqué sur la figure II.3.



*Figure II.3: Photographies de couches individuelles de ZnS, ZnO, Cu<sub>2</sub>O et d'une hétérojonction Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS déposées sur un substrat en ITO, respectivement.*

### **II.2.3. Préparation de surface de l'électrode de travail.**

Les substrats d'ITO (électrodes de travail) ont été nettoyés dans la cuve ultrasons avec de l'acétone, de l'éthanol et de l'eau distillée durant 15 minutes pour chaque solvant puis sont immergés dans l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) à 45 % quelques secondes (pour activer la surface du substrat). Ensuite un rinçage à nouveau avec l'eau distillée est suivi d'un séchage à l'air libre. Ces étapes sont très importantes pour l'obtention et la reproductibilité des dépôts de bonne qualité car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées.

### **II.2.4. Méthodes électrochimiques "in situ".**

Nous allons au cours de cette section présenter un certain nombre de techniques électrochimiques. Elles peuvent être utilisées autant pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un processus d'électrodéposition de la formation des dépôts.

#### **II.2.4.1 Voltamétrie cyclique.**

La Voltamétrie est une technique d'électro-analyse [3] basée sur la mesure du flux de courant résultant des phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Un Voltamogramme peut être décrit dans le sens anodique ou dans le sens cathodique, selon la nature de l'espèce électro-active en solution. La Voltamétrie cyclique repose sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant la mesure des

## Chapitre II : Méthodes expérimentales.

courbes  $i = f(E)$  (Figure II.4). Pour l'oxydation et la réduction du composé. Pour décrire un cycle il faut choisir le potentiel initial, le potentiel d'inversion, le potentiel final et la vitesse de balayage du potentiel.

D'une manière générale, un voltamogramme est caractérisé par les paramètres suivants:

- La vitesse de balayage  $V_b$  (mV/s).
- Le potentiel  $E_i$  initial de démarrage du balayage en potentiel et qui est le plus souvent le potentiel d'abandon du substrat en contact de l'électrolyte (potentiel du système à  $i = 0$  A/cm<sup>2</sup>).
- Le potentiel d'inversion  $E_{in}$ , qui est la borne où le balayage est inversé. Il permet de limiter les réactions électrochimiques.
- Le potentiel final  $E_f$  (ou limite anodique), il peut être égal ou différent du potentiel d'abandon.

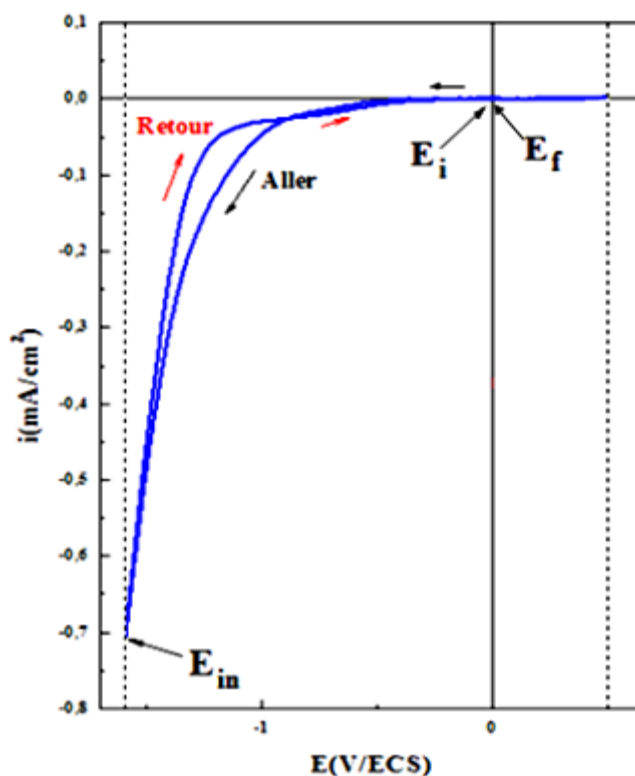


Figure II.4 : Allure d'un voltampérogramme cyclique de formation ZnO.

#### **II.2.4.2 Chronocoulométrie.**

La chronocoulométrie (CC) est l'une des techniques électrochimiques classiques utilisées en chimie électro-analytique. En bref, il s'agit de la mesure de la charge (en coulombs) en fonction du temps. En d'autres termes, une impulsion de potentiel à monter rapide est appliquée à l'électrode de travail et la charge électrique traversant cette électrode est mesurée en fonction du temps [4]. La technique de la chronocoulométrie est appliquée avec succès à la mesure de la surface d'une électrode solide classique, à la cinétique des réactions de transfert d'électrons hétérogènes et aux réactions chimiques couplées au transfert d'électrons [5].

L'épaisseur (d) des couches électrodéposées peut être estimée à partir de la quantité de charge (Q) selon la loi de Faraday [6]:

$$d = \frac{QM}{nFA\rho} \quad (1)$$

où M est la masse moléculaire du semi-conducteur déposé, n le nombre d'électrons transférés par atome déchargé, A la surface de l'électrode de travail, la densité spécifique  $\rho$  et F la constante de Faraday.

#### **II.2.4.3. Mesure de Mott-Schottky.**

Les techniques électrochimiques telles que l'analyse de Mott-Schottky sont bien adaptées pour obtenir des propriétés importantes du semi-conducteur. L'examen du comportement électronique de l'interface semi-conducteur / solution donne la densité de donneur et le potentiel de bande plate par la dépendance entre la capacité de la couche d'appauvrissement des semi-conducteurs et la tension appliquée suite à la relation Mott-Schottky [7,8].

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0eN_D} \left( E - E_{bp} - \frac{kT}{e} \right) \text{ pour un semi-conducteur de type-n (2)}$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{-\varepsilon\varepsilon_0eN_A} \left( E - E_{bp} - \frac{kT}{e} \right) \text{ pour un semi-conducteur de type-p (3)}$$

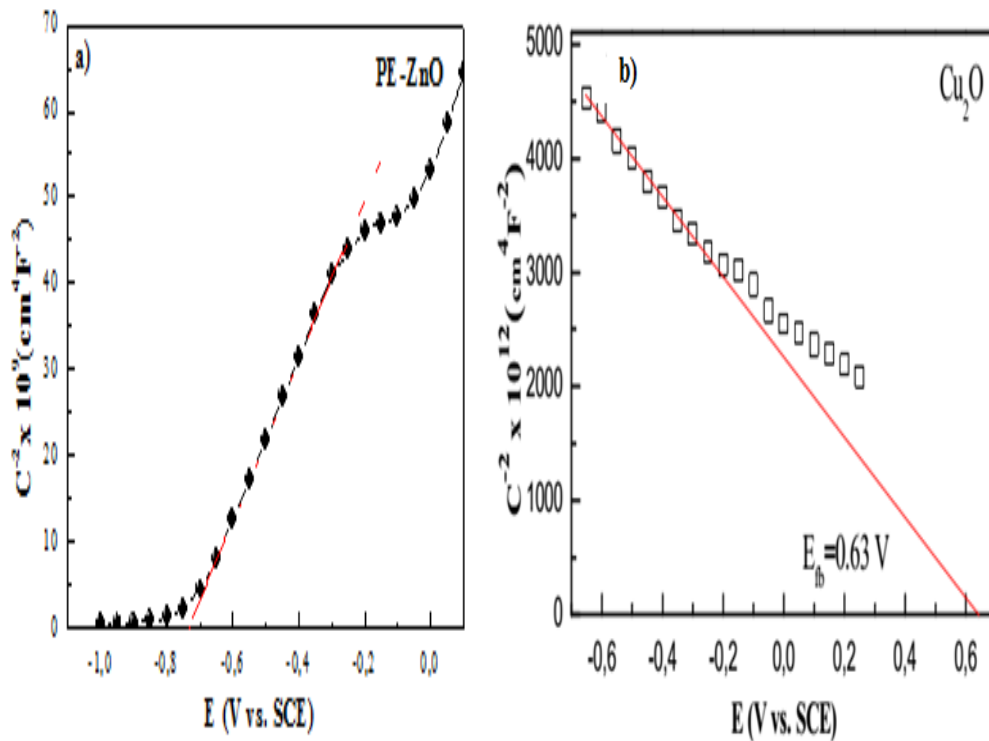
Où e est la charge d'électrons ( $1.6 \times 10^{-19}$ C),  $\varepsilon_0$  est la permittivité sous vide ( $8.85 \times 10^{-14}$ F/cm),  $\varepsilon$  est la constante diélectrique de 8.5 pour ZnO [9], 7.6 pour Cu<sub>2</sub>O [10] semi-conducteurs, K est la constante de Boltzmann, T est la température absolue, et  $KT/e$  est un terme de correction dépendant de la température.  $N_D$  et  $N_A$  est la concentration des donneurs et des accepteurs des semi-conducteurs de type n et de type p, respectivement ; E est le potentiel appliqué et  $E_{bp}$  est

## Chapitre II : Méthodes expérimentales.

le potentiel de bande plate. Le potentiel de bande plate a été trouvé par extrapolation de la partie linéaire de  $1/C^2$  contre  $V$  aux intersections d'axe x. La densité de donneur ( $N_d$ ) et d'accepteur ( $N_A$ ) des couches de ZnO, Cu<sub>2</sub>O et de ZnS respectivement, peut être calculée en fonction de la pente comme suit :

$$N_d = - \left( \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon} \right) \left( \frac{d(1/C^2)}{dv} \right)^{-1} \quad (4)$$

La densité des porteurs de charge est inversement proportionnelle à la pente, cette dernière permet d'obtenir le type de semi-conducteur selon qu'elle est positive (type n) ou négative (type p) comme la figure II.5 représente :



**Figure II.5 :** courbe de Mott-Schottky :a) ZnO, b) Cu<sub>2</sub>O (type p) [11]

Ainsi, L'épaisseur de la couche de charge spatiale est dérivée de l'équation de Mott-Schottky par l'expression:

$$W = \left[ \frac{2\epsilon\epsilon_0 (E - E_{FB})}{e_0 N_d} \right]^{1/2} \quad (5)$$

$E$  est le potentiel appliqué à l'électrode semi-conductrice de travail [12].

### **II.2.4.3. Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).**

Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode/électrolyte, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe les techniques dites stationnaires, comme la chronopotentiométrie, la voltampérométrie..., pour l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la SIE fait partie. Cette technique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal/solution. La spectroscopie d'impédance comporte de nombreux avantages :

- a) une habilité expérimentale à faire des mesures d'une grande précision ;
- b) une capacité à traiter les réponses théoriques avec des caractéristiques de courant-potentiel linéaire.
- c) une large gamme de fréquences (entre  $10^{-4}$  –  $10^{+6}$ Hz) [13].

Le principe de base de cette technique, également appelée impédance AC (Alternative current), est similaire à celui des techniques de polarisation DC (Direct current) standard et repose sur l'interprétation d'une relation courant-potentiel [6]. L'application des mesures d'impédance nécessite l'utilisation d'excitation de type alternatif (sinusoïdal).

Généralement, l'amplitude de la perturbation du potentiel est suffisamment faible pour que la réponse du système se comporte comme un circuit électrique linéaire figure II. 6.

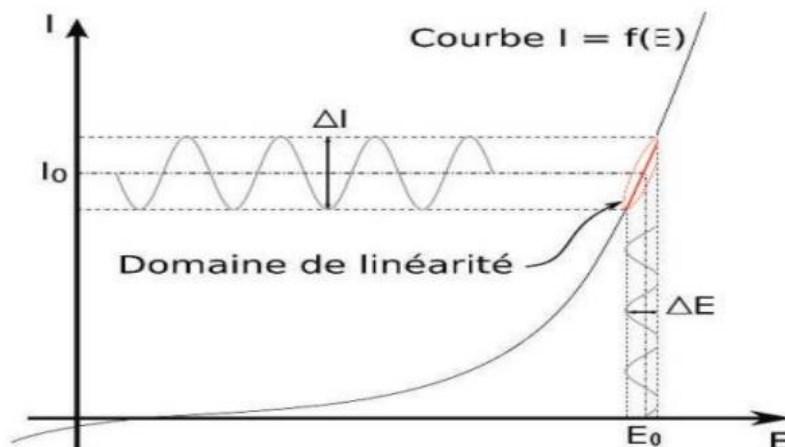


Figure II.6 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [14].

L'impédance électrochimique  $Z(\omega)$  se calcule pour chaque fréquence et est un nombre Complexe [15].

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Z}_{re} + j \mathbf{Z}_{i} \text{ ou } (\omega) = \frac{\mathbf{E}t}{\mathbf{I}t} = |\mathbf{Z}| \exp j\varphi = \frac{\Delta \mathbf{E}}{\Delta \mathbf{I}} (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (\text{II.6})$$

$\mathbf{Z}(\omega)$  est tracé sur la figure (II. 7 .b) selon le formalisme de Nyquist le plan complexe ( $-\text{Im } Z$ ,  $\text{Re}Z$ ) avec la partie imaginaire négative portée au dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée, aussi ces diagrammes permettent d'extraire les paramètres  $R_e$  (résistance de l'électrolyte) et  $R_t$ , (résistance de transfert de charge), et de calculer la valeur de  $C_d$  (capacité de la double couche). Dans la figure ( II.7 .c), un tracé dans le plan de Bode permet d'observer les variations de logarithme décimal du module de  $Z$  en fonction du logarithme de la fréquence d'une part, le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part. C'est grâce à ces configurations précises que l'on peut compter le nombre d'étapes mises en jeu dans le mécanisme [16].

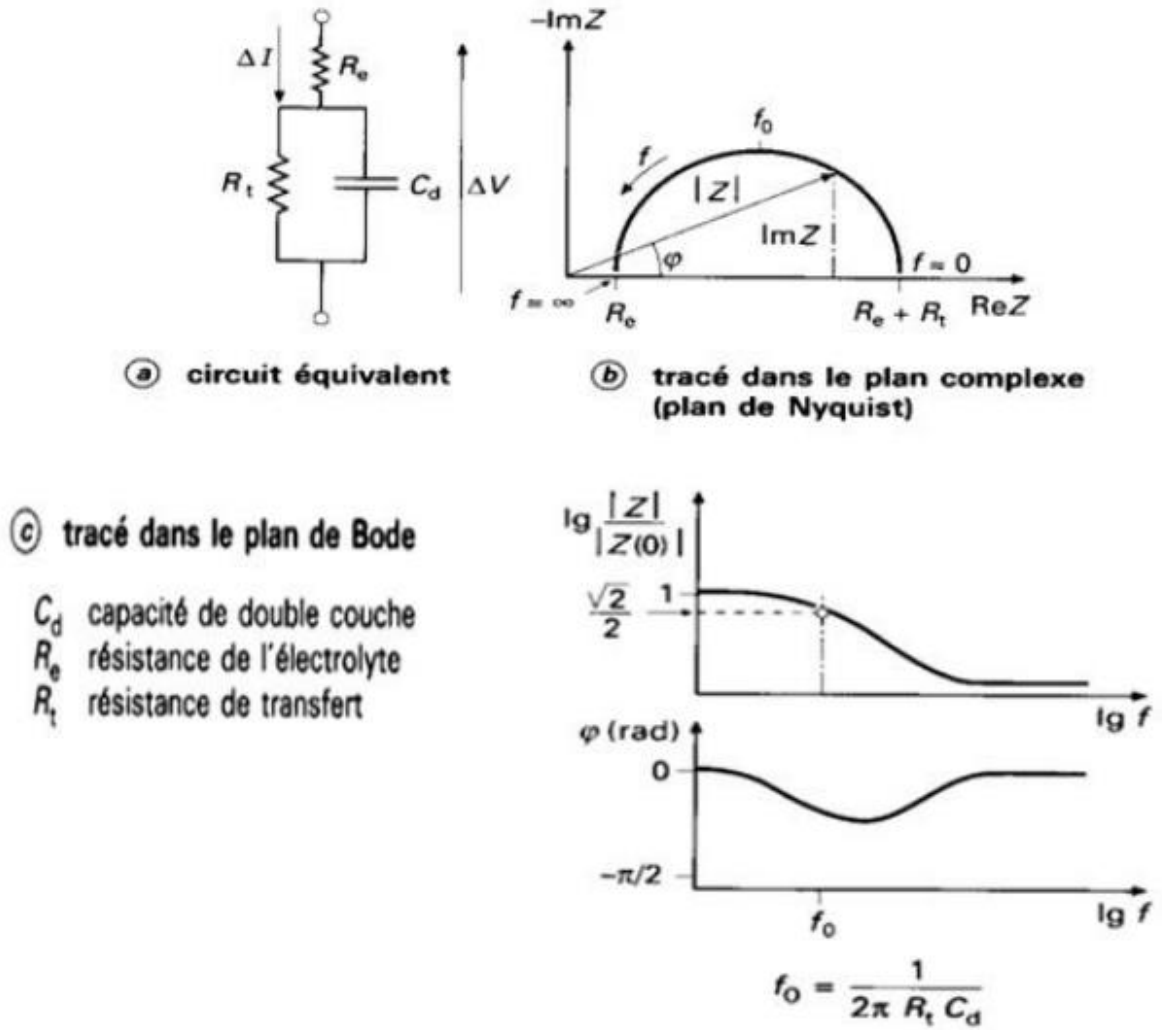


Figure II. 7 : Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique [14]

### II.3. Techniques de caractérisation "ex-situ".

#### II.3.1. Microscopie à force atomique (AFM).

La caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) constitue une méthode non destructive d'analyse de la topographie d'un échantillon donné. De là, on peut avoir des renseignements complémentaires à la microscopie électronique à balayage (MEB), comme la morphologie de la surface par une vue 3D et aussi la rugosité de la surface analysée. Le mode de fonctionnement du microscope à force atomique repose essentiellement sur le balayage ou exposition de la surface de l'échantillon à une pointe fixée sur le bras d'un levier flexible. Le système pointe-levier peut être déplacé suivant les directions X, Y et Z. Sous l'action de forces de type Van der Waals, électrostatique, magnétique, chimique, etc. Le levier peut être défléchi. Afin de mesurer la déflexion du levier, une diode laser est utilisée. Le faisceau laser

## Chapitre II : Méthodes expérimentales.

émergeant de la diode est focalisé sur l'extrémité du levier puis il est réfléchi vers le photodétecteur. De ce fait, la déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi [17].

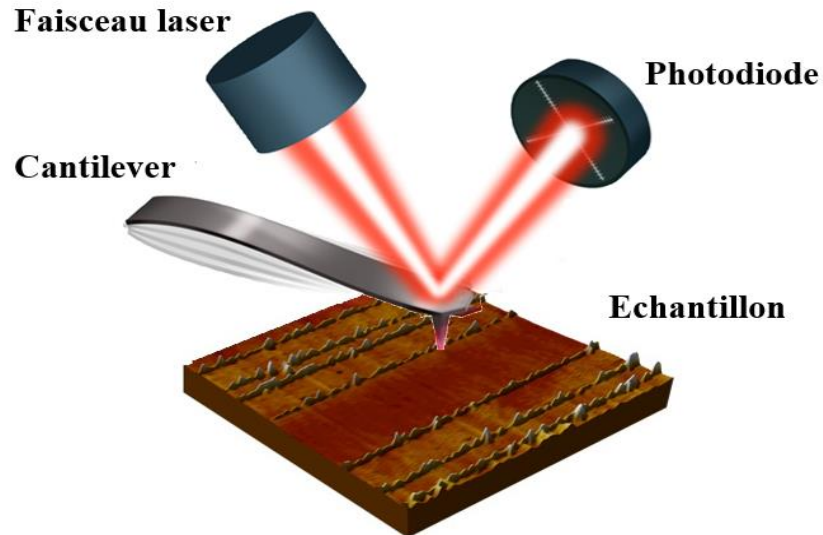


Figure II.8 : Principe d'un microscope à force atomique.

Il existe deux modes principaux de fonctionnement d'un AFM, le premier c'est le mode contact ou le levier muni de la pointe détectrice appuie sur l'échantillon en analyse, et le deuxième est le mode non-contact, ce mode est analogue au mode contact, mais en fixant la distance pointe-échantillon de 50 à 150Å. Dans ce cas, on utilise aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe.

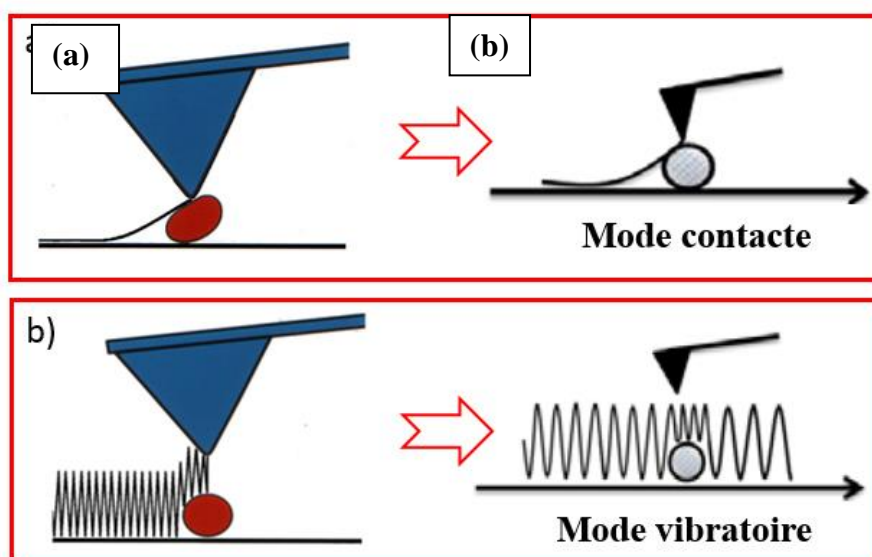


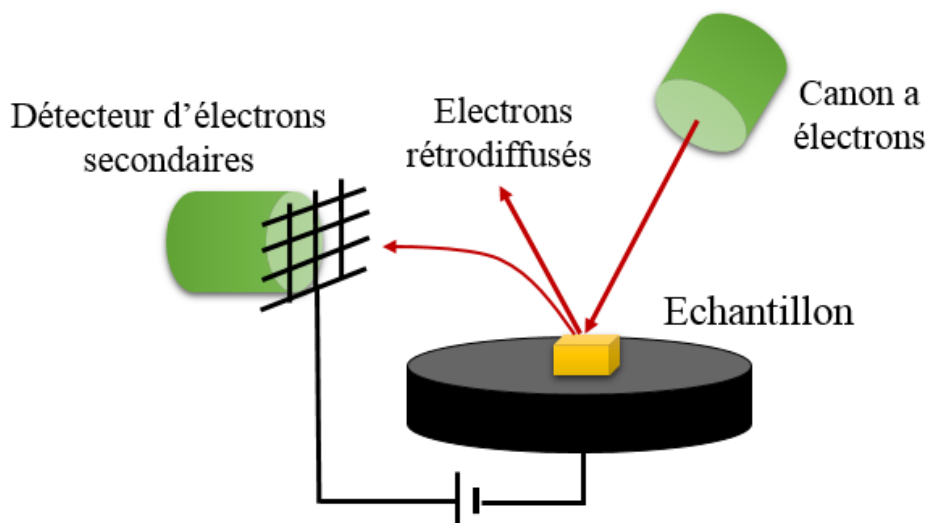
Figure II.9 : Mode contact (a) et mode vibratoire (b) en AFM.

## Chapitre II : Méthodes expérimentales.

Les images de la surface sont ainsi obtenues par des déplacements horizontaux et verticaux de la pointe par rapport à l'échantillon. En mode sans contact, les images de l'AFM sont obtenues par la détection de la déflexion du levier de raideur fixe en tout point au cours du balayage surfacique [18].

### II.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB).

La Microscopie Électronique à Balayage est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière qui permet aussi de réaliser des observations morphologiques, de distinguer les détails de l'ordre du centième de nanomètre, grâce à la profondeur de champ. Le détecteur du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et du matériau observé. Les électrons secondaires permettent de distinguer les détails de la topographie de surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent d'en observer le contraste chimique [19].



**Figure II.10 :** Représentation du microscope électronique à balayage (MEB).

Il faut signaler que le microscope est doté d'un système d'analyse chimique par spectrométrie à sélection d'énergie (EDS). Néanmoins, la taille de la poire d'interaction résultant de la pénétration du faisceau d'électron dans la matière ne permet pas la réalisation d'analyse chimique d'extrême surface.

### II.3.3 Diffraction de rayons X.

La technique de diffraction des rayons X permet de connaître l'état de cristallisation du dépôt et d'identifier les phases cristallisées présentes dans un échantillon (s'assurer de la formation de ZnO et de la présence du ZnS et Cu<sub>2</sub>O). Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou polycristallins). Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure II.11).

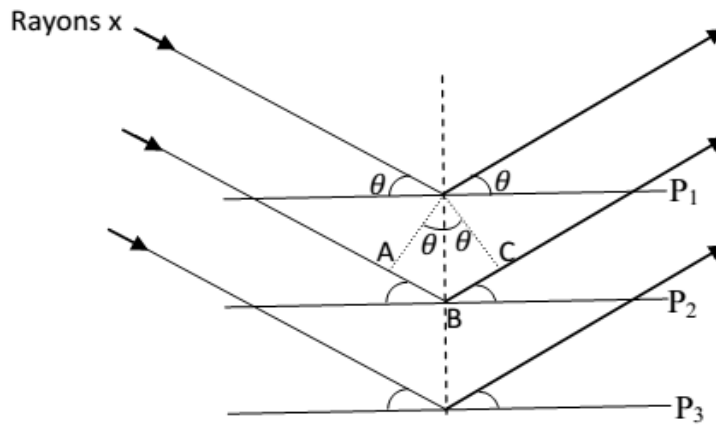


Figure II.11 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices  $h, k, l$ .

Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [20] :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \theta \quad (\text{II.7})$$

Où  $\theta$ : l'angle entre le faisceau incident (ou faisceau réfléchi) et les plans des atomes,  $d_{hkl}$  distance entre les plans,  $\lambda$  Longueur d'onde des rayons X,  $n$  Nombre entier positif (souvent égal à 1).

A partir des spectres des rayons X, on peut tirer des informations sur la cristallographie de l'échantillon, déterminer la composition chimique, connaître l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille des cristallites (ou la taille des grains). La taille des cristallites est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [21] :

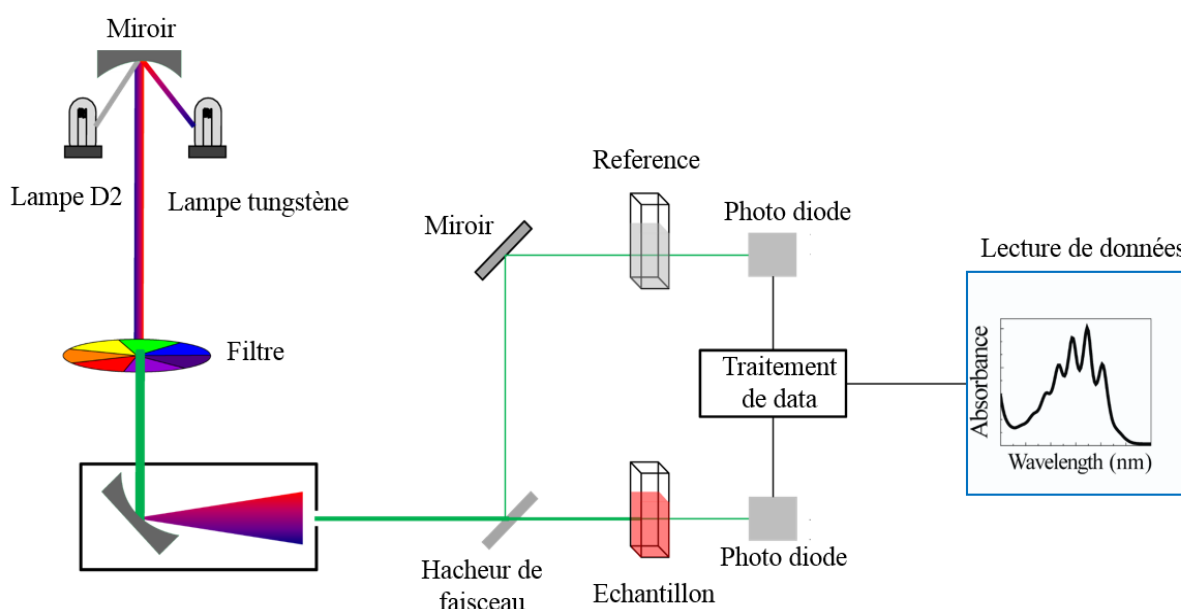
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II.8})$$

Où,  $D$  Taille moyenne des cristallites (nm),  $\beta$  Largeur à mi hauteur du pic de diffraction considéré,  $\theta$  Position angulaire (angle de Bragg).

### II.3.4 Spectroscopie UV-Visible (UV-Vis).

La spectrophotométrie renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques. Cette technique repose sur la mesure de l'atténuation d'un faisceau de lumière après avoir traversé un échantillon ou après un reflux à partir de la surface de l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie.

Les spectres d'absorption et de transmission optique des échantillons investis dans le cadre de notre travail sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau, de type Schemadzu dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine allant de 190 nm à 1000 nm et dont le principe est schématisé sur la figure II.12.



*Figure II.12 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.*

## Chapitre II : Méthodes expérimentales.

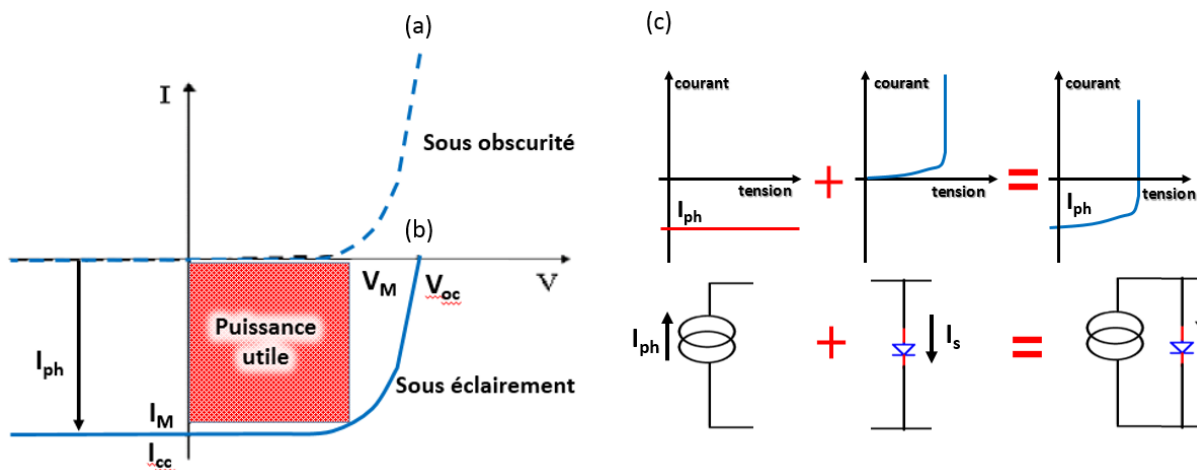
Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du TCO (oxyde Conducteur Transparent),  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante [22]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (\text{II.9})$$

$A$  est une constante,  $E_g$  (eV) est le gap optique,  $h\nu$  (eV) est l'énergie d'un photon. En balayant tout le domaine d'énergie, on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E=h\nu$  (sachant que  $h\nu$  (eV) =  $\frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$ ) et que l'on extrapole la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de  $E$ .

### II.3. 5 Mesures électriques courant-tension (I-V).

La caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque à jonction PN, sont réalisées dans l'obscurité et sous éclairage polychromatique. Pour les mesures sous irradiation, nous disposons d'un simulateur solaire (la mesure sous éclairage AM 1.5). Le photocourant est constitué d'un courant d'électrons collecté par la cathode et d'un courant de trous collecté par l'anode. Par convention de signe usuelle, ce photocourant peut être assimilé dans le cas d'une cellule solaire idéale à une source idéale de courant dirigée dans le sens opposé de la caractéristique de la diode dans le noir, ainsi qu'il est montré dans le schéma c) de la Figure II.13.

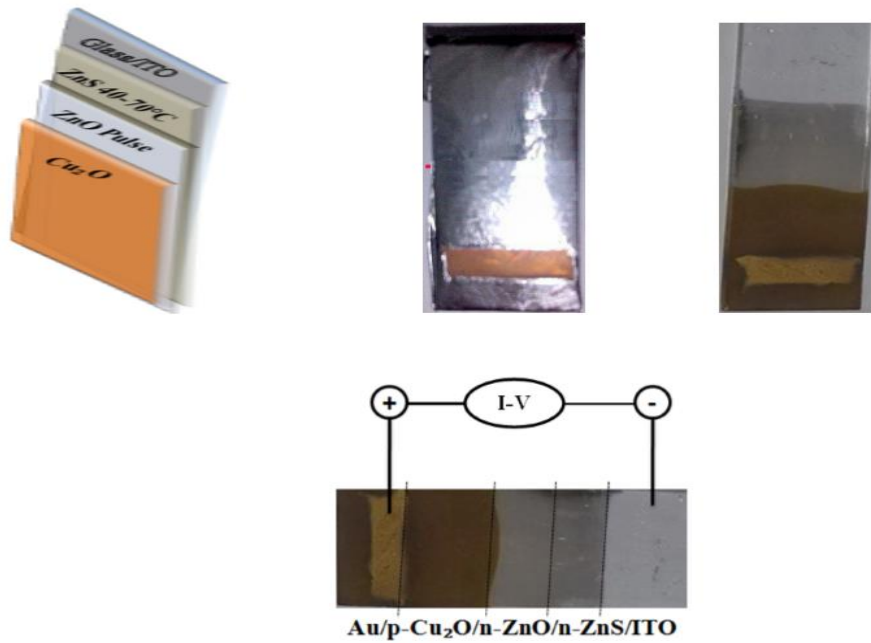


**Figure II.13 :** Caractéristique courant-tension d'une cellule a) obscurité b) sous illumination c) schéma équivalent d'une cellule solaire idéale sous illumination [23].

Dans ce travail les mesures de tension - courant (I-V) ont été enregistrées en utilisant un picomètre (Keithley 617) à la température ambiante dans le noir. Le comportement ohmique

## Chapitre II : Méthodes expérimentales.

des électrodes a été confirmé par une mesure I-V entre la couche d'or déposée sur la surface de  $\text{Cu}_2\text{O}$  et l'ITO.



**Figure II .14 :** La représentation schématique montre les hétérojonctions de  $\text{Cu}_2\text{O} / \text{ZnO} / \text{ZnS} / \text{ITO}$  et des photos de Au déposées sur  $\text{Cu}_2\text{O} / \text{ZnO} / \text{ZnS} / \text{ITO}$ .

