

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présentée pour obtenir le Grade de

MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Physique et chimie des matériaux

Par

M^{elle} DAHMOUN Aldjia

et

M^{elle} GHERBI Siham

Thème

**ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOSTRUCTURES
D'OXYDE DE ZINC PAR LE PROCEDE CHIMIQUE (CBD)**

Soutenu le 26/09/2013, devant le jury composé de :

M^{me} AMAOUZE Nouara
M^{er} CHAOUCHI Ahcene
M^{me} BOUZETINE Hakima
M^{me} DOUANI Rachida
M^{elle} SELLAM Djamila

MCB - UMMTO
MCA - UMMTO
MCA - UMMTO
MAA - UMMTO
MCB - UMMTO

Présidente
Rapporteur
Co-promotrice
Examinatrice
Examinatrice

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : GENERALITES

I-1 Les semi-conducteurs.....	3
a) Semi-conducteur de type n	4
b) Semi -conducteur de type p	4
I-2 L'oxyde de Zinc	4
I-2-1 Définition	4
I-2-2 propriétés de l'oxyde de Zinc	4
a) Les propriétés cristallographiques	4
b) propriétés physiques	7
c) Propriétés chimique et catalytises.....	8
d) Propriétés optiques	8
e) Propriétés élictriques	9
I-3 Dopage	10
a) dopage de type n.....	10
b) Dopage de type p.....	11
I-4 Différent types de défauts dans le ZnO.....	11
I-5 Les nanostructures de l'oxyde de Zinc	12
I-5-1 Définition	12
I-5-2 Les propriétés des nanostructures de L'oxyde de Zinc	13
a) Les propriétés optiques	13
b) Les propriétés électriques.....	13

I-6	Méthodes d'élaboration des nanostructures de ZnO.....	14
I-6-1	Méthodes physiques.....	14
a)	Evaporation /condensation/oxydation	14
b)	Dépôt chimique en phase vapeur CVD	15
c)	l'épitaxie par jets moléculaires	15
d)	l'ablation laser	15
e)	dépôt par pulvérisation cathodique.....	16
I-6-2	Méthodes chimiques	16
a)	Méthode sol-gel	16
b)	Dépôt par précipitation.....	16
c)	Procédé par émulsion.....	17
d)	Spray pyrolyse	17
e)	Electrodéposition	17
f)	Le dépôt en bain chimique CBD.....	18
I-7	Application de l'oxyde de Zinc.....	20
a)	Les Cellules solaires	20
b)	Les Générateurs d'électricité.....	21
c)	Les Diodes électroluminescentes.....	21
d)	Protection UV :.....	21
e)	Capteurs de gaz :.....	22
I-8	Conclusion.....	22

CHAPITRE II: PROCÉDE D'ELABORATION ET TECHNIQUE D'ANALYSE

II-1	Elaboration des nanostructures d'oxyde de Zinc	23
II-1-1	Méthodes d'élaboration par CBD.....	23
a)	Principe de la technique.....	23
b)	Produits utilisée	24
II-1-2	Procédures d'élaboration des nanostructures	24
a)	Traitement des substrat.....	25
b)	Préparation des solutions.....	25
c)	procédure de dépôt.....	26
II-1-3	Elaboration d'oxyde de Zinc dopé.....	27
II-2	Techniques de caractérisations	27
II-2-1	Diffraction de rayons X.....	27
II-2-2	La spectroscopie UV-Visible.	28
II-2-3	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	33
II-3	Conclusion	35

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1	Propriétés structurales	34
III-2	Etude morphologique	35
III-3	Propriétés optiques	37
III-3-1	La transmission	37
III-3-2	L'indice de réfraction.....	38
III-3-3	Le coefficient d'absorption	39

III-3-4 Le gap.....	40
III-4 Conclusion.....	44
Conclusion générale.....	45
Référence bibliographique.....	46
Listes des figures	

Glossaire

CBD : Dépôt en bain chimique

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

HMT : Hexaméthylène tetramine

MOCVD : Metal-organique CVD

PECVD : Plasma –Enhanced CVD

ddp : différence de potentiel

DC : dépôt chimique

A : absorbance

T : transmission

n : indice de réfraction

α : coefficient d'adsorption

NZO : l'oxyde de Zinc dope Nickel.

INTRODUCTON GENERALE

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études et recherches se sont focalisées sur les nanomatériaux. Elles ont reçu une énorme attention en raison de leurs applications en optique, biologie, médecine,... etc [1,2,3].

Les propriétés électroniques et optoélectroniques des oxydes semi-conducteurs et conducteurs transparents ont été intensivement étudiées pendant ces dernières années. Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques et optiques, l'oxyde de zinc (ZnO) en nanostructures offre de nombreuses possibilités d'applications.

L'oxyde de zinc est un composé semi conducteur transparent de type II-VI avec une conductivité naturelle de type n. Les propriétés notables de ZnO sont sa large bande interdite directe (3.37 eV) à température ambiante et son énergie de liaison d'exciton élevée (60 meV) qui est très supérieure à celle de certains matériaux couramment utilisés tel que ZnSe (20 meV) et GaN (25 meV). La non-toxicité et l'abondance de ZnO sur la terre, font de lui un candidat idéal utilisé comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces. Ce matériau est d'une grande importance dans le domaine de l'optoélectronique et de la photovoltaïque. Il peut être utilisé dans plusieurs applications dans différents domaines scientifiques et industriels, tels que les transducteurs piézoélectriques, les guides d'onde, détecteurs à gaz, électrodes transparentes conductrices. Ce qui justifie la diversité des méthodes d'élaboration utilisées pour l'obtention de ce matériau, ainsi que l'effort considérable déployé à l'étude de ce matériau tant sur le plan fondamental que sur le plan application technologique [2, 3, 4, 5, 6].

Les films de ZnO peuvent être élaborés par plusieurs techniques telles que : pulvérisation, dépôt chimique en phase vapeur, sol-gel, spray pyrolyse et la CBD (Dépôt en bain chimique) qui est la technique utilisée dans ce travail vue sa simplicité de mise en œuvre et son faible cout. Cette technique est devenue la voie la plus délibérée. Elle nous permet aussi le contrôle de la morphologie des couches.

L'objectif de ce travail est l'élaboration et la caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) pur et dopé au Ni déposées par la technique (CBD) (Chemical Bath Deposition) sur des substrats en verre.

Notre mémoire est présenté dans un manuscrit structuré en trois parties comme suit :

Le premier chapitre regroupe les résultats d'une recherche bibliographique mettant en évidence les principales propriétés de l'oxyde de zinc et les techniques utilisées pour la synthèse des nanostructures. Après, une attention particulièrement réservée à son application.

Le deuxième chapitre décrit les différentes étapes expérimentales suivies pour l'élaboration des nanostructures de ZnO. En premier lieu, nous avons détaillé les conditions de dépôts de ZnO non dopé et dopé Nickel. Dans une seconde partie nous citons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des nanostructures.

Le troisième chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenues (caractérisation structurale, morphologique, optique des nanostructures élaborées).

Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus.

CHAPITRE I

GENERALITES

Ce chapitre sera consacré à la description des propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO). Les différentes méthodes d'élaboration et les principaux domaines d'application seront également rapportés.

I-1 Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les métaux (conducteurs) et les isolants. Dans ce type de matériaux le courant électrique est favorisé par deux types de porteurs : les électrons et les trous. Lorsque le semi-conducteur est très pur, il est dit intrinsèque et présente une grande résistivité, les porteurs ne sont créés que par des défauts cristallins ou par excitation thermique. Dans ce dernier cas, le nombre d'électron dans la bande de conduction est égale au nombre de trous dans la bande de valence.

Les semi-conducteurs sont utilisés sous forme de monocristal composés d'atomes très proche les uns des autres et régulièrement espacés. Le but de la théorie des bandes, est de donner une description du comportement de la population totale des électrons du monocristal, considéré comme parfait et infini dans toutes les directions, sans chercher de quel atome les électrons sont issus. Les valeurs d'énergie que peuvent prendre ces derniers forment des ensembles continus de bandes permises, celles-ci sont séparées les unes des autres par des bandes interdites. Le diagramme de bande est défini par :

❖ **La bande de valence (E_v)** : dans laquelle se trouvent les électrons de la couche périphérique des atomes (électrons qui participent aux liaisons de valences).

❖ **La bande de conduction (E_c)** : elle se situe au-dessus de la bande de valence, dans laquelle se trouvent les électrons qui participent à la conduction électrique.

❖ **La bande interdite (E_g)** : elle sépare les deux bandes. Elle s'appelle aussi la bande vide d'énergie (ou gap). Elle est habituellement de l'ordre de quelques électron volts.

L'importance de gap, détermine l'échange des porteurs de charge entre les différentes bandes d'énergie et ainsi les propriétés électroniques de semi-conducteur. Pour les métaux, le gap est inexistant et les électrons libres peuvent participer à la conduction.

Pour les isolants, le gap est très grand et la conductivité est quasiment impossible [7].

- **Semi-conducteur de type n**

Un semi-conducteur est de type n lorsque la concentration en électrons est supérieure à celle des trous [5,8].

- **Semi-conducteur de type p**

Lorsque le nombre de trous est excédentaire à celui des électrons libres dans un semi-conducteur, ce dernier est dit de type p. [5].

I-2 L'oxyde de Zinc

I-2-1 Définition

L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule chimique ZnO. C'est un semi-conducteur du groupe A^{IV} B^{II}. Il possède une large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante [2,9].

I-2-2 propriétés de l'oxyde de Zinc

a) Les propriétés cristallographiques

L'oxyde de Zinc, connu sous le nom de Zincite à l'état naturel, existe sous trois formes cristallographiques : la forme cubique (Rocksalt), la forme blende et la forme hexagonale (Wurtzite). Dans les conditions standards, la structure hexagonale compacte de type Wurtzite (figure. 1), est la plus stable thermodynamiquement. Tandis que la forme blende n'est obtenue que dans le cas de croissance sur substrats cubiques. La structure rocksalt, elle n'est obtenue que sous des pressions élevées.

Le ZnO appartient au groupe d'espace P6₃mc, les paramètres de maille a et c sont respectivement 0,325 nm et 0,521 nm. La structure de l'oxyde de Zinc peut être représentée par deux maille hexagonales compactes, l'une d'ions Zn²⁺, l'autre d'ion

O^{2-} , décalée l'une par rapport à l'autre suivant la détraction de l'axe c d'une distance $\frac{3}{8}c$ [2,11].

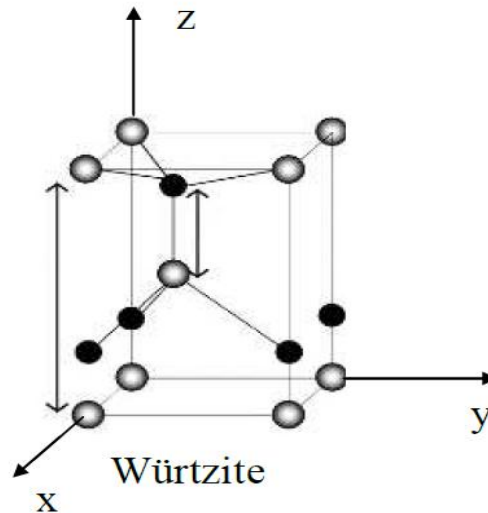


Figure .1 : représentation schématique de la structure cristalline du ZnO [11]

La maille prismatique est constituée de 4 atomes dont les coordonnées sont : O^{2-} : $(0; 0; 0)$; $(2/3; 1/3; 1/2)$ et Zn^{2+} : $(0; 0; 3/8)$; $(2/3; 1/3; 7/8)$.

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et vice versa, ce qui donne une coordinance de 4 : 4. La figure. 2 montre la répartition des atomes de Zn et de O pour former la structure cristallographique wurtzite de ZnO :

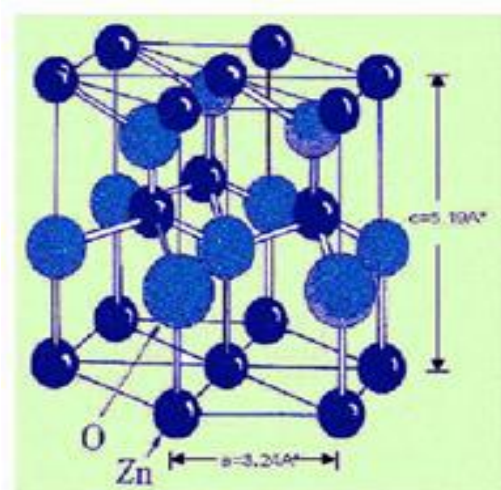


Figure. 2 : Structure hexagonale compact de type Wurtzite [9]

On remarque que les ions d'oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau hexagonal compact. Les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygènes (Voir Fig. 2). Cette maille compte donc 12 atomes : 2 sur les sommets, 7 à l'intérieur, 1 sur les bases et 2 sur les arrêts [2].

