REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de Technologie

Mémoire de fin d'étude de Master

Filière : Génie Mécanique
Spécialité : Ingénierie des matériaux et des surfaces

L'effet de la température sur la structure de couche mince de l'oxyde de zinc ZnO

Présenté par :

AOUFI Hamza

BOUKHDIMI Mahfoudh

Proposé et Dirigé par :

Dr . ELMOHRI Abdenour.

Promo 2019



Nous dédions ce Travail à

Nos chers parents, Nos chères Sœurs et Frères, Nos Familles

A tous Nos Enseignants et Nos Collègues de la Section

Ingénierie des matériaux et des surfaces

A tous Ceux qui Nous Aimes

Aoufi et boukhdimi

Remerciements

Nous remercions notre créateur Allah, Grand et Miséricordieux, le tout puissant pour le courage qu'il nous a donné pour mener ce travail a terme.

Nous remercions aussi chaleureusement tout l'ensemble du personnel de Ingénierie des matériaux et des surfaces, nos professeurs Dr .EL MOHRI ABDANOUR . Nous remercions Mr.BOUKAF TAHAR

pour son orientations et son précieux conseils.

Nous remercions l'équipe de UNITE NUCLIARE DE AIN-OUSSARA

Nous remercions du fond du cœur, nos famillesnos parente et nos amies qui nous ont soutenues

Encouragées et motivées toute au long de ce travail.

Finalement, nous remercions tous nos collègues, pour leurs orientations.

Sommaire

Introduction générale ……..…..1

Chapitre I : Etudes Bibliographiques

I.1. L'oxyde de zinc…… Erreur ! Signet non défini.
I.1.1.Propriétés structurales : …… Erreur ! Signet non défini.
I.1.2. Propriétés optoélectroniques : …… Erreur ! Signet non défini.
I.1.3. Propriétés mécaniques : …… 7
I.1.4. Propriétés piézoélectriques : …… 7
I.1.5. Propriétés photocatalytiques : …… 8
I.1.6. Nanostructures de ZnO : …… 9
I.1.6.1. Nanofils……9
I.1.6.2. Nanofibres ……10
I.1.6.3. Nanotubes ……11
I.1.6.4. Nano-hélices ……12
I.1.6.5. Nano-anneaux / nano-spirales / nano- ressorts …… 13
I.1.6.6. Cage polyédrique ……14
I.2. Applications des nanostructures de ZnO :…… Erreur ! Signet non défini.
I.2.1. Cellules photovoltaïques : …… Erreur ! Signet non défini.
I.2.2. Diodes électroluminescentes :…… Erreur ! Signet non défini.
I.2.3. Générateurs piézoélectriques :…… Erreur ! Signet non défini.
I.2.4. Détection d'espèces chimiques / biologiques : …… 19
I.2.5. Photocatalyseurs :…… 20
I.3.Les couches minces : …… Erreur ! Signet non défini.
I.4. Techniques de synthèse des nanofils de ZnO : …… Erreur ! Signet non défini.
I.4.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD) : …… Erreur ! Signet non défini.
I.4.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) : …… Erreur ! Signet non défini.
I.4.2.1 Dépôt par mécanisme Vapeur Liquide Solide (VLS) ……25
I.4.2.3 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) ……27
I.4.2.2 Dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) ……28
I.4.3. Croissance en solution :…… Erreur ! Signet non défini.
I.4.3.1 La synthèse hydrothermale / Croissance en bain chimique (CBD) ……28

I.4.3.2 Synthèse par voie électrochimique (ECD)……29

I.4.3.3 Dépôt sol-gel ……31

I.5. La méthode de sol gel : ..... Erreur ! Signet non défini.

I.5.1 Principe de sol-gel : ..... Erreur ! Signet non défini.

I.5.2.Mécanismes réactionnels : ..... Erreur ! Signet non défini.

I.5.3.Transition sol-gel : ..... Erreur ! Signet non défini.

I.5.4.Les paramètres influençant la cinétique des réactions : ..... Erreur ! Signet non défini.

I.5.5.Traitement Thermique : ..... Erreur ! Signet non défini.

I.5.5 Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel : ..... Erreur ! Signet non défini.

I.6.Méthodes de dépôt des couches minces par voie sol gel : ..... Erreur ! Signet non défini.

I.6.1.Méthode de la tournette (centrifugation ou spin coating) : ..... Erreur ! Signet non défini.

I.6.2.Trempage –Tirage (Dip-coating) : ..... Erreur ! Signet non défini.

I.7. Conclusion : ..... Erreur ! Signet non défini.

Chapitre II : Élaboration et caracterisation de ZnO par spin-coating

II.1.Introduction : ..... Erreur ! Signet non défini.

II.2. préparation d'appareil : ..... Erreur ! Signet non défini.

II.2.1 La fabrication de spin coating : ..... Erreur ! Signet non défini.

II.2.2 Dispositif de séchage : ..... Erreur ! Signet non défini.

II.2.3 Le four de recuit : ..... Erreur ! Signet non défini.

II.2.4 Caractérisation des nanofils de ZnO : ..... Erreur ! Signet non défini.

II.2.4.1 Analyse par microscopie électronique à balayage : ..... Erreur ! Signet non défini.

II.2.4.2 Analyse par diffraction des rayons X : ..... Erreur ! Signet non défini.

II.3 Elaboration des couches minces de ZnO : ..... Erreur ! Signet non défini.

II.3.1 Préparation de la solution de l'oxyde de zinc : ..... Erreur ! Signet non défini.

II.3.2 Préparation des substrats : ..... Erreur ! Signet non défini.

II.3.3 Dépôt des couches minces : ..... Erreur ! Signet non défini.

II.3.4 Traitement thermique des couches minces : ..... Erreur ! Signet non défini.

II.4 Conclusion : ..... Erreur ! Signet non défini.

Chapitre III : Travail éxperimontale, Resultat et discussion

III.1. Elaboration des couches minces de ZnO.....Erreur ! Signet non défini.
III.1.1Préparation de la solution de l'oxyde de zinc.....Erreur ! Signet non défini.
III.2 .Préparation des substrats.....Erreur ! Signet non défini.
III.2.1 . Découpage .....Erreur ! Signet non défini.
III.2.2.Nettoyage : .....Erreur ! Signet non défini.
III.3.Dépôt des couches minces : .....Erreur ! Signet non défini.
III.4.Traitement thermique des couches minces : .....Erreur ! Signet non défini.
III.4.1.Tableaux de recuit :.....70
III.5 caractérisation de couche mince ZnO élaboré 71
III.5.1 caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....71
III-6 Resultat et discussion 76
III.7.Conclusion 77

Liste des figures

Figure 1 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif …….....3
Figure I.2. Maille primitive de la structure Würtzite…….……...4
Figure I.3. Les différents plans atomiques denses dans la structure hexagonale compacte…….....5
Figure I.4. (a) Structure de bande du diagramme en énergie de ZnO…….….6
Figure I.5. Classification des nanofils…….….9
Figure I.6. Images MEB : (a) fibres d'acétate de PVA / composites de zinc……....10
Figure I.7. (a) Image MEB de nanotubes de ZnO, …….....12
Figure I.9. Mécanisme de croissance des nano-hélices ……..……13
Figure I.10. (a) nano-ceinture polaire, (b) nano-bagues……..……14
Figure I.11. Mécanisme de croissance proposé …….....15
Figure I.12. Images MEB : (a, b) coquilles et (c, d) ……..…15
Figure I.13. (a) Principe de fonctionnement d'une cellule …….....17
Figure I.14. (a) Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO……..….18
Figure I.15. (a) Distribution du potentiel pour un nanofil de ZnO……....19
Figure I.16. (a) Image MEB de nanofils de ZnO …….….20
Figure I. 17 – : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces …….……22
Figure I. 18. Principe de fonctionnement de l'ablation laser PLD…….....23
Figure I.19. Image MEB de nanofils de ZnO obtenus par PLD…….…...24
Figure I.20. Image MEB d'une vue transversale d'une croissance …….....24
Figure I.21. Schéma représentatif du mécanisme VLS…….....26
Figure I.22. Images MEB d'un réseau de nanofils de ZnO cultivés…….….26
Figure I.23. Croissance des nanofils sur différents substrats ……...27
Figure I.24. Images MEB des coupes transverses des réseaux…….31
Figure I.25. Images de réseaux d'un réseau de nanofils de ZnO …….32
Figure I.26 – : Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin …….33
Figure I.27– : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante……...34
Figure I.28 – : Influence du séchage et recuit sur la porosité des couches ……..…..36
Figure I.29 –Dépôt de couches minces par spin coating …… 39
Fig. 1.30 –d'appareil du dipcoating …….….41
Figure I.31 –Etapes principales de la méthode du dipcoating ……..… 41
Figure II.1 –dispositif expérimental réalisé du spin-coating.……..…….43
Figure II.2 –Moteur disque dur " hard disque dur "……..…..44
Figure II.3 –Schémas illustratif des composantes d'un disque dur [109]…….....….45
Figure II.4 –Protocole expérimental électrique pour le calcul de la vitesse ……..…....46

Liste des figures

Figure II.5 –Générateur stable " recyclé à partir d'un PC "……..…..46
Figure II.6 –un porte substrat ……..……...47
Figure II.7 –Dispositif expérimental de séchage……..…..48
Figure II.8 –Four de recuit au niveau de l'aboratoire LMSOM …….……....49
Figure II.9. Images MEB de nanofils de ZnO synthétisés ……...51
Figure II.10. Images MEB de nanofils de ZnO synthétisés durant 6h à 90°C…….…… 53
Figure II.11. Diffraction des rayons X à partir d'un ensemble de plans cristallins……..…..54
Figure II.12. (a) Diffractogramme X d'un réseau de nanofils de ZnO ……...……55
Figure II.13 –Préparation de la solution……...……....57
Figure II.14 –Découpage…….……..58
Figure II.15 –Schémas illustratif des étapes de nettoyage des substrats…….....59
Figure II.16 –Dépôt des couches minces de l'oxyde de zinc en utilisant le spin coating…….….60
Figure II.17 –Séchage des couches minces ……..….61
Figure II.18 –Dispositions des substrats……...62
Figure. III.1: Préparation de la solution……...65
Figure.III.2 :Découpage…….66
Figure. III.3: Schémas illustratif des étapes de nettoyage des substrats……67
Figure. III.4 : Dépôt des couches minces…….…….67
Figure. III .5 : Séchage des couches minces……..……..….68
Figure. III .6 :four de recuit……..……..……69
Figure. III.7:les substrats……..70
Figure. III-8 Spectre de diffraction des rayons X pour différent température …….. 72
Figure. III-9 Spectre de diffraction des rayons X pour différent température ……. 73
Figure. III-10Spectre de diffraction des rayons X pour une …….……..… 73
Figure.III-11Spectre de diffraction des rayons X …….……...… 74
Figure. III-12 Spectre de diffraction des rayons X pour différent température……..… 75

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى إعداد طبقة رقيقة لمادة أكسيد الزنك، بحيث قمنا باستعمال طريقة هلام سائل عن طريق دهن الطرد المركزي، لأجل إيداع طبقة رقيقة.

تم العمل بهذه الطريقة الجديدة، كونها تسمح لنا بالحصول على إيداع ذو جودة رفيعة، إضافة إلى أنها سهلة الاستخدام ومقتصدة.

تم تحقيق تجربة تقنية دهن الطارد المركزي بجامعة المدية، انطلاقا من الوسائل التالية:

محرك القرص الصلب متعدد المواصفات معاد التدوير، مولد كهرباء ثابت مستعمل، يشبه الأجهزة المخصصة لمخبر البحث العلمي.

تم تأكيد هذه النتيجة عن طريق الخصائص الفيزيائية للطبقة الرقيقة المحصل عليها، المرفولوجية، المرئية، الكهربائية، والأشعة تحت الحمراء، لتمنحنا في الأخير مقارنة للنتائج التي تحصل عليها نموذجنا وتلك الخاصة بالمراجع الأدبية .

الكلمات المفتاحية: هلام-سائل، الطرد المركزي، أوكسيد الزنك، الطبقة الرقيقة.

Résumé

Ce travail présente l'élaboration des couches minces de l'oxyde de zinc. Nous avons utilisé pour le dépôt des couches minces, le procédé sol-gel par voie spin-coating. Cette nouvelle méthode a été adoptée, car elle présente l'avantage d'avoir des dépôts de bons qualités et elle est simple et économique. Le dispositif expérimental de la technique spin coating est réalisé au sein de l'université de Médéa à partir de simple moyens ; à savoir un moteur HDD de bon caractéristiques recyclé, un générateur stable usé, ce dernier est comparable aux appareillages dédiés au laboratoire de recherche scientifique. Ce résultat est confirmé à partir de plusieurs caractérisations des propriétés physiques des couches minces obtenues ; morphologique, optique, électrique et infrarouge pour donner à la fin une comparaison des résultats de notre échantillons avec celle de la littérature.

mots clés :sol gel, spin coating, oxyde de zinc, couche mince

Abstact:

This study is to present the elaboration of thin layer of Zinc oxide. We used to deposit the thin layern, Sol-gel process by means of Spin coating. This new method has been adopted, because it allow for a good quality deposit, and it's simple and economical.

The experimental dispositive of the Spin coating technic is made at the university of Médéa from a simply way: An recycling enging HDD with good characteristic, a stable used generato, which is similar to the equipment dedicated to scientific research laboratory.

This result is confirmed from the physical characteristic of thin layer obtained, morphologic, optic, electric and infrared, to give at the end a comparison of the result obtained by our sample and those of literature.

Keywords: Sol-gel, Spin coating, Zinc oxiden, Thin layer.

Introduction générale :

Les oxydes transparents et conducteurs TCO (Transparent Conductive Oxides), sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour plusieurs applications.

L'oxyde de zinc préparé en couche mince a plusieurs particularités ; (le rendement de conversion photovoltaïque, le gap optique, le coefficient d'absorption, faible coût et nature non toxique. . . etc.), qui font de ce matériau un sérieux candidat pour des différents domaines d'applications tels que l'électronique, l'optoélectronique, et surtout les dispositifs photovoltaïques. Dans ce sens, et pour ces raisons bénéfiques, nous avons choisi l'oxyde de zinc comme matériau d'étude.

Les techniques d'élaboration des couches minces d'oxyde de zinc sont nombreuses. On
peut citer l'élaboration par voie physique PVD (Physical Vapor Deposition), qui regroupe principalement l'évaporation, la pulvérisation et l'ablation laser. On peut citer aussi la voie chimique CVD (Chemical Vapor Deposition), qui regroupe principalement deux types de technique ; sous vides tel que PECVD, et sans vide tel que sol gel et spray pyrolyse.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à élaborer des couches minces de l'oxyde de zinc par le procédé Sol-Gel associé au spin coating . L'appareil de spin coating utilisé lors des dépôts est réalisé au niveau de l'université de Médéa.

Nous sommes intéressé à la réalisation d'un spin coating, pour la raison de la faisabilité de sa fabrication, il necessite pas d'équipement important. C'est un dispositif peut se réaliser à partir des composants de recyclage d'un micro ordinateur. D'une autre part, pour gagner une nouvelle technique d'élaboration dans notre université qui est un peut chère à l'échelle des appareillages destinées aux laboratoires de recherches.

On peut diviser notre travail en deux parties principales ; une partie de réalisation de l'appareillage spin coating et un simple dispositif de séchage. La deuxième partie, c'est la validité de l'appareil réalisé en vue des dépôts de couches minces de l'oxyde de

zinc. la déposition des couches minces est effectuée au laboratoire physique au niveau de l'université de Médéa, où on a réalisé de spin coating.
un appareille spin coating de type Holmarck. Ceci, pour faire à la fin une comparaison à partir de différentes caractérisations des propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de zinc obtenu.

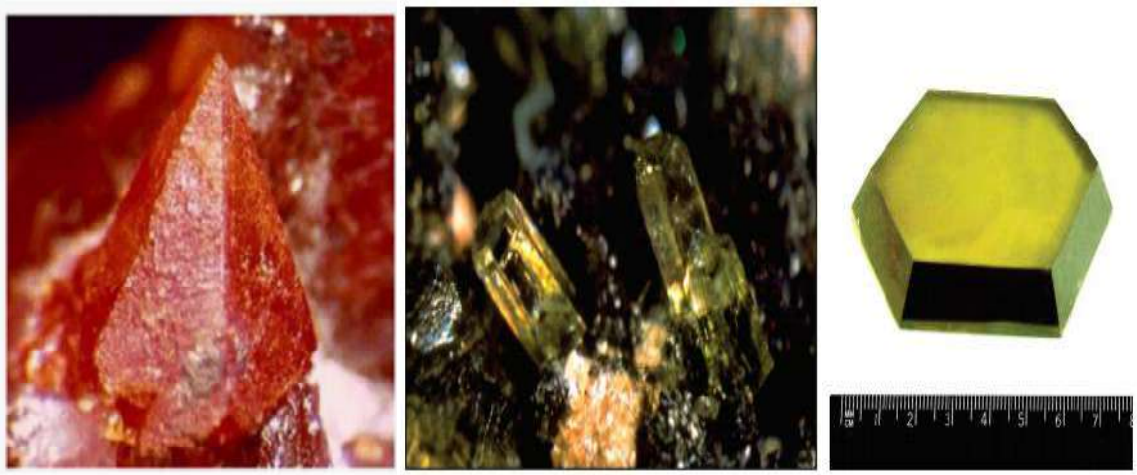
Ce mémoire est organisé de la façon suivante :
Le premier chapitre expose, l'état de l'art de l'oxyde de zinc où nous présentons quelques données sur les propriétés physiques et les domaines d'applications de cet oxyde, ainsi que les différentes techniques de dépôts qui permettent à ce jour d'obtenir des couches d'oxydes transparents et conducteurs.

Le deuxième chapitre décrit les différentes étapes expérimentales suivies pour l'élaboration ; en premier partie la réalisation de l'appareil spin coting et ses composantes ainsi que la préparation de dispositif de séchage. En deuxième partie, nous décrivons les étapes de dépôts des couches minces de l'oxyde de zinc et son traitement thermique

Dans le troisième chapitre nous exposons les résultats de quelques techniques de caractérisation, afin de déterminer quelques propriétés des échantillons obtenues, et nous discutons en détail les résultats, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenu durant ce parcours de travail.

I.1. L'oxyde de zinc :

Le matériau ZnO se trouve à l'état naturel sous forme de « Zincite » (Fig. 1 a,b). Il peut également être synthétisé de manière artificielle sous forme massive (figure 1 c).



(a) (b) (c)

Figure 1 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c). Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau ; pur, il est transparent.

L'oxyde de zinc est un matériau polyvalent occupant une place de choix dans des domaines très différents. Par exemple, sa capacité à absorber les rayons UV fait de lui un composé très présent dans l'industrie pharmaceutique (crèmes solaires) De plus, grâce aux progrès des techniques d'élaboration des semi-conducteurs il est devenu possible de réaliser des structures de très bonne qualité en couches minces ou sous forme de nanostructures. Quant à ses propriétés physiques, sa large bande interdite directe (3,3 eV à température ambiante) et sa forte liaison excitonique (60 meV), permettent d'envisager des dispositifs aux propriétés d'émissions améliorées à température ambiante. L'oxyde de zinc (et ses alliages).

Les composantes non toxiques de ZnO sont le principal avantage qui nous permet de l'utilisé sans la moindre nuisance ou risque biologique, de plus ce matériau est très abondant sur terre, il est aussi un atout indéniable par ce qu'il permet de réduire les coûts de production.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé chimique réalisé à partir de zinc et d'oxygène.

Zn est le symbole de zinc, son numéro atomique 30, sa couleur est le bleu-gris. Ce matériau recouvre environ 0.02 de la lithosphère [1][2][3]. Ce composée est recyclable à l'infini, ilpréserve ses propriétés physiques et chimiques.

I.1.1.Propriétés structurales :

Composé binaire inorganique, l'oxyde de zinc existe sous deux formes cristallines : la structure cubique (Blende) qui apparaît sous des pressions élevées et qui est instable ; et la structure hexagonale (de type Würtzite) qui est thermodynamiquement la plus stable. Dans des conditions normales de température et de pression, les paramètres de maille sont donnés par a = 0,325 nm et c = 0,5206 nm [4]. Le ZnO a aussi la propriété, dans certaines conditions, de posséder des atomes interstitiels, engendrés par l'espace vide entre les atomes de zinc et d'oxygène qui ne remplissent que 40% de l'espace cristallin.

Ne contenant pas de centre de symétrie, la structure compacte de type Würtzite contient deux sous-systèmes de structure hexagonale, l'un de Zn^{2+} et l'autre de O^{2-} , décalés parallèlement à la direction [0001] définie par l'axe c (Figure I.2), selon laquelle la vitesse de croissance est plus élevée. Cette absence de symétrie lui confère la propriété de piézoélectricité et l'incorporation des défauts qui dépendent de la croissance anisotropique du ZnO le long de l'axe c. La superposition des plans de Zn et O alternés, forment destétraèdres dont chacun peut se partager soit avec un sommet, un bord ou une face d'un autre tétraèdre.

Cristallisée sous la forme de Würtzite, ce matériau a la propriété d'être polaire suivant l'axe c. Par convention, la direction +c est définie par la face de l'atome de Zn, alors que la face O est notée par -c. Le ZnO possède ainsi une polarisation spontanée non nulle selon l'axe c, appelée polarisation spontanée, de valeur de -0,05 C/m2 [5].

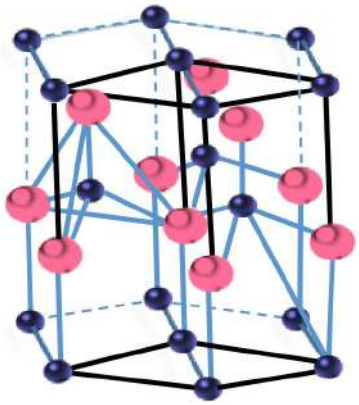


Figure I.2. Maille primitive de la structure Würtzite.

La figure I.3 présente les différents plans atomiques denses dans la structure hexagonale compacte, les plans (0001) sont appelés les plans de base, les plans c ou encore les plans polaires ; alors que les plans non polaires sont appelés les plans prismatiques, définis par les plans (1120) et (1100) qui représentent les plans prismatiques de second ordre (plan a) et de premier ordre (plan m) respectivement

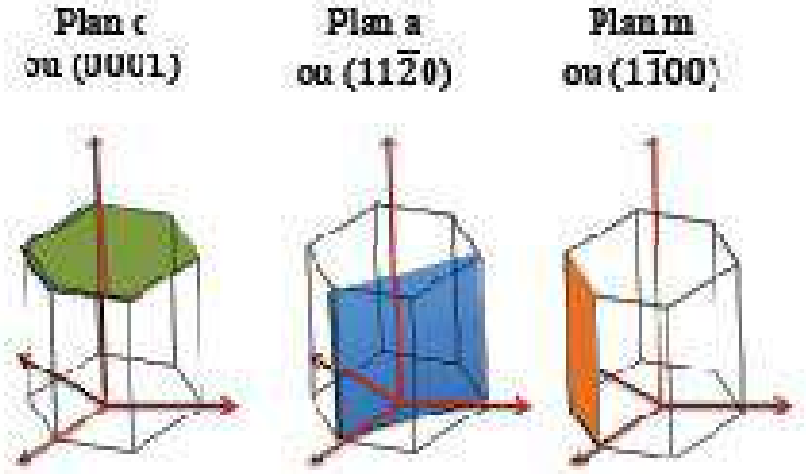


Figure I.3. Les différents plans atomiques denses dans la structure hexagonale compacte.

I.1.2. Propriétés optoélectroniques :

Le ZnO est un matériau transparent, ayant un indice de réfraction égal à 2,0 sous sa forme massive [6]. Étant un semi-conducteur de type II-VI, il possède une grande énergie de liaison d'exciton de 60 meV. Le ZnO dispose d'une large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante. Cette énergie également nommée le « Gap », correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) (Figure I.4 (a)). Toutes ces propriétés lui permettent d'être un concurrent direct du nitrure de gallium (GaN), connu comme un matériau très utilisé dans de nombreuses applications de micro et optoélectronique, et qui possède de nombreuses propriétés structurales et optoélectroniques similaires à celles du ZnO .

