

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

**UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES-EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

**N° d'ordre :  
Série :**

**MEMOIRE**

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

**Option : cristallographie**

**THEME**

**Etude des propriétés structurales et optiques de  
nano-cristaux semi-conducteurs à grand gap  
synthétisés par voie sol-gel modifiée**

Par :

**HAYA SOUMIA**

Soutenu le : 09 / 12 / 2010

Devant le jury :

<b>Président :</b>	M. SEBAIS	<i>Prof.</i> Université Mentouri-Constantine
<b>Rapporteur :</b>	O. HALIMI	<i>MCA</i> . Université Mentouri-Constantine
<b>Examineurs :</b>	A. TELIA	<i>Prof.</i> Université Mentouri-Constantine
	B. BOUDINE	<i>MCA</i> . Université Mentouri-Constantine
	A. CHAIEB	<i>MCA</i> . Université Mentouri-Constantine

## REMECIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie du Département de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université Mentouri - Constantine.

Je tiens à remercier vivement Madame Halimi Ouahiba, Maître de Conférence à l'Université Mentouri-Constantine, pour m'avoir proposé ce travail de recherche. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'aide et les conseils utiles qu'elle m'a prodigués tout au long de la réalisation de ce travail.

Je remercie très respectueusement le Professeur Sebais Miloud, de l'Université Mentouri – Constantine, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse et qu'il trouve toute ma reconnaissance pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée. .

Je tiens à remercier le Professeur Telea Azzedine , de l'Université de Constantine, d' avoir accepté d'évaluer le travail de cette thèse.

Mes remerciements distingués sont adressés à Monsieur Boudine Boubekour , Maître de Conférence à l'Université Mentouri-Constantine pour son aide et ses conseils et pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Mes remerciements sont aussi adressés à Monsieur Chaieb Abderrahmane, Maître de Conférence à l'Université Mentouri-Constantine, pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je tiens également à remercier toutes les personnes du Laboratoire de Cristallographie (Enseignants et Etudiants) qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
I-1 : INTRODUCTION	3
I-2 : LES NANOMATERIAUX	3
I-2-1 : Définition	3
I-2-2 Aperçu sur les différentes approches d'élaboration des nanomatériaux	4
I-2-3 Importance et Applications des nanomatériaux	5
I-2-4 : Domaines d'application :	9
I-3 : PRESENTATION DES OXYDES SEMI-CONDUCTEURS ETUDIES	9
I.3.1. L'oxyde de zinc (ZnO) à l'échelle macroscopique	10
I.3.1.1. Généralités sur ZnO	10
I-3-1-2 Présentation des propriétés du semi-conducteur ZnO	12
I-3-1-2-1 Propriétés structurales	12
I.3.1.2.2 Propriétés électriques	15
I.3.1.2.3. Propriétés optiques	16
I.3.1.2.4 Propriétés mécaniques	18
I.3.2. ZnO à l'échelle nanométrique	18
I.3.2.1. Introduction	19
I-3-2-2 Généralités sur ZnO	19
I.3.2.3. Etude sur les propriétés de ZnO	21
I.3.2.3.1. Propriétés structurales	21
I.3.2.3.2. Propriétés optiques	23
I.3.2.4.3. Propriétés électriques	24
I.3.2.4 Propriétés de ZnO sous forme de couches minces	25
I.3.2.4.1. Propriétés structurales	25
I.3.2.4.2. Propriétés optiques	26
I.3.2.4.2. Propriétés électriques	27
I.3.2.4.3. Propriétés chimiques et catalytiques	28
I.3.3. TiO <sub>2</sub> à l'échelle macroscopique	32
I.3.3.1 Généralités sur TiO <sub>2</sub>	33
I-3-3-2 aperçu sur les propriétés de TiO <sub>2</sub>	33
I.3.3.2.1. Propriétés structurales	33

