

Nanocomposites ZnO/CVD-Graphène/Cu: influence des paramètres de dépôt

Issam Boukhoubza

Functional Nanostructures Laboratory
National Institute of Materials Physics
Atomistilor 405A, Magurele, Ilfov,
Romania
issam.boukhoubza@infim.ro

Elena Matei

Functional Nanostructures Laboratory
National Institute of Materials Physics
Atomistilor 405A, Magurele, Ilfov,
Romania
elena.matei@infim.ro

Anouar Jorio

Laboratoire de Physique de Solide
Faculté des Sciences Dhar El Mahraz,
Université Sidi Mohammed Ben
Abdellah
Fès, Maroc
a-jorio@hotmail.com

Monica Enculescu

Functional Nanostructures Laboratory
National Institute of Materials Physics
Atomistilor 405A, Magurele, Ilfov,
Romania
mdatcu@infim.ro

Ionut Enculescu

Functional Nanostructures Laboratory
National Institute of Materials Physics
Atomistilor 405A, Magurele, Ilfov,
Romania
encu@infim.ro

Résumé— La synthèse de nanocomposites multifonctionnels à base de ZnO nanostructuré (nanotiges/nanofils) et de graphène CVD est une approche prometteuse pour obtenir des systèmes homogènes aux propriétés améliorées. Dans ce travail, la méthode de dépôt électrochimique a été utilisée afin d'élaborer des films nanocomposites ZnO/G/Cu à différents potentiels. Leurs propriétés électrochimiques, structurales, morphologiques et optiques ont été étudiées, mettant en évidence l'influence des conditions de synthèse sur la morphologie du ZnO.

Mots-clés—Graphène, ZnO nanostructurés, Nanocomposites, Dépôt électrochimique, Propriétés optoélectroniques

I. INTRODUCTION

Le développement rapide des nanosciences et des nanotechnologies a considérablement poussé la communauté scientifique et les entreprises industrielles à explorer de nouvelles caractéristiques et des nouveaux matériaux conventionnels à l'échelle nanométrique. Grâce aux nanotechnologies, il devient possible de développer des matériaux en contrôlant leur structure au niveau atomique, ce qui se traduit par des nouvelles propriétés pour le matériau afin d'être utilisé dans tous les domaines d'applications. Dans ce contexte, les nanocomposites formés par le graphène, l'oxyde de graphène (GO) et une grande variété des nanostructures de ZnO ont fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années en raison de leurs propriétés uniques. À cet égard, l'amélioration des propriétés physico-chimiques de la combinaison de ces matériaux conduit à un large éventail d'applications multiples, telles que la catalyse, la production, le stockage d'énergie, les capteurs de gaz et les dispositifs optoélectroniques. Ce présent travail vise à explorer et à étudier des différents effets de synthèse sur les propriétés structurales, morphologiques, vibrationnelles, et optiques des nanocomposites à base de ZnO nanostructurés (nanotiges/nanofils) et du graphène (G) avec une meilleure homogénéité et bonne distribution/dispersion entre eux.

II. MÉTHODE ET SYNTHÈSE

A. Synthèse du graphène par CVD

Le graphène (G) a été préparé sur des substrats de cuivre (Cu) polycristallin (pureté 99,99+ %, provenant de Goodfellow Cambridge Limited, Huntingdon, Angleterre) d'une épaisseur de 25 μm , en utilisant la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Un système de traitement thermique rapide As-One, fabriqué par Annealsys (Montpellier, France), a été employé. Les substrats de Cu (0,5 cm $\times$ 2 cm) ont été nettoyés

par ultrasonication successivement dans de l'eau avec détergent, de l'eau désionisée, de l'acétone et de l'isopropanol. La procédure typique consistait à placer les substrats de Cu dans la chambre de dépôt et à les recuire à 900 °C dans une atmosphère d' H_2 (10 sccm) pendant 15 minutes, à une pression de 10 mbar. Par la suite, la croissance du graphène sur la surface métallique a été réalisée à l'aide d'un mélange gazeux $\text{H}_2:\text{CH}_4$ avec un rapport de flux de 10:25, le CH_4 servant de source de carbone (C). Ce procédé a été effectué pendant 15 minutes à 900 °C et à une pression de 10 mbar, puis suivi d'un refroidissement rapide sous atmosphère d'Ar. Les échantillons ont ensuite été retirés de la chambre de dépôt et utilisés comme électrodes de travail.