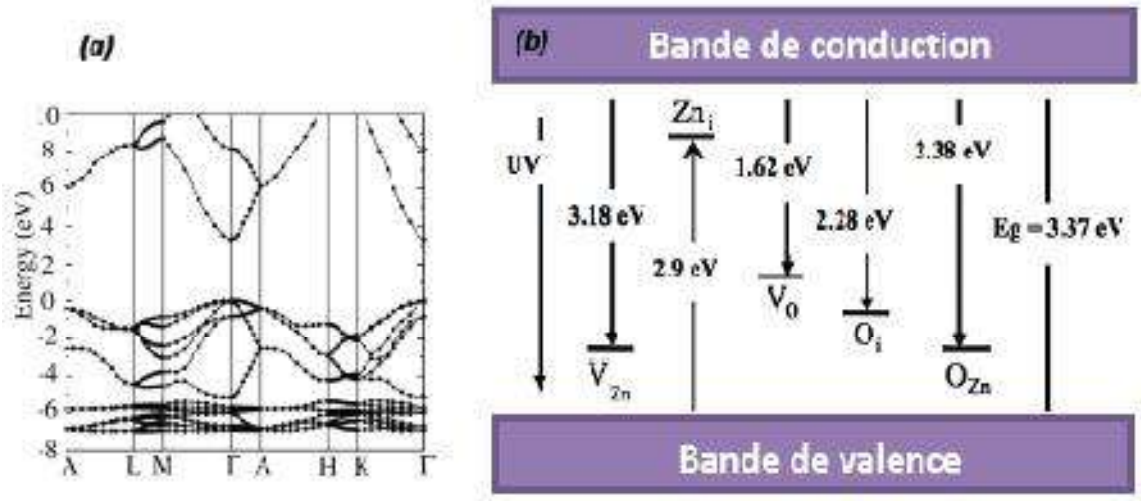


Figure I.4. (a) Structure de bande du diagramme en énergie de ZnO, (b) Diagramme de bande d'énergie du ZnO et niveaux d'énergie des défauts.

Durant la synthèse du ZnO, plusieurs paramètres dont le contrôle est difficile, entrent en jeu. Ce qui engendre l'apparition de certains défauts et impuretés dans le matériau. Ces défauts peuvent rajouter dans la bande interdite des niveaux d'énergie discrets (Figure I.4 (b)), ayant la capacité d'être sous différentes formes. Ils sont classés en trois catégories :

- Les lacunes : c'est l'éjection de l'atome de son site cristallin, créant ainsi une vacance. On peut citer des lacunes d'oxygène et de zinc.

- Les interstitiels : l'interstitiel d'oxygène et de zinc ; ces défauts sont définis par la présence d'un atome hors du réseau.

- Les antisites : c'est l'occupation d'un atome d'oxygène sur l'emplacement de zinc ou inversement.

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n dont la conduction est assurée par les électrons ; ceci est dû à la présence des atomes de zinc interstitiels [7]. Grâce à ses valeurs élevées de l'énergie de bande interdite et de l'énergie de liaison de l'exciton, ZnO acquiert un intérêt considérable pour les applications dans le domaine de l'optoélectronique. La propriété optoélectronique est fortement liée à l'indice de réfraction qui est un paramètre important pour la caractérisation du matériau. Cet indice permet de décrire le comportement de la lumière dans le matériau. Selon l'orientation du cristal, on distingue deux types d'indices :

l'indice de réfraction ordinaire n0, lorsque le rayon est propagé dans une direction ayant une polarisation parallèle à l'axe optique (axe c) ; et l'indice de réfraction extraordinaire ne, qui est défini par une polarisation perpendiculaire à l'axe c du cristal [8].

I.1.3. Propriétés mécaniques :

L'oxyde de zinc est un matériau partiellement mou. Avec une profondeur de pénétration plastique de 300 nm, le ZnO présente une dureté d'environ 5 GPa [9]. L'équipe de recherche Bradby et al. [10] a prouvé que ce semi-conducteur présente un mécanisme primaire de déformation équivalent à celui par glissement selon des plans basaux et pyramidaux. Cette étude a mis en évidence que les dommages occasionnés sur le semi-conducteur de ZnO provoquent une propagation importante des défauts.

Coleman et al. [11] ont montré que les plans perpendiculaires à la surface étaient plus aptes au glissement pour le ZnO orienté suivant l'axe a, ce qui rendait sa dureté inférieure au ZnO orienté suivant l'axe c. Cela signifie que l'orientation des plans de l'oxyde de zinc a un rôle essentiel sur les propriétés mécaniques du matériau.

I.1.4. Propriétés piézoélectriques :

L'effet piézoélectrique est directement lié à la nature de sa structure cristalline. L'oxyde de zinc est constitué d'atomes de zinc et d'oxygène formant un tétraèdre non centrosymétrique ; ce qui conduit à un décalage du centre de charge lors d'une application d'une force externe, avec apparition d'un moment dipolaire. Cette polarisation implique une différence de potentiel entre les faces. Cette propriété permet au matériau de générer une déformation mécanique lors de l'application d'un champ électrique qui provoque un transfert d'ions des mailles élémentaires.

Le ZnO présente une constante diélectrique relative de 8,75 [12], ce qui lui confère un effet piézoélectrique élevé parmi les semi-conducteurs. Ayant la propriété d'être matériau anisotrope, le ZnO est caractérisé par un tenseur à trois constantes indépendantes : e15, e31, e33, ayant des valeurs théoriques de modules de -0,46, -0,55 et 1,19 Cm-2 respectivement [13].

I.1.5. Propriétés photocatalytiques :

L'oxyde de zinc possède également des propriétés photocatalytiques. Sous l'effet d'une excitation lumineuse, le ZnO permet d'accélérer la réaction chimique en augmentant considérablement sa vitesse d'avancement. De ce fait, le semi conducteur aura pour but de conduire à une minéralisation complète du polluant organique via les réactions d'oxydation rapide [14-15], tels les pesticides, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les solvants chlorés, les colorants, les composés pharmaceutiques, les antibiotiques, les composés organiques volatiles (COVs), les inorganiques (cyanures, nitrites), ou encore les composés microbiologiques (bactéries, virus, champignons, etc.).

L'efficacité photocatalytique du ZnO est principalement liée aux procédés de synthèse. Elle dépend essentiellement du degré de perfection du réseau cristallin (lacunes, atomes en positions interstitielles, …). Les procédés utilisés pour l'étude de cette propriété font appel à des dopages.

En général, la concentration des défauts de type donneur est plus élevée par rapport à celle des défauts de type accepteur, ce qui permet au ZnO d'être un semi-conducteur de type n. Le dopage du ZnO peut être effectué en introduisant une quantité minime d'impuretés, telles que les éléments du groupe III (In, Al, et Ga) [16-17] qui sont les éléments substitutionnels pour le Zn ou par les éléments du groupe VII (Cl et I) [18,19] qui sont les éléments substitutionnels pour le O. Par contre, le dopage de type p est difficile à obtenir à cause de la compensation, causée par la présence des donneurs d'hydrogène ou par des processus de formation de défauts communs aux semi-conducteurs qui peuvent engendrer son instabilité [20]. Ce dopage peut être effectué en substituant par n'importe quels éléments du groupe I (Li, Na et K), agissant en tant qu'accepteurs superficiels dans des emplacements de Zn ; ou bien par les éléments du groupe V (N, P et As), agissant en tant qu'accepteurs profonds sur les emplacements de O.

I.1.6. 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.1.6.1. 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.5) circulaire, carré, triangulaire et hexagonale. En plus de ses bonnes propriétés structurales, le ZnO possède aussi des propriétés optiques très intéressantes.

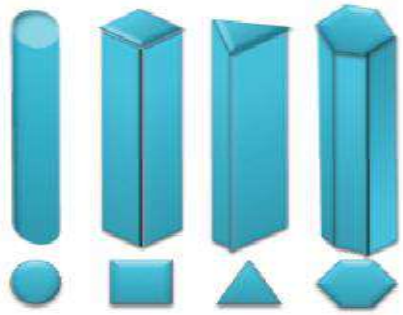


Figure I.5. Classification des nanofils.

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 [21] 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. [22] ont montré que l'augmentation de la surface spécifique améliore la performance de détection du capteur de gaz [23].

I.1.6.2. 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.6). 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 [24,25]. L'avantage de cette technique est qu'elle peut donner différentes formes de fibre (fibres individuelles, films multicouches…).

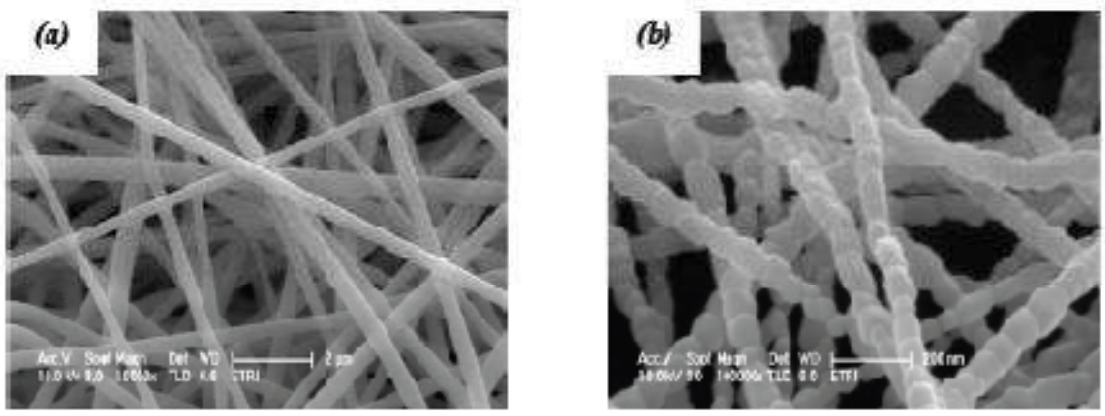


Figure I.6. Images MEB : (a) fibres d'acétate de PVA / composites de zinc, (b) fibres après calcination à 700°C [24]

I.1.6.3. 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 celle des 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 [26]. 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. [27] 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 cœur du 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. [28,29] 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 cœurs de nanofils, mais touche également d'autres couches ; ce qui signifie que l'épaisseur des parois devient difficilement contrôlable. La figure I.7 illustre les images MEB et TEM de nanotubes de ZnO.

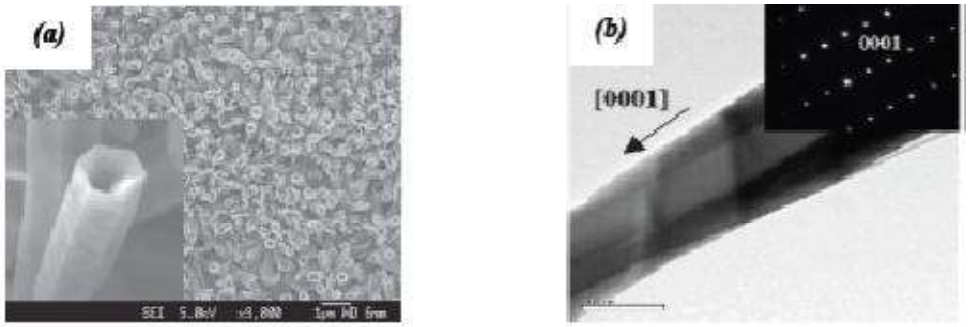


Figure I.7. (a) Image MEB de nanotubes de ZnO, avec un agrandissement d'un nanotube, (b) Image TEM de nanotube avec un cliché de diffraction électronique [30].

I.1.6.4. 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 [31] (Figure I.8). 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.9 (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.9 (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.9 (c)).

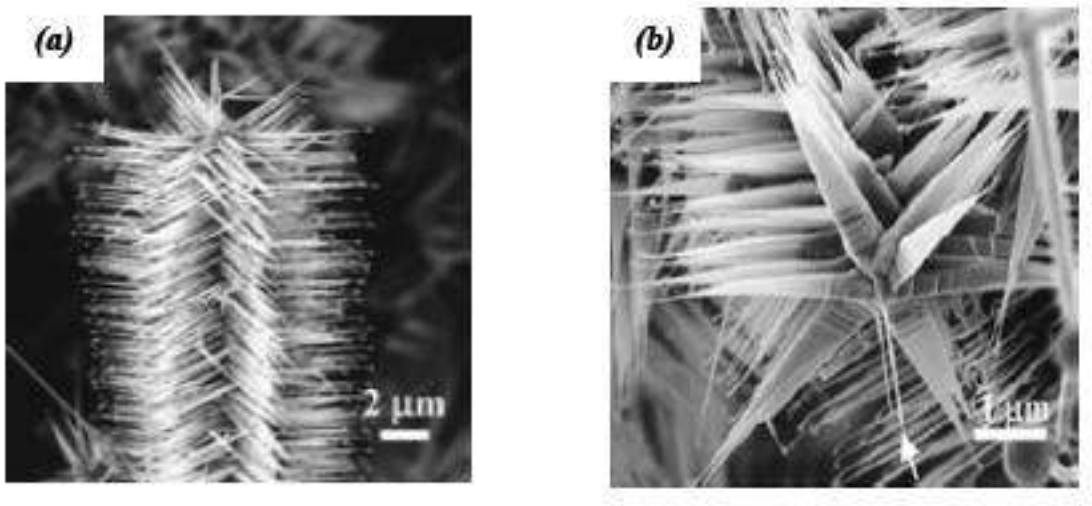


Figure I.8. Images MEB de nano-hélices [31].

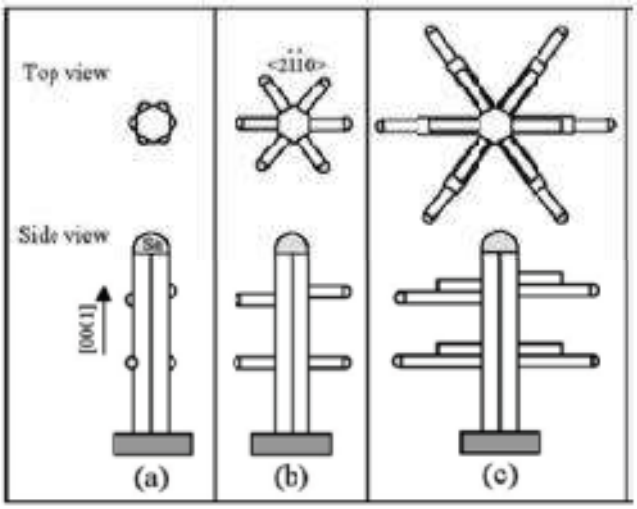


Figure I.9. Mécanisme de croissance des nano-hélices [31].

I.1.6.5. Nano-anneaux / nano-spirales / nano- ressorts :

Il existe aussi d'autres variétés de nanostructures de ZnO, telles que les nano-anneaux, 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 le bas de la structure suivent les plans ± (0001) [32].

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 sont pas 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.10 (b)), une nano-spirale (figure I.10 (c)), ou un nano-ressort (figure I.9 (d)) [33].

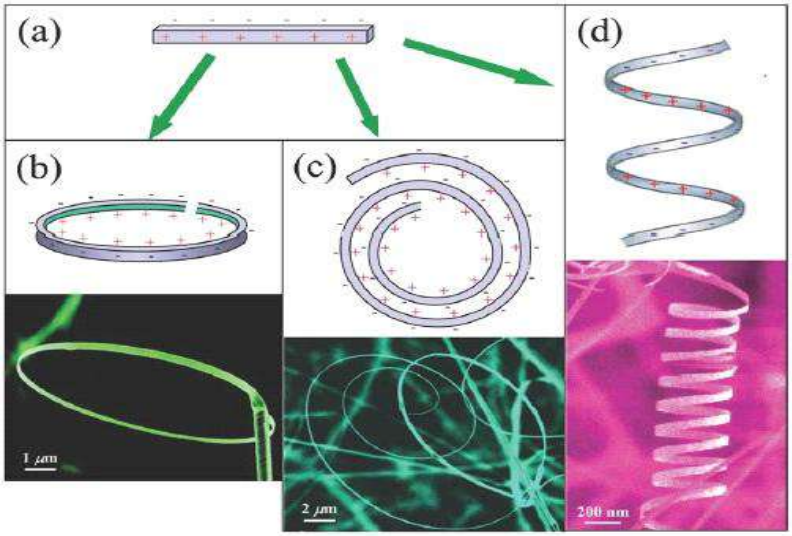


Figure I.10. (a) nano-ceinture polaire, (b) nano-bagues, (c) nano-spirales et (d) nano-ressort de ZnO [32]

I.1.6.6. Cage polyédrique

Synthétisées par procédé de dépôt solide-vapeur, ces structures méso-poreuses ont une forme de tambour polyédrique structurée sous forme de cage sphérique et leurs coquilles texturées sont obtenues par un auto-assemblage de nanocristaux de ZnO suivant un processus d'oxydation de surface épitaxiale (Figure I.11).

L'équipe de Gao [33] a proposé un mécanisme de croissance qui décrit le processus de solidification des gouttelettes de Zn, l'oxydation de surface, suivi par une sublimation. Cette équipe de recherche a pu obtenir différentes formes de structures. Une croissance à une haute température provoque l'effondrement d'une surface de la coquille et forme par la suite une cage. La figure I.10 décrit les différentes étapes du mécanisme proposé par ces chercheurs.

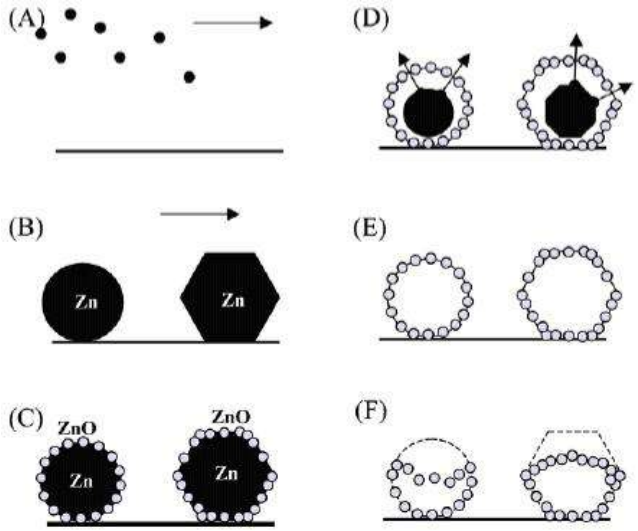


Figure I.11. Mécanisme de croissance proposé pour la formation des cages et des coquilles composées de nanocristaux de ZnO. (A) dépôt de la phase vapeur de Zn porté par le gaz d'Ar, (B) Dépôt des gouttelettes de Zn sous différentes formes de cristaux (Sphérique ou hexagonale), (C) Oxydation de surface et production des nano-cristaux de ZnO sur la surface de Zn, (D-E) Étape d'évaporation et sublimation et formation des structures de ZnO, (F) Effondrement de la cage en coquille en raison de frittage causé par une haute température. [34].

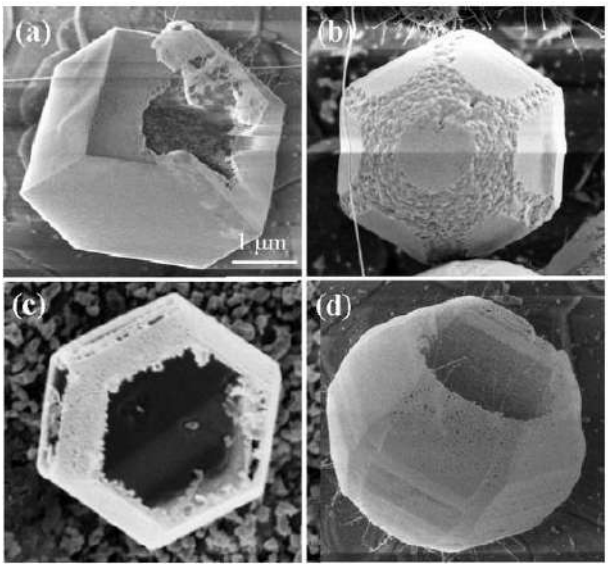


Figure I.12. Images MEB : (a, b) coquilles et (c, d) cages polyédriques de ZnO monocristallin [34].

I.2. 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.

I.2.1. 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 de la paire « électrontrou », un dispositif constitué de deux semi-conducteurs, l'un de type n qui a la propriété d'être chargé en électrons, et l'autre de type p ayant un excès en trous positifs, est nécessaire (Figure I.14 (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'un côté et les charges positives de l'autre côté du système ; ce qui limite la recombinaison des paires électron-trou [35].

L'oxyde de zinc a été largement étudié pour les cellules solaires nanostructurées(Figure I.13 (b)). En effet, certains auteurs ont montré que l'utilisation de l'oxyde de zinc sous certaines conditions peut améliorer la performance de la cellule photovoltaïque. Doyoung et al. [36] ont démontré que la lumière a une meilleure diffusion avec une surface plus rugueuse, composée des nanofils de ZnO. Cette dernière augmente le trajet du photon et 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 du spectre d'absorption du rayonnement solaire entrainant ainsi l'augmentation du rendement énergétique de la cellule photovoltaïque [37].

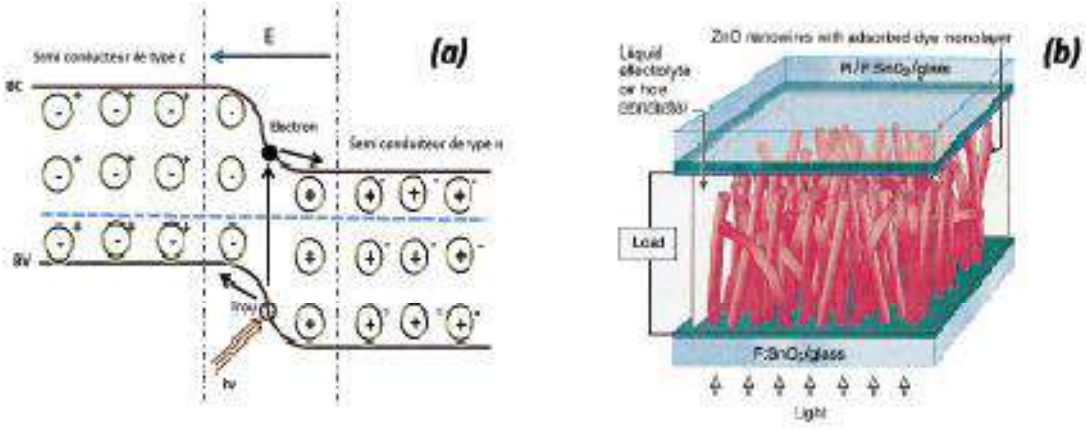


Figure I.13. (a) Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque avec une hétérojonction p-n, (b) Schéma d'une cellule solaire sensibilisée au colorant à base de nanofils[38].

I.2.2. Diodes électroluminescentes :

La diode électroluminescente a pour rôle de convertir une énergie électrique en irradiation lumineuse (Figure I.14 (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 [39]. Cependant, l'obtention de la couche p pour le ZnO rencontre encore des difficultés [40]. Certains chercheurs ont alors développé une autre approche, pour obtenir des diodes électroluminescentes, via une hétérojonction de ZnO (type n) avec un autre semiconducteur de type p (par exemple, CuGaS2 [41] ou Cu2O [42]). 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 [43-44]. Lee et al. [45] 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.

