République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Dr.Yahya Farés de Médéa





Faculté de Technologie

Mémoire

*Présenté pour obtenir le diplôme de **Master en** Génie Mécanique*

Spécialité : Ingénierie des matériaux et des surfaces

Thème :

DEFFIRENTES CARACTERISATIONS DE COICHES MINCES STRUCTUREES ET NANOSTUCTURES POUR DES APLICATIONS PHOTOVOLTAIQUE ELABOREES A BASE ZNO

Par :

- **AYACHE RAMZI**
- **ALLOUCHE NOURDDINE**

Proposé et Dirigé par :
Dr . ELMOHRI Abdenour.

Année universitaire : 2021/2022



Dédicace

- *Tout d'abord nous tenons à remercier le Dieu Allah tout puissant pour la volonté, la santé et beaucoup de force pour terminer ce travail.*
- *Je dédie ce travail :*
- *A mes chers parents qui ont tout sacrifié pour moi, Vous restez toujours dans mon cœur, merci beaucoup pour tout.*
- *À mes frères et mes amis Bilal belkada (abola)*

Kader Aroussi ,Lakhdar bourghaya

- *A mon binôme Noureddine et mes chers amies et dédicace spéciale les collègues*

labo chimie 02 (Ingénieur de labo Lamia et Aicha).

- *Tous les enseignants ST.*
- *Tous ceux qui m'ont aidé, de proche ou de loin.*

Merci a tout 



RAMZI AYACHE

Dédicace 

- *Tout d'abord nous tenons à remercier le Dieu Allah tout puissant pour la volonté, la santé et beaucoup de force pour terminer ce travail.*
- *Je dédie ce travail :*
- *A mes chers parents qui ont tout sacrifié pour moi, Vous restez toujours dans mon cœur, merci beaucoup pour tout.*
- *À mes frères et mes amis Tous ceux qui m'ont aidé, de proche ou de loin.*

Merci a tout 



ALLOUCHE NOURDDIN



Remerciement



- Tout d'abord, nous tenons à remercier Dieu Tout-Puissant pour la volonté, la santé et lapatience qu'il nous a accordées pendant toutes ces années scolaires.
- Nous tenons à exprimer mes sincères remerciements au promoteur de mon projet de find'étude, Dr . ELMOHRI Abdenour., qui nous a confié ce sujet, ainsi que pour son soutien exemplaire, ses conseils tout au long de la réalisation de ce travail.
- Nos remerciements également aux Maitre de recherche Dr. Media Al Mahdi. pour ses conseilspointus etles membres de jury :
- Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au laboratoire de halle technologique àl'université de Médéa, sous la direction de**M. Sofiane**. Nous tenons à lui exprimer notre profonde gratitude
- Nous tenons à exprimer toutes nos reconnaissance remerciement aux :
- Ingénieurs de laboratoire de biologies au niveau de faculté des sciences particulièrementMdTifoura concernant la caractérisation optiqueUV-Visible
- Ingénieurs de laboratoire CHIMIE 2 de halle technologique M.LAMIA .M AICHA
- Ingénieurs de laboratoire de chimie au niveau de halle technologie pour leurs aidesconcernant les produits chimiques et infrarouge.

En fin, nos remerciements aussi à nos amies, nos collègues de 2ème année Maste *Ingénierie des matériaux et des surfaces* 2021/2022.

Résumé

Résumé :

Dans ce travail, nous avons préparé des couches minces d'oxyde de zinc ZnO non dopées et dopées aux Cobalt (Co)par la méthode sol-gel en utilisant la voie spin-coating. Les échantillons élaborés sont séchés dans deux différents nombres de couche (n=3 et n=5)avant le recuit, Les techniques de caractérisation utilisées pour analyser les couches minces sont :la technique de spectroscopie Infrarouge, et la spectroscopie UV-Visible qui a montré une transmittance optique supérieureà 75% dans le visible pour des concentrations (0%, 2%, 4%, 7%, 8%)

Ces propriétés font de l'oxyde de zinc un matériau de choix dans notre étude.

Mots clés : sol gel, spin coating, oxyde de zinc, couche mince, la spectroscopie UV-Visible

Abstract:

In this work, we preparedt him layers of zinc oxide ZnO un- doped and doped with Cobalt (Co) by the sol-gel method using the spin coating technique. The produced samples are placed in two different layers (n = 3 and n = 5) before annealing.

The characterization techniques use to analyse thin layers are: the infrared spectroscopy technique as well as UV-Visible spectroscopy whishshowed an optical transmittance greater than 75% in the visible for concentrations (0%, 2%, 4%, 7%, 8%)

These properties make zinc oxide a material of choice in our study.

Keywords: gel sol, spin coating, zinc oxide, thin films, UV-Visible spectroscopy

ملخص :

في هذا العمل ، قمنا بإعداد أغشية رقيقة من أكسيد الزنك ZnO-doped و Cobalt (Co) باستخدام طريقة sol-gel باستخدام مسار الطلاء الدوراني. يتم تجفيف العينات المنتجة في عددين مختلفين من الطبقات قبل التلدين. تقنيات التوصيف المستخدمة لتحليل الطبقات الرقيقة هي: تقنية التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء ، والتحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية الذي أظهر نفاذية بصرية أكبر من 75٪ في المرئي للتركيزات (0٪ ، 2٪ ، 4٪ ، 7٪ ، 8٪)

هذه الخصائص تجعل أكسيد الزنك مادة مفضلة في دراستنا.

الكلمات المفتاحية: جل محلول ، طلاء بالدوران ، أكسيد الزنك ، غشاء رقيق ، التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية

Sommaire

Introduction générale……1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Couches minces……2

I.1.2 Fabrication d'une couche mince……3

I.1.3 Caractérisation de la couche mince……3

I.1.4 Applications de ZnO en couche mince ……4

I.1.5 Intérêts des couches minces de ZnO……5

I.2. Présentation de l'oxyde de zinc ……5

I.2.1 Propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO) ……6

1.2.2 Propriétés structurales……6

1.2.3 Propriétés cristallographiques……8

1.2.4 Propriétés optiques et luminescence……11

1.2.5 Structure électronique de bande ……12

1.2.6 Propriétés électriques du ZnO……13

1.2.7 Propriétés chimiques et catalytiques ……14

I.3 Applications de l'oxyde de ZnO……14

I.3.1 Applications de ZnO en poudre ……14

I.4 Applications de ZnO en couche mince……15

I.5 Nanostructures de ZnO……16

I.5.1 Nanofils……16

1.5.2 Nanofibres……17

1.5.3 Nanotubes……18

1.5.4. Nano-hélices……19

1.5.5 Nano-anneaux / nano-spirales / nano- ressorts……20

I.6 Applications des nanostructures de ZnO……21

1.6.1 Cellules photovoltaïques……..…21

1.6.2 Diodes électroluminescentes……...…22

1.6.3 Générateurs piézoélectriques……23

1.6.4 Détection d'espèces chimiques / biologiques……..…24

1.6.5 Photocatalyseurs……..25

I.7 Différentes techniques d'élaboration de ZnO……..…25

I.7.1 Dépôts chimiques en phase vapeur……..26

I.7.2 Dépôts physiques en phase vapeur……..27

I.8 La méthode Sol-Gel……30

I.8.1 Historique……30

I.8.2 Définition……31

I.8.3 Techniques de dépôt des couches minces ……32

I.8.4 Étape physico- chimique……32

I.8.4.1 Les précurseurs……...33

I.8.5 Mécanismes réactionnels de la méthode sol-gel……..33

I.8.5.1 L'hydrolyse……33

I.8.5.2 La condensation ……33

I.8.5.3 La transition sol gel……...34

I.9 Paramètres influençant sur la cinétique des réactions……35

I.9.1 La concentration de solution……...35

I.9.2 La température……35

I.9.3 Le choix du précurseur……35

I.10 Dopage de l'oxyde de zinc…….……..……35

I.10.1 Dopage de type n……..35

I.10.2 Dopage de type P……..36

I.11Mécanismes réactionnels de la méthode sol-gel…..…….37

I.11.1.1 L'hydrolyse…….……37

I.11.1.2 La condensation……...……..37

I.11.2 La transition sol gel……...….37

I.12 Méthode de dépôt de couche mince par voie sol gel……38

I.12.1 Spin–Coating ou centrifugation……38

I.12.2 Trempage tirage ou dip-coating……39

I.13 Séchage et traitement……..……40

I.13.1 Séchage de couche mince…….……40

I.13.2 Le traitement thermique des couches minces..……40

I.14 Avantages et inconvénients de la technique sol- gel……..……41

I.15Conclusion……42

Chapitre II : Procédure expérimentale et Techniques decaractérisation

II 1 Introduction……43

II.2 Appareils et dispositifs pour fabrication de spin coating……..……43

II.2.1 Appareil spin coating……..……43

a) Le moteur……..……44
b) Principe de fonctionnement mécanique……45
c) Vitesse de rotation…….……45
d) la partie alimentation…….……46
e) Le porte substrat……47

II. 2.2 Dispositif de séchage……47

II.2.3 Le four de recuit……48

II.3 Procédure d'Élaboration des couches minces d'oxyde de zinc par le procédé Sol-Gel par voie spin coating……49

II.3.1 Préparation de la solution ZnO pur……52

II.3.2 Préparation de la solution Co pur……..……54

II.3.3 Préparation de la solution ZnO dopé par Co…..……54

II.3.4 Dépôt des couches minces de ZnO dopé et non dopé par spin Coating……55

II.3.5 Traitement thermique des couches minces ……...55

II.4 Caractérisation des couches minces ZnO élaborées ……56

II.4.1 Analyses microscopiques……...56

II.4.1.2 Analyse par microscope A force Atomique ……56

II.4.2 Spectrophotomètre UV-visible……..59

II.4.3 Caractéristique par infrarouge……60

II.4.3.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge FTIR……60

II .4.3.2 Principe du spectrophotomètre infrarouge……61

II.5 Conclusion……62

ChapitreIII Résultats et discussions

III .1 préparation des couches minces ZnO……..……63

III.1.1Préparation de la solution ZnO ……...… 64

III.1.2 Préparation de la solution Co pur ……..……64

III.1.3 Préparation de la solution ZnO dopé par Co ……..……65

III.1.4 Choix du substrat de dépôt ……...……65

III.1.5 Traitement thermique des couches minces ……..……67

III.2 Résultats Morphologiques ……..…69

III.2.1 Résultats obtenus par microscope optique……69

III.2.1.1 Morphologie des couches minces ZnO non dopés.……69

III.2.1.2 Morphologie des couches minces ZnO dop……70

a) Caractérisations morphologiques pour différentes couches…… ….……70

b) Caractérisation morphologique pour différent taux de Co sur même couche…70

III.2.2 Résultats obtenus par microscope à force atomique……71

III.2.2.1 Résultats topographique des couches minces ZnO non dopés…72

III.2.2.2 Résultats topographique des couche minces dopés ……..…72

a) Analyse topographique pour différent couches minces ZnO dopés……72

b) Analyse topographique pour différents taux de dopage de Co ……73

III.3 discussions des Résultats obtenus ……..…74

III.3.1 Discussions des résultats sur Microscope optique M/……..…74

III.3.2 Discussions des résultats sur Microscope à forces atomique (MFA) ….…74

III.4 Résultats obtenus par spectrophotomètre infrarouge ……..75

III.5Résultats obtenus par Spectrophotomètre UV-visible …….77

Conclusion Générale : ……80

Liste de Figure

Figure I.1 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc

Figure I 2 : les trois structures possibles d'oxyde de Zinc :a)-Rocksalt ;b)-Hexagonale (wurtzite) ;c) - Zinc blende [22].

Figure I 3 : les trois structures possibles d'oxyde de Zinc :a)-Rocksalt ;b)-Hexagonale (wurtzite) ;c) - Zinc blende [22].

Figure I.4. Classification des nanofils.

Figure I.5. Images MEB : (a) fibres d'acétate de PVA / composites de zinc, (b) fibres après calcination à 700°C [49]

Figure I.6. (a) Image MEB de nanotubes de ZnO, avec un agrandissement d'un nanotube, (b) Image TEM de nanotube avec un cliché de diffraction électronique [55].

Figure I.7. Images MEB de nano-hélices [56].

Figure I.8. Mécanisme de croissance des nano-hélices [56].

Figure I.9. (a) nano-ceinture polaire, (b) nano-bagues, (c) nano-spirales et (d) nano-ressort de ZnO [57]

Figure I.10. (a) Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque avec une Hétérojonction p-n, (b) Schéma d'une cellule solaire sensibilisée au colorant à base de Nanofils [63].

Figure II.10.1 : Schéma de principe du microscope optique

Figure I.11. (a) Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO,
(b) Émission de lumière par une LED de n-ZnO / p-GaN sous air ambiant [70]

Figure I.12. (a) Distribution du potentiel pour un nanofil de ZnO (Ø ~ 50 nm ; L ~ 600 nm) sous une contrainte latérale de 80 nN [50], (b) Schéma d'un nano-générateur à base d'oxyde de zinc [74].

Figure I.13: Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.

Figure I.14: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.

Figure I.15 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.

Figure I .16 : Les étapes de préparation de solution de dépôt à base de différents [107].

Figure I .17 : La transformation sol gel

Figure I .18:L'évolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; tg correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte. [113]

Figure I 19: Dopage de type n. [108]

Figure I 20: Dopage de type P. [108]

Figure I 21:L'évolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; tg correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte. [113]

Figure I 22: Technique de déposition Sol gel : spin coating.

Figure I 23: Dépôt de couches minces : les étapes de la méthode de trempage.
[113]

Figure I 24 : Séchage et traitement thermique des couches minces. (113)

Figure II.1 –dispositif expérimental réalisé du spin-coating.

Figure II.2 –Moteur disque dur " hard disque dur ".

Figure II.3 –Schémas illustratif des composantes d'un disque dur [109].

Figure II.4 –Protocole expérimental électrique pour le calcul de la vitesse .

Figure II.5 –Générateur stable " recyclé à partir d'un PC ".

Figure II.6 –un porte substrat

Figure II.7 –Dispositif expérimental de séchage

Figure II.8 –Four de recuit au niveau de l'aboratoire LMSOM

Figure II 9:Acétate de Zinc dihydraté utilisé.

Figure II 10 : DEA utilisé

Figure II 11: éthanol utilisé

Figure II 12: COBALT utilisé

Figure II 13: Préparation de la solution ZnO pur

Figure II 14: Préparation de la solution ZnO dopé par Co.

Figure II 15 : Dépôt des couches minces de l'oxyde de zinc en utilisant le spin coating.

Figure II.16 : Schéma de principe du microscope optique.

Figure II 17 : La spectroscopie UV-Visible.

Figure II 18 : Principe Spectrophotomètre UV-Visible.

Figure II 19. Image du spectrophotomètre Infra rouge.

Figure II 20 : Schéma de principe d'un spectromètre a transformée de Fourier.[38]

Figure III 1: Préparation de la solution ZnO dopé par Co.

Figure III 2: Découpage des substrats.

Figure III 3 : Les étapes de nettoyage des substrats.

Figure III 4 : Les substrats de verre utilisé.

Figure. III 5 : Séchage des couches minces.

Figure. III .6 : four de recuit

Figure III.7: Microscopie optique couches minces de Zno éposé non dopé A) Couche 1 ,(b) couche 2,(c) couche 3 sur un substrat de verre.

Figure III.8: Microscopie optique couches minces de Zno éposé dopé Co 4% pour différentes couches couche: (a) Couche 1,(b) Couche 2 ,(c) Couche 3,(d) Couche 3 sur un substrat de verre.

Figure III.9: Microscopie optique couches minces de Zno éposé non dopé et dopé Co sur même couche 3: (a)non dopé ,(b) 2% ,(c)4%,(d) 7% et(e) 8% sur un substrat de verre.

Figure III.10: Variation de la rugosité et taille des grains dans les couches ZnO non dopé.

Figure. III.11 Image topographique MFA (3) de couche minces ZnO non dopés.

Figure III.12: Variation de la taille moyenne des grains en seuil des couches Minces ZnO en fonction du taux de dopage en Co.

Figure. II.13. Image topographique MFA (3) de couche minces ZnO pour différent taux de dopage en Co et différents nombres de couche.

Figure. III.14: Spectre des Abs des couches minces de ZnO non dopé

Figure. III.15 Spectre des Abs des couches minces de ZnO dopé a 2% Co par dip-coating a différentes taux de dopage.

Figure. III.16 Spectre des Abs des couches minces de ZnO dopé a 4% Co par dip-coating a différentes taux de dopage.

Figure. III.17 Spectre des Abs des couches minces de ZnO dopé a 7% Co par dip-coating a différentes taux de dopage.

Figure. III.18 Spectre des Abs des couches minces de ZnO dopé a 8%
Co par dip-coating a différentes taux de dopage.

Figure. III.19: Spectre des des **UV-visible** couches minces de ZnO non dopé 0%
F**igure. III.20**: Spectre des des UV-visible couches minces de ZnO dopé a 2% Co par dip-coating a différentes taux de dopage
Figure. III.21: Spectre des des UV-visible couches minces de ZnO dopé a 4%
Co par dip-coating a différentes taux de dopage
Figure. III.22: Spectre des des UV-visible couches minces de ZnO dopé a 7%
Co par dip-coating a différentes taux de dopage
Figure. III.23: Spectre des des UV-visible couches minces de ZnO dopé a 8%
Co par dip-coating a différentes taux de dopage

Liste de Tableau

Tableau I.1. Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [1]

Tableau II.1. Évolution de la longueur et du diamètre des nanofils de ZnO en fonction du

temps de cro

Tableau III. 3 : Valeurs de la rugosité de surface des couches ZnO pur et dopé Co sur des substrats verre.

Tableau III. 4 : Valeurs de la rugosité de surface des couches ZnO pur et dopé Co sur des substrats verre.

Introduction générale

Les nanomatériaux semi-conducteurs font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches, ces dernières années pour des fins technologiques en raison de leurs éventuelles applications dans les domaines de l'électronique et l'optoélectronique [1].
L'un des semi-conducteurs les plus convoités est l'oxyde de zinc. Comme la plupart des autres composés semi-conducteurs à large bande interdite, le ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé par la microélectronique. Son utilisation c'est ensuite limitée aux domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique.
L'étude de ce matériau a réapparu depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives tels que ; les progrès réalisés en matière de techniques de synthèses et d'épitaxies de films minces et les premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n en type p. Ainsi, la révolution des nanotechnologies lui a conféré une place maîtresse parmi les matériaux en course pour les applications optoélectroniques suite à ces multiples avantages comme la grande conductivité thermique, la haute résistivité et la forte diffusion et absorption des rayonnements ultraviolets. C'est également un matériau très répondu sur terre, sa non toxicité fait de lui un produit facilement utilisable sans la moindre nuisance ou risque biologique. En plus de cela le ZnO possède le coefficient piézoélectrique le plus élevé et la plus grande énergie de liaison d'excitons (E = 60 meV) de tous les semi-conducteurs [2-4]. Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [5].

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1Couches minces

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau, Appelé « substrat ». Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la Surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat (en général : tenue Mécanique), par exemple :

1. Conductivité électrique: métallisation de la surface, par exemple; pour observer un Échantillon isolant au microscope électronique à balayage.

2. Optique: tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, nickelage des Casques de pompiers pour réfléchir la chaleur (infrarouges), dorure de leur visière pour Éviter l'éblouissement.

3. Economique: élaboration des composants électroniques avec peu d'étape technologique.

Les caractéristiques des films sont influencées généralement par les conditions de la Préparation telle que la méthode de la déposition, post déposition qui recuit la température, types des substrats etc. [6]. Il a déjà été observé que les propriétés optoélectroniques de spray ultrasons les films ZnO sont influencées pour une grande part par l'épaisseur du film et la température du substrat [7]. Surtout, pour un film du polycrystalline, les pores microscopiques limite apparentées qui dépendent de l'épaisseur cinématographique, contrôlent les propriétés de la photoconduction [7]. Pour un film, l'épaisseur peut être variée par le temps de dépôt et aussi par la concentration de la solution. Aussi la température du substrat a un effet sur la couche lors de la croissance.

I.1.1- Fabrication d'une couche mince

La première méthode pour fabriquer des couches minces fut par voie humide : une réaction chimique entre une sol ution et le substrat. Un exemple célèbre est le miroir d'argent : réduction d'ions Zn2+ (par exemple solution d'oxyde de zinc ZnO) par des sucres.

Actuellement les principales techniques utilisées sont :

- la déposition sous vide : le matériau à déposer est sublimé, ou fondu puis vaporisé, et il va se condenser sur le substrat ;
- la réaction en phase gazeuse : méthode similaire à la voie liquide, mais la réaction se fait entre un gaz et le substrat ;
- la projection plasma : une haute tension est établie dans un gaz ce qui crée un plasma ; lesions accélérés viennent s'implanter sur la surface;
- l'ablation laser;
- la déposition par voie Sol-gel.

I.1.2 Caractérisation de la couche mince

Un des problèmes est d'estimer l'épaisseur de la couche mince. Si elle laisse passer la lumière, on peut utiliser des méthodes interférométriques (franges d'interférence entre les rayons réfléchis sur la surface de la couche et ceux réfléchis à l'interface couche mince-substrat).

Lorsque cela se prête, on peut utiliser les rayons X :

- par diffractométrie de rayons X :
- méthode dite de « réflectométrie », similaire aux interférences des ondes lumineuses ; on voit des oscillations du signal lorsque l'on déplace le détecteur ;
- méthode par incidence rasante : on fait balayer le détecteur autour d'un pic caractéristique du substrat (si celui-ci est cristallisé), pour une incidence des rayons X donnée ; on augmente l'incidence, et lorsque l'on voit apparaître le pic, la loi de Beer-Lambert permet d'estimer l'épaisseur de la couche ;
- par spectrométrie de fluorescence X :

soit on mesure l'absorption d'une raie émise par le Substrat, soit on mesure l'intensité d'une raie émise par la couche mince ; cette méthode peut aussi permettre de déterminer la composition chimique de la couche Pour avoir des informations sur la texture de la couche mince en surface, on peut utiliser la microscopie électronique à balayage. Cette technique permet d'avoir des images de la surface et de profil.

On obtient ainsi l'épaisseur mais aussi des renseignements sur la microstructure. Toutes les autres propriétés physiques de la couche peuvent être utilisées : résistance, masse (on mesure la différence de masse entre le substrat nu et la pièce après dépôt)…

I.1.3 Applications de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits. Nanto et al. montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triméthylamine Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles. D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électro chromes utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. Ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications.

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Les travaux réalisés dans notre laboratoire montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly (éthylène-téréphtalate) (PET) ou le poly (éther éther cétone) (PEEK) contre la photo dégradation.

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD. D'autres polymères, comme le polyester et le poly

(éthylène-naphtalène) (PEN), revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.[4]

I.1.4 Intérêts des couches minces de ZnO

De nos jours, l'utilisation de ZnO sous forme de couches minces est devenue fréquente dans le domaine technologique : Que se soit en électronique, en optique, en chimie, ou en mécanique. Le ZnO en couche mince occupe désormais une place de choix, dans ce qui suit nous citons quelques-unes de ces principales applications :

* Les films minces de ZnO sont utilisés comme contact électrique transparent pour les citons l'exemple du gaz de méthane qui est très volatil lorsqu'il est mélangé à l'air, il peut même exploser suite à son inflammabilité. Il est 20 fois plus néfaste que le CO2. C'est Pourquoi des recherches récentes sont en cours pour détecter sa présence dans notre environnement et dans notre atmosphère cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin ainsi ils peuvent être utilisés dans les cellules solaires photovoltaïques [12,13]. De plus, ils sont utilisés dans les varistors et dans les dispositifs électroniques tels que les redresseurs et les filtres. Ils sont également utilisés en télécommunications dans les résonateurs, (pour les communications radio), et dans les traitements d'images ainsi que dans les dispositifs à onde acoustique de surface [14].

* Les propriétés optiques de ZnO en couche mince sont exploitées dans les capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut être également utilisé pour la fabrication de Photo détecteur ultraviolet. Dans ce cas précis les couches sont souvent dopées à L'aluminium et lors de l'illumination par une lumière monochromatique adéquate (350 Nm) un photocourant est généré.

* En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme détecteur de pression.

* Leurs propriétés chimiques leurs confère la particularité de détection de gaz [14], nous . P. Bhattacharyya et al [15] ont démontré que le ZnO en couches minces est un très bon candidat pour la détection de ce gaz néfaste.

I.2. Présentation de l'oxyde de zinc :

(ZnO) Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau

car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [1].