I.3.3.2.2. Propriétés électroniques	37
I.3.3.2.3. Propriétés optiques	37
I.3.3.2.4. Propriétés photo- catalytiques	38
I.3.4. TiO <sub>2</sub> à l'échelle nanométrique	39
I.3.4.1. TiO <sub>2</sub> sous forme couche mince	39
I.3.4.2. Quelques propriétés de TiO <sub>2</sub>	40
I.3.4.3. Application du dioxyde de titane	42
I.4 : CONCLUSION	44
II-INTRODUCTION	45
II-1 Méthodes physiques	45
II-1-1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	45
II-1-2 Dépôt par pulvérisation cathodique	46
II-1-2-1 Dépôt par pulvérisation cathodique classique	46
II-1-2-2 Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron	47
II-1-3 Pulvérisation par faisceau d'ions	47
II-1-4 Ablation laser pulsée	48
II-1-5 Epitaxie par jet moléculaire (MBE)	49
II-2 METHODES MECANIQUES	50
II-2-1 Le broyage mécanique	50
II-2-2 La mécano synthèse	51
II-3 METHODES CHIMIQUES	51
II-3-1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	51
II-3-1-1 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par un effet thermique	51
II-3-1-2 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)	52
II-3-1-3 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par laser (LCVD)	52
II-3-1-4 MOCVD à précurseurs Organométalliques	53
II-3-2 Spray Pyrolyse	53
II-3-3 Sol-gel	53
II-3-3-1 Bref Historique sur la méthode Sol-Gel	53
II-3-3 -2Présentation du procédé sol-gel	53
II-3-3 -3 Réactions chimiques prédominantes	54
II-3-3 -3-1 Réaction d'hydrolyse	54
II-3-3 -3-2La Polycondensation	55
II-3-3-4 La transition sol-gel	56

II-3-3-5 Paramètres influant sur les réactions	57
II-3-3-6 Avantages et Inconvénients de la méthode sol gel	58
II-3-3-7 Techniques de dépôts en solution	59
II-3-3-7-1 Le Dip-Coating ou « Trempage–Tirage »	59
II-3-3-7-2 Centrifugation ou « spin–coating »	60
II-3-3-7-3 L’enduction laminaire ou «roll-coating »	61
II-3-3-7- 4 L’aérosol-gel ou le« spray–coating»	62
II-4 ELABORATION DES COUCHES MINCES DE ZnO	62
II-4 -1 Elaboration des couches de ZnO par voie sol–gel photo-assistée	62
II-4-1-1 Préparation du sol	62
II-4-1-2 Choix des substrats	63
II-4-1-3 Nettoyage des substrats :	64
II-4-1-4 Dépôt des couches minces élaborées à partir de sol par la technique	64
II-4-1-5 Séchage des couches minces de ZnO :	64
II-4-1-6 : L’irradiation des couches minces de ZnO par UV:	65
II-4-1-7 Optimisation des conditions d’élaborations	65
II-5 ELABORATION DES COUCHES MINCES DE TiO <sub>2</sub>	65
II-5-1 préparation de sol	65
II-5-2 Le traitement optique des couches minces de TiO <sub>2</sub> :	66
II—6 LE DOPAGE DES COUCHES DE ZnO :	66
II-6 : CONCLUSION	67
III-1- INTRODUCTION	68
III-2- CARACTERISATION STRUCTURALE PAR LA R X	68
III-2- 1 Principe de la diffraction des rayons X	68
III-2-2 Principe de fonctionnement du diffractomètre	70
III-2-3 Caractérisation structurale des couches minces de ZnO par DRX	72
III-2-3 -1 Spectre de diffraction X d’une couche mince de ZnO préparée par la voie sol-gel modifiée	72
III-2-3 -4 Caractérisation d’une couche mince de TiO <sub>2</sub>	76
III-3 CARACTERISATION PAR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	77
III-3-1 Principe la spectroscopie Infrarouge	77
III.3 CONCLUSION	78