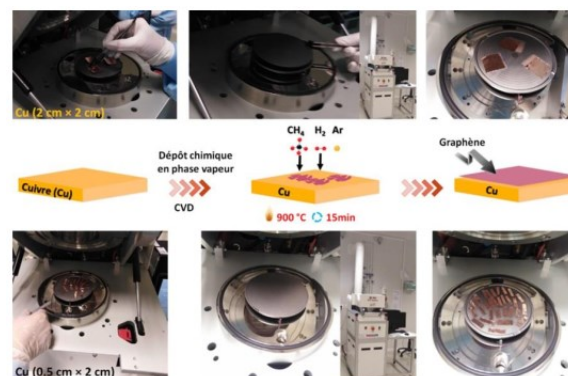


Fig.1. Mécanisme de formation du graphène sur la surface du cuivre par CVD.

B. Dépôt des nanofils de ZnO sur la CVD-graphène/Cu

L'électrodéposition de ZnO a été réalisée à partir d'une solution aqueuse composée de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de 100 mM de KNO_3 . La température du bain a été maintenue constante à l'aide d'un thermostat et d'une cellule électrochimique à double paroi durant le procédé. Pour l'électrodéposition de nanostructures de ZnO, un système à trois électrodes a été utilisé, comprenant une grille de platine tissée comme électrode contre (CE), une électrode Red-Rod saturée en chlorure de potassium comme électrode de référence (RE), et le G/Cu (0,5 cm $\times$ 2 cm) comme électrodes de travail (WE). Les dépôts électrochimiques ont été effectués au moyen d'un potentiostat/galvanostat Voltalab 10 PGZ 100, piloté par ordinateur avec le logiciel Volta Master 4. La croissance de nanofils de ZnO sur Cu et CVD-G/Cu a été réalisée à différentes valeurs de potentiel appliqué par rapport à la RE, à une température de 90 °C, ces conditions ayant été identifiées

comme optimales pour obtenir la plus grande densité de fils verticaux alignés.

Des mesures électrochimiques ont été réalisées afin de mieux comprendre le processus d'électrodéposition du ZnO sur G/Cu. Les échantillons ZnO NWs/G/Cu ont été obtenus par dépôt potentiostatique, avec des potentiels appliqués de -0,8 V, -0,9 V, -1 V et -1,1 V vs RE, sans agitation. Après l'électrodéposition, les films ainsi déposés ont été rincés à l'eau distillée puis séchés.

III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

A. Propriétés électrochimiques

La variation des courbes de chronoampérométrie lors de la déposition de ZnO sur les surfaces graphène/Cu à différents potentiels est présentée à la Fig. 2. On observe clairement que l'intensité du courant augmente avec le potentiel appliqué. Pour des potentiels compris entre -0,8 V et -1,1 V, l'intensité varie respectivement de -0,002 mA à -0,011 mA. Il est à noter que l'élévation des courbes diffère selon le système étudié: pour ZnO/CVD-graphène/Cu, le processus de nucléation est atteint après environ 200 s, alors que pour ZnO/Cu, il est atteint en 100 s [1]. Ces résultats confirment que la présence de graphène améliore les propriétés électrocatalytiques du ZnO.

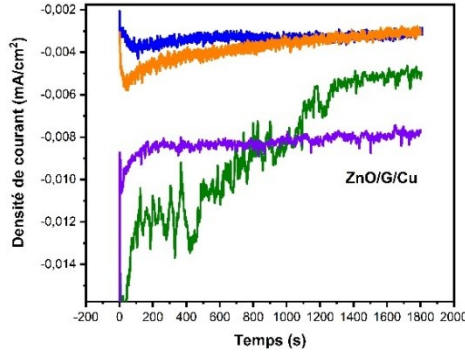


Fig. 2. Variation de la densité de courant en fonction du temps lors de la formation du film de ZnO sur le graphène/Cu à différents potentiels : -0.8 V, -0.9 V, -1 V, -1.1 V

B. Propriétés structurales

Les propriétés structurales des dépôts obtenus ont été réalisées par diffraction des rayons X. La Fig.3 présente les diagrammes de diffraction des rayons X des films de ZnO/G/Cu déposés à : -0,8 V, -0,9 V, -1 V et -1,1 V. Les pics caractéristiques de diffraction sont identifiés à 31.89°, 34.56°, 36.4°, 47.57°, 56.6°, 62.9°, correspondant respectivement aux réflexions 100, 002, 101, 102, 110 et 103 de la structure wurtzite hexagonale de ZnO (ICDD PDF no.00-036-1451). Ces pics apparaissent dans tous les échantillons. De plus, les spectres DRX des films de ZnO/G/Cu révèlent la présence de deux autres pics de diffraction à 43° et 51°, associés respectivement aux réflexions 111 et 200 de la phase du cuivre.

