

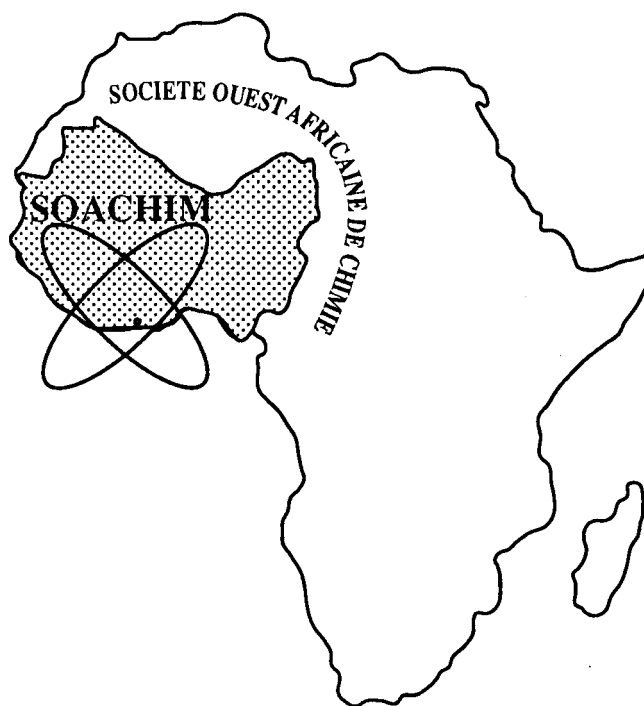
# *Etude électrochimique du système Zn-Se en milieu eutectique chlorure de choline-urée*

**Moussa Bougouma, Thomas Doneux, Jean Boukari Legma,  
Claudine Buess-Herman**

## *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*

*J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*(2014), 038 : 1- 14

19<sup>ème</sup> Année, Décembre 2014



ISSN 0796-6687

Code Chemical Abstracts : JSOCF2  
Cote INIST (CNRS France) : <27680>  
Site Web: <http://www.soachim.org>

## **Etude électrochimique du système Zn-Se en milieu eutectique chlorure de choline-urée**

**Moussa Bougouma,<sup>1,2\*</sup>, Thomas Doneux<sup>2</sup>, Jean Boukari. Legma<sup>1</sup>, Claudine Buess-Herman<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Laboratoire de Chimie-Physique et d'Electrochimie, UFR/SEA, Université de Ouagadougou 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso.*

<sup>2</sup> *Chimie Analytique et Chimie des Interfaces, Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles, Boulevard du Triomphe, 2, CP 255, B-1050 Bruxelles, Belgium.*

(Reçu le 20/03/2014 – Accepté après corrections le 15/12/ 2014)

**Résumé :** Le présent travail porte sur l'étude de l'électrodéposition du système Zn-Se sur une électrode d'or polycristallin (Au (poly)) en milieu chlorure de choline – urée (ChCl-U). Le choix de ZnSe est guidé par ses nombreuses applications optiques surtout dans les cellules solaires. Afin de mettre en évidence la formation d'un film de Zn-Se par électrodéposition, différentes investigations électrochimiques ont été effectuées. La première étape des études a permis d'optimiser l'électrodéposition du sélénium par voltampérométrie cyclique à 110°C dans ChCl-U + 10 mM SeO<sub>2</sub> à  $v = 20$  mV/s. Il s'en est suivi l'étude du comportement électrochimique du zinc en mettant l'accent sur la température, la concentration du précurseur et la vitesse de balayage. Cette étude a permis d'optimiser le dépôt de zinc dans ChCl-U + 100 mM ZnO sur Au (poly) à 20 mV/s entre -1 et -1,5V. Enfin des mesures de voltampérométrie cycliques ont permis de mettre en évidence les réponses électrochimiques obtenues en présence d'un mélange de ZnO et de SeO<sub>2</sub> dissous à 110°C. L'analyse de ces données montre qu'un dépôt de composé binaire Zn-Se s'opère dans une gamme de potentiel bien précise comprise entre -0.4 V et -0.5V à des temps courts compris entre 30 et 300s.

**Mots clés :** ZnSe, mélange eutectique, voltampérométrie cyclique, électrodéposition, étude électrochimique

## **Electrochemical study of Zn-Se system in choline chloride-urea based eutectic mixture**

**Abstract :** In order to demonstrate the formation of zinc selenide (Zn-Se) binary compounds on gold polycrystalline electrode (Au (poly)), in choline chloride-urea (ChCl-U) based eutectic mixture by electrodeposition, electrochemical investigation was performed. ZnSe selection is guided by his numerous optical applications especially in solar cells. The first stage of the studies consisted to optimize the electrodeposition of selenium by cyclic voltammetry at 110°C in ChCl-U + 10 mM SeO<sub>2</sub> to  $v = 20$  mV/s. This step is followed by the study of the electrochemical behavior of zinc with an emphasis on the temperature, the precursor concentration and the scanning speed. This study allowed us to optimize the deposition of zinc in ChCl-U + 100 mM ZnO on Au (poly) electrode at 20 mV /s between -1 and -1.5 volts. Cyclic voltammetry measurements allowed to highlight the electrochemical responses obtained in the presence of SeO<sub>2</sub> and ZnO mixture dissolved in the electrolyte at 110 ° C. The data analyses showed that a deposit of ZnSe binary compound occurs in a very specific potential range between - 0.4 V and - 0.5V at short times between 30 and 300s.

**Key Words:** ZnSe, eutectic mixture, cyclic voltammetry, electrodeposition, electrochemical study

---

\* **Auteur de Correspondance :** Moussa BOUGOUMA, E-mail : bougmoussa@yahoo.fr

## 1. Introduction

Les chalcogénures de métaux de transition <sup>[1]</sup> constituent un groupe très intéressant de matériaux semi-conducteurs, en raison de leurs propriétés électriques et optoélectroniques <sup>[2, 3]</sup>. En particulier ces dernières années, les films minces de séléniures de métaux de transition (ZnSe, CuSe, CdSe, MoSe<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub>, CdTe<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>, (Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>), Cu (Zn, Sn) Se<sub>2</sub>, etc.) suscitent un intérêt considérable dans de nombreuses applications importantes, telles que les cellules solaires pour le photovoltaïque, l'électronique et les applications thermoélectriques <sup>[4, 5]</sup>. Le séléniure de zinc (ZnSe) est l'un des semi-conducteurs les plus intéressants de ce groupe en raison de ses caractéristiques particulières telles que l'inertie chimique, la très haute résistance aux chocs thermiques, sa stabilité dans pratiquement tous les environnements, sa non hygroscopicité et sa remarquable large gamme de longueurs d'onde de transmission (0,45 µm à 21,5 µm) <sup>[6]</sup>. Pour ces raisons, le ZnSe est utilisé en tant que matériau optique infrarouge très efficace dans de nombreuses applications optiques telles que dans les cellules solaires en couches minces, les cellules photo-électrochimiques, les dispositifs d'émission de lumière, les transistors, les lentilles, les miroirs, etc. <sup>[7-9]</sup>.

Toutefois l'utilisation de ce matériau à un coût concurrentiel nécessite son élaboration par des techniques moins onéreuses par rapport aux techniques de préparation habituelles, comme la pulvérisation cathodique, le dépôt chimique en phase vapeur, l'évaporation thermique <sup>[10-12]</sup> qui sont coûteuses en termes de consommation d'énergie et d'investissement d'équipements de haut vide. En ce sens, l'électrodéposition, s'impose comme une méthode prometteuse <sup>[13-15]</sup> pour une production industrielle concurrentielle.

Le processus d'électrodéposition du système Zn-Se dans ce travail a été examiné en en milieux eutectiques <sup>[16-21]</sup> qui suscite actuellement, un très grand engouement dans de nombreux domaines de la chimie, l'utilisation de l'eau comme électrolyte présentant des limitations majeures. Il convient toutefois de préciser que la plupart des travaux portant sur l'étude du comportement électrochimique de ZnSe répertoriés dans la littérature sont essentiellement basés sur l'étude des propriétés du système en milieu aqueux <sup>[22-39]</sup>. Il existe très peu de travaux sur le comportement électrochimique du système dans les mélanges eutectiques ou dans les liquides ioniques en général <sup>[40]</sup>. Les études existantes en milieu liquide ionique

sont celles portant sur l'étude électrochimique du sélénium <sup>[41]</sup>. Pour le zinc, il existe très peu de travaux en milieu liquide ionique <sup>[42-44]</sup> et beaucoup en milieu aqueux <sup>[45-50]</sup>.

La contribution du présent travail consistera à étudier le comportement électrochimique de Zn-Se dans un mélange eutectique de choline de chlorure et d'urée (ChCl-U) dans les proportions 1 :2.

Un meilleur contrôle de l'électrodéposition de sélénium étant une condition préalable aux dépôts des séléniures de métaux de transition, la première étape de ce travail a consisté en l'étude par voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie du comportement électrochimique du sélénium dans l'électrolyte (ChCl-U : 1 :2) <sup>[41]</sup>. L'étape suivante a porté sur l'étude et l'optimisation d'un dépôt de zinc (Zn) par la mise en solution du précurseur ZnO. Enfin, la dernière étape du travail a porté sur l'étude électrochimique d'un dépôt du binaire Zn-Se par la présence simultanée des deux précurseurs SeO<sub>2</sub> et ZnO dans l'électrolyte.