**Références bibliographiques**

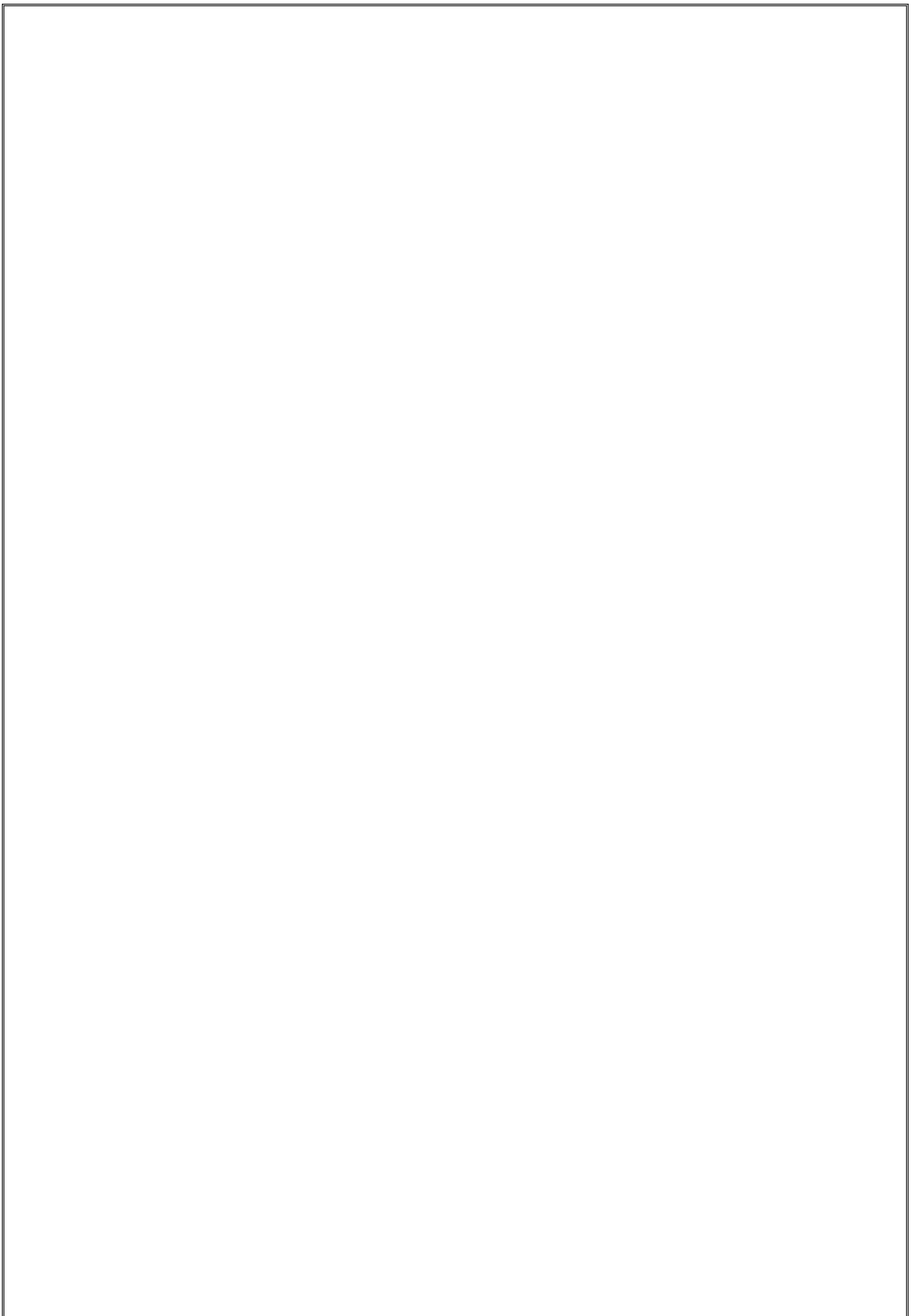
- [1] Southampton Electrochemistry Group, Instrumental Methods in Electrochemistry, (1985), Ellis Horwood Limited, ISBN 0-85312-875-8.
- [2] Laidoudi S., Bioud A. Y., Azizi A., Schmerber G., Bartringer J., Barre S., Dinia A., J. Semicond. Sci. Technol. 28,115005, (2013).
- [3] Reddy M.V., Pecquenard B., Vinatier P., Levasseur A.J., J. Electrochemistry Communications 9, 409, (2007).
- [4] Rusling J. F., Brooks M.Y., J. Anal. Chem. 56, 2147, (1984).
- [5] Bott A.W., Heineman W.R., J. Curr. Separ. 4, 121, (2004).
- [6] Lahmar H., Azizi A., Schmerber G., Dinia A., J. RSC Adv, 6, 68663, (2016).
- [7] Cheng Y. F., Yang C., Luo J. L., J. Thin Solid Films, 416, 169, (2002).
- [8] Bott A. W., J. Curr. Sep. 17, 87, (1998).
- [9] Noh H., Scharrer M., Anderson M. A., Chang R. P. H., Cao H., J. Phys. Rev. B: Condens. J. Matter Mater. Phys. 77, 115136, (2008).
- [10] Zhang Z., Wang P., J. Matter. Chem. 22, 2456, (2012).
- [11] Schottky W. Z., J. Phys., 118, 539, (1942).
- [12] Bard A. J., Faulkner L.R., J. "Electrochemical methods: Fundamentals and applications", John Miley & sons, Inc., (2001).
- [13] Reider S., Ryder R. A., Wagner I., "Internal Corrosion of Water Distribution Systems", Second Edition. American Water Works Association, Denver, CO, (1996).
- [14] Gabrielli C., "Méthodes électrochimiques Mesures d'impédances", techniques de l'ingénieur, PE 2210.
- [15] Fernandez-Sanchez C., McNeil C.J., Rawson K., J. Trends in Analytical Chemistry, 24, 37, (2005).

## *Chapitre II : Méthodes expérimentales.*

- [16] Gabrielli C., et al. , J. Electrochimica Acta. 24, 61, (1979).
- [17] Andreia S., Popescu J., Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2008).
- [18] Lavarture P., Jean C., Graw-Hill M., Chimie des Solutions, Québec, (1985).
- [19] Cullity B.D., Elements of X-ray Diffraction, 2<sup>nd</sup> edition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [20] Decossas S., Thèse de Doctorat. Université Grenoble 1 (Joseph Fourier), France, (2001).
- [21] Zitouni M., Thèse de Doctorat, Université de Batna, Algérie, (2011).
- [22] Gungor T., Tolunay H., J. Non-Cryst. Solids., 282, 197, (2001).
- [23] Radbeh R., Thèse de Doctorat, Université de Limoge, (2008).

## *Chapitre 3*

# *Etude sur l'électrodéposition de ZnO / ZnS hétérostructures*



### **Chapitre III : Étude sur l'électrodéposition de ZnO / ZnS hétérostructures.**

Il est bien connu que le transfert de charge sur la surface de l'électrode de travail détermine les propriétés électriques et cristallines des couches de ZnO. Ainsi, la conductivité électrique de l'électrode de travail joue un rôle essentiel dans l'électrodéposition de ZnO par ce qu'elle définit le transfert des charges sur la surface de l'électrode de travail. Ce chapitre est consacré à l'élaboration et la caractérisation de ZnO déposé sur une couche de ZnS obtenue à différents potentiels de déposition.

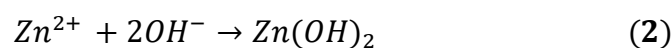
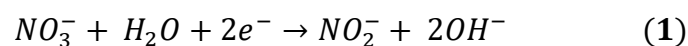
Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre l'analyse électrochimique dont les voltampérogrammes obtenus, puis les différents diagrammes de Nyquist. La deuxième partie sera consacrée à la caractérisation structurale, morphologique et optique des dépôts ZnO/ZnS.

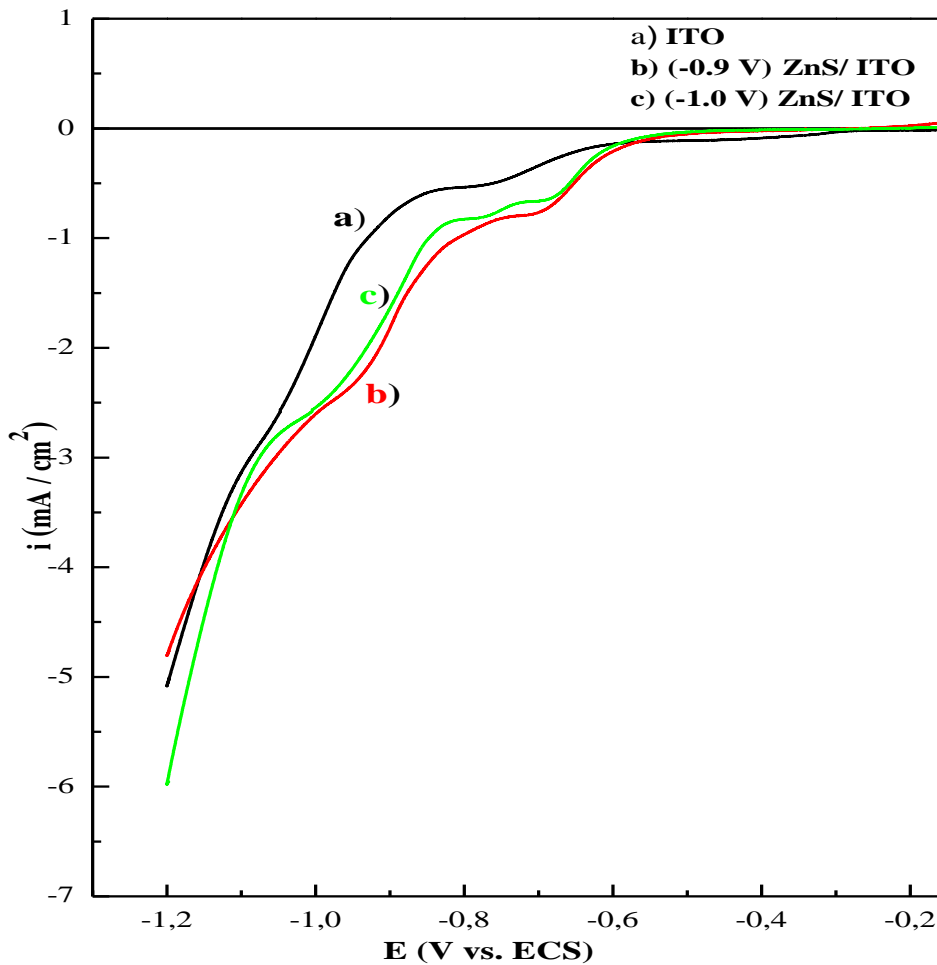
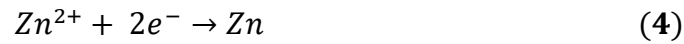
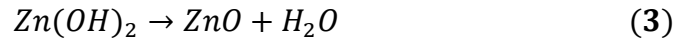
#### **III. 1 Etude électrochimique.**

##### **III.1.1 Voltamétrie cyclique.**

Dans un premier temps on a étudié l'effet de l'électrode de travail (substrat) sur le processus d'électrodéposition de ZnO. Les voltampérogrammes cycliques d'ITO et de ZnS / ITO immergés dans le bain d'électrodéposition de ZnO ont été enregistrés. La Figure.III.1 montre les voltampérogrammes cycliques des électrodes ITO et ZnS/ITO enregistrés à un potentiel compris entre 0,1 et -1,2 V vs ECS avec une vitesse de balayage de 20 mVs<sup>-1</sup> dans une solution de nitrate de zinc à 0,08 M à une température fixe de 70 °C.

Comme on peut le voir sur la figure.III.1, tous les voltampérogrammes présentent la même allure ; où deux pics de réduction successifs ont été notés. Le premier pic se situant autour de 0.7 V vs. ECS correspond à la réduction des ions nitrate qui donnent des ions hydroxyle (Eq. 2). Le second est attribué à la réduction des ions Zn<sup>2+</sup> en Zn métallique à un potentiel d'environ 1,0 V (Eq. 4). Les ions OH produits lors de la réduction des nitrates ayant réagi chimiquement avec les ions Zn<sup>2+</sup>, présente dans la solution, pour former de l'hydroxyde de zinc Zn(OH)<sub>2</sub> (Eq.2), qui se déshydrate pour former des molécules de ZnO. Ainsi, une couche mince de ZnO est déposée sur la cathode (ITO ou ZnS / ITO) (Eq.3). Ces réactions peuvent simplement être décrites comme suit [1].





**Figure III.1** : voltampérogrammes cyclique enregistré à une vitesse de balayage de  $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  dans une solution aqueuse de  $0,08\text{ M Zn(NO}_3)_2$  et  $1\text{ M KNO}_3$  à  $70^\circ\text{C}$  pour a) ITO, b) ZnS / ITO ( $-0,9\text{ V}$ ) et c) ZnS / ITO ( $-1,0\text{ V}$ ).

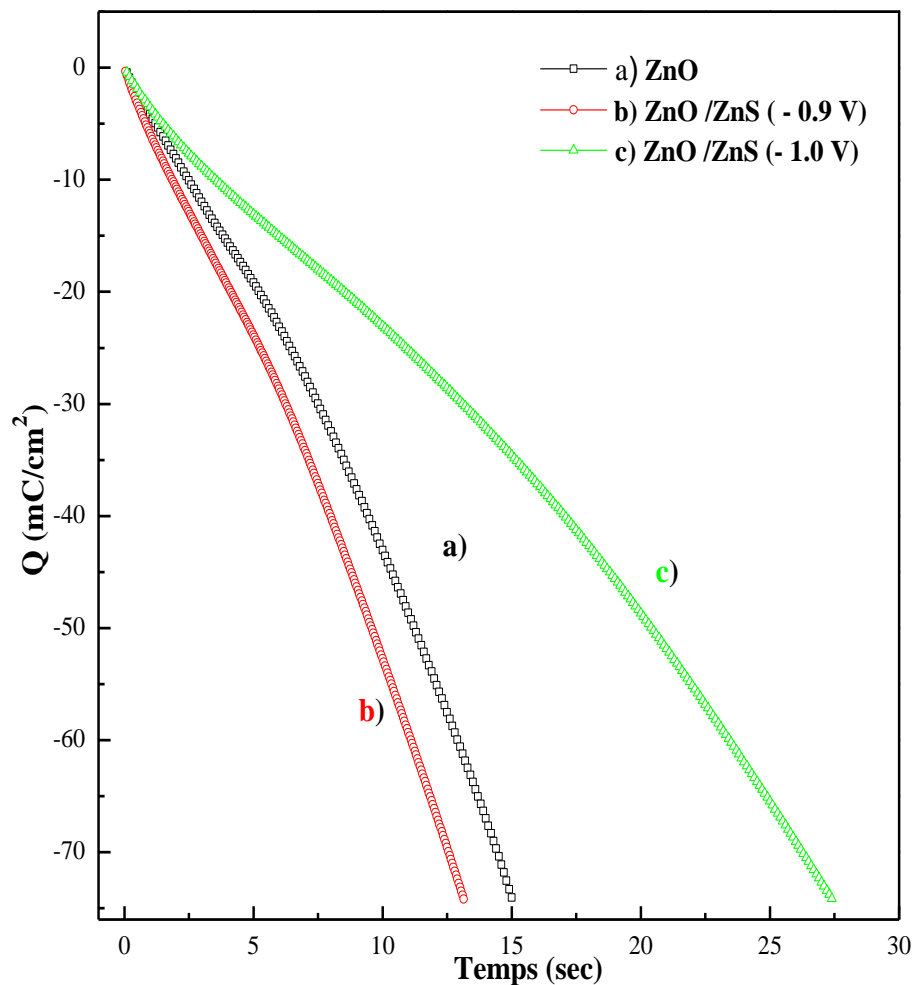
Comme décrit précédemment, nous nous intéressons à l'effet de ZnS déposé à deux potentiels  $-0,9$  et  $-1,0\text{ V}$  sur le phénomène d'électrodéposition de ZnO. Dans la section ci-dessous, nous avons établi une comparaison entre le voltampérogrammes d'électrodéposition de ZnO enregistré sur ITO et celui enregistré sur ZnS /ITO. Sur le substrat ZnS /ITO, le potentiel de réduction du nitrate a été décalé vers des valeurs positives (environ  $-0,68\text{ V}$ ) par rapport au potentiel de réduction du nitrate sur un ITO (environ  $-0,7\text{ V}$ ).

En outre, nous avons noté un déplacement du potentiel de réduction du zinc vers des valeurs positives de  $-0,93$  et  $-0,97\text{ V}$  par rapport à l'électrode au calomel saturée sur ZnS / ITO déposé

à -0,9V et à - 1,0V, respectivement. Ce qui indique que le dépôt de la couche de ZnS sur le substrat en ITO facilite la formation de ZnO en motivant la réaction de réduction des nitrates. De plus, la formation de ZnO est plus rapide sur ZnS déposé à un potentiel de -0,9 V, ce qui peut être dû à sa conductivité élevée (confirmé par les mesures M-S et EIS).

### III.1.2 Mesures de Chronocoulométrie (CC).

La Figure III.2 présente les courbes de chronocoulométrie du ZnO déposé sur l'ITO, du ZnS / ITO déposé aux deux potentiels différents. Toutes les courbes révèlent la même allure. Par électrodéposition de ZnO, la quantité de charge augmente progressivement avec le temps.



**Figure III.2 :** Courbes de chronocoulométrie de la déposition de ZnO sur a) ITO, b) (-0,9 V) ZnS/ITO et c) (-1,0 V) substrats de ZnS / ITO dans un bain de dépôt contenant 0,08 M Zn ( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> et 1 M  $\text{KNO}_3$ , à -1,3 V.

Il est clair que la durée de l'électrodéposition de ZnO varie en fonction du substrat utilisé. Le temps de dépôt de ZnO sur le substrat en ITO était de 15 secondes. Ce qui est légèrement

supérieur au temps de dépôt sur ZnS électrodéposée à -0,9 V (13 s) et inférieur à celui du ZnO déposé sur ZnS électrodéposée à -1,0 V (23 s). Ces résultats sont conformes à la Voltamétrie cyclique qui confirme que le dépôt de ZnO est plus rapide et plus facile sur du ZnS déposé à -0,9 V.

### III.1.3 Mesures de Mott-Schottky (M-S).

Les techniques électrochimiques telles que l'analyse de Mott-Schottky sont bien appropriées pour obtenir des propriétés importantes du semiconducteur sans endommager sa surface. Il est basé sur l'examen de l'interface semi-conducteur / solution et la capacité de la couche d'appauvrissement des semi-conducteurs en fonction de la tension appliquée suite à la relation Mott-Schottky [2].

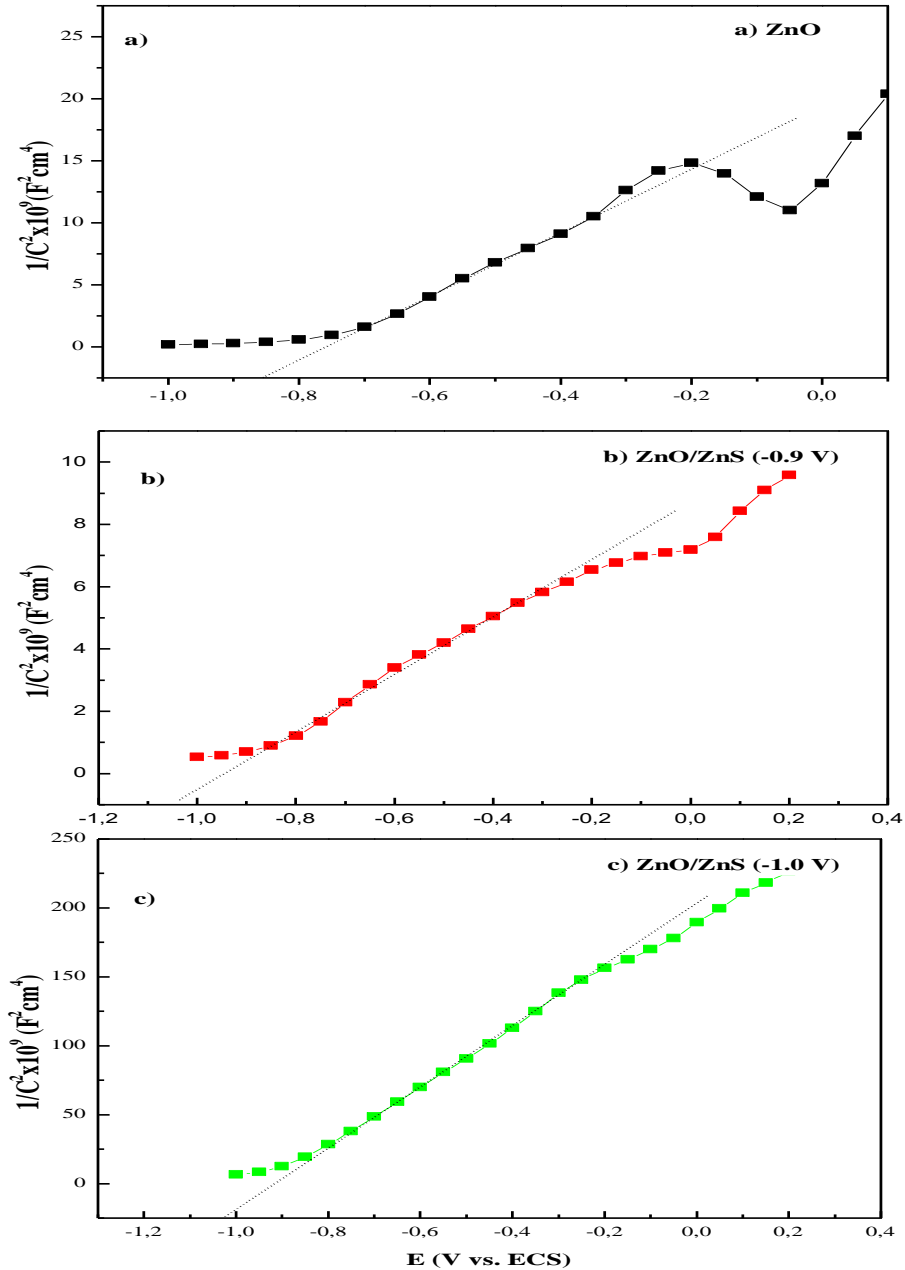
$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left( E - E_{bp} - \frac{kT}{e} \right) \text{ pour un semiconducteur de type n } \quad (5)$$

Où  $e$  est la charge de l'électron  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide ;  $\epsilon$  est la constante diélectrique des semi-conducteurs,  $k$  est la constante de Boltzmann ;  $T$  est la température absolue et  $N_D$  est la concentration des donneurs des semi-conducteurs de type n et  $E_{bp}$  est la bande plate potentiel.

Les courbes Mott-Schottky de la couche de ZnO déposées sur ITO et ZnS / ITO sont présentées à la *Figure III.3*. Les courbes montrent des lignes droites avec des pentes positives, qui confirment la conductivité de type n de la couche de ZnO. Le potentiel de la bande plate peut être déterminé à partir de l'extrapolation de la partie linéaire du tracé M-S à  $1/C^2 = 0$ . Alors que les valeurs de concentration des donneurs étaient calculées à partir de la pente des courbes M-S, les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau III.1. Il ressort de ce tableau que la concentration en donneur de ZnO était considérablement affectée par le substrat.

**Tableau III.1:** Potentiel de la bande plate, densité des porteurs et résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) de Couche ZnO, couche ZnS et hétérostructures ZnO / ZnS / ITO.

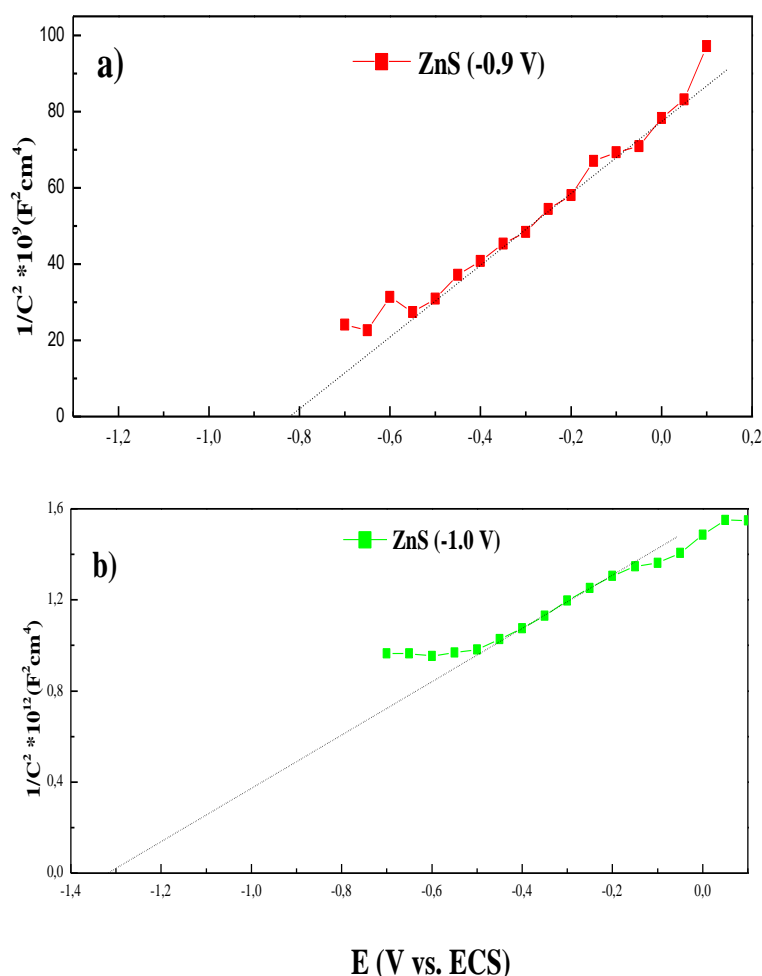
Samples	$E_{bp}$ (V vs. ECS)	$N_D(\text{cm}^{-3}) \times 10^{21}$	$R_{ct}$ ( $\times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )
<b>ITO</b>	/	/	1.81
<b>ZnS (-0.9V)</b>	-0.81	0.35	0.50
<b>ZnS (-1.0V)</b>	-1.30	0.16	11.15
<b>ZnO</b>	-0.85	0.61	0.43
<b>ZnO/ZnS (-0.9V)</b>	-1.04	1.82	0.41
<b>ZnO/ZnS (-1.0V)</b>	-1.04	0.074	1.44



**Figure III.3:** Courbes de Mott-Schottky de a) ZnO, b) ZnO / ZnS (-0,9 V) et c) ZnO / ZnS (-1,0 V). Dans les deux cas, les mesures ont été réalisées dans une solution de  $KNO_3$  1M à une fréquence utilisée 200 Hz.

La concentration en donneur de la couche de ZnO électrodéposée sur un substrat en ITO ( $6,18 \times 10^{20} cm^{-3}$ ) est inférieure à celle de la couche de ZnO électrodéposée sur ZnS électrodéposées à -0,9 V ( $1,82 \times 10^{21} cm^{-3}$ ). Bien qu'elle soit significativement supérieure à la concentration en donneur de la couche de ZnS déposé à -1,0 V ( $7,4 \times 10^{19} cm^{-3}$ ).

Pour expliquer ces résultats, nous avons effectué une analyse M-S pour les couches de ZnS/ITO électrodéposée à -0,9 et -1,0 V, respectivement.



**Figure III.4:** Courbes de Mott-Schottky de a) ZnS (-0,9 V) /ITO et c) ZnS (-1.0 V) /ITO. Dans les deux cas, les mesures ont été réalisées dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M à une fréquence utilisée 200 Hz.

L'augmentation du potentiel d'électrodéposition de  $-0,9$  à  $-1,0 \text{ V}$  conduit à une diminution significative de la concentration en donneur de ZnS de  $3,58 \times 10^{20}$  à  $1,69 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Ainsi, la couche de ZnS déposée à  $-0,9 \text{ V}$  a une conductivité supérieure à celle de la couche de ZnS déposée à  $-1,0 \text{ V}$ . Cela peut justifier la concentration élevée en ZnO de porteurs formés sur ZnS déposé à  $-0,9 \text{ V}$  par rapport à celle obtenue sur ZnS déposé à  $-1,0 \text{ V}$ .

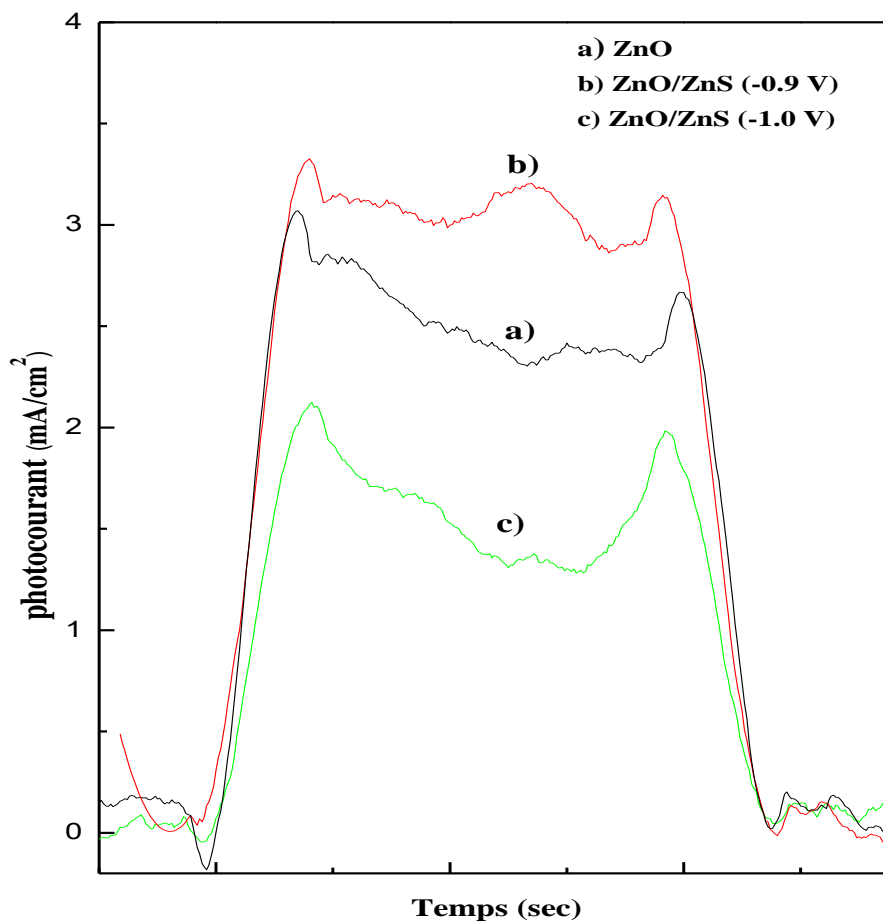
Une étude récente sur l'électrodéposition de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sur un substrat de ZnO avec une conductivité différente [3] a montré que la conductivité de l'électrode de travail (ZnO) détermine les propriétés électriques et cristallographiques des couches de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , qui étaient nos conclusions.

Le potentiel de bande plate du ZnO déposé sur de l'ITO était de  $-0,85 \text{ V}$ , un  $E_{bp}$  inférieur

(- 1,04 V) a été obtenu pour le ZnO déposé sur du ZnS / ITO. Par conséquent, la barrière énergétique de l'interface ZnO / ZnS est inférieure par rapport à ZnO / ITO [4,5].

### III.1.4 Mesures photo-électrochimiques (PC).

La photoactivité des hétérostructures ZnO et ZnO / ZnS a été étudiée par mesure photo-électrochimique afin de déterminer l'influence du potentiel de dépôt de ZnS sur la photoactivité des hétérostructures ZnO / ZnS.



**Figure III.5 :** Réponse transitoire du photo-courant mesurée, sous irradiation UV ( $\lambda = 365$  nm) dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M, pour a) ZnO / ITO, b) ZnO / ZnS (-0,9 V) et c) ZnO / ZnS (-1,0 V)

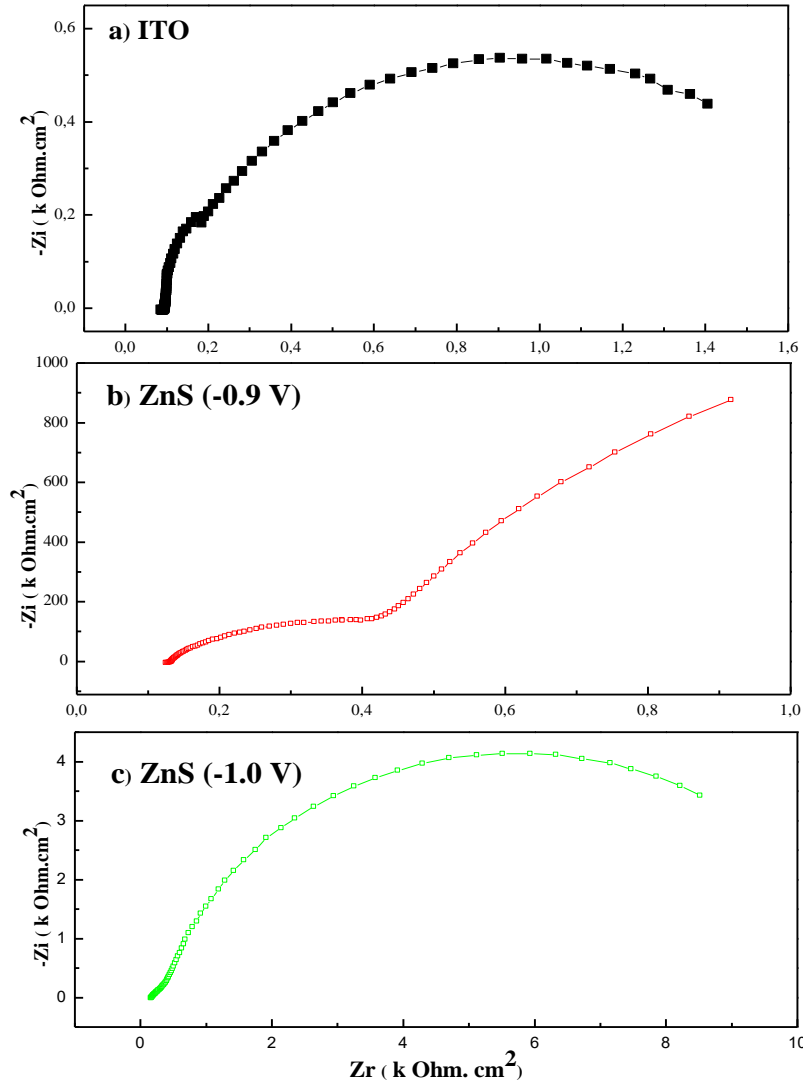
La figure III.5 montre les réponses transitoires du photocourant de l'hétérostructure ZnO / ITO et ZnO / ZnS, enregistrées sous irradiation UV coupée, dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M et un potentiel appliqué de -0,9 V. Tous les échantillons révèlent une augmentation du courant sous la lumière. Ces photocourants anodiques confirment que la couche de ZnO et l'hétérostructure ZnO / ZnS se comportent comme un semi-conducteur de type n, ce qui est en

bon accord avec l'analyse Mott-Schottky. La densité de photocourant notée pour la couche de ZnO / ITO sous irradiation était de  $3,05 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ .

Le dépôt de ZnO sur une couche de ZnS déposé à  $-0,9 \text{ V}$  a entraîné une augmentation de la densité du photocourant à  $3,3 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ . Lorsque le ZnO déposé sur la couche de ZnS déposé à  $-1,0 \text{ V}$  présente une densité de photocourant plus lente de  $2,1 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ . Ces résultats indiquent que l'hétérostructure ZnO / ZnS déposée à  $-0,9\text{V}$  présente une meilleure efficacité de séparation du porteur photo-généré.

### **III.1.5 Mesures de la Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).**

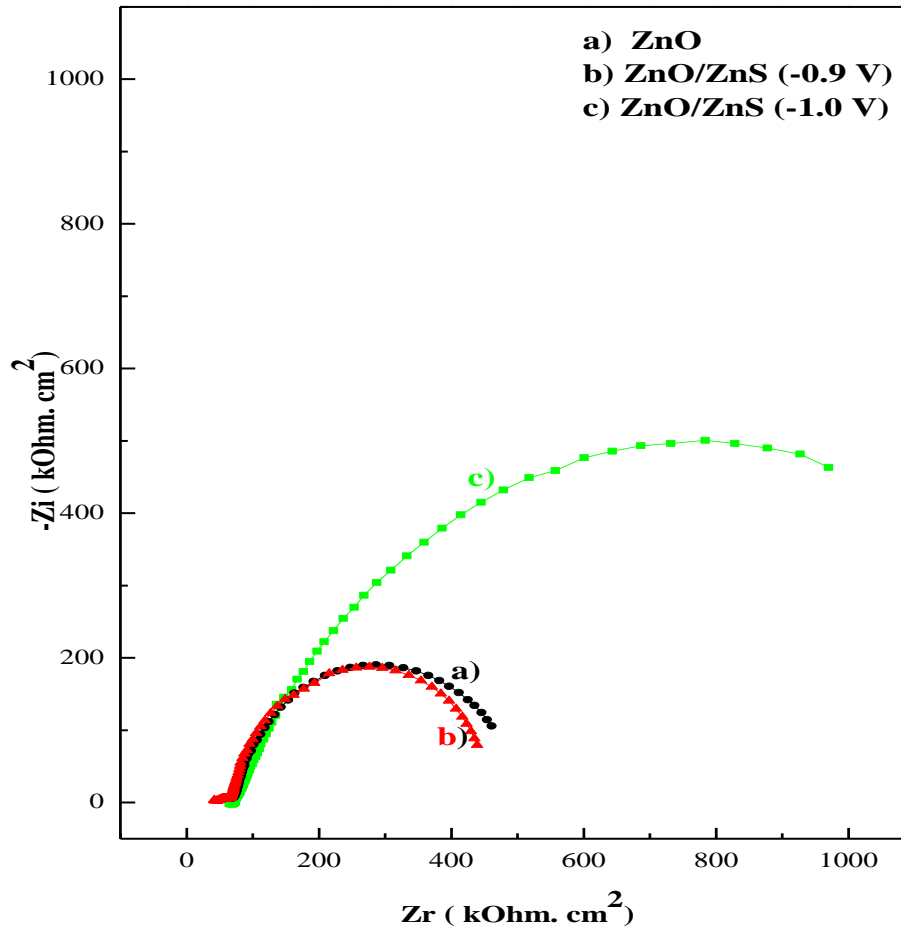
La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été réalisée pour étudier la conductivité des substrats utilisés, dans le dépôt de ZnO (c'est-à-dire, ITO et ZnS/ ITO). Comme ils ont un effet important sur le processus de dépôt et les propriétés du ZnO en fonction des résultats CV et M-S. Les diagrammes de Nyquist de l'ITO et du ZnS déposés à  $-0,9$  et  $-1,0 \text{ V}$  sont présentés à la figure III.6.



**Figure III.6 :** Diagrammes de Nyquist réalisé dans 0,5 M de  $Na_2SO_4$  sur une gamme de fréquence  $10^5$ - $10^2$  Hz et une perturbation de 10 mV pour a) ITO, b) ZnS (-0,9 V) et c) ZnS (-1,0 V).