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme capteur de produit chimique dans les couches minces [1]. Il possède aussi des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes ou encore comme matériel piézoélectrique. [1]

I.2.1Proprietés de l'oxyde de zinc (ZnO)

1.2.1.1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite [9,10], représentée dans la figure 1, avec les paramètres de maille suivants :

a = b = 3,252 Å, c = 5, 219 Å.

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P63mc [11].

Zn : 0,0,0 ; 1/3, 2/3, ½

O : 0,0,μ ; 1/3, 2/3,

μ+1/2 avec μ = 0,375

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [12].

Le ZnO possède une structure hexagonale compacte (Joussot-Dubien 1962) [12]. Deux schémas correspondant à cette structure sont représentés à la figure I.1.

Cette structure consiste en un empilement de type ABAB de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal (Figure I.1 (a)). Le réseau atomique suit donc le schéma hexagonal simple, mais possède une base formée de deux atomes identiques (les 2 ronds gris sur la figure I.1 (b)).

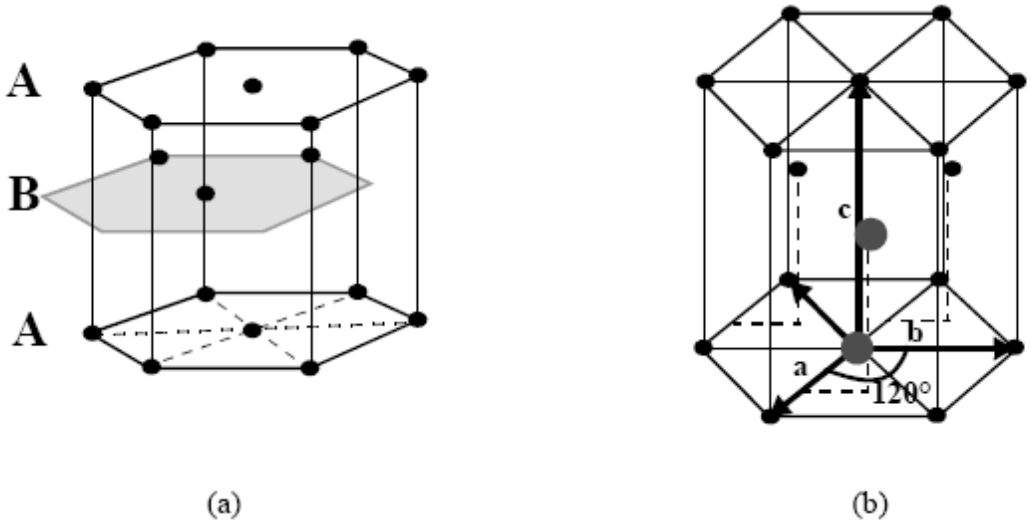


Figure I.1 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc**.**

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau 1,

on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [12], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [12].

Les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale, et en paillettes.

1.2.1.2 Propriétés cristallographiques :

Du point de vue cristallographique le ZnO peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes. La première est la structure hexagonale stable dans les conditions normales, la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées, la troisième c'est la structure Rock – Salt.

ZnO cristallise selon la structure la plus stable; c'est-à-dire la structure wurtzite; dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et ou les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (figure 2). En fait l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique [21].

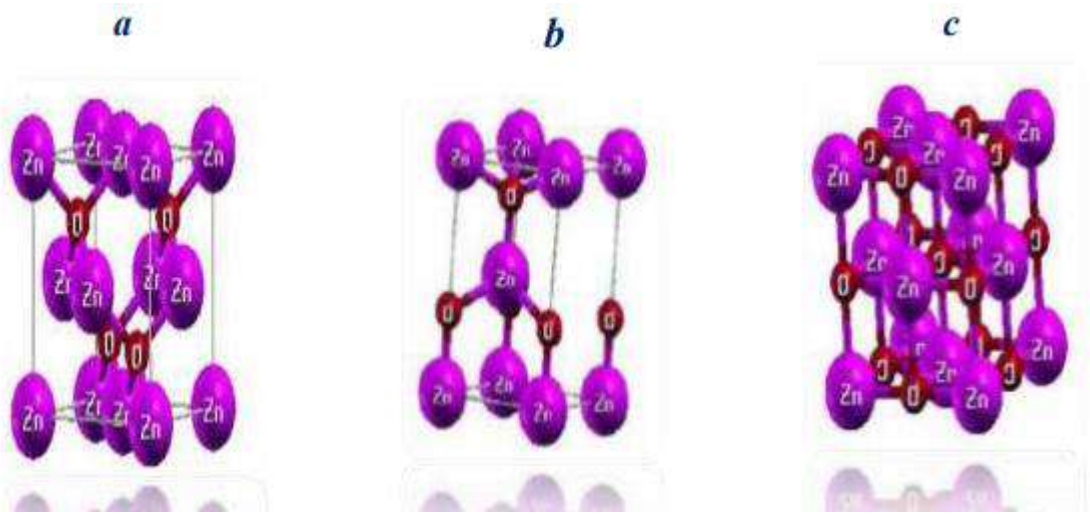


Figure I 2 : les trois structures possibles d'oxyde de Zinc :a)-Rocksalt ;b)-Hexagonale (wurtzite) ;c) - Zinc blende [22].

En réalité, l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction c'est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la piézoélectricité du ZnO. Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa. On dit que le nombre de coordination est de 4 : 4. La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a, c et u ; a étant le côté d'un losange constituant la base, c le coté parallèle à l'axe (oz) et u est une coordonnée intérieure le long de cet axe [1]. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion $O2^-$ et du cation Zn2+. La coordonnée u est définie par la relation (I.7):

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \qquad (I.7)$$

D'après cette relation, on remarque que le paramètre u est sans dimension. La distance séparant les plans réticulaires d'indices (h,k,l) est donnée par la relation(I.8) :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \qquad (I.8)$$

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation (I.9):

$$0,225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0,414 \qquad (I.9)$$

Où Ra et Rc désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation.

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

- Pour une structure hexagonale compacte (H.C.), on a :

$$R_a + R_c = \frac{3c}{8} \qquad (I.10)$$

Avec

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \qquad (I.11)$$

Et

$$2R_a < a \qquad (I.12)$$

Comme la structure H.C dérive de la structure cubique à face centré (C.F.C.) de la blende, on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_C} \leq 0,414 \qquad (I.13)$$

Dans le tableau I.1, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [89], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide.

Tableau I.1. Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [1]

Réseau	Hexagonal Wurtzite
Paramètres de maille	a = 3,2499 Å c/a = 1,6019 c = 5,2060 Å
Distance entre $O2^-$ et Zn2+, (les plus proches voisins)	Suivant l'axe c d = 1,96 Å Pour les trois autres d = 1,98 Å

Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = 1,31 Å O neutre = 0,66 Å
	Liaison ionique	Zn2+= 0,06 Å O 2^-= 1,38 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn2+= 0,74 Å O 2^-= 1,24 Å

1.2.1.3 Propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [23]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [24,25]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits OTC (transparent conductive oxide (TCO)). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie (E > 3,4 eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène. Fons et al. Ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité luminescente élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV).

Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) et de plus, ZnO peut être préparée à une plus basse température que ces deux autres matériaux. Les films de

ZnO peuvent être déposés par plusieurs techniques : épitaxie par jet moléculaire, pulvérisation RF. Magnétron [38], dépôt par ablation laser (PLD) [26].

Le but des recherches en photoluminescence est d'obtenir un matériau pouvant émettre dans l'ultraviolet par suite de transitions entre la bande de conduction et la bande de valence. La plupart des auteurs ont indiqué que le centre d'émission UV pourrait être une transition d'excitation. D'autres auteurs ont supposé que l'émission verte est provoquée par différents défauts intrinsèques dans le film de ZnO tels que les lacunes d'oxygène ou le zinc interstitiel [26].

1.2.1.4 Structure électronique de bande

On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :

$$O : 1S^2 2S^2 2P^4$$

$$Zn : 1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10} 4S^2$$

Les états 2P de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4S du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO. La figure 3 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2P de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4S du Zinc [1]. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,2 eV.

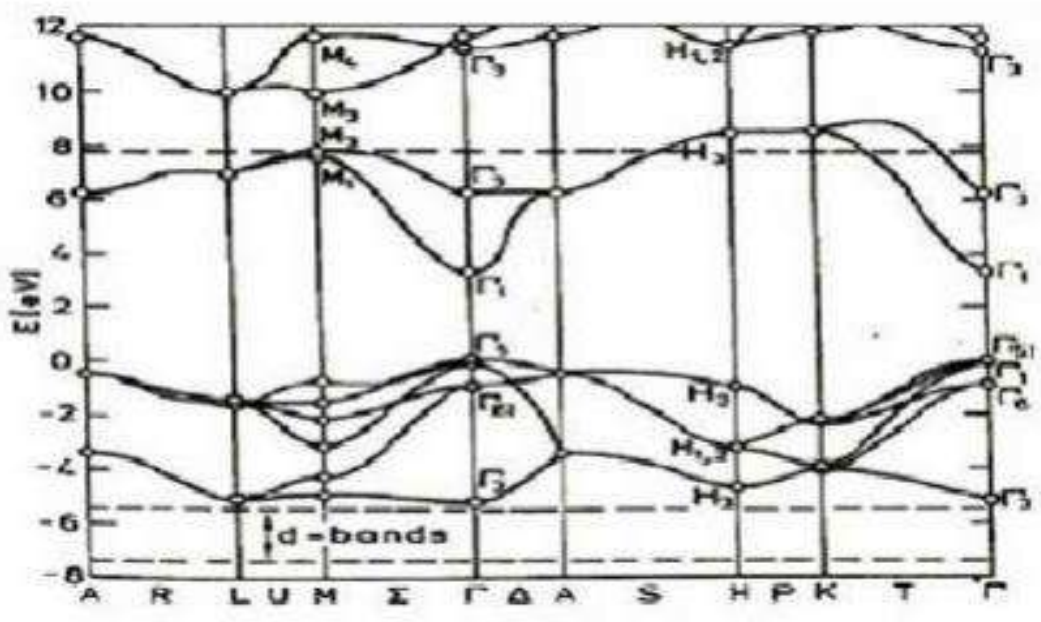


Figure I 3 : les trois structures possibles d'oxyde de Zinc :a)-Rocksalt ;b)-Hexagonale (wurtzite) ;c) - Zinc blende [22].

3. : Structure de bande du ZnO en utilisant le pseudo-potentiel de O6+ (La référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [1]

1.2.1.5 Propriétés électriques du ZnO

C'est un semi-conducteur dégénéré de type n, La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs libres (électrons), étant 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 stœchiométrie (ou défauts dans la structure). Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [27] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de 3,3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV.

Une conductivité élevée (> 5.103 $\Omega^{-}1.cm^{-}1$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30

cm2 / V.S. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de ~ 200 cm2/ V.S. La réaction de formation (stœchiométrie) est la suivante :

$$Zn^{+2} + 2e^{-} + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow ZnO$$

Nous notons que ce matériau peut être comme semi-conducteur dont les porteurs majoritaires sont des trous (type p). La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois en 2001 par Aoki et al [28].

1.2.1.6 Propriétés chimiques et catalytiques :

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels…).

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H2S, CO2, H2, CH4). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de Zn(OH2). Le processus est basé sur le déclanchement de la réaction entre NH3 et Zn(OH2) par activation ultrasonique en milieu aqueux [26].

I.3 Applications de l'oxyde de zinc

I.3.1 Applications de ZnO en poudre

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à

l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présent d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

I.4 Applications de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits. Nanto et al. montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles. D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électro chromes utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. Ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer

dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications.

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Les travaux réalisés dans notre laboratoire montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly (éthylène-téréphtalate) (PET) ou le poly (éther éther cétone) (PEEK) contre la photo dégradation.

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD. D'autres polymères, comme le polyester et le poly (éthylène-naphtalène) (PEN), revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

Après avoir montré les nombreuses propriétés et applications de l'oxyde de zinc, nous allons maintenant décrire quelques méthodes de préparation qui permettent d'élaborer des couches minces de cet oxyde [26].

I.5 Nanostructures de ZnO :

A l'heure actuelle, il existe une grande variété de nanostructures de ZnO, ayant chacune une application bien spécifique. Elles peuvent être d'origine naturelle, produites par plusieurs phénomènes naturels comme les éruptions volcaniques, la condensation de gaz et les marées, etc. L'oxyde de zinc peut aussi être produit artificiellement via différents procédés physiques et/ou chimiques.

En utilisant des procédés de croissance adéquats et en contrôlant la cinétique de croissance, la température de croissance locale et la composition chimique des précurseurs de départ, nous pouvons synthétiser une large gamme de nanostructures de ZnO de morphologies différentes.

I.5.1 Nanofils

Connus pour être des nanostructures longilignes, dont le diamètre est bien plus petit que la longueur, les nanofils ont des dimensions qui peuvent varier de quelques nanomètres jusqu'à une centaine de nanomètres pour le diamètre et de centaines de nanomètres à plusieurs micromètres pour la longueur. Cette structure est devenue l'objet de forte intensité de recherche, en raison de leur géométrie unique, car ils ont l'avantage d'avoir une structure unidimensionnelle qui leur confère une large surface spécifique par rapport au volume du

matériau. Les nanofils aux faibles dimensions présentent différentes formes de section transversale (Figure I.4) circulaire,
carré, triangulaire et hexagonale. En plus de ses bonnes propriétés structurales, le ZnO possède

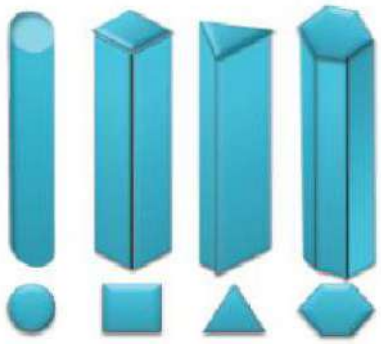


Figure I.4. Classification des nanofils.

Quelques travaux de recherche ont montré que le contrôle des dimensions a un rôle important dans l'amélioration des propriétés du ZnO et/ou la performance du dispositif. Le groupe de Yang [46] a souligné qu'une augmentation du facteur de rugosité d'un réseau de Nanofils de ZnO peut améliorer le rendement d'une cellule solaire. Liao et al. [47] ont montré que l'augmentation de la surface spécifique améliore la performance de détection du capteur de gaz [47].

1.5.2 Nanofibres :

Utilisées dans une large gamme d'application, les nanofibres sont des fibres ultrafines avec de très petits diamètres, allant de quelques nanomètres à plus d'une centaine de nanomètres (Figue I.5). Ces structures sont particulièrement intéressantes en raison de leur grand rapport axial dû à leur importante longueur, qui a un impact direct sur les caractéristiques physico-chimiques du matériau. Les nanofibres de ZnO possèdent plusieurs propriétés.

L'électrospinning est le procédé le plus utilisé pour l'obtention des nanofibres, cette technique est simple et polyvalente pour la fabrication de nanomatériaux 1-D [49,50]. L'avantage de cette technique est qu'elle peut donner différentes formes de fibre (fibres individuelles, films multicouches…).

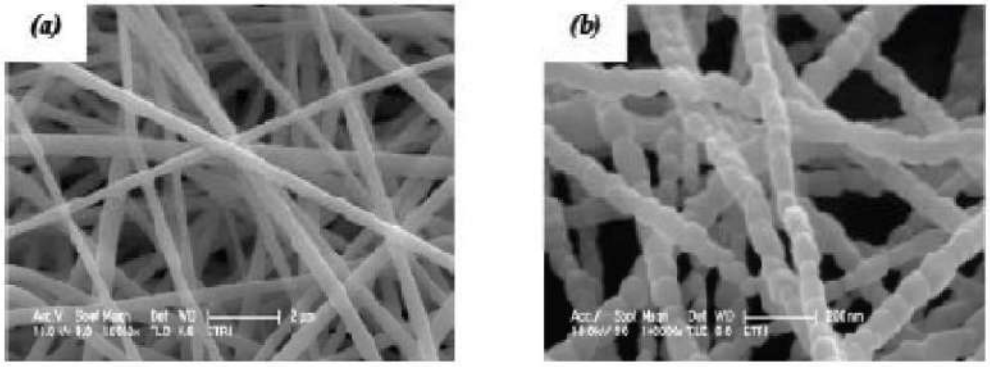


Figure I.5. Images MEB : (a) fibres d'acétate de PVA / composites de zinc, (b) fibres après calcination à 700°C [49]

1.5.3 Nanotubes

Depuis quelques années les nanotubes présentent un intérêt certain en raison de leur structure tubulaire, ainsi que de leurs propriétés optoélectroniques intéressantes similaires à celledes nanofils. Par contre, les rapports de surface-sur-volume et le facteur de rugosité (FR) de nanotubes sont plus élevés que ceux des nanofils, d'où l'intérêt de leur utilisation dans certaines applications [51]. La rugosité est un paramètre lié aux défauts microgéométriques de la surface réelle.

Dans la littérature, il existe différentes méthodes de synthèse des nanotubes de ZnO. Li et al. [52] ont abordé le procédé de croissance des nanotubes de ZnO par voie hydrothermale, en donnant l'explication de la formation du creux de nanotube qui est due à la dissolution des composés organométalliques à base de zinc aux centres des nanofils ; ce qui signifie que la dissolution s'effectue au niveau des surfaces polaires (0001) et (0001). Afin de dissoudre le coeurdu nanofil, l'échantillon doit être maintenu pendant une durée de 24 heures dans la solution ; ce qui limite leur application au niveau industriel.

She et al. [53,54] ont pu obtenir une dissolution du centre du nanofils en 1 heure, en utilisant des solutions acides ou basiques. L'inconvénient de cette méthode est que la dissolution n'est pas limitée aux coeurs de nanofils, mais touche également d'autres couches ; ce qui signifieque l'épaisseur des parois devient difficilement contrôlable. La figure I.7 illustre les images MEB et TEM de nanotubes de ZnO.

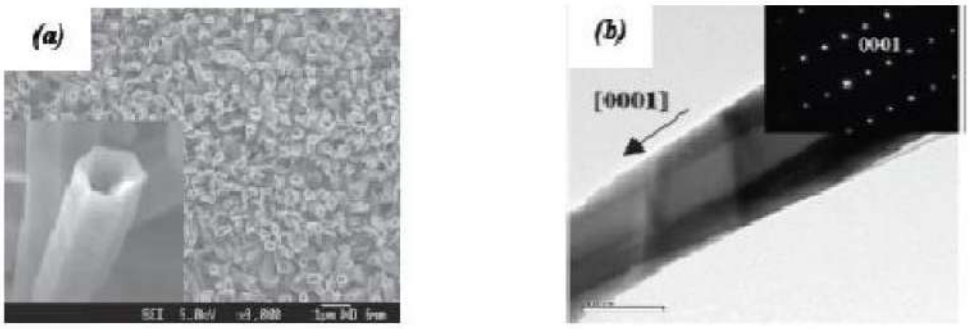


Figure I.6. (a) Image MEB de nanotubes de ZnO, avec un agrandissement d'un nanotube, (b) Image TEM de nanotube avec un cliché de diffraction électronique [55].

1.5.4. Nano-hélices :

Les nano-hélices de ZnO peuvent être synthétisées par un procédé d'évaporation thermique, en présence des particules de catalyseur d'étain (Sn), obtenues par la décomposition du SnO2 à haute température [56] (Figure I.7). La croissance des nano-hélices de ZnO se déroule en deux séquences : la première comprend une croissance rapide du nanofils de ZnO suivant l'axe [0001] (Figure I.8 (a)) ; la deuxième étape est la nucléation et la croissance épitaxiale de forme de nano-lames hexagonales, à la suite de l'arrivée de minuscules gouttelettes de Sn sur les faces ±(2110), ±(2112), ±(1210) des nanofils de ZnO (Figure I.8 (b)). Cette dernière étape est beaucoup plus lente que la première. La longueur des tiges est assez homogène, mais elles sont beaucoup plus courtes que les nanofils. Les nano-lames croissent aussi transversalement le long de la surface (0110), alors que la croissance se poursuit le long de la surface (2110) ; ce qui entraîne des étapes de croissance vers la pointe (Figure I.8 (c)).

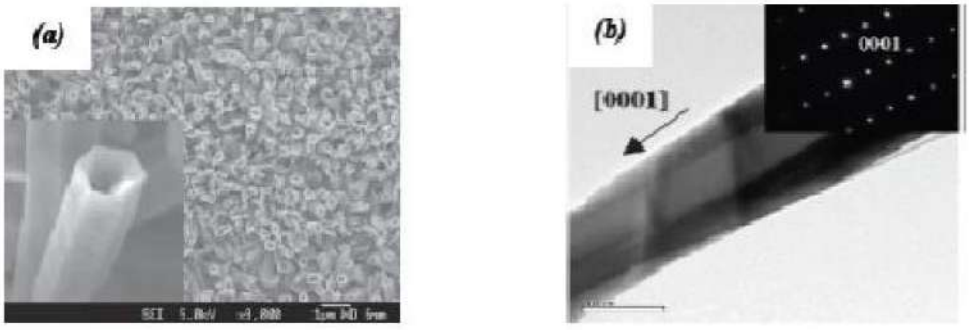


Figure I.7. Images MEB de nano-hélices [56].

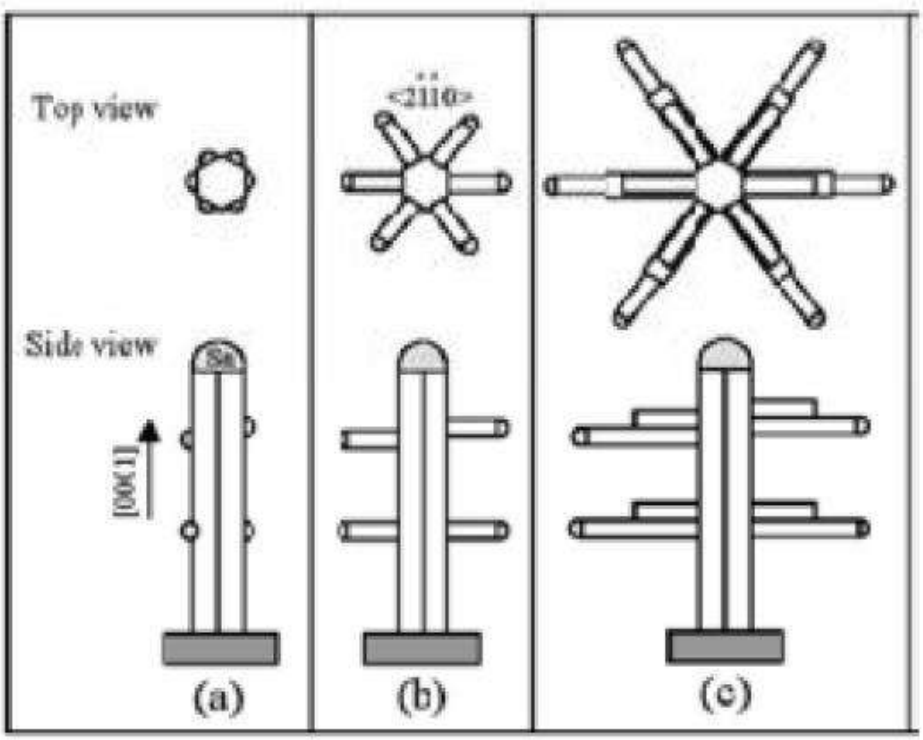


Figure I.8. Mécanisme de croissance des nano-hélices [56].

1.5.5 Nano-anneaux / nano-spirales / nano- ressorts:

Il existe aussi d'autres variétés de nanostructures de ZnO, telles que les nanoanneaux, nano-spirales ou encore nano-ressorts. La croissance de ces nanostructures se base sur les surfaces polaires. Ces dernières représentent le bloc de construction de ces structures qui croissent le long du plan (1010), fermées par des surfaces latérales de ± (1210) ; le sommet et lebas de la structure suivent les plans ± (0001) [57].

Ces structures sont obtenues par des nano-ceintures chargées en surface (figure I.9 (a)), qui ont une flexibilité et une tenue mécanique extrêmement élevées. Si les charges ne sontpas compensées pendant la croissance, le matériau a tendance à se replier afin de réduire l'énergie électrostatique, et peut donner par la suite les différentes formes telles que : un anneau fermé formant une nano-bague (figure I.9 (b)), une nano-spirale (figure I.9 (c)), ou un nano ressort (figure I.9 (d)) [58].