## 2. Matériels et méthodes expérimentales

L'ensemble des mesures électrochimiques a été mené dans une cellule à trois électrodes. Une électrode en or « BAS » (diamètre = 1.6 mm) a été utilisée comme électrode de travail. Un fil d'or d'une grande surface a servi d'électrode auxiliaire. Un fil d'argent constitue, une quasi-référence. La cellule électrochimique est connectée à un Autolab PGSTAT 20 (EcoChemie). L'acquisition et le traitement des données se font grâce au logiciel "General Purpose Electrochemical System" (GPES) EcoChemie version 4.9.

Avant chaque série d'expériences, l'électrode de travail est polie avec une suspension de particules d'alumine de diamètre 1 µm dans de l'eau, avant d'être traité deux fois par ultrasons pendant 5 min dans de l'eau ultra pure. L'électrode est ensuite séchée sous un courant d'azote avant d'être insérée dans la cellule électrochimique. Pour chaque expérience, le potentiel est équilibré pendant 180s à + 0,7 V pour enlever tout résidu adsorbé ou de sélénium déposé.

L'électrolyte ou la relin qui est un solvant eutectique (ou DES pour *Deep Eutectic Solvent*) est obtenu en mélangeant du chlorure de choline (Sigma 99%, MM : 139,62 g/mol) et de l'urée (Aldrich 99%, MM : 60,06 g/mol) dans les proportions 1 : 2 en moles. Les précurseurs utilisés pour la préparation des bains électrochimiques sont

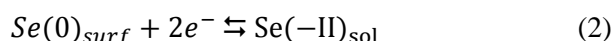
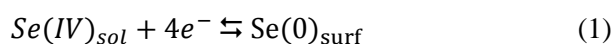
l'oxyde de sélénium (IV)  $\text{SeO}_2$  (Alfa Aesar, 99,4 %) et l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  (Alfa, Cu 98 %).

Les concentrations des solutions ont été calculées en utilisant les valeurs de densité de Ciocirlan et al. [51] et Tsuda et al. [52]. Les précurseurs  $\text{SeO}_2$  et  $\text{ZnO}$  sont pesés de manière à obtenir la concentration désirée. Le mélange solide est chauffé à  $110 \pm 2$  °C par l'utilisation d'une plaque de chauffage (IKA C-MAG HS7) équipé d'un capteur de température et un dispositif de régulation de température (IKATRO N ETS-D5) jusqu'à fusion complète et mélange de tous les composants. On obtient une solution incolore.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1 Etude du comportement électrochimique de sélénium dans la reline

L'optimisation des résultats de l'étude du sélénium dans la reline a permis l'électrodéposition du composé binaire Zn-Se. Le voltampérogramme enregistré (figure 1) pendant cette étude [41] a mis en évidence trois pics majeurs dénommés massif  $A_1$ , massif  $C_1$  et pic  $C_2$ . Le massif  $C_1$  correspond au passage de  $\text{Se(IV)}$  à  $\text{Se(0)}$  selon l'équation (1) et la réponse anodique  $A_1$  correspond au processus inverse. Le signal de réduction  $C_2$  est attribué à un processus de réduction irréversible correspondant au passage du sélénium métallique au sélénium  $\text{Se(-II)}$  [41] d'après l'équation (2) :



#### 3.2 Etude du comportement électrochimique du zinc dans la reline

La figure 2 présente deux voltampérogrammes enregistrés à 110°C dans  $\text{ChCl-U} + 100$  mM  $\text{ZnO}$  sur électrode d'or (poly) à  $v = 20$  mV/s. La figure 2a présente un voltammogramme enregistré en présence de  $\text{ZnO}$  dans la reline dans la gamme de potentiel -1.5V et + 0.5V. On note sur ce voltampérogramme deux principales réponses notées  $A_2$  et  $C_3$ . Lorsqu'on limite le balayage cathodique de + 0,5 V à - 1,1 V (Figure 2b), le pic de réduction  $C_3$  dans cette plage de potentiel diminue fortement. Dans le balayage retour (anodique), le pic  $A_2$  diminue aussi fortement. En limitant le balayage entre -1 V et + 0.5V,  $A_2$  et  $C_3$  sont quasi-inexistants. Par ailleurs l'intégration de la charge en dessous du pic d'oxydation  $A_2$  et celle en dessous du pic de réduction  $C_3$  donnent des valeurs quasi-équivalentes. Ce qui indique que la matière électrodepositée en  $C_3$  est équivalente à celle oxydée en  $A_2$ . Ces faits sont fréquemment observés avec les phénomènes d'électrodéposition réversibles. Il est donc très probable que la réduction en  $C_3$  (équation (3)) corresponde à la transformation de  $\text{Zn(II)}$  en  $\text{Zn(0)}$  et l'oxydation ultérieure en  $A_2$  (équation (4)) pour la réaction inverse.  $A_2$  et  $C_3$  dont les charges en intégration sont équivalentes sont respectivement associés à un processus réversible de réduction et d'oxydation du zinc :

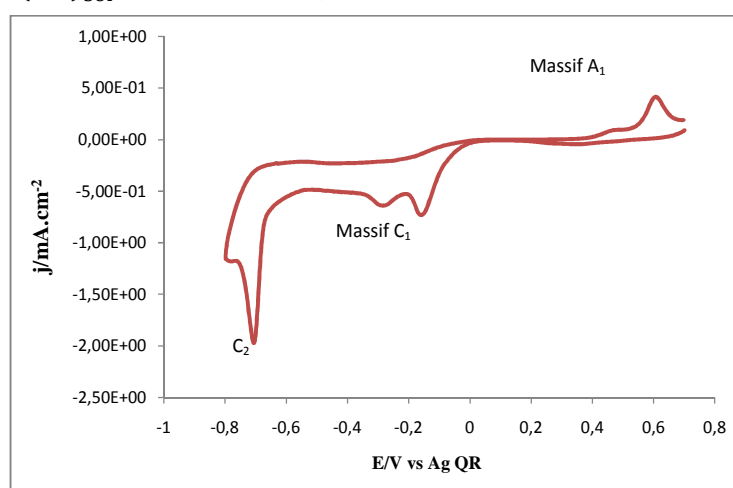
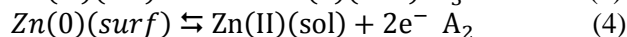
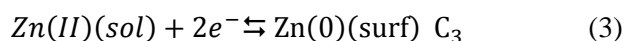
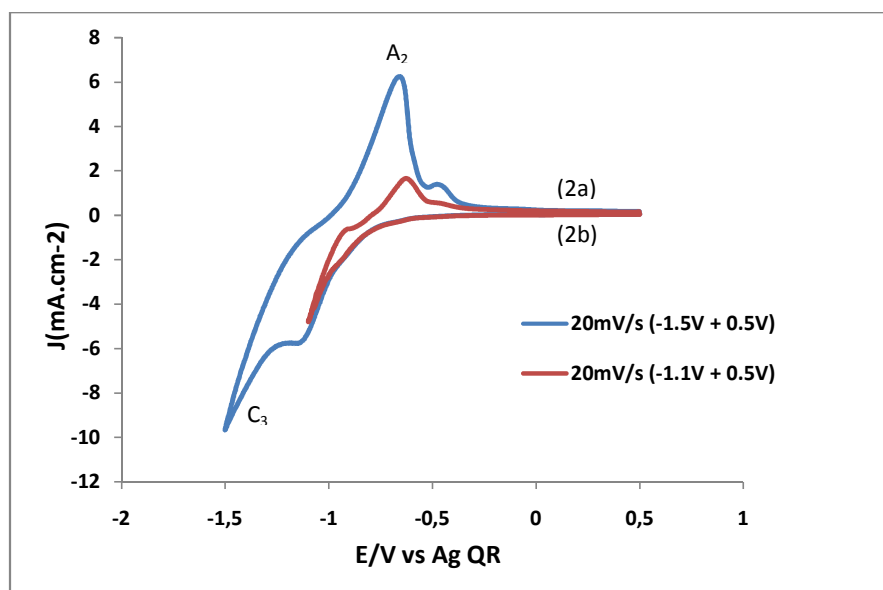


Figure 1 : Voltampérogramme cyclique à 110°C (dans  $\text{ChCl-U} + 10$  mM  $\text{SeO}_2$ ) sur électrode de Au (poly) à  $v = 20$  mV/s