IV-1 : INTRODUCTION	79
IV-2 : CARACTERISATION OPTIQUE	79
IV-2-1 : Spectrophotométrie UV -visible	79
IV-2-1-1 Principe de la spectrophotométrie UV -visible	79
IV-2-1-2 Caractérisation par absorption optique des échantillons élaborés	81
IV-2-1-2-1 Spectres d'absorption optique des couches minces de ZnO	81
IV-2-1-2-2 : Spectres d'absorptions pour les couches minces de ZnO traitées par la lampe UV dans un temps varié	83
IV-2-1-2-3 : Spectres d'absorption optique pour les couches minces de TiO <sub>2</sub> traitées par la lampe UV	85
IV-2-1-2-4 Spectres d'absorptions pour les couches minces de TiO <sub>2</sub> traitées par la lampe UV dans un temps varié	86
IV-2-2 : PHOTOLUMINESCENCE	87
IV-2-2-1 Principe de la photoluminescence :	88
IV-2-2-2 Caractérisation par photoluminescence des échantillons :	90
IV-2-2-3 Caractérisation par la photoluminescence des couches minces ZnO	90
IV-3 : CONCLUSION	91
RESUME	92
REFERENCES	93

## **Introduction générale**

Ces derniers temps, les nanomatériaux ne cessent de susciter un grand intérêt chez les chercheurs dans plusieurs domaines de la science. Grâce à leurs nouvelles propriétés, ces matériaux ouvrent de nouveaux horizons pour différents champs de la recherche que ce soit au niveau fondamental ou au niveau appliqué. L'apparition de puissants outils d'analyse et de caractérisation a beaucoup avantaé le progrès dans ce domaine. Les nouvelles propriétés dont disposent ces matériaux ouvrent la voie à des applications très prometteuses et d'un impact économique de taille.

Les matériaux de la taille nanométrique sont regroupés sous le terme de «nanomatériaux», ils sont constitués de particules dont la taille varie de 1 à 100 nm. Ces derniers manifestent de nouvelles propriétés tout à fait différentes de celles des matériaux massifs. Les propriétés inédites des nanomatériaux ont stimulé une recherche intensive pour mettre au point des nouvelles méthodes de synthèse et d'élaboration pour développer des techniques de caractérisation plus adaptées à l'échelle nanométrique et pour découvrir des domaines d'application nouveaux. Ils peuvent se présenter sous différentes formes telle que : fibres, tubes, particules et couches minces. Chacune de ces formes nécessite une technique d'élaboration spécifique. Parmi ces nombreuses techniques d'élaboration on peut citer la synthèse par voie sol-gel car elle est simple à mettre en œuvre et conduit à la formation de matériaux homogènes et de haut qualité à basse température. Elle présente également l'avantage d'une grande souplesse d'utilisation pour le dépôt en couche mince (différentes formes de substrats).

Dans le but d'élaborer des semi-conducteurs à grande gap de taille nanométrique sous forme de couche mince et d'exploité leurs précieuses propriétés pour des applications pratiques dans plusieurs domaines, une vaste recherche a été faite pour les fabriquer par une méthode intelligente, simple et économique. La technique retenue est celle dite « synthèse sol-gel » qui se base sous trois grandes étapes : La transition sol-gel, le séchage à l'air et température ambiante et finalement le recuit thermique qui est l'étape de la recristallisation des couches minces. Le recuit thermique aide la recristallisation mais peut entraîner la formation de défauts de structure à cause des chocs thermiques. Pour l'élaboration des échantillons de notre travail nous avons eu recours à une autre technique « sol-gel modifiée » aussi simple à mettre en œuvre et qui permet

de contrôler la cristallisation et de minimiser les défauts en utilisant un traitement par irradiation avec un rayonnement UV.

Notre attention est portée dans le cadre de ce travail sur l'élaborer de couches minces de ZnO et TiO<sub>2</sub> par cette méthode sol-gel modifiée en remplaçant le traitement thermique par l'irradiation optique car ces matériaux possèdent d'excellentes propriétés physiques à température ambiante.