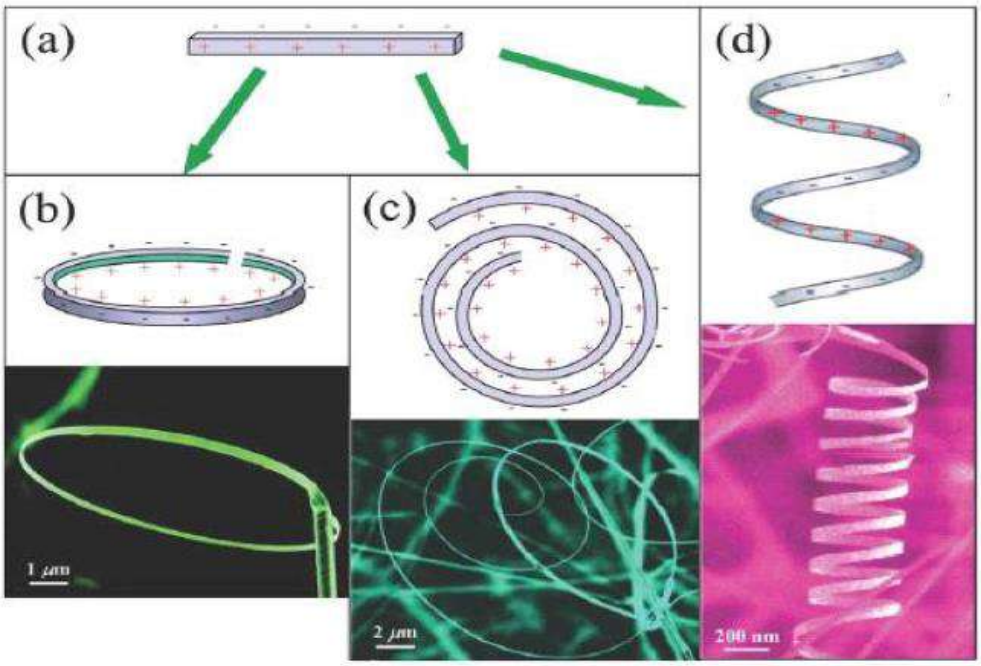


Figure I.9. (a) nano-ceinture polaire, (b) nano-bagues, (c) nano-spirales et (d) nano-ressort de ZnO [57]

I.6 Applications des nanostructures de ZnO :

Depuis ces dernières années, les applications des nanostructures de ZnO ont reçu beaucoup d'attention en raison de ses multiples propriétés intéressantes (structurales, optiques, électriques, etc...) ; ce qui en fait un matériau très prometteur pour une large gamme de dispositifs dont nous en citons quelques-unes ci-après.

1.6.1 Cellules photovoltaïques :

L'effet photovoltaïque est la capacité de certains matériaux à capter l'énergie de photon pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction, en laissant derrière lui une lacune appeler trou. Afin de limiter la recombinaison du pair « électron trou », un dispositif constitué de deux semi-conducteurs, l'un de type n qui a la propriété d'être chargée électrons, et l'autre de type p ayant un excès en trous positifs, est nécessaire (Figure I.13 (a)).

La jonction entre ces deux semi-conducteurs p-n va provoquer un champ électrique au niveau de la zone de déplétion. Ce champs électrique aura pour but d'entraîner les charges négatives d'unquote et les charges positives de l'autre côté du système ; ce qui limite la recombinaison des pairesélectron-trou [60].

L'oxyde de zinc a été largement étudié pour les cellules solaires

Nanostructures (Figure I.12 (b)). En effet, certains auteurs ont montré que l'utilisation de l'oxydede zinc sous certaines conditions peut améliorer la performance de la cellule photovoltaïque. Doyoung et al. [61] ont démontré que la lumière a une meilleure diffusion avec une surface plus améliore également l'absorption de la lumière par la réduction de la réflexion.

L'utilisation des nanofils de ZnO a permit aussi l'intégration de colorant dans les Cellules solaires, l'incorporation de colorant dans les cellules solaires conduit à l'élargissement duspectre d'absorption du rayonnement solaire entrainant ainsi l'augmentation du rendement énergétique de la cellule photovoltaïque [62].

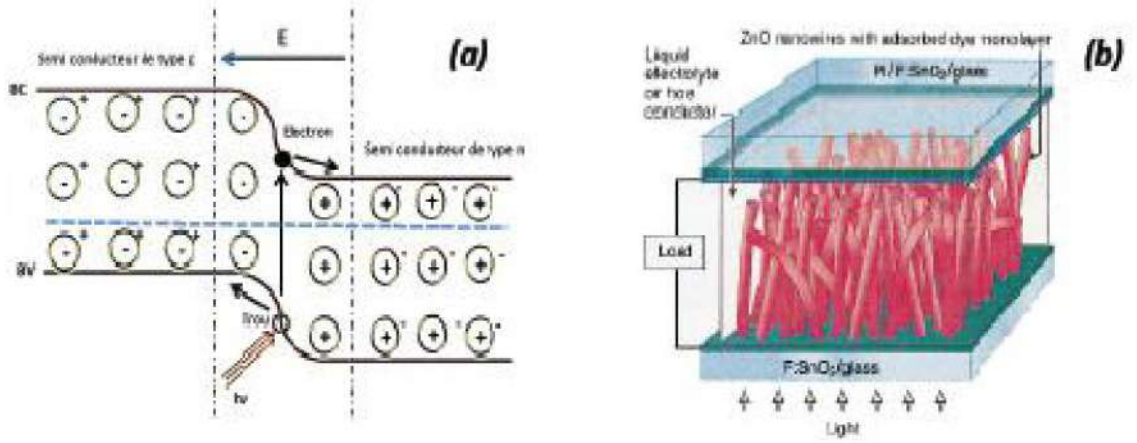


Figure I.10. (a) Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque avec une Hétérojonction p-n, (b) Schéma d'une cellule solaire sensibilisée au colorant à base de Nanofils [63].

1.6.2 Diodes électroluminescentes :

La diode électroluminescente a pour rôle de convertir une énergie électrique en irradiation lumineuse (Figure I.11 (a)). Le procédé repose sur l'émission d'un photon produit grâce à la recombinaison d'un électron et d'un trou dans un semi-conducteur

L'oxyde de zinc a aussi été utilisé dans la fabrication des diodes Électroluminescentes, et cela grâce à sa large bande interdite et sa grande énergie de liaison de l'exciton qui lui permettent d'avoir, à température ambiante, la capacité d'émission lumineuse [64]. Cependant, l'obtention de la couche p pour le ZnO rencontre encore des difficultés

[64].Certains chercheurs ont alors développé une autre approche, pour obtenir des diodes électroluminescentes, via une hétérojonction de ZnO (type n) avec un autre semi-conducteur de type p (par exemple, CuGaS2 [66] ou Cu2O [67]). Pour les multiples similitudes entre l'oxyde de zinc et le nitrure de gallium, beaucoup de chercheurs ont tenté de réaliser une diode avec une hétérojonction n-ZnO / p-GaN [68-69]. Lee et al. [70] ont aussi mis en évidence l'importance du recuit sur la structure avec pour conclusion : aucune émission de la lumière ne peut être observée sans un post-traitement thermique. Par contre, un recuit sous air ambiant provoque une émission d'une lumière jaune (Figure I.14 (b)), tandis que celle provoquée par un recuit sous une atmosphère d'azote est bleue.

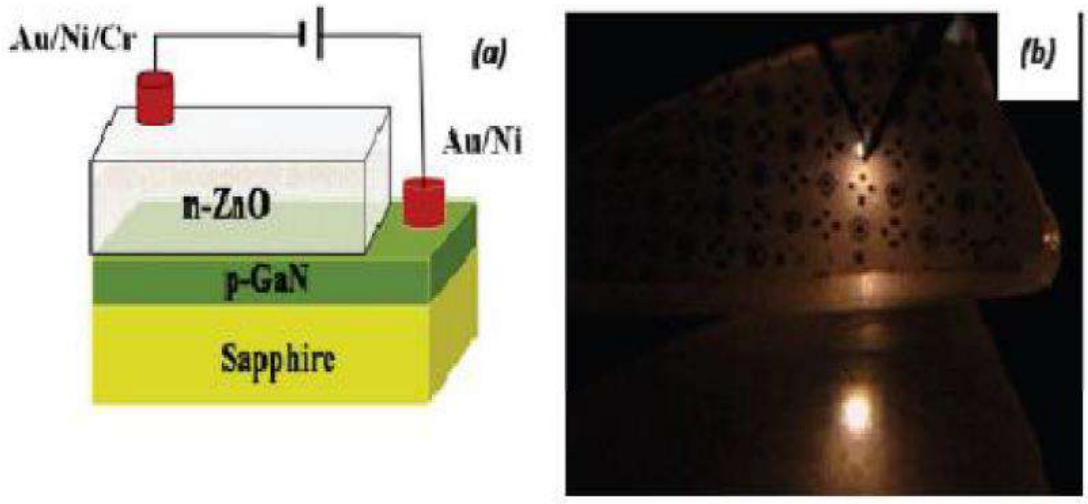


Figure I.11. (a) Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO,
(b) Émission de lumière par une LED de n-ZnO / p-GaN sous air ambiant [70].

1.6.3 Générateurs piézoélectriques :

L'effet piézoélectrique est caractérisé par le couplage entre la mécanique et l'électrique. Cela signifie que certains matériaux ont la capacité de se polariser électriquement à la suite d'un contrainte mécanique ; et inversement, ils peuvent être déformés mécaniquement par l'action d'un champ électrique (Figure I.12 (a)). Ce phénomène a été mis en évidence en 1880 par les frères Curie qui ont observé que les charges positives et négatives apparaissaient sur les différentes surfaces d'un cristal en quartz, lorsqu'ils ont appliqué une contrainte mécanique [71].de recherche de Wang [72] a pu transformer, pour la première fois, l'énergie mécanique à l'échelle nanométrique en énergie électrique, via un réseau piézoélectrique de

nanofils de ZnO. Ces derniers sont déformés avec une pointe de microscope à force atomique conductrice, conduisant ainsi la création d'un champ électrique. Ce dispositif permet de générerune efficacité de 17 à 30%.

Lin et al. [73] ont mis en œuvre un nano-générateur flexible transparent, en employant un substrat flexible polydiméthylsiloxane (PDMS), sur lequel la croissance de nanofils de ZnO a été réalisée. Le nano-générateur entièrement emballé a montré une bonne transparence, avec une transmittance de 50-60% dans le domaine visible. La tension et le courant de sortie sont de 8 V et0,6 mA, respectivement, ce qui correspond à une densité de puissance de sortie de 5,3 mW/cm3 .Lin et al. [74] ont travaillé sur un nano-générateur flexible de ZnO qui est susceptible de capter l'énergie provenant de la respiration humaine. Ce dispositif a pu générer environ 0,6 V et 0,5 µApour un faible débit d'air de 2,0 m/s, et atteint environ 1,3 V et 0,8 µA pour un débit de 5,0 m/sde flux d'air (Figure I.12 (b)).

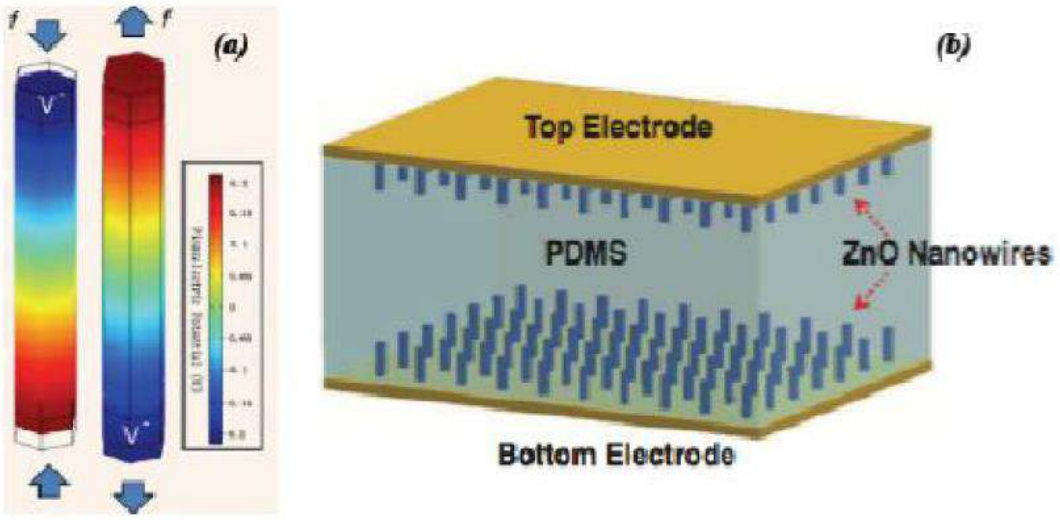


Figure I.12. (a) Distribution du potentiel pour un nanofil de ZnO (Ø ~ 50 nm ; L ~ 600 nm) sous une contrainte latérale de 80 nN [50], (b) Schéma d'un nano-générateur à base d'oxyde de zinc [74].

1.6.4 Détection d'espèces chimiques / biologiques :

Un capteur chimique à base d'un semi-conducteur présente un faible coût de Fabrication, une haute sensibilité et une réelle simplicité de fonctionnement. Il est défini commun dispositif ayant la capacité de traduire une information chimique, telle que la concentration d'un gaz en un signal électrique ou optique. En effet, la conductivité de l'oxyde de zinc dépend fortement de la nature du gaz environnant, elle augmente avec la présence d'un gaz réducteur et inversement avec la présence d'un gaz oxydant. Le principe consiste à mettre le gaz étudié en contact du semi-conducteur qui va s'adsorber sur la surface et entrer en

interaction avec le matériau ; ce qui va provoquer un déplacement de charge de l'adsorbant, ou de l'adsorbat, et engendrer par la suite un changement de la résistance du semi-conducteur

Étant donné leur réponse favorable aux différents gaz et également leur stabilité chimique, les différentes structures de ZnO ont été largement étudiées pour le capteur de gaz [77,78]. Eriksson et al.[77], ont montré qu'il était possible d'utiliser des nanoparticules de ZnO en tant que couches de détection pour des capteurs chimiques de gaz, et qu'elles présentaient une meilleure sensibilité de détection par rapport aux capteurs à base d'une couche mince de ZnO poly cristallin. Mais le post recuit à haute température peut provoquer une augmentation de la taille des nanoparticules et diminuer considérablement la sensibilité du capteur [79].

Considérant leur grande surface spécifique, d'autres auteurs se sont penchés sur les Nanofils et les nanotubes. Grâce à leur rapport de forme élevé, ils possèdent une bonne sensibilité pour la détection des gaz [80,81].

1.6.5 Photocatalyseurs :

En 1972, Fujishima [82] a mis en évidence les propriétés photocatalytiques de TiO2 Ayant la capacité de produire des radicaux d'hydroxyles sous irradiation d'une source UV. Ces radicaux auront pour rôle de minéraliser les polluants tels que les colorants, les hydrocarbures, le pesticides, les acides carboxyliques, etc … pour les transformer en produits moins nocifs pour l'environnement tels que le CO2, H2O et N2, etc.

En tant que semi-conducteur à large gap, comme le TiO2, le ZnO a été largement utilisé en tant que catalyseur pour le traitement de l'eau [83], grâce à son fort pouvoir oxydant. Xu et al. [84] ont pu comparer la capacité de dégradation du naphtalène entre les nanofils de ZnO et une poudre commerciale constituée de nanoparticules de ZnO (taille< 1 □m) soumis à une irradiation UV. montre que la concentration du produit résiduel est fortement réduite grâce à la grande surface spécifique des nanofils du ZnO .

I.7 Différentes techniques d'élaboration de ZnO

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de Techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques.

Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution, l'électro-dépôt par synthèse électrochimique, la voie sol-gel. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » les méthodes chimiques « CVD ».

Dans le cadre de ce travail, nous présenterons d'abord les quelques techniques utilisant la voie vapeur tout en réservant un développement plus approfondi à la méthode par Sol-gel, technique qui a été choisie pour ce travail.

1.7.1 Dépôts chimiques en phase vapeur

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont:

- le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [92] ou à basse pression [93]

- le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc ; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [94,95] ;

- le dépôt par couche atomique (ALD) [96] ou epitaxiée (ALE) [97] et la photo-ALE [97] ;

- le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [99], la photo-CVD [100], et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO [101].

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence.

Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée.

1.7.2 Dépôts physiques en phase vapeur

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la

pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

· La création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),

· Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,

· Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

- **L'évaporation sous vide** (Figure I.13)

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à , faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10 -3 à 10 -4 Pa) [87] dans le but d'augmenter sa vitesse.

Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [88]. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont:

- la dissociation des oxides, - la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact, - les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer, - la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ. L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires [85,89,90]. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique. Différentes couches minces de ZnO dopé ou non, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [85,102].

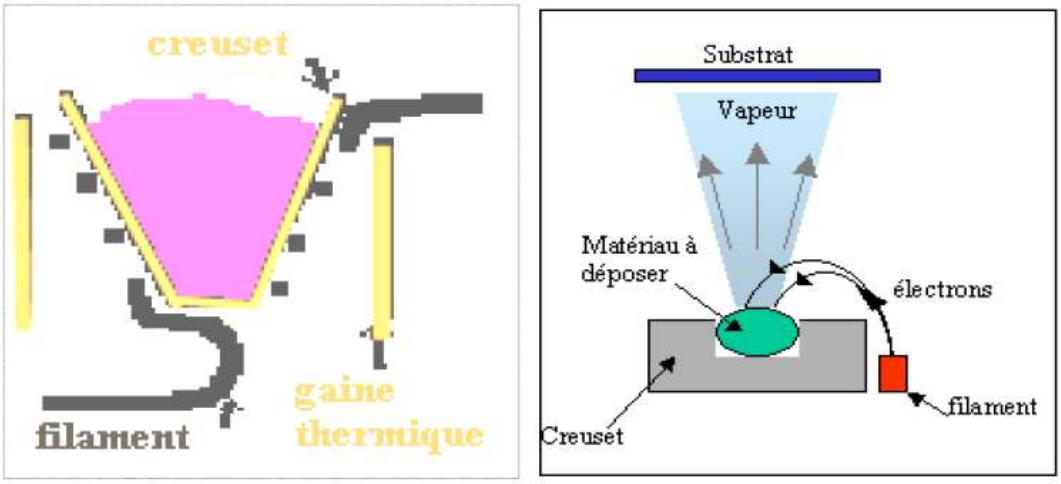


Figure I.13: Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.

- **La pulvérisation cathodique:**

Dans cette méthode (Figure I.14), le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible) [103,104]. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'ondésire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie ayant une transmission moyenne dans le visible [91].

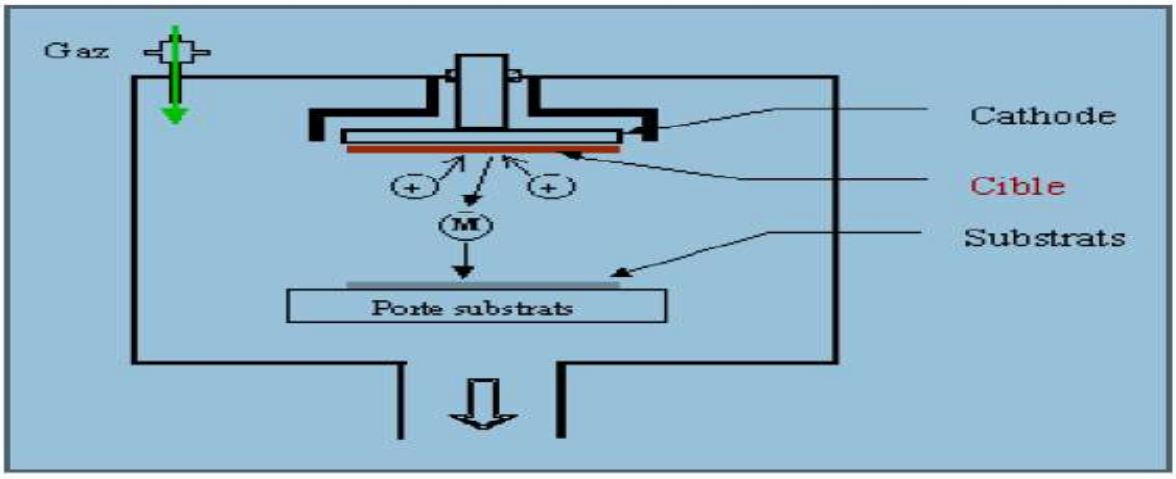


Figure I.14: Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphères contrôlées. Cependant, le coût trop élevé de l'installation, associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservée à des applications spécifiques réduites.

- **L'ablation laser**

L'ablation laser (PLD pour *Pulsed Laser Deposition*) (Figure I.17) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [103]. La microstructure, la cristallinité,

l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [91].

Tomasini *et al.* [86] ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène. Ceci est dû à l'augmentation de la réactivité moléculaire du gaz oxygène incorporé dans les couches de ZnO. Les dépôts réalisés par cette technique ont une cristallinité et des propriétés structurales et optiques meilleures. Ceci est dû à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [87].

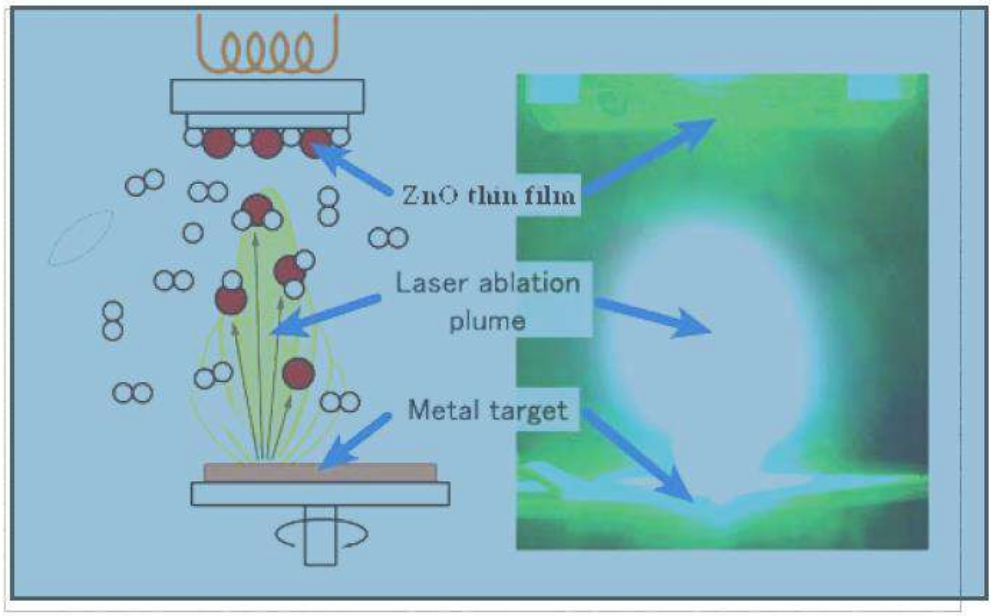


Figure I.15 : Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique que nous allons présenter ci-dessous.

1.8 La méthode Sol-Gel :

1.8.1 Historique :

La première synthèse "sol-gel" d'un verre de silice a été décrite par un chimiste français, J.J. Ebelmen lors de la séance de l'Académie des Sciences du 25 Août 1845. Le premier brevet "sol gel" a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs.[107].

1.8.2 Définition :

Le procédé sol-gel correspondant à l'abréviation « solution-gélification» est un processus de polymérisation (fabriquer un matériau polymère). Cette polymérisation se base sur la

transformation en phase solide d'une solution liquide à base de précurseurs. Entre la solution et le solide final, on passe par des étapes intermédiaires constituées de colloïdes qui forment des sols ou des gels, d'où le nom de procédé «sol-gel » [109]. (la figure I .16) Selon la nature du précurseur moléculaire, les synthèses par procédé sol-gel peuvent être réalisées suivant deux voies :

- Voie inorganique ou colloïdale [109].
- Voie organométallique ou polymérique :

Faisant intervenir un précurseur qui est un réactif chimique qui permet d'amorcer la réaction, c'est souvent un alcoolate (alcoxyde de formule M(OR) n, où M est un métal, et R un groupe organique alkyle (CnHn-1).