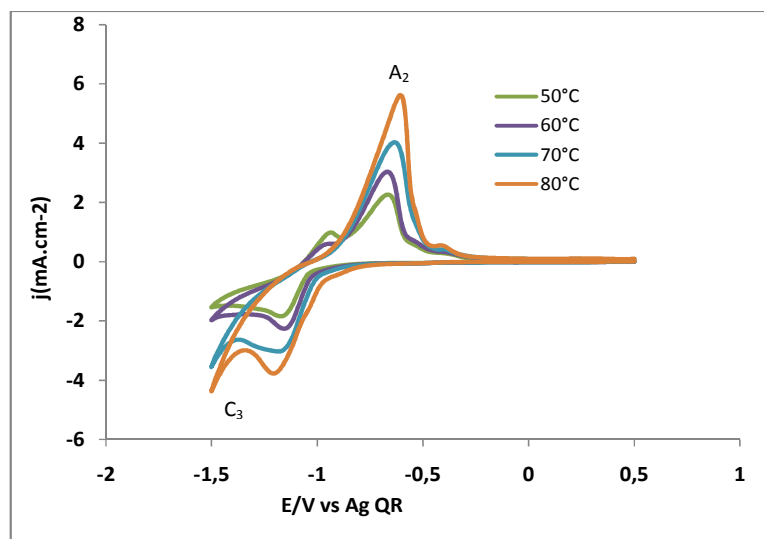
Ces résultats concordent avec ceux de certains auteurs répertoriés dans la littérature. Luis Humberto Mendoza-Huizar <sup>[53]</sup> et al par l'étude voltampérométrique de ZnCl<sub>2</sub> en milieu aqueux montrèrent que l'électrodéposition du zinc est quasi-réversible et se produit par transfert de charge contrôlée. En milieu chlorure de choline urée (1 :2) et sur électrode de magnésium (Mg) utilisée comme électrode de travail, A. Bakkar et al <sup>[54]</sup> ont pu obtenir des couches minces résistantes à la corrosion de zinc, S.I. Hsiu et al <sup>[55]</sup> ont également montré que des dépôts de Zn cristallins peuvent être préparés à partir de différents milieux acides par un contrôle adéquat de la température et du potentiel de dépôt. Plusieurs autres travaux comme ceux de J.G. Wang <sup>[56]</sup> et al d'une part et A.P. Abbott et al <sup>[31]</sup> d'autre part sur une électrode de platine (Pt) ont mis en évidence le processus de nucléation et croissance dans l'urée et dans l'éthylène glycol.

Dans notre étude, différentes mesures en fonction de la température ont été également réalisées. Cela pour mieux comprendre le comportement du zinc dans la reline en fonction de la température. L'objectif de l'étude étant de former ultérieurement le système Zn-Se, l'étude du comportement de Zn en fonction de la température dans la reline paraît nécessaire comme ce fut le cas avec le sélénium <sup>[41]</sup>. La température du bain électrolytique a été ainsi variée de 50°C à 110°C. Dans un premier temps, la vitesse de balayage étant

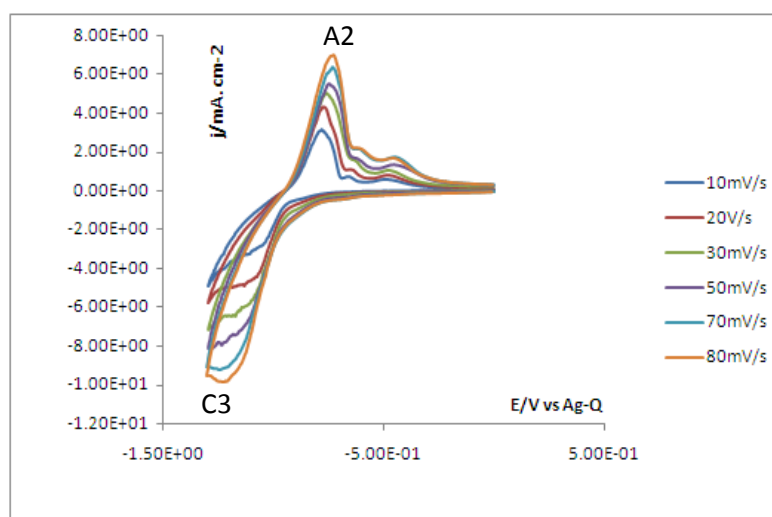
maintenue à 20 mV/s, la température a été variée entre 50°C et 80°C (**Figure 3**). Les deux pics précédents (A<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>) mis en évidence dans l'électrolyte à 110°C sont bien présents et aux mêmes positions. L'étude poursuivie jusqu'à 110°C (90°C, 100°C, 110°C) toujours à 20 mV/s donne des voltampérogrammes toujours semblables. Toutefois lorsque la température augmente, les intensités des pics de réduction et d'oxydation augmentent et on observe un très léger déplacement de la vague cathodique dans le sens des potentiels plus négatifs, le pic anodique restant quasiment au même potentiel. De façon générale, on constate que les caractéristiques des voltampérogrammes sont bien définies aux différentes températures investiguées. Cependant le choix de la température du bain électrolytique dépend fortement du sélénium dans le but d'obtenir un composé binaire Zn-Se conducteur. En effet, le sélénium solide peut exister sous différentes formes allotropiques selon les travaux d'Endres et collaborateurs <sup>[57-59]</sup>. L'une prédominante à la température ambiante est le sélénium amorphe rouge, qui est faiblement conducteur, contrairement au sélénium trigonal gris qui est formée à des températures plus élevées ( $T \geq 80^\circ\text{C}$ ) qui présente des propriétés conductrices intéressantes. Compte tenu de ces conditions, la température de 110 °C qui convient au mieux pour l'étude de sélénium <sup>[41]</sup> sera retenue pour l'étude du comportement électrochimique du système Zn-Se dans la suite du travail.



**Figure 2:** Etude comparative de voltampérogrammes cycliques à 110°C dans ChCl-U + 100 mM ZnO sur électrode de Au (poly) à 20 mV/s : figure 2a : enregistré entre -1,5V et +0,5V ; figure 2b : enregistré entre -1,1V et +0,5V



**Figure 3 :** Voltampérogramme cyclique à différentes température (50°C-80°C) dans  $\text{ChCl-U} + 100 \text{ mM ZnO}$  sur électrode de Au (poly) à 20 mV/s



**Figure 4 :** Voltampérogrammes cycliques à 110°C dans  $\text{ChCl-U} + 100 \text{ mM ZnO}$  sur électrode de Au (poly) à différentes vitesse de balayage

L'étude menée en fonction de la vitesse de balayage montre que lorsque la vitesse augmente, les intensités des pics de réduction et d'oxydation augmentent (**figure 4**). Par ailleurs des courbes de densité de charge correspondantes aux vagues de réduction  $C_3$  de la **figure 3** ont été tracées en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Ces courbes ont une tendance linéaire pour plusieurs cas étudiés. Ce qui se traduit par un phénomène de diffusion de matière du sein de la solution à l'électrode de travail où un phénomène de dépôt se produit. Les pics  $C_3$  et  $A_2$  correspondent bien respectivement au passage de  $\text{Zn}^{2+}$  à  $\text{Zn}(0)$  et de  $\text{Zn}(0)$  à  $\text{Zn}^{2+}$ .

### 3.3 Etude électrochimique du système Zn-Se dans la reline

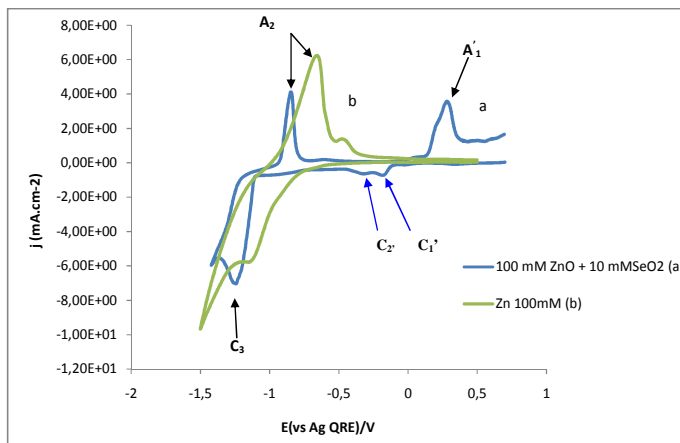
Les précurseurs  $\text{ZnO}$  et  $\text{SeO}_2$  sont simultanément dissous dans la reline à des concentrations molaires respectives de 10 mM pour  $\text{SeO}_2$  et 100 mM pour  $\text{ZnO}$  pour l'ensemble de l'étude. Toutefois plusieurs combinaisons de concentrations ont été étudiées avant d'arriver à ce choix. De toutes les combinaisons envisagées, il ressort que les résultats de dépôts sont meilleurs pour les cas où la concentration de  $\text{ZnO}$  est très importante devant celle de  $\text{SeO}_2$ . Cela se justifie dans la mesure où au cours du processus de dépôt, le sélénium est électrodéposé avant le zinc (**figure 1** et **figure 2**). Une concentration importante du sélénium dans le

système favorise en priorité son électrodéposition et inhibe tout dépôt ultérieur de zinc. Ce qui empêche par voie de conséquence la formation d'un composé binaire. Par contre une concentration importante de zinc défavorise un dépôt massif de sélénium et favorise la formation du binaire. Ce résultat est confirmé par ceux de plusieurs autres auteurs répertoriés dans la littérature [10, 14, 16, 22, 23, 25].