Les principales caractéristiques cristallographiques de ZnO sont représentées dans le tableau. 1 :

Tableau.1: Caractéristiques cristallographiques principales du ZnO [2].

réseau	Hexagonal wurtzite
Paramètres de maille	$a=3,2499 \text{ \AA}$ $c=5,2060 \text{ \AA}$ $c/a=1,6019$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} Suivant l'axe c Pour les autres voisins	$d=1,96 \text{ \AA}$ $d=1,98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	$Zn^{2+}=0,60 \text{ \AA}$ $O^{2-}=1,38 \text{ \AA}$
Rayon atomique	$Zn=1,31 \text{ \AA}$ $O=0,66 \text{ \AA}$

b) propriétés physiques

Différentes propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale sont regroupées dans le tableau. 2

Tableau.2 : les propriétés physiques de l'oxyde de Zinc

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K	
a_0	0,32495 nm
c_0	0,52069 nm
Masse volumique	5 ,506 g cm ⁻³
Phase stable à 300K	Wurtzite
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	1 -1,2 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Energie de la bande interdite	3,4 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèque	< 10 ⁻⁶ Cm ⁻³
Energie de liaison des exciton	60 meV
Masse effective de l'électron	0,24
Masse effective de trou	0 ,59
Mobilité Hall de l'électron à 300K pour une conductivité de type n faible	200 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Mobilité Hall de trou à 300K pour une conductivité de type p faible	5 – 50 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹

c) Propriétés chimiques et catalytiques

Les semi-conducteurs comme le ZnO sont d'excellents catalyseurs de réactions d'oxydation, de déshydrogénation et de désulfuration. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols [12].

d) Propriétés optiques

L'oxyde de Zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (Transparent conductive oxide) lorsqu'il est dopé. Sous l'action d'un faisceau lumineux de forte énergie ($E = 3,4 \text{ eV}$) ou d'un bombardement d'électron, l'oxyde de Zinc émet des photons, ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV ($0,35 \mu\text{m}$) au visible (rayonnement de couleur vert $\lambda = 0,55 \mu\text{m}$). La figure. 3 montre un spectre de photoluminescence des cristallites de ZnO dans les régions UV [2].

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO, Wang et al ont montré que l'absorption optique de ZnO dans la région UV augmente considérablement après un recuit thermique sous air ou sous une atmosphère d'azote [3,9].

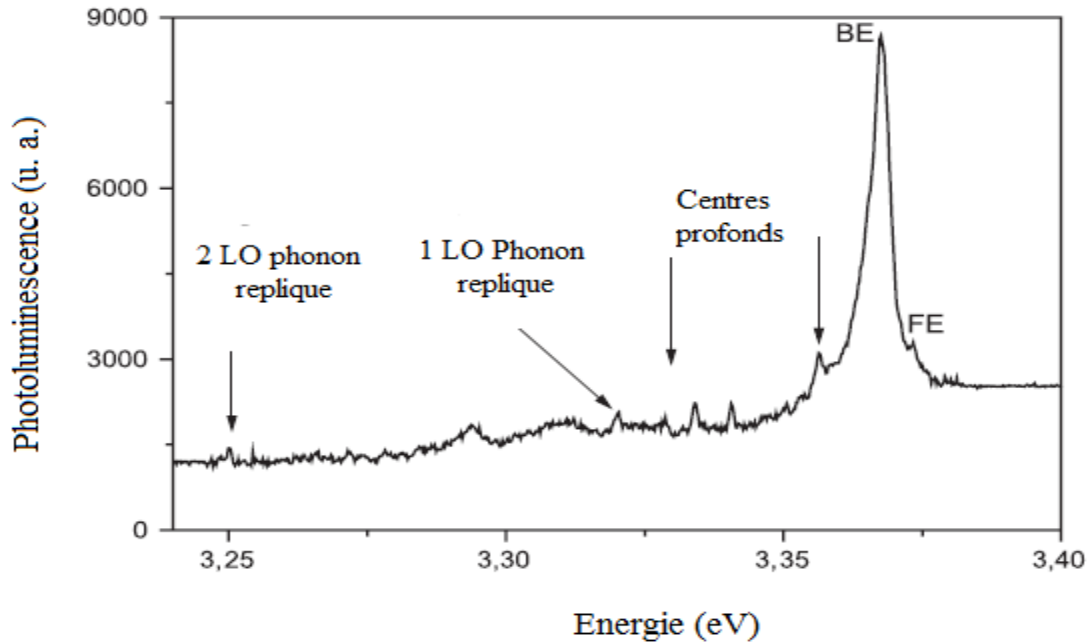
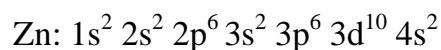
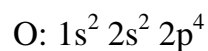


Figure .3: Spectre de photoluminescence de ZnO [2].

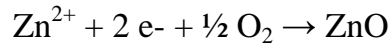
L'indice de réfraction (n) est un paramètre physique important caractéristique des matériaux. L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [12]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction varie de 1,7 à 2,2 d'après la bibliographie [3, 9,13]. L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [4,12].

e) Propriétés électriques

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. La réaction de formation de ZnO est la suivante :



Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct (c.à.d. un électron du haut de la bande de valence qui acquière une énergie E_g , passe dans la bande de conduction sans changer la quantité de mouvement) [4]. La largeur de la bande interdite varie suivant le mode de préparation et le taux de dopage. Elle est située entre 3.3eV et 3.4 eV. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces derniers [14]. Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des défauts intrinsèques [4, 9, 14].

I.3 Dopage

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p [12].

Le choix de dopant est régit par le type d'application recherchée. Certains sont destinés à améliorer les propriétés électriques comme l'indium et l'aluminium, d'autre à amélioré les propriétés magnétique et optique comme le cobalt et le Nickel. Dans notre cas nous avons utilisé le Nickel, car le Ni^{2+} possède la même valence avec le Zn^{2+} et son rayon (0.69Å) est proche de celui de Zn^{2+} (0.60Å) [15].

a) Dopage de type n

Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante que l'atome qu'il remplace, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un des électrons n'est pas utilisé dans ces liaisons. Il est donc sur un état libre du système. L'atome inséré est dit donneur (d'électron). C'est un dopage de type n [5].

Dans le cas pratique de l'oxyde de Zinc, le dopage de type n se fait par l'introduction des éléments de groupe III : Al, Ga, In en substitution sur les sites Zn et des éléments de groupe VII : Cl, I en substitution sur les sites O [12, 16].

b) Dopage de type p

Si l'atome dopant appartient à la colonne précédente que l'atome qu'il remplace, il manque alors un électron périphérique pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales. Il apparaît alors une carence en électron, autrement dit un trou. L'atome inséré est dit accepteur (d'électron), car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence de l'atome initiale. C'est un dopage de type P [5].

Dans le cas pratique de l'oxyde de Zinc le dopage de type p se fait par l'introduction des éléments de groupe I : Li, Na, K, Cu, Ag et des éléments de groupe V : N, P, As. L'approche Azote (N) est la plus prometteuse.

I-4 Différent types de défauts dans le ZnO

La fabrication des matériaux est un processus qui met en jeu une diversité de paramètres, qui doivent être tous bien contrôlés pour aboutir à la synthèse de matériaux parfaits. En pratique, le contrôle de tous les paramètres est impossible, et par conséquent les défauts et les impuretés introduits de façon non intentionnelle doivent exister. Ces défauts ont un effet très important sur les propriétés des matériaux. Ils peuvent introduire de niveaux d'énergies supplémentaires dans la bande interdite, et peuvent aussi être donneurs ou accepteurs. La maîtrise du rôle des défauts et de leurs effets sur les propriétés du matériau, reste toujours un champ d'études très vaste sur le plan théorique aussi bien que sur le plan expérimental [6]. Les défauts présents dans le ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. Les défauts impliquant des atomes du motif cristallin sont appelés défauts intrinsèques. Ceux formés à partir d'atomes étrangers sont, quand à eux, appelés défauts extrinsèques. Ils sont créés par dopage [17]. On pourra énumérer les défauts suivants :

- Les lacunes, lorsqu'un atome est éjecté de son site cristallin. Il existe ainsi la lacune d'oxygène (V_O) et la lacune de zinc (V_{Zn}).
- Les interstitiels, quand un atome occupe un site différent de celui attribué originalement.
- Les antisites, si un atome d'oxygène (resp. Zinc) occupe l'emplacement d'un atome de Zinc (resp. oxygène).

I-5 Les nanostructures de l'oxyde de Zinc

I-5-1 Définition

Dans le mot nanoparticule, le terme nano veut dire (1×10^{-9}) mètre. Les nanoparticules sont constituées par pas plus de 10^6 atomes, leurs propriétés sont différentes de celles des mêmes atomes liées entre eux pour former des matériaux massifs. Ils sont généralement, considérés comme un nombre d'atomes ou molécules, reliées entre eux avec un rayon inférieur à 100 nm. Vue comme une subdivision du matériau massif, nous pouvons les définir d'une façon pratique, comme étant un agrégat ou un ensemble d'atomes dont les dimensions sont comprises entre 1 et 100 nm.

La plupart des matériaux à l'échelle du micromètre, présentent les mêmes propriétés physiques du matériau massif. Par contre à l'échelle du nanomètre ils peuvent posséder des propriétés physiques et optiques différentes du matériau massif [18].

Depuis la découverte des nanobelts d'oxydes semi conducteurs en 2001, les nanostructures sont rapidement évolués en raison de leurs importantes applications en optique, optoélectronique, catalyse et en piézoélectrique. La découverte de nouvelles structures a été réalisée par différentes techniques. Nous citons par exemples la synthèse par voie organométallique, le processus sol-gel et l'électro dépôt de ZnO, la CBD. Les différentes structures des nanoparticules qui ont été réalisées à partir de la

poudre de l'oxyde de Zinc sont : les nanotiges, les nanorods, les nanowires, les nanorings, les nanobows et les nanocolonnes [2].

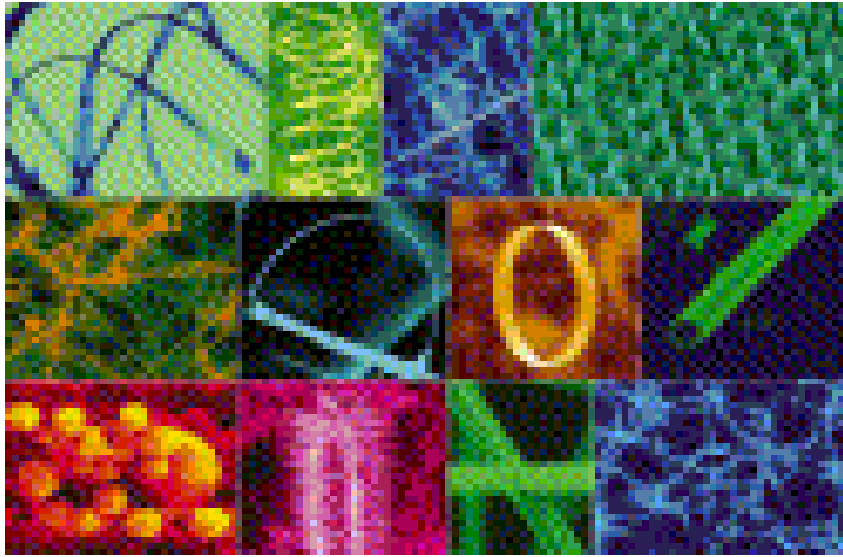


Figure .4 : Les différentes formes des nanostructures de ZnO obtenus par Evaporation thermique de poudres [2].

I-5-2 Les propriétés des nanostructures de L'oxyde de Zinc

a) *Les propriétés optiques*

Les propriétés d'émission des nanoparticules de l'oxyde de Zinc dépendent fortement de la méthode de synthèse employée. Plusieurs travaux de recherche récents sur ZnO ont montré que la variation de la taille ainsi que la présence des défauts à la surface des nanoparticules, influencent les spectres de diffusion RAMAN et d'émission photo lumineuse. Par exemple, lorsque la taille de la nanoparticule diminue, le nombre d'atome d'oxygène en surface augmente ce qui favorise le mécanisme d'émission dans le bleu [2].

b) *Les propriétés électriques*

Les propriétés électriques de ZnO deviennent intéressantes lorsqu'on passe du massif à l'échelle nanométrique. En générale, les propriétés électroniques des nanoparticules sont profondément modifiées et dépendent de la taille, de la forme et de

l'état de surface des nanomatériaux. Les nanoparticules de ZnO présentent un intérêt dans de nombreux domaines comme l'élaboration de capteurs photosensibles dans l'ultraviolet, de capteurs chimiques ou de laser émettant dans l'ultraviolet [2].