En général, le graphène présente des pics à 26.2° et 44.3°[2]. Ces pics n'ont pas été détectés dans les films de ZnO/G/Cu, probablement en raison de la faible quantité de graphène dans les dépôts. Saranya et al. [3] ont rapporté que le pic du graphène disparaît dans les films à cause de la forte cristallinité du ZnO, ce qui suggère que le graphène est entièrement recouvert par les nanofils de ZnO. De plus, l'intensité plus élevée des pics 101, 002 et 100 du ZnO/G/Cu suggère que les nanofils de ZnO présentent un degré d'alignement vertical plus marqué sur le graphène.

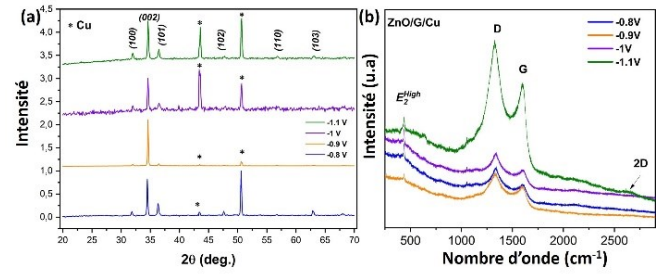


Fig. 3. Spectres de (a) DRX et (b) Raman des dépôts de ZnO sur G/Cu obtenus à différents potentiels : -0.8 V, -0.9 V, -1 V, -1.1 V.

La Fig.4 montre les spectres Raman des films ZnO/G/Cu déposés à différents potentiels. Pour tous les spectres Raman de ZnO/G/Cu, trois bandes sont observées à 436 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹ et 1600 cm⁻¹. La bande située à 436 cm⁻¹ (mode E_{2H} élevé) associée à la vibration de ZnO [4], confirme la formation de ZnO de structure wurtzite hexagonale, en bon accord avec les résultats de DRX. La deuxième bande, à 1308 cm⁻¹, correspond à la bande D attribuée au désordre de couche dû au niveau de défauts dans le graphène. Le troisième pic, à 1600 cm⁻¹, correspond à la bande G, et provient de la vibration d'étirement dans le plan des atomes de carbone sp² et de mode phonon doublement dégénéré (symétrie E_{2g}) [5]. Le spectre du ZnO/G/Cu déposé à -1,1 V révèle l'apparition d'une bande à 2656 cm⁻¹, attribuée à la bande 2D, permettant d'estimer le nombre de couches de graphène.

C. Propriétés Morphologiques

a) Effet de potentiel de déposition

La croissance des nanofils de ZnO sur CVD-G/Cu est présentée à la Fig. 4. On observe des densités variables selon le potentiel appliqué : une bonne densité avec orientation verticale entre -0.8 V et -1 V (Fig. 4 (a-c)), et une densité plus faible à -1.1 V (Fig. 4 (d)).

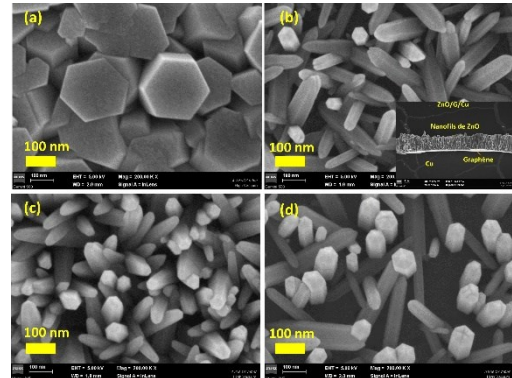


Fig. 4. Images MEB des nanofils de ZnO formés par dépôt électrochimique sur graphène /Cu déposés à différents potentiels : (a) -0.8 V, (b) -0.9 V, (c) -1 V, (d) -1.1 V et insert figure (b) : coupe transversale à -0.9 V