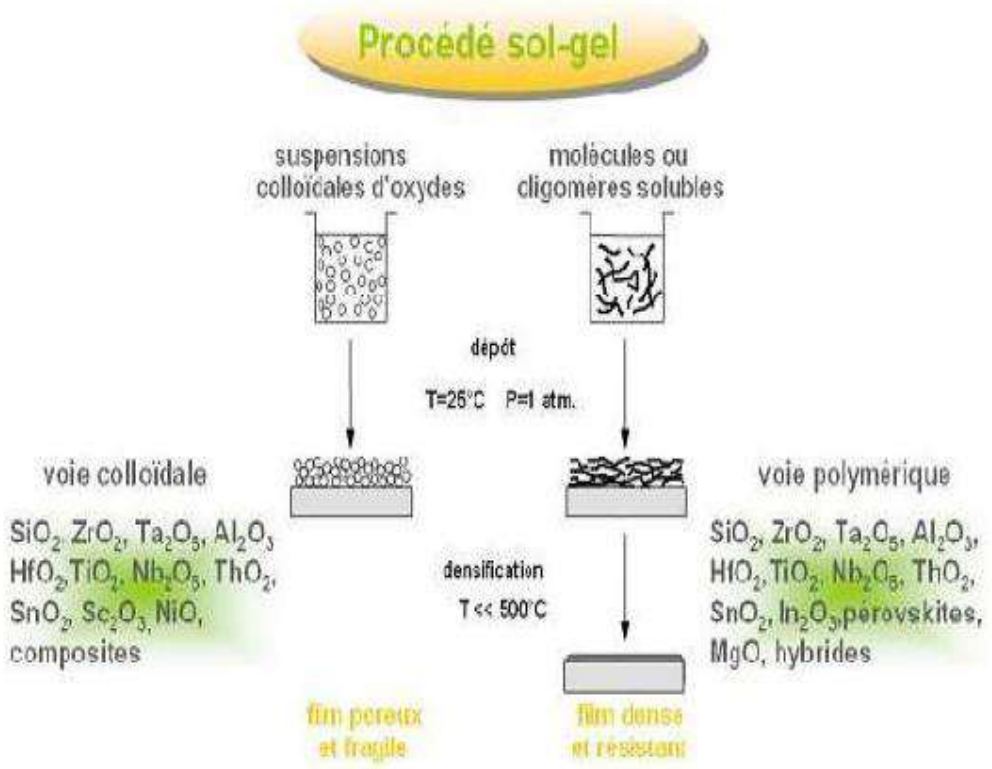


Figure I .16 : Les étapes de préparation de solution de dépôt à base de différents [107].

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons MO-M. (107).

1.8.3 Techniques de dépôt des couches minces :

Ils existent plusieurs techniques de dépôt des couches minces. La technique sol-gel est classée dans méthodes à base de dépôt chimique. [110] L'idée de base du procédé sol-gel, consiste à la formation des matériaux par la préparation d'un sol et sa gélification de manière bien contrôlée.

Sol :

Le sol est une dispersion stable de particule d'espèces au sein d'un solvant grâce à des forces (mouvement brownien et interaction de van der Waal) ; consiste à hydrolyser de la solution, afin d'obtenir un sol.

Gel :

Les molécules de solvant comme (Éthanol, Eau, Alcool …) compressions dans le réseau solide (Précurseur, Acétate), le gel (solide amorphe formé par un réseau réticulé tridimensionnel) obtenue par polymérisation du sol. Ce gel à deux types : physique et chimique [110].(La figure I .17

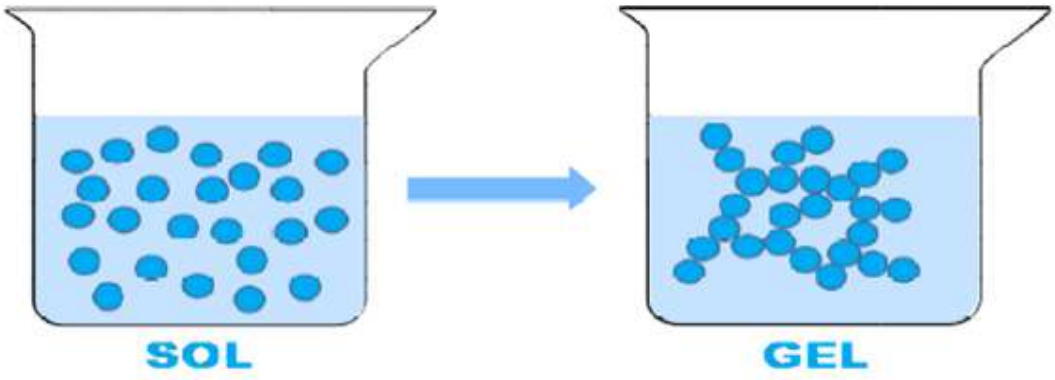


Figure I .17 : La transformation sol gel

1.8.4 Étape physico- chimique :

L'étape physico-chimique est une étape chimique de préparation de solution de dépôt à partir des précurseurs ayons des paramètres chimiques [111].

1.8.4.1 Les précurseurs :

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formules générale M(OR) n où Mdésigne un métal de valence n et Rune chaîne alkyle de type (- C_nH_{2n+1}). Ils peuvent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. [105]

1.8.5 Mécanismes réactionnels de la méthode sol-gel

Le procédé sol gel repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation.

1.8.5.1 L'hydrolyse

Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements – OR doit débuter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles –OH :

$$M\text{-}(OR)_n + H_2O \longrightarrow HO\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1} + R\text{-}OH$$

L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand –OH à un ligand –OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation [112].

1.8.5.2 La condensation :

Les groupements –OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts M-O-M :

$$(OR)_{n-1}\text{–}M\text{-}OH + RO\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1} \longrightarrow (OR)_{n-1}\text{-}M\text{-}O\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1} + R\text{-}OH$$

$$(OR)_{n-1}\text{–}M\text{-}OH + HO\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1} \longrightarrow (OR)_{n-1}\text{–}M\text{-}O\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1} + H_2O$$

Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en unamas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel. [112].

1.8.5.3 La transition sol gel

La transition sol-gel passe d'une phase unique, sol, à un gel soluté à deux phases. La polymérisationest la création d'agrégats polymériques au cours du temps (la taille de du récipient croit). Quand l'un de ces dimensionnellement la masse atteint l'infini, et la viscosité tend aussi vers l'infini, alors que la constant élastique tend vers sa valeur maximale : c'est le pointSol-gel de transition, Donc l'amas évolue en incorporant plus de groupes polymériques un petit gel se forme si toutes les liaisons sont utilisées [113]. De plus, la transmission sol-gelsuivi par le comportement mécanique de la solution, puis traduit par l'augmentationrigueur de la solution, comme toutes les réactions chimiques, la transition sol-gel y est sensible.Il est schématisé sur la figure ci-dessous (figure I 18)

L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée [107].Leurs éliminations se fait parl'évaporation [106].

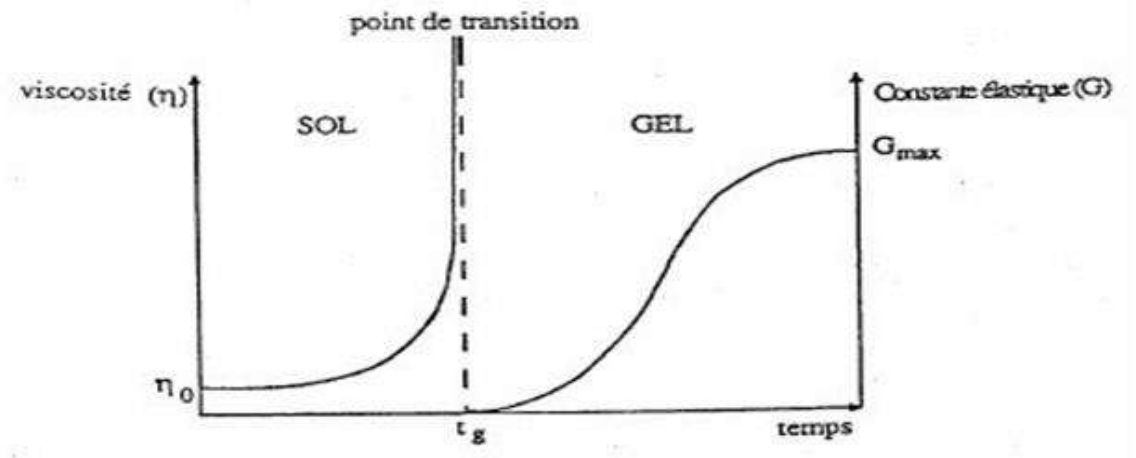


Figure I .18:L'évolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; tg correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte. [113]

1.9 Paramètres influençant sur la cinétique des réactions

1.9.1 La concentration de solution

La solution utilisée est de plus en plus diluée, c'est-à-dire que les particules actives divergent ; Il en résulte un ralentissement et un retard de la vitesse de **formation de** gel. [111]

1.9.2 La température

La température a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparationdu sol, pendant le vieillissement ou le stockage, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.[108]

1.9.3 Le choix du précurseur

Le choix du précurseur se fait en fonction de la réactivité de l'alkoxyde, ainsi que de la nature du matériau que l'on veut élaborer [108]. Il y a aussi le pH de sol (catalyseur) et le choix du solvant.

1.10 Dopage de l'oxyde de zinc

Il existe deux types de dopage :

1.10.1 Dopage de type n

Le ZnO est considéré comme étant un semi-conducteur de type n et un composite non stœchiométrique. Pour un ZnO non dopé de haute qualité, la concentration en donneurs est généralement autour de$1017\ cm^{-3}$.

Il y a deux groupes des dopants de type n :

- Groupe III : Al, Ga, In : en substitution sur les sites Zn.

- Groupe VII : Cl : en substitution sur les sites O. [105]

  ✓ Les semi-conducteurs de type n sont appelés semi-conducteurs extrinsèques.

- Le but d'un tel dopage est de produire un excès d'électrons porteurs dans le semi-conducteur.(Lafigure I 19)

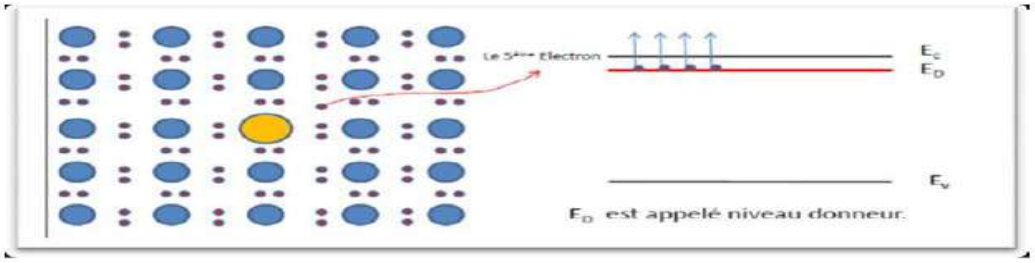


Figure I 19: Dopage de type n. [108]

1.10.2 Dopage de type P

Consiste en une production de déficience en électrons, et donc un excès de trous, est considéré comme chargé positivement. Le dopage de type p (figure I 20) dans le ZnO peut être possible en substituant n'importe quels éléments deux groupes :

-Groupe I :(Li, Na, K, Cu, Ag) agissant en tant qu'accepteurs superficiels dans des emplacements de Zn.

-Groupe V :(N, P, As) agissant en tant qu'accepteurs profonds sur des emplacements de O. [105] [108]

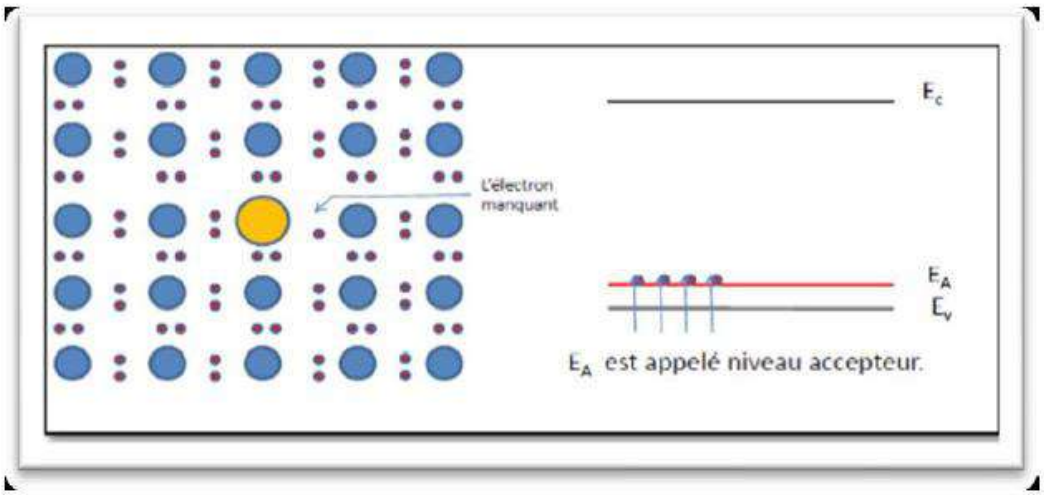


Figure I 20: Dopage de type P. [108]

I.11Mécanismes réactionnels de la méthode sol-gel :

Le procédé sol gel repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation.

I.11.1.1 L'hydrolyse :

Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements – OR doit débuter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles –OH :

$$\mathbf{M\text{-}(OR)_n + H_2O \longrightarrow HO\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1} + R\text{-}OH}$$

L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand –OH à un ligand –OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation [112].

I.11.1.2 La condensation :

Les groupements –OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts M-O-M :

$$(OR)_{n-1} – M\text{-}OH + RO\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1} \longrightarrow (OR)_{n-1} - M\text{-}O\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1} + R\text{-}OH$$

$$(OR)_{n-1} – M\text{-}OH + HO\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1}(OR)_{n-1} \longrightarrow –M\text{-}O\text{-}M\text{-}(OR)_{n-1} + H_2O$$

Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en unamas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel.[112]**.**

I.11.2 La transition sol gel :

La transition sol-gel passe d'une phase unique, sol, à un gel soluté à deux phases. La polymérisationest la création d'agrégats polymériques au cours du temps (la taille de du récipient croit). Quand l'un de ces dimensionnellement la **masse** atteint l'infini,

et la viscosité tend aussi vers l'infini, alors que la constant élastique tend vers sa valeur maximale : c'est le pointSol-gel de transition, Donc l'amas évolue en incorporant plus de groupes polymériques un petit gel se forme si toutes les liaisons sont utilisées [113]. De plus, la transmission sol-gelsuivi par le comportement mécanique dela solution, puis traduit par l'augmentationrigueur de la solution, comme toutes les réactions chimiques, la transition sol-gel y est sensible. Il est schématisé sur la figure ci-dessous (figure I 21)

L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée [107].Leurs éliminations se fait parl'évaporation [106].

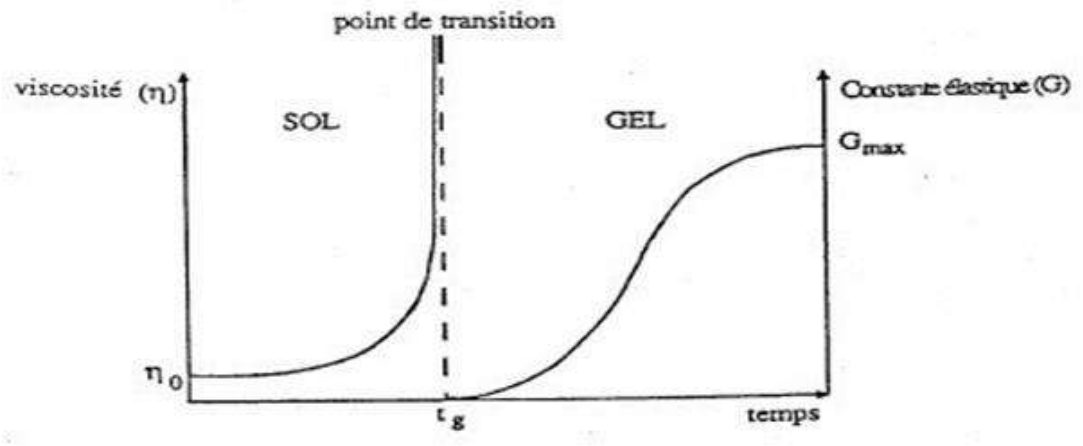


Figure I 21:L'évolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; tg correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte. [113]

I.12 Méthode de dépôt de couche mince par voie sol gel :

I.12.1 Spin–Coating ou centrifugation :

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats [113].
Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, qui sont schématisées sur:

1) Le dépôt de la solution (A=0).
2) Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide versl'extérieur de substrat (dA/dt=/0).
3) La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme degouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme. (dA/dt =0)
4) L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur dufilm déposé. **(figure I 22)**

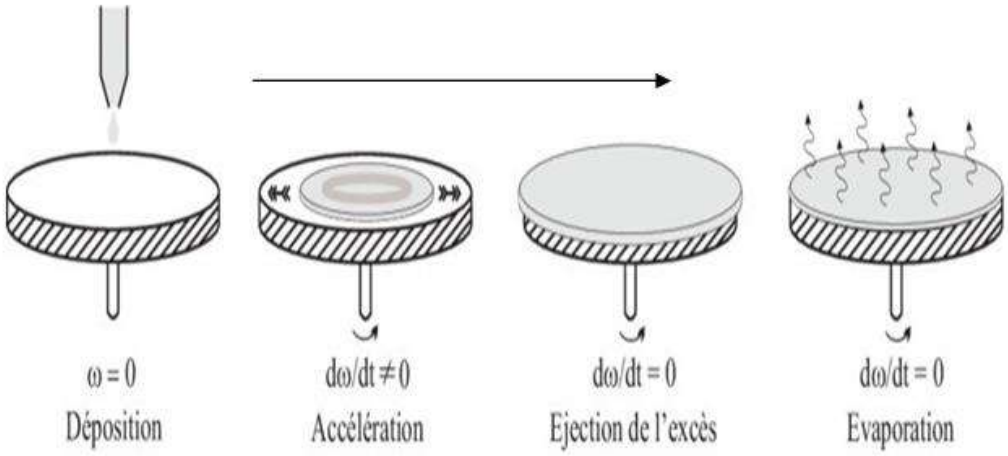


Figure I 22: Technique de déposition Sol gel : spin coating.

I.12.2 Trempage tirage ou dip-coating :

Le dip -coating ou trempé : il trempe le substrat dans la solution à déposer et le retirer ensuite avec une vitesse constante, Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat, à la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux.

D'après la littérature, les étapes suivantes (figure I 23) décrivent le procédé dip-coating :[108]

- L'immersion.

- Le début de sortie du substrat.

- Le dépôt du liquide et début de l'écoulement.

- L'écoulement.

- L'évaporation.

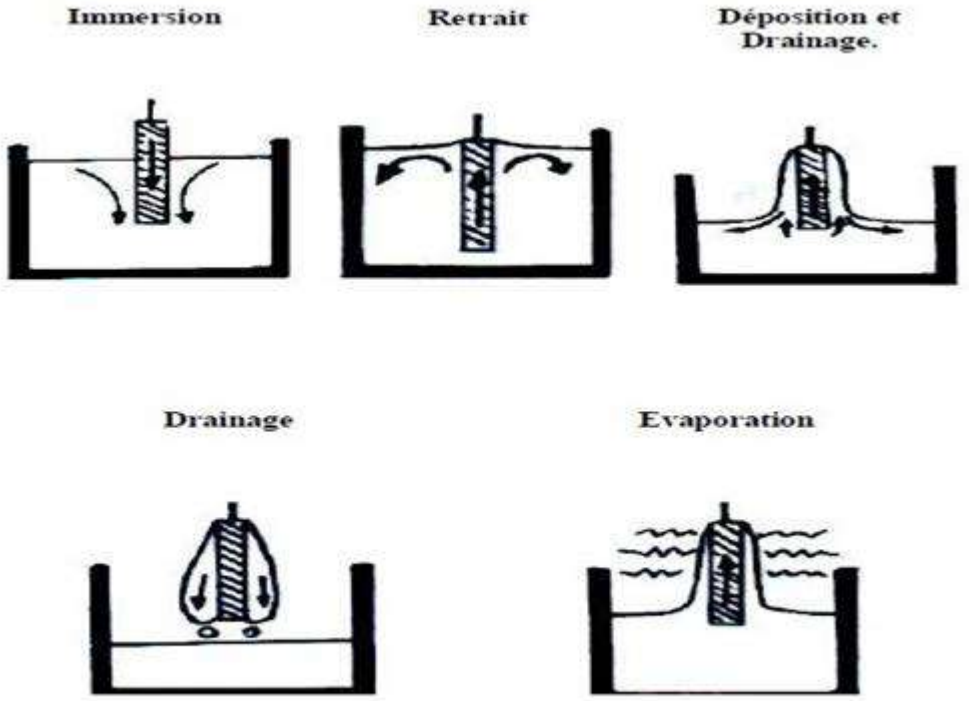


Figure I 23: Dépôt de couches minces : les étapes de la méthode de trempage. [113]

1.13 Séchage et traitement thermique :

1.13.1 Séchage de couche mince :

Le solvant restant est évaporé par diffusion à travers les pores. Pour développer nos couches, nous les avons séchées pendant 10 minutes à des températures comprises entre 60 et 100°C. (Figure I 24)

1.13.2 Le traitement thermique des couches minces :

Le traitement thermique ou recuit est séparé de la phase de séchageLe recuit a deux fonctions principales :

1. l'élimination des espèces organiques résiduelles après le séchage.
2. la cristallisation et densification du matériau.

Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 **°C et 700 °C.**

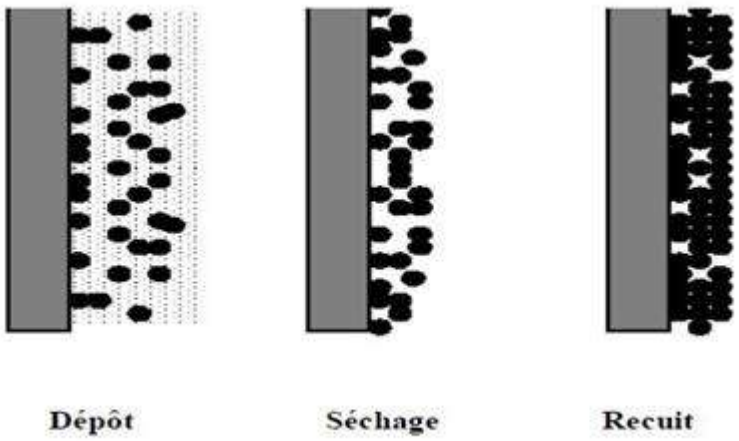


Figure I 24 : Séchage et traitement thermique des couches minces. (113)

1.14 Avantages et inconvénients de la technique sol- gel

L'intérêt porté à cette technique de dépôt réside dans ses avantages tels que :

- Pureté et homogénéité de la solution initiale réalisée à base de précurseurs pouvant être de grandepureté.
- Des températures de préparation plus basses qu'avec les techniques classiques
- Facilité d'obtention de dépôts multicouches. Mais des inconvénients existent aussi, ils sont:
- Un coût élevé pour certains précurseurs.
- Manipulation de produits organiques volatiles et parfois toxiques sans précaution de base.
- Nécessité de contrôler précisément l'état de surface du substrat [29].

1.15 Conclusion

L'oxyde de zinc existe comme on vient de le voir sous trois formes : massif, couche mince et nanoparticule ; il a des propriétés très intéressante, il est piézoélectrique, pyroélectrique, très conducteur, bon absorbant, catalyseur, non toxique et abondant sur terre. C'est pourquoi, il trouve des applications dans d'innombrables domaines. Son importance ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course pour l'amélioration des nouvelles technologies.

Chapitre II : Procédure expérimentale et Techniques de caractérisation

II.1**Introduction** :

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO, dans ce chapitre on a essayéde décortiquer la méthode sol-gel, qui est la méthode adoptée dans notre étude. Puis on a expliqué en détails les techniques que nous avons utilisées pour caractériser les couches minces élaborées de ZnO déposées par « spin-coating » sur des substrats de verre, pour obtenir une bonne qualité des couches minces. Pour ce faire, nous avons caractérisé nos films par la caractérisation UV-Visible et celle l'infrarouge IR.