Il est bien connu que le diamètre du demi-cercle est égal à la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ). La moitié supérieure du tableau III.1 montre les valeurs de  $R_{ct}$  estimées en ajustant les tracés de Nyquist pour l'ITO et le ZnS déposés à -0,9 et à -1,0 V. Le  $R_{ct}$  de l'ITO ( $1,81 \times 10^3 \Omega \cdot cm^{-2}$ ) était trois fois supérieur à celui de ZnS déposé à -0,9V ( $0,50 \times 10^3 \Omega \cdot cm^{-2}$ ). De plus, il était supérieur à celui du ZnS déposé à -1,0 V ( $1,44 \times 10^3 \Omega \cdot cm^{-2}$ ). Cela indique que le ZnS déposé à -0,9 V a la conductivité la plus élevée peut être en raison de la concentration élevée en donneur de cette couche ( $3,58 \times 10^{20} cm^{-3}$ ) obtenue par analyse M-S. Ce qui explique la formation rapide de ZnO sur ce substrat et confirme les résultats des analyses de voltamétrie cyclique et de chronocoulométrie.

Les diagrammes de Nyquist de la couche de ZnO déposée sur ITO et ZnS déposés à -0,9 et -1,0 V ont été obtenus en solution de  $\text{KNO}_3$  à 1 M à une fréquence allant de  $10^{-2}$  à  $10^5$  Hz avec un potentiel appliqué -1,0 V, comme le montre la figure III. 7.



**Figure III.7 :** Les diagrammes de Nyquist réalisés en 1 M de  $\text{KNO}_3$  sur une gamme de fréquence de  $10^5$  à  $10^{-2}$  Hz et une perturbation de 10 mV pour a) ZnO et b) ZnO / ZnS (-0,9 V) et c) ZnO / ZnS (-1,0 V).

Il est clair que, aux hautes fréquences, tous les échantillons de ZnO présentent un seul demi-cercle, caractéristique du processus de transfert de charge. La moitié inférieure du tableau III. 1 montre la résistance du transfert de charge ( $R_{ct}$ ) de ZnO déposé sur ITO et sur ZnS. La valeur  $R_{ct}$  de ZnO déposé sur ITO ( $0,43 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) était légèrement supérieure à celle de ZnO déposée sur ZnS déposé à -0,9V ( $0,42 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) et considérablement inférieure à celle de ZnO déposé sur ZnS déposé à -1,0V ( $1,44 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Ainsi, en classant les échantillons de ZnO en fonction de sa conductivité, les ZnO déposés sur ZnS déposé à -0,9 V ont la conductivité la plus élevée. Cela correspond aux valeurs de concentration du donneur obtenues pour ces échantillons par analyse M-S.

## **III.2 Caractérisation morphologique.**

### **III.2.1 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (SEM) et par microscopie à force atomique (AFM).**

La morphologie et la topographie de la surface ont été examinées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM). La figure III.8 présente des images MEB de ZnO / ITO et ZnO / ZnS avec différent potentiel de déposition de ZnS.

Comme le montre la (figure III.8.a), un mélange de morphologies granulaires et de nano-feuilles a formé une couche continue de ZnO sur toute la surface d'ITO.

Le dépôt de la couche de ZnO sur du ZnS change considérablement la morphologie. Sur la couche de ZnS déposée à -0,9 V, une couche dense de ZnO avec des nano-feuilles de forme pyramidale recouvrait toute la surface de la couche de ZnS (figure III.8.b).

Alors que, sur la couche de ZnS déposée à -1,0 V, des grains sphériques de ZnO s'étaient étalés sur une couche de ZnS recouvert d'une acrobée (figure III.8. c). cela peut être due à la non homogénéité de la couche de ZnS déposée à -0,9 V, alors que le ZnS déposé à -1,0 V présente une couche homogène de grains sphériques. Par conséquent, le dépôt de ZnO sur de telles couches donne des morphologies très différentes.

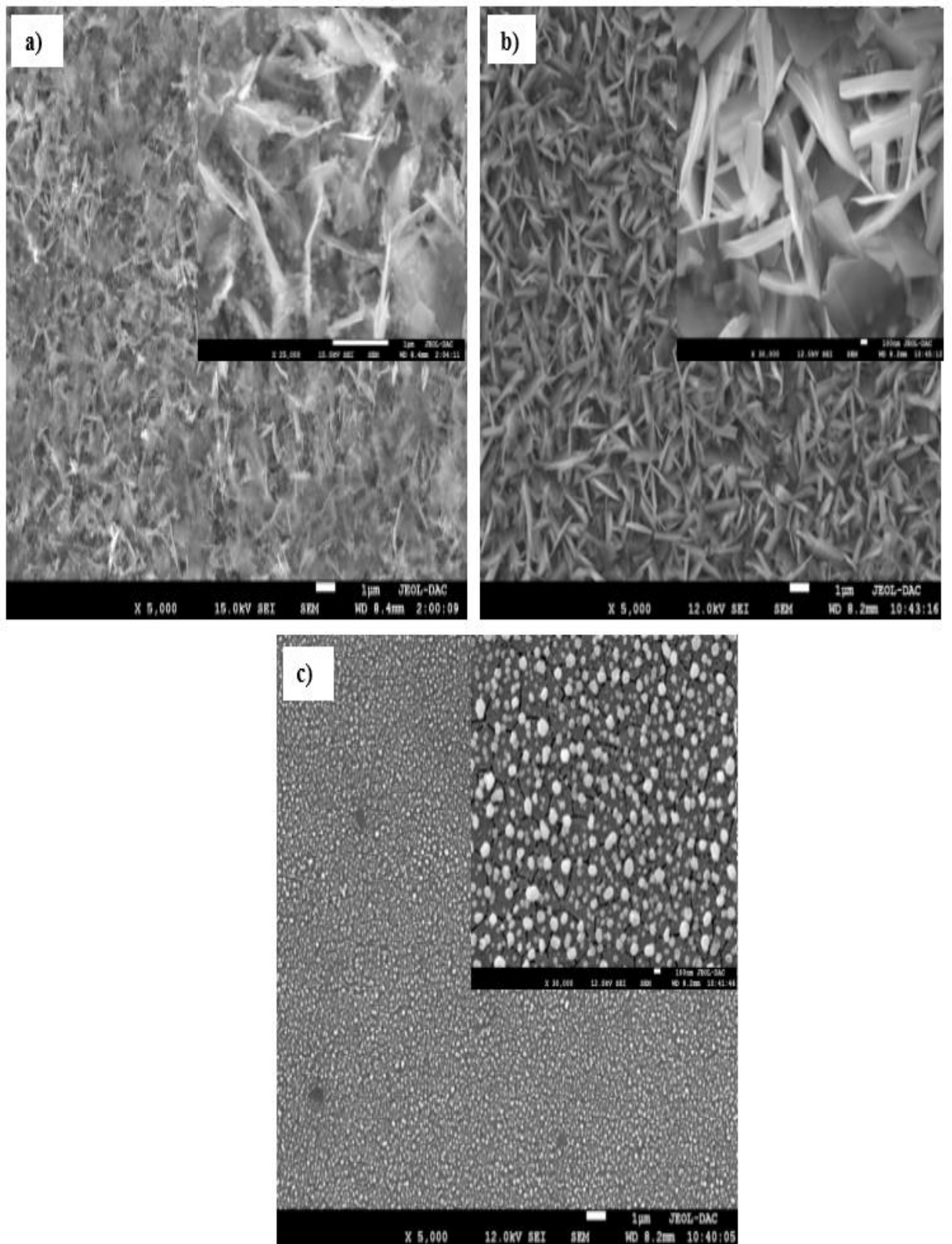
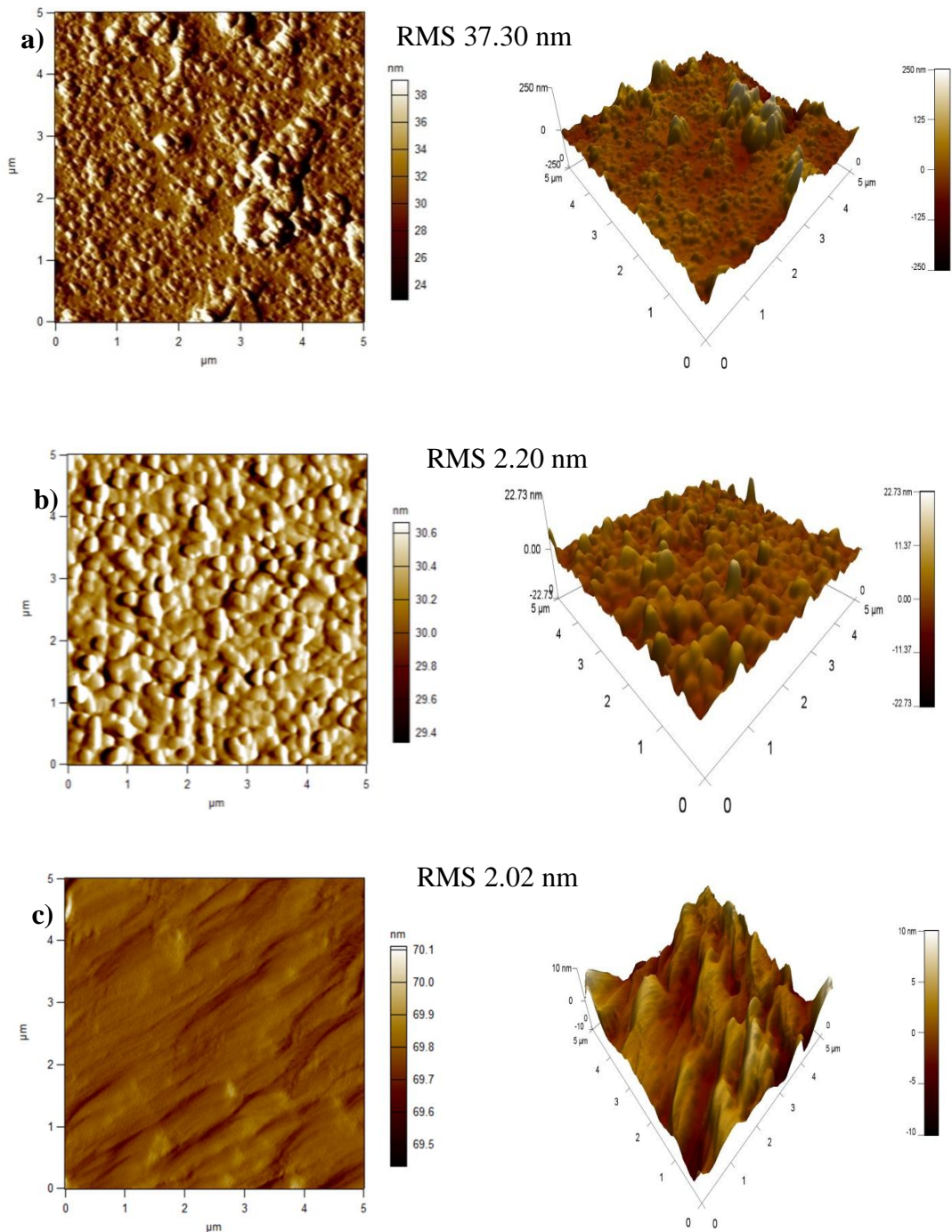


Figure III.8 : Images MEB des couches de a) ZnO/ITO, b) ZnO/ZnS (-0,9 V), c) ZnO / ZnS (-1,0 V), avec les grossissements des hétérostructures respectives.

La figure III.9 présente les images 3D et 2D, obtenues par microscopie à force atomique (AFM), de couches de ZnO électrodéposées sur des substrats en ITO et ZnS / ITO.



**Figure III.9 :** Images AFM 2D et 3D des nanostructures de a) ZnO, b) ZnO / ZnS (-0.9 V) et c) ZnO / ZnS (-1.0V).

Les images de la figure III. 9 a) montrent que la couche de ZnO déposé sur de l'ITO présente une surface avec une rugosité moyenne élevée de 37 nm. Alors que la couche de ZnO déposée

sur du ZnS / ITO présente une faible rugosité d'environ 2,0 nm. Cependant, le ZnO déposé sur du ZnS déposé à -0,9 V présente une surface granulaire uniforme avec une couverture totale du substrat (figure III.9 b) par rapport au ZnO déposé sur du ZnS déposé à -1,0 V (figure III 9 c). Les résultats de l'AFM sont bien corrélés avec ceux observés à partir d'images MEB.

### III.3. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.

La figure III.10 présente les spectres de diffraction des rayons X des hétérostructures ZnO / ITO et ZnO / ZnS avec deux potentiels de déposition de ZnS - 0.9 et -1.0V par rapport à la ECS. Comme le montre la figure III.10, aucun pic d'impuretés n'a été détecté à partir des spectres, en plus des pics de diffraction du substrat (ITO).

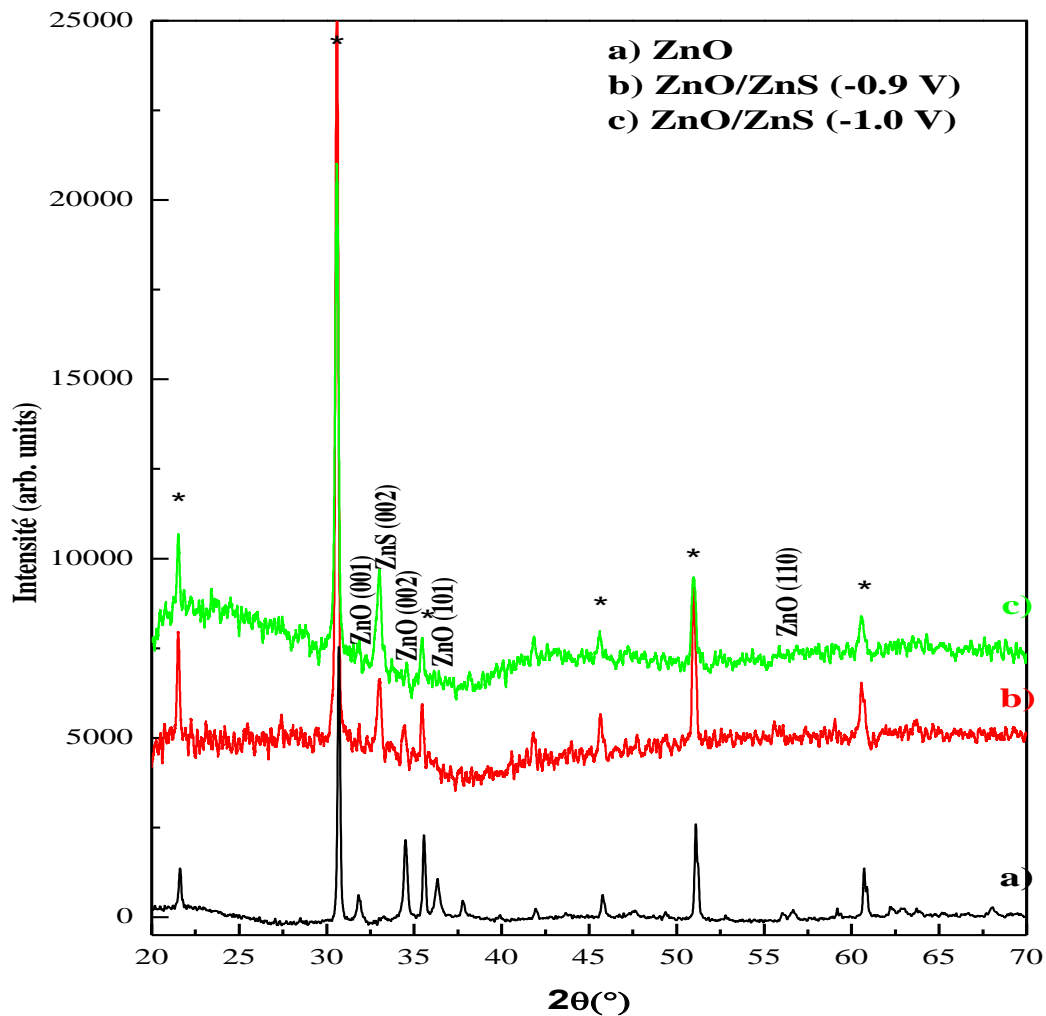


Figure III.10: Diffractogrammes des nanostructures de ZnO et ZnO / ZnS électrodéposées sur ITO à divers potentiels de déposition de ZnS.

Les pics observés à 31,72, 34,42° et 36,18° peuvent être indexés et l'orientation cristalline (001), (002) et (101) de la structure de wurtzite hexagonale de ZnO selon (fichier PDF JCPDS 36-1451). Les modèles correspondaient l'hétérostructure ZnO / ZnS avec deux types différents le potentiel de dépôt des couches de ZnS montre un pic de diffraction supplémentaire à 33.05° correspondant à l'orientation (200) de ZnS cubique selon (fichier PDF JCPDS 00-005-0566). Le ZnO déposé sur du ZnS déposé à -0,9 V montre une augmentation de l'intensité du pic avec l'orientation (002), ce qui indique la haute cristallinité des phases ZnO et ZnS de cet échantillon. La taille des cristallites des couches préparées peut être calculée en utilisant la relation Debye – Scherrer [6]:

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6)$$

Où  $k$  est la longueur d'onde du rayonnement Cu  $K\alpha_1$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  est la largeur totale à mi-hauteur et  $\theta$  est l'angle de diffraction. La taille de cristallite calculée de ZnO déposé sur ITO était de 78,32 nm. Pour la couche de ZnO déposée sur ZnS / ITO, des valeurs inférieures de 74,16 et 62,52 nm ont été obtenu pour ZnS déposé à -0,9 et -1,0 V, respectivement.

Les constantes de réseau calculées des couches de ZnO déposées sur des substrats en ITO et en ZnS / ITO étaient respectivement de  $a = b = 3,20 \text{ \AA}$  et de  $c = 5,21 \text{ \AA}$ . Ces valeurs sont conformes aux études précédentes [7]. De plus, les paramètres de maille des couches de ZnS ( $a=b=c = 5,409 \text{ \AA}$ ) restent les mêmes pour les deux potentiels de dépôt et correspondent à ceux observés dans la littérature [8].

**Tableau III .2 :** Paramètres structuraux calculés pour les nanostructures de ZnO et de ZnS.

		d (Å)	a (Å)	c (Å)
<b>ZnO</b>	34.42	2.66	3.20	5.21
<b>ZnS (-0.9 V)</b>	33.05	2.75	5.40	-
<b>ZnS (-1.0 V)</b>	33.05	2.75	5.40	-

### III.4. Caractérisations optiques.

Les propriétés optiques de ZnO sont très importantes pour nombre de leurs applications technologiques. Les spectres de transmission UV – VIS des hétérostructures ZnO et ZnO / ZnS

avec différents dépôts, les potentiels des couches de ZnS sont présentés sur la figure III. 11. L'échantillon ZnO / ITO présente le facteur de transmission le plus élevé (75%).

Alors que le ZnO déposé sur le ZnS / ITO affiche une transmission inférieure de 65 et 45% pour le ZnS déposé à -0,9 et à -1,0 V, respectivement. La diminution de la transmission de ZnO / ZnS avec l'augmentation du potentiel de dépôt de ZnS à - 0,9 V et - 0,1 V peut être due à la diminution de la cristallinité de ZnO / ZnS avec l'augmentation du potentiel de dépôt de ZnS.

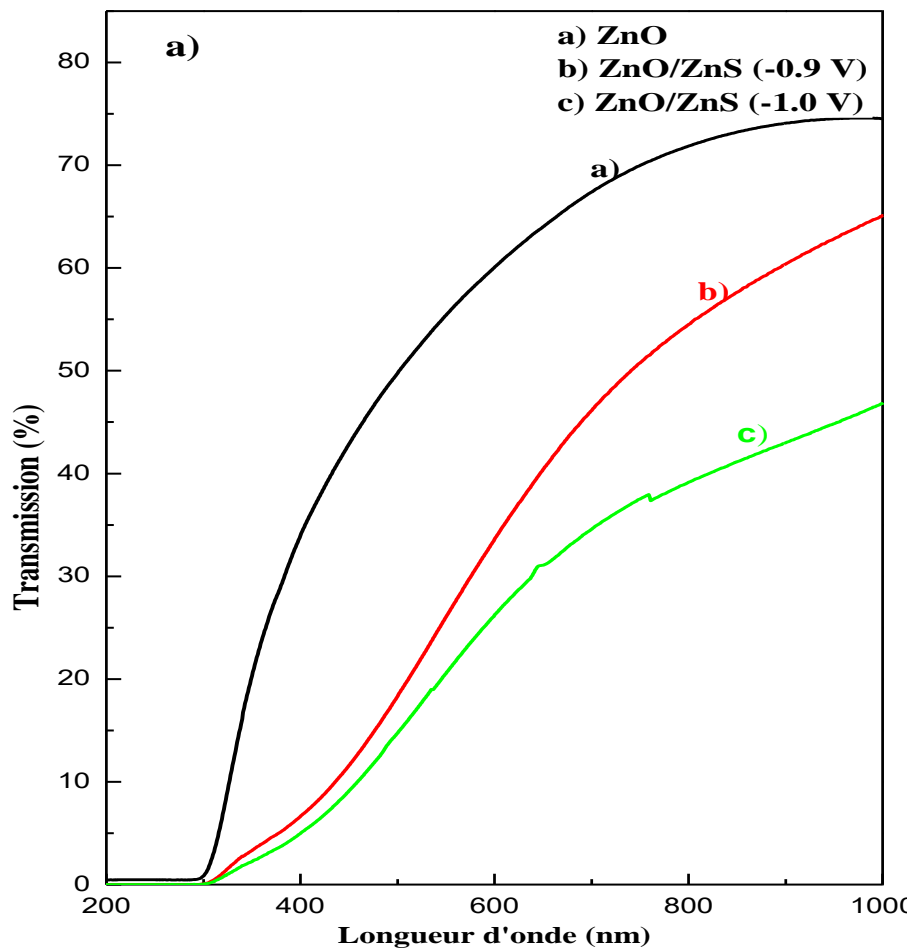


Figure III.11 : Spectres de transmission optique des nanostructures de ZnO pur et de ZnO électrodéposées à différents potentiels de ZnS.

Les énergies de la bande interdite optique peuvent être déterminées à l'aide du graphique de Tauc, c'est-à-dire un graphique  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons ( $h\nu$ ). À l'aide de la relation de Tauc [9].

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^n \quad (7)$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption et  $h\nu$  est l'énergie des photons. Comme le ZnO est un semi-conducteur à bande interdite directe,  $n=1/2$  correspond le mieux à nos résultats en tant que caractéristique de l'absorption directe de la bande interdite sans assistance de phonon. Par conséquent, la bande interdite optique a été obtenue à partir du graphique de Tauc en extrapolant les lignes droites vers le bas jusqu'à l'axe de l'énergie des photons [10].

Les graphes de Tauc des hétérostructures ZnO et ZnO / ZnS sont illustrés à la (figure III.12b). L'énergie de bande interdite de ZnO / ITO est de 3,3 eV, ce qui est en accord avec littérature [11]. Le dépôt de la couche de ZnO sur du ZnS augmente la valeur de la bande interdite. L'énergie estimée de la bande interdite de ZnO / ZnS est de 3,64 et 3,58 eV pour le ZnS déposé à -0,9 et à -1,0 V, respectivement. Lesquelles sont supérieures à ceux de ZnO pur et inférieures à celles du ZnS pur (3,68 eV). La haute énergie de bande interdite de ZnO / ZnS avec ZnS déposé à - 0,9 V est due à la cristallinité élevée de ZnO confirmée par des images MEB et diffractogrammes DRX.

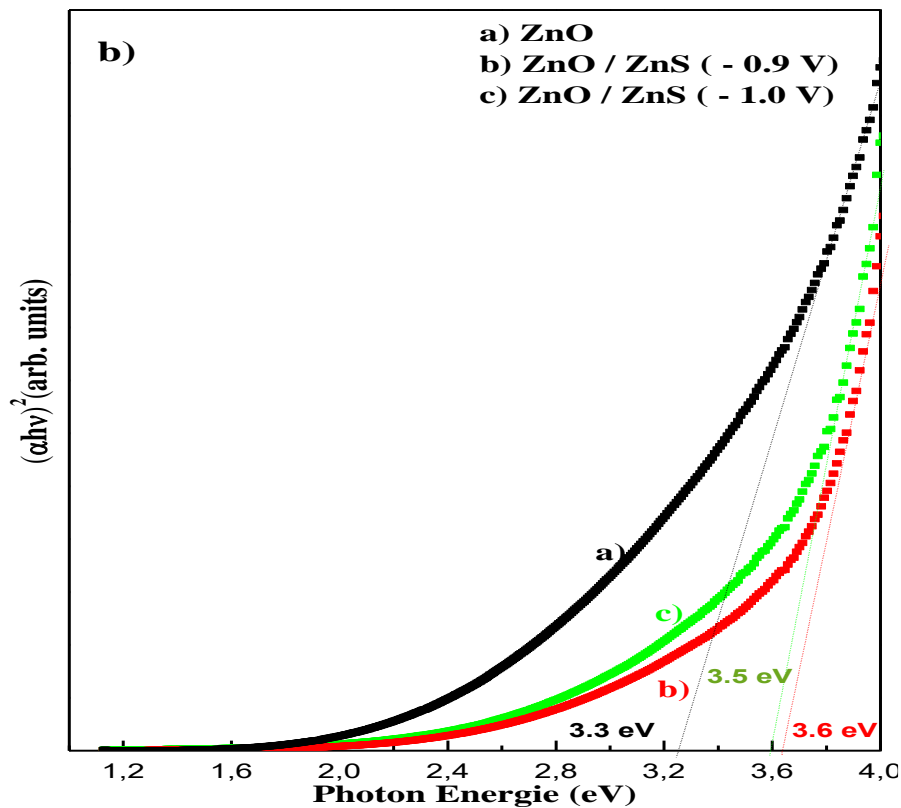


Figure III.12 : Tracé de Tauc des nanostructures de ZnO pur et de ZnO électrodéposées à différents potentiels de ZnS

## **Conclusion**

Les hétérostructures ZnO / ZnS / ITO ont été fabriquées par la méthode d'électrodéposition simple et peu coûteuse (DEC). Dans cette structure, le ZnO a été déposé sur une couche de ZnS formée à deux potentiels de déposition différents, soient -0,9 et -1,0 V. La performance de l'hétérostructure ZnO / ZnS était grandement affectée par les propriétés de la couche de ZnS. Comme le confirment les courbes CV, M-S et EIS, la conductivité électrique de ZnS sous-jacent a considérablement influencé le processus de dépôt et la cristallinité de ZnO électrodéposé. Par conséquent, une haute pureté, une cristallinité et une morphologie bien définies ont été confirmées pour l'hétérostructure ZnO / ZnS avec du ZnS déposé à -0,9 V, par DRX et MEB. L'étude UV-Vis révèle une forte transmittance de 64% dans la région ultraviolette avec une énergie de bande interdite importante de 3,6 eV pour cet échantillon.

Cette hétérostructure montre un potentiel à utiliser comme photo-catalyseur ou photo-anode.

**Références bibliographiques**

- [1] Masanobu I., Takashi O., J. Electrochem. Soc. 143, 53, (1996).
- [2] Cheng Y.-F., Yang, C., Luo J.L., J. Thin. Solid. Films, 416, 169, (2002).
- [3] Seung K.B., Jae H.S., Sung W.C., Hyung K.C., J. Vac. Sci. Technol. B.33, 104, (2015).
- [4] Miao, Z. ;Yanbo, L.; Ichiro, Y.; Jean.-J, D. J. Nanoscale.4, 1509, (2012).
- [5] Heejin K., Minsu S., Junghan L., Kijung Y., J. Phys. Chem. C. 115, 25429, (2011).
- [6] Mentar L., Baka O., Khelladi M.-R., Azizi A., Velumani S., Schmerber G., Dinia A., J. Mater. Electron. 26, 1217, (2014).
- [7] Xia F., Ming L. Z., Ismathullakhan S., Wen J. Z., Chun S L., Shuit T L., J. Adv. Mater.21 2393, (2009).
- [8] Patil J.S., Dhasade S., Thombare J., Fulari V.J., J. Shivaji Univ. 41, 2014, (2014).
- [9] Hussain S., Cao C., Nabi G., Khan W.S., Usman Z., Mahmood T.,J. Electrochim. Acta 56, 8342, (2011).
- [10] Abeles F., Optical properties of solids; CRC Press: North Holland Pub, Amsterdam, (1970).
- [11] Baka O., Azizi A., Velumani S., Schmerber G., Dinia A., J. Mater. Sci. Mater. Electron. 25, 1761, (2014).

## *Chapitre 4*

*Effet de la température de dépôt de  
ZnS sur les performances des  
hétérojonctions p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO/n-ZnS  
obtenues par dépôt électrochimique*

#### IV.1 Electrodeposition de ZnO par mode direct et mode pulsé.

Plusieurs travaux de recherches ont été effectués dans le cadre d'électrodeposition de ZnO par le mode direct (potentiostatique), en raison de sa simplicité en plus la possibilité d'obtention des couches fines à grande surface et le contrôle facile de l'épaisseur et de la morphologie. Néanmoins, il n'y a que des travaux rares qui utilisent une technique de potentiel pulsé pour l'électrodeposition de ZnO, l'utilisation du mode pulsé généralement donne des propriétés meilleures des couches électrodéposées. Aussi, l'utilisation de l'électrodeposition en mode pulsé aussi améliore la qualité du dépôt.

Dans cette partie, nous avons réalisé une étude comparative de l'influence de mode d'électrodeposition (directe et pulsé) sur les couches de ZnO, pour chercher un dépôt de ZnO ayant de bonnes propriétés en se basant sur les caractérisations photoélectrochimiques, morphologiques et optiques.

##### IV.1.1 : Caractérisations électrochimiques.

###### IV.1.1.1 : Mesure de Mott Schottky.

La figure IV.1.1 montre les courbes M-S des couches de ZnO, les mesures ont été réalisées dans une solution de KNO<sub>3</sub> 1M à une fréquence utilisée 200 Hz. La pente positive du graphique M-S confirme la caractéristique semi-conductrice du type n de ces couches. En outre, le potentiel de bande plate ( $V_{bp}$ ) de -0,74 et -0,67 V a été noté pour ZnO préparé par le mode pulsé d'électrodeposition (EP-ZnO) et électrodeposition directe (ED-ZnO). La densité des donneurs ( $N_d$ ) des couches ZnO peut être calculée en fonction de la pente par l'équation :

$$N_d = - \left( \frac{2}{e \epsilon_0 \epsilon} \right) \left( \frac{d(1/C^2)}{dv} \right)^{-1} \quad (1.1)$$

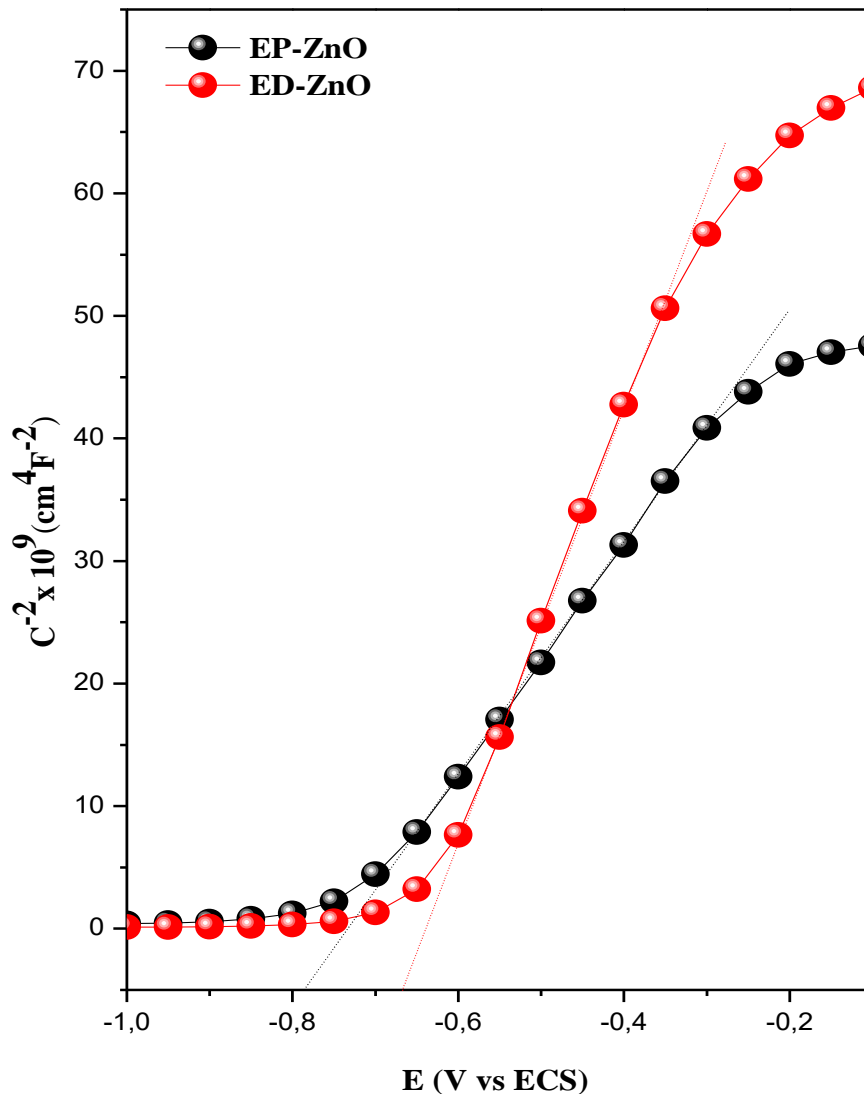
Des densités élevées de donneurs de  $1,8 \times 10^{20}$  et  $1,02 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ont été trouvées pour EP-ZnO et ED-ZnO, respectivement, ce qui est en accord avec des études antérieures [1].

À mesure que les densités des donneurs augmentent, nous prévoyons trouver une diminution de la couche de charge spatiale et une mobilité élevée pour EP-ZnO, c'est l'effet Moss-Brustien [2]. L'épaisseur de la couche de charge spatiale est dérivée de l'équation de Mott-Schottky par l'expression :

**Chapitre IV. Effet de la température de dépôt de ZnS sur les performances des hétérojonctions p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS obtenues par dépôt électrochimique**

$$W = \left[ \frac{2\varepsilon \varepsilon_0 (E - E_{bp})}{e_0 N_d} \right]^{1/2} \quad (1.2)$$

La couche de ZnO déposé par mode pulse présente une épaisseur de charge spatiale de 3,17 nm et de 4,11 nm pour les couches ZnO déposé par mode direct. La couche de charge spatiale de EP-ZnO est plus faible ce qui est expliqué par une forte interaction semi-conducteur-électrolyte ce qui entraîne une plus grande mobilité des porteurs de charge [3], comme la concentration des porteurs de charges calculée à partir les courbes de Mott-Schottky élevée et la mobilité de charge élevée dans la couche de EP-ZnO, on peut déduire que la conductivité est plus grande dans ces échantillons.