I-6 Méthodes d'élaboration des nanostructures de ZnO

Nous connaissons actuellement un fort intérêt pour les nanostructures de ZnO. Cet essor est essentiellement dû aux progrès faits sur les modes de synthèse. Il est possible d'accéder à différentes nanostructures de ZnO incluant des bâtonnets, des tubes, des tétrapodes, des nanopeignes, des nanohélices ...etc, par différentes méthodes de synthèse [19].

D'une façon générale, on trouve dans la littérature deux types d'approche pour les procédés de synthèse d'oxyde de zinc nanostructuré (couches minces, nanofils, nanoparticules...).

- Les méthodes physiques, sont des méthodes dites « Top-Down », car elles partent généralement du matériau massif pour aller vers les plus petites tailles. Les particules ainsi synthétisées présentent généralement une grande dispersité en taille et en forme.

- Les méthodes chimiques, quant à elles, sont dites « Bottom-Up », car elles partent de molécules et utilisent les atomes métalliques comme briques de construction des particules.

La voie chimique peut être très utile pour certains besoins technologiques et scientifiques car elle est facile à mettre en œuvre, moins coûteuse et elle permet le contrôle de la structure.

I-6-1 Méthodes physiques

a) Evaporation /condensation/oxydation

Cette méthode simple à mettre en œuvre, elle permet d'obtenir différentes formes de nanostructures, elle consiste à chauffer un précurseur (poudre de zinc, un composé de Zinc) jusqu'au point d'ébullition. Les vapeurs ainsi générées sont transportées dans

des zones plus froides sous un flux Ar/H₂, où elles peuvent être condenser. Le Zinc déposé sur le substrat sous forme de gouttelettes, est oxydé en ZnO sous flux de dioxygène.

Des nano hexagones de ZnO cristallisés dans la phase wurzite ont été préparés par cette méthode à partir de la poudre de ZnS [6,19].

b) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La méthode CVD est largement utilisée pour la synthèse d'oxyde métallique nanostructuré. Elle est employée notamment pour les applications en électroptique. Elle permet en effet de synthétiser des objets nanostructurés de faible dimension. Cette technique mène à la fabrication des nano-batonnets de ZnO de très grande pureté [19].

Elle consiste à évaporer le matériau à déposer. Les atomes sont transportés par un gaz vecteur jusqu'à la surface du substrat où il y a réaction entre le gaz et la surface. Cette technique utilise des précurseurs, tel que les organométalliques MOCVD (Métal-Organique CVD), un plasma (PECVD pour « Plasma-Enhanced CVD ») [13].

c) L'épitaxie par jets moléculaires

Elle consiste à évaporer un matériau qu'on veut déposer sur un substrat, qui est placé en face de jet d'atome évaporé. L'évaporation se fait par bombardement électronique, rayonnement, effet joule dans une enceinte en acier.

Elle nécessite des conditions de vide très poussées. Il s'agit de chauffer à la fois une source d'atomes dont la pression de vapeur restera très faible (vitesse de dépôt extrêmement réduite) et le substrat quasiment à la même température. Les atomes qui s'y déposent ont alors une très grande mobilité et vont se positionner de manière préférentielle par rapport au réseau cristallin de surface du substrat, d'où le terme « épitaxie » [13,19].

d) L'ablation laser

Elle consiste à focaliser un faisceau laser pulsé sur une cible, l'énergie lumineuse est convertie en énergie thermique à la surface de la cible, une fine couche de la cible se liquéfie et se vaporise, Le matériau sous forme vapeur transitera dans certains cas par un plasma avant d'atteindre le substrat. Le flux de la matière est recueilli sur un substrat placé en face de la cible .Cette technique de dépôts est largement utilisée pour déposer des oxydes [19].

e) Dépôt par pulvérisation cathodique

Elle consiste à établir un plasma à partir d'un gaz inerte, par l'application d'une ddp entre une cathode, qui constitue le matériau à déposer, et l'anode représenté par le porte substrat. Les ions du plasma sont accélérés par la ddp. Ils viennent bombarder la cible. En arrivant sur la surface, ils transfèrent une partie de leurs énergies à un atome voisin. Il s'ensuit une cascade de collisions qui conduit à l'éjection d'un atome de la cible venant se condenser sur le substrat [19].

I-6-2 Méthodes chimiques

Vue la grande richesse des méthodes par voies chimiques, nous détaillerons celles qui nous semblent les plus pertinentes et les plus rencontrées dans la littérature [20].

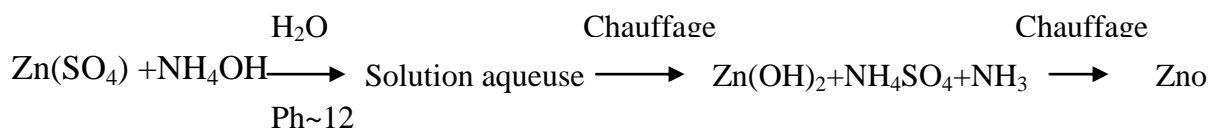
a) Méthode sol-gel

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de dépôt constitué des nanoparticules d'oxydes métalliques, il s'effectue dans des conditions dites de chimie douce à des températures plus basse que celle des voies classiques. Elle consiste à réaliser une solution stable (le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimension (gel) [20].

b) Dépôt par précipitation

Elle est basée sur le principe de saturation d'un solvant vis-à-vis d'une espèce chimique au delà d'une certaine quantité appelée solubilité maximale, l'espèce en solution n'est plus soluble, se trouve précipité dans la solution. L'espèce précipité est ensuite filtré et récolté.

On peut citer un exemple de précipitation de poudre d'oxyde de Zinc par cette méthode en utilisant un sel de Zinc.



Dans le cas de ZnO, plusieurs précurseurs ont été utilisés. L'acétate de Zinc $\text{Zn(CHCOO)}_{2,n} \text{H}_2\text{O}$ est parmi les précurseurs les plus utilisés. Cette méthode peut être modifiée en fonction de sel de départ [11,14]. Elle permet la synthèse des nanostructures de ZnO de 2 à 3 nm par précipitation [20].

c) Procédé par émulsion

L'émulsion est obtenue par dispersion d'une solution contenant des espèces à synthétiser dans un liquide gras (huile). En ajoutant des ajouts stabilisants ou émulsifiants, la solution aqueuse peut être dispersée en fine gouttelettes dans la phase grasse. Les nanophases sont obtenues, soit par évaporation directe et séchage d'émulsion en éliminant la phase grasse, soit en ajoutant un agent précipitant qui réagit avec les gouttelettes pour former un précipité suivi d'un traitement de calcination [21].

d) Spray pyrolyse

Cette technique consiste à projeter une solution contenant les éléments que l'on veut déposer sur un substrat chauffé, le tout sous une atmosphère contrôlée. Pour la synthèse de films d'oxyde. L'intérêt d'une telle méthode est sa simplicité et son faible coût matériel ainsi qu'un bon contrôle des conditions de dépôt (température du substrat, concentration de la solution de départ...) [22].

e) Electrodéposition

La synthèse électrochimique a été largement utilisée pour déposer des films d'oxyde de Zinc nanostructuré. Elle consiste à déposer l'oxyde de Zinc par oxydation de Zinc métallique.

L'oxydation d'une anode de zinc métallique en Zn^{2+} dans un milieu aqueux qui réagissent avec les ions hydroxyde générés à une cathode en platine, l'oxyde se forme ainsi à la cathode [9].

f) Le dépôt en bain chimique CBD

Le dépôt chimique (DC) des films est une technique très ancienne, nommée également technique de croissance en solution (solution growth). Dès 1835, Liebig a présenté le premier dépôt de l'argent (le dépôt argenté de miroir) en utilisant une technique chimique en solution. Le premier film d'un composé semi-conducteur obtenu par DC, semble être formé de couleurs brillantes sur divers métaux à partir d'une solutions de thiosulfate d'acétate de plomb $(CH_3COO)_2Pb$, de sulfate de cuivre $(CuSO_4)$, donnant les films de PbS , le $Cu-S$ ou le $Sb-S$, qui ont des couleurs "splendides" (couleurs résultant des interférences de diverses épaisseurs des films déposés) [23].

Un autre intérêt pour cette technique réside dans le fait que la plupart des films déposés par DC, ont des cristaux très petits. Etant donné l'intérêt courant pour les nano particules, le DC est une excellente technique pour déposer des nano-cristaux. Plus spécifiquement, si les nano-cristaux sont assez petits, ils provoquent une augmentation du gap optique, comme il a été montré pour le $CdSe$ déposé par DC et plus tard pour le $PbSe$ préparé par DC [23]. En fait, les changements des spectres optiques qui se produisent en ces films, en fonction de la taille nanocristalline, sont exploités pour fournir des informations sur les différents mécanismes du procédé de dépôt [23].

➤ *Principe de la méthode*

Le dépôt chimique des films sur un substrat solide, est dû à des réactions qui se produisent dans une solution aqueuse (bain chimique). Alors, le CBD est une technique dans laquelle, les nanostructures sont déposées sur des substrats immergés dans des solutions diluées, contenant des ions métalliques et une source de chalcogénure [23].

➤ *Paramètre de déposition dans le bain chimique*

Pour réussir un dépôt chimique, il faut connaître des paramètres et savoir les réunir afin d'avoir un dépôt de bonne qualité (adhérent et transparent).

❖ La température qui ne doit pas être ni trop faible pour que la réaction ne prend pas beaucoup de temps, ni trop élevée pour que la solution ne s'évapore pas ;

❖ La durée de dépôt ;

❖ Le pH de la solution, la plupart des réactions prend place dans des solutions Basiques ;

❖ La concentration du précurseur;

❖ L'état de surface de substrat.

➤ *Avantage de la technique*

La technique CBD a été efficacement employée pour déposer différents chalcogénures tels que : CdS, PbS, ZnS, Bi₂S₃, etc.

La technique CBD semble être relativement :

❖ Simple ;

❖ Prometteuse et attrayante ;

❖ Peu coûteuse (des équipements expérimentaux très économiques et non nombreux requis dans le dépôt de film) ;

❖ Elle a la possibilité de déposer des films minces homogènes, adhérents et reproductibles sur une grande surface [8,17, 23] ;

❖ Elle exige une basse température de dépôt par rapport à les méthodes physiques [17] ;

- ❖ Elle est considérée comme une excellente technique pour déposer des Nanocristaux ;
- ❖ Le choix de substrat n'est pas limité (on peut réaliser des couche mince sur des plaques de verre, sur le silicium ... etc.

I-7 Applications de l'oxyde de zinc

Il existe de nombreuses applications faisant appel au ZnO dans de nombreux domaines. Parmi ces applications on citera :

I-7-1 Les Cellules solaires

Une des solutions pour augmenter le rendement des cellules photovoltaïques, est l'intégration des nanofils de ZnO comme semi-conducteur de type n, dans celles-ci, afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière. Par ailleurs en dopant ces nanofils avec des nanoparticules de colorants, on pourrait également élargir leurs spectres d'absorption de la lumière, ce qui augmenterait aussi le gain de ces cellules [9].

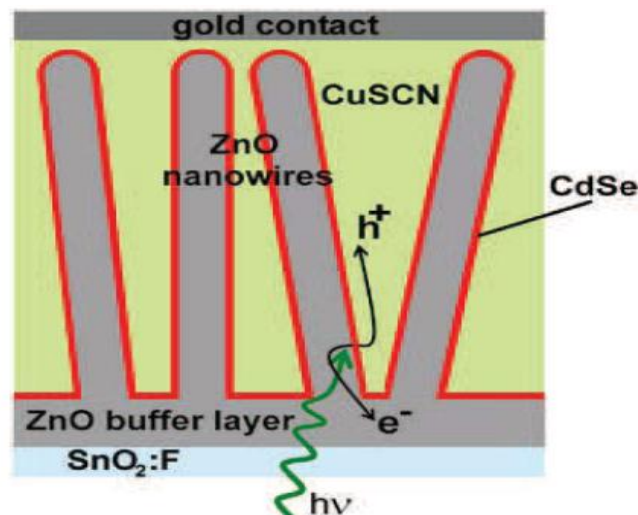


Figure.5 : Schéma d'une cellule solaire constituée de nanofils de ZnO semi-conducteur de type n, un colorant CdSe, et un semi-conducteur CuSCN de type p.