De plus, les nanofils déposés à -0.8 V ont une forme de plaquettes hexagonales clairement observable sur l'image MEB (Fig.4 (a)), cela peut s'expliquer par le potentiel d'électrode de travail qui a un effet sur la croissance et la morphologie des nanofils. On peut également noter que la présence de la surface de graphène est favorable à l'obtention de nanofils de diamètre plus faible que ceux déposés sur ZnO/Cu [1]. D'après Wang et al. [6], la formation des composites à base de graphène et de ZnO peut réduire l'énergie de surface et améliorer la stabilité de l'application des capteurs de gaz. Par ailleurs, l'image en coupe (insert Fig. 4(b)) montre que les nanofils de ZnO/G/Cu déposés à -0.9 V présentent une bonne uniformité du réseau sur la surface de graphène, avec une longueur moyenne comprise entre 1,5 et 2 μm.

b) Effet de concentration de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Le bain d'électrodéposition doit forcément contenir un précurseur ou un électrolyte de zinc tel que $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2$, $Zn(ClO_4)_2$. La Fig.5 (a-f) présente l'effet de la concentration de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ sur le dépôt des nanofils de ZnO/ G/Cu. Les images MEB montrent qu'il est possible de modifier la morphologie des nanofils de ZnO en variant cette concentration.

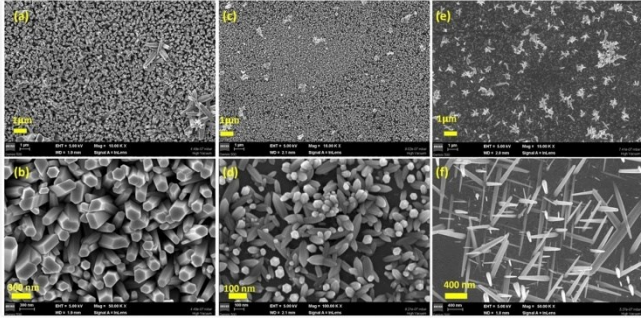


Fig. 5. Images MEB de dépôt des nanofils de ZnO formés sur le graphène/Cu avec différentes concentrations de 5mM (a,b), 1 mM (c,d) et 0.1 mM (e,f) de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

À 5 mM (Fig.5(a-b)), on observe la formation d'une couche dense de nanofils de ZnO. En revanche, pour des concentrations plus faibles de 1 mM et 0,1 mM (Fig. 5(c-f)), les nanofils obtenus présentent une densité nettement plus réduite.

c) Effets de la température et du temps

La température de la solution d'électrodéposition, comprise entre 80 et 90 °C, a une grande influence sur la topographie des nanofils de ZnO, comme le montre la Fig. 6 (a-d). À 80 °C, une couche éparse de nanofils de ZnO orientés verticalement est observée, tandis qu'à 90 °C, une amélioration de la couverture et de l'alignement est obtenue. Cette température entraîne également une compacité et une uniformité encore plus grande.

La couverture incomplète du graphène à 80 °C indique que des zones d'exclusion se forment en raison de l'épuisement de la concentration qui entrave la nucléation à proximité des noyaux en croissance existants.

Lorsque des températures plus élevées sont appliquées, le transfert de masse est plus efficace, conduisant à une couverture complète de la surface du graphène [7]. De plus, l'augmentation du temps d'électrodéposition de 30 min à 1h provoque un accroissement du diamètre des nanotiges/nanofils, comme l'illustrent les images MEB de la Fig. 6. (a).

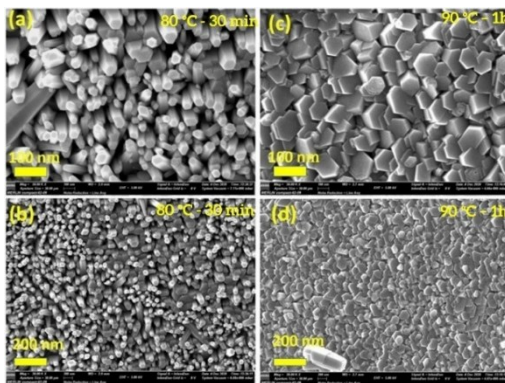


Fig.6. Images MEB illustrant les effets de la température et du temps sur la topographie des ZnO cultivés sur du graphène/Cu cultivé par électrodéposition à (a-b) 80 °C et 0,5h et (c-d) 90°C et 1h.

d) Effet de l'agitation

L'agitation durant l'électrodéposition a été modifiée afin d'influencer le transfert de masse au cours de la croissance des nanofils/nanotiges de ZnO. Sous agitation, des nanotiges droites se forment, comme le montrent les Fig.7 (a, b), tandis qu'en absence d'agitation, des nanotiges pyramidales tronquées apparaissent, comme illustré aux Fig. 7 (c, d).