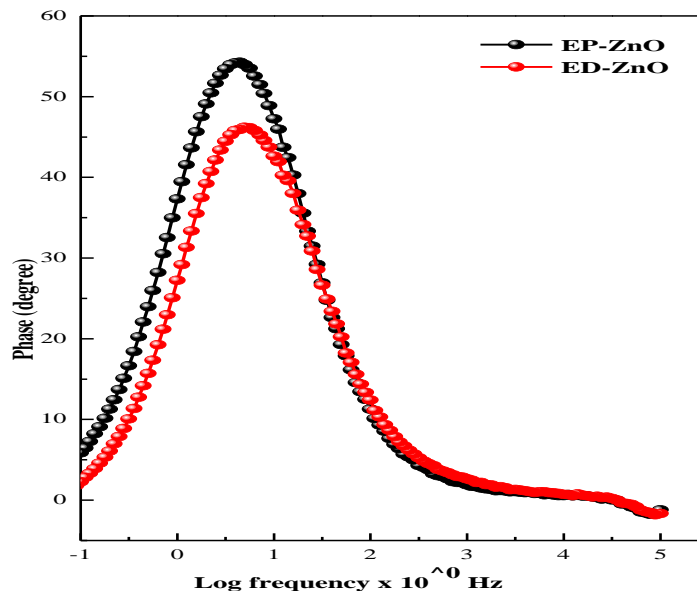
*Figure IV.1.1 : Courbes Mott-Schottky de EP- ZnO et de ED-ZnO. (Dans les deux cas, la fréquence employée était de 200 Hz.).*

#### IV. 1.1.2 Mesures de Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Un circuit électrique équivalent simple a été utilisé pour s'adapter aux données SIE pour expliquer le transport et la recombinaison des électrons injectés dans la couche nanocristalline. Les diagrammes Bode (Figure IV.1.2) dans l'électrolyte de 1M KNO<sub>3</sub> sous un potentiel de -1.2 V et pour une gamme de fréquence allant de 10<sup>5</sup> à 10<sup>-2</sup> Hz. La durée de vie des électrons ( $\tau_e$ ) peut être calculée à partir du diagramme de Bode en utilisant l'équation suivante [4] :

$$\tau_e = \frac{1}{2\pi f_{mid}} \quad (1.3)$$

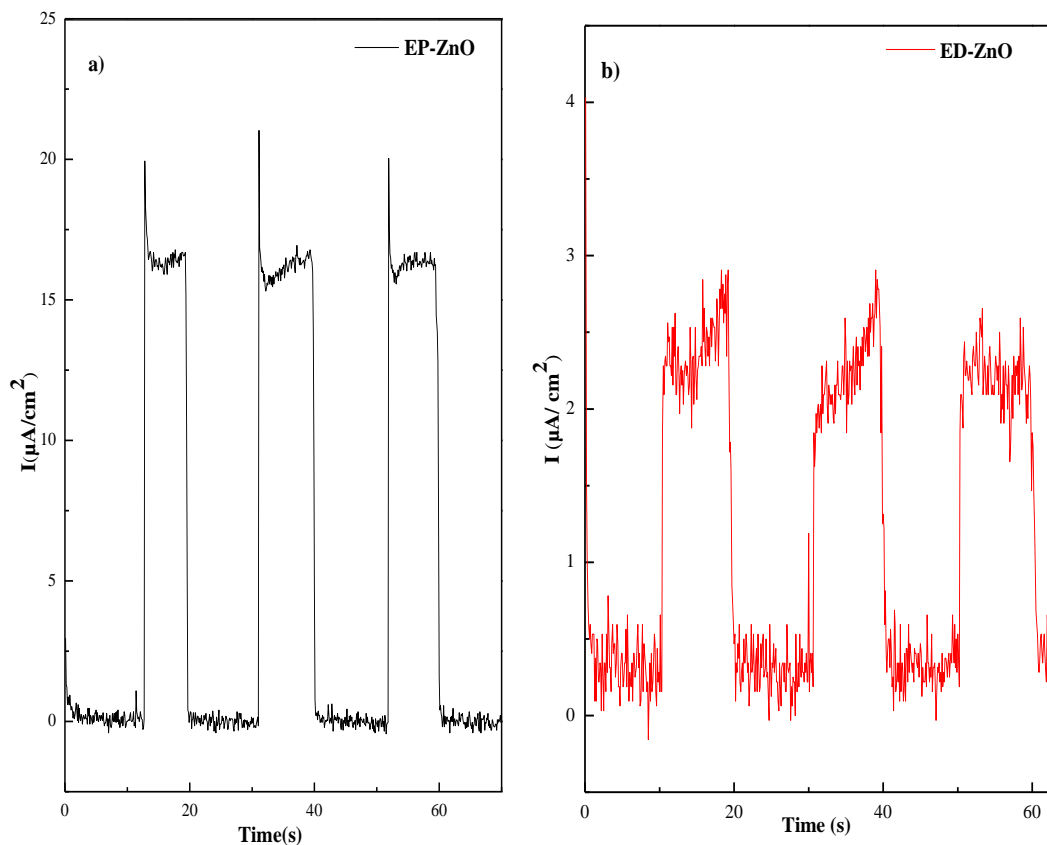
( $f_{mid}$ ) est le pic dans la région de fréquence moyenne. La figure (IV. 1.2) révèle des diagrammes de bode, la fréquence du pic dans la région médiane  $f_{mid}$  est de 5,28 Hz pour PE-ZnO et 4,30 Hz pour la ED-ZnO. Les valeurs de la durée de vie des électrons ( $\tau_e$ ) calculées vont 37,0 ms et 30,14 ms pour les couches EP-ZnO et ED-ZnO, respectivement. La durée de vie électronique plus longue est obtenue pour EP-ZnO, ce qui indique une suppression plus efficace de la réaction arrière entre les photoélectrons dans la bande de conduction de ZnO et et le couple NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/ NO<sub>2</sub><sup>-</sup> dans l'électrolyte [5]. Ceci se traduit par l'amélioration du photocourant et de l'efficacité de conversion d'énergie dans le périphérique EP-ZnO.



**Figure IV.1.2 :** Diagrammes de Bode des couches de EP-ZnO et ED-ZnO, réalisées dans un électrolyte de 1 M KNO<sub>3</sub>.

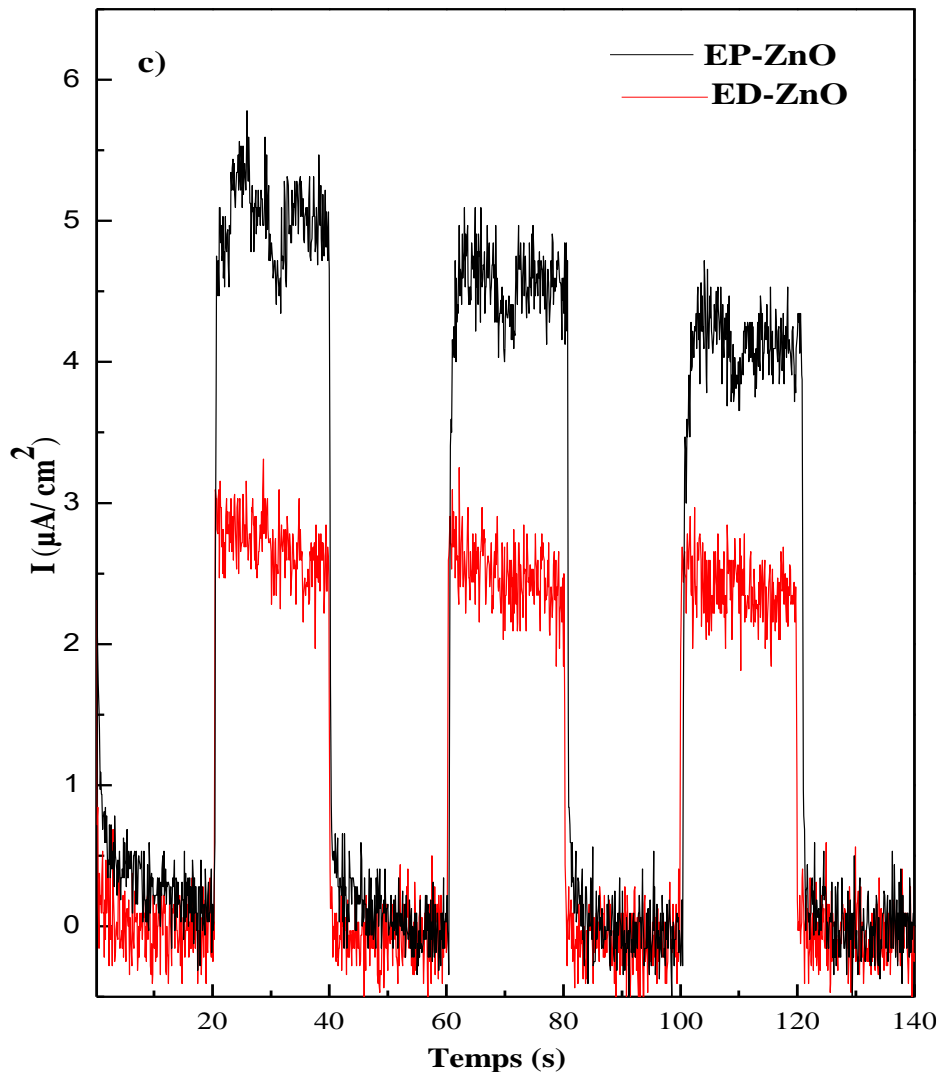
### IV. 1.1.3 Caractérisation photoélectrochimique.

Une série des mesures photoélectrochimique (PEC) a été effectuée pour évaluer les propriétés photoélectrochimiques de EP-ZnO et ED-ZnO. Les mesures PEC ont été effectuées dans une solution d'électrolyte de 1 M KNO<sub>3</sub> à pH 7,0. Une étude I-t chrono-ampérométrique a été réalisée pour examiner la réponse photocourant de nos échantillons en fonction du temps sous excitation UV et lumière blanche. Les courbes I-t enregistrées pour les échantillons EP-ZnO et ED-ZnO, sous excitation lumineuse ultraviolette, à potentiel de +0,7 V et + 0,6 V respectivement, sont présentées sur la figure IV.1. 3 (a et b). Dans l'obscurité, les courbes présentent un courant noir très faible de 0.5 et 0.1  $\mu\text{A} / \text{cm}^2$  pour EP-ZnO et ED-ZnO, respectivement. Sous irradiation UV, on observe une apparition du courant anodique, on a noté des valeurs de photo-courant de 20  $\mu\text{A}$  pour EP-ZnO et de 2,4  $\mu\text{A}$  pour ED-ZnO. L'allure des photoréponses, présente une pointe dans la photoresponse en raison de l'effet de recombinaison des excitons sous illumination puis rapidement retour à un courant stable.



*Figure IV.1.3 : Réponses photo-courants de a) EP-ZnO, b) ED-ZnO sous excitation lumineuse UV (365 nm / 700 $\mu\text{W}$ ).*

Les réponses photocourant (I-t) enregistrées pour les échantillons EP-ZnO et ED-ZnO, sous irradiation d'excitation de lumière blanche (100 mW / cm<sup>2</sup>) sont indiquées sur la figure IV.1.3.c. Sous illumination le photocourant affiche une augmentation à 5.5 μA pour EP-ZnO et de 3.1 μA pour ED-ZnO. EP-ZnO présente une amélioration de la réponse photocourant sous la source d'excitation UV et lumière blanche. Ceci s'explique par la grande concentration du transporteur et de la mobilité supérieure [6] ; comme l'ont prédit les études électrochimiques.



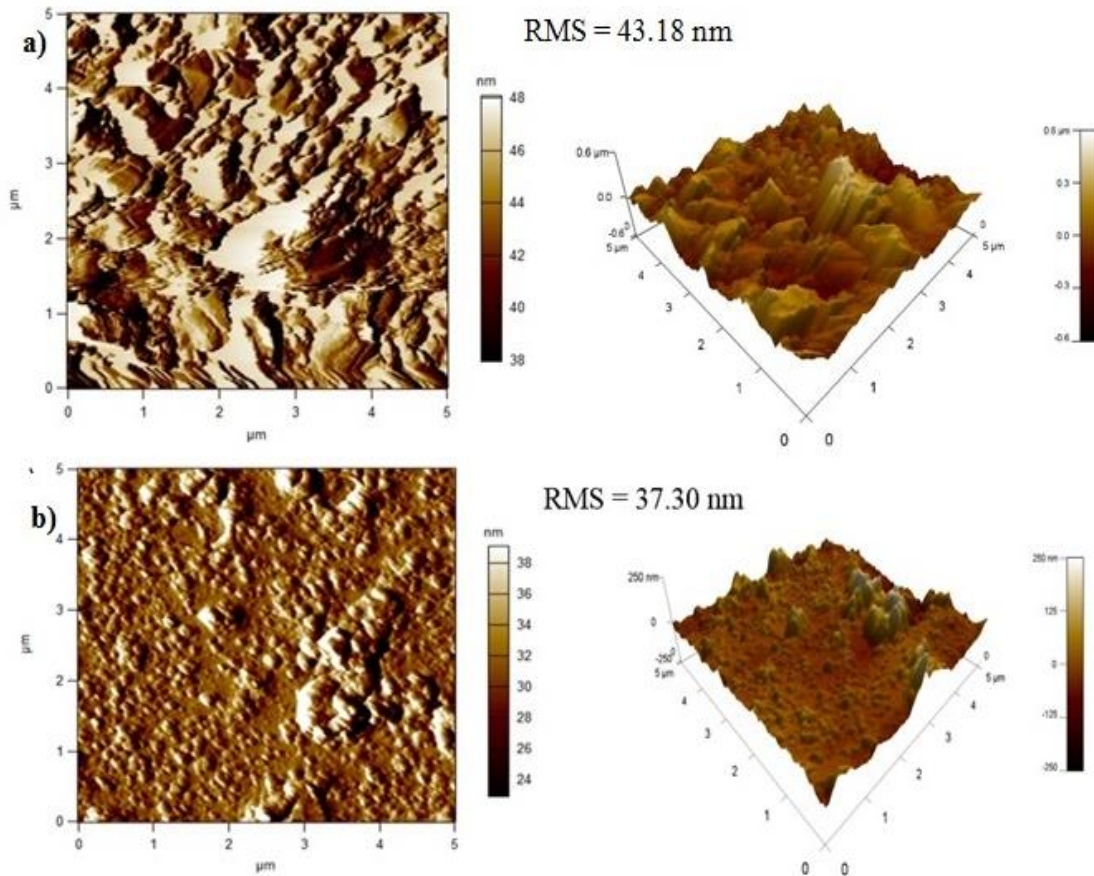
*Figure IV. 1.3c : Réponses photo-courants de EP-ZnO et ED-ZnO sous excitation lumineuse par la lumière blanche de (100 mW / cm<sup>2</sup>).*

L'apparition du photocourant anodique indique que les deux couches ZnO fonctionnent comme un semi-conducteur de type n. Ceci est en accord avec les résultats de l'analyse de Mott-Schottky.

## IV.1.2 : Caractérisation morphologique.

### IV.1.2.1 : Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM).

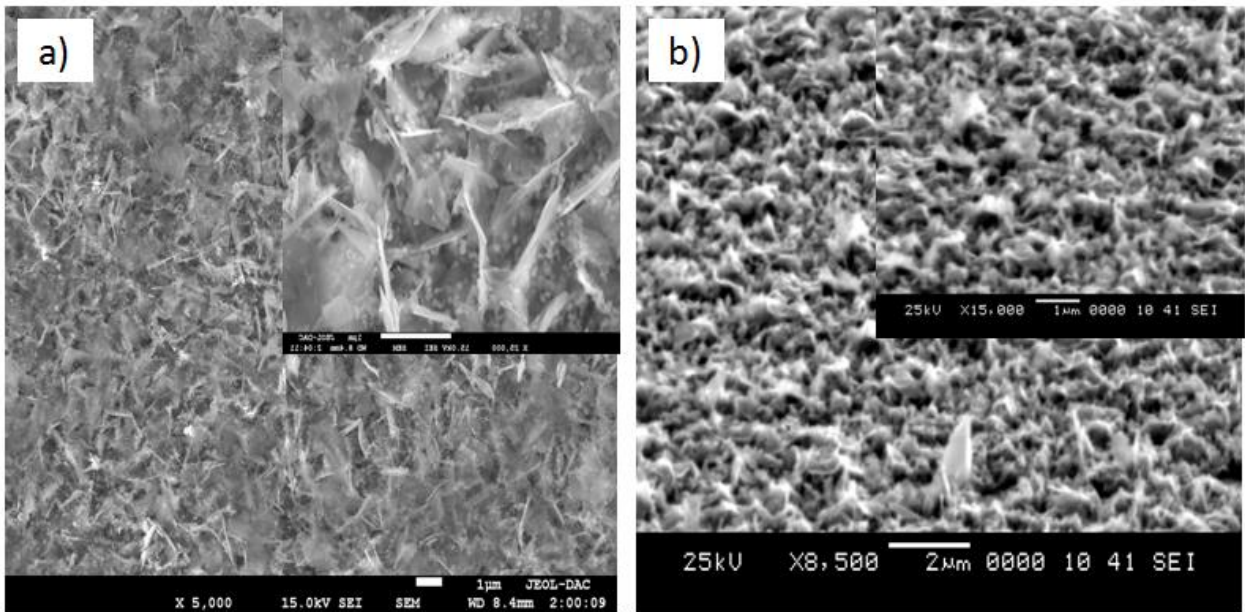
La figure IV.1.4 présente des images en 2D et 3D de microscopie à force atomique (AFM) des couches d'oxyde de zinc déposé sur un substrat d'ITO par deux modes différents d'électrodéposition. On peut voir à partir des images de cette figure que le ED-ZnO montre une morphologie granulaire ; Bien que la couche de EP-ZnO présente un agrégat non homogène. La rugosité moyenne (RMS) obtenue à partir des données AFM indique que la surface de ED-ZnO était plus lisse (37.30nm) que la surface du couche EP-ZnO (43.18nm).



*Figure IV.1.4 : Images AFM 2D et 3D avec le mode non-contact des nanostructures de ZnO : a) EP-ZnO, b) ED-ZnO.*

#### IV.1.2.2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).

L'aspect de la surface des dépôts a été étudié également par microscopie électronique à balayage (MEB). Les dépôts réalisés selon les deux différents modes d'électrodéposition sur le substrat d'ITO ont été observés et les images obtenues sont présentées sur la figure IV.1.5. D'après ces images, il est clair que la morphologie des nanostructures de ZnO est fortement dépendante de la technique de déposition. En outre, la distribution du dépôt sur la surface du substrat dans l'échantillon EP-ZnO est plus homogène que celle de ED-ZnO. On remarque aussi que la surface du substrat pour le dépôt de EP-ZnO est uniformément couverte par des enchevêtrements nano feuilles de ZnO; d'autre part la couche de ED-ZnO est entièrement couverte par des nano feuilles mixtes de des grains distribués non uniformément sur la surface du substrat.



*Figure IV.1.5 : Images MEB des nanostructures de ZnO élaborées sur ITO par le mode pulsé et directe de l'électrodéposition.*

#### IV.1.3 : Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX).

Les diagrammes de diffraction de rayons X (XRD) des nanostructures EP-ZnO et ED-ZnO avec différentes méthodes de dépôt sont montrés dans la figure IV.1.6. Aucun pic d'impuretés n'a été détecté en dehors des pics de diffraction de l'oxyde d'indium de substrat d'ITO, ce qui indique que tous les couches étaient composées de phases pures de ZnO. Pour les deux échantillons, le pic fort à  $2\theta = 34,43^\circ$  peut être indexé sur la structure ZnO de wurtzite

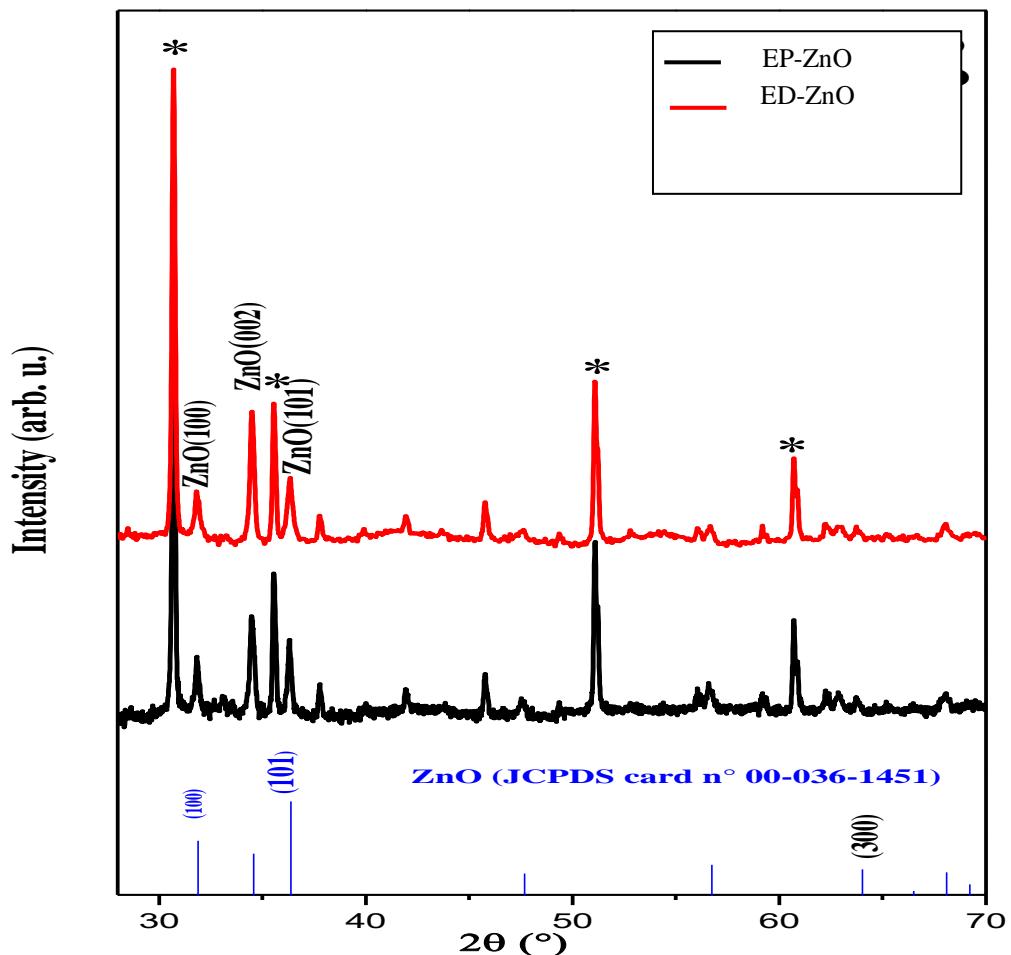
**Chapitre IV. Effet de la température de dépôt de ZnS sur les performances des hétérojonctions p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS obtenues par dépôt électrochimique**

hexagonale avec une orientation (002) selon la fiche PDF JCPDS : 00-036-1451, constantes de réseau ( $a = b = 3,19 \text{ \AA}$  et  $c = 5,20 \text{ \AA}$ ) également en accord avec d'autres études [7] ; il n'y a pas de changement significatif dans les constantes de réseau.

La taille des cristallites de couches préparées a été calculée en utilisant l'équation de Debye-Scherrer [8].

$$D = \frac{0,94 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1.4)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de Cu  $K\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ),  $\theta$  est l'angle de diffraction et  $\beta$  est la largeur totale à la moitié maximum. Nous avons déterminé en ajustant les pics de profil gaussiens aux données expérimentales. Les valeurs de la taille moyenne des cristallites des dépôts de EP-ZnO et ED -ZnO PEC sont respectivement de 74,4 et 78,0 nm.



*Figure IV.1.6 : Diffractogrammes des nanostructures de PE-ZnO et de DE-ZnO et le profil de référence pour la wurtzite ZnO.*

#### IV.1.4 : Caractérisations optiques.

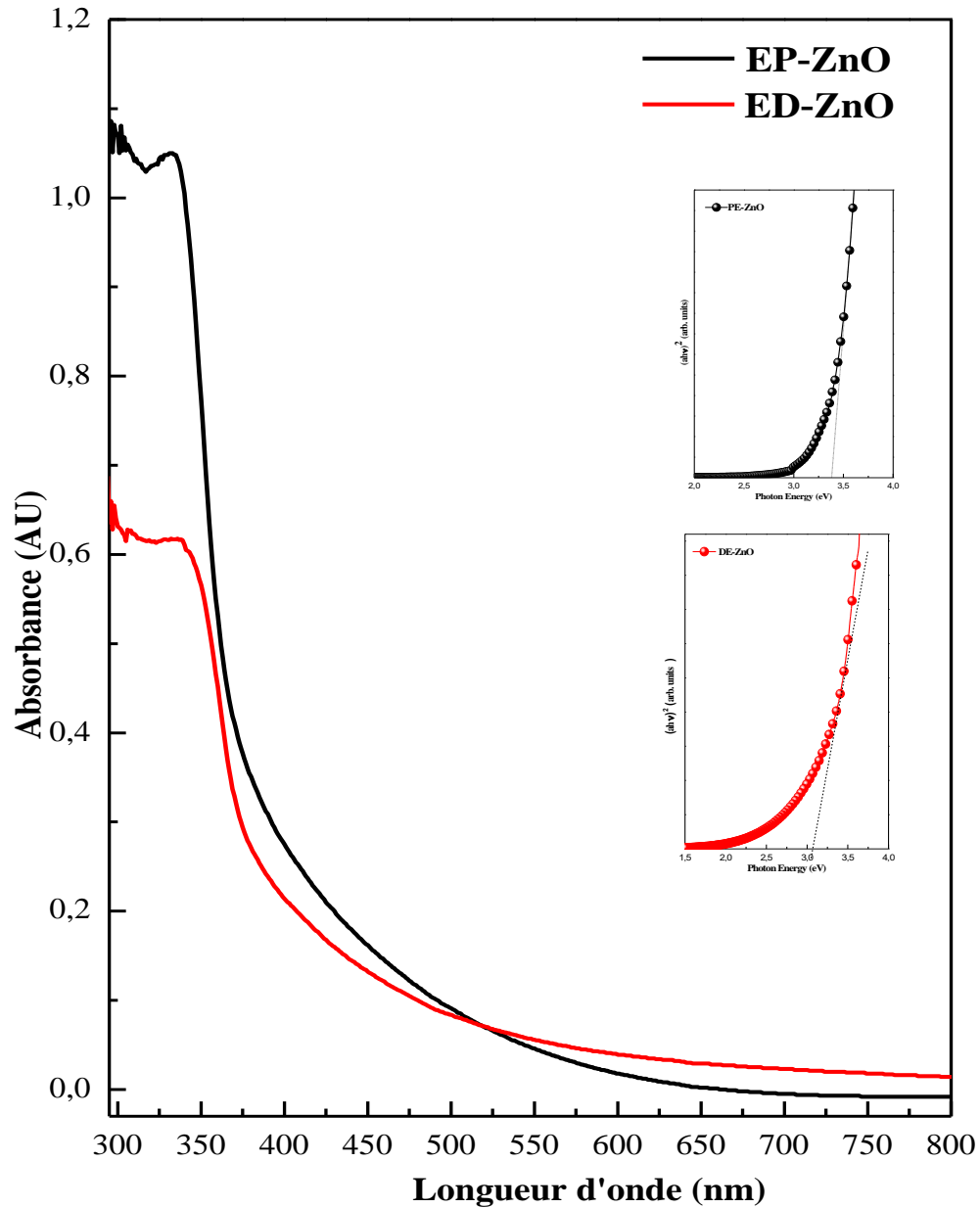
##### IV.1.5.1 : Spectroscopie UV-Visible.

Les spectres d'absorbance des couches de EP-ZnO et de ED-ZnO sont mesurés en fonction de la longueur d'onde dans la plage de 295 à 800 nm et sont présentés sur la figure IV.1.7. Une forte absorption a été notée pour les deux échantillons, pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, ce qui est typique de l'absorbance optique de l'oxyde de zinc. On constate que, le pic d'absorption du EP-ZnO est situé dans la région ultraviolette vers des longueurs d'onde inférieures à 334 nm, alors que le pic d'absorption du ED-ZnO est positionné autour de 340 nm. En outre, le EP-ZnO présente une absorption significativement plus élevée que la couche ED-ZnO. Cela s'explique par la formation de granulométrie supérieure de ZnO par le mode direct (ED) de l'électrodéposition. E. G. Goh et al. [9] ont signalé que pour des tailles de grains supérieures à 70 nm, l'absorbance des couches diminue avec l'augmentation de la taille du grain en raison de la diminution de la densité des particules avec une augmentation de la taille des grains. Cela est en accord avec notre résultat.

L'énergie de bande interdite a été évaluée à partir d'un diagramme de Tauc [10] :

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^n \quad (1.5)$$

Où,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $h\nu$  est l'énergie du photon,  $A$  est une constante,  $E_g$  est l'écart de bande du matériau,  $n$  est un nombre qui dépend de la nature de la transition.  $n = 1/2$  pour la transition directe. L'énergie de la bande interdite de EP-ZnO est estimée de 3,3 eV, se révélant légèrement plus élevé que de la bande de ED-ZnO (3.2 eV) en raison de la taille de grain inférieure de EP-ZnO confirmée par l'analyse DRX.



*Figure IV.1.7 : Spectres d'absorption UV-Vis des couches de EP-ZnO et ED-ZnO avec différentes techniques d'élaboration. Encadré : Tracé de Tauc des nanostructures EP-ZnO et ED-ZnO.*

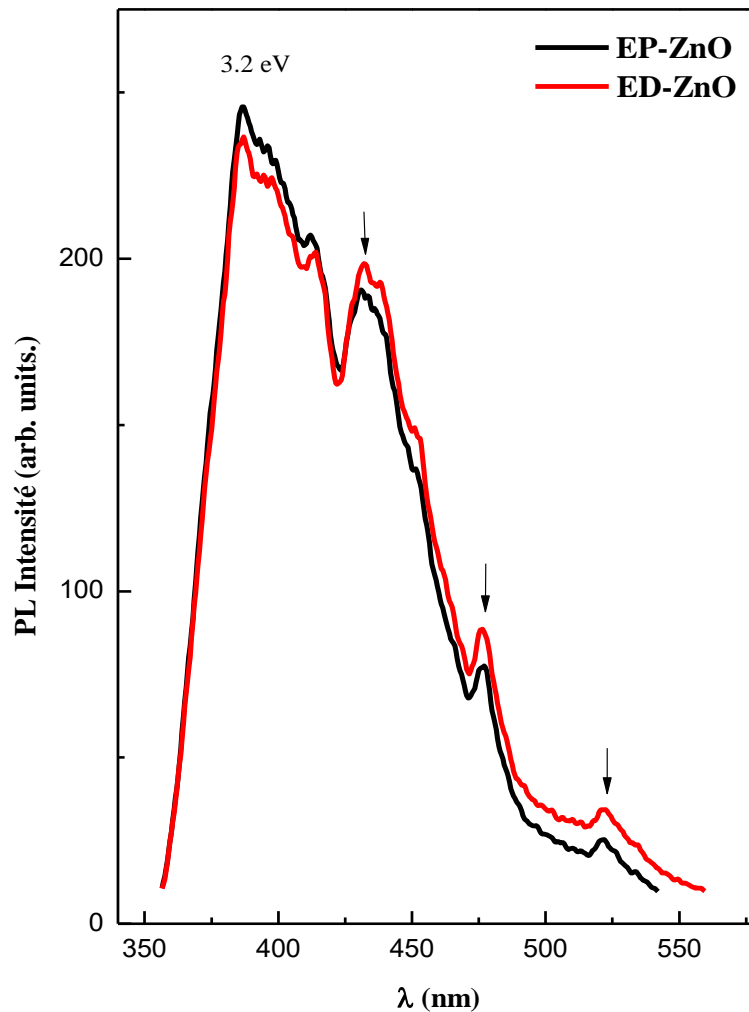
#### IV.1.4.2 : Spectroscopie de Photoluminescence (PL).

Les spectres de photoluminescence (PL) des couches de EP-ZnO et ED-ZnO sont présentés sur la figure IV.1.8. Il est bien connu que l'émission UV de dépôt de ZnO provient d'une recombinaison excitonique correspondant à l'émission proche de bande de ZnO. Tandis que des émissions de niveau profond (NP) dans les régions spectrales violet, bleu et vert sont

#### Chapitre IV. Effet de la température de dépôt de ZnS sur les performances des hétérojonctions p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS obtenues par dépôt électrochimique

dues à la recombinaison de trous photo générés avec différents défauts de structure, par exemple, des états de charge ionisés de défauts intrinsèques, des postes vacants en oxygène, des interstitiels Zn, des postes vacants en zinc, des antisite oxygène, etc. tous ces défauts ont identifié le type de conduction du semi-conducteur.

Les échantillons ZnO montrent une bande d'émission UV nette d'environ 387 nm (3,2 eV), en raison de l'émission typique d'excitons ou de l'émission proche du bord de bande, c'est-à-dire la recombinaison d'électrons photo générés avec des trous dans des pièges près de la bande de valence [11]. Suivi par deux luminescences violettes, le premier pic de luminescence violet-I à 412 nm (3,0 eV) se produit par une transition possible d'électrons piégés aux défauts interstitiels Zn ( $Zn_i$ ) à la bande de valence [12]. Alors que le deuxième pic de luminescence violet-II à 432 nm (2,87 eV) survient grâce à une possible transition d'électrons entre le niveau de défauts ioniques Zn interstitiels ( $Zn_i^+$ ) et la bande de valence. Ainsi, ces défauts de donneurs sont la source de la conductivité du type n dans nos échantillons. Le pic de luminescence bleue apparaissant à 476 nm (2,60 eV) se produit par une transition potentielle d'électrons de la bande de conduction vers l'antisite d'oxygène ( $O_{Zn}$ ) [13] et une bande d'émission verte autour de 522 nm (2,37 eV) lorsque les trous photogénérés sont piégés, la vacance d'oxygène de niveau profond ( $V_o$ ) se recombine avec les électrons piégés dans un niveau peu profond situé juste en dessous de la bande de conduction.



*Figure IV.1.8 : Spectres de photoluminescence à température ambiante (PL) d'échantillons de EP-ZnO et de ED-ZnO avec différentes techniques de dépôt.*

## Conclusion

En conclusion, des couches ZnO ont été élaborées en utilisant deux modes d'électrodeposition, un mode direct et l'autre pulsé. Les résultats montrent que les dépôts de ZnO obtenus par mode pulsé ont meilleures propriétés. La mesure photocourant montre une photo-réponse élevée ( $I_{PH}$ ) en raison de l'amélioration du transport de charge due à la diminution de la densité des défauts dans la couche de ZnO. En plus, l'augmentation de la séparation électrons-trous. Une amélioration des propriétés électrochimiques et d'homogénéité des dépôts sont également observées. Les informations dérivées de ces résultats et spécialement les résultats d'analyse optique nous encourageant d'utiliser les couche de ZnO, déposées en mode pulse, dans les cellules photovoltaïques a base des jonctions p-n.

**IV.2 Effet de la température de dépôt de ZnS sur les performances des hétérojonctions p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS obtenues par dépôt électrochimique.**

Les cellules solaires à base de matériaux inorganiques ont fait l'objet de nombreuses recherches au cours des 20 dernières années en raison de leurs excellentes propriétés photovoltaïques [1,2]. L'oxyde de cuivre (Cu<sub>2</sub>O) est un matériau candidat prometteur pour la production de cellules solaires à faible coût en raison de son faible coût, de sa non-toxicité et de sa stabilité à long terme [3, 4]. Un dispositif d'hétérojonction p-n d'oxydes métalliques constitué de nanostructures p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS a été déposé sur un substrat ITO par électrodéposition en trois étapes. L'effet de la température de dépôt de la couche de ZnS sur les propriétés de l'hétérojonction a été étudié par différentes techniques.

Ce chapitre sera consacré à l'interprétation et les caractérisations des résultats. Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre l'analyse électrochimique dont les courbes de Mott-Schottky obtenus les mesures photo-électrochimiques, puis les différents diagrammes de Nyquist. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation structurale, morphologique, optique des dépôts et les mesures de courant-tension.

**IV.2.1 Caractérisations électrochimiques.**

**IV.2.1.1 Mesure de Mott Schottky.**

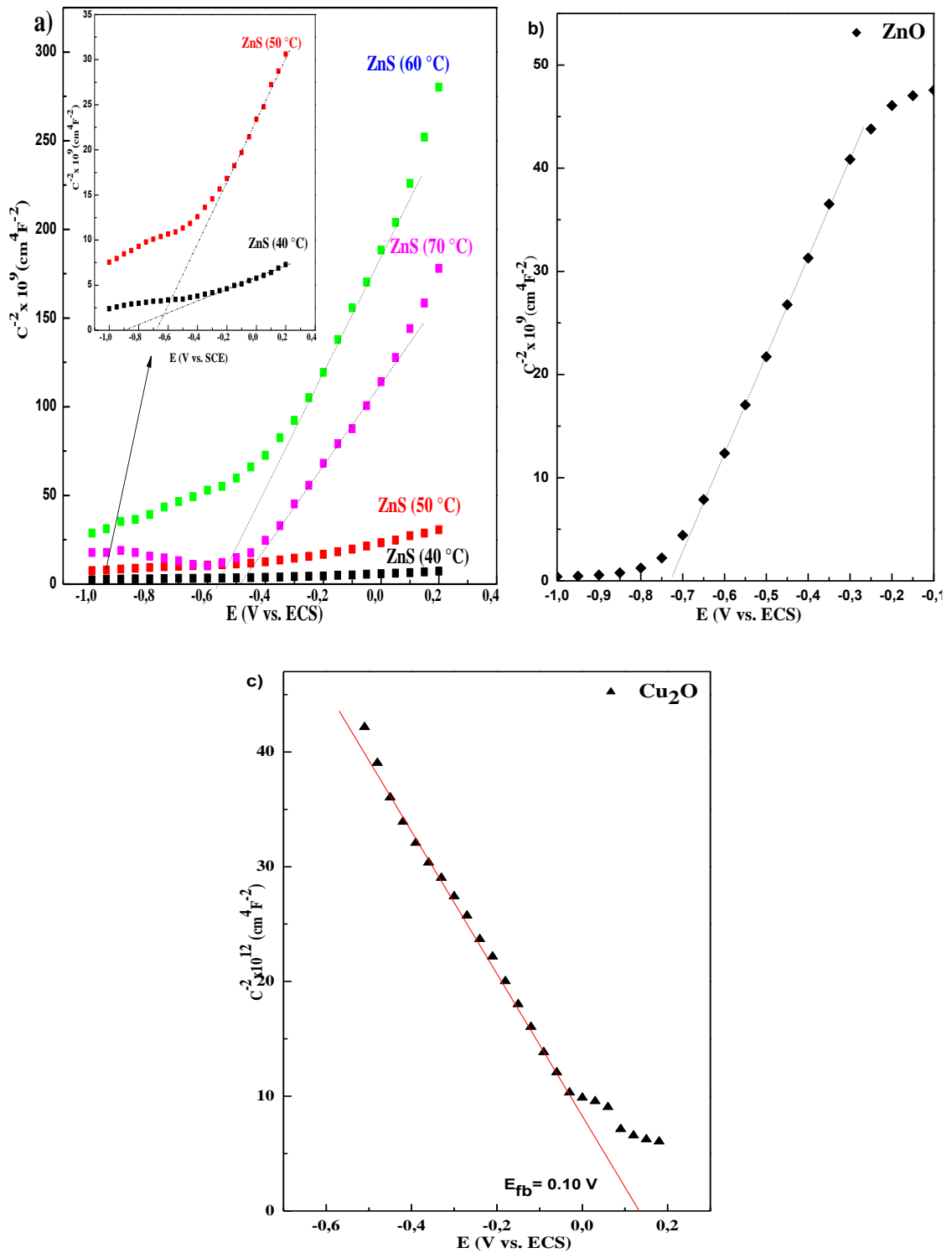
L'analyse Mott-Schottky (MS) convient pour obtenir des informations sur les caractéristiques du semi-conducteur, telles que le potentiel de la bande plate et la concentration accepteur / donneur, sans endommager sa surface. Elle est basée sur l'étude de l'interface semi-conducteur / solution et la mesure de la capacité de la couche d'appauvrissement en semi-conducteur en fonction de la tension appliquée selon la relation de Mott-Schottky [5, 6].