Le mémoire comporte quatre chapitres :

### **Chapitre I :**

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique concernant les propriétés remarquables et les nombreuses applications de ZnO et TiO<sub>2</sub> sous la forme massif et comme nanomatériaux.

### **Chapitre II :**

Dans ce chapitre sont exposés les principes des différentes méthodes d'élaboration des matériaux et en particulier celles spécifiques des nanomatériaux. Les étapes de la méthode sol-gel sont décrites avec détails. Aussi sont reportées les différentes étapes suivies pour l'élaboration de nos couches minces de ZnO et TiO<sub>2</sub> par la méthode « sol-gel modifiée » en utilisant la technique de trempage – tirage (Dip-Coating) et où le recuit thermique traditionnel est remplacé par l'irradiation optique.

### **Chapitre III :**

Dans ce troisième chapitre sont donnés résultats de la caractérisation structurale des couches minces de ZnO et TiO<sub>2</sub> obtenus à l'aide de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie infrarouge.

### **Chapitre IV :**

Le dernier chapitre est réservé aux résultats de la caractérisation optique de nos couches minces de ZnO et TiO<sub>2</sub> obtenus par la technique de spectroscopie UV Visible qui a permis de déterminer le gap optique et de calculer les tailles des cristallites qui forment nos couches minces ainsi que par la technique de photoluminescence qui a mis en évidence des bandes d'émission dans le domaine du Visible.

En fin, ce travail est terminé par une conclusion générale qui résume le travail réalisé et met en valeur les résultats obtenus.

## I-1 : INTRODUCTION

Les nanosciences (nanotechnologies) constituent un domaine en pleine effervescence. Les avantages liés à leurs précieuses propriétés font parfois rêver mais leurs inconvénients liés à leur impact potentiel sur les humains et l'environnement restent mal connus et sont parfois inquiétants. Le développement des nanomatériaux est tellement rapide qu'il n'a pas laissé le temps aux chercheurs et aux industriels d'avoir une vision plus claire. La machine industrielle est déjà lancée dans tous les secteurs car les applications sont nombreuses. Les nanosciences peuvent être définies comme l'ensemble des études et des procédés de fabrication et de manipulation de structures, de dispositifs et de systèmes matériels à l'échelle nanométrique (nm).

## I-2 : LES NANOMATERIAUX

### I-2-1 : Définition

Les nanomatériaux représentent un volet important dans le domaine des nanosciences. La réduction de la taille a bouleversé toutes les lois physiques concernant les propriétés des matériaux à l'échelle macroscopique. Il convient donc de définir un nanomatériau comme un matériau composé ou constitué de nano-objets dont, au moins, l'une des trois dimensions physiques est comprise entre 1 à 100 nm. Ces derniers peuvent se présenter sous la forme de poudre, de suspension, de couches minces ou de gel. Il est possible de distinguer trois grandes familles de nano-objets (Fig. I.1).

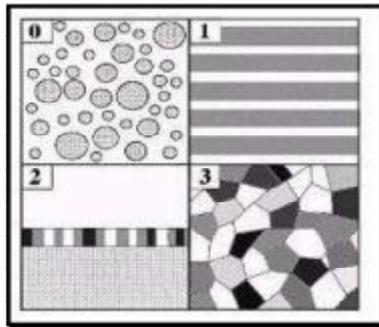


Fig. I.1 : Les différentes familles de nano-objets : 1-Les particules ultrafines (0D), 2-les multicouches (1D), 3-les revêtements épais (2D), 4-les nanomatériaux massifs (3D).

**Les nanoparticules (particules ultra-fine) :** se sont des particules dont le diamètre nominal est inférieur à environ 100nm. Les deux appellations sont considérées comme équivalentes. La première est réservée plutôt au monde industriel que ce soit des nanoparticules connus et produites depuis déjà plusieurs années comme le dioxyde de titane, l'alumine, la silice ou des nanoparticules nouvelles comme les fullerènes, les quantum

dots et les dendrimères. La deuxième appellation «particule ultrafine» se réfère davantage aux particules présentes depuis toujours dans l'environnement, comme les fumées de volcans, et dans le monde du travail comme les émissions secondaires liées à certains procédés industriels (fumées de soudage, émission de moteur...).