I-7-2 Les Générateurs d'électricité

Une autre application des nanofils de ZnO, est la transformation de l'énergie mécanique en énergie électrique, en se servant de leurs propriétés piézoélectriques. Ce type de procédés peut recouvrir la surface de fibres de Kevlar avec lesquelles on pourrait tisser une nouvelle génération de vêtements dans le but de récupérer l'énergie des mouvements corporels [9].

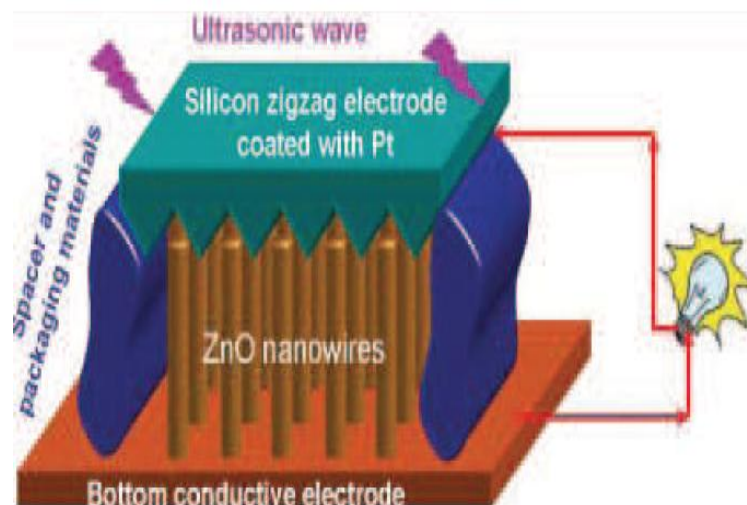


Figure.6 : Nanogénérateur de courant électrique à base de nanofils de ZnO

I-7-3 Les Diodes électroluminescentes

Depuis l'obtention expérimentale de l'émission laser de ZnO dans le domaine UV à la température ambiante, d'importants travaux de recherche sont menés actuellement, pour résoudre le problème du dopage p du ZnO, indispensable pour la réalisation des jonctions PN à partir desquelles seront développés des lasers et des diodes électroluminescentes émettant dans l'UV [9].

I-7-4 Protection UV

Le ZnO possède la particularité d'absorber le rayonnement ultra violet, tout en étant transparent à la lumière visible, d'où son application comme couche de protection anti-UV. Beaucoup de matériaux de type oxyde métallique sont employés dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle...), curatif (produits hygiène et soin) ou préventif (crème solaire). L'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO₂) sont utilisés dans les crèmes solaires [9,20].

I-7-5 Capteurs de gaz

Les oxydes métalliques tels que SnO₂ [68], In₂O₃ ou ZnO sont des semi-conducteurs à grand gap, dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H₂...) va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique, alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité et la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface [20].

I-8 Conclusion

L'oxyde de zinc a des propriétés très intéressantes, il est piézoélectrique, bon conducteur, absorbant, catalyseur, non toxique et abondant sur terre. Il trouve des applications dans d'innombrables domaines allant du photovoltaïque aux systèmes de détection. Son importance ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course, pour l'amélioration des nouvelles technologies. Il constitue donc un matériau clé pour le développement technologique.

CHAPITRE II
PROCEDES
D'ELABORATION ET
TECHNIQUE
D'ANALYSE

La première partie de ce chapitre aborde la méthode de dépôt utilisé pour la synthèse des nanostructures de ZnO. Tandis que la seconde partie aborde les techniques de caractérisation utilisées pour mesurer les différentes propriétés des nanostructures de ZnO.

II-1 Elaboration des nanostructures d'oxyde de Zinc

L'élaboration des nanostructures de l'oxyde de Zinc est une étape décisive, car les propriétés optiques du matériau résultant en dépendent. Il est donc important de choisir la méthode d'élaboration la plus appropriée à l'application recherchée et de contrôler au maximum les conditions d'élaboration.

Parmi les méthodes d'élaboration de l'oxyde de zinc, nous avons opté pour la méthode CBD, vu des avantages qu'elle présente. Notre but est la maîtrise de la méthode de synthèse des dépôts de ZnO sur des plaques de verre, en contrôlant les paramètres suivants : la concentration, la température, et le temps de la réaction.

II-1-1 Méthodes d'élaboration par CBD

a) Principe de la technique

L'élaboration des nanostructures est une étape très importante et délicate. Elle consiste dans notre cas à une succession d'étapes qui conduisent à la formation des nanostructures du ZnO. La méthode utilisée impose la préparation d'une solution et la déposer par une technique de dépôt appropriée sur un substrat adéquat et préalablement choisi et nettoyé, enfin à appliquer des traitements thermiques pour cristalliser la couche et former le ZnO [10].

b) Produits utilisées**Tableau. 1 : Principales caractéristiques des produits chimiques utilisés**

Produit chimique	nitrate de zinc, hexa hydraté	Hexaméthylène tetramine (HMT)	éthanol	Acétone
Formule	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$C_6H_{12}N_4$	C_2H_6O	C_3H_6O
Température de fusion ($^{\circ}C$)	$36,4^{\circ}C$	$263^{\circ}C$	$-117^{\circ}C$	$-94^{\circ}C$
Température d'ébullition ($^{\circ}C$)	$125^{\circ}C$	$280^{\circ}C$	$79^{\circ}C$	$56,05^{\circ}C$

II-1-2 Procédures d'élaboration des nanostructures

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

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques, et aussi leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible [10].

a) traitement des substrats

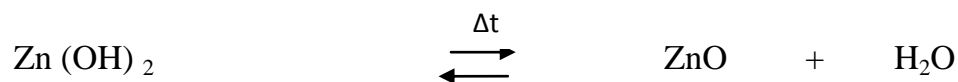
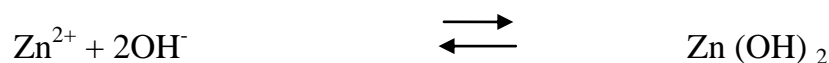
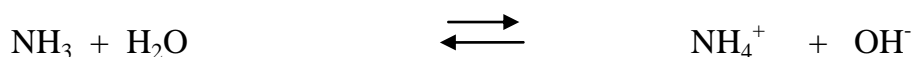
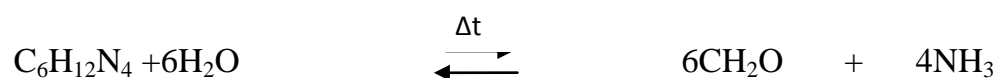
La qualité de la couche déposée et la reproductibilité des résultats dépendent fortement de la surface et la propreté de substrat. Le nettoyage de ce dernier est donc une étape très importante dans la préparation des échantillons.

Afin d'éliminer toutes les impuretés présentes à la surface, les substrats (lames de verre) subissent préalablement une étape de nettoyage sous ultrason dans l'éthanol et l'acétone pendant 5 minutes. Les substrats obtenus sont rincés avec l'eau d'ionisée et séchés à l'air libre.

b) Préparation des solutions

La réaction de nitrate de zinc hexa hydratée ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) avec de l'hexaméthylène tétramine ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$), à une température de 90°C , aboutit à une très grande densité de croissance des nanostructures de ZnO sur des substrats de verre. Ce procédé a été proposé par Ahsanulhaq et al [24].

Le mécanisme qui conduit à la formation des nanostructures de ZnO est [24].



La méthode consiste à préparer une solution (Sol1), par dissolution de nitrate de Zinc hexa hydraté $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et l'hexaméthylène tétramine (HMT) ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) dans l'eau d'ionisée. La concentration de la solution est de 20 mmol/L et le PH est égale à 6.

c) Procédure de dépôt

Le substrat préparé sera placé verticalement dans la solution (sol1) à une température de 90°C , le temps de réaction est de 3h, Après l'obtention des dépôts, les substrats sont lavés avec l'eau d'ionisé pour enlever les particules faiblement liées. L'étape finale consiste à sécher les substrats dans une étuve à 100°C , le dépôt de ZnO obtenue est de couleur blanche. Ce résultat est vérifié dans la littérature [20].

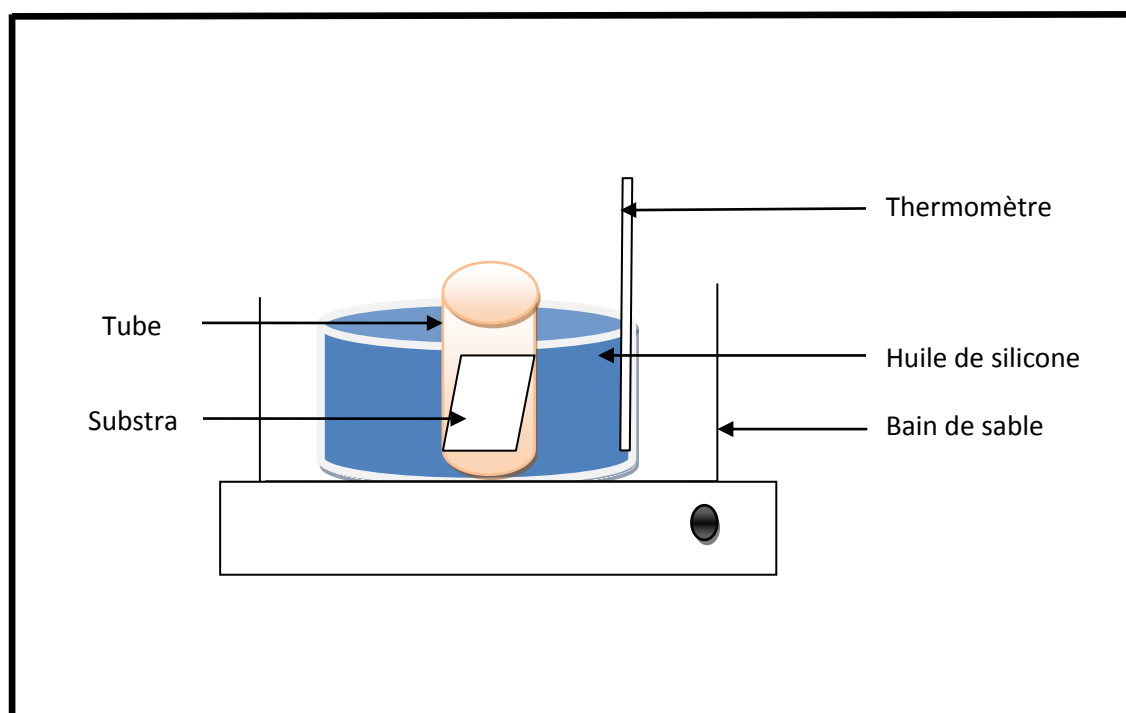


Figure. 1: Schéma du montage expérimental utilisé pour les dépôts par CBD.

II-1-3 Elaboration d'oxyde de zinc dopé

Après l'obtention des dépôts de ZnO pur, nous avons opté pour la préparation de ZnO dopé à 2,5 % Ni, 7,5% Ni, 10%Ni.

➤ Préparation de la solution de dopage

On prépare la solution (sol2) par dissolution de nitrate de nickel dans l'eau d'ionisée a une concentration de 20 mmol /L.

Exemple : pour le taux de dopage de 2,5%, on prélève 0,25 ml de la solution (2) dans une éprouvette de 10 ml, puis on ajuste avec la solution (sol1).la solution obtenue est

noté (sol3). Le substrat est émergés dans la (sol3) dans les mêmes conditions opératoires, les dépôts obtenus sont rincés et séché à 100°C.

II-2 Techniques de caractérisations

II-2-1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation physique, utilisée dans de nombreux domaines de la science des matériaux. Cette analyse permet de déterminer les propriétés structurale et microstructurale tel que la symétrie cristallin, les paramètres de la maille, la composition, la grosseur moyenne des grains...etc.

La réalisation de toutes ces analyses est effectuée par un diffractomètre qui donne l'intensité des rayons X diffracté en fonction de l'angle de diffraction.

La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2 d (hkl). \sin\theta = n .\lambda \quad (II.1)$$

avec :

$d (hkl)$: distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl) .

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (angle de Bragg).

n : ordre de la réfraction.