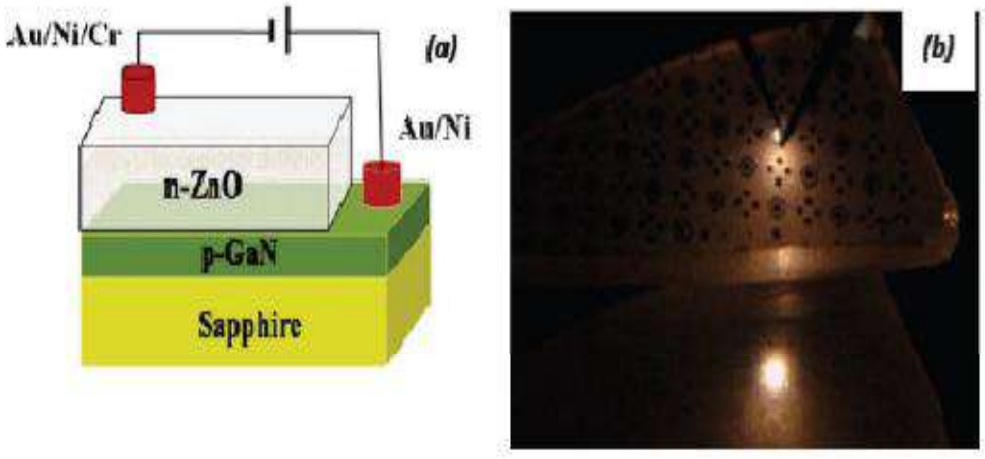


Figure I.14. (a) Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO,
(b) Émission de lumière par une LED de n-ZnO / p-GaN sous air ambiant [45].

I.2.3. 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'une contrainte mécanique ; et inversement, ils peuvent être déformés mécaniquement par l'action d'un champ électrique (Figure I.15 (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 [46].

L'équipe de recherche de Wang [47] 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 générer une efficacité de 17 à 30%.

Lin et al. [48] 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 et 0,6 mA, respectivement, ce qui correspond à une densité de puissance de sortie de 5,3 mW/cm3 . Lin et al. [49] 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 µA

pour 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/s de flux d'air (Figure I.15 (b)).

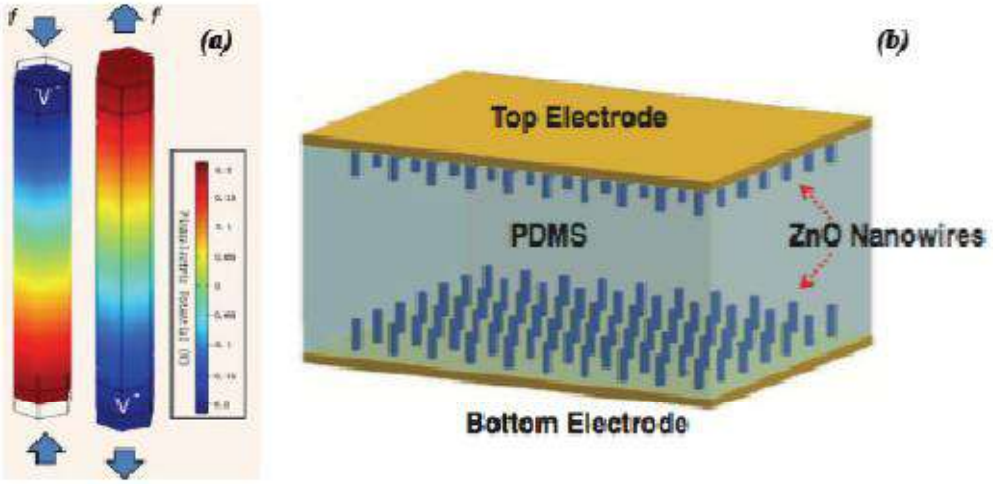


Figure I.15. (a) Distribution du potentiel pour un nanofil de ZnO (Ø ~ 50 nm ; L ~ 600 nm) sous une contrainte latérale de 80 nN [50], (b) Schéma d'un nano-générateur à base d'oxyde de zinc [49].

I.2.4. 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 comme un 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 semiconducteur.

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 [51,52]. Eriksson et al.[51], 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 polycristallin. Mais le post recuit à haute température peut provoquer une augmentation de la taille des nanoparticules et diminuer considérablement la sensibilité du capteur [53].

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 [54,55].

I.2.5. Photocatalyseurs :

En 1972, Fujishima [56] 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, les 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 [57], grâce à son fort pouvoir oxydant. Xu et al. [58] 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 μm) soumis à une irradiation UV. La figure I.16 (b) montre que la concentration du produit résiduel est fortement réduite grâce à la grande surface spécifique des nanofils du ZnO (figure I.16).

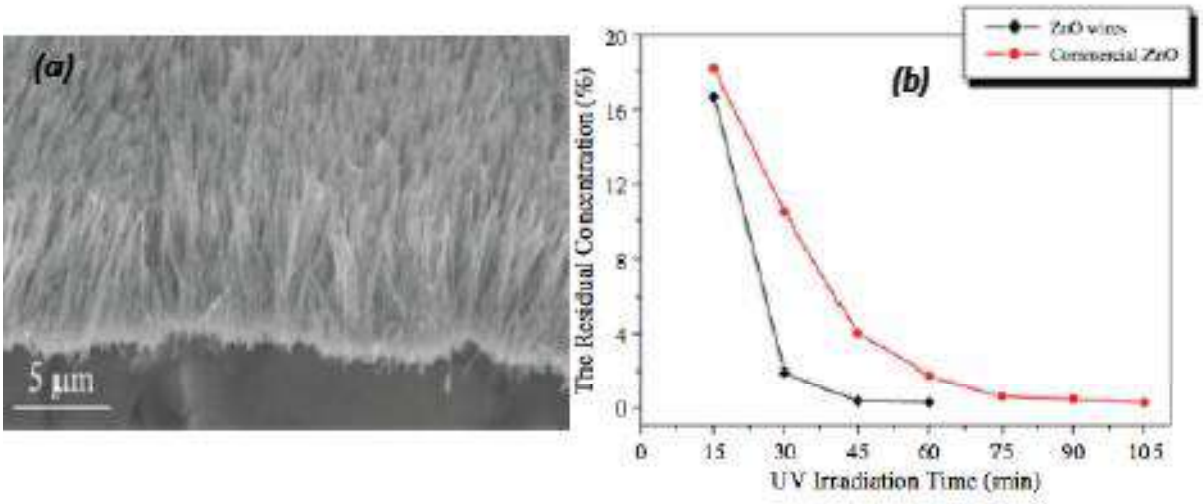


Figure I.16. (a) Image MEB de nanofils de ZnO en vue transversale utilisé en tant que photocatalyseur, (b) Courbes de concentration de naphtalène résiduel avec différents temps d'irradiation d'UV sur les nanofils de ZnO, et les poudres commerciales de ZnO [58].

L'efficacité de la dépollution du ZnO dépend non seulement de la surface spécifique des nanostructures, mais aussi de leurs propriétés structurales telles que déterminées par le degré de

perfection du réseau cristallin et la concentration des lacunes et les atomes en positions interstitiels, etc [59].

I.3.Les couches minces :

Une couche mince est défini par une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau, ce dernier appelé substrat dont l'épaisseur de la couche est en général de dimension très petite par rapport aux dimensions du substrat, elle a été fortement réduite de tell sorte qu'elle varie de quelques nm à quelques µm [60][1]. Cette propriété c'est la première caractéristique d'une couche mince.

La majorité des propriétés physiques peut être perturbée par cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau. Le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait que dans l'état massif, on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince, au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est évident que plus l'épaisseur sera faible, plus cet effet de bidimensionnellité sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. C'est la différence essentielle entre les deux formes de matériaux. Les propriétés structurales de la couche qui y est déposée, sont très fortement influencées par le substrat [61]. Aussi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle soit déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin comme le silicium. L'intérêt des couches minces provient essentiellement de deux caractéristiques : d'une part, l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques à cause du déficit et de la cherté des matériaux. D'autre part, la simplicité des technologies mises en œuvre pour leur réalisation.

Les couches minces sont produites par une grande variété des matériaux. Citons les métaux, les alliages, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures),

les composésion termétalliques, les semiconducteurs et les polymères [2].

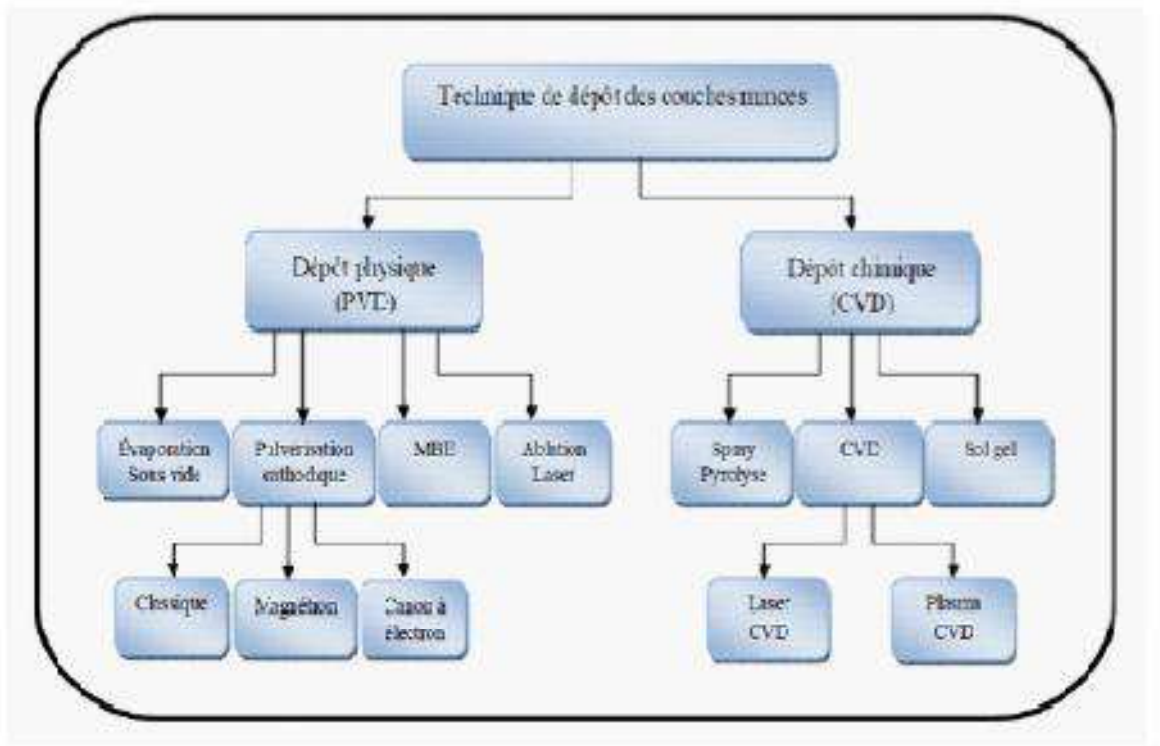


Fig. 1.17 – : Présentation des principaux procédés de dépôt de couches minces [6].

I.4. Techniques de synthèse des nanofils de ZnO :

Afin de contrôler la croissance des nanofils de ZnO, le procédé est généralement composé de deux étapes. La première étape a pour rôle de générer des germes nanométriques monocristallins ; cette couche tampon peut être déposée par différentes techniques. Le choix de la méthode se rattache à l'épaisseur de la couche souhaitée, à la nature du substrat et aux conditions de croissance telles que la température. La seconde étape consiste à la croissance des nanofils sur la couche tampon réalisée précédemment. Pour leurs diverses applications, les nanostructures de ZnO à une dimension (1-D) peuvent être obtenues en utilisant une grande variété de techniques.

I.4.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD) :

Cette méthode est largement utilisée pour la synthèse de nanostructures de ZnO. Cette technique a pour principe de former sur le substrat un agrégat, ce dernier peut être obtenu par différents procédés décrit dans ce qui suit :

Ablation laser (PLD) :

Le dépôt assisté par un faisceau laser pulsé est une technique qui permet d'obtenir des nanofils avec de très bonnes propriétés optiques et structurales. Elle consiste à utiliser sous vide

un rayonnement ayant une haute énergie, qui va provoquer la formation d'un plasma, l'apparition d'un champ électrique dans la direction perpendiculaire à la surface de la cible, et produire par la suite des particules qui vont se déposer sur la surface du substrat placé en face de la cible (Figure I.18). Tien et al. [62] ont rapporté que la température est un paramètre important dans le procédé PLD. En effet, une croissance des nanofils de ZnO élaborés à une pression d'oxygène de 500 mTorr, à des températures allant de 550 à 800°C, a montré que le diamètre des nanofils diminue avec l'augmentation de la température. Le diamètre passe de 500nm à 500°C, jusqu'à 100nm pour une température de 800°C.

Zhang et al. [61] ont trouvé que la pression partielle d'oxygène dans le milieu de croissance peut influencer la qualité morphologique des nanofils de ZnO (Figure I.19).Ainsi,lorsque la pression partielle d'oxygène est élevée, la morphologie présente des imperfections notables.

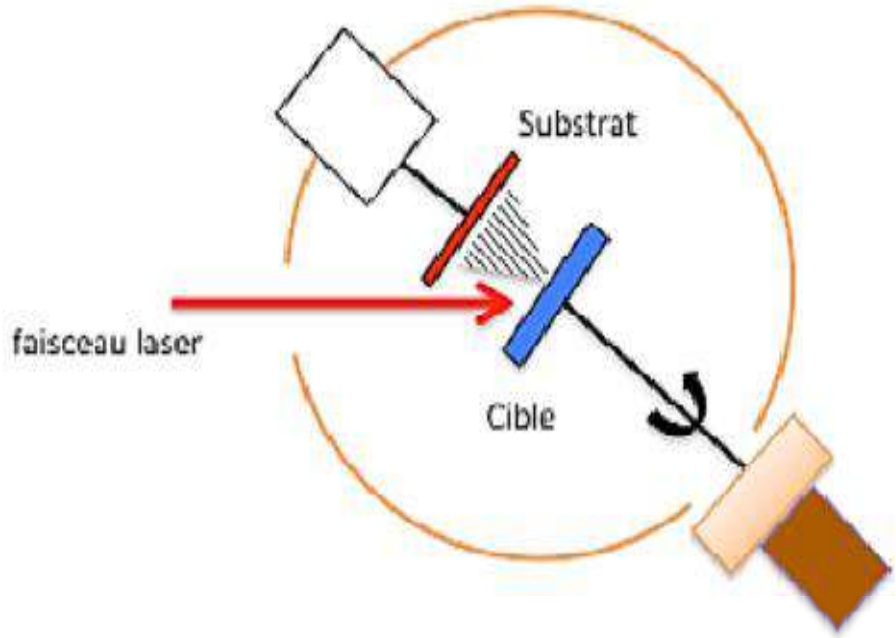


Figure I. 18. Principe de fonctionnement de l'ablation laser PLD.

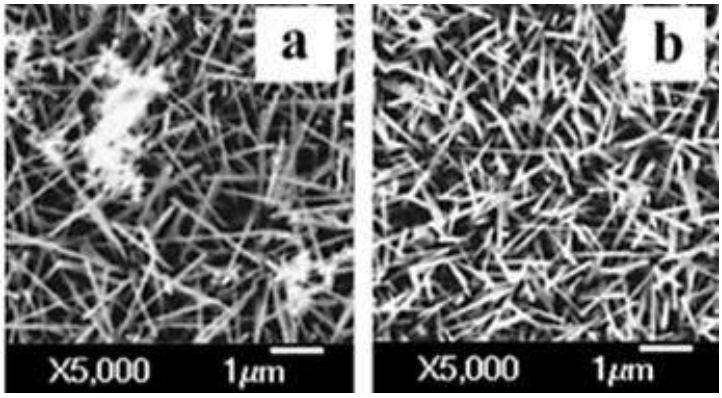


Figure I.19. Image MEB de nanofils de ZnO obtenus par PLD, sous différentes pressions partielles d'oxygène de 2 Torr (a) et de 0,2 Torr (b) [63].

Pulvérisation cathodique :

La création d'un plasma par l'application d'un gaz ambiant, sous l'effet d'un champ électrique, permet la production d'ions qui auront pour rôle de bombarder la surface de la cible et, par effet de transfert cinétique, les atomes délogés de la cible vont se condenser sur le substrat mis à proximité.

En général, cette technique a été limitée à l'élaboration des couches minces. Cependant, Chiou et al. [64] ont mis en évidence l'utilisation de cette technique pour la croissance des nanofils de ZnO, sous une atmosphère d'argon. Ils ont pu obtenir des nanofils de diamètre de 55 nm (Figure I.20)



Figure I.20. Image MEB d'une vue transversale d'une croissance de nanofils de ZnO par procédé de pulvérisation cathodique [64].

I.4.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

La technique CVD peut produire des matériaux solides de propriété très performante et d'une grande pureté ; ce qui fait d'elle une méthode efficace pour la croissance des nanofils de ZnO **.**

Ce procédé consiste à mettre le substrat en contact avec un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, sous vide et dans une atmosphère contrôlée. Les précurseurs auront la capacité de réagir et/ou se décomposent à la surface du substrat pour produire le dépôt voulu. Les sous-produits en phase gazeuse générés par les réactions chimiques seront évacués par le flux gazeux présent dans le réacteur. Parmi les méthodes utilisées pour la formation des nanofils de ZnO en CVD, nous pouvons décrire celles qui suivent :

I.4.2.1 Dépôt par mécanisme Vapeur Liquide Solide (VLS) :

La méthode VLS permet de contrôler avec précision les sites de nucléation des nanofils. Les nanostructures ZnO sont synthétisées en présence de catalyseur métallique comme l'or, le fer ou l'étain, qui doit être sous forme de gouttelettes. Ces dernières sont mises en contact avec le précurseur qui est en état gazeux (vapeur), permettant ainsi, sous des conditions de pression et de température bien précises, la croissance des nanofils suivants en trois étapes :

- L'incorporation sélective des espèces à faire croître depuis la phase vapeur dans la goutte métallique.
- La diffusion de ces espèces à travers et sur la surface de la goutte jusqu'à sursaturation.
- La condensation / cristallisation à l'interface entre la goutte et le substrat conduisant à la croissance des nanofils.

La figure I.21 regroupe les différentes étapes du dépôt par mécanisme vapeur liquide solide (VLS).

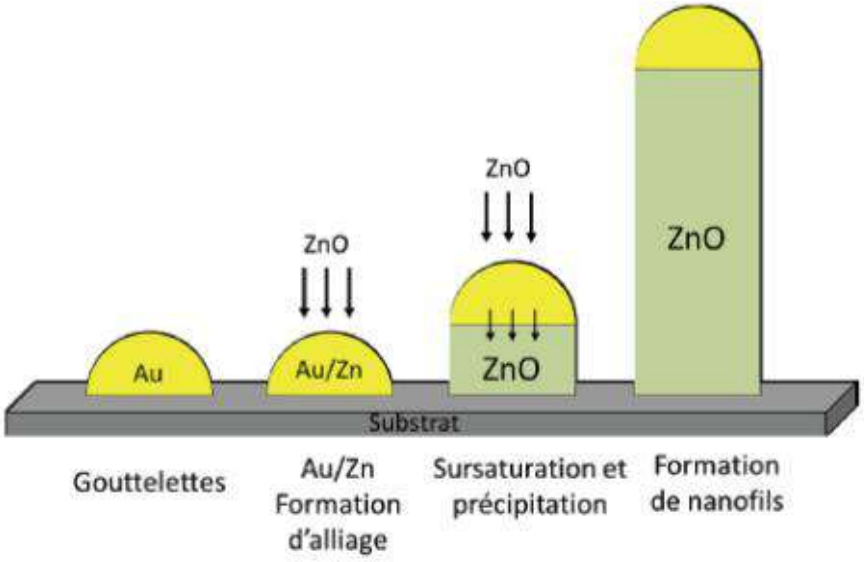


Figure I.21. Schéma représentatif du mécanisme VLS.

Il est important de noter que la pression partielle des précurseurs et la pression de la chambre sont les deux paramètres importants qui influent sur le mécanisme de croissance et la structure des nanomatériaux obtenus. Huang et al. [65] ont démontré la possibilité de faire croître les nanofils verticaux de ZnO à haut rapport de forme selon un motif prédéfini (Figure I.22).

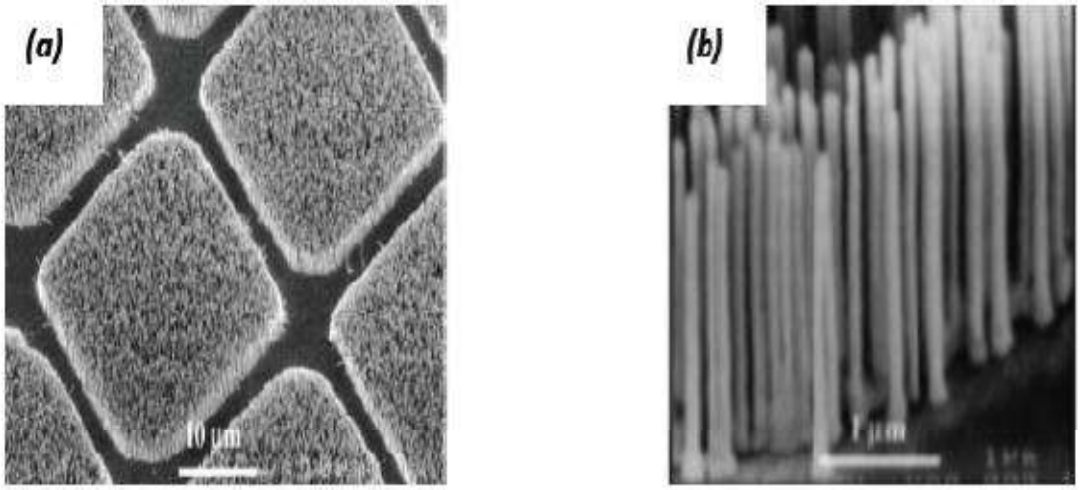


Figure I.22. Images MEB d'un réseau de nanofils de ZnO cultivés sur des substrats de saphir par procédé VLS, (a) vue de dessus, (b) vue transversales [65]

Le mécanisme VLS présente l'avantage d'avoir une vitesse de croissance élevée et avoir la possibilité de contrôler la géométrie des nanofils. Mais, d'un autre côté, la présence de particules résiduelles à l'extrémité du nanofil lui confère un inconvénient. En effet, les particules de catalyseur peuvent modifier les propriétés physiques des nanofils obtenus.

I.4.2.2 Dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) :

Cette technique de dépôt est quasi-similaire au procédé CVD, cependant cette méthode repose essentiellement sur l'utilisation de composés organométalliques pouvant aussi servir de précurseur dans le but de catalyser la réaction chimique. Muthukumar et al. [66] ont rapporté dans leurs travaux la croissance sélective des nanofils de ZnO sur divers substrats, en utilisant le procédé MOCVD. Les nanofils de ZnO synthétisés sur différents substrats présentent de très bonnes propriétés optiques. La taille moyenne des nanostructures obtenues est de 40 nm (Figure I.23).

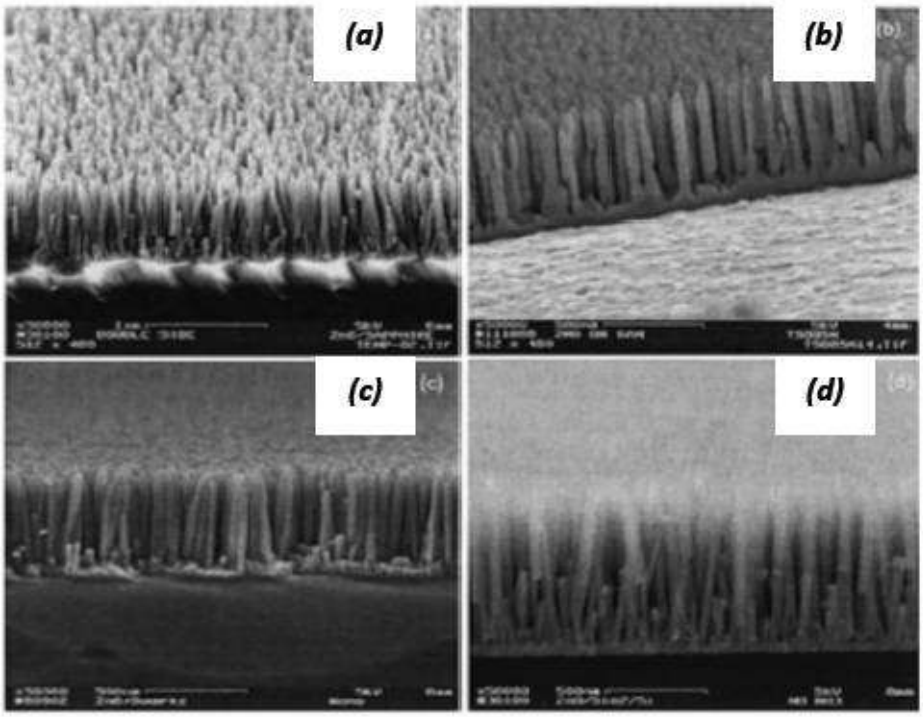


Figure I.23. Croissance des nanofils sur différents substrats : (a) Al2o3, (b) GaN, (c) silice fondu, (d) SiO2/Si [66].