II.2 Appareils et dispositifs pour fabrication de spin coating

II.2.2.1 Appareil spin coating:

L'appareil spin coating qu'on a réalisé, est composé de deux parties principales ; partie alimentation et partie moteur. Figure II.1 représente les composantes de l'appareil**.**

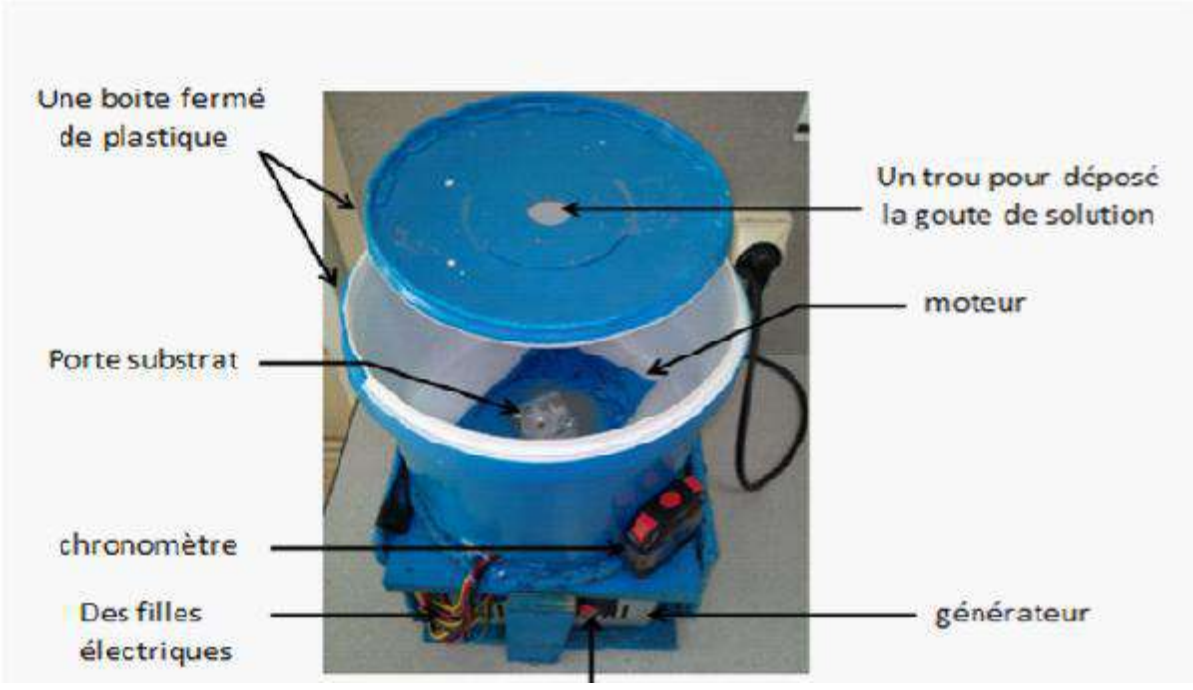


Figure II.1 –dispositif expérimental réalisé du spin-coating.

a. Le moteur :

Nous avons utilisé un moteur HDD " hard disque dur " de récupération à partir d'un vieux PC de bureau. Le domaine principale d'utilisation de ce type de moteur c'est dans les ordinateurs,

Spécialement dans le stockage des données. Vue de ses avantages du coté mécanique nous a permis de choisir ce genre de moteur, on a profité de ses avantages par ce qu'il représente des conditions principales dans la méthode spin coating, ou il existe deux propriétés essentiels ; la première consiste à l'absence des vibrations pendant la rotation [100], car les fabricants de ce genre de moteur exige l'absence des vibrations pour avoir une bonne lecture des données sur le disque dur. La second, c'est la grande vitesse de rotation, parce que la technologie moderne nécessite une vitesse de lecture très importante, d'ailleurs la vitesse de lecture est parmi les options des microordinateurs à laquelle on fait notre choix.

Pour vérifier ces deux caractéristiques on a fait une recherche bibliographie pour comprendre le principe de fonctionnement mécanique de ce moteur et on a vérifié la valeur de la vitesse de rotation grâce à un montage simple. Ce dernier se trouve au niveau du hall de technologie. Il est composé d'un capteur optique et un simple chronomètre manuel.

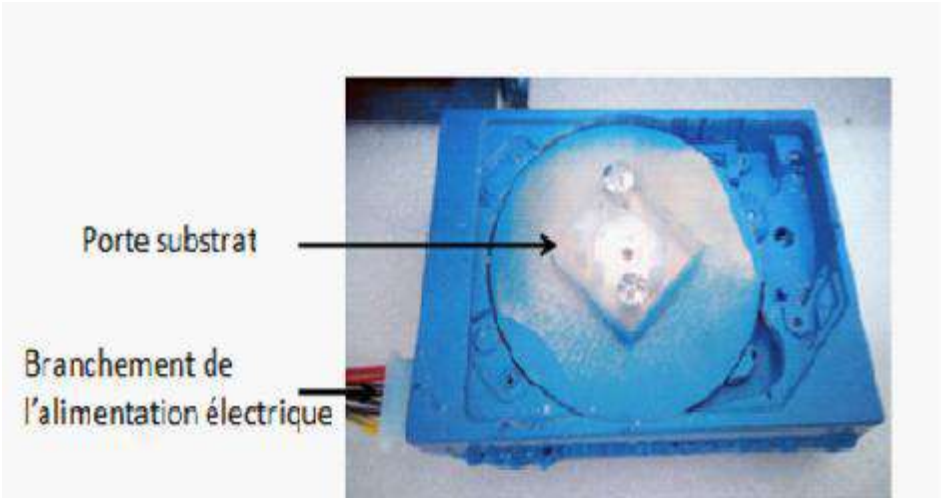


Figure II.2 –Moteur disque dur " hard disque dur ".

b. Principe de fonctionnement mécanique :

Le moteur est constitué d'un circuit imprimés qui contrôle le disque, un moteur électrique Pour faire tourner le disque à grande vitesse, des bras qui contiennent les têtes de lecture et Écriture ; les extrémités des bras sont séparé et le disque tourne entre les deux, les têtes ne touches

Jamais le disque mais l'espace entre la tête et la surface du disque est cinque fois plus minces Qu'un cheveu humain 10 µm. [108] Ceci nous confirme l'absence des vibrations lors des Rotations a grande vitesse.



Figure II.3 –Schémas illustratif des composantes d'un disque dur [109].

c. Vitesse de rotation :

Pour calculer la vitesse de rotation en fonction du temps on à mesuré le nombre de tours Par minute à l'aide d'un capteur et un chronomètre, en plaçant une petite tige en bois au centre de rotation du porte substrat. L'lorsqu'on alimente le moteur, la tige passe par le capteur qui détecte à chaque fois un passage pour donner à la fin le nombre de rotation pendant une minute,

il affiche la valeur de 4523 tours/min Après plusieurs expériences, on peut dire que le moteur tourne pour une moyenne de 4500trs/min.



Figure II.4 –Protocole expérimental électrique pour le calcul de la vitesse .

d. la partie alimentation :

Pour avoir un générateur de tension stable, on est besoin d'une alimentation électrique stable qui fait tourner le disque à une vitesse de 4500 tour/min, pour cela, on a choisi un Générateur d'alimentation PC (recyclé) pour alimenter le moteur et un interrupteur pour démarrer et arrêter le moteur.



Figure II.5 –Générateur stable " recyclé à partir d'un PC ".

e. Le porte substrat :

Pour fixer l'échantillon afin de le faire tourner à des grandes vitesses, on à utiliser un Porte substrat épais en plexiglas pour former un support carré placé exactement au centre de Rotation du moteur pour minimiser les phénomènes du moment d'inertie sur le substrat. Sur la surface de ce support on a mis sur le porte substrat deux vis réglables pour fixer le substrat au cours des dépôts.



Figure II.6 –un porte substrat

II 2.2.2 Dispositif de séchage :

Le séchage est une étape très importante dans la réalisation des matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Pour faire

sécher les couches minces, il est nécessaire de préparer un dispositif de séchage (Figure II.7) ; il est constitué d'une plaque chauffante, un support pour maintenir le substrat au-dessus de la plaque chauffante, une couverture en verre pour éviter l'effet de l'aire et les contaminations, un chronomètre pour optimiser le temps de séchage et un thermomètre à afficheur numérique pour optimiser la température de séchage.

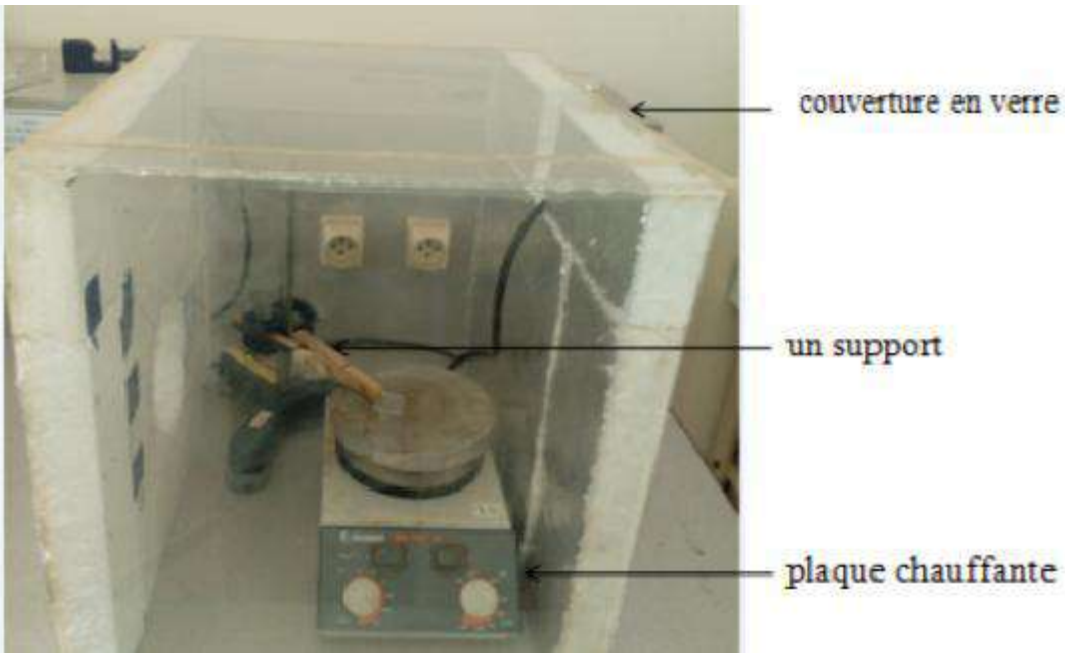


Figure II.7 –Dispositif expérimental de séchage

II.2.2.3 Le four de recuit :

La deuxième partie du traitement thermique des couches minces c'est le recuit.

Les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. Le recuit, permet d'une part L'élimination des espèces organiques résiduelles après le séchage, et d'autre part la densification du matériau par cristallisation. Pour faire cette étape on à utiliser un four de recuit à température variable à pression atmosphérique, On pose les substrats sur une lame en quartz dans un tube en verre qui supporte des températures de 600° C à l'intérieure du four.



Figure II.8 –Four de recuit au niveau de l'aboratoire LMSOM

II.3Procédure d'Élaboration des couches minces d'oxyde de zinc par le procédé Sol-Gel par voie spin coating

La préparation d'une couche mince d'oxyde de zinc par le procédé sol-gel par voie spin-coating peut se résumer comme suit :

- La préparation de la solution.
- Le nettoyage de substrat.
- Le dépôt de la solution sur le substrat
- Séchages.
- Les recuits des films minces pour obtenir un matériau cristallisé.

Les produits chimiques utilisés dans la préparation de la solution sont :



Figure II 9: Acétate de Zinc dihydraté utilisé.

a)Acétate de zinc Di hydraté

(C4 H6 O4 Zn 2H2O) :

Propriétés physiques et chimiques	Formule chimique : Zn (CH3COO) 2 : 2 H2O. Solide. Forme Couleur : Blanc. Point de fusion : 237 °C. Masse molaire : 219,49 g/mol. T° ébullition 993°C.



Figure II 10 : DEA utilisé

Le rôle de DEA comme un stabilisateur.

c)Éthanol

(CH3CH2OH)



Figure II 11: éthanol utilisé

Propriétés physiques et chimiques	Formule (CH2CH2OH) 2NH) Masse molaire : 105,1356±0,0048



Figure II 12: COBALT utilisé

Propriétés physiques et chimiques	Formule CO Solide. Formule Masse molaire 58.933195 g/mol T° ébullition 1495

II.3.1 Préparation de la solution ZnO pur :

Pour préparer une solution d'oxyde de zinc, nous suivons les étapes suivantes :

Pré-nettoyez la verrerie avec un détergent standard, puis rincez-la à l'eau distillée etséchez-la dans une étuve à 60°C pendant 40 minutes.

On mélange **4.938g** d'acétate de zinc dihydraté a concentration **C=0.75mol/l** dans**30ml**d'éthanol **96.00 %**dans une fiole, et on met un barreau magnétique pour l'agitation.

Une agitation magnétique à température 80°C pendant 15 min avec une vitesse d'agitation de 500tr/min. Ajouter quelques gouttes de stabilisant DEA (La couleur de la solution devient

transparente).

La solution est portée sous agitation magnétique à 80°C pendant 3 heures (la solutiondevienne homogène et transparente).

Enfin, nous laissons reposer la solution pendant 24 heures, en la recouvrant du papier d'aluminium, dans une fiole fermée. Ceci pour éviter l'évaporation de la solution et minimiser les réactions chimiques provoquées par la lumière.(Voir la figure II.5)

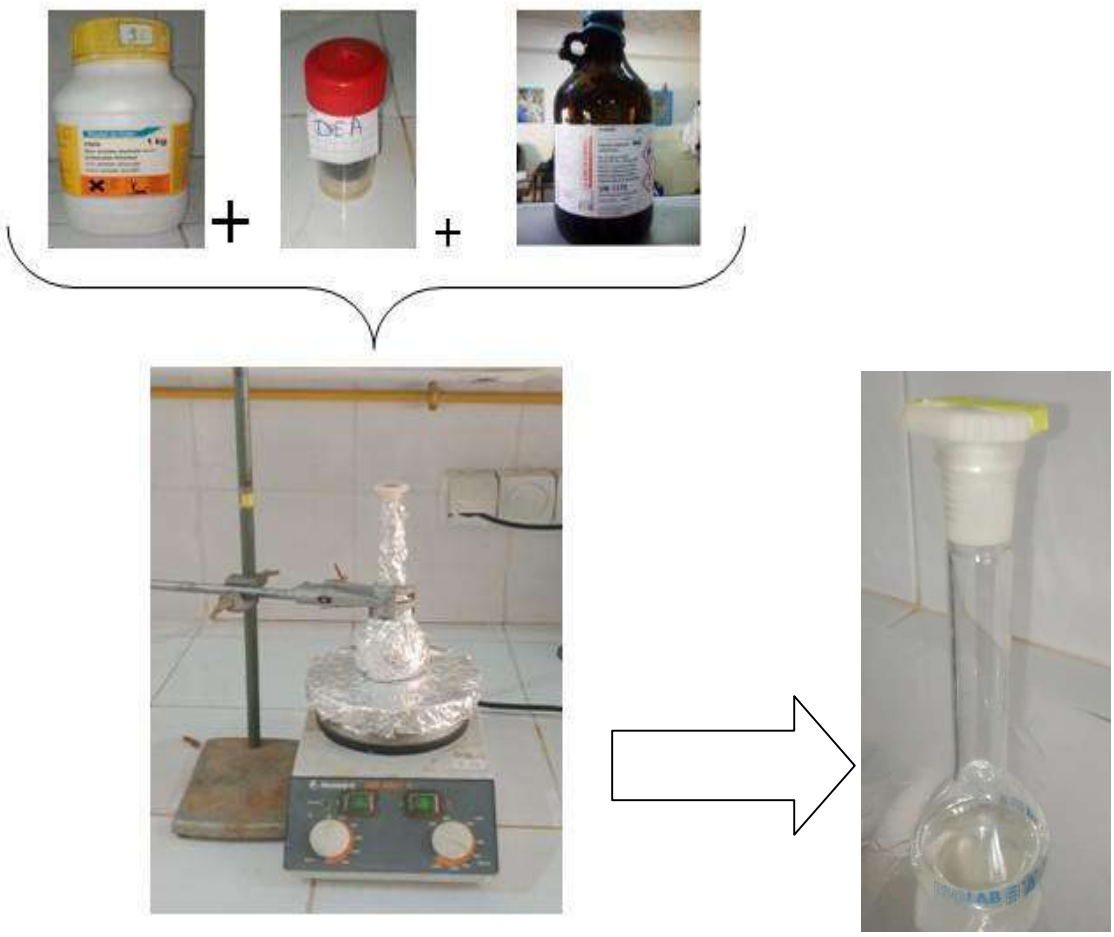


Figure II 13: Préparation de la solution ZnO pur.

II.3.2 Préparation de la solution Co pur

On mélange dans une fiole X g de cobalt avec un volume 30 ml éthanol 96%de concentration 0.75 mol/l, on met un barreau magnétique dans la fiole fermé pour avoir une bonne agitation (la couleur de la solutionvert), plusagitation magnétique pendant 15min à température 80°C, puisons ajoute quelque goutte de DEA (la solution devient bleu et homogène), le mélange reste sous agitation pendant 3h. Enfin, nous laissons reposer la solution pendant 24 heures, en la recouvrant par un papier d'aluminium dans une fiole fermé.

II.3.3 Préparation de la solution ZnO dopé par Co

Pour la préparation des solutions dopées avec le cobalt en fonction des différentes concentrations, nous avons suivi les étapes suivantes :

Dans une fiole fermée on mélange un volume V=1ml d'oxyde de zinc avec un volume V de cobalt, pendant 15 min de l'agitation magnétique à 80 °C. Nous avons utilisé pour ce travail différent concentration de dopage : 0%,2%,4%,7%,8% en masse atomique Zn/Co.



Figure II 14: Préparation de la solution ZnO dopé par Co.

II.3.4 Dépôt des couches minces de ZnO dopé et non dopé par spin Coating

Après le repos de la solution, on monte un substrat sur le support en le fixant avec les vis (Voir Fig. II.6). On prélève à l'aide d'une micro pipette une petite quantité de la solution (150ml ou 130ml) etla déposer d'une manière perpendiculaire à la surface du substrat, On lance la rotation de 4500tr/min pendant 30secondes.



Figure II 15 : Dépôt des couches minces de l'oxyde de zinc en utilisant le spin coating.

Mêmesétapes pour la solution dopées concertation de dopage 0%2%, 4% ,7% ,8%.Tirage ou centrifugation → séchage → recuit

II.3.5 Traitement thermique des couches minces :

L'étape de dépôt est suivie par deux autres opérations thermiques essentielles : le séchage et lerecuit. Ils sont nécessaires à l'obtention des couches minces de bonne qualité.

II.4 Caractérisation des couches minces ZnO élaborées

II.4.1 Analyses microscopiques

II.4.1.1 Analyse par microscope optique (MO):

Le principe du microscope métallographique repose sur la réflexion de la lumière par les échantillons métalliques et l'agrandissement des images effectué par un jeu de lentilles disposées dans les objectifs et les oculaires. Une source lumineuse émet une lumière focalisée grâce à un condenseur et éclaire l'échantillon pour donner une image agrandie grâce à la lentille objectif. Un miroir permet de transformer l'image sur l'oculaire et sur la caméra. L'étalonnage de mesure des dimensions réelles après agrandissement est effectué au moyen d'une réglette, fournie avec le microscope, de 1 mm de taille, divisée en 100 subdivisions. La figure (II ;10.1) montre le schéma de principe du microscope optique utilisé.

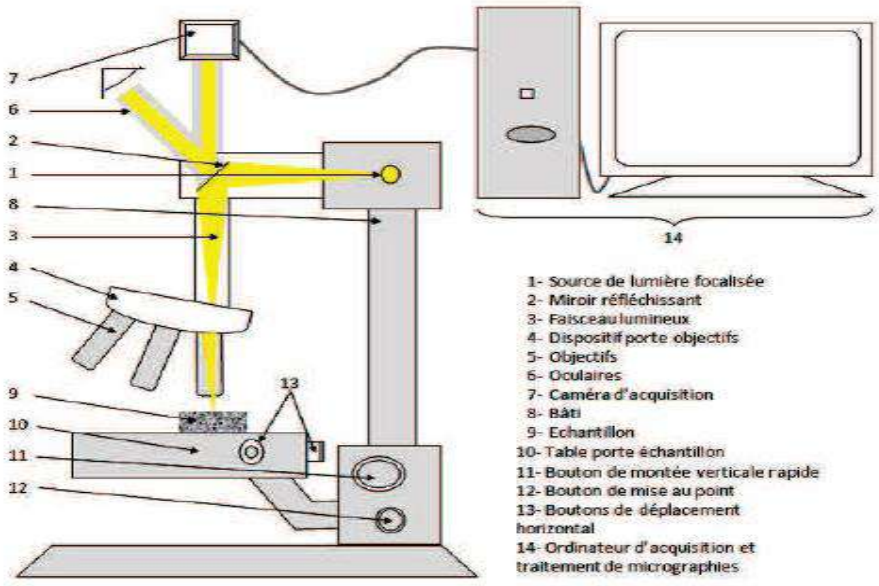


Figure II.16 : Schéma de principe du microscope optique.

II.4.1.2Analyse par microscope A force Atomique :

La microscopie à force atomique a été largement appliquée pour acquérir une topographie de surface 3D haute résolution à l'échelle micro et nanométrique. Au fur et à mesure que la technologie AFM a évolué, différents modes ont été développés afin qu'un large éventail de types de données puisse être collecté afin d'obtenir différentes informations sur l'échantillon examiné. Ici, nous introduisons un mode mécanique appelé imagerie d'amplitude de résonance de contact. Les techniques de résonance de contact sont une classe de méthodes AFM à contact

dynamique dans lesquelles un actionneur piézoélectrique est utilisé pour l'excitation CR. Les méthodes CR opèrent délibérément au voisinage d'une résonance. La fréquence élevée de l'exciatation dynamique (kilohertz à mégahertz) utilisée dans les méthodes CR permet également une meilleure sensibilité aux petits changements dans les propriétés mécaniques par rapport aux approches quasi-statiques, en raison de la moyenne temporelle de la réponse aux vibrations en porte-à-faux. L'opération de quasi-résonance exploite le fait que la fréquence et l'amplitude du module élastique de l'échantillon en raison des forces d'interaction pointe-échantillon. Dans l'imagerie d'amplitude de résonance de contact, des informations de module qualitatives peuvent être obtenus en surveillant les changements relativement importants d'amplitude du signal qui se produisent près de la résonnance. Dans l'image d'amplitude CR résultante, l'intensité du signal correspond à l'amplitude de la vibration en porte-à-faux à la fréquence d'excitation. A son tour, la variation de l'amplitude des vibrations en porte-à-faux dans tout l'échantillon dépend de la rigidité élastique relative ou du module de divers composants de l'échantillon.

Dans ce rapport d'application, nous comparons l'imagerie d'amplitude de résonance de contact avec le mode de tapotement. Dans CR Amplitude Imaging, la déviation en porte-à-faux est maintenue constante, similaire au mode de contact, tandis qu'une très petite amplitude (généralement inférieure au nm) module le porte-à-faux et l'amplitude et la phase de cette modulation sont détectées. Les changements d'amplitude et de phase sont corrélés aux propriétés mécaniques de la surface comme la rigidité et la dissipation.

2. Expérimental

Un mélange de polymère de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et de polystyrène-butadiène-styrène (SBS) a été déposé par centrifugation sur une tranche de silicium. Le film mince a ensuite été imagé par le Tosca AFM en utilisant le mode de taraudage et l'imagerie d'amplitude de résonance de contact dans des conditions ambiantes. Mode de taraudage utilisé en porte-à-faux Arrow NCR. CR Amplitude Imaging a utilisé le cantilever Arrow FMR, appliquant la fréquence de résonance de contact à environ 800 kHz.

3. Résultats et discussion

Sur les images on peut voir la topographie de surface et l'image de phase correspondante acquise en mode tapotement. Il est clairement observé que le mélange polymère PMMA / SBS présente une structure de surface à deux phases séparées. Selon nos études précédentes, la caractérisation de la surface du polymère par AFM et la caractérisation des propriétés mécaniques de surface des revêtements de polymère à l'aide des courbes de distance de force AFM. La couleur plus claire de l'image de phase suggère que les régions contiennent des matériaux plus souples ou plus adhésifs, SBS dans ce cas. Par conséquent, nous pouvons déterminer dans l'image de hauteur que les régions claires sont des régions PMMA et les régions sombres sont des régions SBS. Ensuite, les images la topographie de surface, l'amplitude et les images de phase acquises par imagerie d'amplitude de résonance de contact. Ici, une distribution plus détaillée des matériaux est divulguée. Dans l'image d'amplitude, les régions PMMA montrent un contraste clair avec les régions SBS. Cependant, on remarque que les régions PMMA et SBS ont montré des structures granulaires avec un constraste de couleur uniforme. Cela suggère qu'aucune des régions n'est homogène, c'est-à-dire que chaque région est riche en un polymère, mais contient encore une certaine quantité de l'autre. Le même phénomène peut également être observé dans l'image de phase avec un contraste de couleur inversé. Cela explique également pourquoi dans notre étude précédente du même échantillo, la caractérisation des propriétés mécaniques de surface des revêtements polymères à l'aide des courbes de distance de force AFM, le module mesuré de chaque phase polymère s'écartait des valeurs typiques pour le PMMA pur et le SBS.

II.4.2 Spectrophotomètre UV-visible :

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 del'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques [32] [33] (spectrophotomètre UV-Visible de type NANO 300(faculté des sciences Université de Médéa), dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 190nm à1100nm

.

Figure II 17 : La spectroscopie UV-Visible

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau transversal sera absorbée ou transportée par l'échantillon. [34] Lorsqu'une substance absorbe la lumière dans le domaine visible et ultraviolet, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, des ions ou des molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau d'énergie supérieur, et ces transitions électroniques se font de 350 nm à 800 nm pour le visible et de 200 nm à 350 nm dans l'ultraviolet.