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

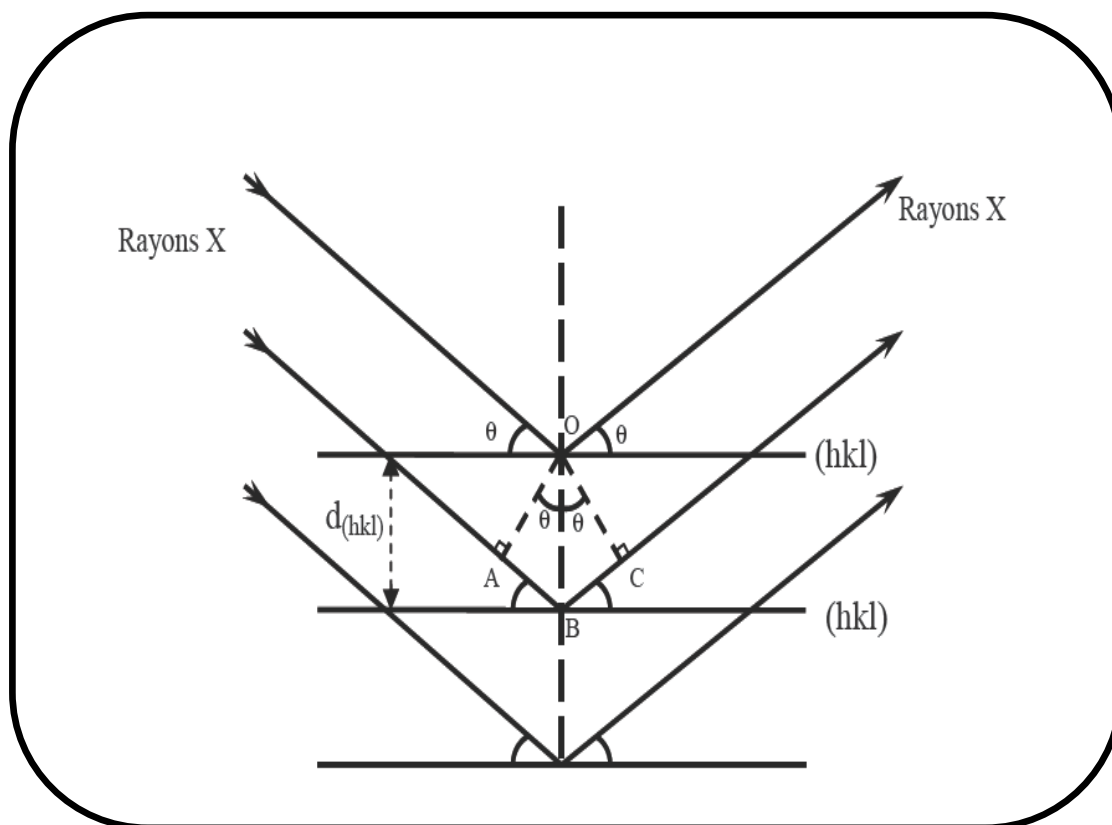


Figure. 2 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l [3].

II-2-2 La spectroscopie UV-Visible.

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive. Elle repose sur la transition, d'un état fondamental vers un état excité, d'un électron d'un atome ou d'une molécule, par excitation avec une onde électromagnétique. Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes, qui permettent un continu d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc, de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée, traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin un

amplificateur permet de comparer l'intensité, en sortie par rapport à l'intensité d'émission [3].

A partir des spectres UV-Visible, il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optiques. Les courbes de transmission et d'absorption des nanostructures étudiées, sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau, dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la figure. 3.

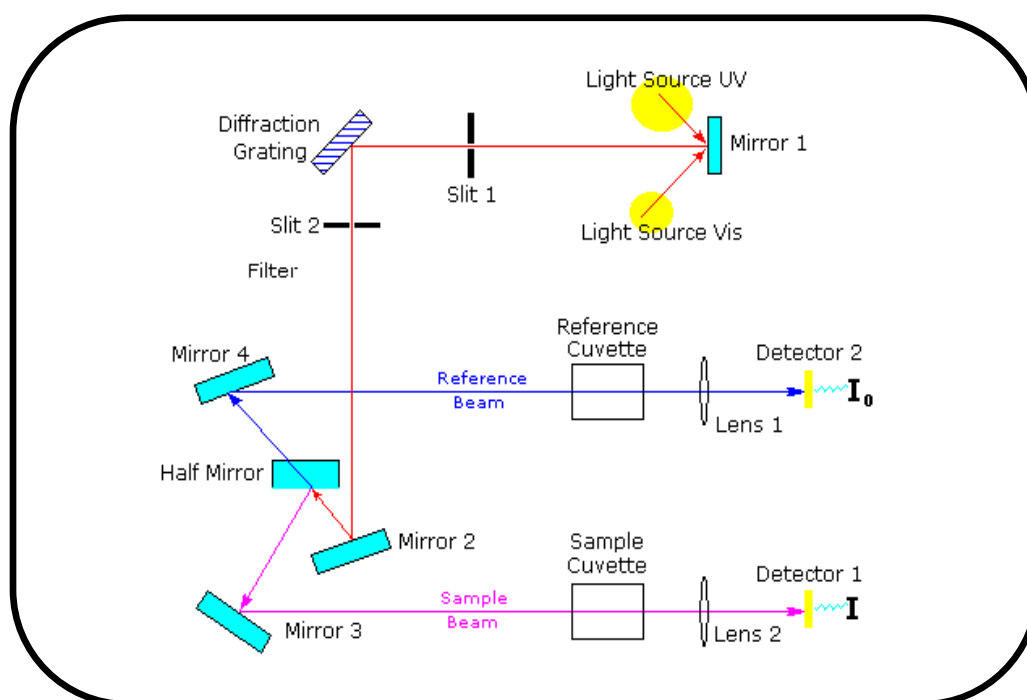


Figure. 3 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [6].

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmission et de l'absorbance, en fonction de la longueur d'onde. La transmission (%) est définie comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [3,18].

En exploitant ces courbes, on peut calculer l'épaisseur des films ainsi que certaines caractéristiques optiques des nanostructures de ZnO : seuil d'absorption optique, coefficient d'absorption ou absorbance, l'indice de réfraction et le gap optique. La gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 300$ à 2500 nm.

Le graphique de la figure.4 donne l'exemple d'un spectre de transmission mesuré sur une couche d'oxyde de zinc déposée sur un substrat en verre et la figure.5 montre le spectre d'absorption obtenu sur une couche de ZnO déposée.

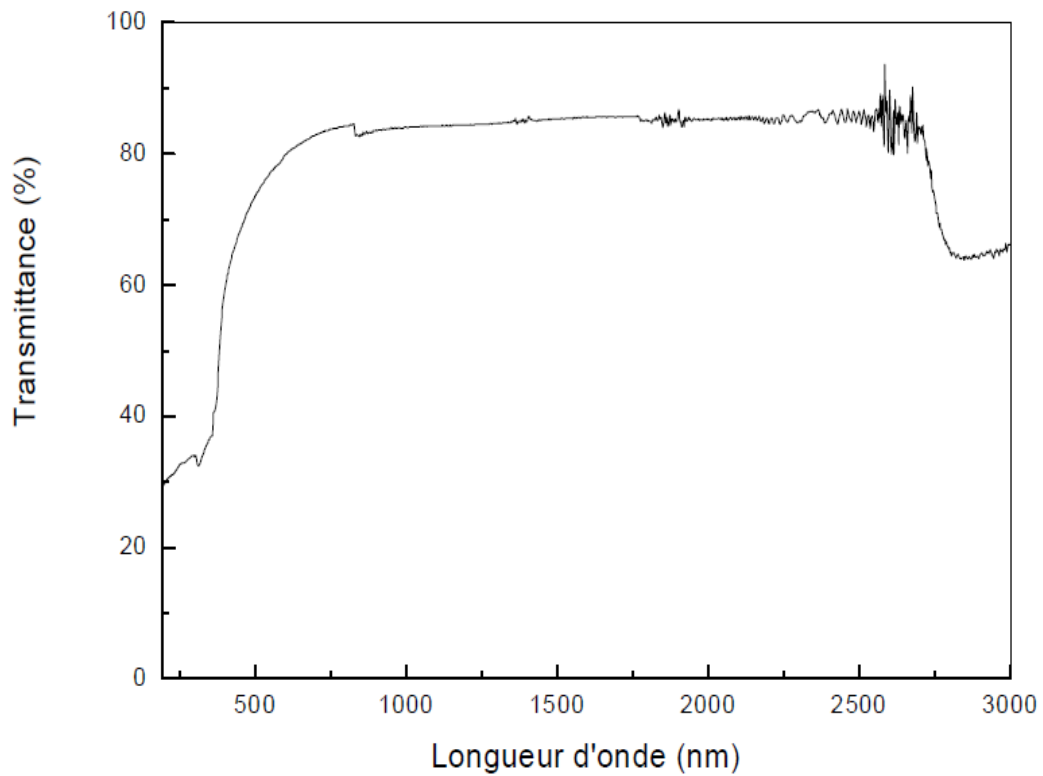


Figure. 4 : Spectre de transmission optique d'une couche d'oxyde de zinc déposée sur du verre [10].

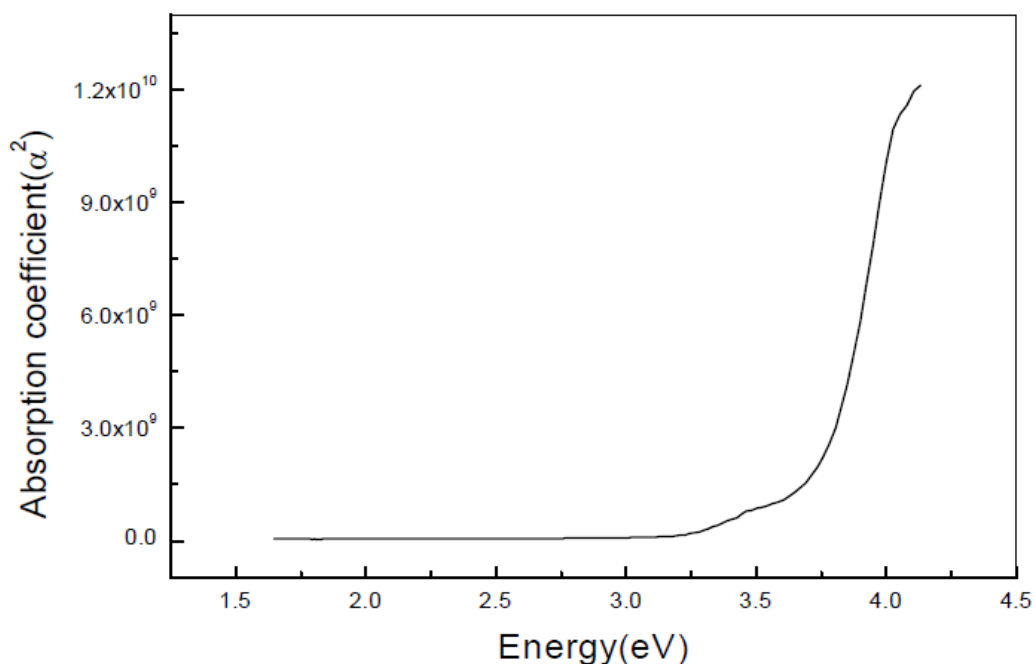


Figure. 5 : Spectre d'absorption d'une couche d'oxyde de zinc déposée sur du verre [10].

La réflexion (R) a été calculée par la relation suivante [25] :

$$R = 1 - [T/e^{-A}]^{0.5} \quad (1)$$

Où T : transmission et A : l'absorbance

L'indice de réfraction été calculé à partir de l'équation (2)

$$n = [1 + R^{0.5}]/[1 - R^{0.5}] \quad (2)$$

L'épaisseur du film de ZnO peut être calculé à partir de l'équation (3)

$$d = [\{\lambda_1 \lambda_2\} / \{(n_1 \lambda_1 \lambda_2) - (n_2 \lambda_2 \lambda_1)\}] \quad (3)$$

Où λ_1 , λ_2 sont des longueurs d'ondes et n_1 , n_2 sont les indices de réfraction correspondants à λ_1 et λ_2 .

Pour déterminer le coefficient d'absorption (α), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer [10] :

$$T = e^{-\alpha.d} \quad (4)$$

Si on exprime la transmission T , en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (5)$$

La détermination du gap optique E_g est basée sur le modèle proposé par Tauc [14], où E_g est relié au coefficient d'absorption par :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (6)$$

A est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe, E_g est exprimé en eV, $h\nu$ est l'énergie du photon en eV.

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})} \quad (7)$$

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, on peut déterminer par extrapolation jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$, la valeur du gap optique E_g (figure. 5).