I.4.2.3 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) :

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) s'effectue à des températures inférieures à 300°C, grâce au plasma qui apporte l'énergie nécessaire pour la réaction chimique. Le plasma est créé, dans un milieu gazeux, par l'application d'une décharge électrique. Cette technique a été largement utilisée pour la synthèse des couches minces [67].

Liu et al. [68] ont pu obtenir des nanofils de ZnO par procédé PECVD sur différents substrats (Saphir, Pt, Si), avec un précurseur gazeux de diéthylzinc, sous une pression maintenue entre 3 à 20 mTorr.

Haniff et al. [69] ont synthétisé des nanofils de ZnO sur des substrats de Si recouverts par différentes épaisseurs de couche d'Au. Cette étude a montré que la croissance de nanofils de ZnO n'a pu être réalisée uniquement qu'en présence de couches minces d'Au comme catalyseur. Par contre, une couche épaisse du catalyseur d'Au entraine la formation de couches de ZnO au lieu des nanofils.

I.4.3. Croissance en solution :

Connue comme méthode d'élaboration en solution aqueuse et à basse température (généralement T < 100°C), la croissance en bain chimique présente l'avantage d'être très écologique, très facile à mettre en place et à faible coût d'investissement en équipement, par rapport aux PVD et CVD. Cette technique de croissance présente aussi l'avantage de pouvoir travailler sur des substrats qui sont instables à de hautes températures, comme le verre, plastique, etc...

I.4.3.1 La synthèse hydrothermale / Croissance en bain chimique (CBD) :

À l'heure actuelle, la méthode de synthèse hydrothermale est une des méthodes les plus utilisées pour préparer des nanofils de ZnO, grâce à ses nombreux avantages, tels que la faible température de croissance, le faible coût d'élaboration et l'excellente maniabilité. Cette méthode repose sur une croissance en un milieu aqueux et permet l'obtention de nanostructures ayant une bonne qualité cristalline avec différentes formes et tailles [70]. Ce procédé s'effectue tout d'abord par le dépôt d'une couche tampon qui peut être déposée par plusieurs techniques telles que : le dip-coating, le spin-coating [71,72], la pyrolyse d'aérosol [73], etc.. Cette couche va être soumise à une forte température afin de produire des sites de germination sur lesquels s'effectuera la croissance des nanofils. Après la réalisation de la couche de germination, le substrat sera

immergé dans la solution de croissance. Celle-ci est composée d'un sel de zinc ($Zn(NO_3)$, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$…) qui apporte des ions Zn^{2+} nécessaires pour constituer des nanofils de ZnO, et d'une solution à base d'hydroxyde (NaOH, KOH, NH_4OH) ou contenant une espèce aminée (HMTA, EA, DETA, NH_3) qui auront pour rôle de produire les deux principaux précurseurs à la synthèse en solution de ZnO suivant les réactions suivantes :

$$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} ZnO \quad \text{(I.1)}$$

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + ZnO \quad \text{(I.2)}$$

Dans le procédé hydrothermal, le pH de la solution de croissance joue un rôle très important dans la synthèse des nanofils de ZnO. Dans les travaux antérieurs de l'équipe de recherche de Yamin LEPRINCE [74], Il a été constaté qu'une solution acide pouvait endommager la couche tampon, conduisant ainsi à l'apparition de quelques trous au niveau de la surface de l'échantillon. Par contre une homogénéité de surface a été observée pour une croissance réalisée à des pH compris entre 7,0 et 7,4.

I.4.3.2 Synthèse par voie électrochimique (ECD) :

Ce procédé se base sur des réactions électrochimiques ayant lieu entre l'électrolyte et des électrodes. Le principe consiste à mettre un métal dans une solution ionique ; ce qui va provoquer un échange électronique entre eux **.**

Afin d'obtenir le matériau de ZnO voulu par cette technique, la production d'ions OH! par réduction cathodique de différents précurseurs est très importante. Ces ions vont réagir avec les ions Zn^{2+} présents dans la solution pour donner un précipité instable $Zn(OH)_2$ qui va se transformer en ZnO comme produit final suivant la réaction suivante :

$$Zn^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O. \quad \text{(I.3)}$$

L'électrodéposition peut être réalisée avec ou sans matrice contenant des pores au diamètre bien précis. Généralement les ions OHsont obtenus en utilisant des précurseurs tels que l'oxygène ou H2O2. Le nitrate de zinc (Zn(NO3)2) peut être employé comme précurseur de l'ion Zn2+. Zheng et al. [75] ont étudié la synthèse des nanofils de ZnO par réduction de NO3- en utilisant une matrice de type AAM (Anodic Alumina Membrane) qui sera dissoute après l'obtention des nanofils. La croissance avec matrice permet de réaliser un réseau de nanofils avec une géométrie bien contrôlée dans l'espace. Une croissance sans matrice avec du Zn(NO3)2comme précurseur engendre un réseau de nanofils de ZnO moins homogène.

D'autres auteurs ont pu obtenir des nanofils de ZnO par procédé d'électrodéposition sans matrice et cela en utilisant de l'oxygène comme précurseur pour saturer la solution de croissance. Le groupe de Lévy-Clément [76] a obtenu des réseaux de nanofils de ZnO par procédé d'électrochimique composé de trois électrodes : un substrat en verre recouvert d'une couche d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) en guise d'électrode de travail (cathode) qui sera par la suite recouverte d'une couche tampon nanocristalline de ZnO déposée électrolytiquement, sur lequel seront déposés les nanofils de ZnO, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée (SCE). Ces électrodes sont plongées dans une solution de chlorure de zinc (ZnCl2) et de chlorure de potassium (KCl) utilisés respectivement comme précurseur de zinc et électrolyte, sous un barbotage en oxygène.

Zaera et al. [77] ont d'abord revêtu les substrats par une couche tampon de ZnO nanocristallin en mode galvanostatique en imposant un courant constant entre l'électrode de travail et la contre-électrode, à température ambiante. Au-dessus de la couche tampon, les nanofils de ZnO seront déposés à 80°C en mode potentiostatique avec un potentiel constant de – 1 V. L'électrodéposition a été réalisée à différentes concentrations de KCl (de 5. 10-2 M à 3,4 M) et à une concentration constante de ZnCl2 égale à 5. 10-4 M (Figure I.24). Cette étude a montré le rôle majeur que joue KCl comme source de l'ion Cl- : une augmentation considérable, de 0,6 à 4,4 μm, a été observée en longueur de nanofils lorsque la concentration du KCl varie de 5x10-2 M à 3,4 M.

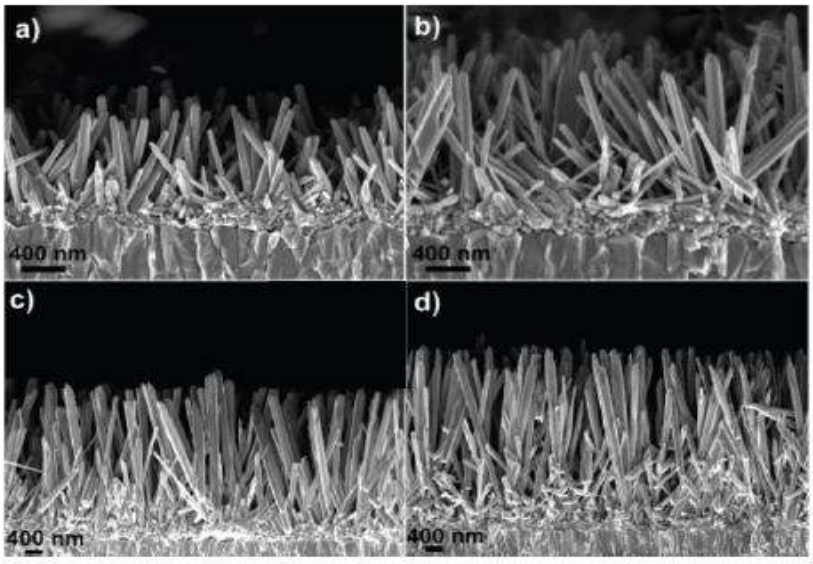


Figure I.24. Images MEB des coupes transverses des réseaux de nanofils de ZnO déposés sur la couche tampon (surface de 2 cm2). Les réseaux de nanofils de ZnO ont été obtenus à partir de différentes [KCl] : 5x10-2 M (a), 1 M (b), 2 M (c) et 3,4 M (d). Le volume de la solution est de 100 mL. La densité de charge utilisée est de 20 C/cm2 [77].

Dans les travaux de sa thèse, T. Brouri [78] a pu synthétiser un réseau de nanofils de ZnO monocristallins et orientés selon l'axe c. Il a pu mettre en évidence dans ses études le rôle de la concentration du KCl et de celle du ZnCl2 dans la solution de croissance : le précurseur KCl avait pour rôle de réguler la force ionique de l'électrolyte, en la maintenant constante lorsqu'il est en excès par rapport au précurseur de zinc, et une augmentation de la concentration de ZnCl2 augmentait le diamètre moyen des nanofils tout en pouvant conduire à un phénomène de coalescence (regroupement de plusieurs nanofils durant la croissance).

I.4.3.3 Dépôt sol-gel :

La synthèse sol-gel a émergé comme une technique extrêmement polyvalente pour la préparation de matériaux microporeux de haute pureté, avec des propriétés physiques et chimiques bien contrôlées. Comme les structures sont formées dans des conditions d'équilibre non thermodynamique, c'est la voie la plus appropriée pour la synthèse de matériaux hautement poreux et amorphes, qui seraient autrement inaccessibles. La silice est de loin le plus ancien et le plus étudié des systèmes sol-gel. Les premiers alcoxysilanes ont été préparés dès 1844 [79] ; mais il a fallu attendre la fin des années 1910, jusqu'à ce que les premières structures solides soient produites à partir de ces agents avec la technique sol-gel [80].

Le procédé sol-gel consiste à l'hydrolysations des molécules tels que des alkoxydes, afin d'obtenir une suspension colloïdale (sol) qui sera condensé par la suite afin de libérer les molécules d'eau et d'alcool, et former ensuite un réseau dans la phase liquide (gel). Les caractéristiques du réseau obtenu sont liées à de nombreux paramètres tels que le pH, la température, la concentration des réactifs. Qiu et al. [81] ont élaboré des nanofils de ZnO orientés en déposant sur un substrat de verre, un mélange de ZnAc2 dissous dans 2- methoxyethanol-monoethanolamine à température ambiante. Par la suite, le substrat a été soumis à un traitement thermique dans le but d'obtenir des germes (nanocristallites du ZnO) sur le substrat, afin de faire croître les nanofils sur ces germes (Figure I.25).

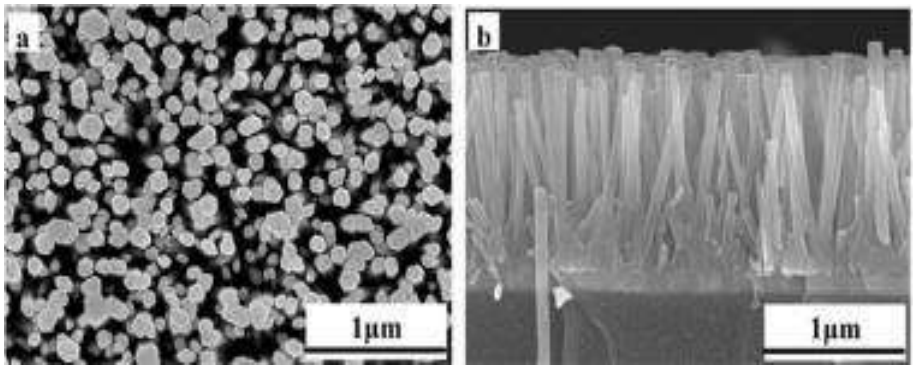


Figure I.25. Images de réseaux d'un réseau de nanofils de ZnO bien alignés, obtenus par le dépôt sol-gel : (a) vue de dessus, et (b) coupe transversale [81].

Yin et al. [82] ont travaillé sur la précipitation des nanofils ayant un diamètre de 2 nm, obtenu par l'ajout à température ambiante de l'EtOH au mélange de 4 mM de ZnAc2 avec 15 mL de trioctylamine et 12 mM d'acide oléique. Yue et al. [83] ont synthétisé des nanofils de ZnO dans des pores d'une membrane ultramince à base d'oxyde d'aluminium (AAO). Le principe consiste à faire dissoudre de l'acétate de zinc et de la diéthanolamine dans de l'éthanol à température ambiante ; les membranes AAO ont été immergées dans la solution pendant 30 minutes et laissées sécher à l'air puis mises au recuit pendant 2h à 500°C. Après la croissance des nanofils, l'échantillon a été mis dans une solution de NaOH pendant 20 minutes dans le but de faire dissoudre la membrane AAO et obtenir les nanofils voulus.

I.5. La méthode de sol gel :

I.5.1 Principe de sol-gel :

Le procédé sol-gel [2], consiste à aboutir à un matériau solide à partir d'une solution liquide par des réactions chimiques.

La solution de départ contient en général un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Ces derniers sont dosés de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. Le précurseur est imposé par la nature du matériau .

souhaité et les propriétés chimiques du précurseur. Enfin un traitement thermique adéquat faisant intervenir des phénomènes physiques et mécaniques nous permet d'obtenir un matériau de bonne qualité [84][85].

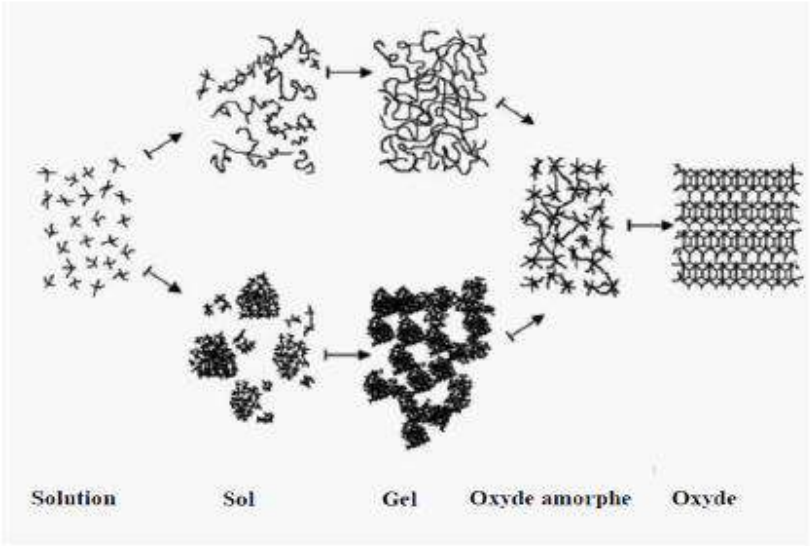


Figure I.26 – : Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin [86].

I.5.2.Mécanismes réactionnels :

L'exposé des différentes étapes de formation de l'oxyde permettra par la suite de comprendre le rôle de chaque constituant des solutions élaborées [87][88]. Le procédé sol-gel repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation[89][90][91] .

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-(OR) n + H2O ---------» HO-M-(OR) n-1 + R-OH [92]

La condensation

Deux étapes de réactions peuvent succéder à l'hydrolyse pendant lesquelles des liaisons se forment et le réseau commence à croître

M-OH + YO-M ---------» M-O-M + Y-OH (Y=H ou R) [93]

I.5.3.Transition sol-gel :

Il y a une création d'amas polymériques dont la taille croit avec le temps au cours de la polymérisation, la viscosité devient également infinie quand l'un de ces amas atteint une dimension infinie, c'est-à-dire la taille du récipient, c'est ce qu'on appelle le point de transition sol gel. Ce point est illustré sur la figure 1.26

L'amas continue à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petit à partir de ce point. Le gel est formé quand toutes les liaisons ont été utilisées.

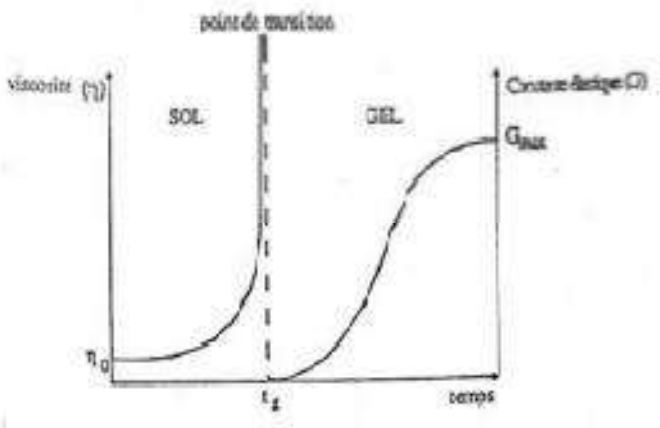


Figure I.27 – : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel [94].

Le point tg correspond au temps au bout du quel la transition sol gel est atteinte. La figure 1.26 explique le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la

viscosité du sol en fonction du temps. Une fois que la viscosité devient infinie le gel est complètement formé.

I.5.4.Les paramètres influençant la cinétique des réactions :

La température : ce paramètre intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides [95].

Le choix de procureure et de sa concentration : on choisit les procureurs à partir de leur réactivité, et le type d'échantillon que l'on veut élaborer. [96][97] .

En plus de ces deux paramètres il ya aussi le chois de solvant et le pH de sol. [98][99][100] .

I.5.5.Traitement Thermique :

Il est possible de préparer le matériau souhaité lorsque l'élaboration de la solution est complète, pour une opération d'évacuation du solvant les gels doivent être sèches, cetraitement basé sur deux étapes ; les suivantes :

Le Séchage :

C'est le point de démarrage dans le traitement thermique ou la température est base entre 20 et 200°C afin d'évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide (alcool, eau) suivi par les condensations entre groupes M-OH présents dans le gel [93][101].

Les canaux existants dans le matériau sol-gel poreux permettent de produire le procédé d'évaporation. Ce dernier se produit grâce aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

Le recuit :

C'est la deuxième phase dans le traitement thermique est nécessaire dans la formation du matériau.

Ce traitement à deux fonctions principales : d'une part l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ, d'autre part, la densification du matériau.

Généralement les recuits sont réalisés aux températures comprises entre 300 C et 700 C [94][102].

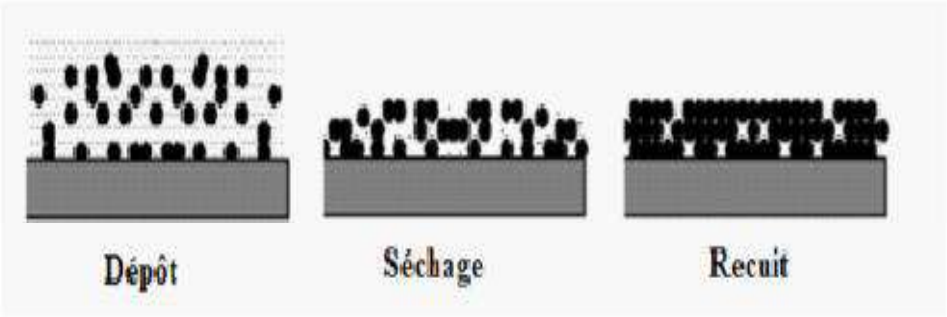


Figure I.28 – : Influence du séchage et recuit sur la porosité des couches [103].

I.5.5 Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel :

Comme les autres procédés, la méthode sol gel aussi a des avantages et des inconvénients. On résume les avantages comme suivants :

- Faible cout énergétique : L'élaboration de matériau à basse température et pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication.
- La simplicité et les nombreux paramètres de synthèses : sur lesquels il est possible de contrôler la structure permettent par exemple d'obtenir des matériaux de bons qualités.
- Des matériaux sur mesure : dans cette avantage le contrôle des réactions de condensation nous permet d'orienter la polymerisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau

en fonction de l'application envisagée.

- Dépôt des couches minces sur les deux faces du support en une seule opération dans ledipcoating.
- Dans une seule opération on peut réaliser des dépôts multi-composants.

Ces avantages n'interdissent pas qu'il ya aussi des inconvénients :

- Le cout élevé de certains précurseurs alcoxydes.
- La maitrise délequate du procède demande un long temps.
- Consommation des quantités importante de solvants dans les manipulations de dip coating.
- La faiblesse d'épaisseur des couches c'est le majeur inconvénient dans ce procèdes, en plus pour obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, on doit effectuer

plusieurs étapes de dépôt et de séchage c'est pourquoi les risques de craquelures sont multiplie car les premières couches déposées subissent toutes les séchages successifs, ce qui augmente les risques de court circuit lors des tests électriques.

I.6.Méthodes de dépôt des couches minces par voie sol gel :

Pour déposer les couches minces avec la technique sol-gel, on a deux méthodes bien connues : le spin-coating et le dip-coating. Ces deux précédentes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat choisi. Chacune à des propres caractéristiques, dans ces méthodes le choix de dépôt dépend des caractéristiques du substrat tel que sa géométrie ou sa taille. On les utilise à température et pression ordinaires afin de donner des films homogènes dont l'épaisseur est contrôlée.

I.6.1.Méthode de la tournette (centrifugation ou spin coating) :

Principe du procédé Spin Coating

Cette méthode consiste à épandre une goutte de la solution (gélifiée) sur un substrat tournant . Au centre du substrat, la solution est versée de façon manuelle ou mécanique.

Cette technique dépend sur l'équilibre entre deux forces : les forces centrifuges déterminées par la vitesse de rotation du substrat et les forces de viscosité précisée par la viscosité de la solution. L'utilisation du spin-coating nous permet de fabriquer les couches minces inférieures à 1µm[96][92] .

Etapes du procédé Spin Coating

Les particules qui sont précipités dans la solution lors de sa préparation sont éliminées par un micro filtre, ou bien il faut s'assurer l'absence des precipités. Les précipites pourraient entrainer des défauts dans la couche déposée. Généralement la réalisation de cette technique repose sur quatre étapes principales :

- 1 ere étape : dépôt de la solution sur le substrat :

Dans cette étape, on doit verser la solution au centre du substrat. Il peut être immobile ou entraîné dans une rotation adéquate pour étaler la solution sur la surface du substrat. Habituellement, quelques gouttes c'est la quantité versée sur le substrat. Dans cette étape pour recouvrir toute la surface du substrat il est nécessaire de s'assurer que la quantité du sol versée est suffisante, afin d'éviter la présence des zone non recouverte en matière.

- 2 eme étape : rotation accélérée du substrat (Spin –up) :

Dans la deuxième étape on accélère le mouvement de rotation du substrat dés le début de la rotation jusqu'à sa vitesse de rotation finale désirée (généralement 5000 tr/mn). L'expulsion de la solution de la surface vers l'extérieur par le mouvement de rotation est la caractéristique principale de cette étape. La solution s'étale lentement au début puis la rotation du substrat conduit le liquide à s'étaler radialement vers l'extérieur et à recouvrir la totalité du substrat par la force centrifuge. La couche devient très mince et les forces de viscosité équilibrent parfaitement les forces centrifuges quand le substrat atteint sa vitesse finale désirée.