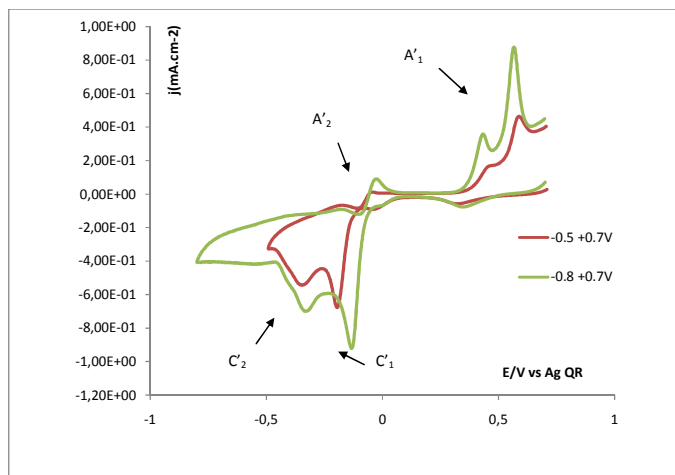
La **figure 5** met en évidence l'étude comparée de deux voltampérogrammes (**Figure 5a** et **5b**). Le voltampérogramme de la figure 5a enregistré dans une solution de  $\text{ChCl-U} + 10\text{mM SeO}_2 + 100\text{ mM ZnO}$  (a) et celui de la figure 5b dans une solution  $100\text{ mM ZnO}$  (b). Les réponses  $A_2$  et  $C_3$  mis en évidence par le voltampérogramme enregistré en présence des précurseurs  $\text{ZnO}$  et  $\text{SeO}_2$  présents simultanément dans la reline correspondent bien respectivement aux réponses anodiques  $A_2$  et cathodique  $C_3$  mis en évidence précédemment en présence de  $\text{ZnO}$  présent tout seul dans la reline (**figure 2**).

On note toutefois un décalage de ces deux pics lorsqu'on superpose les deux voltampérogrammes (**Figures 5a et 5b**). En plus de ces deux pics, on note la présence d'autres pics  $C_2'$ ,  $C_1'$  et  $A_1'$ .

L'étude menée en fonction du domaine de potentiel montre qu'en limitant le balayage à  $-0,8\text{ V}$  pour se conformer au cas du sélénium où à  $-0,5\text{ V}$ , on note toujours la présence des pics énoncés tantôt (**figure 6**). Ceux-ci sont nettement plus mis en évidence et deviennent plus intenses en fonction du domaine de potentiel. Le voltampérogramme du système  $\text{Zn-Se}$  enregistré dans la même gamme de potentiel que celui du sélénium (**figure 1**) permet ainsi de mettre en évidence la différence entre les deux types de courbe. Les voltampérogrammes enregistrés entre  $-0,5\text{ V}$  et  $+0,7\text{ V}$  d'une part et  $-0,8\text{ V}$  et  $+0,7\text{ V}$  d'autre part sont identiques. Dans la suite de l'étude, les voltampérogrammes complets du système ont été enregistrés entre  $-0,5\text{ V}$  et  $+0,7\text{ V}$ .

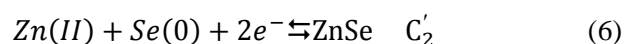


**Figure 5** : Etude comparative des voltampérogrammes cycliques d'une solution de  $\text{ChCl-U} + 10\text{mM SeO}_2 + 100\text{ mM ZnO}$  (a) et  $100\text{ mM ZnO}$  (b) ;  $T = 110^\circ\text{C}$  et  $v = 20\text{ mV/s}$ .



**Figure 6** : Etude comparative des voltampérogrammes cycliques d'une solution de  $\text{ChCl-U} + 10\text{mM SeO}_2 + 100\text{ mM ZnO}$  et  $100\text{ mM ZnO}$  ;  $T = 110^\circ\text{C}$  et  $v = 20\text{ mV/s}$  en fonction du domaine de potentiel

Ainsi l'enregistrement des voltampérogrammes de la figure 7 a été fait entre + 0.7 V et - 8 V pour éviter les réponses liées à l'oxydation (A<sub>2</sub>) et à la réduction (C<sub>3</sub>) du zinc (figure 7a). Le lien entre C<sub>3</sub> et A<sub>2</sub> est de nouveau mis en évidence. Ces deux pics disparaissent en effet lorsque le balayage est limitée à - 0.8V c'est-à-dire avant la réduction du zinc. Il paraît donc de façon évidente que le couple de pics d'oxydation et de réduction A<sub>2</sub> et C<sub>3</sub> correspondent bien à l'oxydation et à la réduction du zinc. C'<sub>1</sub>, C'<sub>2</sub>, A'<sub>1</sub> et A'<sub>2</sub> correspondraient respectivement à des phénomènes liés à la formation et à l'oxydation du système Zn-Se. C'<sub>1</sub> correspondrait au passage de Se (IV) à Se (0) c'est-à-dire le massif C<sub>1</sub> de la **figure 1**. Pour confirmer ces interprétations, un saut de potentiel est effectué de + 0,7 V à - 0,24 V juste après le pic C'<sub>1</sub> où un dépôt est effectué pendant 180s. Puis une redissolution anodique (a) et une redissolution cathodique (b) sont réalisées. Le balayage est effectué de - 0,24 V jusqu'à + 0.7V pour la redissolution anodique. On observe juste le massif A'<sub>1</sub>, le pic A'<sub>2</sub> étant absent (**figure 7a**). Ce qui prouve qu' A'<sub>1</sub> et C'<sub>1</sub> sont liés et correspondent respectivement à A<sub>1</sub> et C<sub>1</sub> de la **figure 1**. Pour la redissolution cathodique (7b), le potentiel est balayé de -0.24 V jusqu'à -0.8 V puis le retour est effectué jusqu'à + 0.7 V. Le pic A'<sub>2</sub> réapparaît, le pic A'<sub>1</sub> étant toujours présent avec la même intensité. Cette étude montre clairement que C'<sub>2</sub> est lié à A'<sub>2</sub> et que ces deux pics correspondent respectivement à la formation (C'<sub>2</sub>) et à l'oxydation (A'<sub>2</sub>) du composé binaire Zn-Se selon les équations ci-dessous (5) et (6). Dans l'**équation (5)**, le Se(IV) réagit avec quatre électrons pour former le sélénium Se(0) qui à son tour (**équation 6**) réagit avec le Zn(II) et deux électrons pour donner ZnSe :



Dans le but de renforcer, l'étude ci-dessus, l'étape suivante à consister à faire un saut de potentiel juste après le pic C'<sub>2</sub> à - 0.5V. L'électrode de travail est cette fois-ci maintenue à -0.5 V pendant 180s où un dépôt est effectué. Puis une redissolution anodique (8a) et une redissolution cathodique (8b) sont réalisées (**figure 8**). La courbe (a) correspond à la redissolution anodique. Le balayage est effectué de -0.5V jusqu'à +0.7V. On observe le massif A'<sub>1</sub> et le pic A'<sub>2</sub>. La courbe (b) correspond à la redissolution cathodique. Le balayage est fait de -0.5V jusqu'à -0.8 V puis le retour est effectué jusqu'à + 0.7V. On remarque une

intensification du pic A'<sub>2</sub>. La formation du composé binaire est donc liée à un effet de potentiel. L'étude réalisée confirme le lien entre A'<sub>2</sub> et C'<sub>2</sub>.

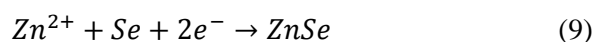
Sur les **figures 1** et **2**, on note clairement que Se(0) se forme à un potentiel plus positif (-0,1V) que Zn(0) (-1,1V) par contre la réaction de formation de ZnSe (s) se situe à un potentiel intermédiaire (-0.4V). Ce phénomène montre que nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature. En effet, selon la théorie de Kroger <sup>[60]</sup>, la réaction de formation d'un composé comme ZnSe est favorisée par son énergie libre de formation ( $\Delta G^\circ = -137$  kJ) qui shifts le potentiel de formation du zinc (Zn) vers des valeurs positives pour favoriser la formation du binaire ZnSe <sup>[61]</sup>. Par ailleurs G. Riveros et al <sup>[62]</sup> par une étude du système ZnSO<sub>4</sub>/SeO<sub>2</sub> sur différents substrats en milieu aqueux ont donné une équation finale de formation de ZnSe à -0.52V similaire à celle que nous trouvons. V. Dhanasekaran et al <sup>[27]</sup>, en milieu aqueux par une réaction en deux étapes aboutissent au même résultat. Pour la première étape l'électrode plongée dans la solution contenant le précurseur Zn<sup>2+</sup>, il se produit la réaction selon l'**équation (7)** suivante à l'électrode :



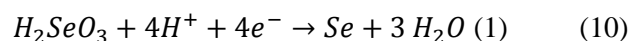
Cette électrode retirée de cette solution et plongée dans la solution contenant le précurseur sélénium, il se produit la réaction selon l'**équation (8)** :



Les deux équations additionnées donnent celle que nous avons obtenue en une seule étape en milieu liquide ionique c'est-à-dire l'**équation (9)** :