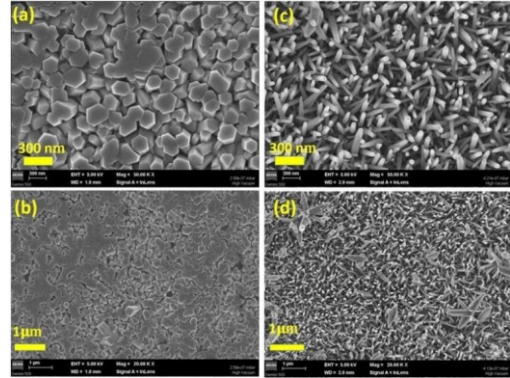


Fig.7. Images MEB illustrant les effets de l'agitation sur la croissance des nanofils de ZnO cultivés sur du graphène/Cu cultivé par électrodéposition dans des conditions 90 °C et 1h (a,b) avec agitation, (c, d) sans agitation.

En conditions non agitées, la longueur des nanotiges augmente par rapport à celle obtenue sous agitation, tandis que leur diamètre diminue de 560 à 267 nm, traduisant un dépôt de masse constant, donc une densité de courant stable. La morphologie pyramidale tronquée ainsi que l'allongement des nanotiges résultent d'une augmentation du gradient de concentration en ions Zn^{2+} . Par ailleurs, l'absence d'agitation conduit à une densité de nanotiges environ trois fois supérieure à celle observée en conditions agitées.

D. Photoluminescence

La Fig.8 (a) montre les spectres PL à température ambiante des nanofils de ZnO formés par dépôt électrochimique sur les substrats CVD-graphène/Cu déposés par différents potentiels: - 0,8 V, -0,9 V, -1 V et -1,1 V. On peut observer sur les spectres PL deux régions d'émission. La première région située dans le domaine de l'émission UV (376-378 nm), est attribuée à la recombinaison d'excitons libre de ZnO. Il fournit des informations sur la qualité cristalline des films. Plusieurs auteurs ont attribué la luminescence UV à la recombinaison radiative des excitons à partir des niveaux excitoniques proches de la bande de conduction [8]. La deuxième région dans le domaine de l'émission visible (580 à 602 nm), est attribuée aux défauts de surface dans les nanostructures de ZnO [9].

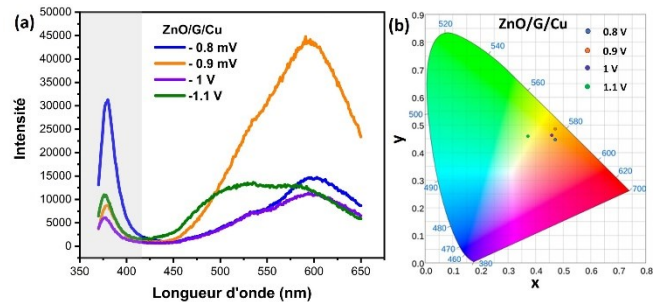


Fig.8. Spectres de (a) PL et (b) diagrammes de chromaticité y en fonction de x de ZnO/G/Cu déposés à différents potentiels : - 0,8 V, -0,9 V, -1,0 V, -1,1 V

On remarque aussi que, plus la négativité du potentiel appliqué augmente pour ZnO/G/Cu, plus l'intensité de la

luminescence diminue. Cela suggère que le potentiel de déposition a un effet sur la luminescence des films. Le rapport des intensités intégrées UV / Visible (I_{uv}/I_{vis}) pour différents échantillons est résumé dans le Tableau 1. On observe une augmentation de ce rapport lorsque les nanofils de ZnO sont déposés sur le graphène. Cela indique une meilleure qualité cristalline relative des nanofils dans les films de ZnO/G/Cu et montre que le graphène joue un rôle dans l'amélioration des propriétés optiques des nanofils [10].

TABLEAU 1. Les coordonnées de chromaticité des films ZnO/G/Cu

Samples	Potential (V)	CIE		I_{uv}/I_{vis}
		x	y	
ZnO/G/Cu	-0,8	0,47	0,44	2,09
	-0,9	0,47	0,48	0,40
	-1,0	0,46	0,46	0,64
	-1,1	0,37	0,46	0,87

Les spectres d'émission de l'ensemble des échantillons ont été analysés à l'aide du diagramme de chromaticité CIE 1931 (Fig. 8 (b) et Tableau 1). L'échantillon ZnO/G/Cu déposé à -1,1 V présente un décalage de ses coordonnées chromatiques vers celles de la lumière blanche (0,33; 0,33), comparativement aux autres échantillons.