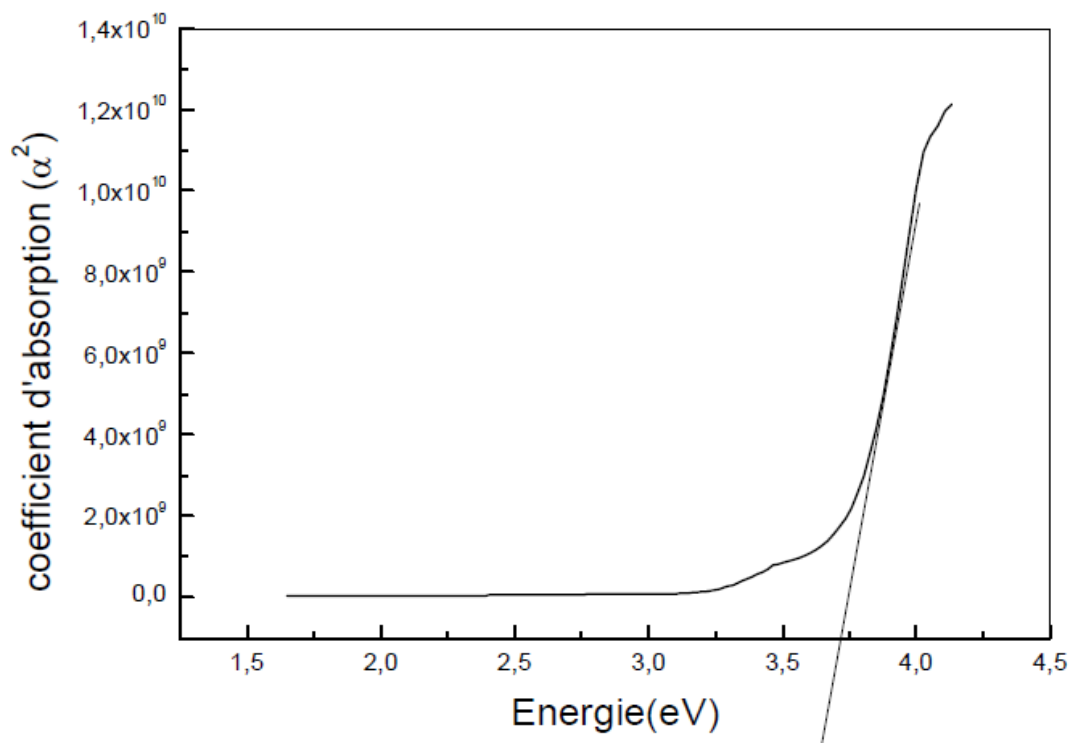


Figure. 6 : Détermination du gap d'énergie par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ [10].

II-2-3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un microscope qui permet de visualiser des objets invisible à l'œil nu.

➤ *Les principales composantes du MEB*

Le MEB se compose de quatre parties essentielles :

- ✚ La colonne dont laquelle on trouve un canon à électrons, l'ensemble des lentilles électromagnétique et les diaphragmes.
- ✚ La chambre d'échantillon, les détecteurs et la platine porte échantillon.
- ✚ Le système de production du vide.
- ✚ L'ensemble électronique ; source de tension, dispositif d'observation, d'enregistrement et de commande.

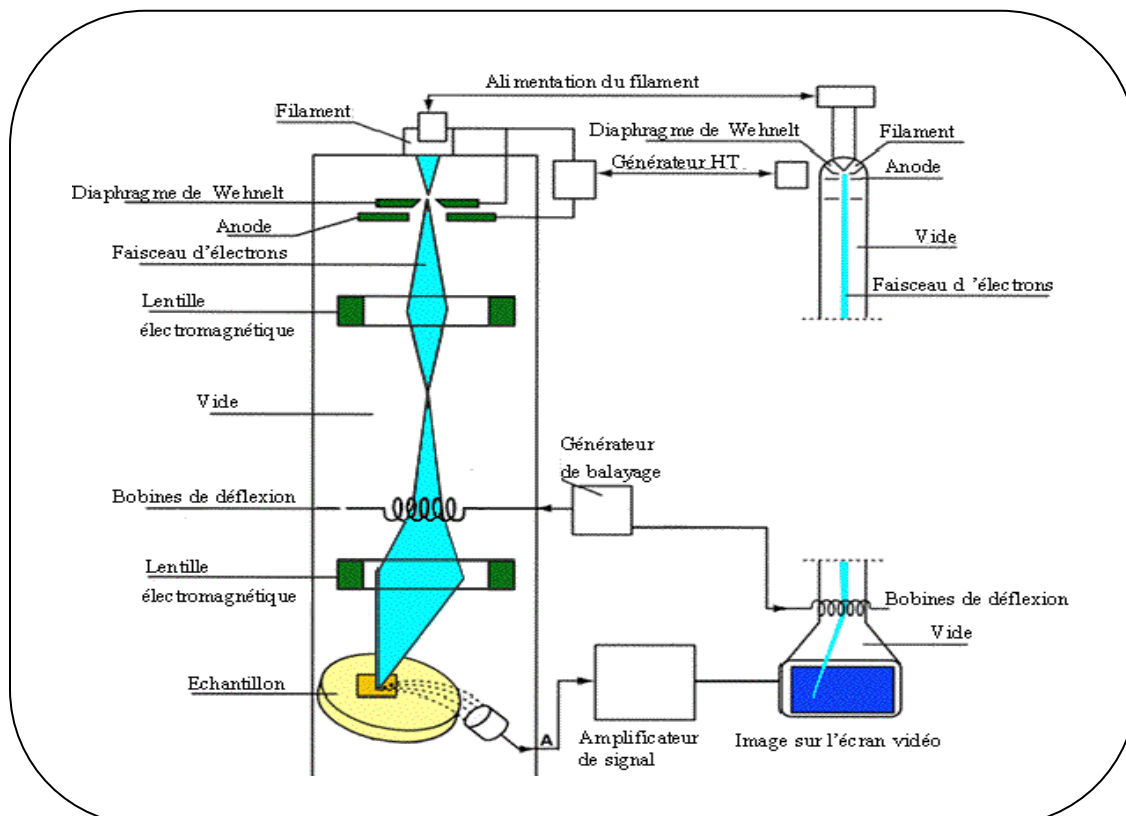


Figure. 7 : Schéma de base d'un MEB [6]

➤ *Le principe de fonctionnement*

Dans une colonne qui fonction sous vide, un ensemble électronique constitué d'un canon à électrons porté à une tension négative et d'un système de lentilles électromagnétique, produit une sonde électronique très fine de l'ordre de 100 \AA de diamètre, qui sert à bombarder l'échantillon à étudier et qui peut le balayer grâce à un système de balayage sous l'effet d'un faisceau électronique. L'échantillon émet diverses particules ou rayonnements qui seront détectés, amplifiés et transformés en signal électronique servant à moduler l'intensité d'un faisceau d'oscilloscope dont le balayage est synchrone avec celui de l'échantillon.

II-3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rappelé la technique de dépôt utilisée pour élaborer nos films ainsi que les techniques de caractérisations adoptés pour suivre l'évolution des propriétés de films avec les conditions d'élaboration et de traitement.

CHAPITRE III
RESULTAS ET
DISCUSSION

Ce chapitre est consacré à l'interprétation des résultats expérimentaux des nanostructures de ZnO, déposées par CBD sur des substrats de verre. Nous allons étudier l'effet de dopage avec le Ni, sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques des nanostructures élaborées.

Pour l'étude des propriétés de ces films, divers techniques de caractérisation ont été utilisées. La diffraction des rayons X, le microscope électronique à balayage et la spectrophotométrie UV-visible dans la gamme de 200 à 800nm.

III-1 Etude morphologique

La figure (1) montre les images MEB pour une série des nanostructures de ZnO non dopé et dopé nickel déposées sur des substrats de verre.

Les images indiquent que les nanostructures obtenues sont des nanorodes. On remarque que le diamètre diminue avec le taux de dopage (le diamètre passe de 1 μ m à environ 0,6 μ m). On remarque aussi que la densité est plus grande pour la concentration 7,5% de Ni.

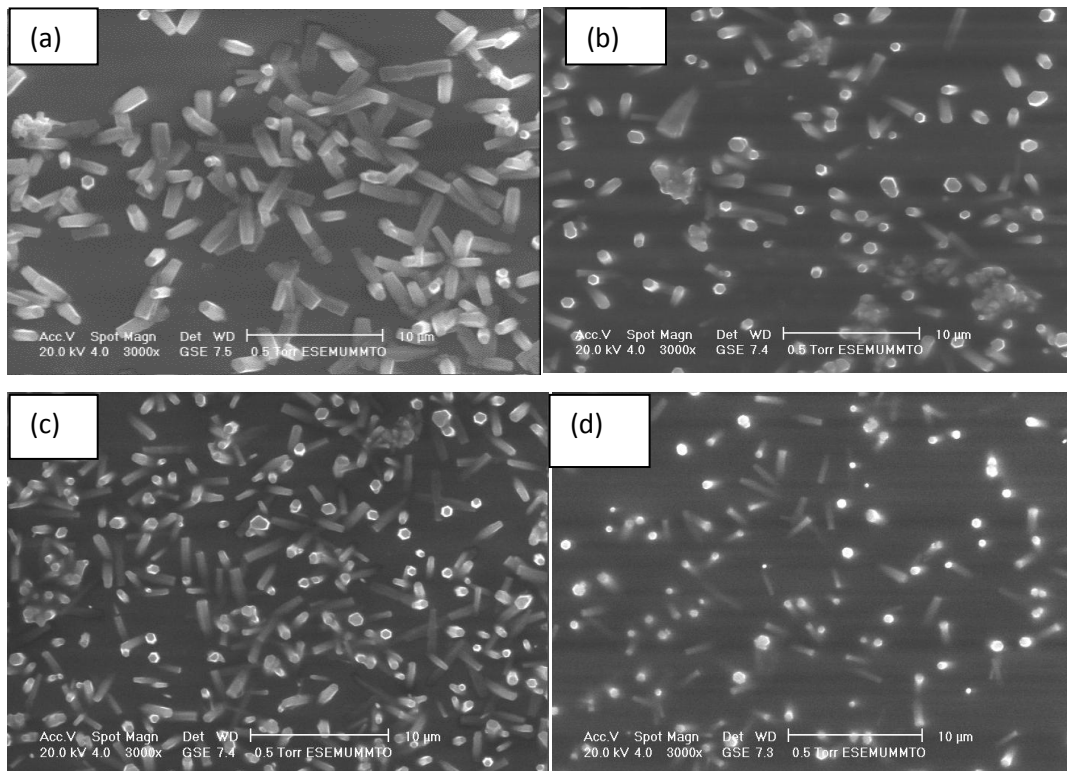


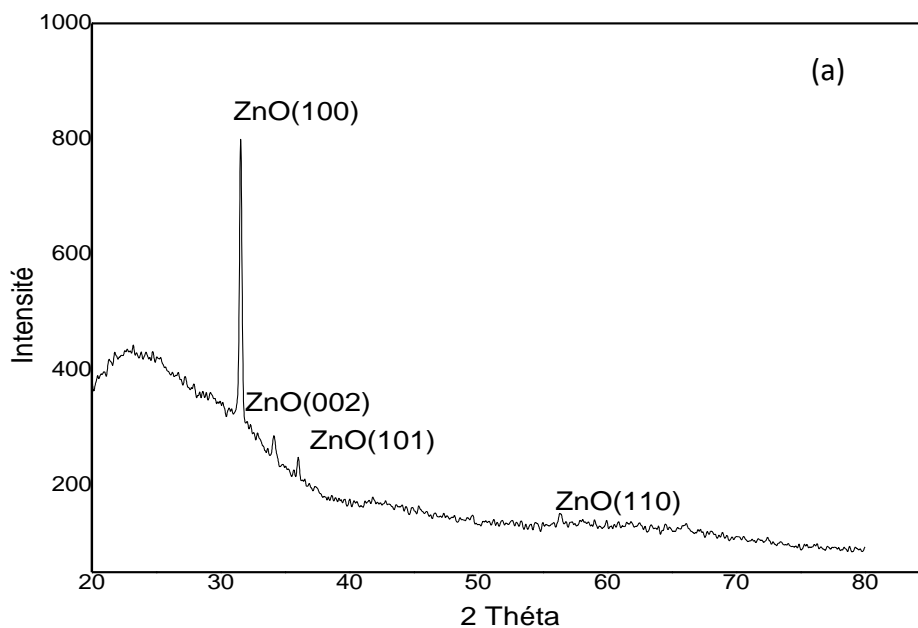
Figure .1 : Micrographie MEB des surfaces des nanostructures de ZnO. (a) ZnO pur, (b) 2,5%, (c) 7,5%, (d) 10%.

III-2 Propriétés structurelle

La figure (2) montre les diffractogrammes des rayons X des films de ZnO non dopé et dopé avec 10% de Ni déposés sur des substrats de verre. Les films obtenus sont polycristallins dans la structure hexagonale wurtzite orientée : (100), (002) et (101) qui correspondent respectivement aux angles de diffraction 2θ égaux à 31.59° , 34.41° et 36.08° [5,14].

En effet les deux diagrammes représentent le même pique dominant(100) qui est situé autour de l'angle de $31,59$ et qui signifie que l'axe cristallographique c perpendiculaire au substrat et celui de la croissance des couche de ZnO [25].