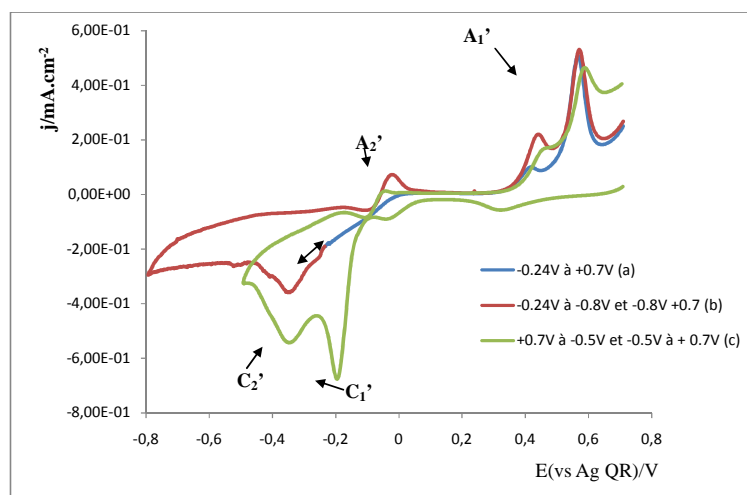
Enfin A. Manzoli et al <sup>[30]</sup> ont aboutis à des résultats semblables sur des substrats commerciaux de titane et d'aluminium en solution aqueuse acide contenant Zn(II) et Se(IV) comme précurseurs. Le précurseur H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> contenant Se(IV) dans l'électrolyte acide en milieu aqueux permet l'électrodéposition du sélénium par réaction avec quatre électrons selon l'**équation (10)** suivante :



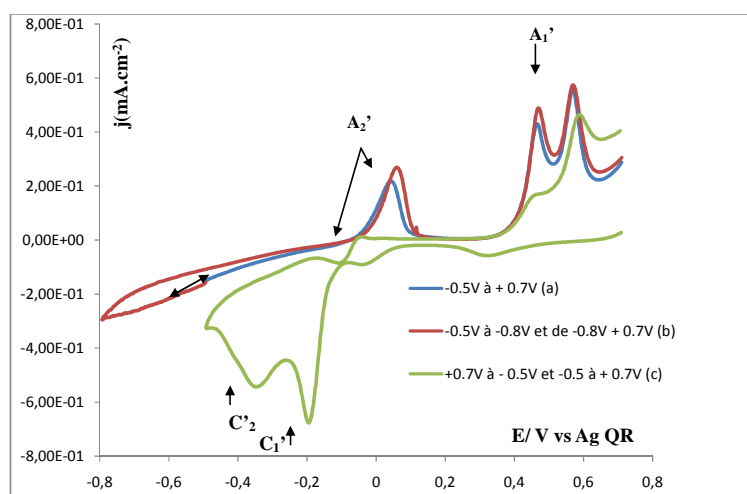
Puis le sélénium métallique formé interagit avec les ions Zn(II) présents dans l'électrolyte pour former ZnSe<sub>2</sub> à l'électrode selon l'**équation (11)** :







**Figure 7 :** Courbes de redissolution anodique (a) et cathodique (b) réalisés suite à une polarisation à  $-0,24$  V pendant 180 s. (c) voltampérométrie normale entre  $-0,5$  V et  $+0,7$  V.  $C_{\text{SeO}_2} = 10$  mM,  $C_{\text{ZnO}} = 100$  mM.  $T = 110^\circ\text{C}$  et  $v = 20$  mV/s.



**Figure 8 :** Courbes de redissolution anodique (a) et cathodique (b) réalisés suite à une polarisation à  $-0,24$  V pendant 180 s. (c) voltampérométrie complète entre  $-0,5$  V et  $+0,7$  V.  $C_{\text{SeO}_2} = 10$  mM,  $C_{\text{ZnO}} = 100$  mM.  $T = 110^\circ\text{C}$  et  $v = 20$  mV/s.

Le système a été aussi étudié en fonction de la vitesse de balayage. Cette étude met en évidence un shift progressif vers les potentiels plus négatifs du pic de réduction  $C'_1$  correspondant au passage de Se (+IV) en solution à Se (0) quand la vitesse de balayage augmente. Ce pic se déplace progressivement et tend à se confondre au pic  $C'_2$  quand la vitesse de balayage devient de plus en plus grande notamment en passant de  $50$  mV/s à  $80$  mV/s (**figure 9**). Ce qui traduit une cinétique lente de la réaction chimique correspondante. Donc, dans ce cas-ci, la réduction de Se(+IV) à Se (0) est un phénomène lent. Le pic  $C'_1$  est déplacé négativement jusqu'à se confondre avec le pic  $C'_2$ , qui lui se déplace aussi, mais de façon moins marquée. Ce comportement traduit la formation d'un composé intermédiaire précurseur de la formation d'un autre composé. Le sélénium formé par le passage de Se (+IV) à Se (0) ne reste pas

stable à l'électrode. Il réagit avec  $\text{Zn}^{2+}$  pour former le composé  $\text{ZnSe}$ . Les pics d'oxydation  $A'_1$  et  $A'_2$  restent inchangés. Leurs intensité augmentent quand la vitesse de balayage augmente mais restent à la même position.

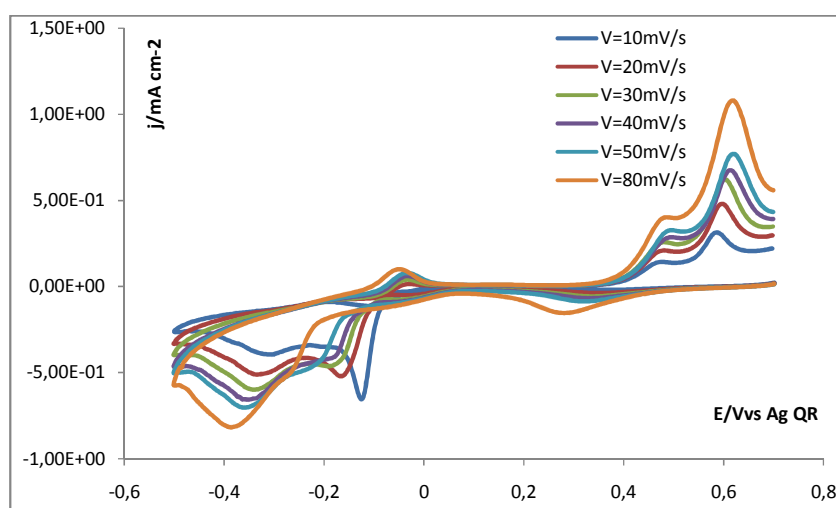
Après ces différents essais qui ont confirmés la formation du composé binaire correspondant au pic de réduction cathodique  $C'_2$ , l'étude s'est poursuivie autour de ce pic. Il s'est agi d'optimiser les conditions d'un bon dépôt en procédant deux façons. La première a consisté à travailler sans agitation et la seconde avec agitation. Un saut de potentiel est alors réalisé de  $+0,7$  V à  $-0,5$  V c.à.d. juste à la fin du pic de réduction  $C'_2$ . L'électrode de travail est maintenue à  $-0,5$  V tout en faisant varier le temps de dépôt de  $30$  s à  $780$  s. A la fin de chaque opération l'électrode de travail est polie et nettoyée aux ultrasons afin de passer à un autre temps. Des Courbes de densités de courant de redissolution

anodique sont alors enregistrées après chaque dépôt par un balayage de -0,5V à +0,7V à 20mV/s sans agitation et sous agitation. Les courbes obtenues sont présentées sur **les figures 10 et 11**. Dans les deux cas d'étude, on constate que la densité de courant d'oxydation au niveau du pic A<sub>2</sub>' augmente avec le temps. La quantité de charge déposée à l'électrode augmente de façon significative de 30 s à 300 s. Aux temps courts (30-300s), on forme d'avantage de composé binaire Zn-Se. Au delà de ces temps, la charge déposée varie très peu c'est à dire qu'on forme très peu de composé binaire car l'intensité du pic A<sub>2</sub>' varie légèrement. Par contre, on note une intensification de la réponse anodique A<sub>1</sub>' caractéristique de l'oxydation d'une phase formée riche en sélénium. Les conditions d'optimisation pour un meilleur temps de dépôt doivent certainement se faire entre 30 s et 300 s. Au-delà de 300 s, on tend à une saturation de l'électrode de travail. Il faudrait dans ce cas trouver des moyens de réactivations de l'électrode. Ce travail est en cours de réalisation dans notre laboratoire.