- 3 eme étape : rotation à vitesse constante (Spin- Off) :

Dans cette étape, la vitesse de rotation de substrat est constante (phase uniforme) et le comportement d'amincissement de la couche liquide se fait graduellement ou il est dominé par les forces visqueuses de la solution. En effet, l'écoulement de la solution en amincissant est agi par les forces centrifuge celle-ci jusqu'au point où suffisamment le solvant est évaporé et l'augmentation de la viscosité à un niveau où l'écoulement cesse. Lorsque l'étape de spin-up prend sa place quelques secondes après l'étape de « spin–off » prend aussi sa place afin d'homogénéise le film liquide en épaisseur.

- 4 eme étape : évaporation :

Le principe de cette étape consiste à tourner le substrat à vitesse décroissante (phase décéléré), le comportement d'amincissement de la couche est dominé par l'évaporation du solvant. Ce demier active les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation d'un film gelifié. A ce stade, la solution est gelée immédiatement et l'effet de la viscosité devient négligeable sur l'écoulement de la solution. C'est Meyerhofer qui a étudié ce comportement.[94]

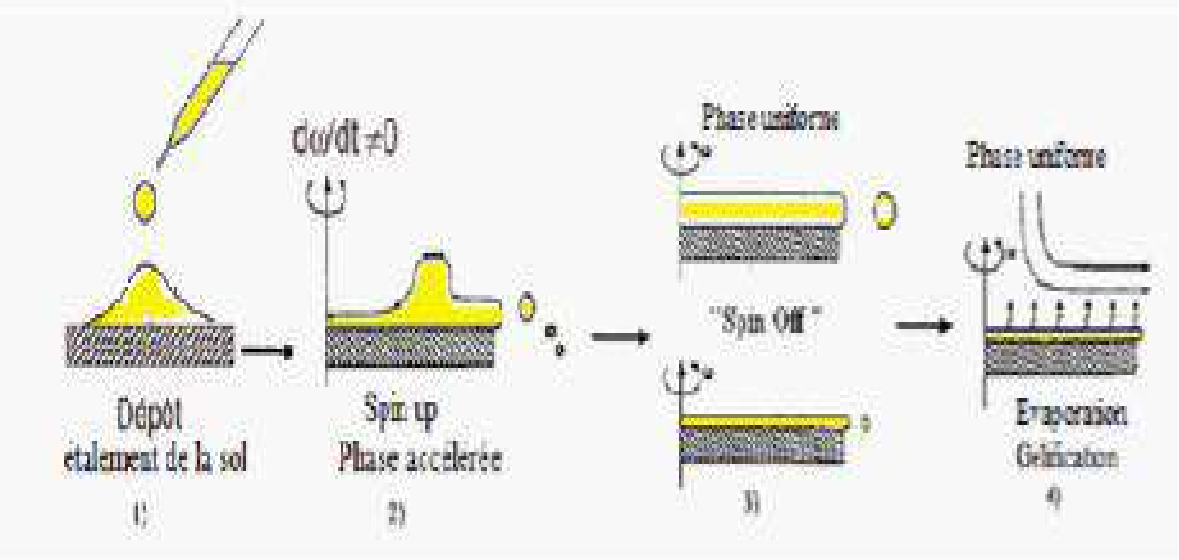


Figure I.29 –Dépôt de couches minces par spin coating : les quatre étapes du dépôt [89].

Une fois le mouvement de rotation est arrêté. Pour utiliser les couches élaborées on doit les passer sur un traitement thermique dans le but d'obtenir la phase désirée On peut citer quelques paramètres influençant le procédé de spin–coating : La nature de la solution telle que la viscosité, vitesse de séchage, tension de surface, . . . etc. et les paramètres de dépôts (vitesse de rotation, accélération, absence de vibration lors de la rotation) sont les propriétés sur les quelles dépendent le dépôt . Le contrôle de paramètres permet de moduler le calcul d'épaisseur du filme déposé. Cette dernière peut estimer par plusieurs modèles, Meyerhofer c'est lui qui a publié un modèle prenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt après un contrôle des paramètres de rotation ; pour une solution dont la viscosité est donnée l'épaisseur a été donnée par la relation suivante :

$$h = c\left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2}\right)^{\frac{1}{3}} \ : \qquad [89]$$

Avec :

c :une constante.

e : la vitesse d'évaporation.

η: la viscosité de la solution.

ω : la vitesse de rotation.

ρ: la densité de la solution.

I.6.2.Trempage –Tirage (Dip-coating) :

L'instrumentation et la mise en œuvre sont également très simples. Pour obtenir un film d'épaisseur régulière, il suffit d'immerger le substrat dans la solution puis le retirer après certain temps d'immersion ou la vitesse constante sous des conditions très contrôlés et stable. Les étapes suivantes décrivent le procédé Dipcoating [104][105] :

- l'immersion,
- le début de sortie du substrat,
- le dépôt du liquide et début de l'écoulement,
- l'écoulement
- et l'évaporation.

Des le début, la phase d'évaporation commence de retrait et se poursuit lors des étapes ultérieures lorsque le solvant de synthèse et l'alcool ou un mélange alcool/eau.

La vitesse d'extraction, la concentration ainsi que la viscosité de la solution et le temps d'immersion sont les principaux paramètres qui affectent l'épaisseur du dépôt par ce procédé, l'augmentation de ces paramètres provoque la croissance d'épaisseur des filme[106][107] .

D'autre coté la régularité du déplacement ou l'inclinaison du substrat sont des conditions techniques qui peuvent influencer dans des proportions plus ou moins importantes l'épaisseur des dépôts

L'instrumentation nécessaire à la technique du dip-coating et ses principales étapes sont présentés dans les schémas suivants :

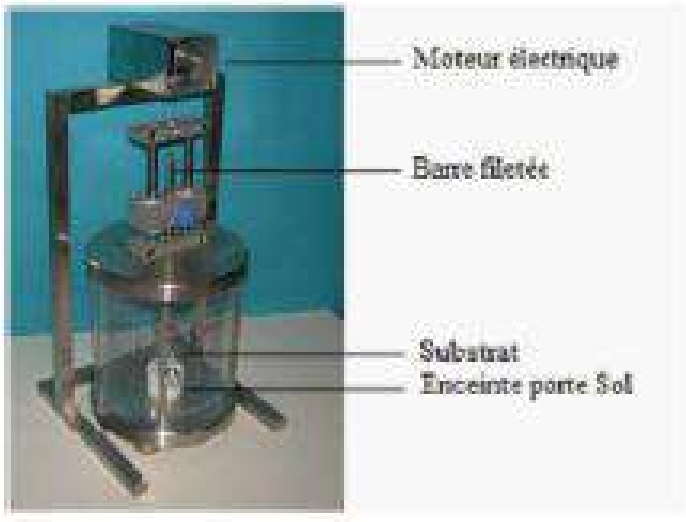


Figure I.30 –d'appareil du dipcoating .

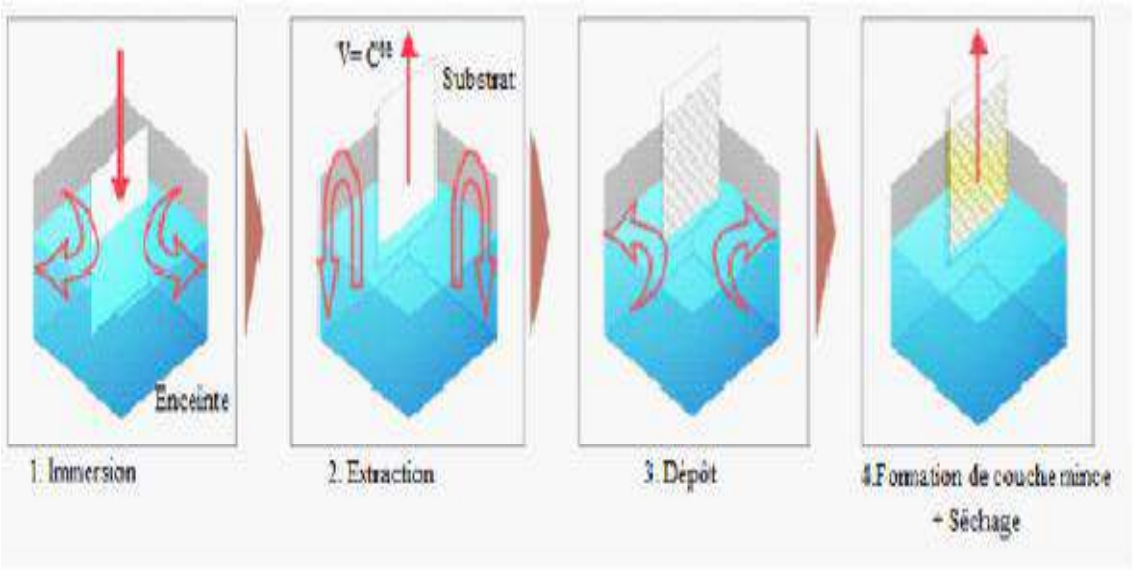


Figure I.31 –Etapes principales de la méthode du dipcoating [103].

I.7. Conclusion :

Après avoir montrer l'intérêt des couches minces de ZnO et les nombreuses techniques de leurs élaborations. Dans le cadre de ce mémoire, nous avons fait un choix de voie sol-gel associé au spin coating comme technique d'élaboration des couches minces de ZnO en réalisant un appareillage de spin coating, qui est une technique chimique à plusieurs avantages : moins chère, disponibilité des composants pour fabriquer un spin coating, la réalisation de cette dernière sera détaillée dans le prochain chapitre.

II.1.Introduction :

Le but principale de ce travail, c'est la réalisation d'un appareil spin coating, qui nécessite un moteur optimale de quelques caractéristiques intéressantes, absence des vibrations, une grande vitesse et stable de l'ordre de 4500 tr/mn.

Ce chapitre présente notre travail expérimental, il peut divisé en deux partie ; réalisation de l'appareillage et le dépôt des couches minces. Dans un premier temps nous exposerons tous les appareilles utilisés lors de l'élaboration, spécialement la fabrication de l'appareillage spin coating, puis nous décrirons le protocole de dépôt des couches minces de l'oxyde de zinc avec cette appareil fait maison au sein de l'université de Médéa.II.2. préparation d'appareil :

II.2.1 La fabrication de 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.

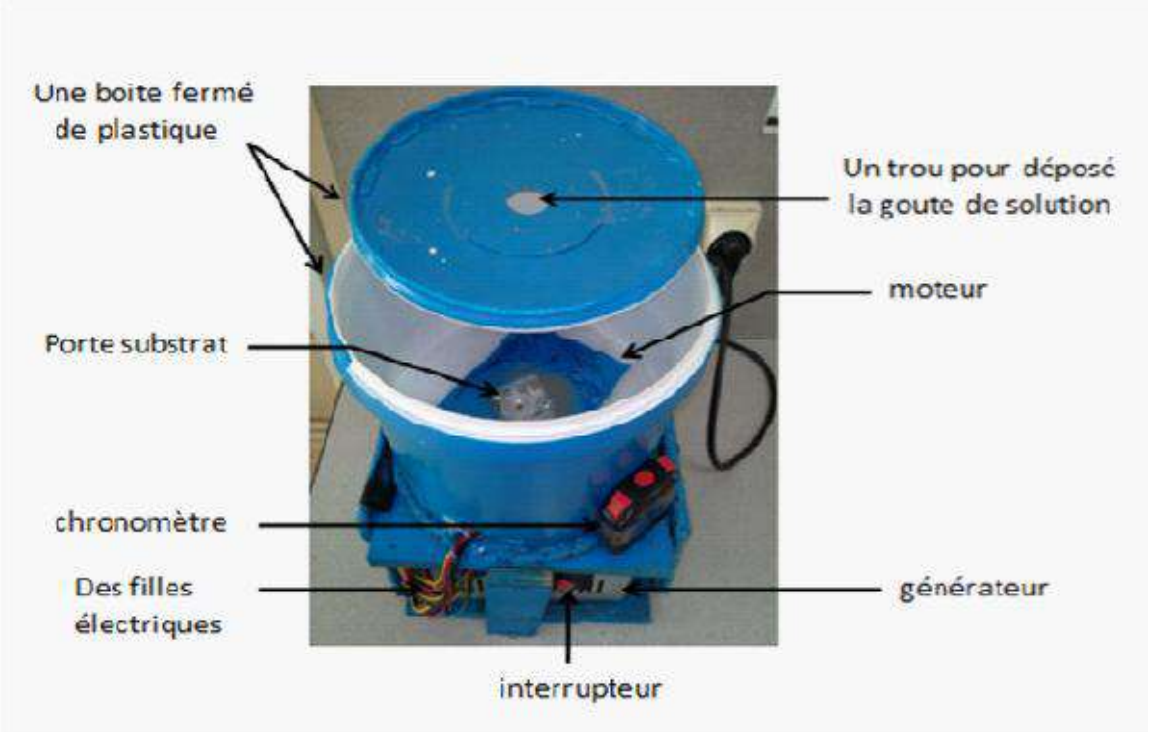


Figure II.1 –dispositif expérimental réalisé du spin-coating.

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 fabricant 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 micro ordinateurs à laquelle on fait notre choix.

Pour vérifier ces deux caractéristiques on à 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.

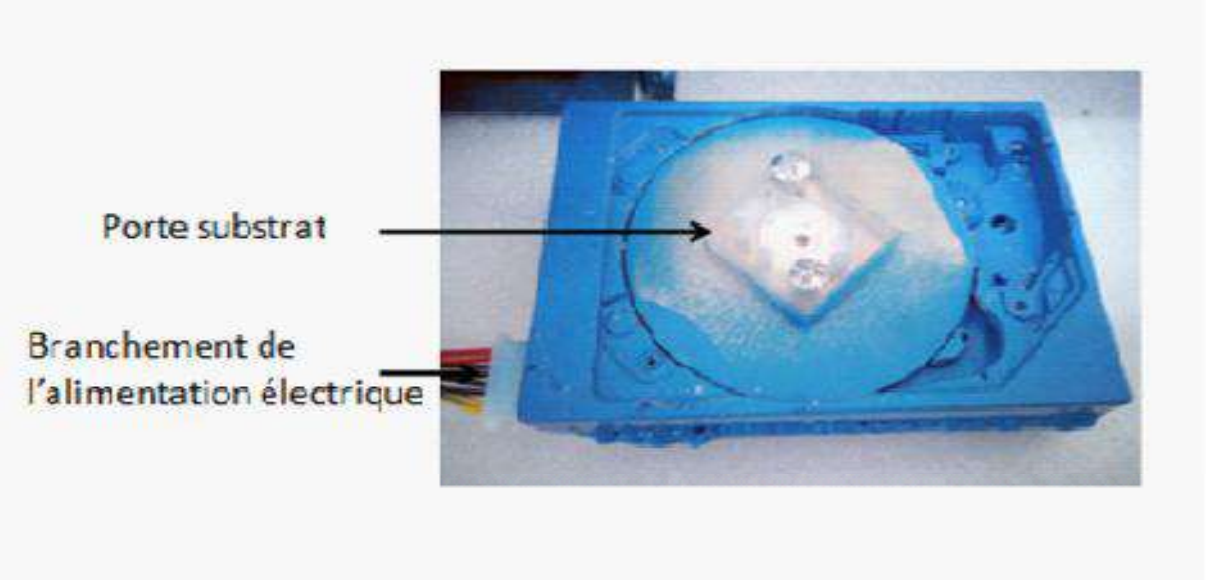


Figure II.2 –Moteur disque dur " hard disque dur ".

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.

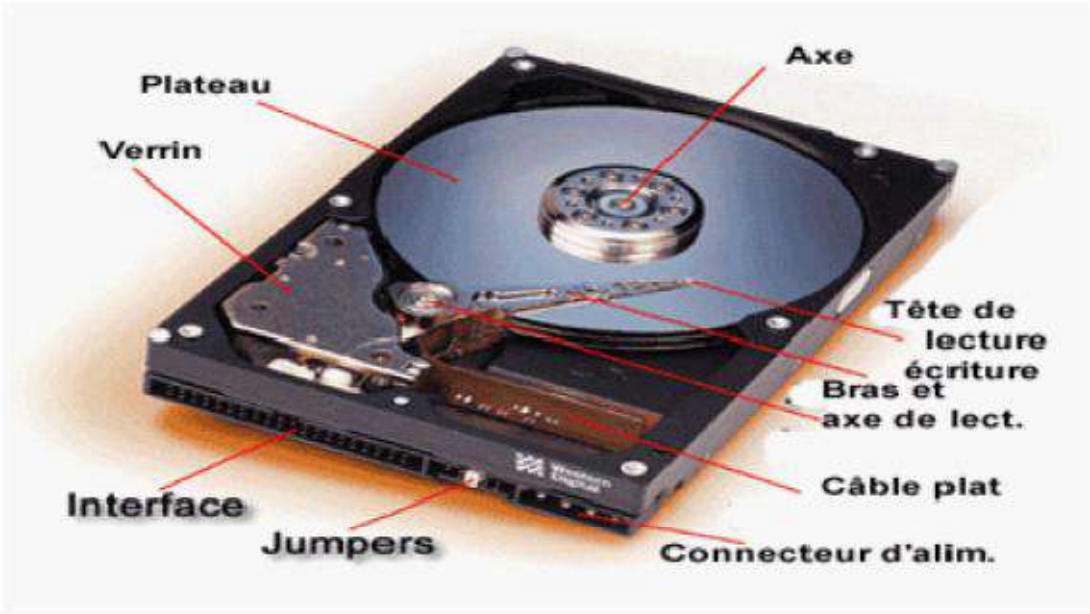


Figure II.3 –Schémas illustratif des composantes d'un disque dur [109].

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'orsqu'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 affin de le faire tourner à des grandes vitesses, on à utilisé 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.

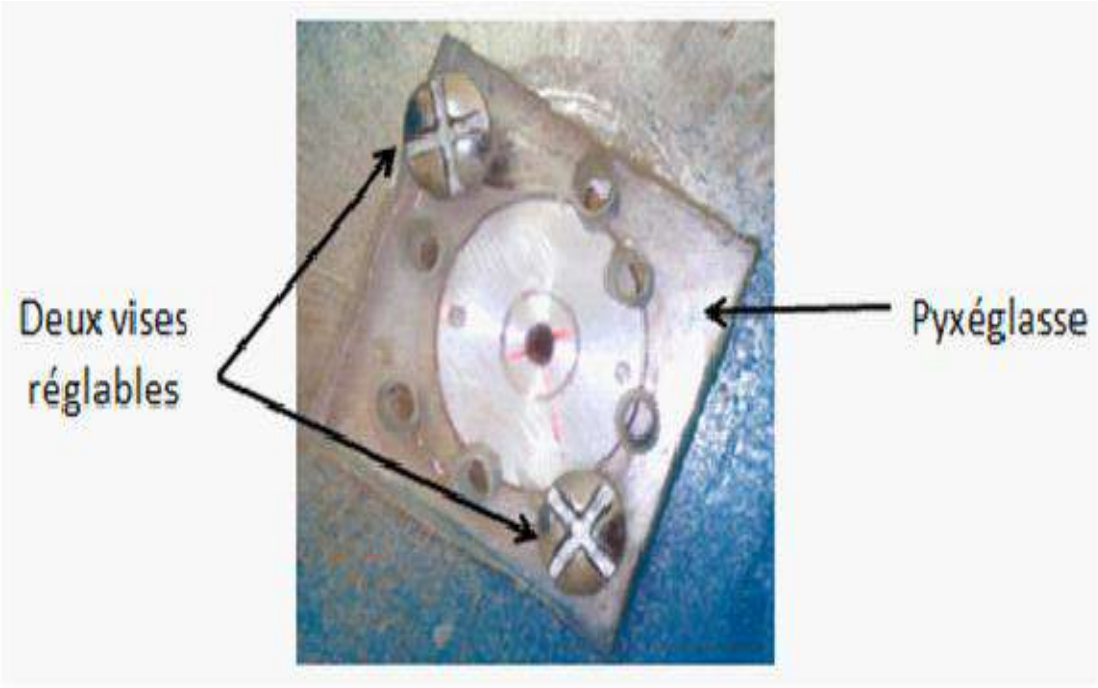


Figure II.6 –un porte substrat .

II.2.2 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 chaufante, 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.

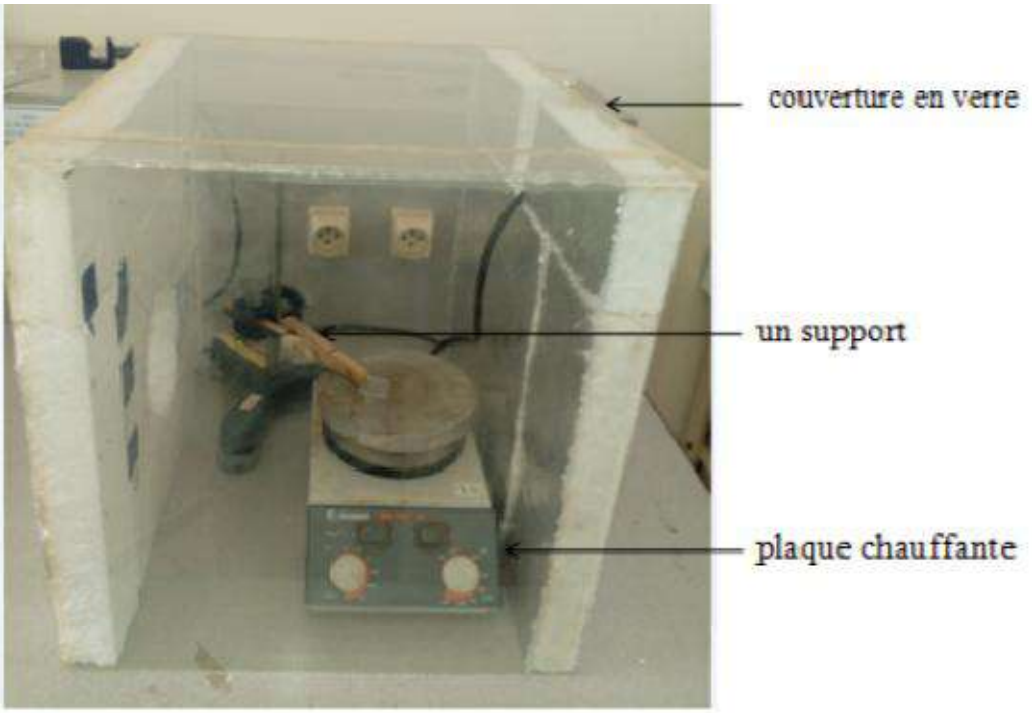


Figure II.7 –Dispositif expérimental de séchage.

II.2.3 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 utilisé 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.2.4 Caractérisation des nanofils de ZnO :

Les nano fils précédemment synthétisés ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse. La morphologie des nano fils de ZnO a été analysée par MEB ; les propriétés structurales et la phase cristalline des nano fils ont été caractérisées par la diffraction des rayons X.

II.2.4.1 Analyse par microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la topographie. Son principe consiste à utiliser un faisceau focalisé d'électrons accélérés afin de générer une variété de signaux à la surface des échantillons solides. Les signaux qui résultent de l'interaction électrons-échantillon révèlent des informations sur l'échantillon. Dans la plupart des applications, les données sont recueillies sur une zone sélectionnée de la surface de l'échantillon, et une image en deux dimensions est produite.

La figure II.9 illustre des images de MEB des nano fils de ZnO, préparés à 95°C avec différents temps de croissance (2h-3h-4h). Nous pouvons constater que les nano fils obtenus ont une distribution en diamètre et en longueur assez homogène pour chaque type d'échantillons ynthétisés, et cela sur la quasi-totalité du substrat. Il est connu que le temps de croissance influence notamment la longueur mais a peu d'effets sur le diamètre des nano fils de ZnO [8]. Les travaux de Chevalier César et al. réalisés au sein de notre équipe de recherche, ont montré que pour des temps de croissance compris entre 30 min et 5h, seule la longueur moyenne des nanofils connaît une augmentation significative en comparaison du diamètre des nanofils de ZnO [4].