**Les nanofibres, les nanotubes, nanobâtonnets** : définissent des nano-objets dont une dimension est supérieure à 100nm, ces termes désignent des nano-objets longilignes, de section comprise entre 1 et quelques dizaines de nm et de longueur comprise entre 500 et 10 000 nm. Exemple : nanotube de carbone, nanotube de nitrure, nanotube de polyester....

**Les nanofilms, nanocouches (nanorevêtements)** : définissent des nano-objets dont au moins deux de leurs dimensions sont supérieures à 100nm.

Ces nanomatériaux peuvent être regroupés en trois catégories (Fig. I.2):

- **Les matériaux nano-renforcés** : les nano-objets sont incorporés ou produits dans une matrice organique ou minérale pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier des propriétés physiques.
- **Les matériaux nano-structurés en surface** : les nano-objets constituent des éléments de revêtements de surface. Leurs procédés de fabrication s'appuient sur des principes de dépôt physiques ou chimiques.
- **Les matériaux nano-structurés en volume** : les nano-objets peuvent également être des éléments de matériaux massifs dont leur structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure, réseau nanocristallin) donne des propriétés physiques particulières.

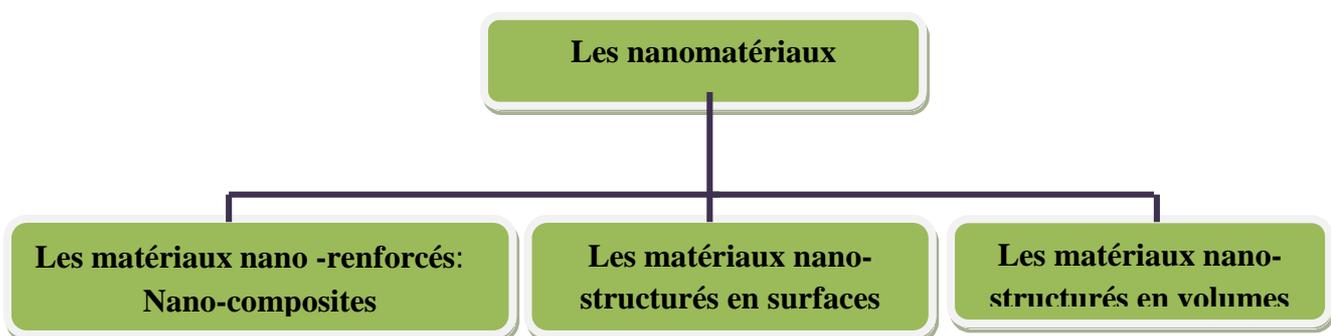


Fig. I.2 : Les différents types de nanomatériaux

### I-2-2 Aperçu sur les différentes approches d'élaboration des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être synthétisés selon deux approches distinctes qui sont la démarche descendante ou « top-down » et la démarche ascendante ou « bottom-up » illustrées sur la figure I.3.

- L'approche descendante « top-down » consiste à réduire et plus précisément à miniaturiser les matériaux sous forme de microstructures en optimisant les technologies industrielles existantes comme la méthode mécano-synthèse, (forte déformation par tension). Cette approche permet d'obtenir des quantités de matière très importantes mais le contrôle de l'état nanométrique s'avère plus délicat.
- L'approche ascendante « bottom-up » consiste à assembler la matière atome par atome pour construire des molécules que l'on intègre ensuite dans des systèmes plus grand, elle fait appel à des procédés d'élaboration chimiques et physiques comme la technique sol-gel, pyrolyse laser, réaction en phase vapeur, micro-onde....