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left( E - E_{bp} - \frac{kT}{e} \right) \quad \text{Pour semiconducteur de type-n} \quad (2.1)$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{-\epsilon\epsilon_0 e N_A} \left( E - E_{bp} - \frac{kT}{e} \right) \quad \text{Pour semiconducteur de type-p} \quad (2.2)$$

Où  $e$  est la charge électronique  $\epsilon_0$  est la permittivité dans le vide,  $\epsilon$  est la constante diélectrique qui est 8,5 pour ZnO [7] et 7,6 pour Cu<sub>2</sub>O [8],  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température absolue,  $N_D$  et  $N_A$  sont donneurs et la concentration d'accepteur des semi-conducteurs de type n et de type p, respectivement et  $E_{fb}$  est le potentiel de la bande plate.

Chapitre IV. Effet de la température de dépôt de ZnS sur les performances des hétérojonctions p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS obtenues par dépôt électrochimique



**Figure IV.2.1:** Courbes de Mott-Schottky enregistrées dans un électrolyte de 1.0 M KNO<sub>3</sub> a) pour les couches de ZnS déposées à différentes températures b) pour la couche de ZnO c) pour Cu<sub>2</sub>O enregistrés dans 0,5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La figure IV.2.1 présente des couches de ZnS de Mott-Schottky déposées à différentes températures, une couche de ZnO et une couche de Cu<sub>2</sub>O, respectivement. Il est clair que

## Chapitre IV. Effet de la température de dépôt de ZnS sur les performances des hétérojonctions p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS obtenues par dépôt électrochimique

l'équation de Mott-Schottky est valable dans une large gamme de potentiel, ce qui indique des états de surface électroniques bien définis. Les tracés M-S des figures IV.2.1a-b montrent des lignes droites avec des pentes positives qui confirment la caractéristique de type n des couches de ZnS et de ZnO. Tandis que, la pente négative du tracé M-S sur la figure 1c confirme la conductivité de type p de la couche de Cu<sub>2</sub>O. De plus, la présence de plusieurs régions linéaires dans les tracés M-S des couches de ZnO et de ZnS indique l'existence de niveaux de donneurs multiples [9].

Les potentiels de bande plate ont été déterminés à partir de l'extrapolation de la partie linéaire des tracés M-S à  $\frac{1}{C^2} = 0$ , tandis que les valeurs de concentration du donneur et de l'accepteur ont été calculées à partir de la pente des courbes M-S ( $\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D}$ ), les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau IV.2.1.

Comme le montrent les données du tableau IV.2.1, la concentration de l'accepteur était de  $5.01 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour la couche de Cu<sub>2</sub>O, ce qui concorde avec la littérature ( $10^{15}$ - $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) [10]. En ce qui concerne la couche de ZnO, on a obtenu une concentration élevée en donneur de  $1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , conformément à d'autres études [11]. Par ailleurs, les couches de ZnS présentent une concentration élevée de donneurs. En augmentant la température de dépôt de ZnS de 40 à 70 °C, la concentration en donneur diminue de  $2.51 \times 10^{21}$  à  $7.28 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Ainsi, la couche de ZnS déposée à une température plus élevée a la conductivité la plus basse. Cela peut être dû à la densité plus élevée des joints de grains associés à la taille plus petite des cristallites de cet échantillon observée dans les diagrammes DRX [12]. En conséquence, le potentiel de bande plate des couches de ZnS a augmenté de -0,94 à -0,51 V / ECS avec l'augmentation de la température de dépôt de 40 à 70 °C, ce qui peut être dû à la diminution de la concentration en donneur dans les couches de ZnS de type n [13].

### IV.2.1.2 Mesure de la Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est l'une des procédures les plus courantes d'évaluation des propriétés électriques des matériaux en raison de sa sensibilité. La figure IV.2.2 présente les diagrammes de Nyquist des hétérojonctions Cu<sub>2</sub>O et Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS, avec différentes températures de dépôt de ZnS couche, enregistrée dans une solution 0,5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et une gamme de fréquences allant de  $10^5$  à  $10^{-2}$  Hz. Comme indiqué sur les figures IV.2.2 a-b, les spectres SIE de tous les échantillons montrent un demi-cercle à haute

**Chapitre IV. Effet de la température de dépôt de ZnS sur les performances des hétérojonctions p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS obtenues par dépôt électrochimique**

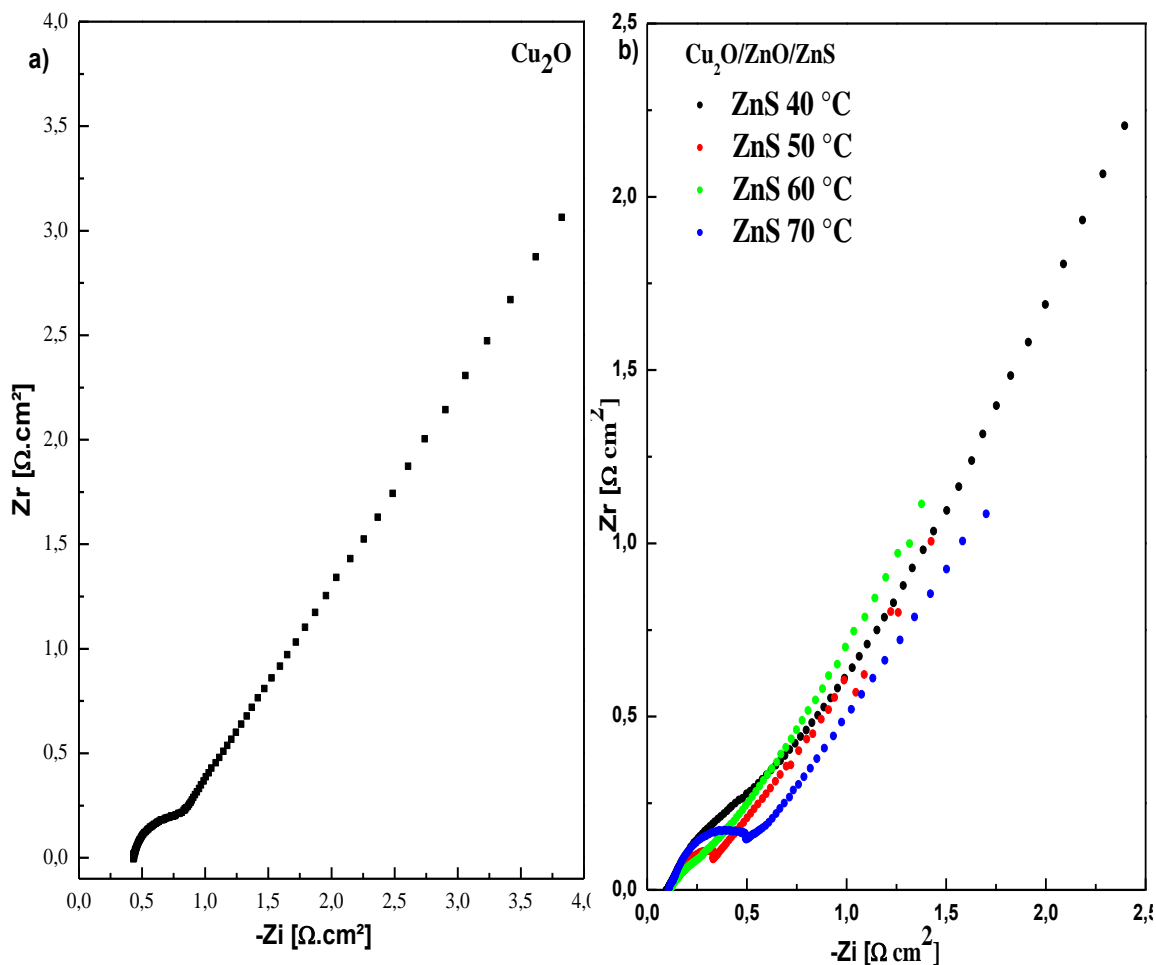
fréquence suivi d'une ligne diagonale à basse fréquence (impédance de Warburg). Il est bien connu que le demi-cercle est égal à la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ), tandis que la diagonale est liée au processus de diffusion. Dans notre cas, la ligne Warburg était dominante. Dans un tel système, le transport de masse est limitant en raison du taux élevé de transfert de charge et du faible taux de recombinaison. Ce qui va certainement améliorer les performances du dispositif à cellule solaire [14].

La réduction du diamètre du demi-cercle est liée à la diminution de la résistance de transfert de charge inter-faciale ( $R_{ct}$ ) à travers l'interface électrode / électrolyte [15]. En ajustant les courbes de Nyquist, nous avons obtenu les valeurs de résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) de la couche de Cu<sub>2</sub>O et des hétérojonctions Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS, avec différentes températures de dépôt de la couche de ZnS, comme résumé dans le tableau IV.2.1.

**Tableau IV.2.1 :** *La densité de porteurs, le potentiel de bande plate et la résistance de transfert de charge de toutes les couches en hétérojonction Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS / ITO avec différentes températures de dépôt de ZnS.*

Echantillon	$N_{D,A}$ (/cm <sup>-3</sup> )	$V_{bp}$ (V/SCE)	Jonctions	$R_{ct}$ (kΩ.cm <sup>2</sup> )
<b>ZnS (40 °C)</b>	$2.51 \times 10^{21}$	-0.94	Cu <sub>2</sub> O/ZnO/ZnS (40 °C)	1.088
<b>ZnS (50 °C)</b>	$4.94 \times 10^{20}$	-0.72	Cu <sub>2</sub> O/ZnO/ZnS (50 °C)	0.45
<b>ZnS (60 °C)</b>	$5.06 \times 10^{19}$	-0.59	Cu <sub>2</sub> O/ZnO/ZnS (60 °C)	0.41
<b>ZnS (70 °C)</b>	$7.28 \times 10^{19}$	-0.51	Cu <sub>2</sub> O/ZnO/ZnS (70 °C)	0.57
<b>ZnO</b>	$1.80 \times 10^{20}$	-0.74	/	/
<b>Cu<sub>2</sub>O</b>	$5.01 \times 10^{17}$	+0.10	/	/

Il est clair que les valeurs  $R_{ct}$  des hétérojonctions Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS sont inférieures à celles de la couche de Cu<sub>2</sub>O, ce qui indique que la résistance du mouvement de la charge était significativement plus faible dans l'interface d'hétérojonction Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS. Ainsi, l'hétérojonction Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS améliore considérablement l'efficacité de la séparation des paires électron-trou photogénérés [16]. A l'exception des hétérojonctions Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS avec ZnS déposées à 40 ° C et 70 ° C qui présentent un  $R_{ct}$  supérieur à la couche de Cu<sub>2</sub>O.



**Figure IV.2.2:** Tracés EIS de Nyquist Diagrammes de Nyquist enregistrés dans une solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M avec une plage de fréquences de 10<sup>5</sup> Hz à 10<sup>-2</sup> Hz, a) de Cu<sub>2</sub>O et b) de Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS avec une température de dépôt différente de la couche de ZnS.

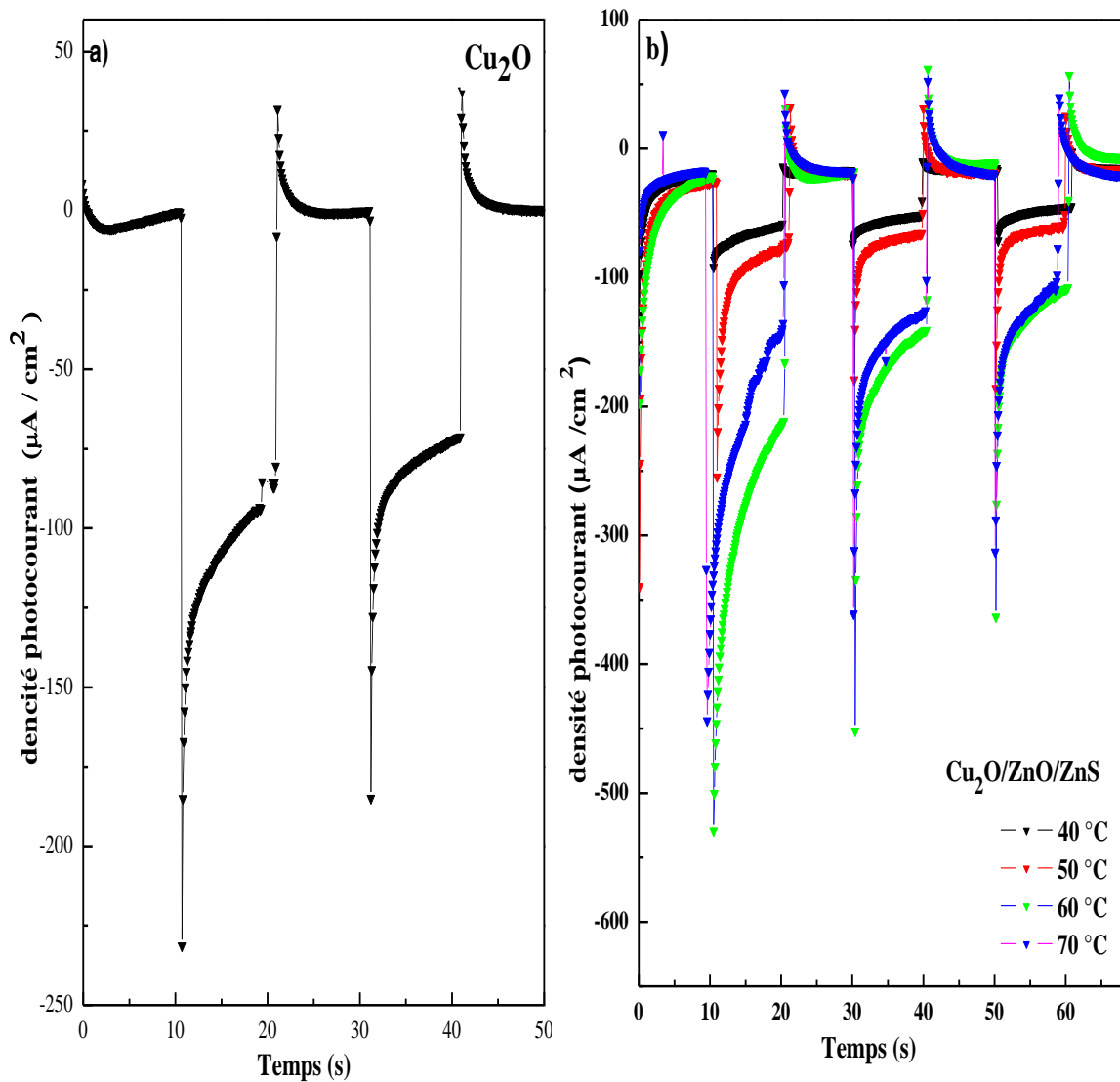
En comparant R<sub>ct</sub> des hétérojonctions Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS, le ZnS déposé à 60 ° C révèle la résistivité la plus faible ( $0.41 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$ ), qui devrait avoir une bonne propriété électrique par rapport aux autres échantillons.

#### IV.2.1.3 Mesure photoélectrochimique (PC).

La photoactivité de Cu<sub>2</sub>O pure et des hétérojonctions Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS a été étudiée à l'aide de mesures photo-électrochimiques afin de déterminer l'influence de la température de dépôt de ZnS sur la photo-génération et la séparation de paires électron-trou dans l'hétérojonction Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS. Les réponses photocourant effectuées dans une solution de 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et un potentiel appliqué de -0,5 V sous une illumination découpée sont illustrées dans la figure IV. 2.3.

#### Chapitre IV. Effet de la température de dépôt de ZnS sur les performances des hétérojonctions p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS obtenues par dépôt électrochimique

Comme on voit sur la figure IV.2.3 a, le photocourant cathodique confirme que la couche de Cu<sub>2</sub>O se comporte comme un semi-conducteur de type p, ce qui est en bon accord avec la courbe de Mott-Schottky (figure IV.2.1c). Sous irradiation, la couche de Cu<sub>2</sub>O pure déposée sur l'ITO génère un photocourant de 245,6  $\mu$ A. Le dépôt de Cu<sub>2</sub>O sur des hétérostructures ZnO / ZnS à différentes températures de dépôt a entraîné une augmentation de la densité du photocourant. En outre, on peut voir sur la figure IV.2.3 que la densité de photocourant du Cu<sub>2</sub>O déposé sur la couche de ZnO / ZnS / ITO avec une température de dépôt déposée de la couche de ZnS présente des valeurs comprises entre 78,9 et 480,9  $\mu$ A. La couche de Cu<sub>2</sub>O déposée sur ZnO / ZnS (60 ° C) / ITO présente une densité de photocourant de 480,9  $\mu$ A. Il est clair que cette hétérojonction a de meilleures performances par rapport à la couche pure de Cu<sub>2</sub>O des autres échantillons. Par conséquent, la photo-génération et la séparation du transporteur sont plus efficaces. Ce qui est en accord avec les résultats d'impédance de Nyquist rapportés ci-avant (Figure IV.2.3b).



**Figure IV.2.3 :** Réponse transitoire du photocourant sous potentiel de polarisation de -0,5 V de a) de Cu<sub>2</sub>O, b) de hétérojonction Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS / ITO avec différentes températures de dépôt de la couche de ZnS.

## IV.2.2 Caractérisation morphologique.

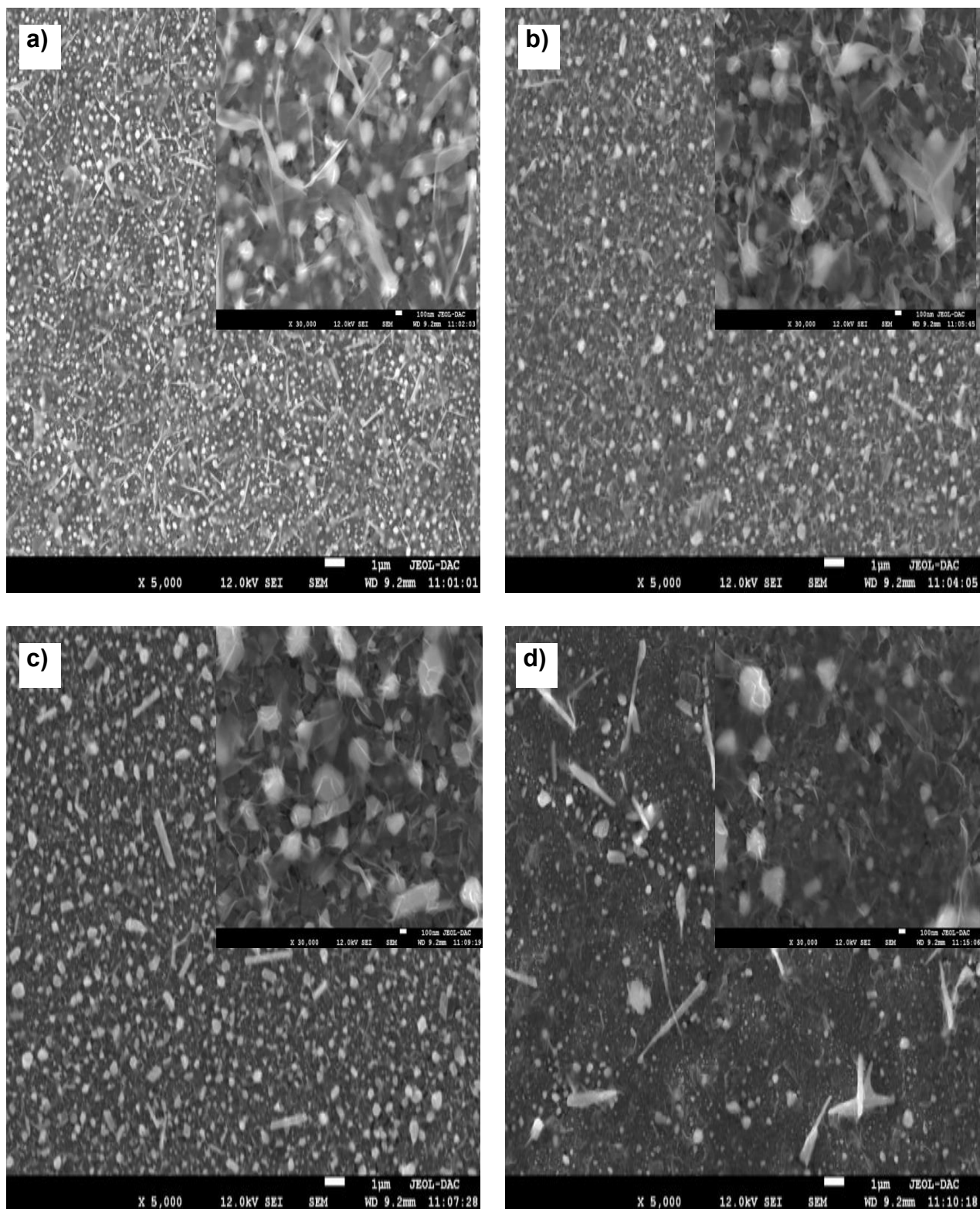
### IV.2.2.1 Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) et Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).

La morphologie et la topographie de la surface ont été examinées à l'aide d'images de microscopie électronique à balayage (MEB) et de microscopie à force atomique (AFM). La figure IV.2. 4 présente une vue de dessus des images au MEB d'une couche de ZnO obtenue sur ZnS / ITO avec différentes températures de dépôt de couches de ZnS. Il est clair que l'augmentation de la température de dépôt de ZnS affecte considérablement la morphologie de

#### **Chapitre IV. Effet de la température de dépôt de ZnS sur les performances des hétérojonctions p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS obtenues par dépôt électrochimique**

la couche de ZnO. Comme le montre la figure IV.2. 4a, des grains sphériques de ZnO ont été répartis sur la surface de la couche de ZnS déposée à 40 ° C. Le plus fort grossissement révèle une couche continue de nano-feuilles minces de ZnO recouvrant les grains. L'augmentation de la température de déposition de ZnS à 50 ° C (Figure IV.2.4b) a augmenté la taille des grains de ZnO et nous avons noté la formation de quelques nano-tubes de ZnO. Sur le ZnS déposé à 60 ° C (Figure IV.2.4c), le ZnO forme une couche dense de gros grains sphériques et de nano-tubes recouvertes d'une fine couche de nano-feuilles, il est important de noter que la taille et le nombre de nano-tubes ont augmenté. L'augmentation de la température de dépôt de ZnS à 70 °C (Figure IV.2.4d) a augmenté la taille et la quantité de ZnO nano-bâtonnets et la morphologie granulaire a presque disparu. Il est clair que la quantité de ZnO déposé sur ZnS déposé à 60 °C est supérieure à celle d'autres échantillons et recouvre entièrement la surface de ZnS. Cela peut être dû à la haute cristallinité de cet échantillon confirmée par les mesures de DRX.

Chapitre IV. Effet de la température de dépôt de ZnS sur les performances des hétérojonctions p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS obtenues par dépôt électrochimique

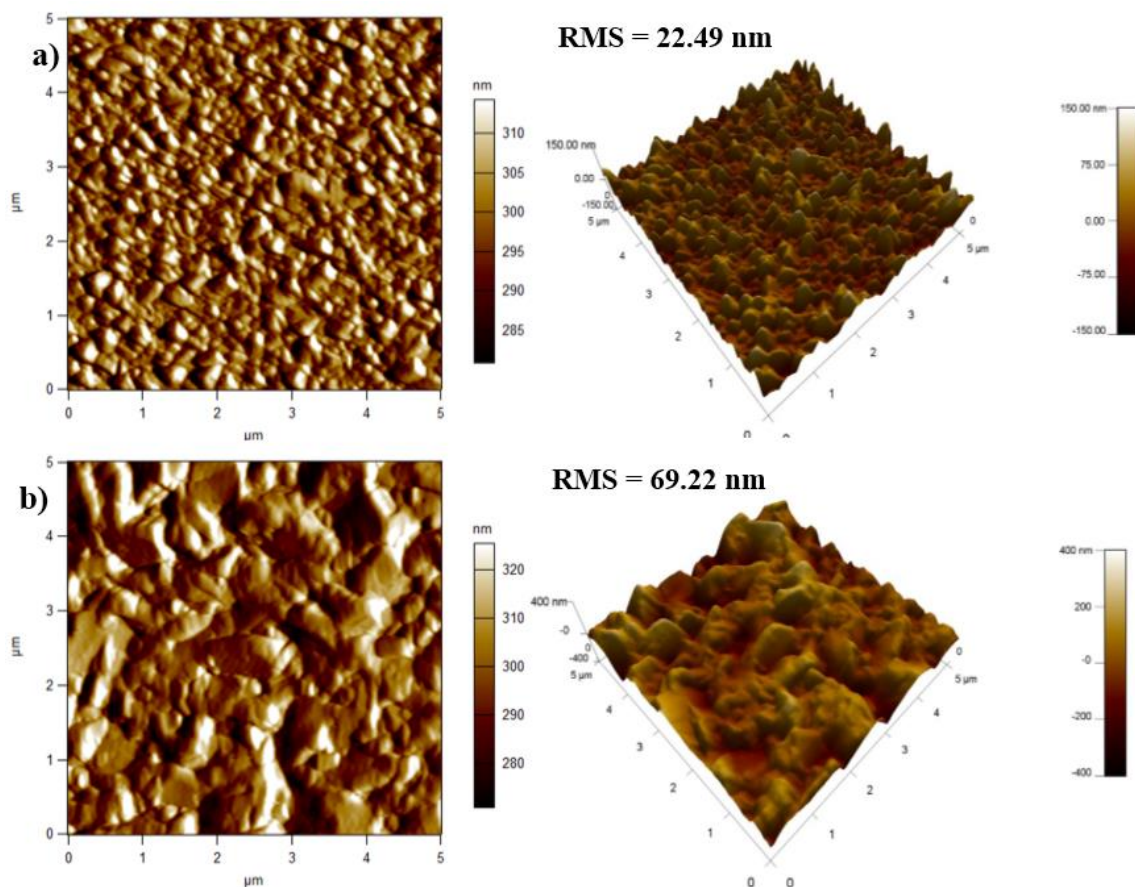


**Figure IV.2. 4 :** Images FE-SEM des couches de ZnO déposés sur du ZnS / ITO avec différentes températures de dépôt de la couche de ZnS : a) 40 ° C, b) 50 ° C, c) 60 ° C et d) 70° C.

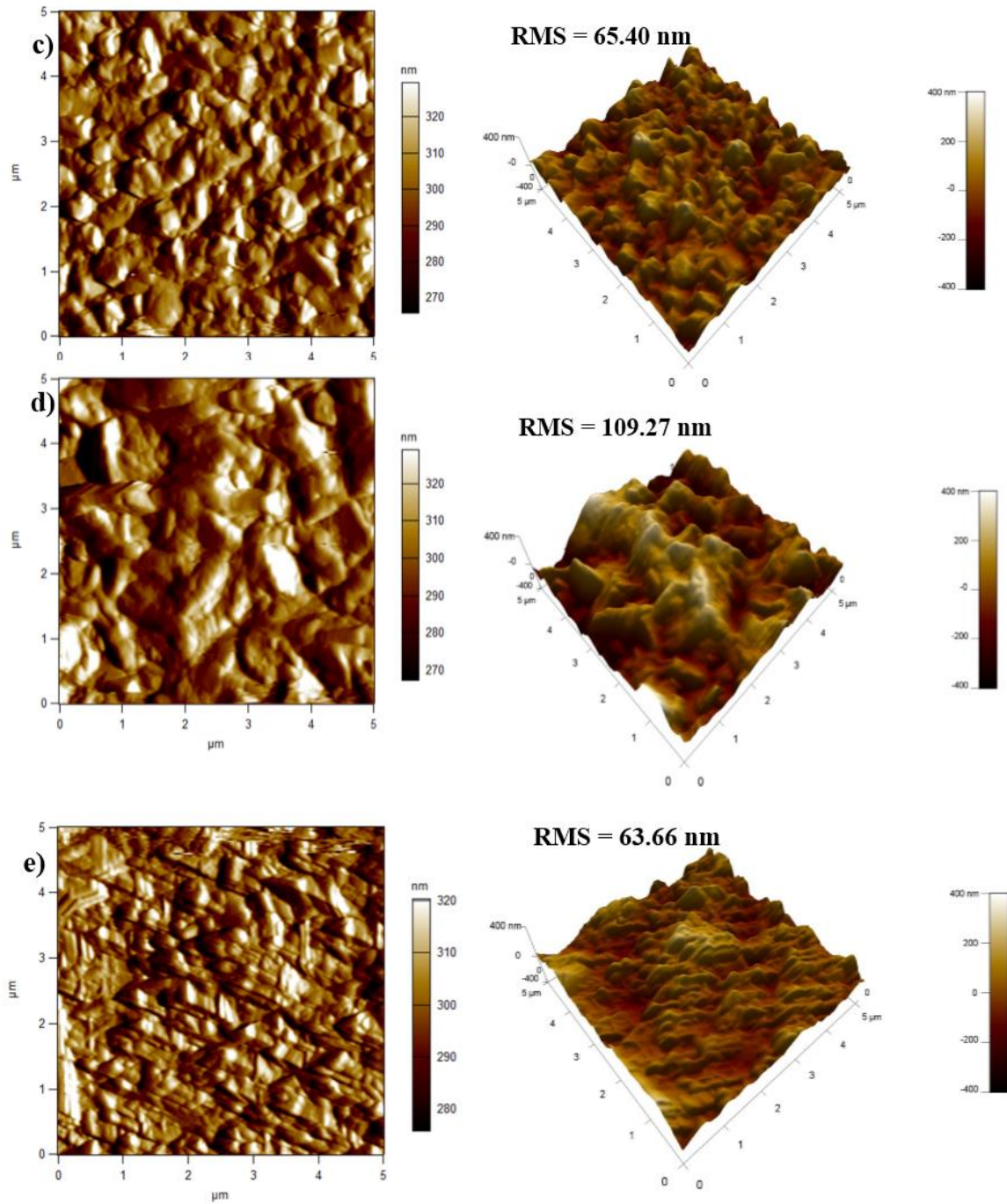
#### Chapitre IV. Effet de la température de dépôt de ZnS sur les performances des hétérojonctions p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS obtenues par dépôt électrochimique

La figure IV.2.5 montre les images 3D et 2D de microscopie à force atomique (AFM) de Cu<sub>2</sub>O / ITO et Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS / ITO avec différentes températures de dépôt des couches de ZnS. Comme le montre la figure IV.2.5a, la couche de Cu<sub>2</sub>O déposée sur un substrat en ITO révèle une surface homogène de grains à faible rugosité moyenne de 22,46 nm par rapport aux couches de Cu<sub>2</sub>O déposées sur ZnO / ZnS / ITO (Figure IV.2.5 b-e).

D'autre part, les images AFM de Cu<sub>2</sub>O déposée sur ZnO / ZnS / ITO (Figure IV.2.5b-e) montrent un effet important de la température de dépôt de ZnS sur la morphologie de Cu<sub>2</sub>O. Comme la température de dépôt de ZnS a augmenté la morphologie de surface modifiée à partir des formes granulaires aux formes se rapprochant des pyramidales. La rugosité moyenne de la surface était de 69,2, 65,4, 109,2 et 63,6 nm pour la couche de Cu<sub>2</sub>O développée sur ZnS déposé à 40, 50, 60 et 70 ° C, respectivement. Le Cu<sub>2</sub>O déposé sur ZnS déposé à 60 ° C présente la rugosité la plus élevée (109,2 nm). Le ZnO déposé sur du ZnS (60 ° C) présente une granulométrie importante et une bonne couverture de la surface de ZnS (Figure IV.2.4c), ce qui facilite le dépôt de la couche de Cu<sub>2</sub>O. En conséquence, la formation de surface rugueuse de Cu<sub>2</sub>O.



Chapitre IV. Effet de la température de dépôt de ZnS sur les performances des hétérojonctions p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS obtenues par dépôt électrochimique

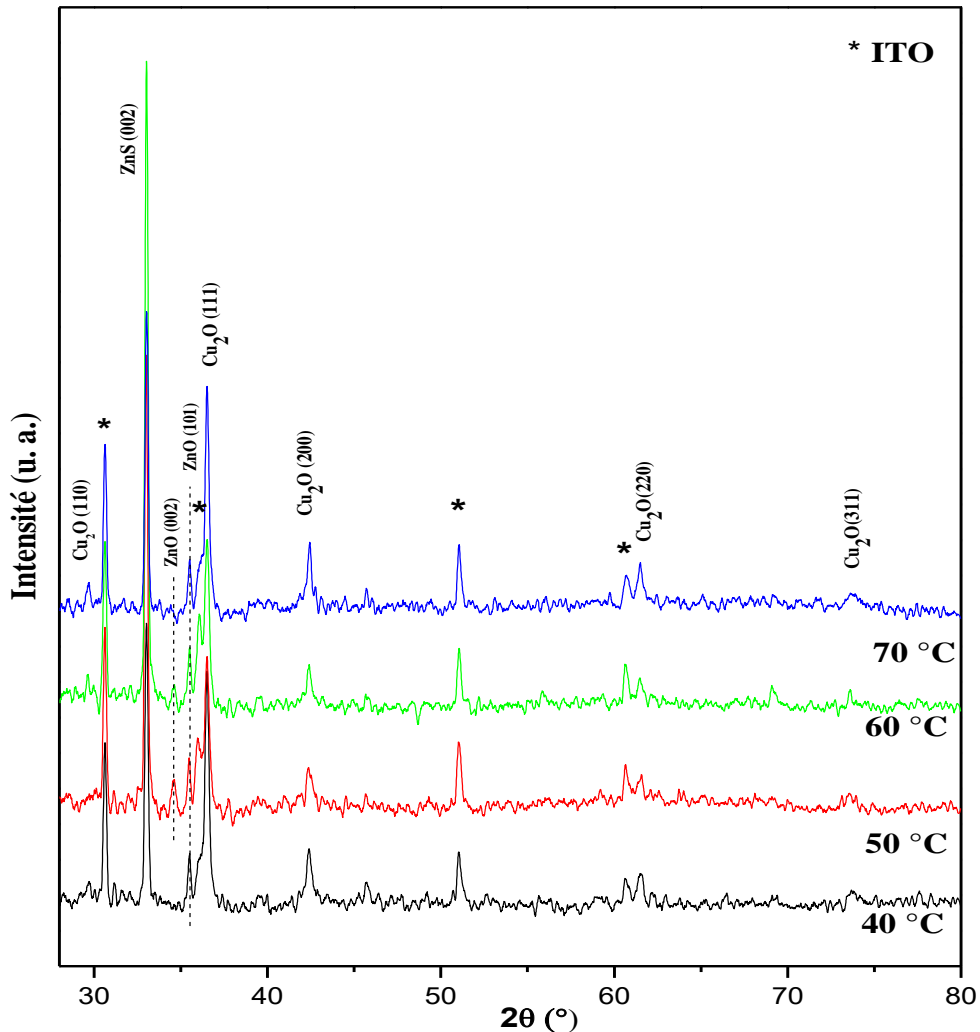


**Figure IV.2.5 :** Images AFM 3D et 2D en mode tapping ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) de a) Cu<sub>2</sub>O / ITO, b-e) Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS / ITO avec différentes températures de dépôt de la couche de ZnS : b) 40 ° C, c) 50 ° C, d) 60 ° C) 70 ° C.

### IV.2.3 Caractérisation structural par diffraction des rayons X.

Pour prouver la structure cristalline, une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée pour les hétérojonctions Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS / ITO avec différentes températures de dépôt de la couche de ZnS. Comme la montre le diagramme de diffraction des rayons X de la figure IV.2.6, la présence de pics d'impuretés n'est pas décelée excepté les pics du substrat d'oxyde d'étain indium (ITO) marqué par des étoiles sur le diagramme DRX.