D'après notre étude, nous avons remarqué que la longueur des nanofils augmente avec le temps de croissance : de 450 nm pour une croissance de 2h jusqu'à 900 nm pour une croissance de 4h. Par contre, pour le diamètre, nous n'avons noté qu'une légère augmentation ; cela signifie que la vitesse de croissance axiale est supérieure à celle radiale. Les vitesses de croissance des

cristaux dans les diverses faces du cristal ont été définies comme suit : (0001)> (0111)> (0110) [9].

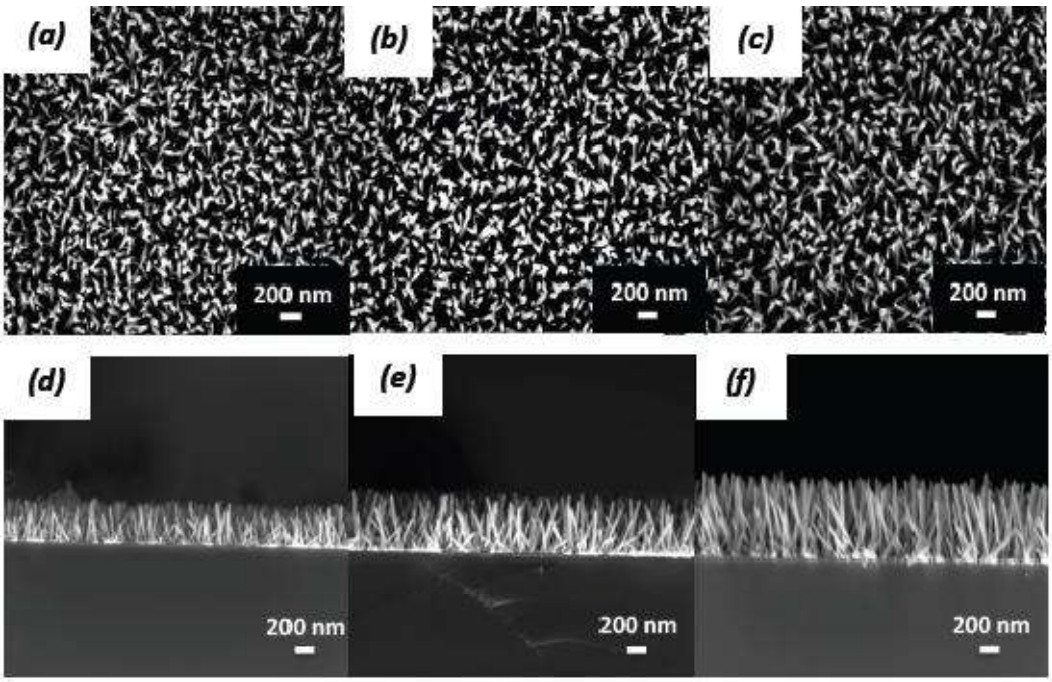


Figure II.9. Images MEB de nanofils de ZnO synthétisés à différents temps de croissance : vue de dessus (2h (a), 3h (b) et 4h (c)), et vue de section transversale (2h (d), 3h (e) et 4 (f)).

Ce phénomène peut être expliqué par la réactivité plus élevée au niveau du sommet (0001), constitué de trois tétraèdres par rapport à celle au niveau de l'arrête (1100) et de la face (1000), constituées respectivement de deux et un tétraèdre(s) [4]. Meléndrez et al. [10] ont aussi justifié cette croissance par l'énergie de clivage de la surface (0001) qui est 60% supérieure à celle des faces apolaires (1000) et (1100), ainsi que par les propriétés dipolaire du ZnO le long de la direction [0001].

Tempsde croissance	Longueurs (nm)	Diamètres (nm)
2h	450 ± 20	35 ± 5
3h	650 ± 10	40 ± 5
4h	900 ± 10	45 ± 15

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

Dans la littérature, il est démontré qu'un temps de croissance trop long conduit à un ralentissement de la cinétique de formation de ZnO ; ce qui se traduit par une diminution de la vitesse de croissance. Ce phénomène est engendré par le fait que plusieurs réactions se retrouvent en compétition, générant la formation d'hydroxyde Zn(OH) X et le ZnO. La stœchiométrie des réactions décrites plus haut montre aussi qu'il se forme 4 fois plus d'ions hydroxydes. Lorsque le temps de croissance devient très long, ces ions vont consommer une grande quantité les ions Zn 2+ qui ne seront plus disponibles pour la formation des nanofils de ZnO, entrainant par la suite un ralentissement de la croissance de nanofils de ZnO. Postel et al. [8] ont voulu confirmer cette hypothèse en rajoutant lentement après 3h de croissance, une quantité de nitrate de zinc à la solution de croissance à 90°C. Ils ont pu constater qu'après 6h de croissance, la longueur des nanofils présentait une longueur de 500 nm de plus par rapport aux autres croissances de nanofils obtenus sans addition de nitrate de zinc.

D'autres auteurs ont aussi montré qu'après un temps de croissance plus long, de nouveaux nanofils se forment à la base et peuvent fusionner avec ceux déjà présents ; ce qui peut aboutir à une augmentation importante du diamètre des nanofils [4]. Des études antérieures de notre équipe de recherche ont aussi démontré ces phénomènes (Figure II.10) [4].

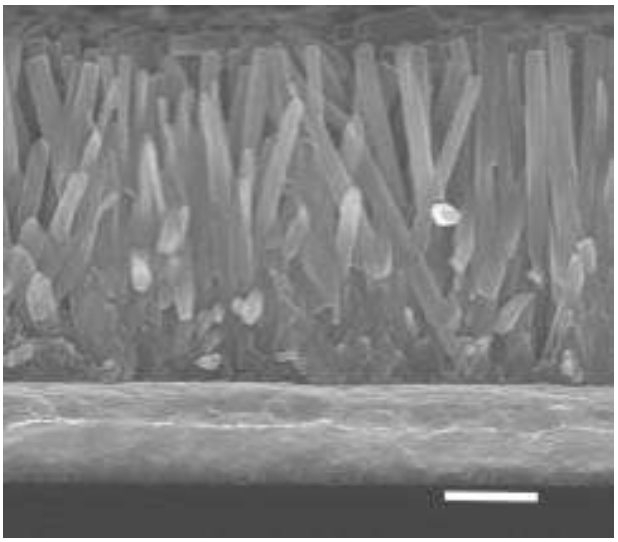


Figure II.10. Images MEB de nanofils de ZnO synthétisés durant 6h à 90°C. (Barre d'échelle : 500 nm) [4].

Compte tenu des effets mis en évidence dans les travaux cités plus haut, nous avons décidé de limiter le temps de croissance des nanofils de ZnO à une valeur maximale de 4h, afin d'obtenir les nanofils ayant un bon rapport de forme (longueur/diamètre), sachant que les applications visées par l'objectif de cette thèse nécessitent un grand rapport surface/volume des nanostructures.

II.2.4.2 Analyse par diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier les matériaux cristallins. Cette technique permet d'obtenir des informations sur les structures, les phases cristallines, les orientations privilégiées du cristal, etc. Un diffractomètre est généralement composé d'un tube à rayons X monochromatiques, un porte-échantillon, un détecteur de rayons X et un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Le principe repose sur la loi de Bragg définie par la relation suivante :

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{(II.1)}$$

Où λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

d : représente la distance inter-réticulaire.

Θ : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : correspond à l'ordre de la diffraction.

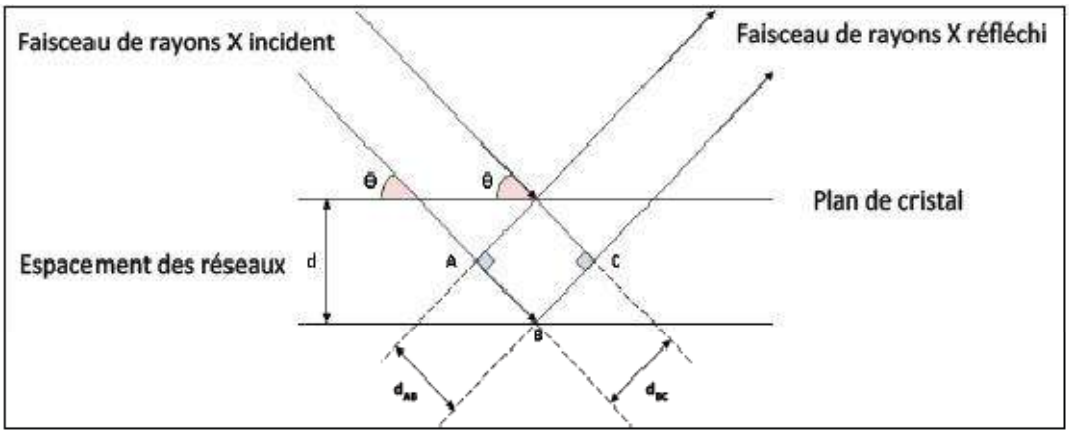


Figure II.11. Diffraction des rayons X à partir d'un ensemble de plans cristallins.

Le procédé consiste à émettre par l'anticathode un faisceau monochromatique de rayonnement X avec un angle Θ, et qui sera par la suite diffracté par l'échantillon. L'intensité des photons diffractés en fonction de 2Θ sera représentée sur le diagramme de diffraction nommé diffractogramme. Afin de pouvoir faire une identification rapide de la phase et les paramètres de mailles correspondant à ces diffractogrammes, une recherche dans la base de données standard ICDD est nécessaire.

La figure II.12 (a) représente un diffractogramme d'un échantillon de ZnO synthétisé avec un temps de croissance de 4h et ayant subi un recuit à 400°C pendant 40 minutes sous une atmosphère d'air. Nous voudrions souligner que l'aspect des diffractogrammes des échantillons constituant la série réalisés à différent temps de croissance est quasi identique.

L'identification des pics nous permet de voir que les réseaux de nanofils de ZnO obtenus se cristallisent selon la phase hexagonale compact B4 (type Würtzite), l'intensité du pic (002) est très élevée par rapport aux autres raies attribuées au ZnO, ce qui signifie que les nanofils de ZnO synthétisés ont une orientation préférentielle suivant l'axe c de la structure cristalline hexagonale ; ces résultats confirment ceux obtenus par l'analyse HRTEM réalisée dans des travaux précédent (Figure II.7 (b)) [4], qui montrent une excellente monocristallinité de nos nanofils obtenus par méthode hydrothermale, ainsi qu'une croissance suivant l'axe c des nanofils de ZnO. Nous

pouvons aussi observer la présence de raies de faible intensité attribuées aux différents types d'hydroxyde de zinc (indexés par les «(Figure II.12 (a)) ; ce dernier pouvant être présent dans la structure interne du ZnO ou juste à la surface des nanofils.

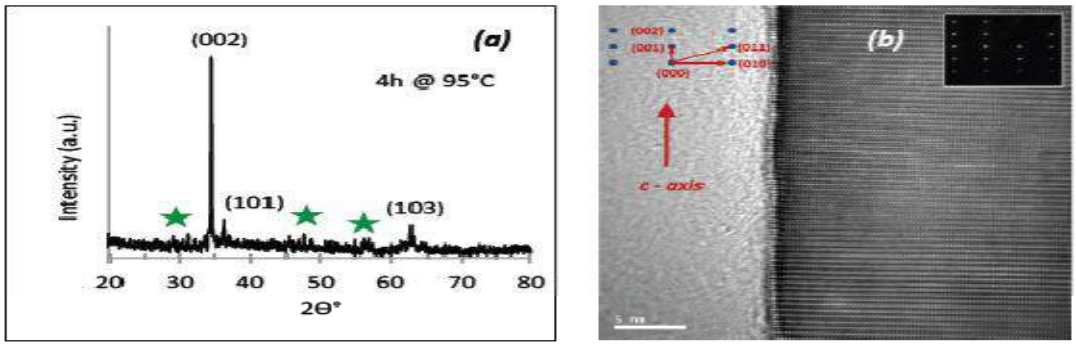


Figure II.12. (a) Diffractogramme X d'un réseau de nanofils de ZnO sur un substrat de Si, (b) image HRTEM d'un nanofils de ZnO synthétisé par procédé hydrothermal [4].

II.3 Elaboration des couches minces de ZnO :

II.3.1 Préparation de la solution de l'oxyde de zinc :

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

Acétate de zinc Dihydraté ($C_4 H_6 O_4 Zn\ 2H_2 O$) : c'est un précurseur, sa décomposition conduit des particules d'oxyde de zinc [111].

Diéthanolamine ($CH_2 CH_2 OH)\ 2NH$) : joue le rôle d'un stabilisateur, il sert à maintenir les ions métalliques dans la solution et éviter les précipitations [111].

Ethanol ($CH_3 CH_2 OH$) : 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 (C 4 H 6 O 4 Zn 2H 2 O) est : 219.5 g/mol

((219.5 x 0.75/1) x 30)/1000 = 4.9389

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.

A l'aide d'une pipette graduée, on ajoute quelques gouttes (2.15 ml) du stabilisateur DEA (diéthanolamine)

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 250trs/mn

Dés que la température atteint la valeur 60 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.

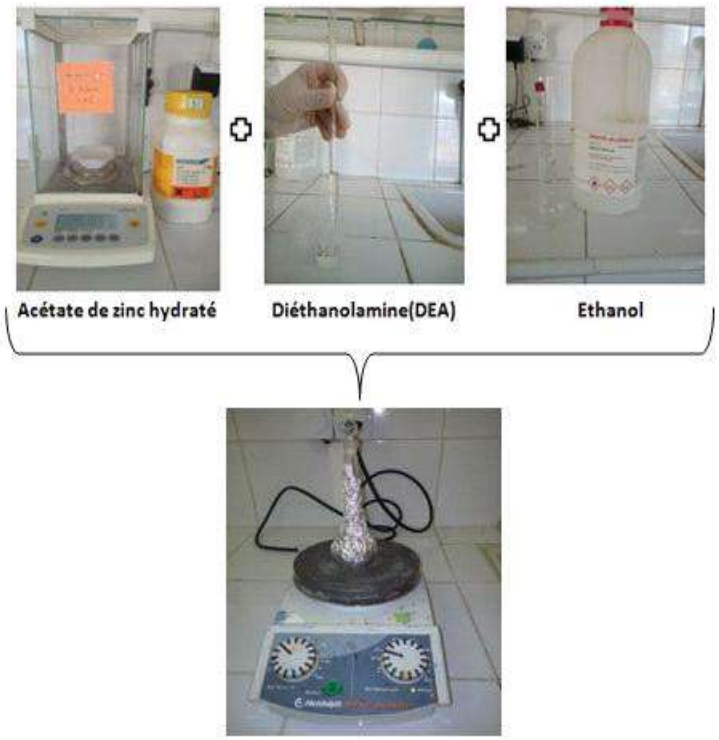


Figure II.13 –Préparation de la solution.

II.3.2 Préparation des substrats :

Les couches minces de l'oxyde de Zinc étudiées dans ce travail sont déposées sur les lames de verre Microscopique. Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de coeficient de dilatation thermique qu'il présente avec les méthodes de caractérisations. De plus le verre permet de minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, et aussi sa transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des couches minces, il est choisi pour des raisons économiques. Dans la préparation de nos échantillons, nous avons deux étapes :

A- Découpage :

La déposition de couches minces se fait sur des substrats qui respectent les dimensions de porte substrat dans l'appareil, nos substrats sont obtenus par découpage des lames de verres « microscope slide » en dimension(25 25mm). La figure 2.10 représente la manière utilisée dans cette étape ainsi que les dimensions de notre substrat.

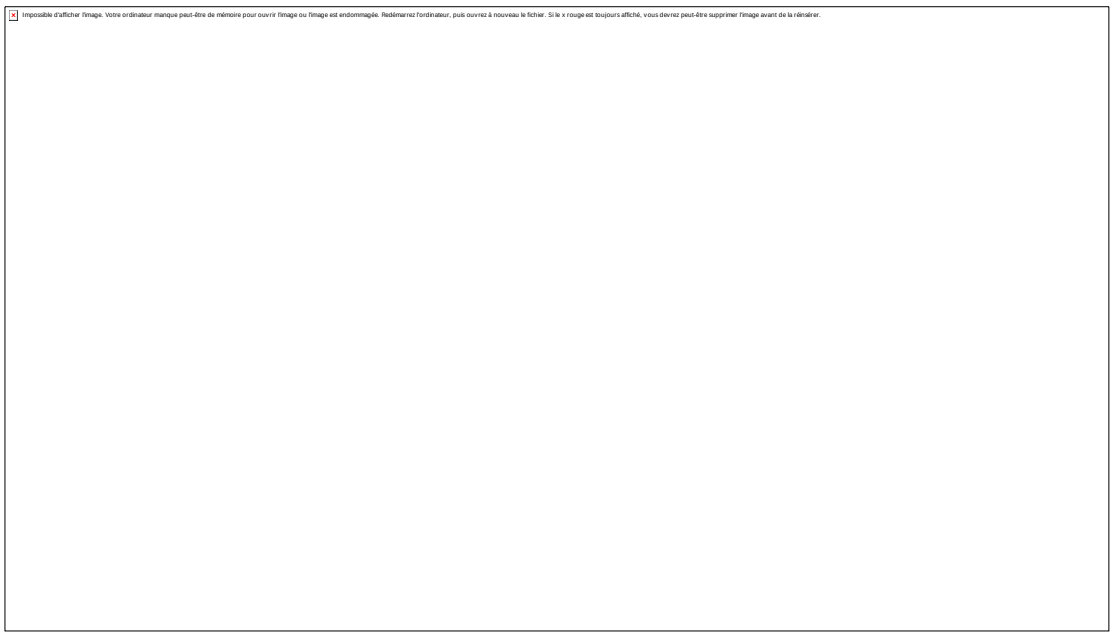


Figure II.14 –Découpage.

B- Nettoyage :

La qualité des dépôts des échantillons dépend de la propreté et l'état de surface des substrats. Le nettoyage est donc une étape importante. Il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte à l'œil nu, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur les substrats, et son uniformité (épaisseur constante).

Avant d'utiliser les substrats, ils sont d'abord nettoyés selon le protocole suivant :

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

2- Rinçage à l'eau distillée,

3- Nettoyage dans l'éthanol, pendant cinq minutes

4- Un dernier nettoyage avec l'eau distillée, pendant cinq minutes

5- A la fin en sèche les substrats dans une étuve à 60 C pendant une vingtaine de minutes .

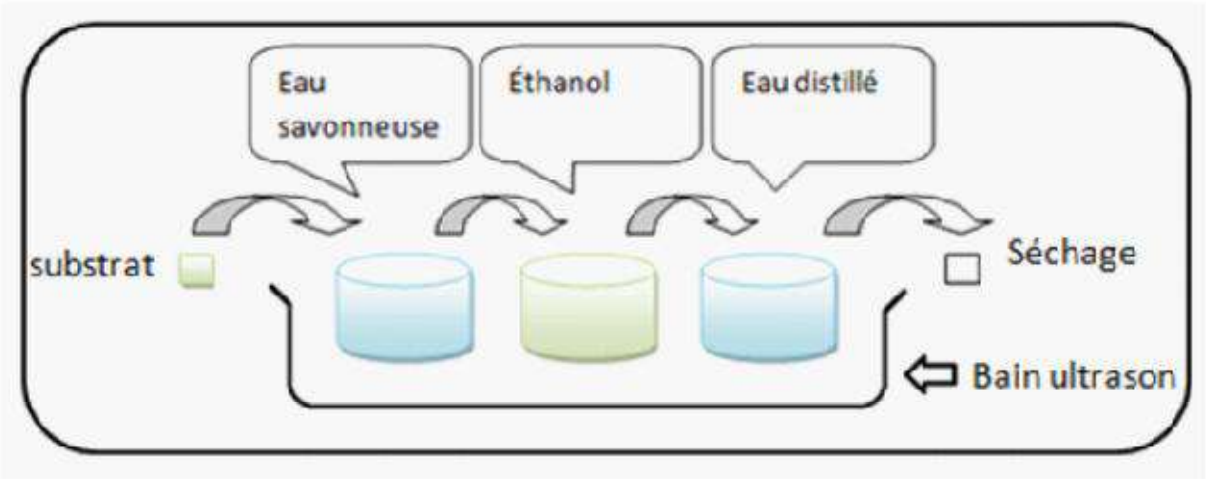


Figure II.15 –Schémas illustratif des étapes de nettoyage des substrats.

Précautions à prendre pour une manipulation sans danger

Pour éviter les dangers des produits chimiques et quelques instruments, il faut toujours se protéger en portant une blouse (les matières synthétiques peuvent être attaquées par des solvants ou peuvent être inflammables), des gants adaptés et des lunettes de protection. Il est nécessaire aussi de ventiler le Laboratoire pour éviter les gaz dangereux ou les mauvaises odeurs.

II.3.3 Dépôt des couches minces :

Apres les 24h de repos de la solution, le substrat en verre, soigneusement préparé, on monte un substrat sur le support en le fixant avec les vis. On prélève à l'aide d'une micro pipette une petite quantité de la solution (120 µm) qu'on dépose sur sur la surface du substrat, On lance la rotation de 4500tr=mn pendant quelques secondes. Dans notre cas, on laisse le substrat tourne pendant une minute.

Afin de donner une crédibilité à notre travail, nous avons fait des expériences sur notre appareillage et d'autres expériences avec les mêmes conditions de travail dans un autre appareil de type Holmarc, (appareil déstiné au laboratoire de recherche de type Spin coating).

Nous avons élaboré les couches minces de l'oxyde de Zinc en utilisant les deux appareilles spin coating. Pour l'étape de séchage, nous avons utilisé un dispositif simple afin d'avoir une homogeneite de temperature et eviter la poussière.



Au niveau hall technologique Au niveau de labo LMSOM

Figure II.16 –Dépôt des couches minces de l'oxyde de zinc en utilisant le spin coating.

II.3.4 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 l'obtention des couches minces de bonne qualité.

a. le séchage :

A la fin de chaque dépôt ; nous récupérons l'échantillon juste après le dépot pour faire un séchage à 90°C pendant 10 min, laissant une petite distance entre la surface du substrat et la surface de la plaque chauffante pour évité les chocs thermique. On laisse aussi les substrats se refroidir jusqu'à la température ambiante après chaque séchages et avant de faire le dépôt de la couche suivante, afin d'éviter les chocs thermique qui risquent de casser les couches déposées.

On répète cette procédure plusieurs fois pour réaliser une série d'un tels nombre des couches successives pour chaque échantillon. Pour nos couches le processus de dépôt- séchage a été répété n fois. Ce qui donne respectivement, n couches.



A : Au niveau de hall technologique B : Au niveau de labo LMSOM

Figure II.17 –Séchage des couches minces .

b. Le recuit :

Nous nous sommes basés sur les études bibliographiques [48] pour choisir la température et le temps de recuit adéquat. Nous avons fixé une température de 450 C pendant une durée de 3 heurs. il faut noter qu'apres le temps de recuit, on laisse les échantillons à l'intérieure pendant la nuit pour refroidir en évitant les chocs thermiques.

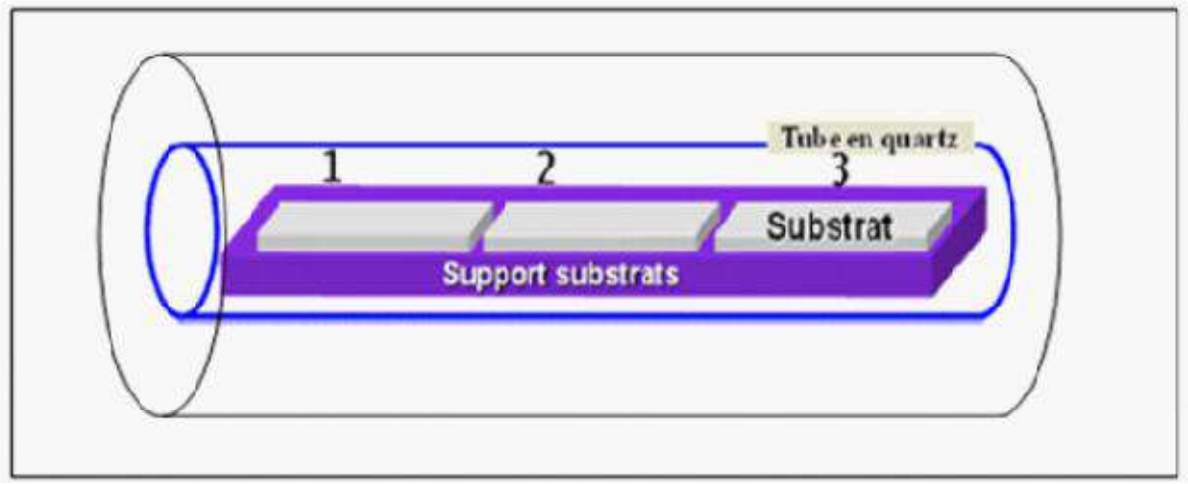


Figure II.18 –Dispositions des substrats.