Il se compose de trois parties de base : Porte-échantillon, source de la lumière, système deréférence et de mesure. Par la lame de mesure (l'échantillon est placé) ou la lame de référence. Son principe est schématisé sur la Fig. II 19

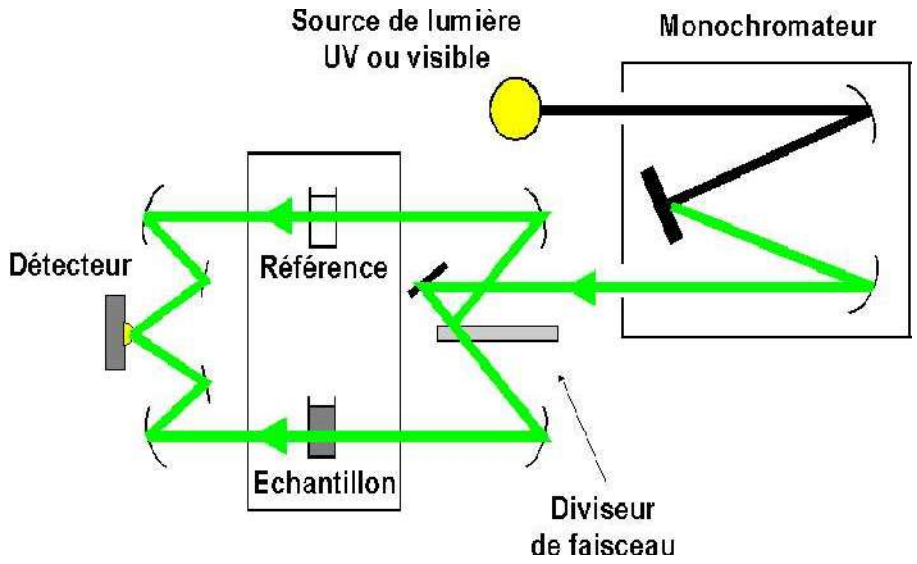


Figure II 18 : Principe Spectrophotomètre UV-Visible.

II.4.3 Caractéristique par infrarouge

II.4.3.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge FTIR

La spectroscopie IR est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions [36]



Figure II 19. Image du spectrophotomètre Infra rouge.

II.4.3.2 Principe du spectrophotomètre infrarouge :

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnement infrarouge, d'un réseau optiqueet d'un système permettant de diviser le faisceau en deux (l'un servant de référence et l'autre est Utilisé pour analyser la substance étudiée) et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur (figure II 21) Les positions des bandes d'adsorption d'un spectre IR sont repérées soit en longueur d'onde (nm) soit en nombre d'onde en (cm-1). [37] [38]

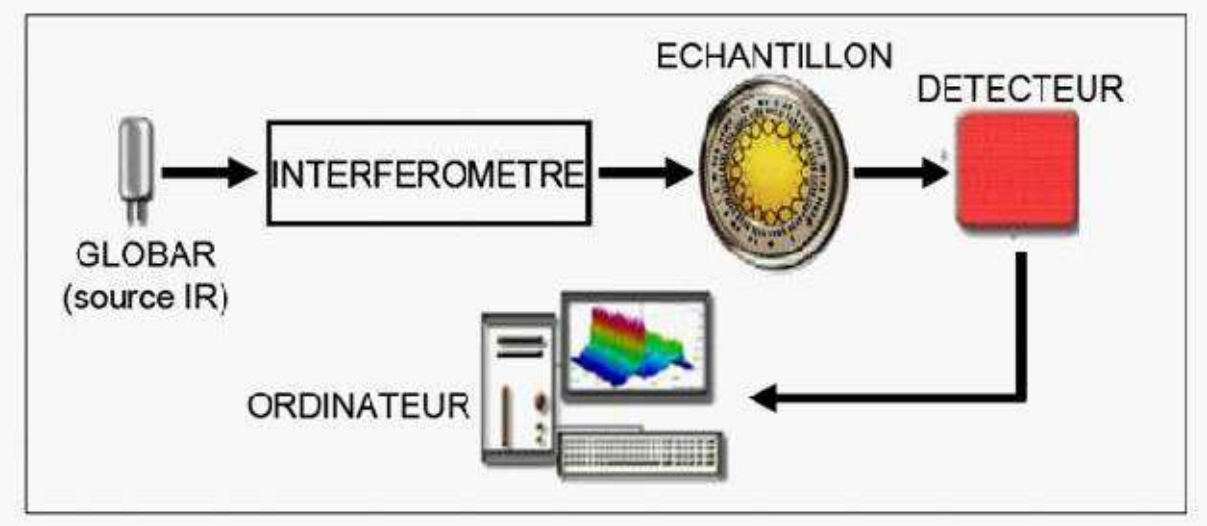


Figure II 20 : Schéma de principe d'un spectromètre a transformée de Fourier.[38]

II.5 Conclusion :

Nous avons vu dans ce chapitre, les étapes d'élaboration d'une couche mince d'oxyde de zinc non dopé et dopé cuivre par le procédé sol gel Spin-Coating, déposés sur des substrats de verre et les méthodes de caractérisations (UV-Visible et L'infrarouge) des couches, qui vont nous être utiles pour étudier les propriétés optique et la nature

de la liaison chimique de nos couches, , basé sur 2 paramètre(limite de dopage, dépôt de les composites et le nombre des couches avant le recuit)

Chapitre III Résultats et discussions

III .1 préparation des couches minces ZnO

Pour préparer une solution d'oxyde de zinc, nous suivons les étapes suivantes :

- Acétate de zinc Dihydraté (C4 H6 O4 Zn 2H2O) : c'est un précurseur, sa décomposition.

conduit des particules d'oxyde de zinc [111].

- Diéthanolamine(DEA) (CH2CH2OH) 2NH) : joue le rôle d'un stabilisateur, il sert à Maintenir les ions métalliques dans la solution et éviter les précipitations [111].

- Ethanol (CH3CH2OH) : il occupe le plus grand volume, les précurseurs sont peu ou pas Miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs avec le solvant.

Le choix du solvant est dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage ,intégrité du matériau final) [111].

La solution se compose :

D'une masse de l'acétate de zinc dihydrate dissous dans 30 ml de l'éthanol de manière à obtenir une solution de (0.75 mol/l)

Donc la masse équivalente à cette concentration se calcule comme suit :

La masse molaire de (C4 H6 O4 Zn 2H2O) est : 219.5 g/mol

((219.5* 0.75=1) 30)/1000 = 4.9389 g

Pour une concentration molaire de 0.75mol/l, la masse sera 4.9389g.

On pèse cette quantité de l'acétate de zinc à l'aide d'une balance très sensible, puis on Le verse dans 30 ml de l'éthanol.

On met le barreau magnétique dans la fiole qui contient la solution puis on pose celui-ci Sur l'agitateur thermique, toute on fixant la vitesse de l'agitation 300trs/mn. Dés que la Température atteint la valeur 80°C, on maintient le chauffage et l'agitation durant 3 heures. La solution se stabilise pendant 24h à la température ambiante.

La fiole est bien fermée et enrobée par le papier aluminium, pour éviter l'évaporation de la solution et minimiser les réactions chimiques qui peuvent être provoqués par la lumière de la salle.

III.1.1Préparation de la solution ZnO

On mélange dans une fiole 1.325925g de cobalt avec un volume «30 ml éthanol 96%de concentration 0.75 mol/l, on met un barreau magnétique dans la fiole fermé pour avoir une bonne agitation (la couleur de la solutionvert), plusagitation magnétique pendant 15min à température 80°C, puison ajoute quelque goutte de DEA (la solution devient bleu et homogène), le mélange reste sous agitation pendant 3h. Enfin, nous laissons reposer la solution pendant 24 heures, en la recouvrant par un papier d'aluminium dans une fiole fermé.

III.1.2 Préparation de la solution Co pur

Pour la préparation des solutions dopées avec le cuivre en fonction des différentesconcentrations, nous avons suivi les étapes suivantes :

Dans une fiole fermée on mélange un volume V=1ml d'oxyde de zinc avec un volume V de Cobalt, pendant 10 min de l'agitation magnétique à 80 °C. Nous avons utilisé pour ce travail différent concentration de dopage : 0%,2%,4%,7%,8% en masse atomique Zn/Co.

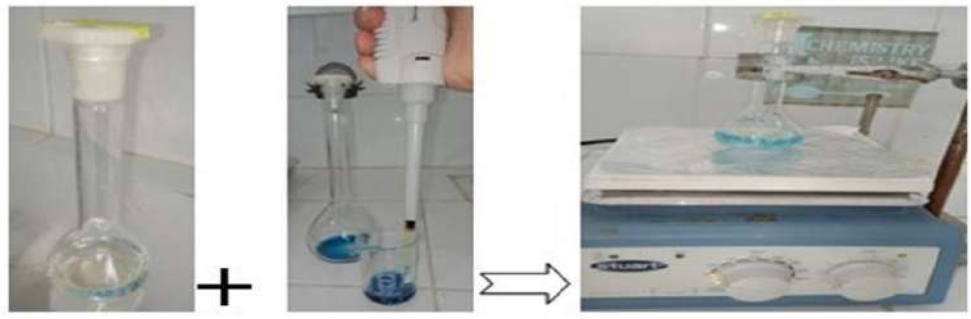


Figure III 1: Préparation de la solution ZnO dopé par Co.

III.1.3 Préparation de la solution ZnO dopé par Co

L'étape suivante explique comment calculer un volume de 2%, 4%, 7% et 8% de la concentrationde Co

Nous calculons le volume correspondant de Co pour le dopage : On a : C (ZnO)=0.075 mol/l

et C (Co)=0.75 mol/L

Pour 2% de Co

((219.5* 0.75=1) 30)/1000 = 4.938 g * 0.98 %= 4.840122g de Zno

((58.93* 0.75=1) 30)/1000 = 1.3259 g * 0.02% = 0.0265 g de Co

Pour 4% de Co

((219.5* 0.75=1) 30)/1000 = 4.938 g * 0.96 % = 4.74048 g de Zno

((58.93* 0.75=1) 30)/1000 = 1.3259 g * 0.04% = 0.053036 g de Co

Pour %7 de Co

((219.5* 0.75=1) 30)/1000 = 4.938 g * 0.93% = 4.59234 g de Zno

((58.93* 0.75=1) 30)/1000 = 1.3259 g * 0.07% = 0.092813g de Co

Pour %8 de Co

((219.5* 0.75=1) 30)/1000 = 4.938 g * 0.92% = 4.54292 g de Zno

((58.93* 0.75=1) 30)/1000 = 1.3259 g * 0.08% = 0.106072g de Co

III.1.4 Choix du substrat de dépôt

Les propriétés des dépôts sont fortement liées à la nature de substrat, Les substrats utilisés dans ce travail, sont des lames de verre.

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison de bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ,de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche- substrat, et pour des raisons économiques, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le

visible. (31)

Pour préparer les substrats:

a) Découpage :

Les lames de verre sont découpées par stylo découpant aux dimensions**(2,5cm)**. (Figure II



Figure III 2: Découpage des substrats.

b) Nettoyage :

Pour nettoyer les substrats:

1- Nettoyage dans un détergent simple de vaisselle : les lames sont plongées pendant30 minutes dans un bain de savon dans de l'eau distillée.

2- Rinçage à l'eau distillée.

3- Nettoyage dans l'éthanol, pendant 5 minutes.

4- Un dernier nettoyage avec l'eau distillée, pendant **5** minutes.

5- les substrats sont bien séchés à l'étuve à **60°C** pendant une **30**mn ou plus.

ci-dessous présente les étapes de nettoyage de substrat

e

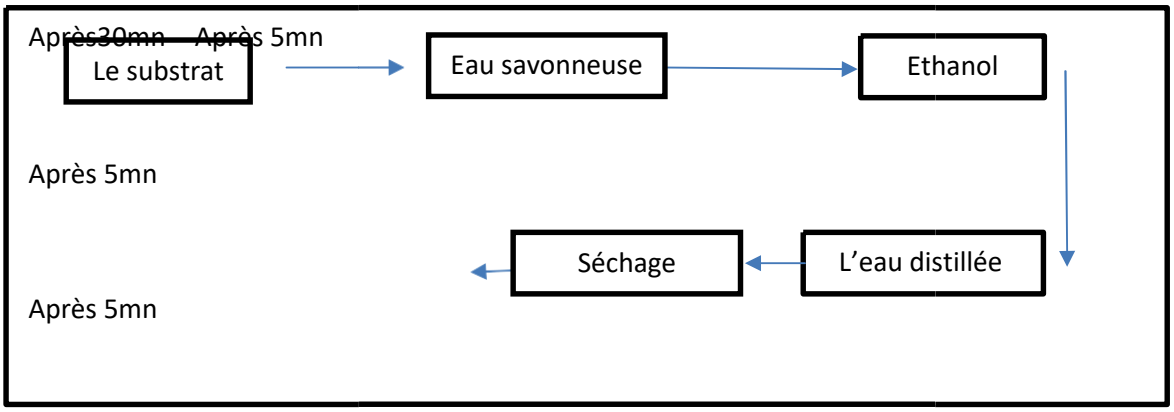


Figure III 3 : Les étapes de nettoyage des substrats.

Tout cela afin d'éliminer les traces de graisses et impuretés collées à la surface du substrat.

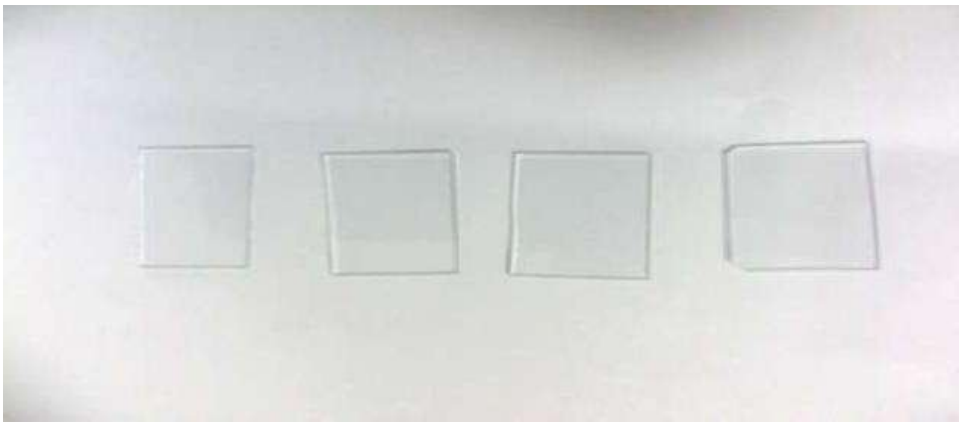


Figure III 4 : Les substrats de verre utilisé.

III.1.5 Traitement thermique des couches minces

L'étape de dépôt est suivie par deux autres opérations thermiques essentielles : le séchage et le recuit. Ils sont nécessaires à obtenir des couches minces de bonne qualité.

a. Le séchage :

A la fin de chaque dépôt ; nous récupérons l'échantillon juste après le dépôt pour

Faire un séchage à 100°C pendant 10 min, laissant une petite distance entre la surface du

Substrat et la surface de la plaque chauffante pour éviter les chocs thermique.

Voilà le Dispositif expérimental de séchage :

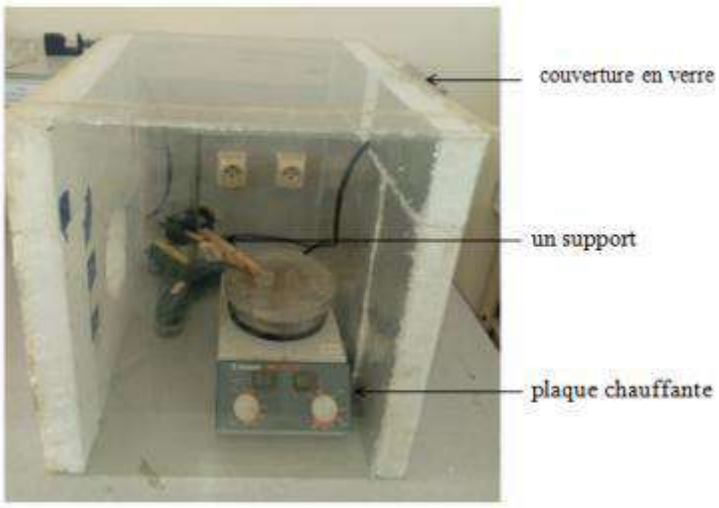


Figure. III .5 : Séchage des couches minces.

On répète cette procédure 4 fois pour des températures de séchage différentes (95,100, 105 et 110 °C).

b. Le recuit :

A l a lumière de données théoriques basées sur notre étude bibliographique, on a choisi les températures et le temps de recuit adéquat.

Pour notre travail expérimental de différentes températures de recuit choisis (200,

300, 400 et550°C) pendant un temps de maintien de 3 h dans un four de traitement thermique de recuit voir la figure. . Il faut noter qu'après le temps de recuit, on laisse les échantillons à l'intérieure pendant la nuit pour refroidissement très lent pour éviter les chocs thermiques.



Figure. III .6 : four de recuit

III.2 Résultats Morphologiques

III.2.1 Résultats obtenus par microscope optique

III.2.1.1 Morphologie des couches minces ZnO non dopés

Nous avons utilisé un microscope optique pour suivre l'évolution de la microstructure et L'état de surface des échantillons obtenus. Bien que toutes les couches minces soient visuellement semblables, la nature de leur morphologie et très différentes [6]. La figure Montre l'évolution de la microstructure pour des échantillons traités à taux de non Dopé 0% .



a b c

Figure III.7: Microscopie optique couches minces de Zno éposé non dopé : (a) Couche 1 ,(b) couche 2,(c) couche 3 sur un substrat de verre.

III.2.1.2 Morphologie des couches minces ZnO dopés

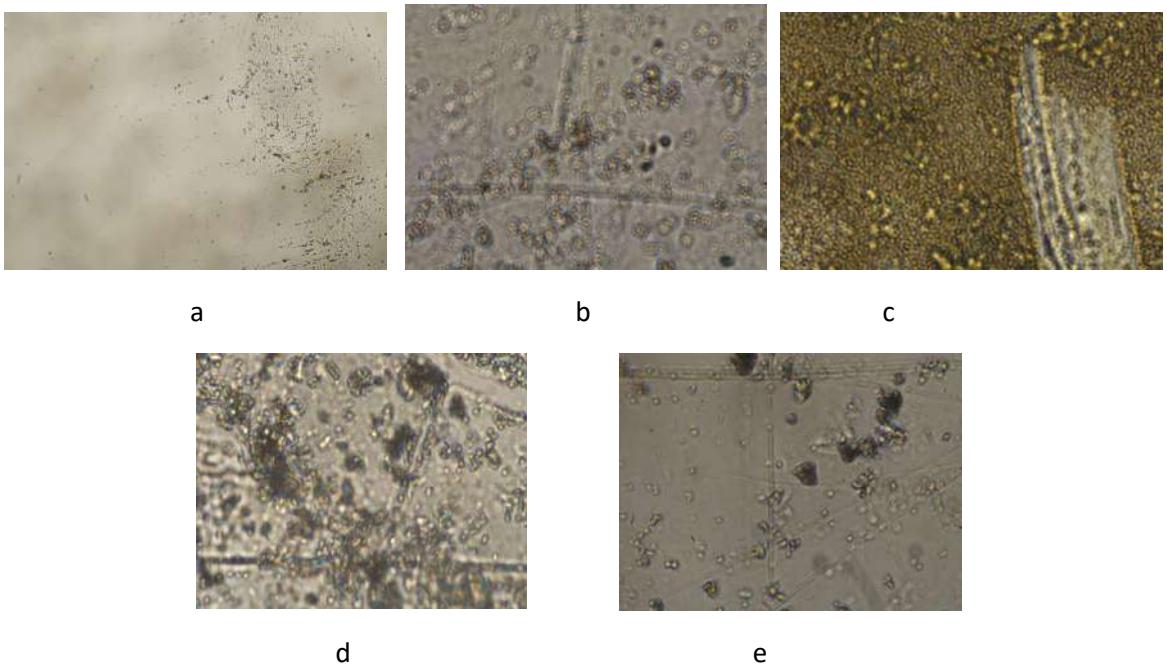
a) Caractérisations morphologiques pour différentes couches



a b c d

Figure III.8: Microscopie optique couches minces de Zno dopé Co 4% pour différentes couches couche: (a) 1 Couche , (b) 2 Couche , (c) 3 Couche ,(d) Couche 3 sur un substrat de verre.

b) Caractérisation morphologique pour différent taux de Co sur même couche



a b c

d e

Figure III.9: Microscopie optique couches minces de Zno éposé non dopé et dopé Co sur même couche 3: (a)non dopé ,(b) 2% ,(c)4%,(d) 7% et(e) 8% sur un substrat de verre.

III.2.2 Résultats obtenus par microscope à force atomique (AFM)

Cette technique de mesure permet également de visualiser la surface des couches de ZnO mais de manière quantitative. C'est-à-dire que l'on peut obtenir la valeur moyenne rms de la rugosité de surface de ces couches. Cette valeur Rms est en fait la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope AFM

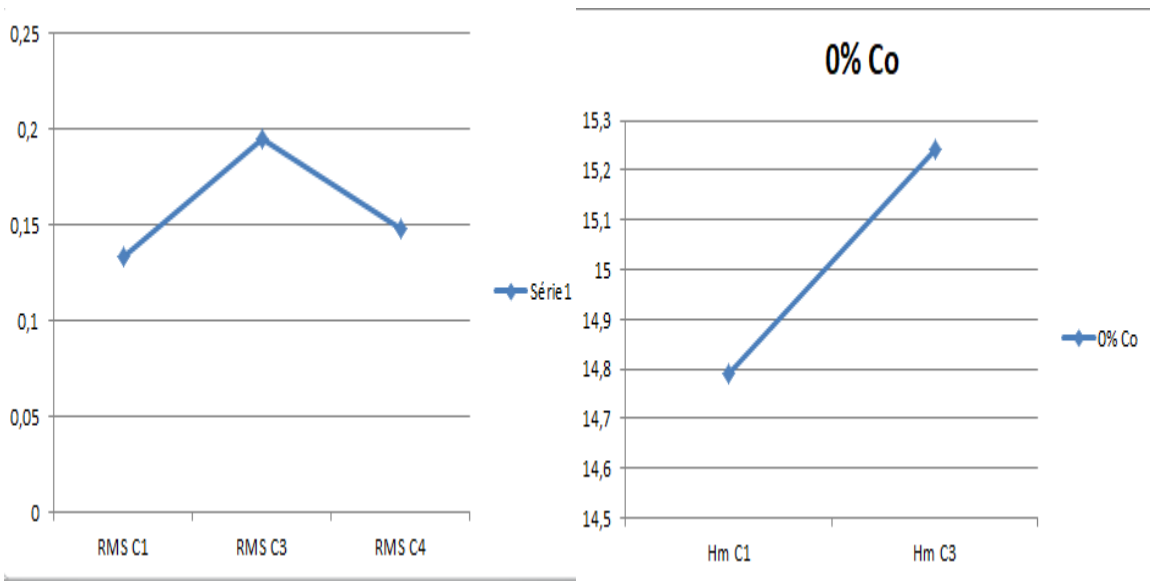
Tableau III. 3 : Valeurs de la rugosité de surface Rms des couches ZnO pur et dopé Co sur des substrats en verre.

ZnO	0% Co	2% Co	4% Co	7% Co	8% Co
RMS C1	134 pm mm	118.4 pm	129.6 pm	0.149 nm	130.3 pm
RMS C2		117.9 pm	136.1 pm		
RMS C3	0.195 nm mm	147.3 pm	116.5 pm	127.5 pm	0.147nm
RMS C4	0.148 nm				

Tableau III. 4 : Valeurs de la taille moyenne des grains par seuil des couches ZnO pur et dopé Co sur des substrats en verre.