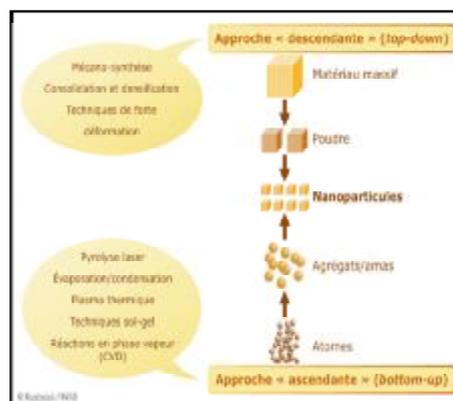


Fig. I.3 : Les deux approches (descendante et ascendante) d'élaboration des nanomatériaux

### I-2-3 Importance et Applications des nanomatériaux

Lorsque la taille de la matière décroît, on parvient à une frontière caractérisée par l'apparition de propriétés ou de comportements nouveaux. Ainsi, des matériaux isolants, diamagnétiques et inertes peuvent devenir respectivement conducteurs, transparents, magnétiques, ou encore changer de couleur et devenir soluble. Cette brutale évolution des propriétés, parfois qualifiée de «saut quantique», se produit lorsqu'on atteint des dimensions inférieures à environ 50nm. Plus la taille diminue, plus le rapport surface/volume devient grand et plus les propriétés de surface finissent par devenir prépondérantes.

Parmi ces nouvelles propriétés on peut citer :

#### i. Les propriétés mécaniques

Le comportement mécanique est déterminé par le type de liaisons et de défauts présents dans la structure. Les propriétés élastiques des défauts sont fortement modifiées par l'interaction avec les surfaces

La diminution de la taille des grains induit une réduction dans la distance entre les points d'ancrage d'une dislocation et donc augmente la limite d'élasticité qui entraîne une augmentation de la dureté. La ductilité augmente aussi avec la diminution de la taille des grains, ce qui permet d'envisager de très bonnes propriétés de ductilité dans le cas des nanomatériaux.

**ii. Les propriétés optiques**

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique. Les nanoparticules obtenues par différents procédés de fabrication ont des dimensions inférieures aux longueurs d'ondes de la lumière visible ce qui permet de modifier leurs propriétés optiques par rapport à celles de leur état massif par effet du confinement quantique induit par la taille nanométrique.

**iii. Les propriétés de barrière**

Dans les nano-composites à matrice polymère, l'incorporation d'argile augmente les propriétés de barrière vis à vis de l'eau et des gaz du fait de l'augmentation de la distance à parcourir pour les molécules qui diffusent.

**iv. Les propriétés catalytiques**

La différence des propriétés catalytiques entre le matériau massif et le nanomatériau manufacturé correspondant est illustrée par l'exemple des nanoparticules d'or. L'or massif n'a pas de propriétés catalytiques particulières, ce pendant Haruta a montré que les nanoparticules d'or dispersées sur un support possédaient des propriétés intéressantes pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (CO). Cette réaction est observée pour les nanoparticules d'or inférieure à 5nm.

**v. Les Propriétés électriques**

Dans les semi-conducteurs massifs, les électrons sont soumis à un potentiel périodique qui est généré par des ions situés aux nœuds du réseau cristallin. Les porteurs de charges sont donc libres de se mouvoir dans les trois directions de l'espace et le vecteur d'onde  $k$  de l'électron peut prendre toutes les valeurs possibles dans la zone de Brillouin. La densité et la structure électronique sont liées à la diminution de la taille ; ceci est montré dans le paragraphe suivant :

***-Effet du confinement quantique des porteurs sur la densité d'états***

Au fur et à mesure que la taille diminue, les électrons deviennent confinés et leur mouvement se produit dans un espace réduit. Le vecteur d'onde ne peut prendre que des valeurs discrètes :

$$K=N\pi/R \text{ avec } N=1, 2, 3, \dots \text{ Eq. I.1}$$

Où  $R$  est le rayon des cristallites supposées sphériques.