II.4 Conclusion :

D’après une couche mince qu’on a obtenue en utilisant les deux appareils spins -coating et d’après la comparaison des couches en vue de l’œil humain. on remarque que la solution était bien étalée sur la surface du substrat et le dépôt se passe de la même façon dans les deux appareilles en conservant les mêmes conditions d’élaboration, Mais on ne peut pas baser seulement sur l’échelle de l’œil humain pour donner une comparaison scientifique. Le chapitre suivant explique comment on optimise les propriétés de nos échantillons.

III.1. Elaboration des couches minces de ZnO

III.1.1Préparation de la solution de l'oxyde de zinc

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

- Acétate de zinc Dihydraté (C_4 H_6 O_4 Zn $2H_2O$) : c'est un précurseur, sa décomposition conduit des particules d'oxyde de zinc [111].
- Diéthanolamine(DEA) (CH_2CH2OH) 2NH) : joue le rôle d'un stabilisateur, il sert à maintenir les ions métalliques dans la solution et éviter les précipitations [111].
- Ethanol (CH_3CH_2OH) : 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 manièreà obtenir une solution de (0.75 mol/l)

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

La masse molaire de (C_4 H_6 O_4 Zn $2H_2O$) 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 ons 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 250trs/mn. Dés que la température atteint la valeur 60°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.

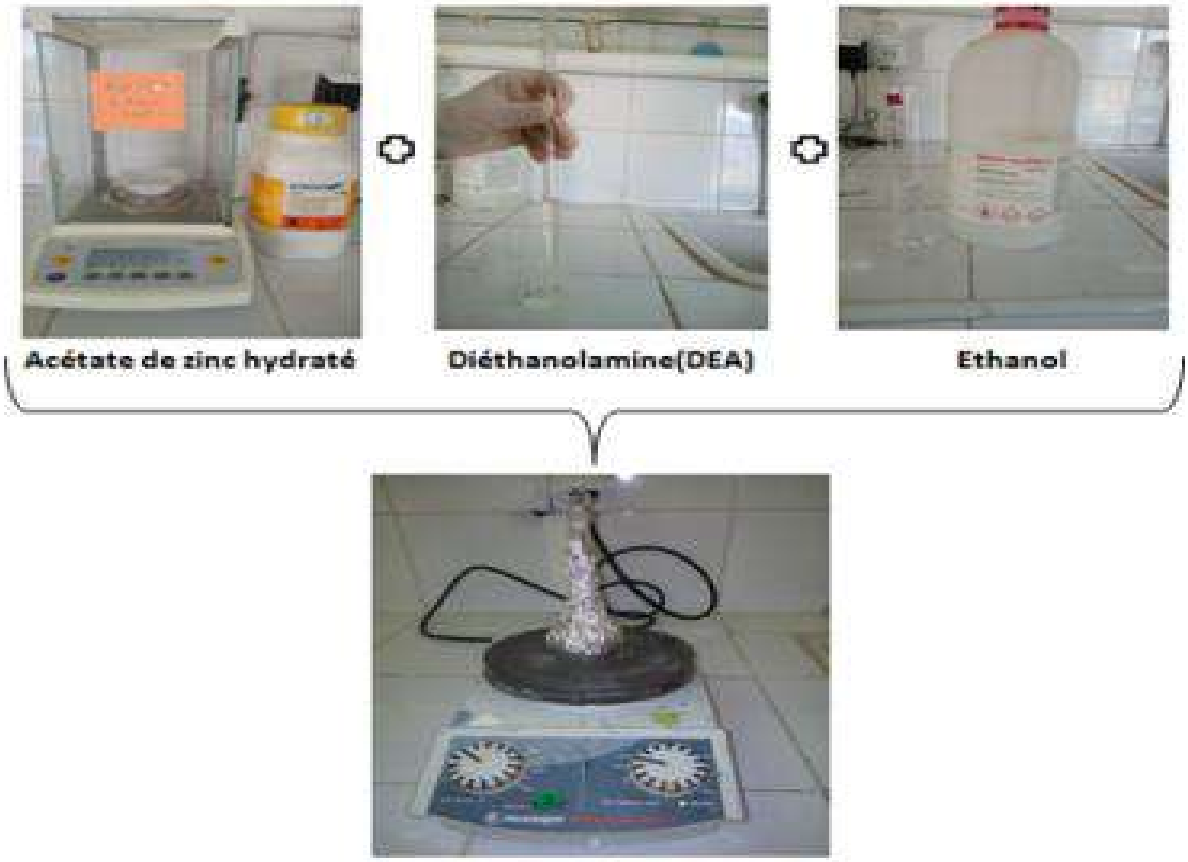


Figure. III.1: Préparation de la solution

III.2 .Préparation des substrats

Les couches minces de l'oxyde de Zinc étudiées dans ce travail sont déposées sur les lames de verre Microscopique, Le choix du verre comme substrat de dépot a été fait en raison du bon accord de coeffcient de dilatation thermique qu'il présente avec les méthodes de caractérisations. De plus le verre permet de minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, et aussi sa transparence qui sí'adapte bien pour la caractérisation optique des couches minces, il est choisi pour des raisons économiques. Dans la préparation de nos échantillons, nous avons deux étapes :

III.2.1 . Découpage

La déposition de couches minces se fait sur des substrats qui respectent les dimensions de porte substrat dans l'appareil, nos substrats sont obtenus par découpage

des lames deverres a en dimension(25x25mm). La figure III.2 représente la manière utilisée dans cette étape ainsi que les dimensions de notre substrat.



Figure. III.2 : Découpage.

III.2.2.Nettoyage :

La qualité des dépôts des échantillons dépend de la propreté et l'état de surface des substrats. Le nettoyage est donc une étape importante. Il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte à l'oeil nu, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur les substrats, et son uniformité (épaisseur constante).

Avant d'utiliser les substrats, ils sont dabord nettoyés selon le protocole suivant :

1- Nettoyage dans un détergent simple de vaisselle : les lames sont plongées pendant 30 mn dans un bain de savon dans l'eau distillée.
2- Rinçage à l'eau distillée
3- Nettoyage dans l'éthanol
4- Un dernier nettoyage avec l'eau distillée
5- A la fin en sèche les substrats dans une étuve à 60°C pendant 15 mn

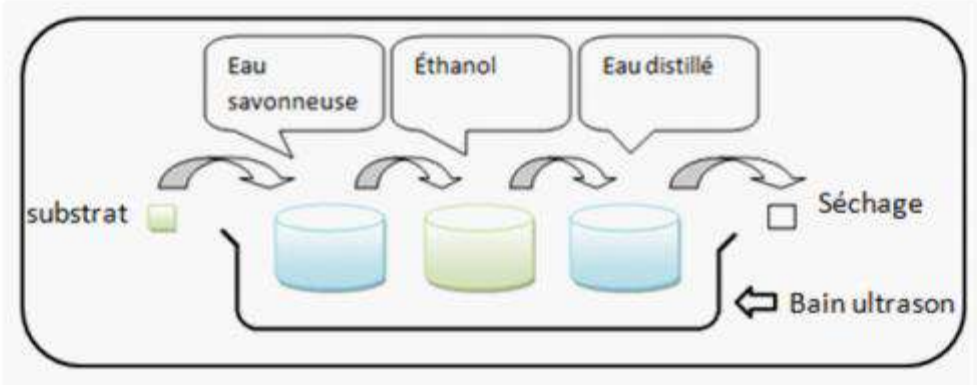


Figure. III.3: Schémas illustratif des étapes de nettoyage des substrats.

III.3.Dépôt des couches minces :

Apres 24h de repos de la solution, le substrat en verre, soigneusement préparé, on monte un substrat sur le support en le fixant avec les vis. On prélève à l'aide d'une micro pipette une petite quantité de la solution (120 m) quíon dépose sur sur la surface du substrat. Lors de préparation on lance le disque qui nous fait une rotation de 4500tr/mn pendant 30 secondes.



Au niveau hall technologique

Figure. III.4 : Dépôt des couches minces de l'oxyde de zinc en utilisant le spin- coating.

III.4.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 95°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.
Voila le Dispositif expérimental de séchage :

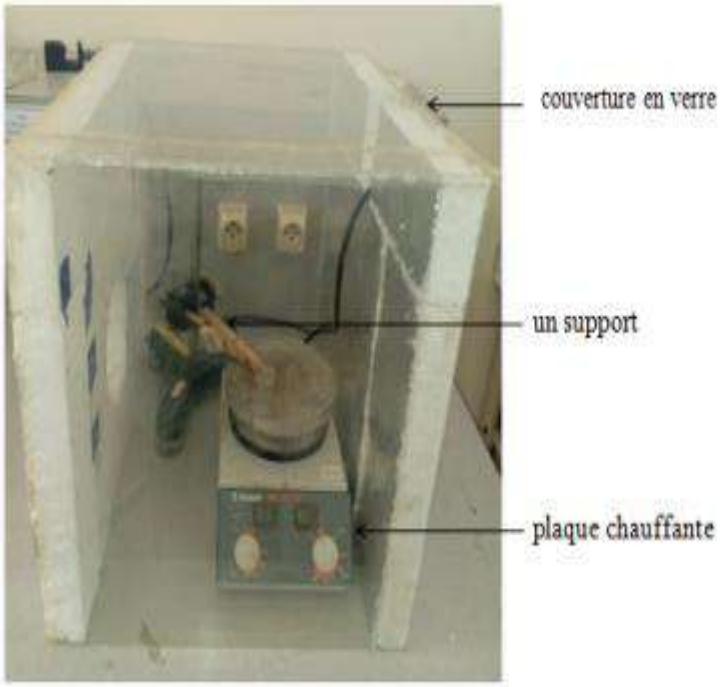


Figure. III .5 : Séchage des couches minces.

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

b. Le recuit :

A la 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



Figure. III.7:les substrats

Tableaux. III.1. Températures des traitement de recuit de couche mince nanométrique ZnO élaboré par spin- coating pour différent température de séchage

T de séchage(c°) / T de recuit(c°)	95	100	105	110
200	1	1	1	1
300	1	1	1	1
400	1	1	1	1
550	1	1	1	1

Prendre chaque échantillon avec une température différente de sechage et de recuit

III.5 caractérisation de couche mince ZnO élaboré :

III.5.1 caractérisation structurale par diffraction des rayons X :

Apre les résultats de diffraction de rayon X on donne par Le CENTRE NUCLEAIRE AIN-OUESSARA DJELFA on a des figure qui représenté les piques d'élaboration

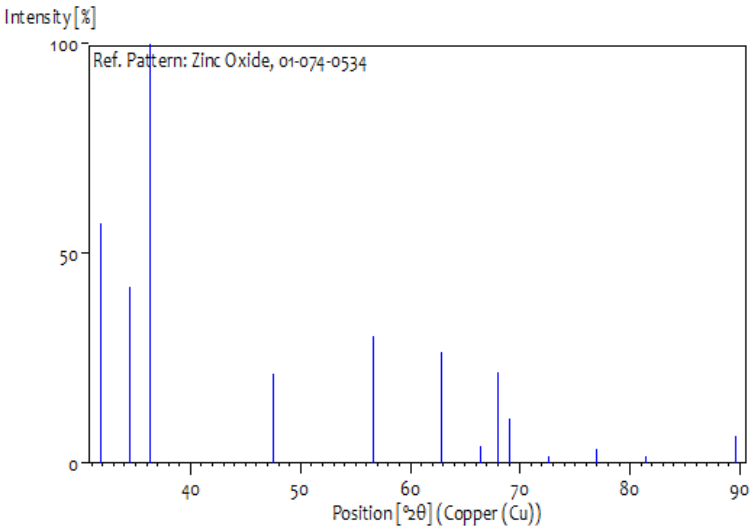
Tableau .1 Liste des pics

N°.	h	k	l	d [Å]	**2θ** [°]	I [%]
1	1	0	0	2.81446	31.768	57.4
2	0	0	2	2.60331	34.422	42.0
3	1	0	1	2.47589	36.253	100.0
4	1	0	2	1.91111	47.540	21.6
5	1	1	0	1.62493	56.595	30.2
6	1	0	3	1.47725	62.858	26.6
7	2	0	0	1.40723	66.376	4.0
8	1	1	2	1.37845	67.948	21.7
9	2	0	1	1.35849	69.086	10.6
10	0	0	4	1.30165	72.568	1.7
11	2	0	2	1.23794	76.960	3.3
12	1	0	4	1.18142	81.387	1.6
13	2	0	3	1.09306	89.614	6.6

Tableau 2. La Structure par a por les element

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0.33333	0.66667	0.38250	0.6800	1.0000	2b
2	ZN1	Zn	0.33333	0.66667	0.00000	0.6300	1.0000	2b

Motif de bâton



1. On séché le matériau on température a 95° en remarque pas des piques c'est t'adire pas de structure cristalline « matériau amorphe » (figure III.8)

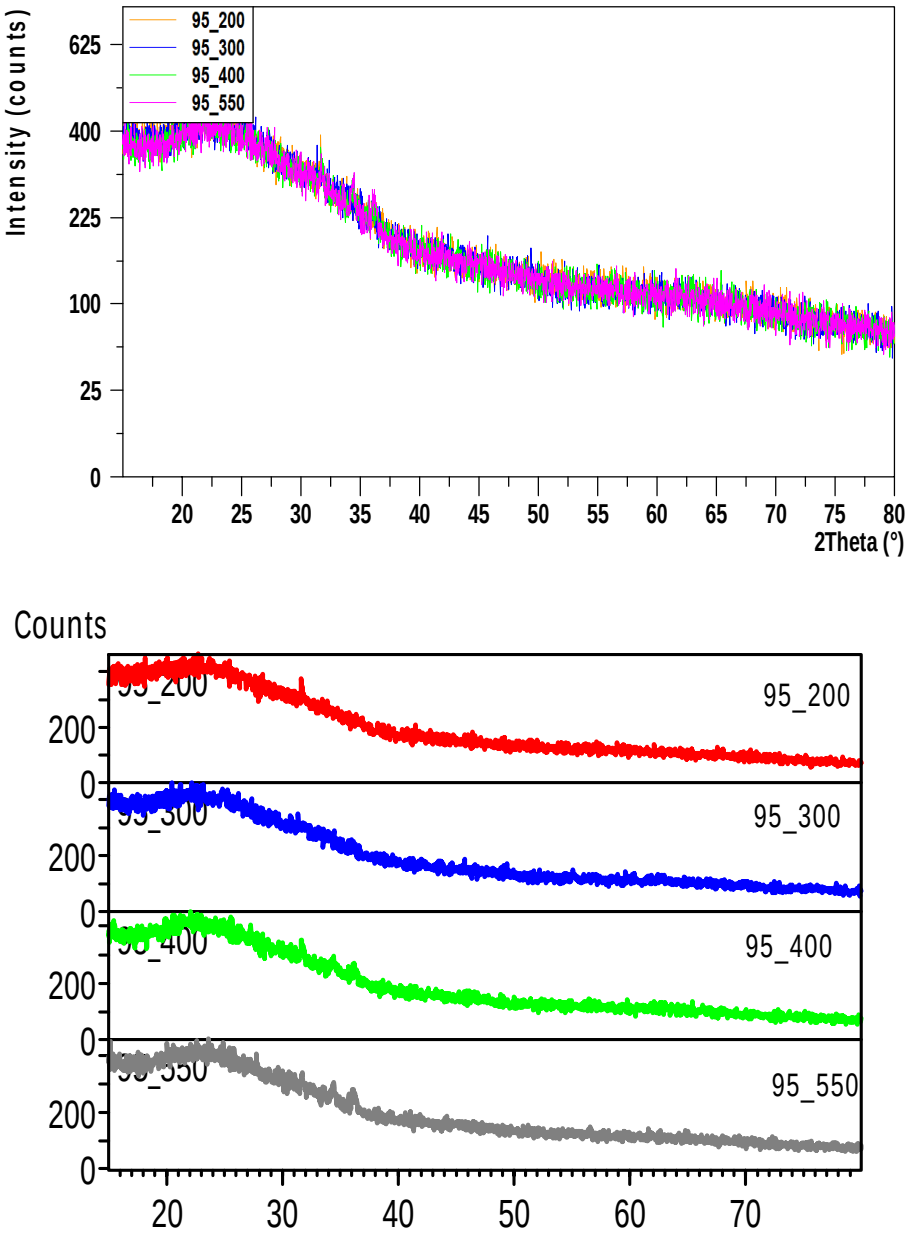


Figure. III-8 Spectre de diffraction des rayons X pour différent température de recuit (200, 300, 400 et 550 °C) d'une couche mince séchée à température 95 °C

2. Apres le séchage de matériau on température a 100°C et déférent température de recuit (200.300.400.550) on a remarque des piques dans température de 550°C

Dans les plans des piques (100).(002) et (101) alors il ya elabore le nanomateriau (structure cristalline) (**Figure. III-9)**

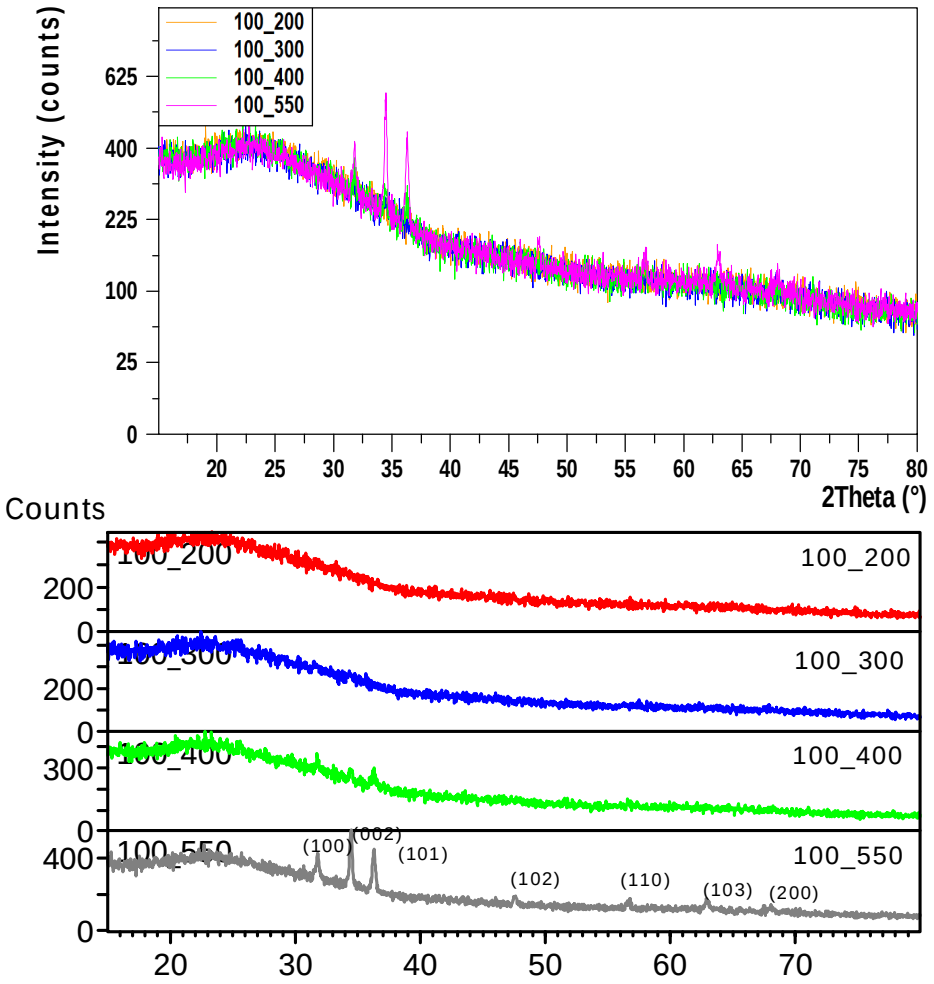


Figure. III-9 Spectre de diffraction des rayons X pour différent température de recuit (200, 300, 400 et 550 °C) d'une couche mince séchée à température 100 °C

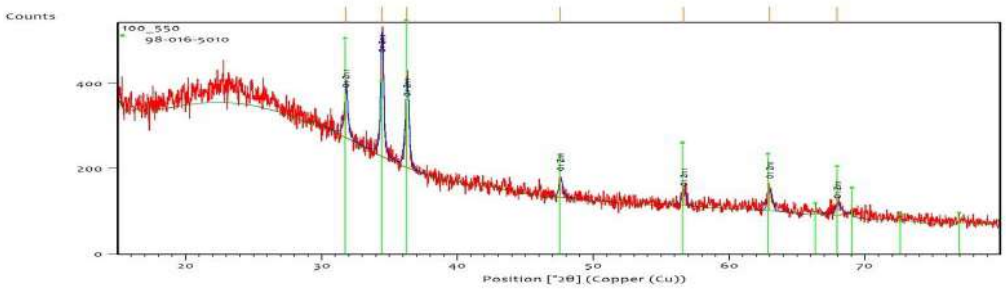


Fig. III-10 Spectre de diffraction des rayons X pour une température de recuit de 550 °C couche mince ZnO séchée à température 100 °C

3. Apres le séchage les substrat a 105°C il ya des piques juste a 400 °C pendant 450°C est disparais donc la structure semi élaboré (**Figure. III-11)**

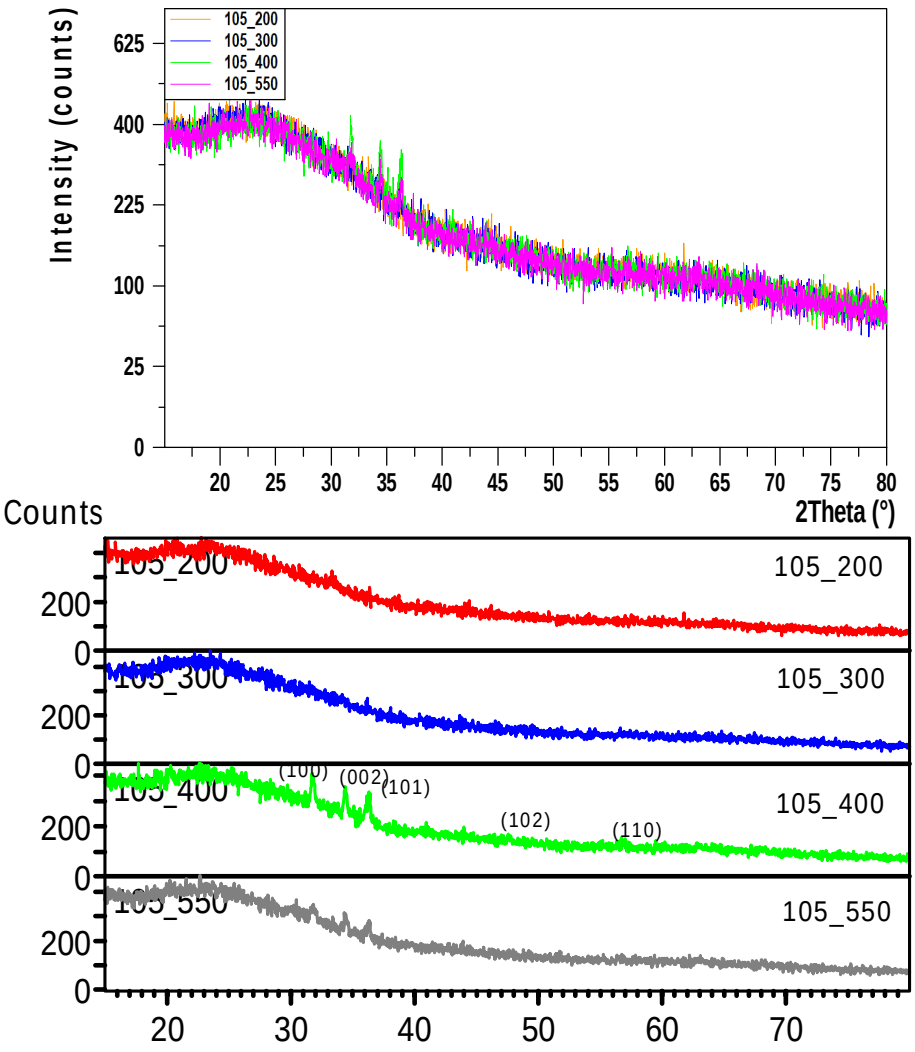


Figure.III-11Spectre de diffraction des rayons X pour différent température de recuit (200, 300, 400 et 550 °C) d'une couche mince séchée à température 105 °C