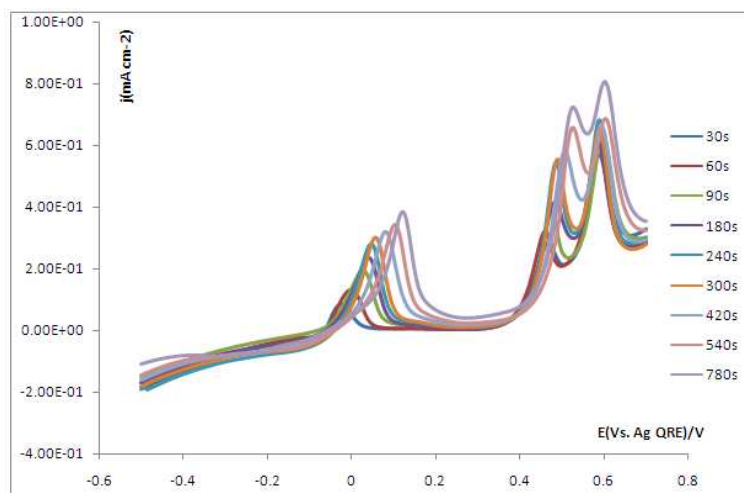
L'étude comparée des courbes de quantité de charge déposée en fonction du temps ( $Q_{ox} = f(t)$ ) présentées sur la **figure 12** sous agitation et sans agitation montre que les dépôts sous agitation et sans agitation n'apportent pas de différence notable au niveau des charges déposées. Aux temps courts la charge déposée sous agitation est plus importante que celle déposée sans agitation. L'électrodéposition de Zn-Se dans la relaine peut

donc se faire sous agitation modérée.

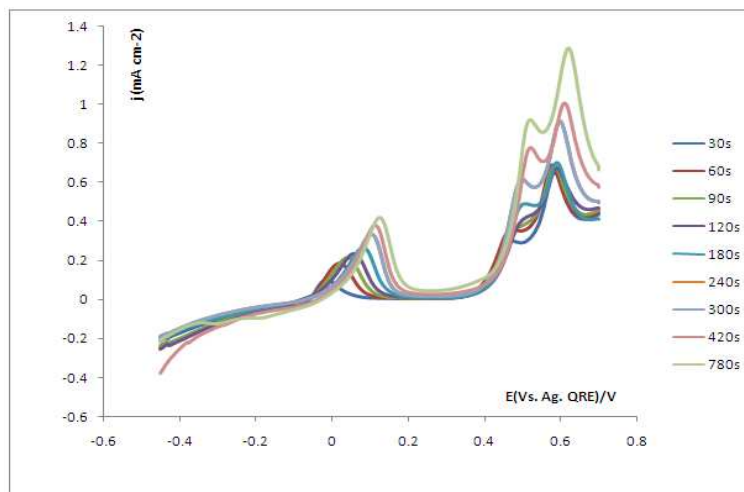
La dernière étape des études a été faite en fonction du potentiel. Des dépôts à 180 s entre -0,29 V et -0,5 V autour du pic de réduction C<sub>2</sub>' (**figure 13**) ont été réalisés. Après chaque opération de dépôt, on mesure la réponse en oxydation du pic A<sub>2</sub>' par l'enregistrement des courbes de redissolution anodique en balayant vers les potentiels positifs à partir du potentiel de dépôt. Les courbes obtenues sont présentées sur la **figure 13**. Ces courbes montrent que la charge électrodeposée augmente avec le potentiel appliquée jusqu'à saturation. Ces courbes montrent que la charge augmente avec le potentiel appliqué de -0.29V jusqu'à -0.39V puis par la suite jusqu'au maximum situé au environ de -0.5V, on assiste à une chute de la charge déposée à l'électrode de travail. Autrement dit, on note une saturation de l'électrode de travail. Ainsi, au-delà de -0.5 V, on apporte plus de matière à l'électrode. -0.5 serait le potentiel limite pour des dépôts du composé Zn-Se en milieu chlorure de choline urée dans un rapport 1 : 2 dans les conditions de travail. On pourrait donc déduire que le dépôt de Zn-Se s'opère dans une gamme de potentiel bien précise située entre -0.4V et -0.5V. Les conditions pour un dépôt de ZnSe semblent se précisées mais la quantité de matière électrodeposée est très limitée. La saturation de l'électrode de travail est un frein à tout apport ultérieur de matière. Il faudrait dans ce cas trouver des moyens de réactivations chimiques ou électrochimiques de l'électrode de travail. Des investigations dans ce sens sont en cours de réalisation dans notre laboratoire.



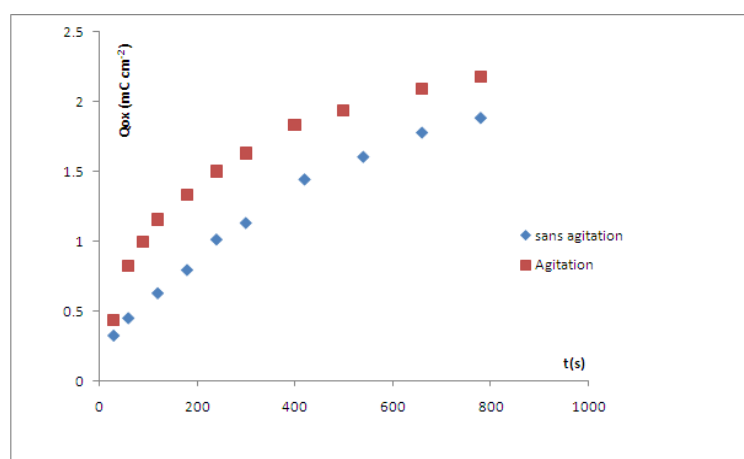
**Figure 9:** Voltampérométrie obtenus à différentes vitesses de balayage entre -0.5 V et +0.7V dans une solution de Zn (100mM) + Se (10mM).



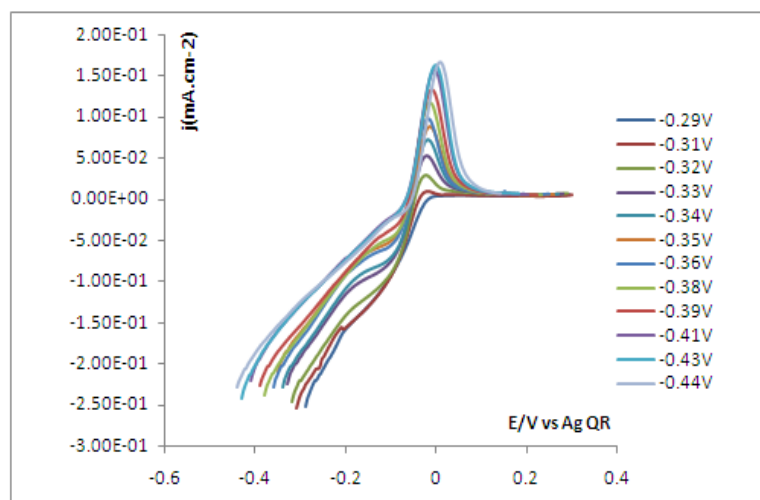
**Figure 10:** Courbes de densités de courant de redissolution anodique obtenues à différents temps de dépôt à -0.5V suivis de balayage anodique de -0.5V à +0.7V) à  $V = 20\text{mV/s}$  sans agitation



**Figure 11:** Courbes de densités de courant de redissolutions anodiques obtenues à différents temps de dépôt à -0.5V suivis de balayage anodique de -0.5V à +0.7V) à  $V = 20\text{mV/s}$  avec agitation



**Figure 12 :** Etude comparative des courbes sous agitation et sans agitation issu de l'intégration des pics A<sub>2</sub>' de courant de redissolution anodique des charges  $Q_{ox} = f(t)$



**Figure 13:** Courbes de courant de redissolution anodique obtenues à différents potentiels à temps fixe  $t = 180\text{ s}$  suivis de balayage anodique à  $V = 20\text{ mV/s}$

#### 4. Conclusion

Ce travail a permis de réaliser l'étude du comportement électrochimique du système Zn-Se en milieu chlorure de choline-urée (ChCl-U) à  $110^\circ\text{C}$ . Le comportement des précurseurs seuls, à savoir  $\text{SeO}_2$  et ZnO dissous séparément en milieu ChCl-U examiné dans un premier temps nous a permis d'établir qu'il est possible de former du sélénium métallique ( $\text{Se}(0)$ ) d'une part et d'électrodeposer du zinc métallique d'autre part. A cet effet la température a été séparément étudiée pour le sélénium et le zinc. Il ressort que les températures comprises entre  $50^\circ\text{C}$  et  $110^\circ\text{C}$  correspondent pour l'étude du système zinc. Cependant le choix de la température du bain électrolytique dépend fortement du sélénium dans le but d'obtenir un dépôt de sélénium conducteur. La température de  $110^\circ\text{C}$  qui convient au mieux pour l'étude de sélénium a été retenue pour l'étude du comportement électrochimique de système Zn-Se

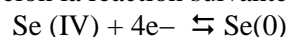
Par suite, les conditions d'obtention d'un dépôt d'un composé binaire (Zn-Se) à partir des deux précurseurs dissous simultanément dans ce milieu ont été établies.

Les précurseurs ZnO et  $\text{SeO}_2$  simultanément dissous dans la relaine respectivement à  $100\text{ mM}$  et  $10\text{ mM}$  permettent d'avoir les meilleurs dépôts. Toutes les combinaisons où la concentration de zinc est plus importante que celle du sélénium sont les cas où les résultats sont satisfaisants. Dans le cas contraire le sélénium se dépose avant le zinc et inhibe tout dépôt ultérieur de zinc. Ce qui empêche la formation du composé binaire Zn-Se.