Les pics de diffraction observés à  $2\theta \sim 36,45, 42,22^\circ$  et  $61,35$  sont indexés sur l'orientation cristalline (111), (200) et (221) de structure cubique en Cu<sub>2</sub>O (fichier PDF JCPDS 00-034-1354). Le pic observé à  $2\theta \sim 36,45^\circ$  peut être indexé sur l'orientation cristalline (101) de la structure de Wurtzite ZnO hexagonale selon (fichier PDF JCPDS : 36-1451). De plus, le pic de diffraction supplémentaire à  $2\theta \sim 33,01^\circ$  correspond à l'orientation (200) du ZnS cubique selon (fichier PDF JCPDS 00-005-0566). Ces résultats confirment la formation d'hétérojonctions pures de Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS / ITO par un procédé d'électrodéposition en trois étapes. Il est important de noter que les orientations préférentielles sont respectivement (111), (101) et (200) pour Cu<sub>2</sub>O, ZnO et ZnS. La présence de différents pics de diffraction à partir des plans de base de la couche de Cu<sub>2</sub>O indique que les couches denses étaient composées de cristallites de Cu<sub>2</sub>O à orientation aléatoire. La couche d'hétérojonction avec ZnS déposée à  $60^\circ \text{C}$  présente le pic le plus intense (200) de ZnS, ce qui indique la haute cristallinité de cet échantillon.

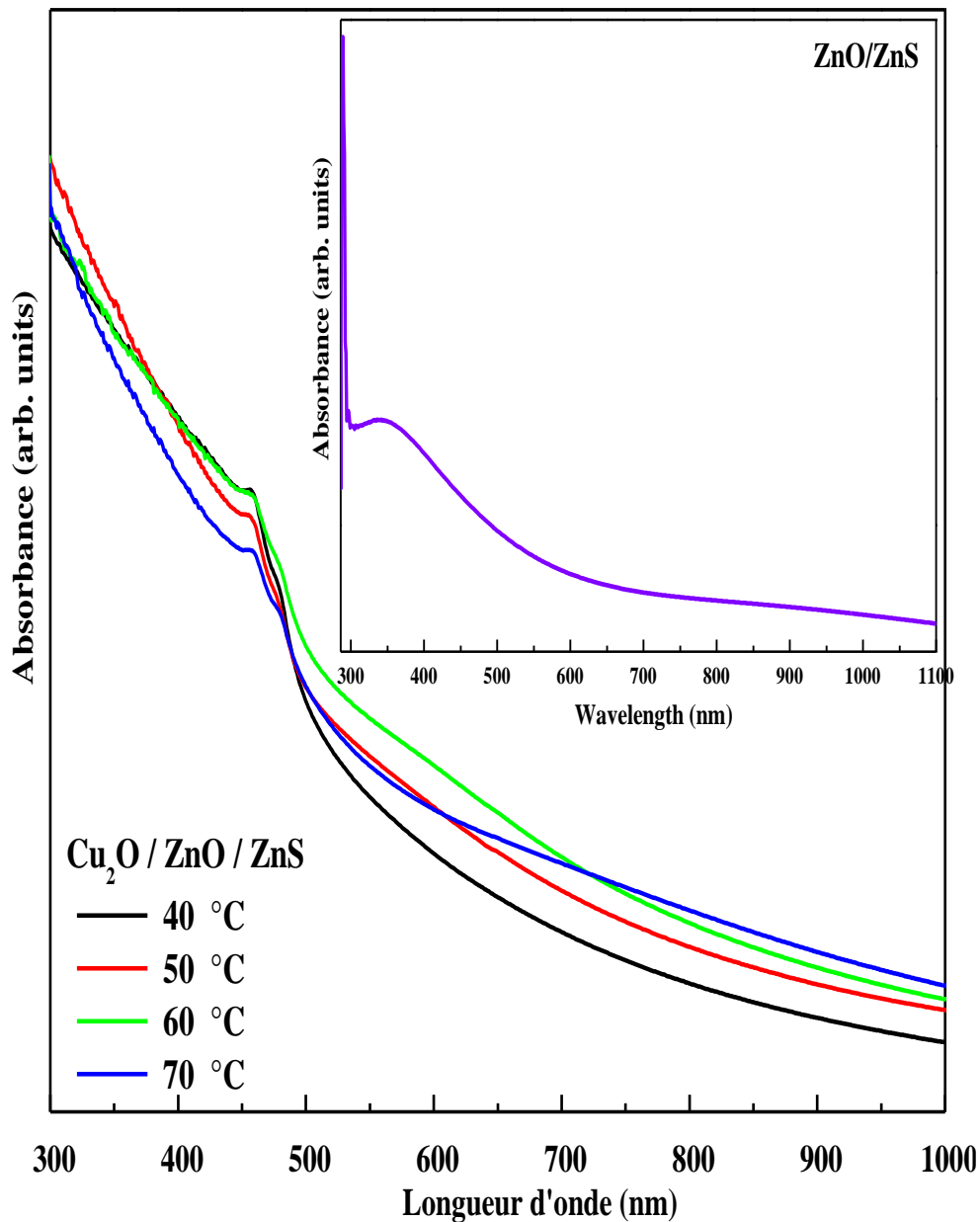


**Figure IV.2.6 :** *Diffractogrammes des hétérojonctions Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS / ITO avec différentes températures de dépôt de la couche de ZnS.*

La taille des cristallites de couches préparées a été estimée à partir du principal pic (111) de Bragg de Cu<sub>2</sub>O cubique en utilisant la relation de Debye-Scherrer. Les valeurs de la longueur moyenne de cohérence (taille des cristallites) des couches de Cu<sub>2</sub>O montrent une taille de grain de 41,9, 44, 52,7 et 58,4 nm correspondant aux températures de dépôt respectivement 40, 50, 60 et 70 ° C de la couche de ZnS. Par conséquent, la taille différente des cristallites contient Divers défauts de dislocation, qui ont un effet important sur la propriété électronique de l'hétérojonction [17].

#### IV.2.4 Caractérisations optiques (UV-Vis).

Les propriétés optiques de notre hétérojonction sont très importantes pour nombre de leurs applications technologiques. Les spectres d'absorbance de l'hétérostructure ZnO / ZnS / ITO et des hétérojonctions Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS / ITO avec différentes températures de dépôt de la couche de ZnS ont été enregistrées pour des longueurs d'onde comprises entre 300 et 1000 nm comme le montre la figure IV.2.7.



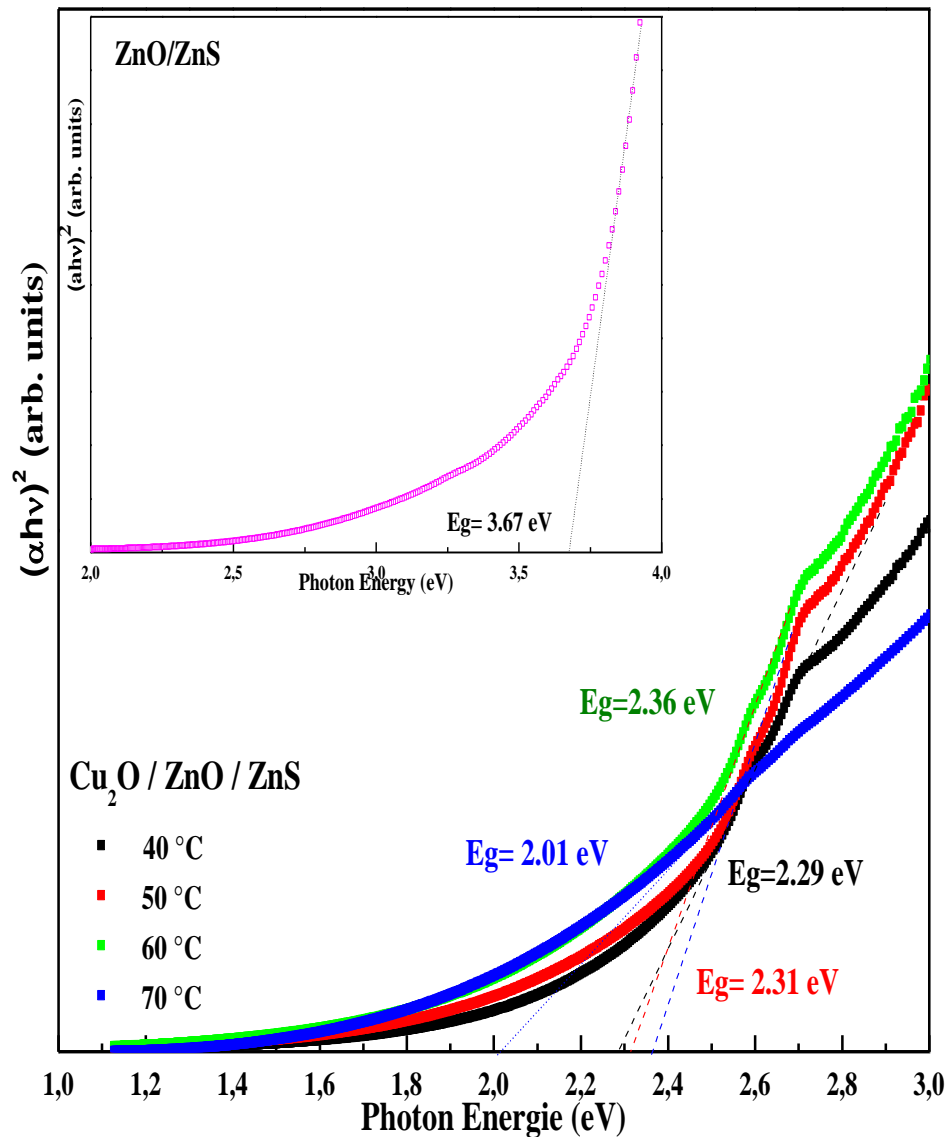
**Figure IV.2.7:** Spectres d'absorption UV-Vis des hétérojonctions Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS / ITO avec différentes températures de dépôt de la couche de ZnS. Encadré : spectres d'absorption UV-Vis de l'échantillon de ZnO / ZnS / ITO.

#### Chapitre IV. Effet de la température de dépôt de ZnS sur les performances des hétérojonctions p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS obtenues par dépôt électrochimique

À partir de l'encart dans la figure IV.2.7, la structure ZnO / ZnS / ITO montre une forte absorption dans la région UV s'étend de 300 à 450 nm. L'absorption était significativement améliorée après l'électrodéposition de Cu<sub>2</sub>O sur la couche de ZnO / ZnS / ITO. Comme on peut le voir sur la figure IV.2.7, le bord d'absorption des hétérojonctions Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS / ITO s'est déplacé dans le spectre visible (décalage vers le rouge). Cette amélioration assurera de bonnes performances au dispositif photovoltaïque. En comparant l'absorption des hétérojonctions, il est clair que la couche de Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS / ITO avec ZnS déposée à 60 ° C montre l'absorbance la plus élevée. Ce qui est conforme au fort photocourant généré par cet échantillon sous l'éclairage, comme observé dans l'analyse photo-électrochimique (Figure IV.2.3b).

Les énergies de la bande optique interdite peuvent être déterminées à l'aide du graphique de Tauc, à savoir le graphique  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons ( $h\nu$ ), à l'aide de la relation de Tauc. Par conséquent, la bande interdite optique est obtenue à partir du graphique de Tauc en extrapolant les droites vers le bas jusqu'à l'axe de l'énergie des photons [18]. Les graphes de Tauc pour les hétérojonctions ZnO / ZnS / ITO et Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS / ITO sont présentés sur la figure IV.2. 8.

La bande interdite obtenue pour ZnO / ZnS / ITO était de 3,67 eV (encadré de la Figure IV.2.8). Les énergies de bande interdite inférieures ont été déterminées pour les hétérojonctions Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS / ITO en raison de la bande interdite étroite de Cu<sub>2</sub>O. Comme le montre la figure IV.2.8, la bande interdite estimée se situait entre 2,01 et 2,36 eV. Ces valeurs sont intermédiaires, inférieures à celles de ZnS (environ 3,7 eV) et supérieures à celles de Cu<sub>2</sub>O (environ 2,17 eV). La variation de la bande interdite énergétique Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS / ITO avec la température de dépôt de la couche de ZnS peut s'expliquer par la croissance des grains de ZnS, donc détérioration de la cristallinité avec l'augmentation de la température de dépôt.



**Figure IV.2.8 :** Tracé de Tauc des hétérojonctions  $\text{Cu}_2\text{O} / \text{ZnO} / \text{ZnS} / \text{ITO}$  avec différentes températures de dépôt de la couche de ZnS. **Encadré :** Tracé de Tauc d'un échantillon de  $\text{ZnO} / \text{ZnS} / \text{ITO}$ .

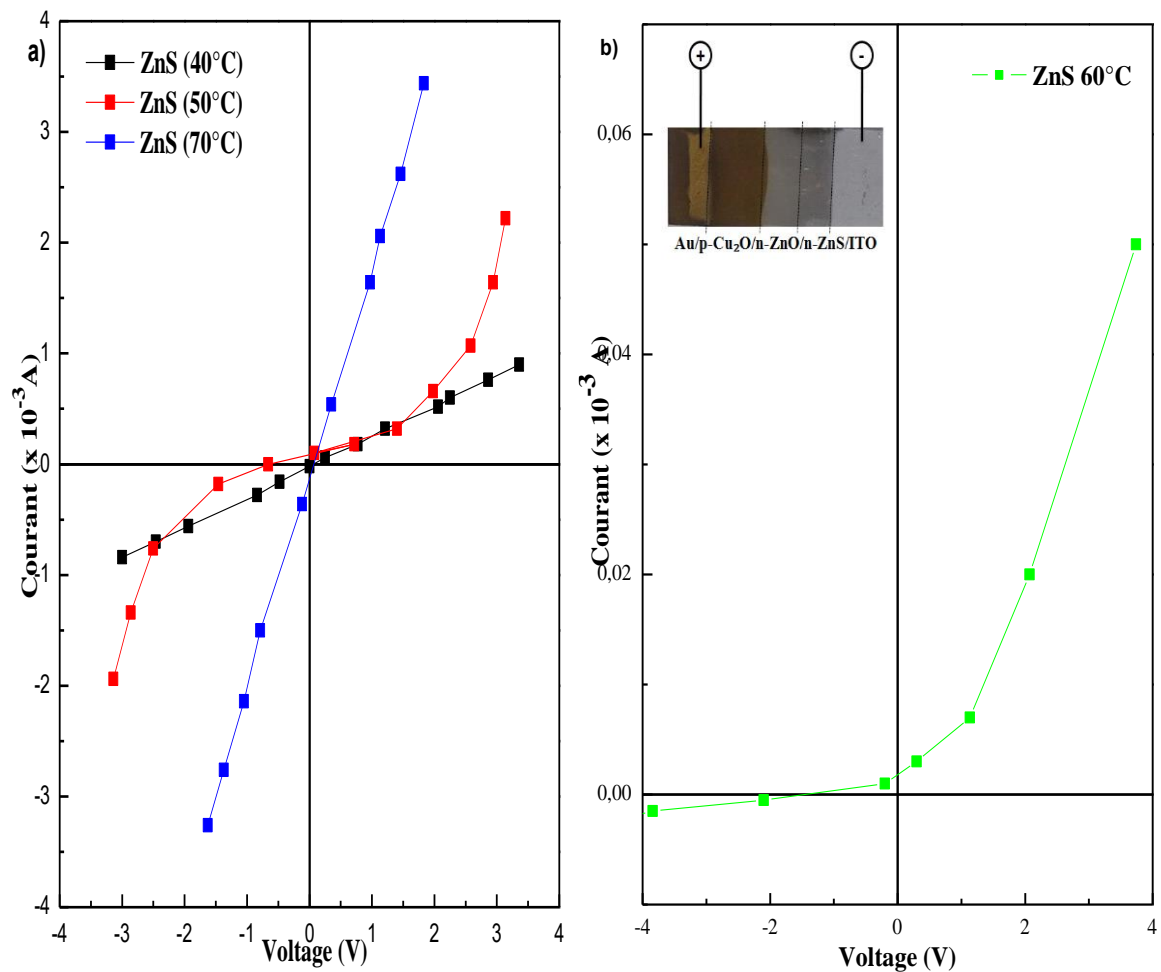
## IV.2.5 Caractérisation électrique.

### IV.2.5.1 Mesures de courant-tension.

Les courbes I-V des hétérojonctions  $\text{Au} / \text{Cu}_2\text{O} / \text{ZnO} / \text{ZnS} / \text{ITO}$ , avec différentes températures de dépôt des couches de ZnS, mesurées à la température ambiante dans l'obscurité, sont présentées à la Figure IV.2.9.

**Chapitre IV. Effet de la température de dépôt de ZnS sur les performances des hétérojonctions p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS obtenues par dépôt électrochimique**

Cette méthode repose sur la quantification des courants traversant une jonction sous l'effet d'un champ électrique externe. Comme on peut le voir sur la figure IV.2.9 a, l'hétérojonction Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS / ITO avec ZnS déposée à 40, 50 et 70 ° C montre une réponse ohmique. Cependant, un bon comportement de redressement avec un faible courant de fuite de  $5 \times 10^{-7}$  A avec une polarisation inverse de -0,5 V a été obtenu pour le Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS / ITO avec ZnS (60 °C), comme est présenté sur la figure IV.2.9 b. Ce qui confirme la formation de p-n jonction pour cet échantillon. Cela peut être dû à la haute cristallinité confirmée par DRX.



**Figure IV.2.9 :** Mesures de courant-tension dans l'obscurité des hétérojonctions Au / p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS / ITO avec différentes températures de dépôt de la couche de ZnS.

Un diagramme schématique de la structure de bande d'énergie de l'hétérojonction p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS a été construit, simulé à l'aide du modèle proposé par Anderson [19] comme illustré sur la figure IV.2.10. Lorsque les semi-conducteurs de type p- et n- sont en contact, ils forment une jonction p-n avec une région de charge d'espace aux interfaces en raison de la diffusion d'électrons et de trous entraînés par le champ électrique [20]. Les électrons sont

**Chapitre IV. Effet de la température de dépôt de ZnS sur les performances des hétérojonctions p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS obtenues par dépôt électrochimique**

transférés vers le BC du type n semi-conducteurs et les trous au BV des semi-conducteurs de type-p, où la bande de conduction est décalée ( $\Delta E_c$ ), et le décalage de la bande de valence ( $\Delta E_v$ ) de l'hétérojonction sont représentés par l'équation suivante :

$$\Delta E_c = \chi_1 - \chi_2 \quad (2.3)$$

$$\Delta E_v = E_{g2} - E_{g1} + \Delta E_c \quad (2.4)$$

Les affinités électroniques ( $\chi$ ) sont supposées être 3,9, 4,2 et 3,2 eV pour les semi-conducteurs ZnS, ZnO et Cu<sub>2</sub>O, respectivement [21-23]. Les énergies de bande interdite mesurées ( $E_g$ ) sont respectivement 3,84, 3,38 et 2,38 eV pour les couches de ZnS, ZnO et Cu<sub>2</sub>O, respectivement. Les énergies de niveau de Fermi ( $E_f$ ) sont calculées à partir du potentiel de bande plate ( $E_{bp}$ ) en utilisant les équations suivantes [24]:

$$E_{bp} \text{ (en V vs. ENH)} = - E_f \text{ (en eV vs. V vide)} + V_H \text{ (en V)} - 4.5 \quad (2.5)$$

$$V_H \text{ (en V)} = 0.059 (\text{pH}_{PZZP} - \text{pH}) \quad (2.6)$$

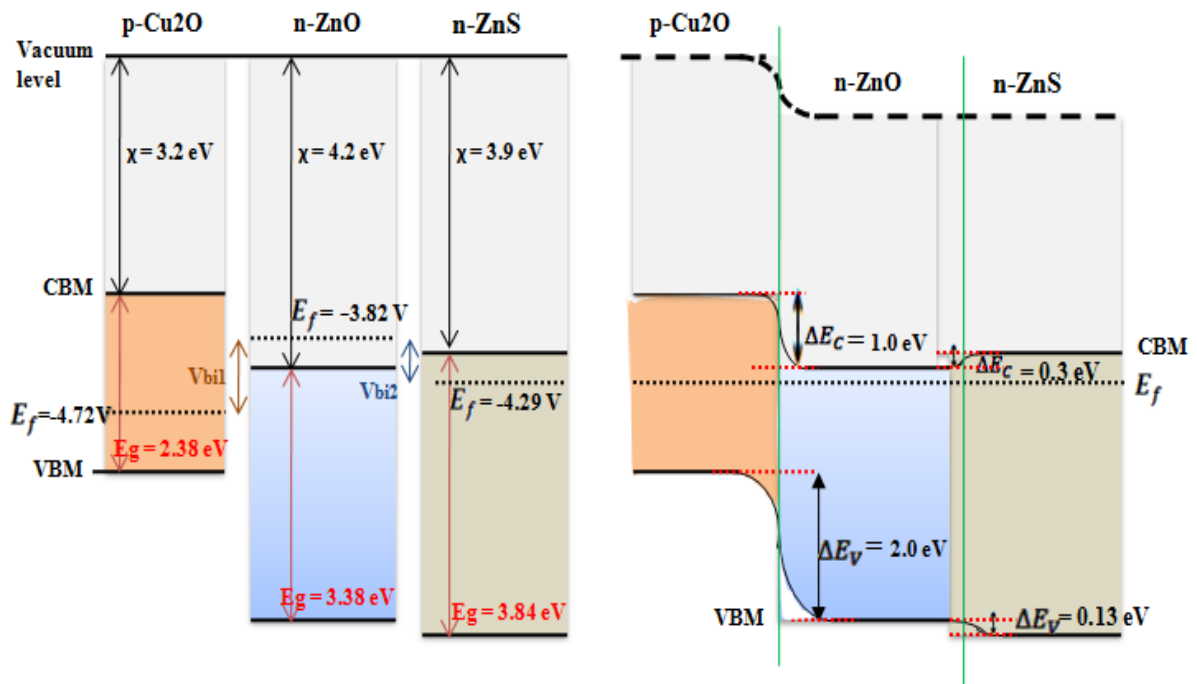
Où  $E_{bp}$  est respectivement égal à -0,46, -0,52 et 0,36 V / ENH pour ZnS, ZnO et Cu<sub>2</sub>O.  $V_H$  est le potentiel à travers la couche de Helmholtz. Le  $\text{pH}_{PZZP}$  du point de potentiel zêta nul égal à 1,7, 8,8 et 8,5 pour ZnS, ZnO et Cu<sub>2</sub>O respectivement [25].

Les énergies estimées en niveau Fermi pour n-ZnS, n-ZnO et p-Cu<sub>2</sub>O étaient respectivement -4,29, -3,82 eV et -4,72eV par rapport au vide.

Sur la base du  $\chi$  obtenu,  $E_g$  (énergie de gap optique),  $E_f$  (énergie de niveau de fermi), nous avons proposé un diagramme de bande énergétique approximatif des trois matériaux Cu<sub>2</sub>O de type p, ZnO de type n et n-ZnS avant et après la formation de jonction (Figure IV.2.10).

La mise en contact des trois matériaux crée une jonction p – n à leur interface. Les électrons de la couche n-ZnS sont transférés vers la couche p-Cu<sub>2</sub>O à travers la couche n-ZnO. ZnS a un bord de bande de conduction plus élevé par rapport à ZnO, ce qui est avantageux pour l'injection d'électrons excités à partir de ZnS [26]. D'autre part, les trous de la couche de Cu<sub>2</sub>O transférés dans la direction opposée jusqu'à l'obtention d'un niveau de Fermi constant à l'équilibre. Par conséquent, cela crée un potentiel électrique intégré qui peut diriger les électrons et les trous vers la direction opposée ; le décalage de bande de conduction calculé ( $\Delta E_c$ ) de l'hétérojonction Cu<sub>2</sub>O / ZnO était de 1,0 eV et le décalage de bande de valence ( $\Delta E_v$ ) était de 2,0 eV. Le petit décalage de la bande de conduction devrait permettre une injection facile d'électrons du ZnO de type n au Cu<sub>2</sub>O de type p. En outre, le décalage important de la bande de valence devrait aboutir à une barrière de tunnel mince à travers la jonction p – n [27].

Comme l'illustre la Figure IV.2.10, le potentiel intégré  $V_{bi1}$  (-0,9 V) est égal à la différence entre les niveaux de Fermi de Cu<sub>2</sub>O et de ZnO. En conséquence, l'hétérojonction p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS, avec le ZnS déposé à 60 ° C, possède un potentiel intégré plus important par rapport aux autres échantillons. Par conséquent, p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS (60 ° C) donne l'efficacité de séparation des charges la plus élevée, ce qui entraîne un bon comportement dans l'obscurité. De plus, ceci explique la haute photo-réponse de cet échantillon rapporté dans l'analyse photo-électrochimique (Figure IV.2.3b).



**Figure IV.2.10 :** Diagramme de bande d'énergie des états isolés de l'hétérojonction n-ZnO, n-ZnS, p-Cu<sub>2</sub>O et p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS et dans des conditions d'équilibre.

### Conclusion

Dans ce travail, l'hétérojonction p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS a été préparée avec succès par électrodéposition sur un substrat ITO, où, la température de dépôt de la couche de ZnS variait entre 40 et 70 ° C. Il a été constaté que les propriétés de Cu<sub>2</sub>O étaient principalement affectées par la température de dépôt de ZnS. Ainsi, une forte cristallinité et de gros grains ont été confirmés pour l'hétérojonction p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS avec ZnS déposé à 60 ° C par analyse DRX et images AFM. De plus, l'efficacité de la séparation électron-trou et la photo-réponse élevée ont été confirmées pour cet échantillon d'après les mesures photo-électrochimiques. Les

#### **Chapitre IV. Effet de la température de dépôt de ZnS sur les performances des hétérojonctions p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS obtenues par dépôt électrochimique**

spectres UV-Vis montrent une forte absorption dans le domaine visible, ce qui assure, pour ce dispositif photovoltaïque, une bonne consommation de la lumière solaire. L'hétérojonction Au / p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS (60 ° C) / ITO a révélé un comportement de redressement bien défini en fonction des caractéristiques courant – tension (I – V).

## Références bibliographiques

### Référence de partie 1

- [1] Huang C.H., Cheng H.L., Chang W.E., Wong M.S., J. Electrochem. Soc. 158, 510, (2011).
- [2] Lahmar H., Azizi A., Schmerber G., Dinia A., RSC Adv. 6, 68663, (2016).
- [3] Sobti N., Bensouici A., Coloma F., Untiedt C., Achour S., J. Nanopart. Res. 16, 2577, (2014).
- [3] Khan S., Zapata M. J. M., Pereira M. B., Goncalves R. V., Strizik L., Dupont J., Santos M. J. L., Teixeira S. R., J. Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 23952, (2015).
- [4] Kern R., Sastrawan R., Ferber J., Stangl R., Luther J., J. Electrochim. Acta 47, 4213, (2002).
- [5] Frank A. J., Kopidakis N., van de Lagemaat J., J. Coord. Chem. Rev. 248, 1165, (2004).
- [6] Sobti N., Bensouici A., Coloma F., Untiedt C., Achour S., J. Nanopart. Res. 16, 2577, (2014).
- [7] Xia Fan, Ming-Liang Zhang, Ismathulla Khan Shafiq, Wen-Jun Zhang, J. Advanced Materials 21, 23, (2009).
- [8] Cullity B. D., Elements of X-ray Diffraction 2<sup>nd</sup>. edn. (Reading, MA: Addison Wesley), (1978).
- [9] Goh E.G., Xu X., McCormick P. G., J. Scripta Materialia 78, 49, (2014).
- [10] Tauc J., Grigorovici R., Vancuv A., J. Phys. Status Solidi B 15, 627, (1966).
- [11] Travnikov V. V., Freiberg A., Savikhin S. F., J. Lumin., 47, 107, (1990).
- [12] Sun Y. M., Ph.D. thesis, University of Science and Technology of China, July (2000).
- [13] Janotti A., Van de Walle C. G., J. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 76, 165202, (2007).

### Référence de partie 2

- [1] Graetzel M., J. Photochem. Photobiol. C, 4, 145, (2003).
- [2] Olson D. C., Piris J., Collins R. T., Shaheen S. E., Ginley D. S., J. Thin Solid Coatings 496, 26, (2006).

**Chapitre IV. Effet de la température de dépôt de ZnS sur les performances des hétérojonctions p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS obtenues par dépôt électrochimique**

- [3] Abuzeid M. E., Rakhshani A. E., Aljassar A. A., Youssef Y. A., J. Phys. StatusSolidi A, 93, 613, (1986).
- [4] Siripala W., Perera L. D. R. D., De Silva K. T. L., Jayanetti J. K. D. S., Dharmadasa I. M., J. Sol. EnergyMater. Sol. Cells, 44, 251, (1996).
- [5] Cheng Y. F., Yang C., Luo J. L., J. Thin Solid Couches, 416, 169, (2002).
- [6] Bott A. W., J. Curr. Sep, 17, 87, (1998).
- [7] Noh H., Scharrer M., Anderson M. A., Chang R. P. H., Cao H., J. Phys. Rev. B:Condens. Matter Mater. Phys, 77, 115136, (2008).
- [8] Zhang Z., Wang P., J. Matter. Chem, 22, 2456, (2012).
- [9] McShane C. M., Choi K.S., J. Phys. Chem, 14, 6112, (2012).
- [10] Caballero-Briones F., Artes J. M., Diez-Perez I., Gorostiza P., Sanz F., J. Phys. Chem, 113, 1028, (2009).
- [11] Yilmaz C., Unal U., J. Applied Surface Science, 368, 456, (2016).
- [12] Ghosh R., Basak D., Fujihara S., J. Appl. Phys, 96, 2689, (2004).
- [13] Yang Y., Han J., Ning X., Cao W., Xu W., Guo L., J. ACS Appl. Mater. Interfaces, 6 , 22534, (2014).
- [14] Rokade A. V., Rondiya S. R., Jadhavar A. A., Pandharkar S. M., Karpe S. D., Diwate K. D., Jadkar S. R., J.AIP Conf. Proc, 1724, 1, (2016).
- [15] Kang Z., Yan X., Wang Y., Bai Z., Liu Y., Zhang Z., Lin P., Zhang X., Yuan H., Zhang X., Zhang Y., J. Scientific Reports, 5, 78, (2015).
- [16] Bai Z., Zhang Y., J. Alloys Compd, 698, 133, (2017).
- [17] Zhang D., Liu Y., Liu Y., Yang H., J. Phys. B, 351, 178, (2004).
- [18] J. Tauc, in Optical properties of solids 22, ed. by F. Abeles (North Holland Pub, Amsterdam, (1970).
- [19] Milnes A. G., Feucht D. L., Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions, Academic, New York, 1972d.

**Chapitre IV. Effet de la température de dépôt de ZnS sur les performances des hétérojonctions p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS obtenues par dépôt électrochimique**

- [20] Jiang L., Zhou G., Mi J., Wu Z., J. Catal. Commun, 24, 48, (2012).
- [21] Swank R. K., J.Phys. Rev. 153, 844, (1967).
- [22] Siripala W., Ivanovskaya A., Jaramillo T. F., Baeck S. H., McFarland E.W., J. Sol. Energ. Mater. Sol. Cells, 77, 229, (2003).
- [23] Kobayashi H., Mori H., Ishida T., Nakato Y., J. Appl. Phys. 77, 1301, (1995).
- [24] Colleen Pp., McShane M., Choi K.S., J. Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 6112, (2012).
- [25] Xu Y., Schoonen M.A.A., J. Am. Mineral, 85, 543, (2000).
- [26] Wu L. P., Zhang Y. L., Long L. Z., Cen C. P., Li X. J., J. RSC Adv. 4, 20716, (2014).
- [27] Hsueh T.J., Hsu C.L., Chang S.J., Guo P.W., Hsieh J.H., Cherng Chen I., J. Scr. Mater, 57, 53, (2007).

# *Conclusion générale*

## **CONCLUSION GENERALE**

### **CONCLUSION GENERALE**

Dans ce travail nous nous sommes intéressé à élaborer une série d'échantillons de couches minces de ZnO, ZnS et Cu<sub>2</sub>O par électrodéposition. Une attention particulière a été réservée aux différents paramètres de déposition, à savoir le potentiel de déposition et la température de bain d'électrolyte. L'influence de ces paramètres sur les propriétés des hétérostructures composés de ZnO/ZnS et de p- Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO/n-ZnS a été étudiée par diverses techniques de caractérisation.

Dans le présent travail, nous nous sommes fixés comme objectifs, deux points essentiels:

1. Elaboration des hétérostructures ZnO/ZnS par voie électrochimique à partir d'une solution aqueuse de 10<sup>-4</sup> M de ZnSO<sub>4</sub>, 10<sup>-3</sup> M de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour l'électrodéposition de ZnS et de 0,08 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O, 1 M KNO<sub>3</sub> pour l'électrodéposition de ZnO.
2. Amélioration des propriétés des couches de ZnO électrodéposées par le mode pulse, la réalisation des jonctions à base p-n à partir des couches de ZnO et Cu<sub>2</sub>O avec l'insertion des couches de sulfure de zinc sous la couche de ZnO (p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO/n-ZnS) par électrodéposition en trois étapes.

L'essentiel des résultats obtenus montrent que

- ✓ La performance de l'hétérostructure ZnO / ZnS a été largement affectée par les propriétés de la couche de ZnS.
- ✓ L'analyse par VC, M-S et EIS montrent : que le dépôt de ZnO est plus rapide et plus facile sur du ZnS électrodéposés à -0,9 V, avec une conductivité de type n et les ZnO déposés sur ZnS électrodéposés à - 0,9 V ont la conductivité la plus élevée.
- ✓ la conductivité électrique du ZnS sous-jacent a influencé de manière significative le processus de dépôt et la cristallinité du ZnO électrodéposés.
- ✓ Haute pureté, une cristallinité et une morphologie bien définie ont été obtenues par les techniques de DRX et FE-SEM pour l'hétérostructure ZnO / ZnS avec le ZnS électrodéposés à -0,9 V.
- ✓ L'étude UV-Vis révèle une forte transmittance de 64% avec une énergie de bande interdite importante de 3,6 eV, pour le dépôt de ZnO déposés sur ZnS électrodéposés à - 0,9 V, de plus cet échantillon montre une photoréponse élevée ( $I_{PH} = 3,3 \mu A / cm^2$ ) avec une homogénéité de dépôt remarquable.
- ✓ les dépôts de ZnO obtenus par mode pulse ont de meilleures propriétés.

## ***CONCLUSION GENERALE***

L'hétérojonction p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS a été préparée avec succès par électrodéposition sur un substrat d'ITO. Les propriétés de Cu<sub>2</sub>O étaient principalement affectées par la température de dépôt de ZnS.

- ✓ Une forte cristallinité a été confirmée pour l'hétérojonction p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS avec ZnS déposé à 60 ° C par analyse DRX et images AFM.
- ✓ Une photoréponse élevée a été confirmée pour cet échantillon d'après les mesures photoélectrochimique.
- ✓ Les spectres UV-Vis montrent une forte absorption dans le domaine visible.
- ✓ L'hétérojonction p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS (60 ° C) / ITO a révélé un comportement de redressement bien défini en fonction des caractéristiques courant – tension (I – V).

## Résumé

Dans cette recherche, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des nanostructures de ZnS, ZnO et Cu<sub>2</sub>O par voie électrochimique, en raison de leurs propriétés optiques et électriques intéressantes. Dans la première partie, on a déposé le film de ZnS à différents potentiel d'électrodéposition sur un substrat d'ITO. Puis nous avons étudié l'effet du potentiel de ZnS/ITO sur les propriétés de ZnO et on a trouvé que - 0.9 V est le potentiel optimal. Dans la deuxième partie, on a élaboré le film de ZnO par électrodéposition en deux modes, direct et pulsé. Les résultats obtenus montrent que les dépôts de ZnO obtenus par mode pulsé ont les meilleures propriétés. Finalement, dans la troisième partie nous avons élaboré une série d'échantillons de Cu<sub>2</sub>O/ZnO/ZnS avec différents températures de déposition de ZnS. Les résultats de la caractérisation électrochimique, structurale, optique et électrique des couches montrent que l'hétérojonction p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS a été préparée avec succès par électrodéposition sur un substrat d'ITO. Les propriétés de Cu<sub>2</sub>O étaient principalement affectées par la température de dépôt de ZnS. Une forte cristallinité à été confirmée pour l'hétérojonction p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS avec ZnS déposé à 60 ° C par analyse DRX et images AFM.