On remarque aussi que les pics obtenus sont plus intenses pour le ZnO dopé ce qui explique que la qualité cristalline augmente avec le dopage [26, 27].



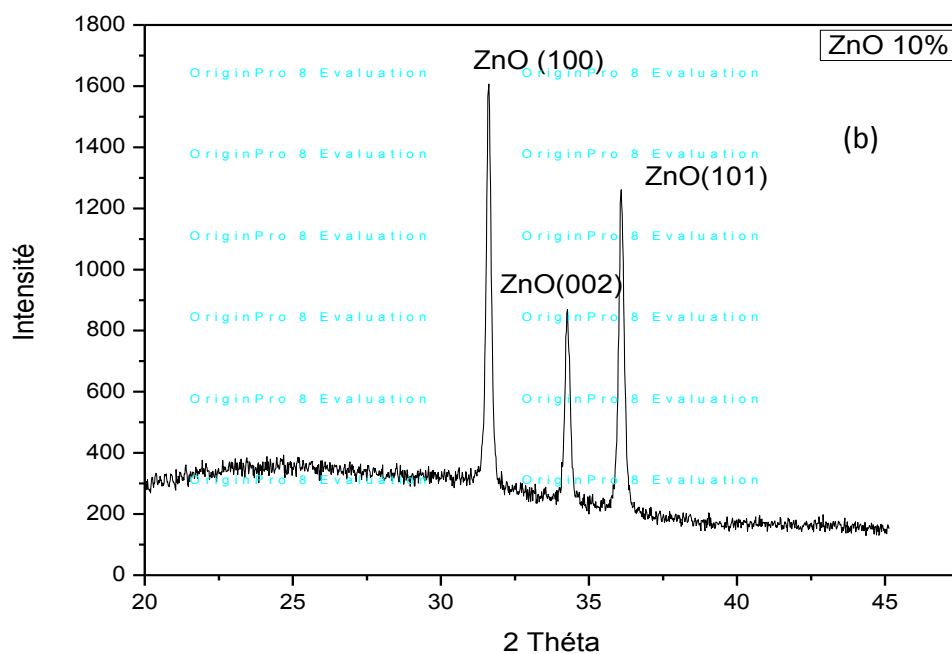


Figure.2. Diagrammes de diffraction des rayons-X des nanostructures de ZnO : (a) ZnO non dopé et (b) ZnO dopé avec 10% de Ni.

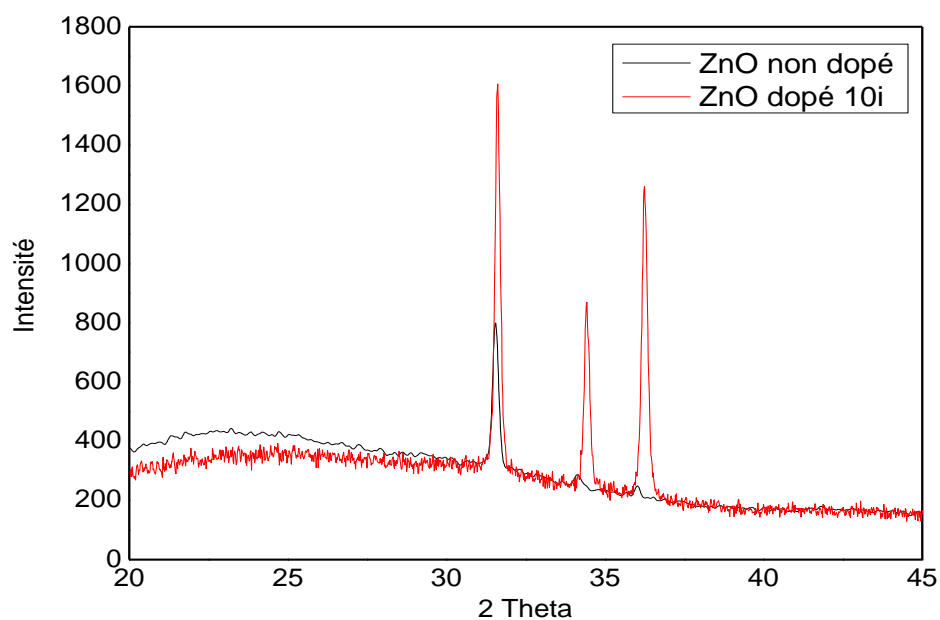


Figure .3 : Diagrammes de diffraction des rayons-X de ZnO non dopé et ZnO dopé 10% Ni

Les deux spectres représentent le pic dominant (100) qui est situé à $2\theta=31,59^\circ$ et à $31,65^\circ$, respectivement. On remarque un léger décalage vers les fortes valeurs. Ceci conduit à une diminution de paramètre c . Des auteurs attribuent ce décalage à l'incorporation des ions de Ni dans les sites substitutionnelles [28, 29].

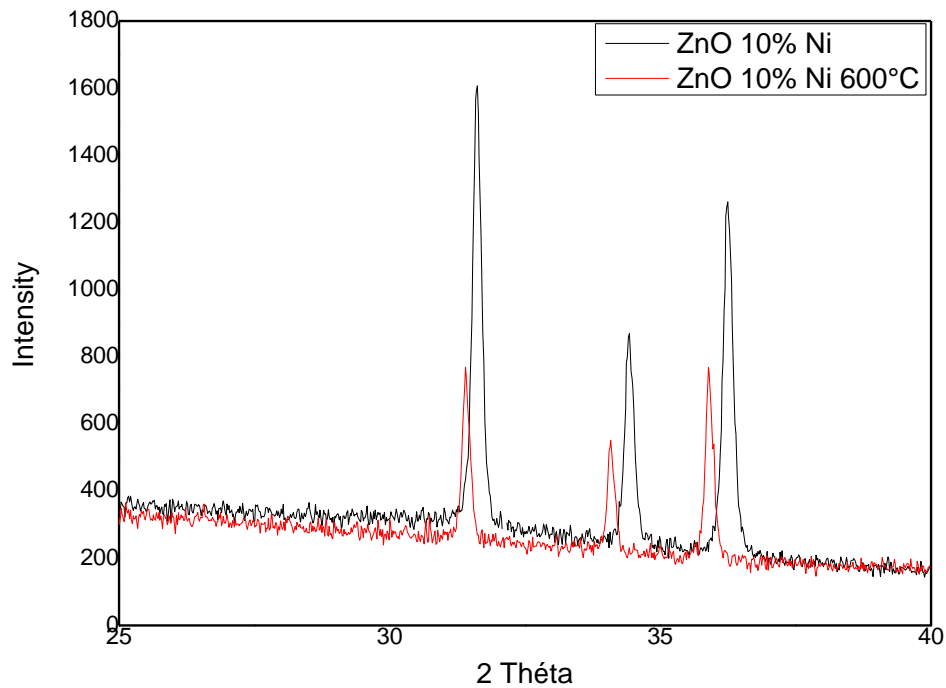


Figure.4 : Diagrammes de diffraction des rayons-X de ZnO dopé 10% Ni et ZnO dopé 10% Ni recuit à 600°C

La figure (4) représente la superposition des spectres RX des deux échantillons ZnO dopé 10% Ni et ZnO dopé 10% Ni avec recuit à 600°C. On observe un décalage de l'angle 2θ vers les faibles valeurs, ce qui correspond à l'augmentation de paramètre c . Cette augmentation de paramètre de réseau est produite probablement par l'incorporation des ions Ni^{+2} dans les sites interstitielles.

III-3 Propriétés optiques

III-3-1 La transmission

Les spectres de transmission des nanostructures de ZnO et de NZO sont mesurés par spectrométrie UV. La figure (4) présente les spectres de transmission optique des nanostructures de ZnO dopées Ni. A partir de cette figure on remarque que toutes les nanostructures présentent une forte transmission optique dans le domaine visible entre 70 et 80 %. On note aussi que l'échantillon dopée 2,5% présente la plus grande transparence dans le visible.

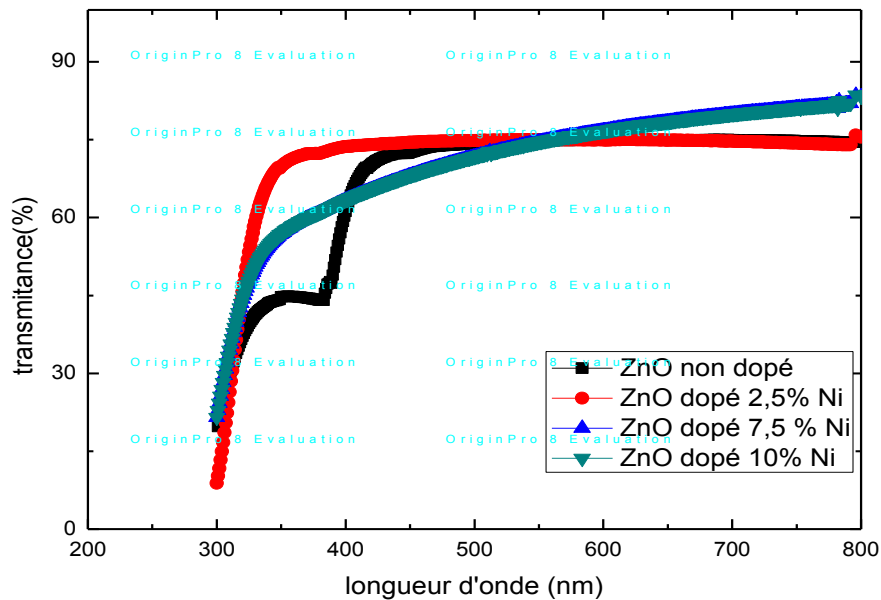


Figure. 5 : Spectres de transmission optique des couches de ZnO dopées Ni

III-3-2 L'indice de réfraction

La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des nanostructures de ZnO et de NZO est représentée sur la figure (6).

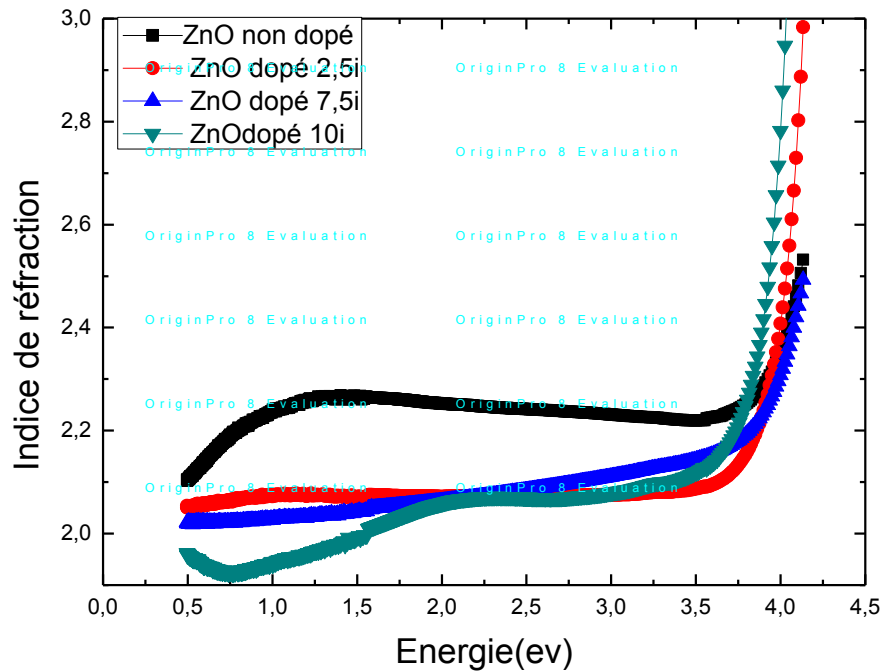


Figure .6: la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie

L'indice de réfraction augmente avec la croissance de l'énergie. Et on remarque aussi que l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de la concentration de Ni et varie de 2,22 pour ZnO jusqu'à 2,08 pour le NZO [3].

III-3-3 Le coefficient d'absorption

La variation de coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des nanostructures de ZnO dopées avec le Ni est représentée sur la figure (7).