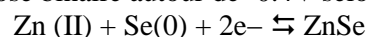
L'exploration de l'effet de potentiel sur les

dépôts permet de conclure que les voltampérogrammes complets du système mettent en évidence tous les phénomènes électrochimiques liés au système si elles sont enregistrées entre  $-0,5\text{ V}$  et  $+0,7\text{ V}$ . Par ailleurs, des sauts de potentiel réalisés de  $+0,7\text{ V}$  à  $-0,24\text{ V}$  avec des dépôts à un temps constant de  $180\text{ s}$  suivis de redissolution anodique et cathodique ont permis de mettre clairement en évidence la formation et l'oxydation du composé binaire Zn-Se. Les dépôts réalisés à  $-0,5\text{ V}$  pendant  $180\text{ s}$  suivis de redissolutions anodique et cathodique ont montré que la formation de Zn-Se est liée à un effet de potentiel. De cette étude, il ressort que  $\text{Se}(0)$  se forme à un potentiel plus positif situé entre  $-0,2\text{ V}$  et  $-0,1\text{ V}$  et que  $\text{Zn}(0)$  se forme au environ de  $-1,1\text{ V}$  par contre la réaction de formation de  $\text{ZnSe}(s)$  se situe à un potentiel intermédiaire compris entre  $-0,5\text{ V}$  et  $-0,4\text{ V}$ .

Ainsi, les réponses voltampérométriques ont montré qu'un dépôt de sélénium peut s'effectuer à  $-0,2\text{ V}$  selon la réaction suivante :



Ce dépôt de sélénium favorise le dépôt du composé binaire autour de  $-0,4\text{ V}$  selon l'équation :



Le système a été aussi étudié en fonction de la vitesse de balayage entre  $10\text{ mV/s}$  à  $80\text{ mV/s}$ . Cette étude montre que le passage de  $\text{Se}(+IV)$  à  $\text{Se}(0)$  se traduit par une cinétique lente. Il est aussi mis en évidence la formation d'un composé intermédiaire précurseur de la formation de ZnSe. Le sélénium formé par le passage de  $\text{Se}(+IV)$  à  $\text{Se}(0)$  ne reste pas stable à l'électrode. Il réagit avec  $\text{Zn}^{2+}$  pour former le composé ZnSe.

L'étude en fonction du temps montre que les meilleures conditions d'optimisation doivent se faire entre 30 s et 300 s. Au-delà de 300 s, on tend à une saturation de l'électrode de travail avec le dépôt du phase riche en sélénium. Il faudrait dans ce cas trouver des moyens de réactivations de l'électrode de travail.

Ce travail qui a exploré le système Zn-Se et mis à en évidence des possibilités d'élaboration de films minces de séléniures de zinc se poursuit par notre équipe de travail par optimisation des conditions de travail, pour obtenir des dépôts avec des caractéristiques bien définies.

D'autres techniques de caractérisation telles que la diffractométrie des rayons ou encore la microscopie électronique à balayage (SEM) permettant d'obtenir des informations sur la structure cristalline et à la morphologie des dépôts seront utilisées pour analyser les couches électrodeposées.

Par ailleurs, une étude électrochimique par une microbalance à quartz pourrait également nous permettre de quantifier facilement l'électrodéposition du composé binaire en suivant les variations de masse au cours des processus d'oxydoréduction.

Finalement, l'étude de l'électrodéposition en ajoutant d'autres métaux comme l'indium ou le gallium pour aboutir par voie électrochimique en une seule étape à la formation de composé comme Cu (Zn, Sn) Se<sub>2</sub>,...) est cours d'investigation aux seins de nos laboratoires.

#### **Remerciements**

*Moussa Bougouma et les co-auteurs tiennent à remercier Wallonie Bruxelles Internationale (WBI), pour son soutien financier important qui a permis la réalisation de ce travail.*

#### **Bibliographie**

[1] Moussa Bougouma, Abdelkrim Batan, Boubie ' Guel, Tiriana Segato, Jean B. Legma, Francois Reniers, Marie-Paule Delplancke-Ogletree, Claudine Buess-Herman, Thomas Doneux, Growth and characterization of large, high quality MoSe<sub>2</sub> single crystals, *Journal of Crystal Growth* 363 (2013) 122–127  
 [2] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang, S. Guha, The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95( 2011) 1421-1436  
 [3] A. Waag, F. Fischer, H.-J. Lugauer, Th. Litz, T. Gerhard, J. Nürnberger, U. Lunz, U. Zehnder, W. Ossau, G. Landwehr, B. Roos, H. Richter, Beryllium chalcogenides for ZnSe-based light emitting devices", *Materials Science and Engineering: B*, 43 (1997) 65-70

[4] M. Souilah, X. Rocquefelt, A. Lafond, C. G. Deudon, J. P. Mirmoreli, J Kessler, *Crystal structure re-investigation in wide band gap CIGSe compounds'* *Thin solid films* Volume 517,7, (2009) 2145-2148.  
 [5] S. Zein El Abedin, A. Y. Saad, H. K. Farag, N. Borisenko, Q.X Liu, F. Endres. 'Electrodeposition of selenium, indium and copper in air-and water-stable ionic liquid at variable temperatures, *Electrochimica Acta* 52 (2007), 2746 - 2754.  
 [6] E. D. Palik (ed.) (1991) *Handbook of Optical Constants of Solids II*, Academic Press, London  
 [7] H. Morkoc, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverldov, M. Burns, 'Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies' *J. Appl. Phys.* 76,3, (1994), 1363.  
 [8] E.M. Gavrishuk, 'Polycrystalline Zinc Selenide for IR Optical Applications' *Inorganic Materials* 39, 9, (2003), 883-899.  
 [9] F. Firszt, 'Luminescencja mieszanych kryształów Zn1-xMgxSe', Wydawnictwo UMK, Toruń, (1999).  
 [10] A. Rumberg, Ch. Sommerhalter, M. Toplak, A. Jäger-Waldau, M.Ch. Lux-Steiner, 'ZnSe thin films grown by chemical vapour deposition for application as buffer layer in CIGSS solar cells' *Thin Solid Films* Volume 361–362, 21, (2000), 172-176.  
 [11] T. Elango, V. Subramanian, K.R. Murali, 'Characteristics of spray-deposited CdSe thin films' *Surf. Coat. Technol.* Volume 123, 1, (2000), 8-11.  
 [12] T.L. Chu, S.S. Chu, 'Thin film II–VI photovoltaics, *Solid-State Electron.*, Volume 38, 3, (1995) 533–549.  
 [13]. Savadogo O, chemically and electrochemically deposited thin films for solar energy materials, *Sol Energy Mater Sol Cells* 52 (1998) 361 – 388  
 [14] Lincot D, Guillemoles JF, Taunier S, Guimard D, Sixx-Kurdi J, Chaumont A, Roussel O, Ramdani O, Hubert C, Fauvarque JP, Bodereau N, Parissi L, Panheleux P, Fanouillere P, Naghavi N, Grand PP, Benfarah M, Mogensen P, Kerrec O, Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition. *Sol Energy* 77 (2004) 725 – 737  
 [15] Lincot D, Electrodeposition of semiconductors. *Thin Solid Films* 487 (2005) 40– 48  
 [16] S. Zein El Abedin, A. Y. Saad, H. K. Farag, N. Borisenko, Q.X Liu, F. Endres. 'Electrodeposition of selenium, indium and copper in air-and water-stable ionic liquid at variable temperatures, *Electrochimica Acta*, 52 (2007), 2746 - 2754.  
 [17] D.D. Shivagan, P.J. Dale, A.P. Samantilleke, L.M. Peter 'Electrodeposition of chalcopyrite films from ionic liquid electrolytes, *Thin Solid Film* 515 (2007), 5899 - 5903.  
 [18] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah. 'Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures' *The Royal Society of Chemistry. Chem. Commun.*, 1, (2003), 70-71.  
 [19] Wojciech Simka, Dagmara Puszczuk, Ginter Nawrat, Electrodeposition of metals from non-aqueous solutions *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5307–5319