La figure I.4 présente un aperçu de l'effet de la réduction de dimensionnalité sur la densité d'états électroniques et la relation de dispersion pour un semi-conducteur.

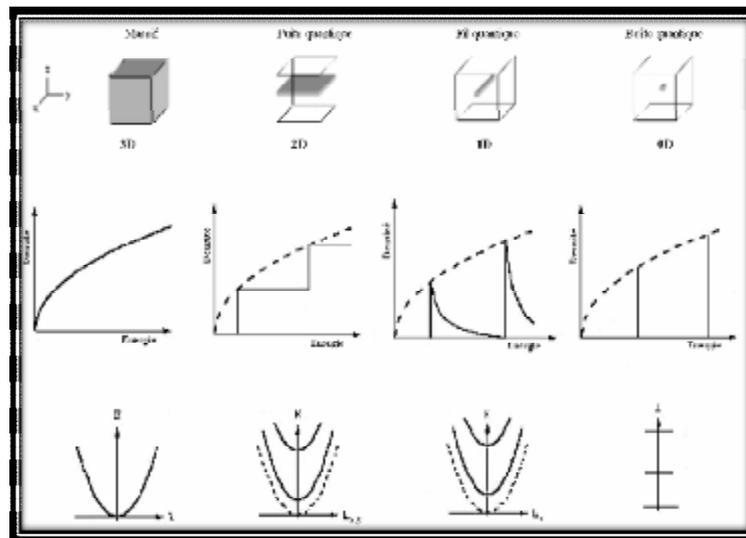


Fig. I.4: Evolution de la densité d'état électronique et la relation de dispersion avec la dimensionnalité d'un semi-conducteur.

On voit clairement dans cette figure que la densité électronique varie avec la diminution de la taille.

Dans un puits quantique à deux dimensions (2D), les porteurs de charges se déplacent discrètement suivant l'axe de croissance (noté  $z$ ) tandis qu'ils conservent leur mouvement libre dans le plan du puits. La densité d'états électroniques du puits est en palier. Elle présente encore un continuum d'états accessibles dû à ce que les électrons et les trous sont libres dans le plan ( $x, y$ ).

Dans un fil quantique à une dimension (1D), les porteurs de charges sont libres dans la direction  $x$  et  $y$  a toujours un continuum d'états accessibles. La densité d'états électroniques présente des singularités.

Dans les nanocristaux à (0D), les porteurs de charges sont confinés dans les trois directions de l'espace. La densité d'états électroniques est maintenant discrète comme celle de l'électron dans l'atome. Ces singularités de la densité d'états sont à l'origine des propriétés optiques et électroniques spécifiques des nanostructures semi-conductrices.

**-Effet de la taille sur la structure électronique**

Les propriétés électroniques particulières que présentent les semi-conducteurs lorsque leur taille atteint quelques nanomètres sont décrits par le confinement quantique qui peut être vu sous deux aspects différents :

Soit par discrétisation des niveaux électroniques au lieu de continuum d'état constituant les bandes d'énergies du fait de la diminution du nombre d'atomes dans le semi-conducteur, ce qui se traduit par une augmentation de la bande interdite ; cela est montré dans la (Fig.I.5)

Les niveaux HOMO (Highest Occupied Molecular Orbitals = niveaux occupés de plus haute énergie) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals = niveaux inoccupés de plus basse énergie) qui déterminent le gap du nanocristal, s'écartent au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue. C'est la raison pour laquelle on dit que les nanocristaux semi-conducteurs sont à gap ajustable.

Soit par un effet de confinement de l'exciton caractérisé par le rayon de Bohr qui dépend du matériau. Lorsque la taille de semi-conducteur est supérieure à celle de l'exciton, il n'y a pas d'effet de confinement ; en revanche lorsque la taille de l'exciton est du même ordre que celle des nanoparticules, il y a un confinement qui se traduit par une augmentation du gap.