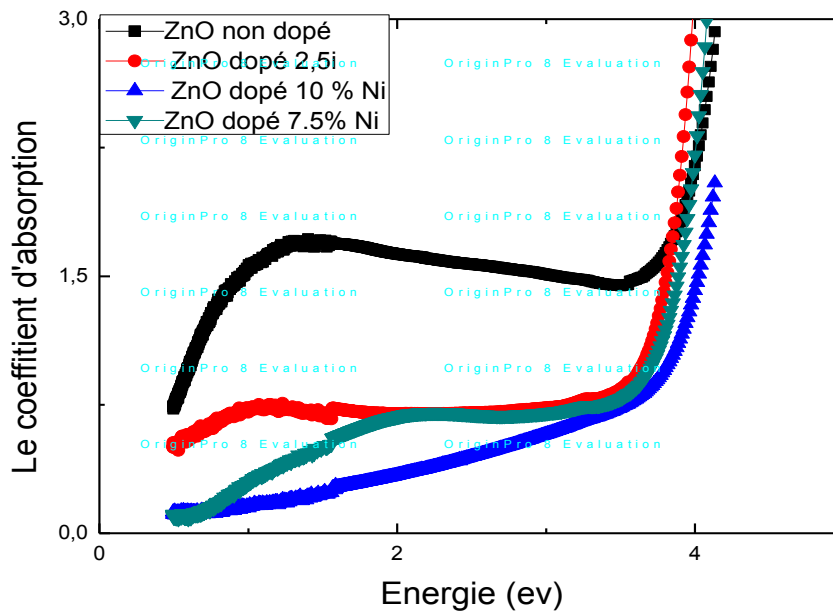


Figure .7: la variation de coefficient d'absorption en fonction de l'énergie

Le coefficient d'absorption augmente avec la croissance de l'énergie. Et on remarque aussi que le coefficient d'absorption diminue avec la croissance de la concentration de Ni , il varie entre 1,47 et 0,66 .

III-3-4 Le gap

A partir des spectres de transmission nous avons déduit les gaps optiques E_g comme il a été détaillé dans le chapitre II.

La figure (8) représente la détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des nanostructures de ZnO et NZO.

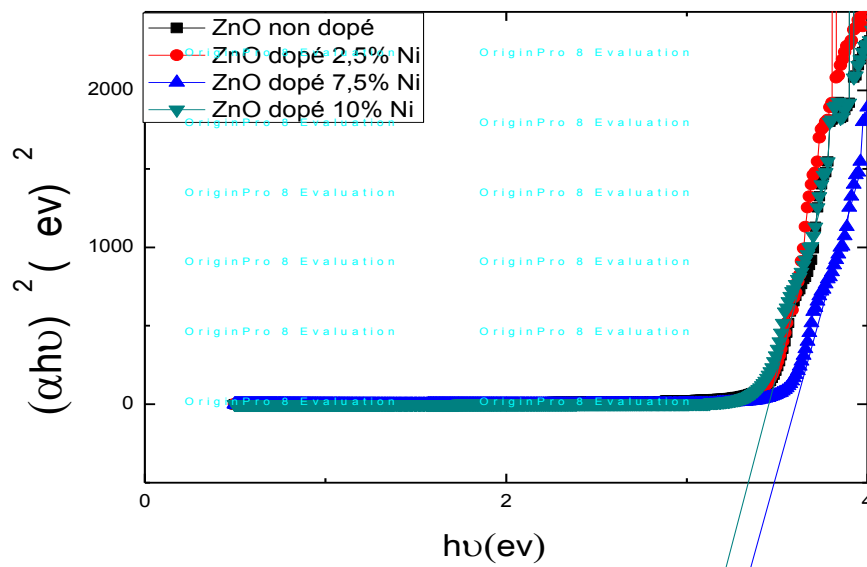


Figure .8: la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour déterminer l'énergie de gap

Le tableau suivant nous donnent les différentes valeurs du gap pour différentes concentrations en Ni.

La concentration en Ni	Le gap (ev)
ZnO pur	3 ,32
ZnO : Ni (2,5%)	3,39
ZnO : Ni (7,5%)	3,45
ZnO : Ni (10%)	3,35

La figure (9) montre la variation du gap optique des nanostructures ZnO dopé Ni et pour différents pourcentages de dopage. Comme on peut le voir, l'ajout du dopant a tendance à augmenter le gap optique. Cette augmentation du gap avec le dopage est due à par l'augmentation de la concentration des électrons libres. Ceci est, éventuellement, le résultat de l'occupation des sites interstitiels par les atomes du dopant car ces derniers, représentent les principaux donneurs dans les nanostructures de ZnO [3, 5].

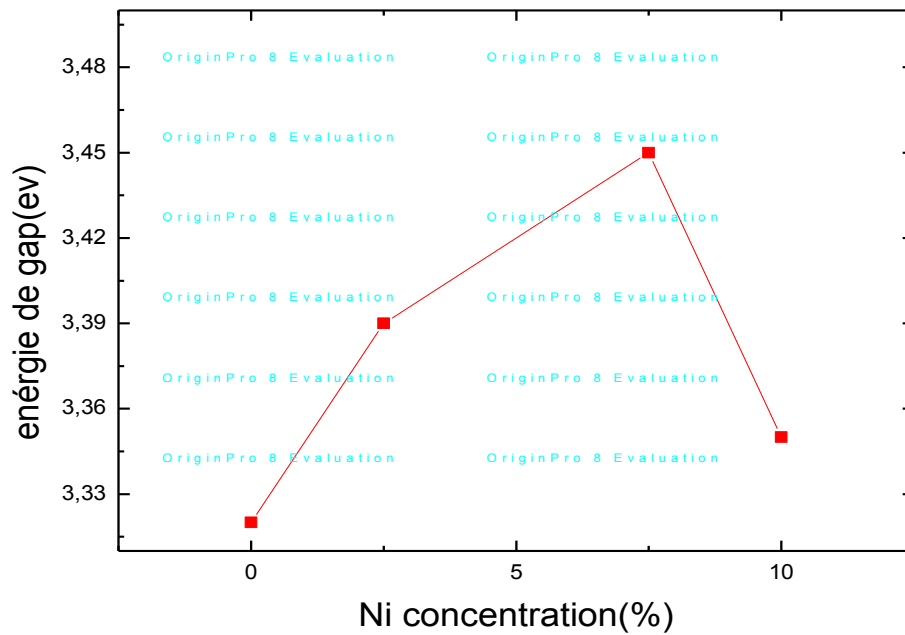


Figure.9: la variation de E_g en fonction de la variation de taux de dopage

III.4. conclusion

Les nanostructures de ZnO dopées Ni ont été déposées par la méthode CBD sur des substrats en verre. L'effet de la concentration en Nickel sur les propriétés structurales, optiques et électriques des films a été étudié. Les nanorodes déposés de ZnO dopés Ni ont montré une orientation préférentielle selon l'axe-c. La caractérisation optique a montré que les nanorodes ont une forte transmission de l'ordre de 70 à 80 %. En fin, les résultats de la spectroscopie UV-VIS montrent un déplacement du gap vers le bleu (de 3.32 à 3.45 eV).

CONCLUSION

GENERALE

Conclusion Générale

Dans ce travail de thèse nous avons élaboré et caractérisé des nanostructures de ZnO pures et dopées par nickel par le dépôt en bain chimique sur des substrats de verre.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons plusieurs caractérisations ont été effectuées. Structuralement, les couches ont été analysées par DRX, alors que la caractérisation optique a été faite par UV-Visible, et la caractérisation morphologique a été faite par le MEB.

L'étude par MEB a révélé la formation des nanostructures sous forme de nanorods, le diamètre des nanorods diminue avec le taux de dopage.

L'étude par DRX a montré que les nanostructures sont polycristallines avec une structure hexagonale de type würtzite et qu'ils sont orientés préférentiellement selon l'axe c de la maille. le décalage des pics confirme que le dopage s'est effectué. Le dopage a amélioré la qualité cristalline ceci est révélé par l'augmentation de l'intensité des pics.

La caractérisation optiques des nanostructures de ZnO a révélé qu'elles ont une transparence élevée, les propriétés optiques sont modifiées par le dopage. L'indice de réfraction, le gap optique et les coefficients d'absorption varient avec le tât de dopage.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que le dépôt en bain chimique est une technique bien adaptée à l'élaboration des nanostructures de ZnO de bonne qualité qui ont une transparence élevée. Cette technique est transposable sur le plan industriel.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : **A.GLARIA**, « Généralisation d'une approche de synthèse par voie organométallique, à température ambiante, de nanoparticules monocristallines d'oxydes métalliques. Etude de leurs propriétés optiques ou magnétiques », thèse de doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, (2007).
- [2] : **B. HANNANE**, « Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi conducteurs », thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, (2007).
- [3] : **S. MENAKH**, « Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO », thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, (2010).
- [4] : **C. Salim**, « Propriétés des fenêtres optiques ZnO: Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS », thèse de magister, Université Ferhat Abass-Setif-UFAS, (2012).
- [5] : **S. BENAMRACHE**, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, (2012).
- [6] : **A. TOUMIAT**, « Croissance et propriétés optiques des nanostructures de ZnO », thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine.
- [7] : **N. SAM**, « Complexes bioinorganiques de silicium poreux fonctionnalisés avec des métaux de transition », thèse de doctorat, L'USTHB, (2010).
- [8] : **K. FATIMA**, « Étude des couches minces du trioxyde de bismuth Bi₂O₃ élaborées par la technique de pulvérisation chimique », thèse de magister, Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran, (2011).
- [9] : **T. BROURI**, « Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO », thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2011).
- [10] : **N. BOUHSSIRA**, « Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation », thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, (2005).

- [11] : **NGO VAN GIANG**, « Nanoparticules Hybrides Oxydes Métalliques /Polymères : Synthèse et Caractérisation », thèse de doctorat, Université du Sud Toulon-Var, (2011).
- [12] : **A. TAABOUCHE**, « Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser » thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, (2010).
- [13] : **H. BENSOUYAD**, « Elaboration et caractérisation des couches minces nanostructurées d'oxyde de titane(TiO₂) dopées et non dopées avec le Zr O₂ et le ZnO, obtenues par voie sol-gel», thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2011).
- [14] : **C. BADRE**, « Étude de la réactivité de surface par mesure d'angle de contact: Influence de la fonctionnalisation et de la structure Applications aux films d'oxyde de zinc électrodéposés », thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2007).
- [15]: **Y. Caglar**, « Sol-gel derived nanostructure undoped and cobalt doped ZnO: Structural, optical and electrical studies», *Journal of Alloys and Compounds*, 181-188. (2013).
- [16] : **B. CHAVILLON**, « Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant », thèse de doctorat, Université de Nantes, (2011).
- [17] : **K. BOUZID**, « Elaboration et caractérisation des couches minces ZnO par pyrolyse-pulvérisation par ultrasons et applications », thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah-Ouargla, (2012).
- [18] : **M. L. BENARIBA**, « Elaboration de nano structures », thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, (2008).
- [19] : **C. PAGES**, « Etude du comportement en solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparées par voie organométallique : étude du milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d'organisation », thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, (2007).

- [20] : **H. MOUALKIA**, « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de cadmium (CdS) », thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2010).
- [21] : **D. AMMOUR, K. LARANI**, « Elaboration d'oxyde de Zinc par la méthode Sol-Gel et caractérisation par diffraction de rayon X », thèse d'ingénieur, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2003).
- [22]: **F. YAKUPHANOGLU, S. ILICAN, M. CAGLAR, Y. CAGLAR**, « The determination of the optical band and optical constants of non-crystalline and crystalline ZnO thin films deposited by spray pyrolysis », Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 9, No. 7, p. 2180 – 2185.(2007).
- [23] : **S. HARIECH**, « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) », thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, 2009.
- [24] : **A. A. M. Farag, M. Cavas, F. Yakuphanoglu**, « Photoluminescence and optical properties of nanostructure Ni doped ZnO thin films prepared by sol–gel spin coating technique », Journal of Alloys and Compounds, P. 7900-7908.(2011).
- [25] : **S. ABED**, thèse de magister « Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse », Université Mentouri-Constantine.
- [26] : **M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar**, « Etude des propriétés physiques des couches minces de ZnO dopées Al, préparées par la méthode de « sol - gel » associée au « spin coating » », Journal Afrique SCIENCE, P.245 – 254. (2006).
- [27]: **Kyoung-Kook KIM, Hitoshi TAMPO, June-O SONG**, « Effect of Rapid Thermal Annealing on Al Doped *n*-ZnO Films Grown by RF-Magnetron Sputtering », Journal of Applied Physics, p. 4776–4779. (2005).
- [28] : **Yan-Yan Liu, Hu-Jie Jin**, « Analysis of Photoluminescence for N-doped and undoped p-type ZnO Thin Films Fabricated by RF Magnetron Sputtering Method », Journal of Transactions on Electrical and Electronic, P. 24-25. (2009).
- [29] : **Wen-Wu Zhong, Fa-Min Liu, Lu-Gang Cai, Peng-Ding**, « Elaboration and characterization of Al doped ZnO nanorod thin films annealed in hydrogen », Journal of Alloys and Compounds. P. 3847–3851. (2011).