- [20] Duyuan Yue, Yongzhong Jia, Ying Yao, Jinhe Sun, Yan Jing, Structure and electrochemical behavior of ionic liquid analogue based on choline chloride and urea, *Electrochimica Acta* 65 (2012) 30–36
- [21] P. Abbott, J. C. Barron and K. S. Ryder, 'Electrolytic deposition of Zn coatings from ionic liquids based on choline chloride' *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, Volume 87, 4, (2009), 201-207.
- [22] G. Riveros, R. Gomez, R. Henriquez, R. Schrebler, R.E. Marotti, E.A. Dalchiele, Electrodeposition and characterization of ZnSe semiconductor thin films, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 70 (2001) 255–268
- [23] S. Soundeswaran, O. Senthil Kumar, R. Dhanasekaran, P. Ramasamy, R. Kumaresan, M. Ichimura, Growth of ZnSe thin films by electrocrystallization technique, *Materials Chemistry and Physics* 82 (2003) 268 – 272
- [24] T. Mahalingam, A. Kathalingam, Soonil Lee, Sunghwan Moon and Yong Deak Kim, Studies of Electrosynthesized Zinc Selenide Thin Films, *Journal of New Materials for Electro chemical Systems* 10, (2007) 15-19
- [25] A. Kathalingam, T. Mahalingam, C. Sanjeeviraja, Optical and structural study of electrodeposited zinc selenide thin films, *Materials Chemistry and Physics* 106 (2007) 215–221
- [26] A. Manzoli, K.I.B. Eguiluz, G.R. Salazar-Banda, S.A.S. Machado, Electrodeposition and characterization of undoped and nitrogen-doped ZnSe films, *Materials Chemistry and Physics* 121 (2010) 58–62
- [27] V. Dhanasekaran, T. Mahalingam, Jin-KooRhee, J.P. Chu, 'Structural and optical properties of electrosynthesized ZnSe thin films' *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, Volume 124, 3, (2013), 255-260.
- [28] A. Moses Ezhil Raj, S. Mary Delphine, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, Growth of ZnSe thin layers on different substrates and their structural consequences with bath temperature, *Physica B* 405 (2010) 2485–2491
- [29] Ming-Zhe Xue, Zheng-Wen Fu, Fabrication and electrochemical characterization of zinc selenide thin film by pulsed laser deposition, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 988–995
- [30] A. Manzoli, M.C. Santos, S.A.S. Machado, A voltammetric and nanogravimetric study of ZnSe electrodeposition from an acid bath containing Zn(II) and Se(IV), *Thin Solid Films* 515 (2007) 6860 – 6866
- [31] Andrew P. Abbott, Glen Capper, Katy J. McKenzie, Karl S. Ryder, Electrodeposition of zinc–tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 599 (2007) 288–294
- [32] C. Natarajan, M. Sharon, C. Levy-Clement b and M. Neumann-Spallart, Electrodeposition of zinc selenide, *Thin Solid Films*, 237 (1994) 118 -123
- [33] Y.G. Gudage, N.G. Deshpande, Abhay A. Sagade, Ramphal Sharma, Room temperature electrosynthesis of ZnSe thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 488 (2009) 157–162
- [34] T. Mahalingam, A. Kathalingam, S. Velumani, Soonil Lee, M. H. Sun, K. Y. Deak, Electrochemical synthesis and characterization of zinc selenide thin films, *J Mater. Sci.* 41(2006) 3553–355
- [35] T. Mahalingam, V. Dhanasekaran, R. Chandramohan, Jin-Koo Rhee, Microstructural properties of electrochemically synthesized ZnSe thin films, *J Mater Sci* (2012) 47:1950–1957
- [36] Sameer S.D. Mishra, Kehar Singh, Electrodeposition of (ZnSe:colloidal HgS) composite and their photoelectrochemical characterization, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 1202–1207
- [37] Remigiusz Kowalik, Krzysztof Fitzner, Analysis of the mechanism for electrodeposition of the ZnSe phase on Cu substrate, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 633 (2009) 78–84
- [38] R. Henriquez, H. Gomez, G. Riveros, J. F. Guillemoles, M. Froment, and D. Lincot, Electrochemical Deposition of ZnSe from Dimethyl Sulfoxide Solution and Characterization of Epitaxial Growth, *J. Phys. Chem. B*, 108, (2004) 13191-13199
- [39] E.B. Chubenko, A.A. Klyshko, V.A. Petrovich, V.P. Bondarenko, Electrochemical deposition of zinc selenide and cadmium selenide onto porous silicon from aqueous acidic solutions, *Thin Solid Films* 517 (2009) 5981–5987
- [40] Shyam Ranjan Kumar, Mohan Nuthalapati, and Joydeep Maity, Development of nanocrystalline ZnSe thin film through electrodeposition from a non-aqueous solution, *Scripta Materialia* 67 (2012) 396–399
- [41] Bougouma, M.; Elewycy, A.; Steichen, M.; Buess-Herman, C.; Doneux, Th., Selenium electrochemistry in choline chloride–urea deep eutectic electrolyte, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17 (2013) 527 – 536.
- [42] ] P. Abbott, J. C. Barron and K. S. Ryder, 'Electrolytic deposition of Zn coatings from ionic liquids based on choline chloride' *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, Volume 87, 4, (2009), 201-207.
- [43] Andrew P. Abbott, Glen Capper, Katy J. McKenzie, Karl S. Ryder, Electrodeposition of zinc–tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 599 (2007) 288–294
- [44] Andrew P. Abbott, Glen Capper, David L. Davies,\* Raymond K. Rasheed, and Pragna Shikotra, Selective Extraction of Metals from Mixed Oxide Matrixes Using Choline-Based Ionic Liquids, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 6497 –6499
- [45] D. Gimenez-Romero, J.J. García-Jareño, F. Vicente, 'EQCM and EIS studies of  $Zn_{aq}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn^0$  electrochemical reaction in moderated acid medium' *J. Electroanal. Chem.*, Volume 558, 30, (2003), 25-33.
- [46] A.E. Alvarez, D.R. Salinas, 'Nucleation and growth of Zn on HOPG in the presence of gelatine as additive' *J. Electroanal. Chem.*, Volume 566, 2, (2004), 393-400.
- [47] E. Gaus, J. Torrent-Burgués, 'Tin–zinc electrodeposition from sulphate–tartrate baths' *J. Electroanal. Chem.*, Volume 575, 2, (2005), 301-309.

- [48] L.H. Mascaro, M.C. Santos, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, 'Voltammetric and Rotating Ring-Disk Studies of the Influence of Anions in the Underpotential Deposition of Zinc on Platinum' *J. Braz. Chem. Soc.* Volume 13, 4, (2002), 529-534.
- [49] M.H. Fonticelli, D. Posadas, R.I. Tucceri, 'The influence of Cu adatoms on the Zn upd on polycrystalline thin gold film electrodes: a study using surface conductance measurements' *J. Electroanal. Chem.* Volume 565, 2, (2004), 359-366.
- [50] K. Igarashi, A. Aramata, S. Taguchi, 'Underpotential deposition of zinc ions and specific adsorption of hydroxyl species at Pt(111) in alkaline solutions' *Electrochim. Acta*, Volume 46, 12, (2001), 1773-1781.
- [51] Ciocirlan O, Iulian O, Croitoru O, Effect of temperature on the physico-chemical properties of three ionic liquids containing choline chloride, *Rev Chim* 61 (2010) 721– 723
- [52] Tsuda T, Boyd LE, Kuwabata S, Hussey CL , Electrochemistry of Copper(I) Oxide in the 66.7 – 33.3 mol % Urea– Choline Chloride Room Temperature Eutectic Melt, *J Electrochem Soc* 157 (2010) F96– F103
- [53] Luis Humberto Mendoza-Huizar, Clara Hilda Rios-Reyes, and María Guadalupe Gómez-Villegas, Zinc Electrodeposition from Chloride Solutions onto Glassy Carbon Electrode, *J. Mex. Chem. Soc.* 53(4) (2009) 243-247
- [54] A. Bakkar, V. Neubert, 'Electrodeposition onto magnesium in air and water stable ionic liquids: From corrosion to successful plating' *Electrochem. Commun.*, Volume 9, 9, (2007), 2428-2435.
- [55] S.I. Hsiu, J.F. Huang, I.W. Sun, C.H. Yuan, J. Shiea, 'Lewis acidity dependency of the electrochemical window of zinc chloride–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids' *Electrochim. Acta*, Volume 47, 27, (2002), 4367-4372.
- [56] J.G. Wang, J. Tang, Y.C. Fu, Y.M. Wei, Z.B. Chen, B.W. Mao, 'STM tip-induced nanostructuring of Zn in an ionic liquid on Au(1 1 1) electrode surfaces' *Electrochem. Commun.*, Volume 9, 4, (2007), 633-638.
- [57] Zein El Abedin S, Saad AY, Farag HK, Borisenko N, Liu QX, Endres F Electrodeposition of selenium, indium and copper in an air- and water-stable ionic liquid at variable temperatures, *Electrochim Acta* 52 (2007) 2746– 2754
- [58] Abdel Aal A, Voigts F, Chakarov D, Endres F Electrode-position of selenium from 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoro-methylsulfonate, *J Solid State Electrochem* 16 (2012) 3027 – 3036
- [59] Abdel Aal A, Voigts F, Chakarov D, Endres F Electrode-position of selenium from 1-butyl-1-methylpyrrolidinium trifluoro-methylsulfonate, *Electrochim Acta* 59 (2012)228–236
- [60] F.A. Kroger, 'Cathodic Deposition and Characterization of Metallic or Semiconducting Binary Alloys or Compounds' *J. Electrochem. Soc.*, Volume 125, 12, (1978), 2028-2034.
- [61] D. Lincot, M.J. Furlong, M. Froment, R. Cortes, M.C. Bernard, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 415 (1997) 223)
- [62] R. Gomez, R. Henriquez, R. Schrebler, R.E. Marotti, E.A. Dalchiele, Electrodeposition and characterization of ZnSe semiconductor thin films, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 70 (2001) 255–268).