**Mots Clés :** *Electrodéposition, Hétérostructures ZnO/ZnS, ZnO, Hétérojonction Cu<sub>2</sub>O/ ZnO/ ZnS.*

## Abstract

In this research, we are interested in the elaboration of ZnS, ZnO and Cu<sub>2</sub>O nanostructures by electrochemical deposition; Because of their interesting optical and electrical properties. In the first section, the ZnS film was deposited at a different potential on an ITO substrate. Then we investigated the effect of the ZnS deposition potential on ZnO properties and we found that - 0.9 V is the optimal potential. In the second part, the ZnO film was electrodeposited under two modes, direct and pulse. The obtained results show that ZnO deposited by pulse mode have better properties. Finally, in the third section we deposited a series of Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS samples with different ZnS deposition temperatures. The results of the electrochemical, structural, optical and electrical characterization show that the p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO/ n-ZnS heterojunction was successfully formed on ITO substrate. The properties of Cu<sub>2</sub>O were mainly affected by the ZnS deposition temperature. High crystallinity was confirmed for the p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO / n-ZnS heterojunction with ZnS deposited at 60 °C by XRD analysis and AFM images.

**Keywords:** *Electrodéposition, ZnO/ZnS heterostructures, ZnO, Cu<sub>2</sub>O/ ZnO /ZnS heterojunction.*

## ملخص

في بحث الدكتوراه هذا، نركز على توضع البنى النانومترية ZnS و ZnO و Cu<sub>2</sub>O عن طريق التوضع الكهروكيميائي بسبب خصائصها البصرية والكهربائية المثيرة للاهتمام. في القسم الأول، تم ترسيب طبقة ZnS على ركيزة من ITO بتطبيق كمونات مختلفة. ثم قمنا بدراسة تأثير كمون ترسيب طبقة ZnS على خصائص ZnO و وجدنا أن - 0.9 V هو الكمون الأمثل لترسيب طبقة ZnS. في الجزء الثاني، تم ترسيب طبقة ZnO كهروكيميائي امن خلال نسقين، نسق مباشر ونسق نبضي. وضحت النتائج أن ترسيبات ZnO التي تم الحصول عليها عن طريق نسق نبضي لها خصائص أفضل. في الفصل الثالث قمنا بتريسيب سلسلة من عينات Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS مع درجات حرارة ترسيب ZnS مختلفة. تظهر نتائج الدراسة الكهروكيميائية والهيكلية والبصرية والكهربائية أن تماثل القطبين غير متجانسة p-Cu<sub>2</sub>O / n-ZnO/ n-ZnS تم تشكيله بنجاح على ركيزة ال ITO بواسطة الترسيب الكهروكيميائي. تأثرت خصائص Cu<sub>2</sub>O بشكل رئيسي من درجة حرارة ترسيب ZnS وقد تم تأكيد تبلور عالٍ لمتماثل القطبين غير متجانسة Cu<sub>2</sub>O / ZnO / ZnS المترسبة عند 60 درجة مئوية بواسطة تحليل XRD وصور AFM.

**كلمات مفتاحية :** *الترسيب الكهروكيميائي، البنى الغير متجانسة ZnO، ZnO/ZnS ،Cu<sub>2</sub>O/ZnO/ZnS الثنائية القطبية الغير متجانسة.*



## A study on electrodeposited of ZnO/ZnS heterostructures

Bengas Rayhana, Bouhenguel Mustapha, Khelladi Mohamed Redha, Lahmar Halla & Azizi Amor

To cite this article: Bengas Rayhana, Bouhenguel Mustapha, Khelladi Mohamed Redha, Lahmar Halla & Azizi Amor (2018): A study on electrodeposited of ZnO/ZnS heterostructures, Journal of Dispersion Science and Technology, DOI: [10.1080/01932691.2018.1478302](https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1478302)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1478302>



Published online: 06 Aug 2018.



Submit your article to this journal [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)

## A study on electrodeposited of ZnO/ZnS heterostructures

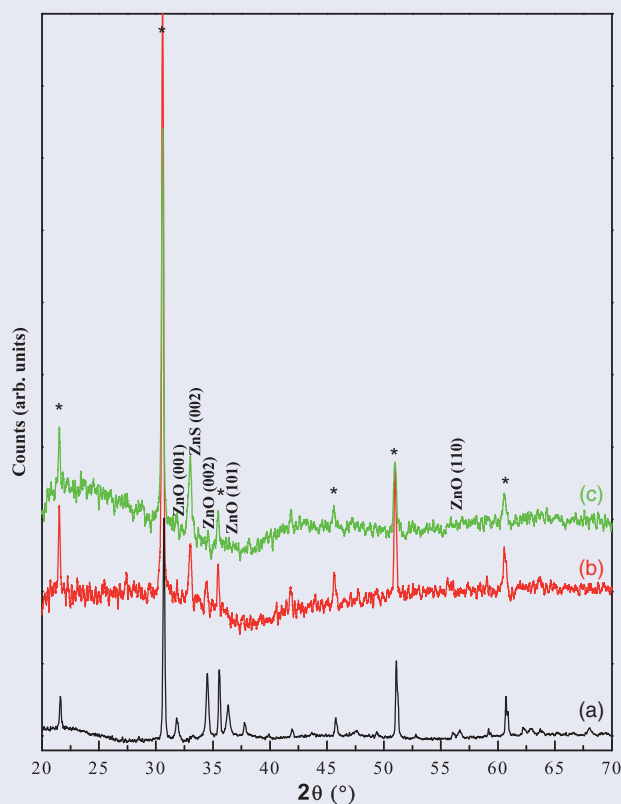
Bengas Rayhana<sup>a,b</sup>, Bouhenguel Mustapha<sup>a</sup>, Khelladi Mohamed Redha<sup>b</sup>, Lahmar Halla<sup>b</sup>, and Azizi Amor<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux – Université Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi, Algeria; <sup>b</sup>Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, Algeria

### ABSTRACT

ZnO/ZnS heterostructures were synthesized by a two steps electrochemical deposition method. Firstly, ZnS layer was deposited from an aqueous solution containing  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnSO}_4$  onto indium-doped tin oxide (ITO) coating glass substrate at two deposition potentials. Then, ZnO nanostructures were deposited from an aqueous solution of  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  onto ZnS surface. The as-obtained samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), Raman and UV-visible analysis. The results indicate that the electro-deposition of ZnS layer at  $-0.9$  V give the best proprieties of ZnO/ZnS heterostructures. Homogeneous and uniform surface of ZnO/ZnS heterostructure was confirmed by AFM images. The XRD patterns indicates a high crystallinity of ZnO/ZnS. A high transmittance of 65% was also noted from UV-Visible spectra and band gap energy as large as 3.6 eV was found.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE HISTORY

Received 9 March 2018  
Accepted 10 May 2018

### KEYWORDS

Electrodeposition; hetero-structure; ZnO/ZnS

## 1. Introduction

Among the II–IV semiconductor nanostructures, zinc oxide (ZnO) as well as zinc sulfide (ZnS) have been an object of research recently, due to their envisaged applications in nano-devices and nanosystems, such as solar cells,<sup>[1]</sup> sensors,<sup>[2]</sup> field emission,<sup>[3,4]</sup> photocatalysts<sup>[5]</sup> and light-emitting diodes.<sup>[6]</sup> ZnO has desirable properties such as, high transparency in the visible range, wide and direct band gap (3.36 eV) and a large exciton energy (60 meV) at room temperature.<sup>[7]</sup> Likewise, ZnS has large direct band gap (3.68 eV),<sup>[8]</sup> high optical transparency from the ultraviolet (UV) to the infrared (IR) region,<sup>[9]</sup> and good chemical stability.

It is known that ZnO/ZnS heterostructure shows a remarkable electronic, structures and optical properties,<sup>[10–12]</sup> compared to those of ZnO and ZnS individual layers. Owing to that, the ZnO/ZnS heterostructures has already demonstrated a large potential for application in multi-functional devices such as UV detectors and biological applications.<sup>[13]</sup>

In recent study, Ming.Yen et al.<sup>[14]</sup> have calculated the band offset of ZnO/ZnS heterostructure prepared by magnetron sputtering deposition. They found that ZnS issuitable as barriers layer of ZnO for charge separation and transferring efficiently. This made the ZnO/ZnS heterostructure favorable design for charge separation and transferring. Thus, using such structure as photocatalysts in electrochemical solar cells may improve the activity and stability by the suppressing the photo-corrosion effect. Another study by M-Y. Lu et al.<sup>[15]</sup> have found that the axial heterostructure ZnO-ZnS nanowire arrays (NWAs) prepared by one-step thermal evaporation method shows the potential to be used for piezoelectric energy generation. Furthermore, the theoretical calculation of the optical properties of the ZnO/ZnS heterostructures predicted that such structure could be used as window layer in photovoltaic devices.<sup>[16]</sup> Ghrib et al.<sup>[17]</sup> have reported that ZnO/ZnS core-shell nanowires prepared by electrochemical deposition followed by sulfidation process have high quality and can be applied on the electrode of solar cell.

Recently, several efforts have been made to provide an efficient approach for the synthesis of ZnO/ZnS heterostructures, such as, hydrothermal method,<sup>[18,19]</sup> thermal evaporation techniques<sup>[10,12,20]</sup> and template method.<sup>[21]</sup> However, these techniques are still complicated and involve expensive processing. In contrast, the electrochemical deposition was recognized as competitive method for manufacturing semiconductor thin films due to the following advantages: (i) the easy control of the film thickness (ii) the simplicity and the low equipment cost (iii) the possibility for large-scale production.

Actually, many research have been devoted to the fabrication of heterostructured nanomaterials, such as CdS/SnS,<sup>[22]</sup> ZnO/Al:ZnO,<sup>[23]</sup> CdS/TiO<sub>2</sub>,<sup>[24]</sup> by electrochemical deposition. However, the reports on the preparation of heterostructured ZnO/ZnS by electrochemical process are still rare.<sup>[25]</sup> Moreover, to the best of our knowledge, there is no study on the electrodeposition of ZnO/ZnS from an aqueous solution (without additives).

In the present study, we prepared a ZnO/ZnS nanostructure by two steps electrochemical deposition method from an

aqueous solution. The electrical, morphological, structural and optical properties of ZnO/ZnS heterostructures were studied in detail as function of deposition potential of ZnS layer.

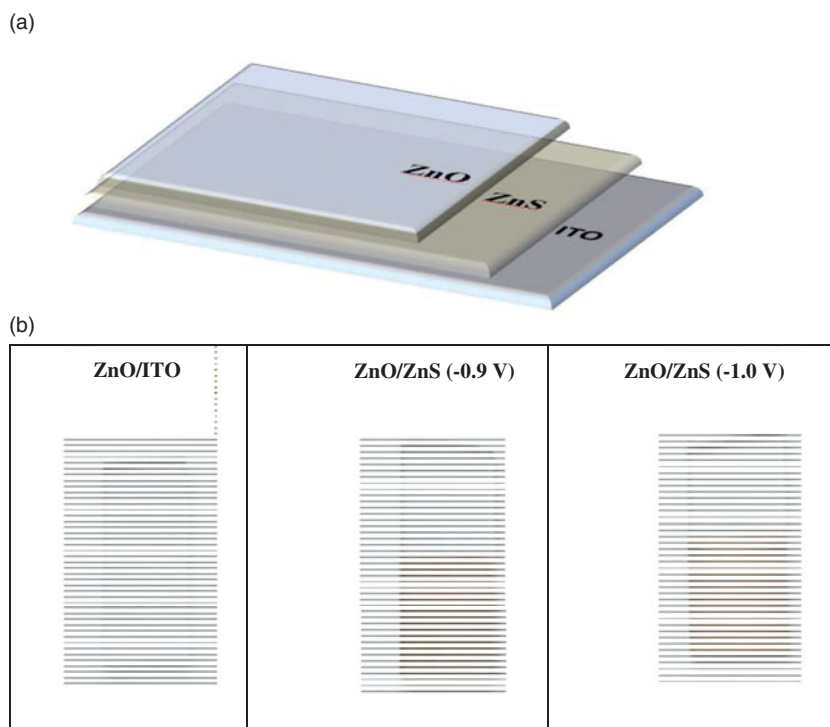
## 2. Experimental

The electrochemical deposition of ZnO/ZnS heterostructures was carried out in atypical three-electrode cell via Potentiostatic/Galvanostatic (Voltalab 40) as a potential source. The working electrode was indium tin oxide coated glass (ITO) with sheet resistance of 30  $\Omega/\text{cm}^2$ . A saturated calomel electrode (SCE, +0.241 V vs. SHE) and a platinum electrode were used as reference electrode and counter electrode, respectively. Prior to the electrodeposition, the substrates were ultrasonically cleaned in acetone, ethanol and distilled water for 10 min, respectively. The ZnO/ZnS heterostructure was deposited by two steps electrodeposition. Firstly, ZnS layers were deposited onto ITO substrate at room temperature and under two applied potentials  $-0.9$  and  $-1.0$  V vs. SCE, in electrodeposition bath containing  $10^{-4}$  M ZnSO<sub>4</sub>,  $10^{-3}$  M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and sulphuric acid to adjust the pH to 2.4. Then, the ZnO layer was electrodeposited onto ZnS/ITO substrate from an aqueous electrolyte bath containing 0.08 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and 1.0 M KNO<sub>3</sub>, at applied potential of  $-1.3$  V and a fixed temperature of 70 °C.<sup>[26]</sup> After the deposition, the obtained layers were rinsed with distilled water, dried in air, as shown in Figure 1. The thickness of ZnO and ZnS layers was controlled during the electrodeposition by fixing the charge quantity (Q) using the chronocoulometry method, which implicates the variation of charge quantity vs. time. The relation between the thickness ( $e$ ) and the charge quantity is given by Faraday's law:<sup>[27]</sup>

$$e = \frac{QM}{ZFA\rho} \quad [1]$$

where M is the molecular weight of the deposited material, Z is the number of electrons transferred per atom discharged, F is the Faraday constant, A is the area of the electrodeposited layer and  $\rho$  is the specific density.

The electrochemical study was carried out by Potentiostatic/Galvanostatic (Voltalab 40). The Mott-Schottky analysis was recorded in 1.0 M KNO<sub>3</sub> solution at fixed frequency of 200 Hz. The photocurrent analysis was performed in 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution under choppeddir radiation, with UV lamp ( $\lambda = 365$  nm) as a light source. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurement was carried out in 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution using an alternative current voltage of 10 mV with a frequency range from  $10^5$  to  $10^{-1}$  Hz. The Raman analyses were recorded at room temperature with a Bruker Optik GmbH Raman microscope-spectrometer Senterra using a 100xMPLN Olympus objective. The morphological characterization was obtained using field emission scanning electron microscopy (JOEL) and atomic force microscopy images AFM (AFM.MFD-3D classic Asylum Research). The crystallographic structure was identified by X-ray diffraction (XRD) using a CuK $\alpha$ 1 radiation at 40 KV (Cu K $\alpha$ 1,  $\lambda = 0.15406$  nm). The optical transmission spectras were



**Figure 1.** a) Schematic diagram of the ZnO/ZnS/ITO heterostructure and b) Photographs of ZnO/ITO structure and ZnO/ZnS heterostructures with ZnS deposited at two deposition potentials:  $-0.9$  and  $-1.0$  V.

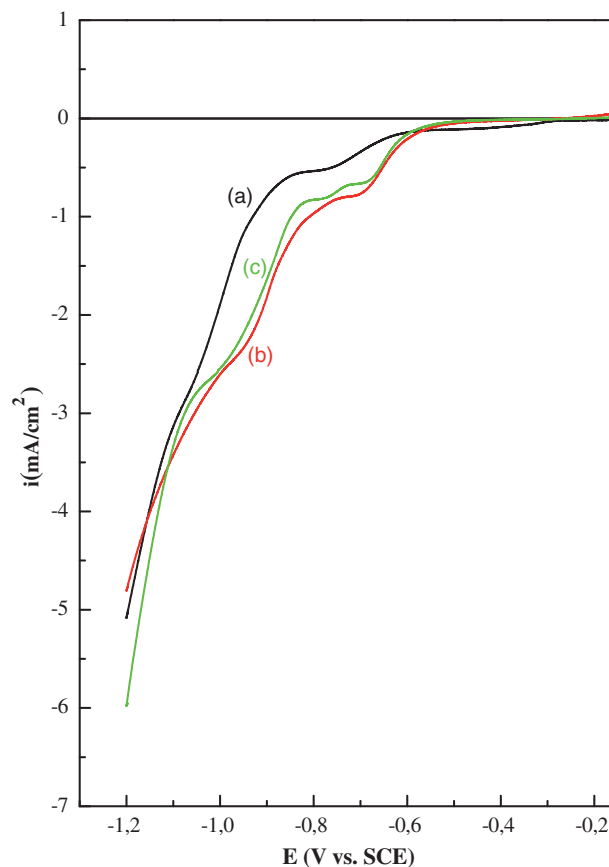
measured by Shimadzu UV-1800 spectrophotometer (UV-VIS-PIR) region.

### 3. Results and discussion

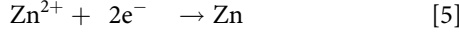
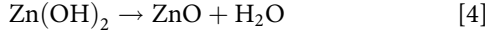
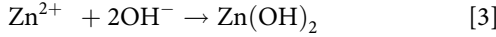
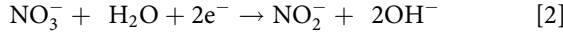
It is well known that the charge transfer occurring on the working electrode surface determines the electrical and structural properties of the ZnO layers. Thus, the electrical conductivity of the working electrode plays a critical role in the electrodeposition of ZnO as it defined the charges transfer taking place on the working electrode surface.

As a starting point, to investigate the effect of the working electrode (substrate) on the electrodeposition process of ZnO. The cyclic voltammograms of ITO and ZnS/ITO immersed in the electrodeposition bath of ZnO were recorded. Figure 2 shows the cyclic voltammograms of ITO and ZnS/ITO electrode recorded at potential ranging from  $0.1$  to  $-1.2$  V vs. SCE with scan rate of  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  in a  $0.08$  M zinc nitrate solution at fixed temperature of  $70^\circ\text{C}$ .

As can be seen from Figure 2, all the voltammograms show the same appearance; where two successive peaks of reduction were noted. The first peak occurring around  $-0.7$  V vs. SCE is correspond to the reduction of nitrate ions which give hydroxyl ions (Equation 2). While the second one is attributed to the reduction of  $\text{Zn}^{2+}$  ions to metallic Zn at potential around  $-1.0$  V (Equation 5). The  $\text{OH}^-$  ions produced during the nitrates reduction reacted chemically with  $\text{Zn}^{2+}$  ions presents in the solution to form zinc hydroxide  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (Equation 3), which dehydrate to form ZnO molecules. Thus, a thin layer of ZnO is deposited on the cathode (ITO or ZnS/ITO) (Equation 4). These reactions can simply described as follows.<sup>[28]</sup>



**Figure 2.** Cyclic voltammograms recorded for a) ITO substrate, b) ZnS/ITO structure deposited at  $-0.9$  V and c) ZnS/ITO structure deposited at  $-1.0$  V from aqueous solution of  $0.08$  M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  and  $1\text{M}$   $\text{KNO}_3$ , at  $70^\circ\text{C}$  and scan rate of  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .



As described previously, we are interested on the effect of ZnS deposited at two potential  $-0.9$  and  $-1.0$  V on the ZnO electrodeposition process. In the section below, we set a comparison between ZnO electrodeposition voltammogram recorded on ITO with that recorded on ZnS/ITO. On the ZnS/ITO substrate, the reduction potential of nitrate was shifted to positives values ( $-0.68$  V) compared to the potential of nitrate reduction on the bare ITO ( $-0.7$  V). In addition, we noted a shift of zinc reduction potential to positive values of  $-0.93$  and  $-0.97$  V vs. SCE on ZnS/ITO electrodeposited at  $-0.9$  V and  $-1.0$  V, respectively. Which indicate that the deposition of ZnS layer on ITO substrate facilitate the formation of ZnO by motivating the nitrate reduction reaction. In addition, the ZnO formation is faster on ZnS grown at  $-0.9$  V potential may be due to its high conductivity (confirmed by M-S and EIS measurements).

Figure 3 presents the chronocoulometry curves of ZnO deposited onto ITO, ZnS/ITO grown at the two different potentials. All the curves reveal the same profile, through the electrodeposition of ZnO the charge quantity increase gradually with time. It is clear that the duration of ZnO electrodeposition varies according to the substrate used. Where the ZnO deposition time on ITO substrate was 15 second. Which is slightly higher than that deposition time on ZnS grown at  $-0.9$  V (13 s) and lower than that of ZnO deposited on ZnS grown at  $-1.0$  V (23 s). Those results are in accordance with the CV finding, which confirms that the deposition of ZnO is faster and easier on ZnS grown at  $-0.9$  V.

Mott-Schottky analysis (M-S) was used to confirm the conductivity type and to obtain the flat band potential and the carrier concentration of the electrodeposited semiconductor without damaging its surface. It is based on examining the semiconductor/solution interface and measure the capacitance of the semiconductor depletion layer as function of the applied voltage following M-S relation.<sup>[29]</sup>

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0eN_D} \left( E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \text{ for n - type semiconductor} \quad [6]$$

where,  $e$  is the electron charge  $\varepsilon_0$  is the vacuum permittivity,  $\varepsilon$  is the dielectric constant of semiconductors,  $k$  is the Boltzmann constant,  $T$  is the absolute temperature and  $N_D$  is donor concentration of the n-type semiconductors, and  $E_{FB}$  is the flat band potential.

The Mott-Schottky plots of ZnO layer deposited on ITO and ZnS/ITO are presented in Figure 4. The plots reveal straight lines with positive slopes, which confirm n-type conductivity of ZnO layer. The flat band potential can be determined from the extrapolation of the linear part of M-S plot to  $\frac{1}{C^2} = 0$ . While the donor concentration values were

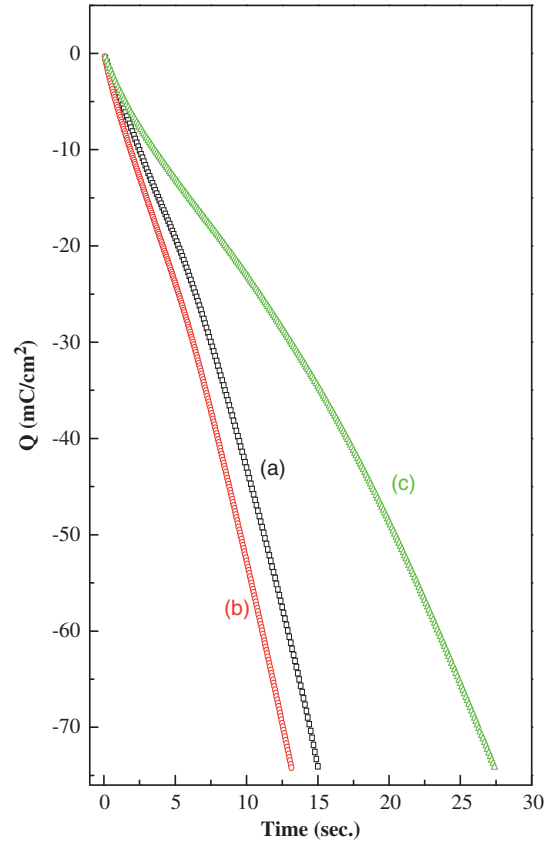
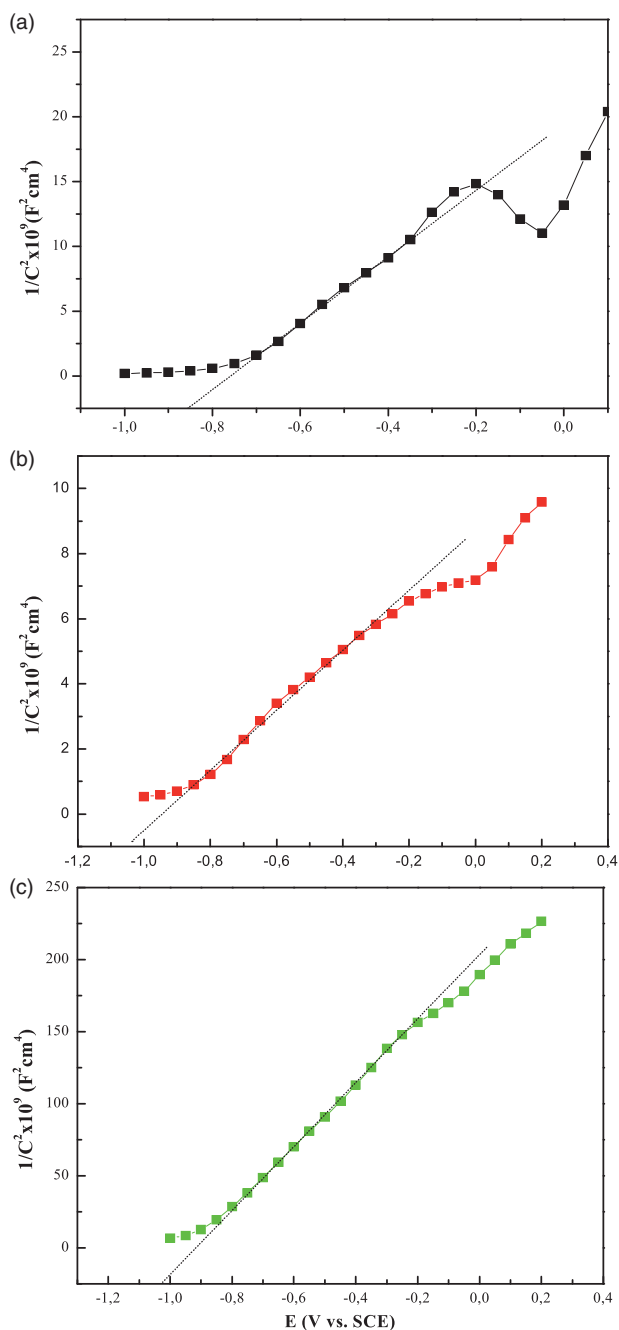


Figure 3. Chronocoulometry curves of ZnO layer and ZnO/ZnS heterostructures with ZnS deposited at two deposition potentials: b)  $-0.9$  V and c)  $-1.0$  obtained from solution containing  $0.08$  M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  and  $1$  M  $\text{KNO}_3$ .

Table 1. The flat band potential, the carrier density and the charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) of ZnO layer, ZnS layer and ZnO/ZnS/ITO heterostructures.

Samples	$E_{fb}$ (V vs. SCE)	$N_D(\text{cm}^{-3}) \times 10^{21}$	$R_{ct} (\times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
ITO	/	/	1.81
ZnS ( $-0.9$ V)	$-0.81$	0.35	0.50
ZnS ( $-1.0$ V)	$-1.30$	0.16	11.15
ZnO	$-0.85$	0.61	0.43
ZnO/ZnS ( $-0.9$ V)	$-1.04$	1.82	0.41
ZnO/ZnS ( $-1.0$ V)	$-1.04$	0.074	1.44

calculated from the slope of M-S plots, the obtained values are set out in Table 1. It is apparent from this table that the donor concentration of ZnO was considerably affected by the substrate. Where, the donor concentration of ZnO layer electrodeposited on ITO substrate ( $6.18 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) was lower than that of ZnO layer electrodeposited on ZnS growth at  $-0.9$  V ( $1.82 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ). While it was significantly higher than the donor concentration of ZnO layer electrodeposited ZnS growth at  $-1.0$  V ( $7.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). To explain those results we performed M-S analysis for ZnS/ITO layers deposited at  $-0.9$  and  $-1.0$  V (not shown here). Increasing the electrodeposition potential from  $-0.9$  to  $-1.0$  V lead to a significant decrease of ZnS donor concentration from  $3.58 \times 10^{20}$  to  $1.69 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Thus, ZnS layer deposited at  $-0.9$  V have higher conductivity than ZnS layer deposited at  $-1.0$  V. This may justifies the high carrier concentration of ZnO grown on ZnS deposited at  $-0.9$  V compared to that grown on ZnS electrodeposited at  $-1.0$  V. Recent study about the electrodeposition of  $\text{Cu}_2\text{O}$  onto ZnO

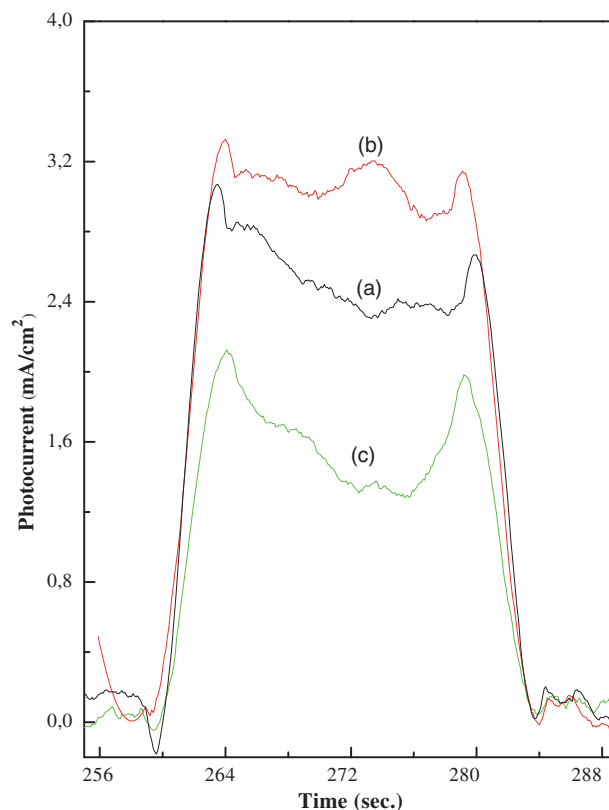


**Figure 4.** Mott-Schottky plots of a) ZnO layer and ZnO/ZnS heterostructures with ZnS deposited at two deposition potentials: b)  $-0.9$  V and c)  $-1.0$  V, carried out in 1M KNO<sub>3</sub> solution at fixed frequency of 200 Hz.

substrate with different conductivity,<sup>[30]</sup> reported that the conductivity of the working electrode (ZnO) determines the electrical and crystallographic properties of Cu<sub>2</sub>O layers, which support our finding.

The flat band potential of ZnO deposited on ITO was  $-0.85$  V, a lower  $E_{fb}$  ( $-1.04$  V) was obtained for ZnO deposited on ZnS/ITO. Hence, the height of energy barrier is lower at the interface of ZnO/ZnS compared to ZnO/ITO.<sup>[31,32]</sup>

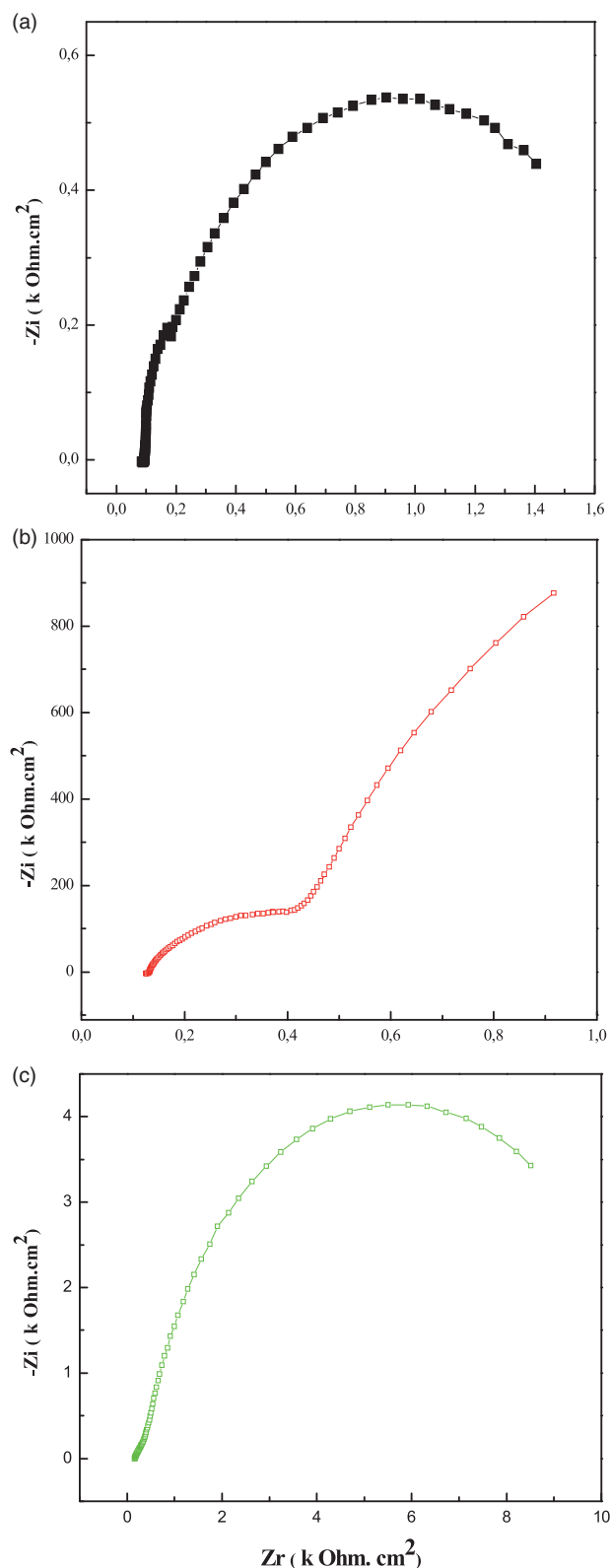
The photo-activity of ZnO and ZnO/ZnS heterostructures was investigated by photoelectrochemical measurement in order to determine the influence of ZnS deposition potential on the photo-activity of ZnO/ZnS heterostructure.



**Figure 5.** Transient photocurrent response measured under UV light irradiation ( $\lambda = 365$  nm) in 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution for a) ZnO/ITO structure and ZnO/ZnS heterostructures with ZnS deposited at two deposition potentials: b)  $-0.9$  V and c)  $-1.0$  V.

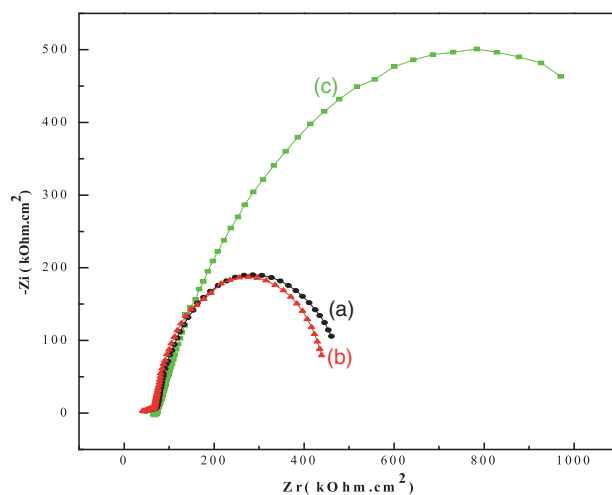
Figure 5 shows the transient photocurrent responses of ZnO/ITO and ZnO/ZnS heterostructure, recorded under chopped UV irradiation, in 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution and an applied potential of  $+0.9$  V. As shown in Figure 5, all the samples reveal a sharp increase of current under the light. These anodic photocurrents confirm that both ZnO layer and ZnO/ZnS heterostructure behave as n-type semiconductor, which is in good agreement with Mott-Schottky analysis. The photocurrent density noted for ZnO/ITO layer under irradiation was  $3.05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . The deposition of ZnO on ZnS layer grown at  $-0.9$  V caused an increase in the photocurrent density to  $3.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . While the ZnO deposited on ZnS layer grown at  $-1.0$  V show slower photocurrent density of  $2.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . These results indicate that ZnO/ZnS heterostructure deposited at  $-0.9$  V have better photo-generated carrier's separation efficiency.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was carried out to investigate the conductivity of the substrates used in the deposition of ZnO (i.e. ITO and ZnS/ITO). Since they have great effect on the deposition process and the properties of ZnO according to CV and M-S results. The Nyquist diagrams of ITO and ZnS deposited at  $-0.9$  and  $-1.0$  V are presented in Figure 6. It is well known that the diameter of the semi-circle is equal to charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ). The top half of the Table 1 shows the  $R_{ct}$  values estimated by fitting the Nyquist plots for ITO and ZnS deposited at  $-0.9$  and  $-1.0$  V. The  $R_{ct}$  of ITO ( $1.81 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) was three times higher than that of

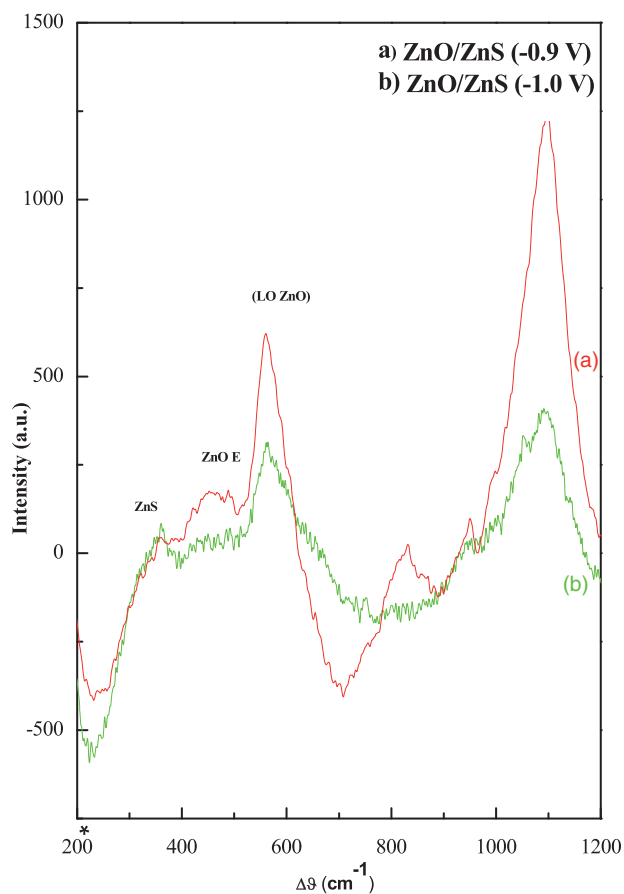


**Figure 6.** Nyquist diagrams carried out in 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at frequency ranging from 105 Hz to 10<sup>-1</sup> Hz for a) ITO substrate, b) ZnS layer deposited at -0.9 V and c) ZnS layer deposited at -1.0 V.