Sur la figure III-11 , nous avons presenté des spectres de diffractions des rayon X pour echantillon

Comme on a vu précedement, et selon les condition Exprimentales pendant les dépôt subit une temperature de sechage de 105°C pour differentes température de recuit (200,300 ,400et 550°C)les diagremmes n'affiche aucun pic mdiquet

La présence de structure cristaline hexagonale de ZnO,au niveau des températures (200, 300,550°C) ;par contre le diagrame du spectre de température de recuit de 400°C on remarque clairement l'apprition des pics de la phase hexagonale de ZnO avec une orientation préférentiel des cristalites selon la direction [101]

4. Dans le séchage 110°C il n ya pas des piques donc matériau amorphe (**Figure. III-12**)

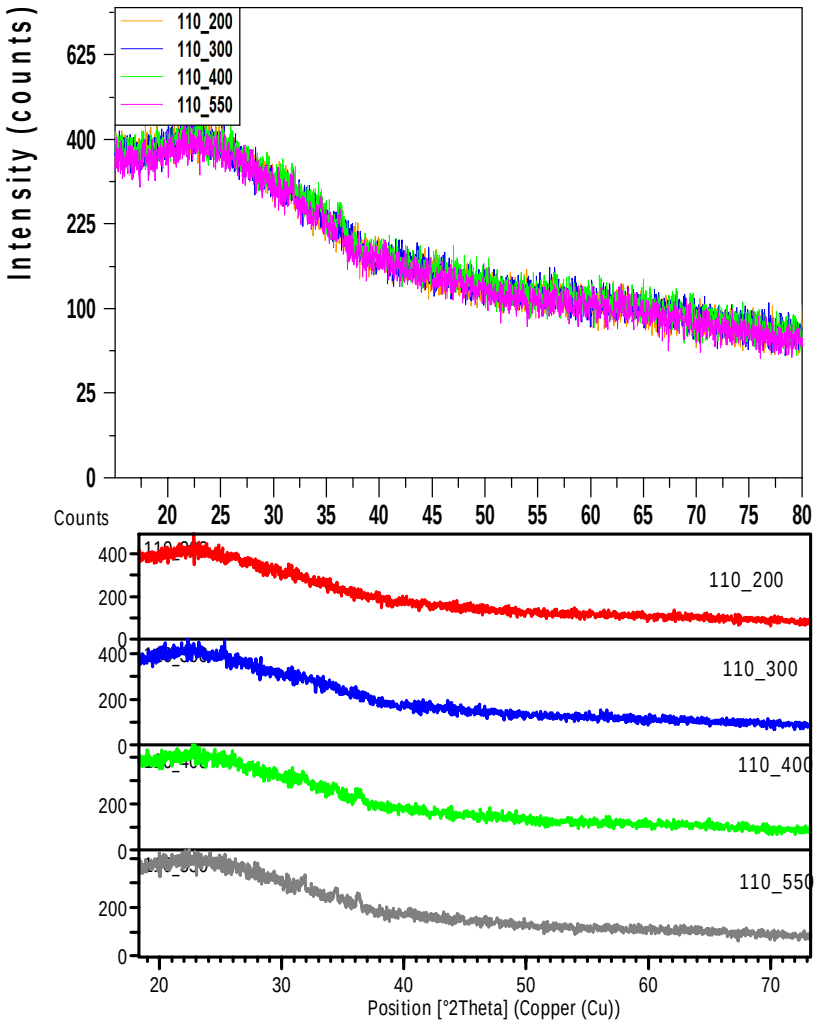


Figure. III-12 Spectre de diffraction des rayons X pour différent température de recuit (200, 300, 400 et 550 °C) d'une couche mince séchée à température 100 °C

III-6 Resultat et discussion

Les figures entre(III-8 et III-12) se présentent les diffraction gramme des rayon X d'une couche mince de ZnO déposée sur substrents en verre et après sechage de 95et 110°C pour differont température de recuit (200,300,400 et 550°C)

Les diagrammes DRX nous montre l'abscence des pics dans les positions 31,76 ; 34,42 ; 36,25 ; 47,54 ; 56,59 et qui correspondent aux plans (100) ;(002) ;(101) ;(102) ;(110)de la structure hexagonale de type wurtzite ZnO

On peut déduire de DRX que tout les films obtenus ont une structure amorphe

Les caractérisatiques structurales ont été étudiées sur les couches déposés a une température de sechage de substrat egale a 100°C pour de différents température de recuit alllant de200 à 550°C ,les diagrames de DRX sont représenté sur la figure III-9

On remarque , que les spectre DRX obtenus dans les quatre film élaboré a different temperature de recuit de 200,300,400et 550°C , nous montre dans l'apparition des pics pour la température de 550°C dans l'intervalle de (30°et65°) corréspondent au plan (100) ;(002) ;(101) ;(102) et (110) respectivement de la structure cristaline hexagonale ZnO

Pour une temperature de recuit egale 550°C une orientation préférentiel selon le plan [200]

Mais pour les autres temperatures (200,300 et 400°C) ona aucun pic mdiquent la structur cristaline des materiaux

III.7.Conclusion

Ce travail avait pour objectif de synthetiser une couche mince nano metrique ZnO pur dépos sur des substras en verre par la methode sol-gel par voir spin-coting

Cette technique permet obtenir des depot ayant des proprieté qui varient selon les conduction d'élaboration en particulier les temperatures de séchage et de recuit

Lors de notre travail, nous avons varié les temperatures de séchages de 95,100,105 et 110°C et aussi à temperature de recuit de (200,300,400et550°C) a fin d'optimiser une temperature adéquat

Ces couche sont analysées par une technique de caractérisation des materiaux , la caracterisation structurale a été effectuee par la diffraction des rayon X

La caracterisation structurale par DRX a confirme la formation de couche ZnO de structure hexegonale pour une sechage de 100°C et avec un recuit de temperature de 550°C , ou la cristalite presente une oriontation préferentielle suivant laxe [002]

D'autre pont pout une temperature de sechage de 105°C et une temperature de recuit de 400°C ,une structure cristaline hexagonale wunrtzite obtenue présentant une croissance préferoncielle dans le plan [100]

Références bibliographiques

[1] MAHROUG A / étude Des Couches Minces d'oxyde de zinc dope Aluminium Et Cobalt Elaborées par le Technique Sol Gel-Spin Coating. Application A La Photodetection et Au Photo courant, Soutenu le : 01/ 06/ 2015, Université Mentouri- Constantine.

[2] MEDJNOUN K /Etude De Réalisation De Semi-conducteurs Transparents ZnO Dope Vanadium En Couches Minces Pour Application Photovoltaïques, mémoire De Doctorat, soutenue le : 07/09/2015, Université De Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Alger.

[3] MAACHE M / Elaboration de ...lms minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel, Thèse de Doctorat, Soutenu le : 16/03/ 2014, Université Mohamed Khider De, Biskra.

[4] 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.

[5] A. Dal Corso, M. Posternak, R. Resta, and A. Baldereschi, Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO, Phys. Rev. B, 50 (1994) 715-721.

[6] Handbook of Chemistry and Physics, 56 th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).

[7]. T. Minami, H. Nanto, S. Takata Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering, Jpn. J. Appl. Phys, 23 (1984) 280-282.

[8]Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, and H. Marko, A comprehensive review of ZnO materials and devices. J. Appl. Phys. 98 (2005) 041301-041404.

[9].S.O. Kucheyev, J.E. Bradby, J.S. Williams, C. Jagadish, and M.V. Swain, Mechanical deformation of single-crystal ZnO, Applied Physics Letters, 80 (2002) 956-958.

[10]. J.E. Bradby, S.O. Kucheyev, J. S. Williams, C. Jagadish, M.V. Swain, P. Munroe, and M.R. Phillips, Contact-induced defect propagation in ZnO, Appl. Phys. Lett, 80 (2002) 4537-4539.

[11]. V.A. Coleman, J.E. Bradby, C. Jagadish, P. Munroe, Y.W. Heo, S.J. Pearton, D.P. Norton, M. Inoue, and M. Yano, Mechanical properties of ZnO epitaxial layers grown on a – and c –axis sapphire, Appl. Phys. Lett, 86 (2005) 203-105

[12]. S.J. Chena,b, Y.C. Liuc,, H. Jianga, Y.M. Lua, J.Y. Zhanga, D.Z. Shena, X.W. Fana, Raman and photoluminescence studies on nanocrystalline ZnO grown on GaInPAs substrates, J. Cryst. Growth, 285 (2005) 24–30.

[13].M. Cattia, Y. Noelb, R. Dovesib, Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende

ZnO and ZnS by first-principles calculations, J. Phys. Chem. Solids, 64 (2003) 2183–2190.

[14].M.A. Salem, S.Y. Shaban, S.M. Ismail, Photocatalytic Degradation of Acid Green 25 using ZnO and Natural Sunligh, Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng, 5 (2015) 429–442.

[15].J. Fenolla, P. Floresa, P. Hellína, C.M. Martineza, S. Navarrob, Photodegradation of eight miscellaneous pesticides in drinking water after treatment with semiconductor materials under sunlight at pilot plant scale, Chem. Eng. J, 204–206 (2012) 54–64

[16].A. Maldonado, M.D. Olvera, R. Asomoza, Highly conductive and transparent In-doped zinc oxide thin films deposited by chemical spray using Zn(C 5 H 7 O 2) 2 , J. Mater. Sci. – Mater. Electron, 12 (2001) 623-627.

[17] .C.X. Xu, X.W. Sun, and B.J. Chen, Field emission from gallium-doped zinc oxide nanofiber array, Appl. Phys. Lett, 84 (2004) 1540-1542

[18]. R. Yousefia, A.K. Zakb, M.R. Mahmoudianc, Growth and characterization of Cl-doped ZnO hexagonal nanodisks, J. Solid State Chem, 184 (2011) 2678–2682.

[19] .Y.Z. Zheng, H. Ding, X, Tao, J.F. Chen, Investigation of iodine dopant amount effects on dye-sensitized hierarchically structured ZnO solar cells, Mater. Res. Bull, 55 (2014) 182–189.

[20] .T.M. Barnes, K. Olson, and C.A. Wolden, On the formation and stability of p –type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide, Appl. Phys. Lett, 86 (2005) 112112-112115.

[21].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.

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

[23].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.

[24].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.

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

[26].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).

[27].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.

[28]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.

[29]. 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.

[30]. 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.

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

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

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

[34]. 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.

[35]. A. Luque and S. Hegedus, Handbook of photovoltaic science and engineering, John Whileyand son, (2011),Secondedition.

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

[37]. 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.

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

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

[40]. 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.

[41]. 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.

[42]. 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.

[43]. 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.

[44]. 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.

[45]. 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.

[46]. 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.

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

[48]. 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.

[49]. 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.

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

[51]. 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.

[52]. 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.

[53]. 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.

[54]. 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.

[55]. 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.

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

[57]. 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.

[58]. 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.

[59]. H. Kattoand, Y. Kog, Preparation and Propertiesof Aluminum Oxide Films Obtained by Glow DischargeTechnique, JournalElectrochem. Soc, 118 (1971) 1619-1623.

[60] BOURAKI K /Elaboration et CaractÈrisation Electrique de Líoxyde DíÈtain en Couches Minces DÈpose par PECVD en fonction de la Pression díOxygËne, mÈmoire de MastËre, soutenue le : 14 /06 /2016, UniversitÈ de MÈdÈa.

[61]. SARAH M/Contribution A LíÈtude Des PropriÈtÈs De Films ZnO, mÈmoire De Magister, Soutenue Le :13/12/2010, UniversitÈ Mentouri Constantine, Alger.

[62]. L.C. Tien, S.J. Pearton, D.P. Norton, Synthesis and microstructure of vertically aligned ZnO nanowires grown by high-pressure-assisted pulsed-laser deposition, J Mater Sci, 43 (2008) 6925–6932.

[63]. Y. Zhang, R.E. Russo, and S.S. Mao, Femtosecond laser assisted growth of ZnO nanowires, Appl. Phys. Lett, 87 (2005) 133115-133117.

[64]. W.T. Chiou, W.Y. Wu, J.M. Ting, Growth of single crystal ZnO nanowires using sputter deposition, Diamond Relat. Mater, 12 (2003) 1841–1844.

[65]. M.H. Huang, S. Mao, H.Feick, H. Yan, Y.Wu, H. Kind, E.Weber, R. Russo, P. Yang, Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers, Science, 292 (2001) 18971899.

[66]. S. Muthukumar, H. Sheng, J. Zhong, Z.Zhang, Selective MOCVD Growth of ZnO Nanotips, IEEE Transactions On Nanotechnology, 2 (2003) 1536-1540.

[67]. S. Kitova, I. Kalaglarski, R. Stoimenov, R. Kazakov, PlasmaEnhanced Chemical Vapor Deposition of Thin ZnO Layers on Glass Substrates, Bulg. J. Phys, 40 (2013) 361–366.

[68]. X. Liu, X. Wu, H. Cao, and R.P.H. Chang, Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition, J. Appl. Phys, 95 (2004) 3141-3147.

[69]. M. Haniff, K. Abd-Wahid, W. Lee, H. Lee, S. Embong, I. Hj, A. Azid, A Study of Catalystbased ZnO Nanowires Growth by PECVD, IEEE-ICSE, Proc, 978 (2012) 4673-2396.

[70] C. Chevalier-César, M. Capochichi-Gnambodoe, Y. Leprince-Wang, Growth mechanism studies of ZnO nanowire arrays via hydrothermal method, Appl Phys A, 115 (2014) 953–960.

[71]. W. Yang, F. Wan, S. Chen, C. Jiang, Hydrothermal Growth and Application of ZnO Nanowire Films with ZnO and TiO2 Buffer Layers in Dye-Sensitized Solar Cells, Nanoscale Res Lett, 4 (2009) 1486–1492.

[72]. C. Mejia-Garcia, E. Diaz-Valdés, G. Ortega-Cervantes and E. Basurto-Cazares.

Synthesis of Hydrothermally Grown Zinc Oxide Nanowires, J. Chem. Chem. Eng, 6 (2012) 61-64.

[73]. M. Junaid Bushiri, S. Agouram, C.Reigb, M.C.Martinez-Tomas, J. Jimenezc, V. Hortelano, and V. Munoz-Sanjosé, Spray pyrolytic deposition of ZnO thin layers composed of low dimensional nanostructures, Physics Procedia, 8 (2010) 14–17.

[74]. C. Chevalier-César, M. Capochichi-Gnambodoe, Y. Leprince-Wang, Growth mechanism studies of ZnO nanowire arrays via hydrothermal method, Appl Phys A, 115 (2014) 953-960.

[75]. M.J. Zheng, L.D. Zhang, G.H. Li, W.Z. Shen, Fabrication and optical properties of largescale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique, Chem. Phys. Lett, 363 (2002) 123–128.

[76]. C. Lévy-Clément, J. Elias, R. Tena-Zaera, I. Mora-Sero, Y. Luo and J. Bisquert, Electrochemical Deposition and Characterization of ZnO Nanowire Arrays with Tailored Dimensions, ECS Transactions, 6 (2007) 405-414.

[77]. R. Tena-Zaera, J. Elias, G. Wang, and C. Levy-Clement. Role of Chloride Ions on Electrochemical Deposition of ZnO Nanowire Arrays from O2 Reduction, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 16706-16711.

[78]. T. Brouri, Elaboration et études des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO, Thèse de l'Université Paris-Est (2011).

[79]. J.J. Ebclmen, Sur une production artificielle de silice diaphane, Les Comptes Rendus de l'Académie des sciences, 19 (1844) 398.

[80]. W. A. Patrick, Silica gel and process of making same, US Pat. 1 (1919) 297724,

[81]. J. Qiu, W. Yu, X. Gao, and X. Li, Sol–gel assisted ZnO nanorod array template to synthesize TiO2 nanotube arrays, Electrochimica Acta, 51 (2006) 5870-5875.

[82]. M. Yin, Y. Gu, I.L. Kuskovsky, T. Andelman, Y. Zhu, G. F. Neumark, and S. O'Brien, Zinc Oxide Quantum Rods, J. AM. Chem. Soc, 126 (2004) 6206-6207.

[83]. S. Yue, Z. Yan, Y. Shi, G. Ran, Synthesis of zinc oxide nanotubes within ultrathin anodic aluminium oxide membrane by sol–gelmethod, Mater. Lett, 98 (2013) 246–249.

[84] SANDRINE C / Evolutions Structurale Et Microstructurale De Précurseurs D'oxyde De Tellure Élaborés Par Voie Sol Gel, mémoire de Doctorat, soutenue le : 15/05/2003, UniversitÈ de Limoges

[85] Mennad. A / Les Techniques De Dépôt De Couches Minces Et Leurs Applications, in journal Revue des Energies Renouvelables, P. 713 ñ719.

[86] Tchenar Y / Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes MxOy-Al2O3 (M = Cr, Cu, V) et de 5% RuO2/V2O5-Al2O3. Application à l ' oxydation du cyclohexane, mémoire de Doctorat, soutenu le : 22/09/2013, UNIVERSITE DE Tlemcen.

[87] PENG S, TANG Y, JIN l et al.´Comparison Of The Electro-Optical Performance Of ZnO: Al And ZnO : B Thin Films Derived By Sol-Gel Method ª , in Journal Surface and Coatings Technology, (Elsevier,2017), P.251-255.

[88] AMURLU H, KESMEZ M, BURUNKAYE et al. ´Sol-gel thin films with antireáective and self-cleaning properties , in Journal Chemical Papers, (2013), P. 461-471.

[89] ONAGH C, SHERIDAN F, Butler T et al. ´Characterisation of sol-gel-derived silica films , in Journal of Solar energy materials and solar cells,(Elsevier,1990), P.72-77.

[90] BRINKER, JEFFREY C, HURD Alan J ´ Fundamentals of Sol-Gel Dip-Coating, in Journal of de Physique III, (EDP Sciences, 1994), P.1231-1242.

[91] BRINKER C, SCHERER G, ROTH E et al. ´ Sol- gel-glass: II. Physical and structural evolution during constant heating rate experiments, in Journal of NonCrystalline Solids, (Elsevier, 1985), P. 345-368.

[92] MOHAMED J / Caractérisations Mécaniques Et Microstructurales Des Lm De Zircone Obtenus Par MOCVD Et Sol-Gel, mémoire de Doctorat, Soutenue le : 28/06/ 2011, de l'UniversitÈ de Paris-Sud.

[93] CHELOUCHE S / Propriétés des fenêtres optiques ZnO : Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, mémoire Magister, soutenu le : 19/12/2012, UniversitÈ Ferhat Abbas Sétif.

[94] BENCHOUK A/ Epoxydation Du Cyclo Hexene Par 2% TiO2-SiO2, mémoire de Master, soutenue le : 30/06/2011,UniversitÈ Abou -Bakr Belkaid , Tlemcen,alger

[95] :MAACHE M / Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel, Thèse de Doctorat, Soutenu le : 16/03/ 2014, UniversitÈ Mohamed Khider De, Biskra

[96] Ouissem T / Etude Des Matériaux Hybrides Organiques Inorganiques Elaborés Par Le Procède Sol-Gel, mémoire de Doctorat, soutenue le : 12/12/2011, UniversitÈ de Reims.

[97] CHRISTOPHE B/ Influence Des Paramètres De Synthèse Sur Les propriétés D'une Optode Chimique Préparée Par Procède SOL-GEL, mémoire de doctorat, soutenue le 6 novembre 2000, MONTPELLIER II

[98] Tchenar Y / Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes MxOy-Al2O3 (M = Cr, Cu, V) et de 5% RuO2/V2O5-Al2O3. Application l'oxydation du cyclohexane, mémoire de Doctorat, soutenu le : 22/09/2013, UNIVERSITE DE Tlemcen.

[99] DAOUDI K / Elaboration Et Caractérisation De Films Minces D'oxyde Dindium Dope A L'Étain Obtenus Par Voie Sol- Gel. Potentialité Pour La Réalisation D'électrodes Sur Silicium Poreux, mémoire de Doctorat, soutenue le : 04/10/2006, Université Claude Bernard Lyon

[100] AVNIR, David, BRAUN et al. ´Enzymes and Other Proteins Entrapped in Sol-Gel Materials, in journal Chemistry of Materials, P.1605-1614, (1994).

[101] KHALED Z /Elaboration Et Caractérisation des Nano poudres De ZnO Par Voie Sol Gel, mémoire de master, soutenue le : 2013/2014, Med khider, Biskra, Alger.

[102] KACEL T / Couches minces de SnO2 nanocristallines obtenues par Sol-Gel et Etude des conditions de leurs cristallisations, Soutenue le : 01/07/2007, Université Ferhat Abbas Sétif

[103] MAACHE M / Elaboration de films minces dioxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel, Thèse de Doctorat, Soutenu le : 16/03/ 2014, Université Mohamed Khider De, Biskra.

[104. GANGULI, DREWIEN, ANDERSON et al. ´ Continuous Formation Of Supported Cubic and Hexagonal Mesoporous Films By Sol-Gel Dip-Coating, in journal of Nature, P.364-368, (1997).

[105] BRINKER, FRYE, HURD et al. ´Fundamentals of sol-gel dip coating, in journal Thin solid films, P.97-108, (1991).

[106] HUANG, MICHAEL H, BRUCE S.´ In Situ Luminescence Probing Of The Chemical and Structural Changes During Formation Of Dip-Coated Lamellar Phase Sodium Dodecyl Sulfate Sol- Gel Thin Films[a] , in journal of the American Chemical Society, P.3739-3745, (2000).

[107] HUANG, MICHAEL H, SOYEZ et al. ´In Situ Fluorescence Probing Of Molecular Mobility And Chemical Changes During Formation Of Dip-Coated Sol- Gel Silica Thin Films [a] , in journal Chemistry of Materials , P. 231-235,(2000).

[108] YIMSIRI P, MACKEY M Ret al. ´Fundamental Understanding and Modelling Of Spin Coating Process: A Review [a] , in Journal of Indian Journal of Physics, (Springer, 2009), P.493-502.

[109] SAHU N, PARIJA B, PANIGRAHI S et al. ´Levelling of thin films over uneven substrates during spin coating[a] , in Journal of Physics of Fluids A : Fluid Dynamics, (AIP, 1990), P. 1937-1944.

[110] ZHU H, PKES J, BUNTE E et al. ´Study of ZnO : Al Films for Silicon Thin Film Solar Cells [a] , in journal Applied Surface Science, (Elsevier, 2012), P. 268-275.

[111] CHANG J, SUN B, BREIBY D et al. ´Enhanced Mobility of Poly (3-Hexylthiophene) Transistors by Spin-Coating from High-Boiling-Point Solvents , in Journal of Chemistry of Materials, (ACS Publications, 2004), P. 4772-4776.