IV. CONCLUSION

En conclusion, ce travail a porté sur l'étude des propriétés structurales, morphologiques, vibrationnelles et optiques des nanocomposites ZnO/G/Cu, obtenus par la combinaison de deux approches de synthèse : le dépôt chimique en phase vapeur du graphène, suivi du dépôt électrochimique de nanofils de ZnO. Les courbes de courant confirment que la présence de graphène améliore les performances électrocatalytiques du ZnO et favorise la croissance de nanofils alignés verticalement sur les surfaces G/Cu.

Les paramètres de dépôt tels que le potentiel appliqué, la concentration des précurseurs, l'agitation, la durée et la température influencent de manière significative la morphologie et la cristallinité des nanostructures de ZnO. En particulier, les nanofils ZnO/G/Cu déposés à -0,8 V, présentent une forte émission UV à 378 nm, dont l'intensité peut être modulée par le diamètre et l'espacement entre les nanofils. Par ailleurs, la croissance contrôlée des nanofils/nanotiges sur graphène joue un rôle déterminant dans l'amélioration des propriétés optiques, rendant les nanocomposites ZnO/G/Cu

particulièrement prometteuses pour des applications optoélectroniques et de détection.

REMERCIEMENTS

I.B. remercie le Ministère roumain des Affaires étrangères et l'Agence universitaire de la Francophonie pour la bourse de recherche et de mobilité *Eugen Ionescu* au sein de l'Institut national de Physique des Matériaux. Les auteurs remercient le Ministère Roumain de l'Education et de la Recherche dans le cadre du Programme *Nucleu* PN19-03 (contrat n° 21N/08.02.2019), PN-III-P4-ID-PCE-2020-2291 (contrat n° PCE 45/02/2021) et du projet 35PFE/2021 pour le soutien financier.

RÉFÉRENCES

- [1] I. Boukhoubza, E. Matei, A. Jorio, M. Enculescu, et I. Enculescu, « Electrochemical deposition of ZnO nanowires on CVD-graphene/copper substrates », *Nanomaterials*, vol. 12, n° 16, p. 2858, 2022.
- [2] A. R. Nanakkal et L. K. Alexander, « Photocatalytic Activity of Graphene/ZnO Nanocomposite Fabricated by Two-step Electrochemical Route », *J. Chem. Sci.*, vol. 129, n° 1, p. 95-102, janv. 2017, doi: 10.1007/s12039-016-1206-x.
- [3] M. Saranya, R. Ramachandran, et F. Wang, « Graphene-zinc oxide (G-ZnO) nanocomposite for electrochemical supercapacitor applications », *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 1, n° 4, p. 454-460, 2016.
- [4] C. X. Xu, X. W. Sun, X. H. Zhang, L. Ke, et S. J. Chua, « Photoluminescent properties of copper-doped zinc oxide nanowires », *Nanotechnology*, vol. 15, n° 7, p. 856, 2004.
- [5] S.-H. Park *et al.*, « Solid-state microwave irradiation synthesis of high quality graphene nanosheets under hydrogen containing atmosphere », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 3, p. 680-686, 2011.
- [6] P. Wang *et al.*, « ZnO nanosheets/graphene oxide nanocomposites for highly effective acetone vapor detection », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 230, p. 477-484, 2016.
- [7] C. C. Villarreal, D. Pirzada, A. Wong, et A. Mulchandani, « Electrodeposition of ZnO nanorods on graphene: tuning the topography for application as tin oxide-free electron transport layer », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 51, n° 7, p. 977-989, juill. 2021, doi: 10.1007/s10800-021-01531-7.
- [8] M. Arshad *et al.*, « Band gap engineering and enhanced photoluminescence of Mg doped ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical route », *J. Lumin.*, vol. 161, p. 275-280, 2015.
- [9] I. Boukhoubza *et al.*, « Reduced graphene oxide-functionalized zinc oxide nanorods as promising nanocomposites for white light emitting diodes and reliable UV photodetection devices », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 306, p. 128063, 2023.
- [10] D. I. Son *et al.*, « Charge separation and ultraviolet photovoltaic conversion of ZnO quantum dots conjugated with graphene nanoshells », *Nano Res.*, vol. 5, n° 11, p. 747-761, nov. 2012, doi: 10.1007/s12274-012-0258-6.