ZnS deposited at -0.9V ( $0.50 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ). In addition, it was higher than that of ZnS deposited at -1.0 V ( $1.44 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ). This indicates that ZnS deposited at -0.9 V have the highest conductivity may be due to the high donor concentration of this layer ( $3.58 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ) obtained by M-S analysis. Which explain the fast



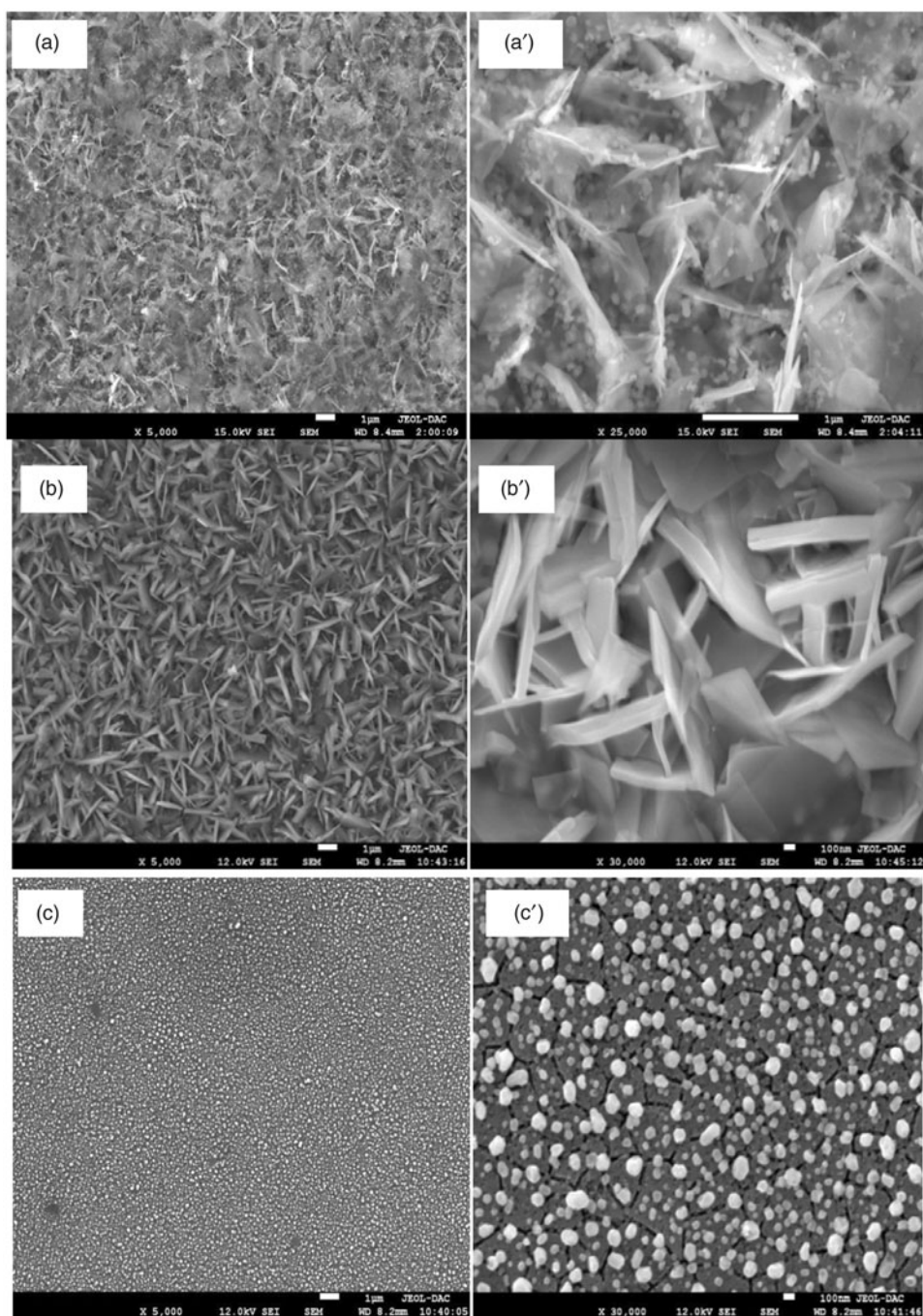
**Figure 7.** Nyquist diagrams carried out in 1M KNO<sub>3</sub> at frequency ranging from 105 Hz to 10<sup>-1</sup> Hz for a) ZnO layer and ZnO/ZnS heterostructures with ZnS deposited at two applied potential: b) -0.9 V and c) -1.0 V.



**Figure 8.** Raman scattering spectra of ZnO/ZnS heterostructures with ZnS deposited at two deposition potentials: a) -0.9 V and b) -1.0 V.

formation of ZnO on that substrate, and confirms the results of cyclic voltammetry and chronocoulometry analysis.

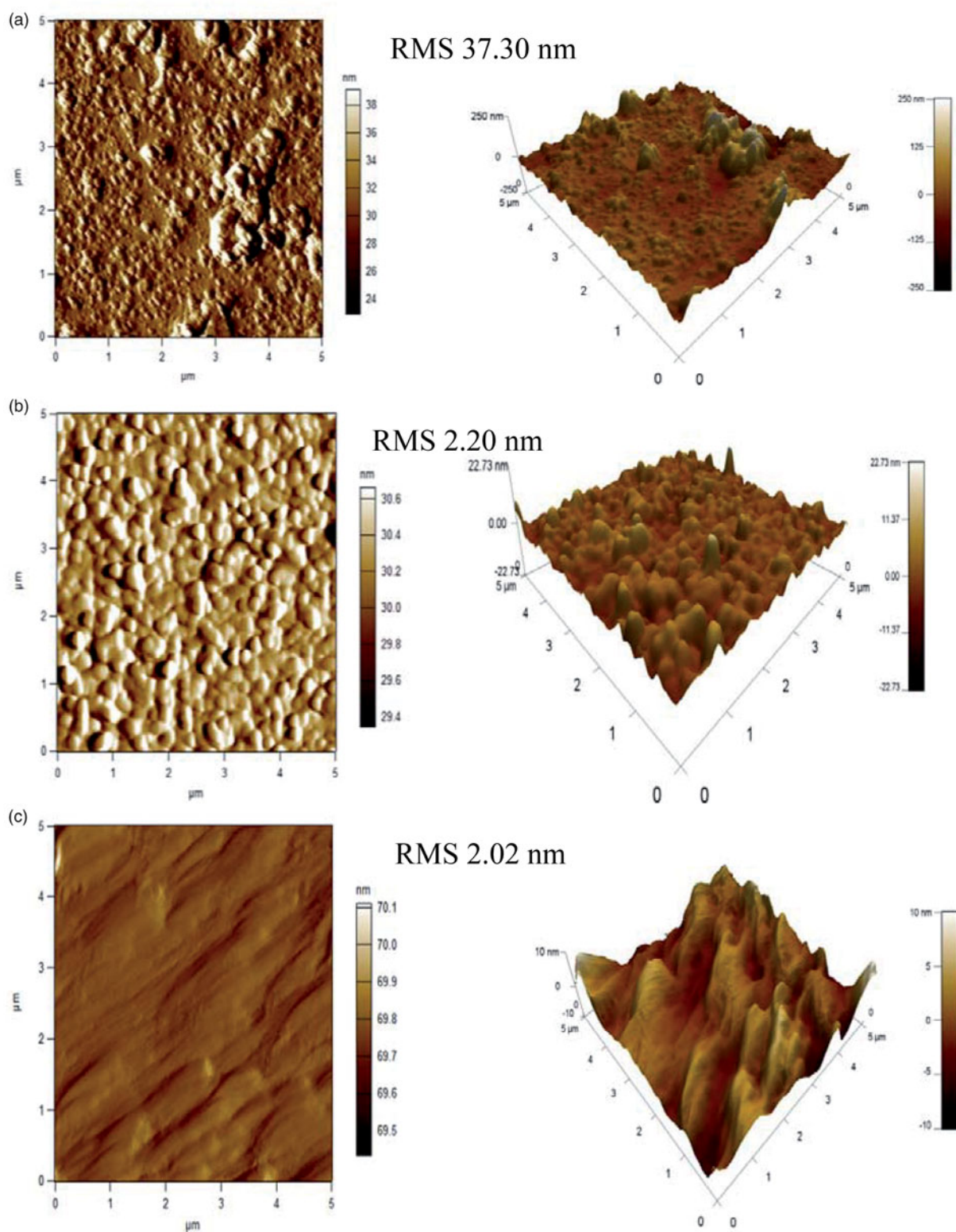
The Nyquist diagrams of ZnO layer deposited on ITO and ZnS grown at -0.9 and -1.0 V was obtained in 1 M KNO<sub>3</sub> solution at a frequency ranging from 10<sup>5</sup> Hz to 0.1 Hz with applied potential of -1.0 V are shown in Figure 7. It is clear that, at high frequencies all ZnO samples present a single



**Figure 9.** Top view FE-SEM images of a) ZnO and ZnO/ZnS heterostructures with ZnS deposited at two deposition potentials: b)  $-0.9$  V and c)  $-1.0$  V. Figures a'), b') and c') represent the higher magnification of the respective samples.

semi-circle, which is a characteristic of the charge transfer process. The bottom half of Table 1 shows the resistance of charge transfer ( $R_{ct}$ ) of ZnO deposited on ITO and on ZnS. The  $R_{ct}$  value of ZnO deposited on ITO ( $0.43 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) was slightly higher than that of ZnO deposited on ZnS grown at  $-0.9$  V ( $0.42 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ) and significantly lower than that of ZnO deposited on ZnS grown at  $-1.0$  V ( $1.44 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Thus, classifying the ZnO samples according to its conductivity, the ZnO deposited on ZnS grown at  $-0.9$  V have the highest conductivity then that deposited on ITO and finely that deposited on ZnS grown at  $-1.0$  V. This match will the donor concentration values obtained for those samples by M-S analysis.

The Raman spectras of ZnO/ZnS heterostructures with different deposition potentials of ZnS are presented in Figure 8. As can be seen from Figure 8, two peaks were associated to ZnO. The first peak at  $437 \text{ cm}^{-1}$  is assigned to  $E_2$  optical phonon which corresponds to the band characteristic of ZnO wurtzite hexagonal phase.<sup>[33]</sup> While the second peak located at  $566 \text{ cm}^{-1}$  is assigned to the LO phonon of  $A_1$ .<sup>[34,35]</sup> On the other hand, the peak located at  $350 \text{ cm}^{-1}$  match well to the first order LO vibration due to the longitudinal optical (LO) phonon peak of ZnS.<sup>[36,37]</sup> As the vibrational peaks of both ZnO and ZnS are observed, the formation of ZnO/ZnS heterostructures is confirmed. Comparing the two spectras, the ZnO deposited on ZnS

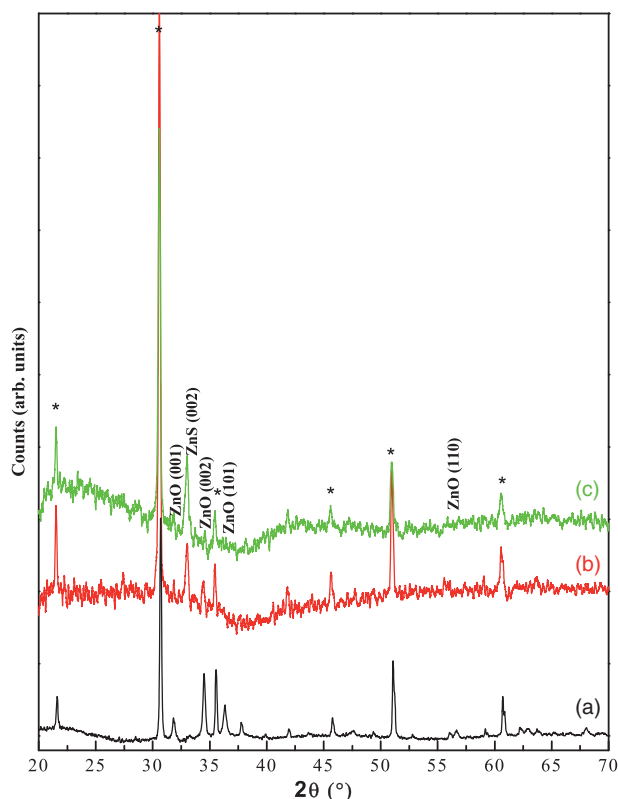


**Figure 10.** 3D and 2D AFM images of a) ZnO and ZnO/ZnS heterostructures with ZnS deposited at two deposition potentials: b)  $-0.9$  V and c)  $-1.0$  V.

grown at  $-0.9$  V displays higher peaks intensity compared to that deposited on ZnS grown at  $-1.0$  V. This may be due to the higher crystallinity of ZnO layer deposited on ZnS grown at  $-0.9$  V, established by the XRD analysis (see Figure 11).

The surface morphology and topography were examined by scanning electron microscopy (SEM) and Atomic force

microscopy (AFM) images. Figure 9 is a top view SEM image of ZnO/ITO and ZnO/ZnS with different deposition potential of ZnS. As shown in (Figure 9a), a mixture of granular and nanosheets morphologies formed a continuous film of ZnO on the whole surface of ITO. Depositing ZnO layer on ZnS change greatly the morphology. On ZnS layer deposited at  $-0.9$  V, dense film of ZnO with



**Figure 11.** XRD patterns of a) ZnO layer and ZnO/ZnS heterostructures with ZnS deposited at two deposition potentials: b)  $-0.9$  V and c)  $-1.0$  V. The XRD peaks of the ITO substrate are marked by asterisks.

pyramidal-shaped nanosheets was covering the entire surface of ZnS layer (Figure 9b). Whereas, on ZnS layer deposited at  $-1.0$  V, spherical grains of ZnO were spreading over a cracked film of ZnS (Figure 9c). A possible explanation for this might be that the ZnS layer deposited at  $-0.9$  V have an inhomogeneous granular morphology, while ZnS deposited at  $-1.0$  V shows a homogeneous film of spherical grains (not shown here). Hence, the depositing ZnO on such layers gives two morphologies very different. Figure 10 displays the atomic force microscopy (AFM) 3D and 2D images of ZnO layers electrodeposited on ITO and ZnS/ITO substrates. It can be seen from the images in Figure 10a that the ZnO layer grown on ITO shows non-homogenous surface with high mean square roughness of 37 nm. Whereas, the ZnO layer deposited on ZnS/ITO present low roughness of about 2.0 nm. However, the ZnO deposited on ZnS grown at  $-0.9$  V shows a uniform granular surface with total coverage of the substrate (Figure 10b) compared to ZnO deposited on ZnS grown at  $-1.0$  V (Figure 10c). The AFM results correlate well with that observed from FE-SEM images.

Figure 11 displays the XRD spectra of ZnO/ITO and ZnO/ZnS heterostructures with two deposition potential of ZnS  $-0.9$  and  $-1.0$  V vs. SCE. As shown in Figure 11, no impurity peak was detected from the spectra, besides the diffraction peaks of the substrate (ITO). The diffraction peaks observed at  $31.72^\circ$ ,  $34.42^\circ$  and  $36.18^\circ$  can be indexed to the crystalline orientation (001), (002) and (101) of ZnO

hexagonal wurtzite structure according to (JCPDS:36-1451), with (002) preferential orientation. The patterns corresponded to the ZnO/ZnS heterostructure with two different deposition potential of ZnS layers show one supplement diffraction peak at  $33.05^\circ$  corresponds to the (200) orientation of cubic ZnS according to the (JCPDS card 00-005-0566). The ZnO deposited on ZnS grown at  $-0.9$  V shows an increase in the intensity of the preferential peak, which indicates the high crystallinity of ZnO and ZnS phases of this sample.

The crystallites size of the as prepared layers can be calculated using Debye–Scherrer relation:<sup>[38]</sup>

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad [7]$$

where  $\lambda$  is the wavelength of Cu  $K\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 1.54056$  Å),  $\beta$  is the full width at half maximum and  $\theta$  is the diffraction angle. The calculated crystallite size of ZnO deposited on ITO was 78.32 nm. For ZnO layer deposited on ZnS/ITO surface, lower values of 74.16 and 62.52 nm were obtained for ZnS grown at  $-0.9$  and  $-1.0$  V, respectively. The high crystallite size of ZnO layer deposited on ZnS/ITO grown at  $-0.9$  V indicates the good crystallinity of this latter compared to ZnO deposited on ZnS/ITO grown at  $-1.0$  V.

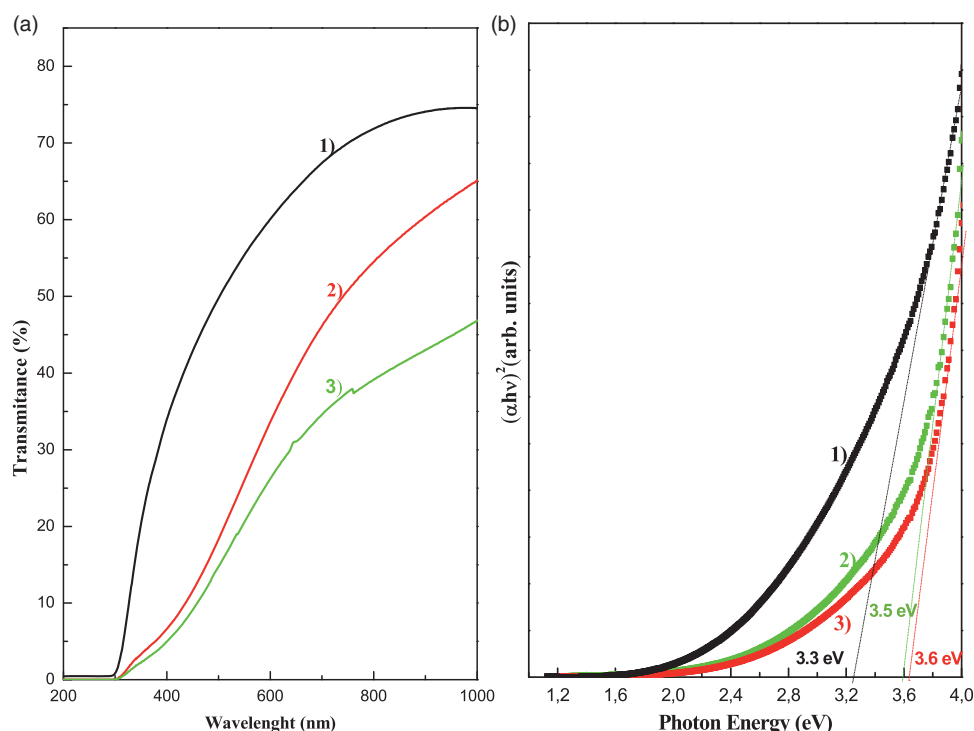
The calculated lattice constants of ZnO layers deposited on ITO and ZnS/ITO substrates were  $a = b = 3.20$  Å and  $c = 5.21$  Å in both cases. These values are consistent with previous studies.<sup>[39]</sup> Furthermore, the lattice parameters of ZnS layers ( $a = b = c = 5.409$  Å) remain the same for the two deposition potential and match those observed in literature.<sup>[40]</sup>

Optical properties of ZnO are very important for many of their technological applications. The UV–VIS transmission spectra of the ZnO and ZnO/ZnS heterostructures with different potential deposition of ZnS layers are given in Figure 12. The ZnO/ITO sample shows the highest transmittance of 75%. While the ZnO deposited on ZnS/ITO displays a lower transmittance of 65 and 45% for ZnS grown at  $-0.9$  and  $-1.0$  V, respectively. The decrease of ZnO/ZnS transmittance with increasing ZnS deposition potential from  $-0.9$  to  $-0.1$  V may be due to the decrease of ZnO/ZnS crystallinity with increasing the ZnS deposition potential. The optical band gap ( $E_g$ ) energies can be determined using the Tauc's plot i.e. Plotting  $(\alpha h\nu)^2$  as a function of photon energy ( $h\nu$ ) using Tauc relation:<sup>[41]</sup>

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad [8]$$

where  $\alpha$  is the absorption coefficient and  $h\nu$  is the photon energy. As ZnO is semiconductor with a direct band gap,  $n = 1/2$  is the best fit to our results as a characteristic of the direct band gap absorption without phonon assistance. Therefore, the optical band gap was obtained from Tauc plot by extrapolating the straight lines downwards to the axis of photon energy.<sup>[42]</sup>

The Tauc's plots of the ZnO and ZnO/ZnS heterostructures are shown in (Figure 12b). The extract band gap energy of ZnO/ITO was 3.3 eV which is in agreement with literature.<sup>[26]</sup> Depositing ZnO layer on ZnS increase the band gap value. The estimated band gap energy of ZnO/ZnS was 3.64 and 3.58 eV for ZnS deposited at  $-0.9$  and  $-1.0$  V,



**Figure 12.** a) UV-Vis transmittance spectra of 1) ZnO layer and ZnO/ZnS heterostructures with ZnS deposited at two deposition potentials: 2)  $-0.9$  V and 3)  $-1.0$  V. b) Tauc's plot of the respective samples.

respectively. Which are higher than that of the pure ZnO and lower than the pure ZnS ( $3.68$  eV). The high band gap energy of ZnO/ZnS with ZnS deposited at  $-0.9$  V may be due to the high crystallinity of ZnO confirmed by XRD and FE-SEM images.

#### 4. Conclusion

ZnO/ZnS/ITO heterostructures were fabricated by simple and inexpensive electrodeposition method (ECD). In this structure the ZnO was deposited on ZnS layer grown at two different deposition potentials  $-0.9$  and  $-1.0$  V. The performance of ZnO/ZnS heterostructure was greatly affected by ZnS layer properties. As confirmed in CV, M-S and EIS curves, the electrical conductivity of the underlying ZnS significantly influenced the deposition process and crystallinity of the electrodeposited ZnO. Hence, a high purity, crystallinity and well-defined morphology were confirmed for the ZnO/ZnS heterostructure with ZnS grown at  $-0.9$  V, by XRD, Raman and FE-SEM techniques. The UV-Vis study reveals a strong transmittance of 64% in the ultra violet region with large band gap energy of  $3.6$  eV for this sample. This heterostructure show a potential to be used as photocatalysts or photo-anode.

#### References

- [1] Hernández-Fenollosa M.-A.; López, M.-C.; Donderis, V.; González, M.; Mar, B.; Ramos-Barrad, J.-R. Role of precursors on morphology and optical properties of ZnS thin films prepared by chemical spray pyrolysis. *J. Thin. Solid. Films.* **2008**, *516*, 1622–1625. DOI: [10.1016/j.tsf.2007.05.031](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.031).
- [2] Al-Hilli, S.-M.; Al-Mofarji, R.-T.; Klason, P.; Willander, M.; Gutman, N.; Sa'ar, A. Zinc oxide nanorods grown on two-dimensional macroporous periodic structures and plane Si as a pH sensor. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 014302. DOI: [10.1063/1.2826952](https://doi.org/10.1063/1.2826952).
- [3] Al-Tabbakh, A.-A.; More, M.-A.; Joag, D.-S.; Mulla, I.-S.; Pillai, V.-K. The Fowler\_Nordheim Plot Behavior and Mechanism of Field Electron Emission from ZnO Tetrapod Structures. *J. ACS. Nano.* **2010**, *4*, 5585–5590. DOI: [10.1021/nn1008403](https://doi.org/10.1021/nn1008403).
- [4] Xiaosheng, F.; Yoshio, B.; Guozhen, S.; Changhui, Y.; Ujjal, K. G.; Pedro, M.-F.-J.-C.; Chunyi, Z.; Chengchun, T.; Dmitri, G. Ultrafine ZnS Nanobelts as Field Emitters. *J. Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2593–2596. DOI: [10.1002/adma.200700078](https://doi.org/10.1002/adma.200700078).
- [5] Davide, R.; Daniele, D.; Maurizio, F.; Angelo, A. Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry. *J. Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1999–2011. DOI: [10.1039/b714786b](https://doi.org/10.1039/b714786b).
- [6] Sookhastian, M.; Amin, Y.-M.; Basirun, W.-J.; Tajabadi, M.-T.; Kamarulzaman, N. Synthesis, structural, and optical properties of type-II ZnO–ZnS core–shell nanostructure. *J. Lumin.* **2014**, *145*, 244–252. DOI: [org/10.1016/j.jlumin.2013.07.032](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.07.032)
- [7] Cheol, H.-A.; Young, Y.-K.; Dong, C.-K.; Sanjay, K.-M.; Hyung, K.-C. A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 013502. DOI: [10.1063/1.3054175](https://doi.org/10.1063/1.3054175)
- [8] Neslihan, Ü.; M.-Ç, A. Synthesis and investigation of optical properties of ZnS nanostructures. *J. Mater. Sci. Mater. Electron. Sci.* **2010**, *34*, 287–292.
- [9] Xiaosheng, F.; Tianyou, Z.; Ujjal, K. G.; Liang, L.; Limin, W.; Yoshio, B.; Dmitri, G. ZnS nanostructures: From synthesis to applications. *J. Prog. Mater. Sci.* **2011**, *56*, 175–287. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2010.10.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.10.001).
- [10] Jian, Y.; Xiaosheng, F.; Lide, Z.; Yoshio, B.; Ujjal, K. G.; Benjamin, D.; Takashi, S.; Dmitri, G. Structure and Cathodoluminescence of Individual ZnS/ZnO Biaxial Nanobelt Heterostructures. *J. Nano. Lett.* **2008**, *8*, 2794–2799. DOI: [10.1021/nl801353c](https://doi.org/10.1021/nl801353c).
- [11] Zhiqiang, W.; Xuedong, L.; Jiangfeng, G.; Hongbo, H.; Shulin, G.; Shaoguang, Y. Epitaxial Growth of ZnO Nanowires on ZnS Nanobelts by Metal Organic Chemical Vapor Deposition.

- J. Cryst. Growth. Des.* **2008**, *8*, 3911–3913. DOI: [10.1021/cg800588q](https://doi.org/10.1021/cg800588q).
- [12] Murphy, M.-W.; Zhou, X.-T.; Ko, J.-Y.-P.; Zhou, J.-G.; Higl, F.; Sham, T.-K. Optical emission of biaxial ZnO–ZnS nanoribbon heterostructures. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 084707-1. DOI: [10.1063/1.3080767](https://doi.org/10.1063/1.3080767).
- [13] Simmi, S.; Santa, C. Enhanced UV Emission in ZnO/ZnS Core Shell Nanoparticles Prepared by Epitaxial Growth in Solution. *J. Electron. Mater. Lett.* **2013**, *9*, 267. DOI: [10.1007/s13391-012-2222-8](https://doi.org/10.1007/s13391-012-2222-8).
- [14] Xiuquan, G.; Shuang, Z.; Yulong, Z.; Yinghuai, Q. Band alignment of ZnO/ZnS heterojunction prepared through magnetron sputtering and measured by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Vacuum.* **2015**, *122*, 6–11. DOI: [10.1016/j.vacuum.2015.09.005](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.09.005).
- [15] Ming-Yen, L.; Jinhui, S.; Ming-Pei, L.; Chung-Yang, L.; Lih-Juann, C.; Zhong, L.-W. ZnO/ZnS Heterojunction and ZnS Nanowire Arrays for Electricity Generation. *J. ACS. Nano.* **2009**, *3*, 357–362. DOI: [10.1021/nn800804r](https://doi.org/10.1021/nn800804r).
- [16] Joshua, S.; Denis, O.-D.; Lin-Wang, W.; A.-Paul, A. Optical Properties of ZnO/ZnS and ZnO/ZnTe Heterostructures for Photovoltaic Applications. *J. Nano. Letters.* **2007**, *8*, 2377–2382. DOI: [10.1021/nl071027k](https://doi.org/10.1021/nl071027k).
- [17] Taher, G.; Muneera, A.-A.-M.; Amal, L.-A.-O. Synthesis and Characterization of ZnO/ZnS Core/Shell Nanowires. *J. Nanomater.* **2014**, *1*, 989632. DOI: [10.1155/2014/989632](https://doi.org/10.1155/2014/989632).
- [18] Fei, L.; Yin, J.; Liang, H.; Luoyuan, L.; Zhen, L.; Xintang, H. Structural and luminescent properties of ZnO nanorods and ZnO/ZnS nanocomposites. *J. Alloys. Compd.* **2009**, *474*, 531–535. DOI: [10.1016/j.jallcom.2008.06.149](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.06.149).
- [19] Xue-Lian, Y.; Hui-Ming, J.; Hong-Li, W.; Jing, S.; Xi-Wen, Du. Synthesis and Sensing Properties of ZnO/ZnS Nanocages. *J. Nanoscale. Res. Lett.* **2010**, *5*, 644–648. DOI: [10.1007/s11671-010-9528-y](https://doi.org/10.1007/s11671-010-9528-y).
- [20] Guozhen, S.; Di, C.; Cheol.-J., L. Hierarchical Saw-like ZnO Nanobelt/ZnS Nanowire Heterostructures Induced by Polar Surfaces. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 15689–15693. DOI: [10.1021/jp0630119](https://doi.org/10.1021/jp0630119).
- [21] Ran, Y.; Guanzhou, Q.; Xiaohe, L. Rational synthetic strategy: From ZnO nanorods to ZnS nanotubes. *J. Solid. State. Chem.* **2009**, *182*, 2791–2795. DOI: [10.1016/j.jssc.2009.07.038](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.038).
- [22] Biswajit, G.; Rajarshi, R.; Sumit, C.; Pushan, B.; Subrata, D. Synthesis of SnS thin films via galvanostatic electrodeposition and fabrication of CdS/SnS heterostructure for photovoltaic applications. *J. Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 4328–4333. DOI: [10.1016/j.apsusc.2010.02.025](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.02.025).
- [23] Chung, T.-F.; Luo, L.-B.; He, Z.-B.; Leung, Y.-H.; Shafiq, I.; Yao, Z.-Q.; Lee, S.-T. Selective growth of catalyst-free ZnO nanowire arrays on Al:ZnO for device application. *J. Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 233112–3. DOI: [10.1063/1.2811717](https://doi.org/10.1063/1.2811717).
- [24] Qianqian, S.; Jinbo, X.; Jian, L.; Xuguang, L.; Husheng, J.; Bingshe, X. Enhancing efficiency of CdS/TiO<sub>2</sub> nanorod arrays solar cell through improving the hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> nanorod surface. *J. Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2015**, *136*, 206–212. DOI: [10.1016/j.solmat.2015.01.022](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.01.022).
- [25] Zhaoqing, L.; Xihong, L.; Shilei, X.; Jianhua, Z.; Zili, L.; Yexiang, T. Facile Electrochemical Synthesis of ZnO/ZnS Heterostructure Nanorod Arrays. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, E84–E87. DOI: [10.1149/1.3597611](https://doi.org/10.1149/1.3597611).
- [26] Baka, O.; Azizi, A.; Velumani, S.; Schmerber, G.; Dinia, A. Effect of Al concentrations on the electrodeposition and properties of transparent Al-doped ZnO thin films. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2014**, *25*, 1761–1769. DOI: [10.1007/s10854-014-014](https://doi.org/10.1007/s10854-014-014).
- [27] Chatterjee, A.-P.; Mukhopadhyay, A.-K.; Chakraborty, A.-K.; Sasmal, R.-N.; Lahiri, S.-K. Electrodeposition and characterisation of cuprous oxide films. *J. Mater. Letters.* **1991**, *11*, 358–362. DOI: [10.1016/0167-577X\(91\)90134-R](https://doi.org/10.1016/0167-577X(91)90134-R).
- [28] Masanobu, I.; Takashi, O. Electrolyte Optimization for Cathodic Growth of Zinc Oxide Films. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, L53. IP: 134.208.103.160.
- [29] Cheng, Y.-F.; Yang, C.; Luo, J.-L. Determination of the diffusivity of point defects in passive films on carbon steel. *J. Thin. Solid. Films.* **2002**, *416*, 169–173. DOI: [10.1016/S0040-6090\(02\)00617-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00617-X).
- [30] Seung, K.-B.; Jae, H.-S.; Sung, W.-C.; Hyung, K.-C. Electrodeposition of p-type cuprous oxide layers on n-type zinc oxide layers with different electrical resistivities. *J. Vac. Sci. Technol. B.* **2015**, *33*, 02B104–1. DOI: [10.1116/1.4903038](https://doi.org/10.1116/1.4903038).
- [31] Miao, Z.; Yanbo, L.; Ichiro, Y.; Jean.-J., D. ZnO–ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core-shell nanowire array for stable photoelectrochemical water splitting. *J. Nanoscale.* **2012**, *4*, 1509–1514. DOI: [10.1039/c2nr11451h](https://doi.org/10.1039/c2nr11451h).
- [32] Heejin, K.; Minsu, S.; Junghan, L.; Kijung, Y. Highly Efficient Photoelectrochemical Hydrogen Generation Using Hierarchical ZnO/WO<sub>x</sub> Nanowires Cosensitized with CdSe/CdS. *J. Phys. Chem. C.* **2011**, *115*, 25429–25436. DOI: [org/10.1021/jp2093115](https://doi.org/10.1021/jp2093115).
- [33] Damen, T.-C.; Pqrq, S.-P.-S. Raman Effect in Zinc Oxide. *J. Phys. Chem. Solids.* **1966**, *142*.
- [34] Zhuo, R.-F.; Feng, H.-T.; Chen, J.-T.; Yan, D.; Feng, J.-J.; Li, H.-J.; Geng, B.-S.; Cheng, S.; Xu, X.-Y.; Yan, P.-X.; et al. Morphology-controlled synthesis, growth mechanism, optical and microwave absorption properties of ZnO nanocombs. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *41*, 185405–185418. DOI: [10.1088/0022-3727/41/18/185405](https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/18/185405).
- [35] Hsin.-M, C.; Hsu.-C, H.; Yung.-K, T.; Li.-J, L.; Wen.-F, H. Raman Scattering and Efficient UV Photoluminescence from Well-Aligned ZnO Nanowires Epitaxially Grown on GaN Buffer Layer. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 8749–8754. DOI: [10.1021/jp0442908](https://doi.org/10.1021/jp0442908).
- [36] Nilsen, W.-G. Raman spectrum of Cubic ZnS. *J. Phys. Rev.* **1969**, *182*, 838.
- [37] Qihua, X.; Jinguo, W.; Reese, O.; Lew.-Yan.-V, L.-C.; Eklund, P.-C. Raman Scattering from Surface Phonons in Rectangular Cross-sectional w-ZnS Nanowires. *J. Nano. Lett.* **2004**, *4*, 1991–1996. DOI: [10.1021/nl048720h](https://doi.org/10.1021/nl048720h).
- [38] Mentar, L.; Baka, O.; Khelladi, M.-R.; Azizi, A.; Velumani, S.; Schmerber, G.; Dinia, A. Effect of nitrate concentration on the electrochemical growth and properties of ZnO nanostructures. *J. Mater. Electron.* **2014**, *26*, 1217–1224. DOI: [10.1007/s10854-014-2528-4](https://doi.org/10.1007/s10854-014-2528-4).
- [39] Xia, F.; Ming.-L, Z.; Ismathullakhan, S.; Wen.-J, Z.; Chun.-S, L.; Shuit.-T, L. ZnS/ZnO Heterojunction Nanoribbons. *J. Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2393–2396. DOI: [10.1002/adma.200802049](https://doi.org/10.1002/adma.200802049).
- [40] Patil, J.-S.; Dhasade, S.; Thombare, J.; Fulari, V.-J. Structural, Morphological and Optical Studies of ZnS Thin Produced by Electrodeposition Method. *J. Shivaji Univ.* **2014**, *41*, 2014–2015.
- [41] Lahmar, H.; Azizi, A.; Schmerber, G.; Dinia, A. Strategy of the thickness of the ZnO buffer layer on properties of electrodeposited p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO/n-AZO heterojunctions. *J. RSC. Adv.* **2016**, *6*, 68663. DOI: [10.1039/C6RA04834J](https://doi.org/10.1039/C6RA04834J).
- [42] Abeles, F. *Optical properties of solids*; CRC Press: North Holland Pub, Amsterdam, **1970**.