ZnO	0% Co	2% Co	4% Co	7% Co	8% Co
H m C1	14.79 nm mm	14.48 nm	14.07 nm	13.48 nm	13.40
H m C2		14.29 nm	13.9 nm		
H m C3	15.24 mm	5.954 µm	13.8 nm	13.49 nm	5.95 µm
H m C4	5.954 µm				

III.2.2.1 Résultats topographique des couches minces ZnO non dopés

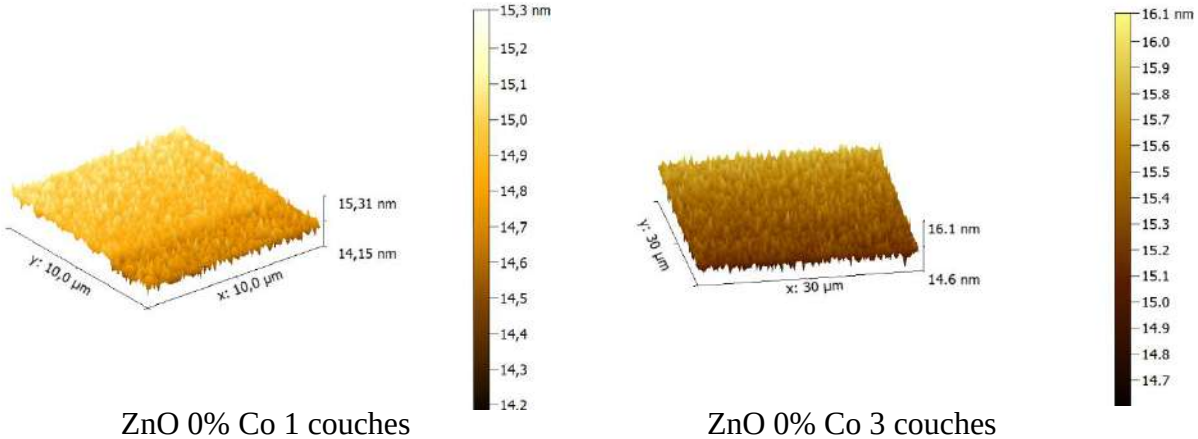


0%Co

Figure III.10: Variation de la rugosité et taille moyenne des grains en seuil des couches ZnO non dopé.

III.2.2.2 Résultats topographique des couches minces dopées

a) Analyse topographique pour différent couches minces ZnO non dopés

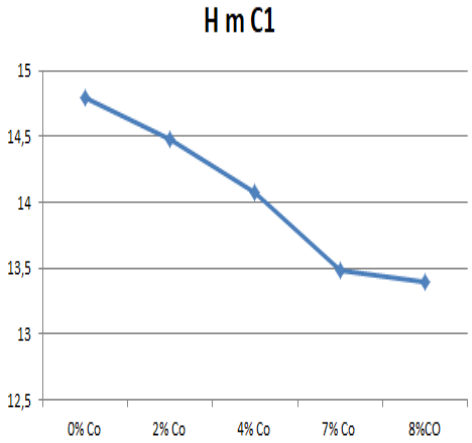


ZnO 0% Co 1 couches ZnO 0% Co 3 couches

Figure. III.11 Image topographique MFA (3) de couche minces ZnO non dopés.

b) Analyse topographique pour différents taux de dopage de Co :

Rms ZnO dopés pour 3couhes



Rms ZnO dopés pour 1 couche

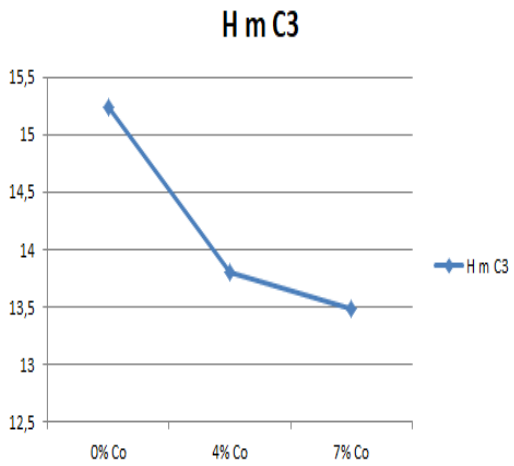
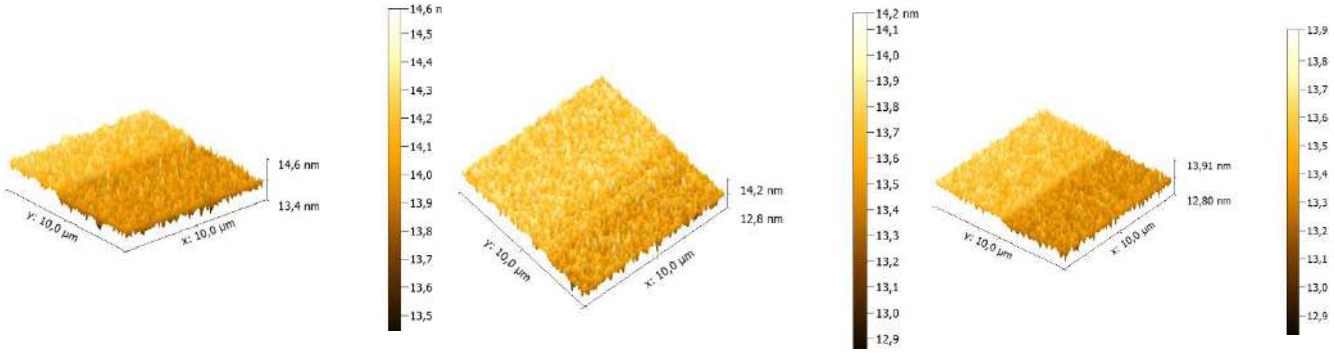
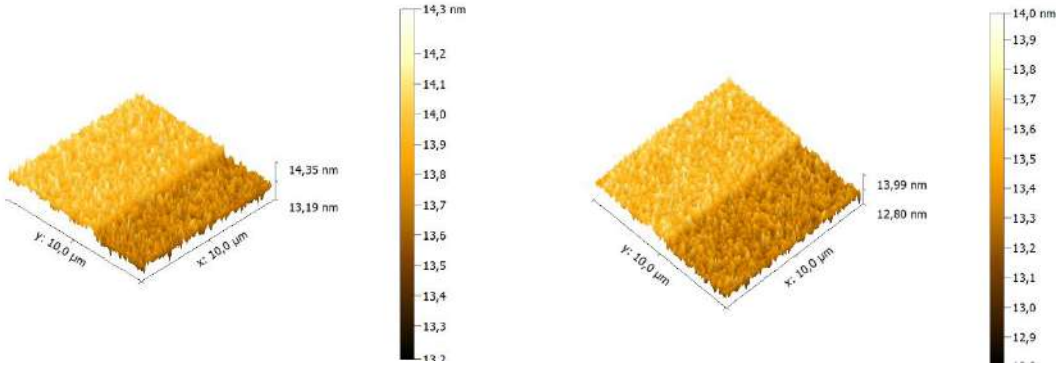


Figure III.12: Variation de la taille moyenne des grains en seuil des couches Minces ZnO en fonction du taux de dopage en Co.



ZnO 4%Co 1 Couche ZnO 7%Co 1 Couche ZnO 8%Co 1 Couche



ZnO 4%Co 3 Couche ZnO 7%Co 3 Couche

Figure. III.13. Image topographique MFA (3) de couche minces ZnO pour différent taux de dopage en Co et différents nombres de couche.

III.3 Ddiscussions des Résultats obtenus :

III.3.1 Discussions des résultats sur Microscope optique MO:

La figure. III.7 nous montre l'évolution de morphologique de différents nombres de couche obtenus par des dépôt de ZnO non dopés sur des substrats en verre élaborés par procédé chimique sol – gel de type spin coting. On remarque visuellement des images similaires à l'exception de l'image (c) pour 3 couches elle est plus sombre que celles des autres images (a) et (b).

Les figures III.8 et III.9 nous montre aussi la morphologie de différents nombres de couches obtenus par des dépôts de ZnO sur des substrats en verre élaborés par spin coting avec des différents taux de dopage en cobalt Co. Dans ces deux figures l'évolution de micrographie est très remarquable sur l'effet des nombres de couches sur ZnO ainsi que le taux de dopage.

III.3.2 Discussions des résultats sur Microscope à forces atomique (MFA):

Cette technique de mesure permet également de visualiser la surface des couches de ZnO mais de manière quantitative. C'est-à-dire que l'on peut obtenir la valeur moyenne rms de la rugosité de surface de ces couches et la tailles moyenne des grains sur seuil. Cette valeur Rms est en fait la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope.

On observe dans la figure III.12 la diminution de la taille moyenne en seuil par l'effet de l'augmentation du taux Co sur les deux couches différentes et que sur un plan morphologique le dopage optimal est de 8% étant donner la faible rugosité et la bonne structuration de la couche dopée et qui peut se révéler avantageux pour les propriétés optiques.

La taille des cristallites ZnO ne peut pas être directement estimée à partir des images

AFM puisque dans le cas des particules de très faible taille apparente découle l'effet de convolution entre la taille réelle et la taille de la pointe AFM utilisée

III.4 Résultats obtenus par spectrophotomètre infrarouge

La Figure. III.14 représente les spectres de Abs des couches minces de de ZnO Non dopées Al à recuites à 550 °C.

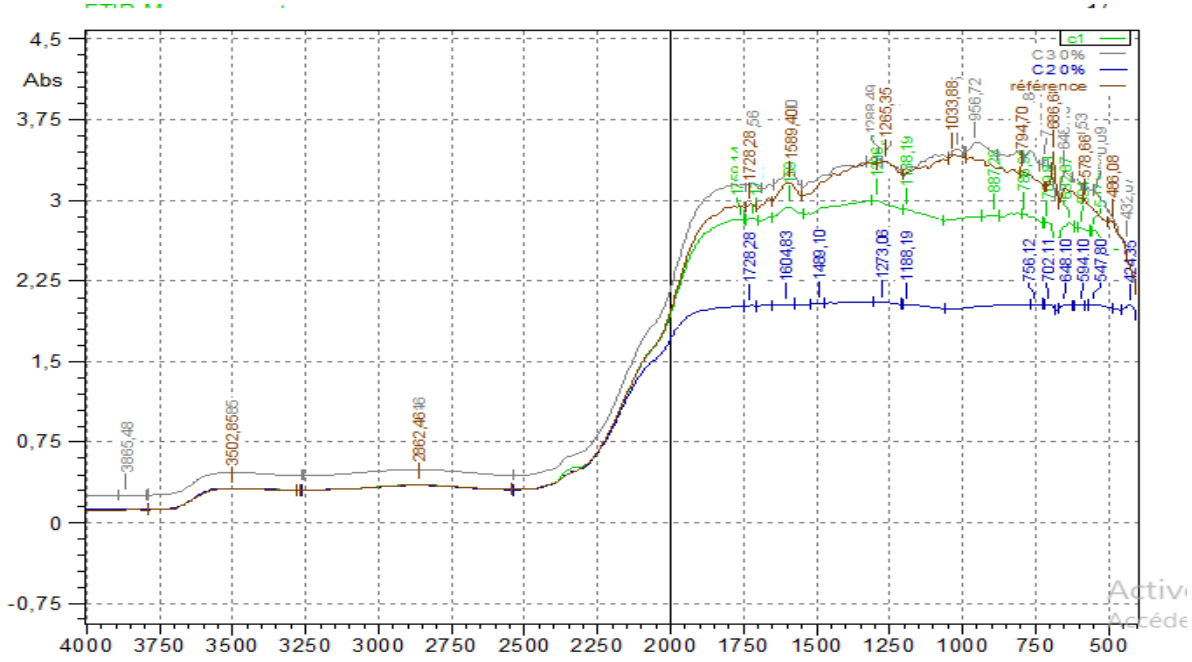


Figure. III.14: Spectre des Abs des couches minces de ZnO non dopé

Figure. III.14 représente les spectres de Abs des couches minces de de ZnO dopées Co à 2%, recuites à 550 °C.

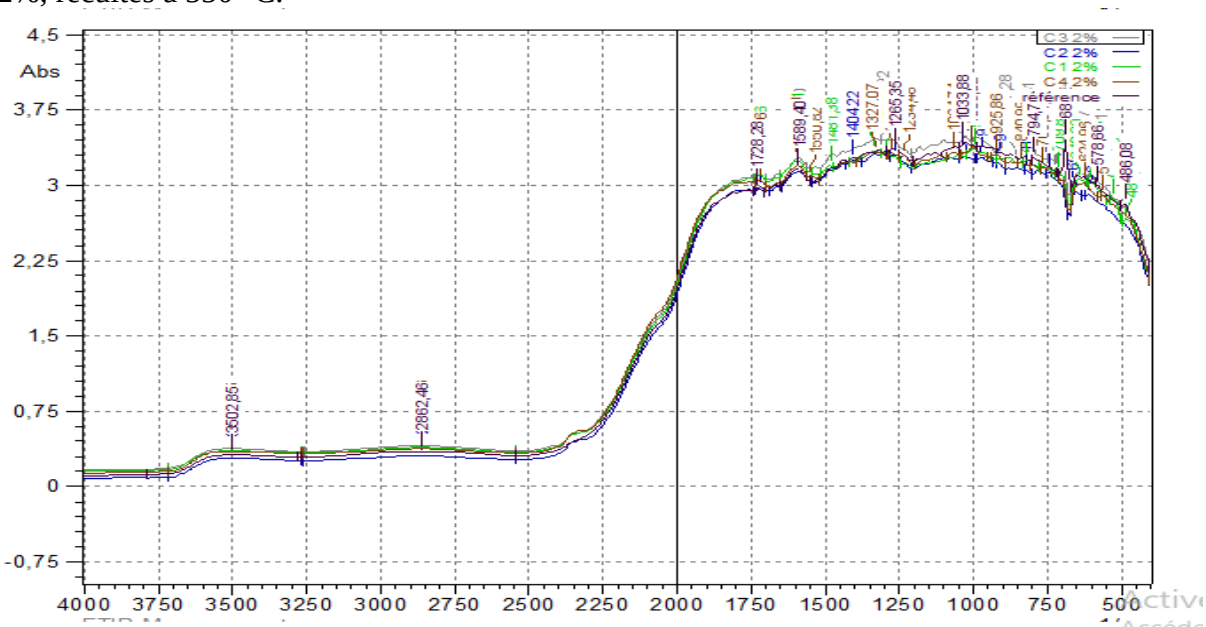


Figure. III.15 Spectre des Abs des couches minces de ZnO dopé a 2% Co par dip-coating a différentes taux de dopage.

Figure. III.16 représente les spectres de Abs des couches minces de de ZnO dopées Co à 4% recuites à 550 °C.

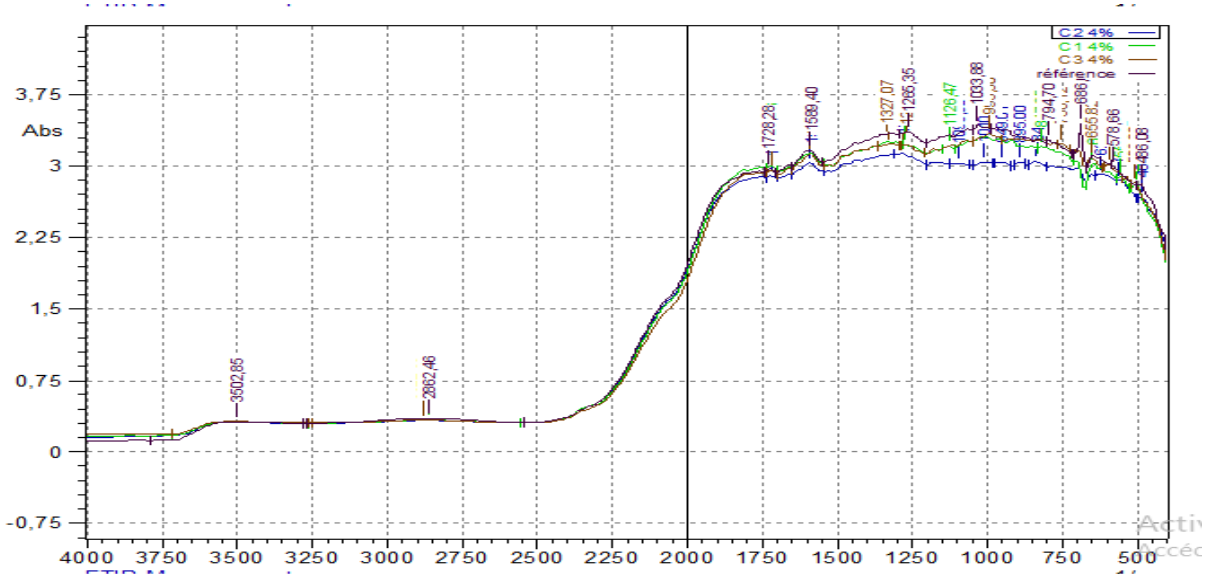


Figure. III.16 Spectre des Abs des couches minces de ZnO dopé a 4% Co par dip-coating a différentes taux de dopage.

Figure. III.17 représente les spectres de Abs des couches minces de de ZnO dopées Co à 7% recuites à 550 °C.

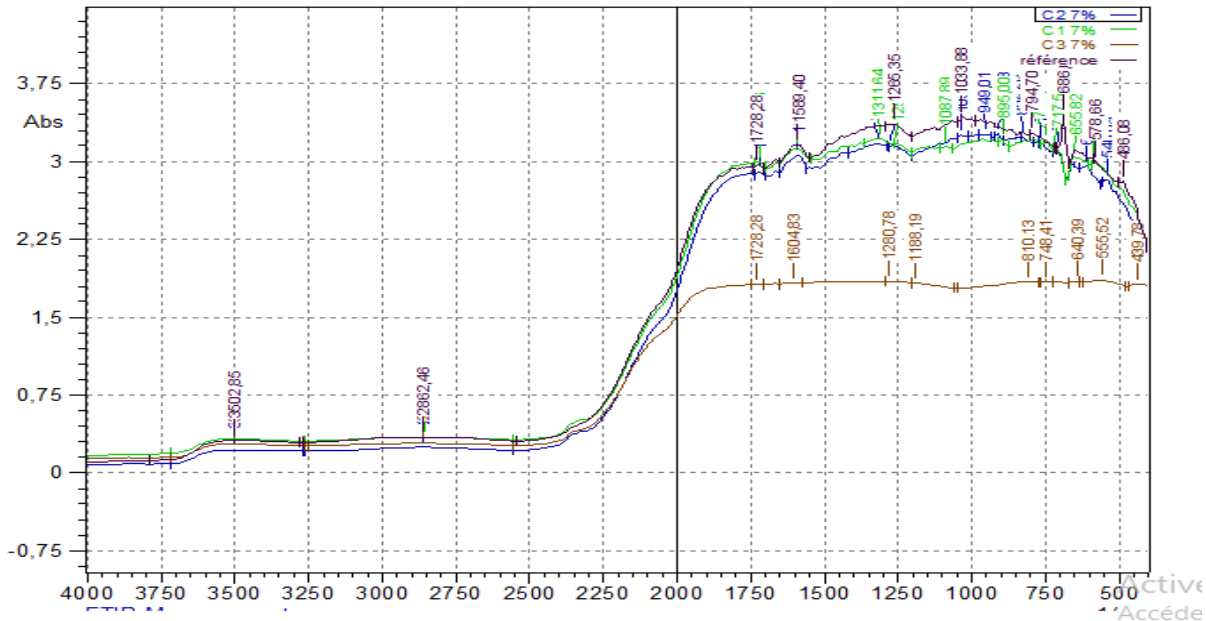


Figure. III.17 Spectre des Abs des couches minces de ZnO dopé a 7% Co par dip-coating a différentes taux de dopage.

Figure. III.18 représente les spectres de Abs des couches minces de de ZnO dopées Co à 8% recuites à 550 °C.

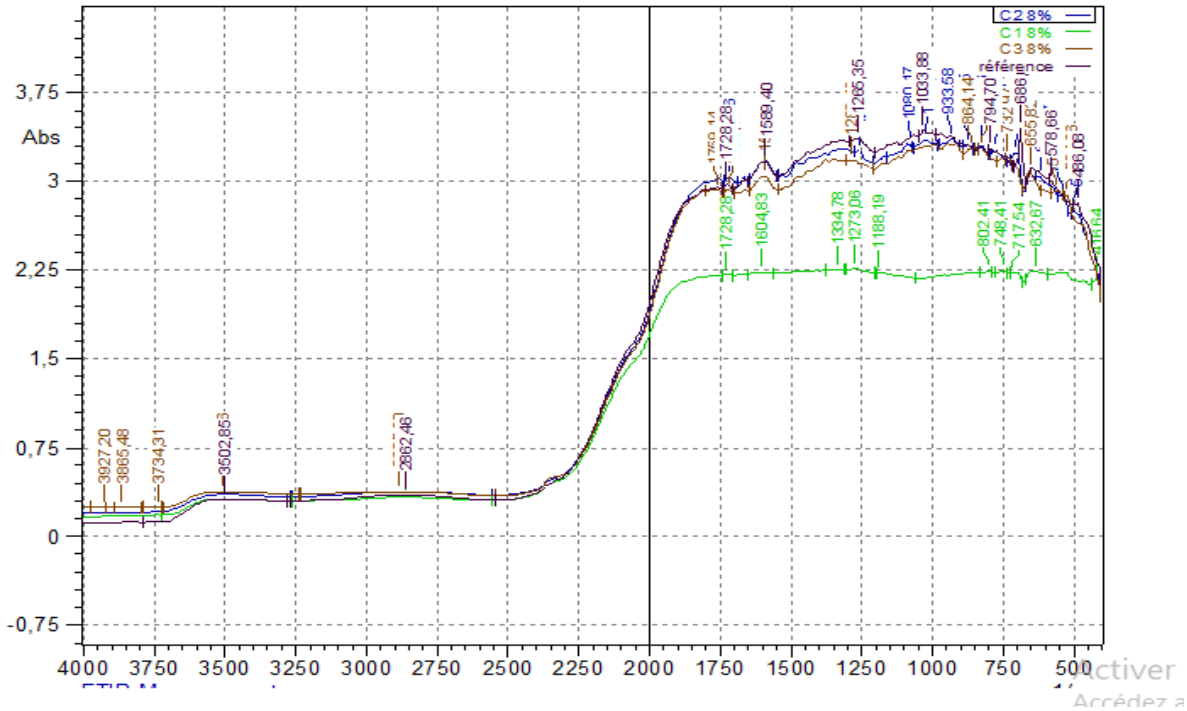
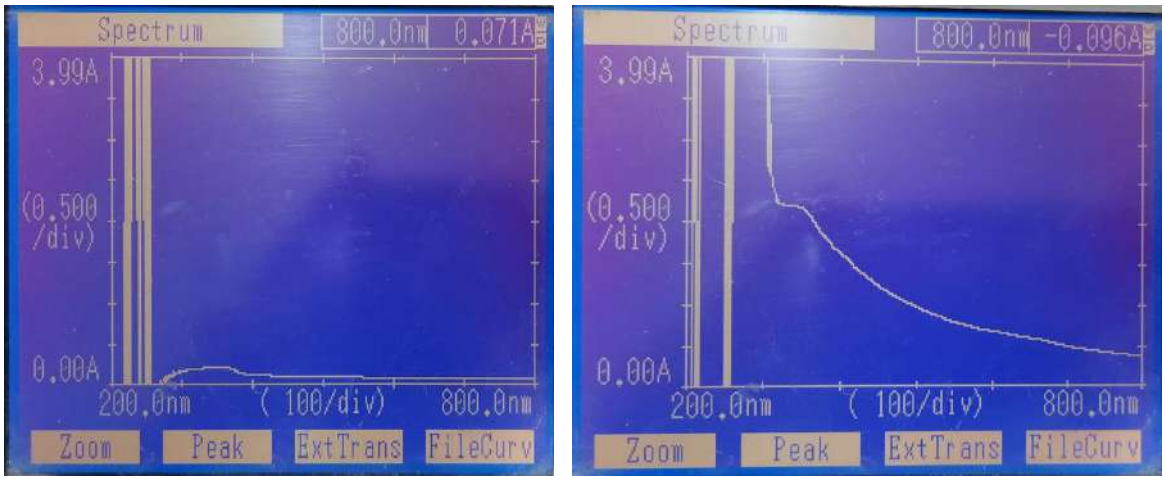


Figure. III.18 Spectre des Abs des couches minces de ZnO dopé a 8% Co par dip-coating a différentes taux de dopage.

III.5 Résultats obtenus par Spectrophotomètre UV-visible :

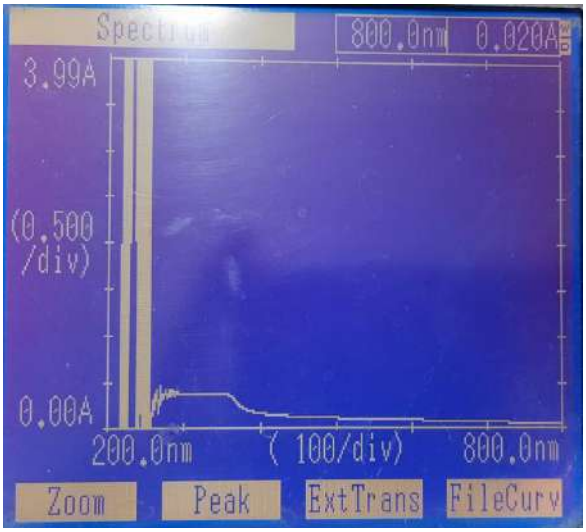


0% Couche 1 0% Couche 3

Figure. III.19: Spectre des des **UV-visible** couches minces de ZnO non dopé 0%

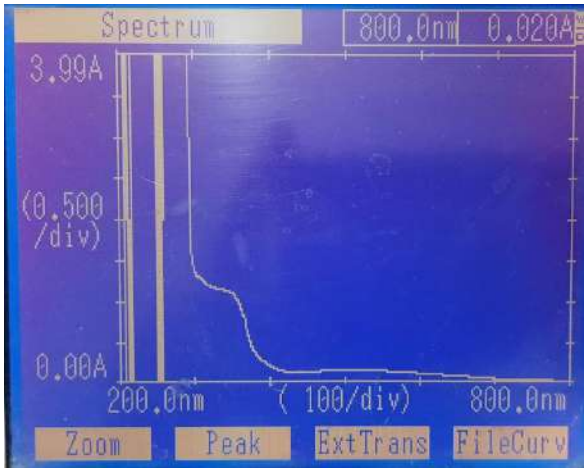


2% Couche 1

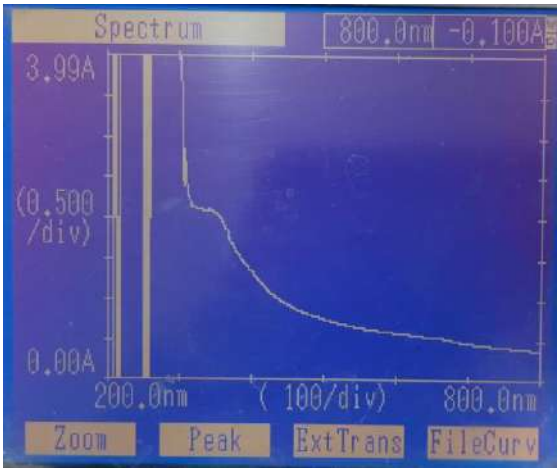


2% Couche 3

Figure. III.20: Spectre des des UV-visible couches minces de ZnO dopé a 2% Co par dip-coating a différentes taux de dopage

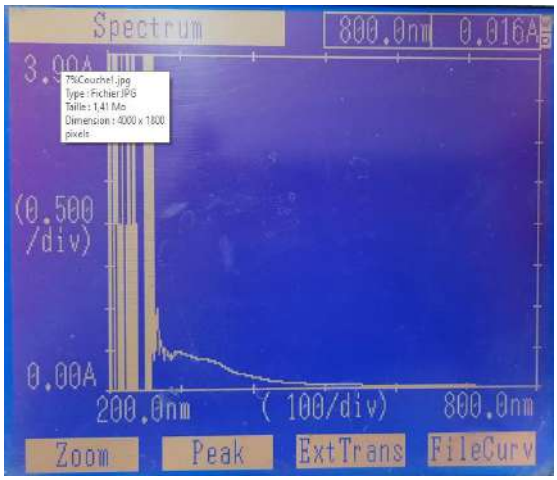


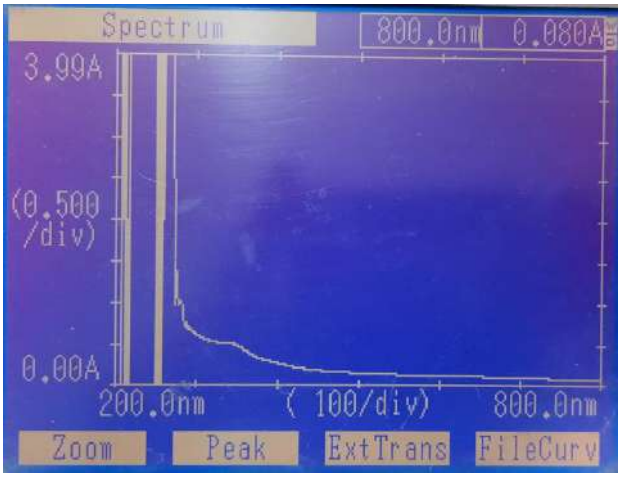
4% Couche 1



4% Couche 3

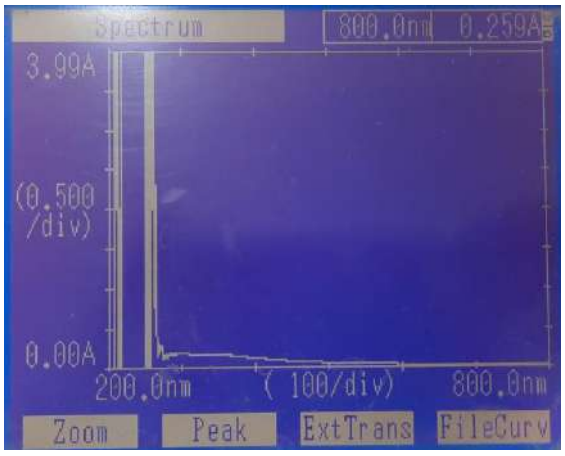
Figure. III.21: Spectre des des UV-visible couches minces de ZnO dopé a 4% Co par dip-coating a différentes taux de dopage

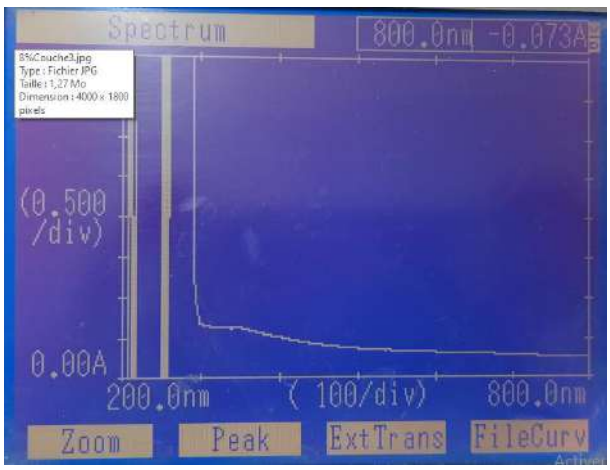




7% Couche 1 7% Couche 3

Figure. III.22: Spectre des des UV-visible couches minces de ZnO dopé a 7% Co par dip-coating a différentes taux de dopage





8% Couche 1 8% Couche 3

Figure. III.23: Spectre des des UV-visible couches minces de ZnO dopé a 8% Co par dip-coating a différentes taux de dopage

Conclusion Générale :

- Dans ce travail nous avons élaboré et réalisé et caractérisé des couches minces de ZnO pures et dopées par cuivre (Co) par voie sol-gel sur des substrats de verre, cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés qui varient selon les conductions d'élaboration. Ces couches sont analysées par les techniques de caractérisation des matériaux, elle a été effectuée par la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie UV-visible et Microscope à forces atomique (MFA) et microscope optique .

- Pour élaborer les couches minces de ZnO nous avons utilisé acétate de Zinc comme sourcede zinc, et oxyde de cuivre pour le dopage**.**

- Le but de ce travail est d'élaborer et réaliser des couches minces de ZnO sur un substrat en verre, ainsi d'étudier l'influence de plusieurs paramètres telle que : le nombre des couches de séchage (avant le recuit) et le dépôt de composite et le limite de dopage sur les propriétés optique et caractérisation morphologiques des couches minces d'oxyde de Zinc.

- Caractérisation par l'infrarouge IR a confirmé la formation de la nature de la liaison et la composition chimique de ZnO.

- Ces résultats confirment l'importance de nos couches minces dans les domaines technologique : les cellules solaires, photo détecteurs, capteurs des gaz.

- On a obtenu des bons résultats proches de deux littératures.

Enfin nous avons déposé avec succès des couches minces de ZnO sur des substrats en verre par méthode sol gel par voie spin-coating.

[1] M.A. Kastner, Physics Today 24 (1993) 46–51.

[2] T. Nakamura, Y. Yamada, T. Kusumori, H. Minoura, H. Muto, Thin Solid Films 411 (2002) 60–64.

[3] A. Sekar, S.H. Kim, A. Umar, Y.B. Hahn, J. Cryst. Growth 227 (2005) 471–475.

[4] A. Umar, S. Lee, Y.S. Lee, K.S. Nahm, Y.B. Hahn, J. Cryst. Growth 227 (2005) 479–483.

[5] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, App. Phys. Lett. 943 (2001) 943–946.

[6] K. Zine Ali, Thèse de magister, Université Houari Boumediene Alger, (2003).

[7] Ayadi Meriem, Thèse de magister Université de Skikda, (2006).

[8] S. Venkatachalam, Y. Iida, Y. Kanno, Superlattices and Microstructures 44 (2008) 127–135.

[9] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, App. Phys. Lett. 80 (2002) 3518–3522.

[10] L. Ma, X. Ai, X. Huang, S. Ma, Superlattices and Microstructures 50 (2011) 703–712.

[11] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.L. Gardette, Euro. Polym. J. 38 (2002) 1349–1353.

[12] J. Joussot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962.

[13] V.A. Coleman, C. Jagadish. Zinc Oxide Bulk Thin Films and Nanostructures Processing Properties and Applications Gainesville. FL, USA, 206, p. 1–20.

[14] W.H. HIRSCHWALD et al. Current Topics in Materials Science 7 (1981) 143–482.

[15] T. Jiu, H. Liu, H. Gan, Y. Li et al. Synthetic Metals 148 (2005) 313–319.

[16] V. Srikant and D. R. Clarke, J. Appl. Phys. 83 (1998) 5447–5451.

[17] M. Ohtsu. Progress in Nano-Electro Optics VII. Tokyo, 2002, p.73–108.

[18] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61 (2000) 15019–15024.

[12] J.B. Yoo, A. L. Fah[19] T.L.Chu, S.S.Chu, Solid-State Electronics 38 (1995) 533–536.

[20] Y. Igasaki and H. Saito, J. Appl. Phys. 69 (1991) 2190–2195.

[21] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka, Phys. Stat. Sol. (b) 229 (2002) 911–914.

[22] S. M. Sze, Physics of semiconductor devices. New York: John Wiley & Sons, second ed. 1981.

[23] L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie-CIT (2001).

[24] A. Benzagouta, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).

[25] S. J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa, Journal of Crystal Growth 240 (2002) 467–472.

[26] J. Jacque Bessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5,4 (1989), 1655–1660.

[27] D. Dijkkamp, Y.H.M. Lee, W.L. Mc, Appl. Phys.Lett. 51 (1987) 619–623.

[28] C. Guillen, J. Herrero, Vacuum 84 (2010) 924–929

[29] Y. Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).

[30] S. Uthanna, T.K. Subramanyam, B. S. Naidu, G. M. Rao, Optical Materials 19 (2002) 461–

469.
[31] B.L. Zhu, X.Z. Zhao, F.H. Su, G.H. Li, X.G. Wu, J. Wu, R. Wu, Vacuum 84 (2010) 1280–1286.

[32] W. Daranfed, M.S. Aida, A. Hafdallah, H. Lekiket, Thin Solid Films 518 (2009) 1082–1084.

[33] C. Guillén, J. Herrero, Vacuum 84 (2010) 924–929.

[34] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford) (2002).

[35] J.M. Davidson, C.H. Lawrie, K. Sohail. Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 2981–2985.

[36] G. Gordillo, and C. Calderon, Adv. Mat. Sci & Tech. 70 (1997) 2230–2234.
[37] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, J. Am. Chem. 57 (1953) 2850–2854.
[38] M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans., J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 820–823.

[39] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, J. Elctrochem. Soc. 142 (1995) 428–432.

[40] Y. Iida, AIST Today 3 (2003) 14–17.renbruch, R. H. Bube, J. Appl. Phys. 68 (1990) 4694–4699.

[41] J.B. Yoo, A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube, J. Appl. Phys. 68 (1990) 4694–4699.

[42] J. B. Baxter, E.S. Aydil, Sol. Energ. Mat. Sol. C. 90 (2006) 607–610.

[43] W. Water, S. Y. Chu, Y. D. Juang, S. J. Wu, Mater. Lett. 57 (2002) 998–1003.

[44] H. Xu, X. Liu, D. Cui, M. Li, M. Jiang, Sensor. Actuat. Chem. B 114 (2006) 114–118.

[45] P. Bhattacharyya, P. K. Basu, H. Saha, S. Basu, Sensors and Actuators B 221 (2007) 121–128..

[46].Y.H. Yang, C.X. Wang, B. Wang, Z.Y. Li, J. Chen, D.H. Chen, N.S. Xu, G.W. Yang, and

J.B. Xu, Radial ZnO nanowire nucleation on amorphous carbons, Appl. Phys. Lett, 87 (2005) 183109-183111.

[47].J.M. Chovelon, Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse heterogéne : Application à la dépollution des eaux de Cales, Thèse Université Lyon (2006).

[48].L. Liao, H. B. Lu, J. C. Li, H. He, D. F. Wang, D. J. Fu, and C. Liu, Size Dependence of Gas Sensitivity of ZnO Nanorods, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 1900-1903.

[49].J. Park, J. Moon, S. Lee, S. Lim, T. Zyung, Fabrication and characterization of ZnO nanofibers by electrospinning, Curr. Appl. Phys., 9 (2009) S210–S212.

[50].Z.M. Huanga, Y.Z. Zhangb, M. Kotakic, S. Ramakrishnab. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, Compos. Sci.

[51].J. Elias, Réseaux de nanofils et de nanotubes d'oxyde de zinc de dimensions contrôlées obtenus par voie électrochimique. Application aux cellules solaires nanostructurées, Thèse Université Paris XII, Val De Marne (2008).

[52].Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T.J. Marks, and R.P. H. Chang, Fabrication of ZnO Nanorods and Nanotubes in Aqueous Solutions, Chem. Mater, 17 (2005) 1001-1006.

[53]G. She, X. Zhang, W. Shi, X. Fan, J.C. Chang, Electrochemical/chemical synthesis of highly-oriented single-crystal ZnO nanotube arrays on transparent conductive substrates. Appl. Phys. Lett, 92 (2008) 053111-053113.

[54]. G. She, X. Zhang, W. Shi, X. Jack, C. Chang, C. Lee, S. Lee, C. Liu, Controlled synthesis of oriented single-crystal ZnO nanotube arrays on transparent conductive substrates. Appl. Phys. Lett, 92 (2008) 053111-053113.

[55]. J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, C.M.L. Wu, N–P transition sensing behaviors of ZnO nanotubes exposed to NO2 gas, Nanotechnology, 20 (2009) 465501-495504.

[56]. P.X. Gao and Z.L. Wang, Nanopropeller arrays of zinc oxide, Appl. Phys. Lett, 84 (2004) 15-12.

[57]. X.Y. Kong and Z.L. Wang, Spontaneous Polarization-Induced Nanohelixes, Nanosprings, and Nanorings of Piezoelectric Nanobelts, Nano Letters, 3 (2003) 16251631

[58]. Z.L. Wang, Nanostructures of zinc oxide, SSN Elsevier Ltd, 7 (2004) 1369 7021.

[59] P.X. Gao and Z.L. Wang, Mesoporous Polyhedral Cages and Shells Formed by Textured Self-Assembly of ZnO Nanocrystals, J. AM. Chem. Soc, 125. (2003) 11291130.

[60] P.X. Gao and Z.L. Wang, Mesoporous Polyhedral Cages and Shells Formed by Textured Self-Assembly of ZnO Nanocrystals, J. AM. Chem. Soc, 125. (2003) 11291130..

[61]. A. Luque and S. Hegedus, Handbook of photovoltaic science and engineering, John Whiley and son, (2011), Second edition.

[62] K. Doyoung, K. Hyungjun, Self-textured transparent conductive oxide film improves efficiency of solar cells, SPIE, 10 (2010) 1117-1120.

[63]. C. Lévy-Clément, R. Tena-Zaera, M. A. Ryan, A. Katty, and G. Hodes, CdSe-Sensitized p-CuSCN/Nanowiren-ZnO Heterojunctions, Adv. Mater. 17 (2005) 1512-1515.

[64]. J.B. Baxter and E.S. Aydil, Nanowire-based dye-sensitized solar cells, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 1-3.

[65]. L. Yang, Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu, Thèse Université Du Littoral Coté D'opale (2012).

[66]. J.Y. Lee, J.H. Lee, H.S. Kim, C.H. Lee, H.S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, H.S. Lee, A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED, Thin Solid Films, 517 (2009) 5157–5160

[67]. S. F. Chichibu, T. Ohmori, N. Shibata, T. Koyama, and T. Onuma. Greenish white electroluminescence from p – type Cu Ga S 2 heterojunction diodes using n –type ZnO as an electron injector, Appl. Phys. Lett, 85 (2004) 4403-4405.

[68]. M. Izaki, T. Shinagawa, K.T. Mizuno, Y. Ida, M. Inaba and A. Tasaka, Electrochemically constructed p-Cu2O/n-ZnO heterojunction diode for photovoltaic device, J. Phys. D: Appl. Phys, 40 (2007) 3326–3329
.
[69]. K.C. Hsu, W.H. Hsiao, C.T. Lee, Y.T. Chen and D.S. Liu, Origin of the Electroluminescence from Annealed-ZnO/GaN Heterojunction Light- Emitting Diodes, Materials, 8 (2015) 7745–7756.

[70]. F. Schuster, B. Laumer, R.R. Zamani, C. Magén, J.R. Morante, J. Arbiol, and M. Stutzmann, p-GaN/n-ZnO Heterojunction Nanowires: Optoelectronic Properties and the Role of Interface Polarity, ACS Nano, 8 (2014) 4376-4384.

[71]. J.Y. Lee, J.H. Lee, H.S. Kim, C.H Lee, H.S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H. Kong, H. S. Lee, A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED, Thin Solid Films, 517 (2009) 5157–5160.

[72]. J. Curie and P. Curie, Contractions et dilatations produites par des tensions dans les cristaux hémièdres à faces inclinées, Comptes Rendus l'Académie des Sci, 93 (1880) 1137–1140.

[73]. Z.L. Wang and J. Song, Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays, Science, 312 (2006) 242-246.

[74]. L. Lin, Y. Hu, C. Xu, Y. Zhang, R. Zhang, X. Wen, Z.L. Wang, Transparent flexible nanogenerator as self-powered sensor for transportation monitoring, Nano Energy, 2 (2013)

75–81. [75]. H.I. Lin, D.S. Wuu, K.C. Shen, and R.H. Horng, Fabrication of an Ultra-Flexible ZnO Nanogenerator for Harvesting Energy from Respiration, ECS Journalof Solid State Science and Technology, 2 (2013) 400-404.

[76]. Z.L. Wang, Introduction of Piezotronics and Piezo-Phototronics, Piezotronics and Piezo-Phototronics, Microtechnology and MEMS, Springer Heidelberg New York Dordrecht London, (2012) p246.

[77]. J. Eriksson, V. Khranovskyy, F. Söderlind, P.O. Käll, R. Yakimova, A.L. Spetz, ZnO nanoparticles and ZnO films, a comparison of the gas sensing capabilities, Sens. Actuators, B, 137 (2009) 94-102.

[78]. T.J. Hsueh, C.L. Hsu, Fabrication of gas sensing devices with ZnO nanostructure by the low-temperature oxidation of zinc particles, Sens. Actuators, B, 131 (2008) 572–576.

[79]. B.L. Zhua, C.S. Xie, A.H. Wang, D.W. Zeng, W.L. Song, X.Z. Zhao, The gas-sensing properties of thick film based on tetrapod-shaped ZnO nanopowders, Mater. Lett, 59 (2005) 1004-1007.

[80]. R. Kumar, O.A. Dossary, G. Kumar, A. Umar, Zinc Oxide Nanostructures for NO2 Gas– Sensor Applications: A Review, Nano-Micro Lett, 7 (2015) 97-120.

[81]. J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y.C. Lee, O.K. Tan, and L. Vayssieres, Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications, Nanotechnology, 17 (2006) 4995– 4998.

[82]. A. Fujishima, K. Honda, Photolysis-decomposition of water at the surface of an irradiated semiconductor, Nature, 238 (1972) 37-38.

[83]. J.L. Yang, S.J. An, W.I. Park, et al. Photocatalysis using ZnO thin films and nanoneedles grown by metal–organic chemical vapor deposition. Adv. Mater, 18 (2004) 16611664.

[84]. F. Xu, Z.Y. Yuan, G.H. Du, et al. Simple approach to highly oriented ZnO nanowire arrays: large-scale growth, photoluminescence and photocatalytic properties. Nanotechnology, 17 (2006) 588-594.

[85] S. M. Sze, Physics of semiconductor devices. New York: John Wiley & Sons, second ed. 1981
.
[86] L. Tomasini (Sollac, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie-CIT (2001)
.
[87] A. Benzagouta, Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
[88] S. J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa, Journal of Crystal Growth 240 (2002) 467–472.

[89] J. Jacque Bessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5,4 (1989), 1655–1660.

[90] D. Dijkkamp, Y.H.M. Lee, W.L. Mc, Appl. Phys.Lett. 51 (1987) 619–623.

[91] Y. Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1992).

[92] S. Abed, Elaboration et Caractérisation de Couches Minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse (2005).

[93] C. H. Lee, L. Y. Lin, Thin Solid films, App. Surf .Sci. 92 (1996) 163–166.

[94] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France (2002).

[95] J. L. Deschanvres, B. Bochu et J. C. Joubert, J.Phy.I. III France 4 (1994) 1243–1251.

[96] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, App. Surf. Sci. 167 (2000) 243–246.

[97] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering B103 (2003) 9–15.

[98] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics 80 (2003) 438–445.

[99] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwal. Solar Energy Materials & solar cell.

[100] J. Song, I-Jun Park and Kyung-Hoon Yoon, Journal of the Korean Physical Society 33 (1996) 219–224
.

[101] J. L. Van Heerden, R.Swanepoel, Thin Solid Films 299 (1997) 72–77.

[102] D. Vaufrey , Thèse de doctorat, UMR CNRS 5512 (2003).

[103] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).

[104] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, Materials Letters 57 (2002)573-579.

[105]K.Madjnoun. Etude et réalisation de semi-conducteur transparente ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour application photovoltaïques . Tizi

-Ouzou : Université Mouloud Mammeri, (2015). Thèse de doctorat.

[106]Zebbiche .Y, Rais .F. Contribution à l'amélioration des propriétés opto-électroniques des couches minces ZnO déposées par la méthode spin coating. 2017/2018 ,mémoire de master
,université de médéa.

[107]H., REGHMIT. L. KHALDI. « Propriétés optiques des couches minces d'oxyde de cuivre élaborées par la Technique sol-gel spin-coating en vue des applications photovoltaïques ». Mémoire de master, université de Médéa ,(2019-2020).

[108]S.Rabate. thèse de doctorat, université bernardClaude - Lyon 1France, (2003).

[109]lM. Caglar a, ∗, F. Yakuphanoglub,c. Structural and optical properties of copper doped ZnO films derived by sol–gel.

[110]Ridjaline, Lilia et Khoufache, Ibtissam. Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopé et non dopé par le Cérium. 2019_2020 .université-bejaia.

[111]A. Dutta, S. Basu, Mater. Chem. Phys. 34, (1993), 41.

[112]gaddari, A. « Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain : Applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac ». thèsedoctorat université de Franche -Comté (2013).

[113]T. Mahdaoui, M. Hamidouche, N. Bouaouadja et j. M. albella. , Caractérisation de couches minces ZnO élaborées par pulvérisation cathodique, verres, céramiques et composites. vol 3, n°1, (2014).

[114]Klein, L.C. Sol-gel Optics: Processing and applications, Kluwer academic publishers. London (1994).

[115] P. Muthukumar, T.M. Selvakumari, C. Rangasami, S. Ganesan, Structural and optical properties of zno nano particles grown on copper substrate by electrodeposition method, Dig J Nanomater Biostruct, 8 (2013) 1455-1459.

[116]Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Do□an, V. Avrutin, S.J. Cho, and H. Marko, A comprehensive review of ZnO materials and devices. J. Appl. Phys. 2005) 041301-041404.

[117]Salim, C. « Propriétés des fenêtres optiques ZnO: Al pour cellules solaires en couches minces àbase de CIGS ». thèse de magister, Université Ferhat Abass-Setif- UFAS, (2012).

[118]Moustaghfir, Abdellah. "Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc ; Application à la photoprotection du polycarbonate". thèse de doctorat, université Blaise Pascal (2004).

[119]H. Abdullah, S. Selmani, M.N. Norazia, P.S. Menon, S. Shaari, C.F. Dee, Sains Malaysiana 40. Debliquy, M. Capteurs de gaz à semi-conducteurs. Techniques de l'Ingénieur . (2006).

[120]YANG, Liu. Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu. UNIVERSITÉ DU LITTORAL CÔTE D'OPALE 2012.

[121]Benelmadjat, Hannane. "Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes pures et dopés". thèse de doctorat, Constantine (2011).