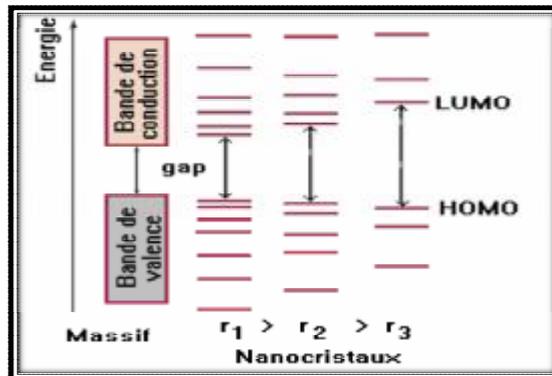


Fig. I.5 : Evolution de la structure électronique entre le solide massif et les nanocristaux[1].

Ces nouvelles propriétés électriques qui se manifestent avec la diminution de la taille ont trouvé des applications dans le champ industriel comme par exemple l'introduction de nanoparticules ou de nanotubes de carbone qui peut modifier de façon drastique la conductivité électrique des matériaux réputés isolants.

**vi. Les propriétés Thermiques**

Un effet très intéressant est celui de la diminution de la température de fusion avec la diminution de la taille qui est due au fait que la présence des atomes de surface en

nombre important abaisse le nombre de coordination moyen par atome, donc l'énergie de liaison moyenne. Prenant l'exemple suivant, la température de sulfure de cadmium (CdS) massif est environ 1600°C ; une cristallite de CdS de 2.5nm de diamètre fond à 400°C [2] Aussi l'ajout de nanoparticules peut permettre d'améliorer certaines propriétés avec de faible fraction volumique. Par exemple, l'ajout de nanoparticules d'oxyde de zinc ou d'alumine peut modifier la conductivité thermique de fluide caloporteur.

Les efforts de recherche ont pour objectif non seulement de comprendre les mécanismes de formation des nanomatériaux mais aussi d'élargir leur domaine d'application . Dans ce qui suit nous avons résumé les domaines d'applications les plus connus.

#### **I-2-4 : Domaines d'application :**

Les nanomatériaux sont présents en masse dans des domaines divers et variés, aucun secteur industriel n'est resté à l'écart de la révolution "nano". Le tableau I.1 suivant présente les principaux secteurs d'activité dans lesquels on retrouve les nanomatériaux ainsi que quelques exemples d'utilisations actuelles.

#### **I-3 : PRESENTATION DES OXYDES SEMI-CONDUCTEURS ETUDIÉS**

La découverte des oxydes transparents conducteurs (OTC) remonte au début du vingtième siècle, quand Bädeker [4] a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse était à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux OTC sont apparus ensuite dont en particulier :  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  ...etc. L'obtention de tels matériaux présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique constitue un enjeu industriel important. La diversité des OTC et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix dépend de plusieurs paramètres comme le facteur de qualité, les stabilités thermiques, chimiques, mécaniques, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre.

Notre attention s'est portée sur deux types de ces oxydes le ZnO et le  $\text{TiO}_2$ , le choix est basé sur leurs nombreuses propriétés qui ont fait d'eux des candidats idéaux pour des applications dans les domaines comme la catalyse, mais surtout l'optoélectronique et le photovoltaïque.

Tableau. I.1 Les principaux secteurs des nanomatériaux et exemples d'utilisation [3]

Secteur d'activité.	Exemples d'utilisation.
Chimie et matériaux	<ul style="list-style-type: none"> <li>§ Vitres autonettoyantes</li> <li>§ Textiles antibactériens et ultra-résistants</li> <li>§ Isolation thermique</li> </ul>
Automobile et aéronautique	<ul style="list-style-type: none"> <li>§ Matériaux renforcés et plus légers</li> <li>§ Peinture anti-rayures /Salissure/Corrosion</li> <li>§ Aditifs pour diesel permettant une meilleure combustion.</li> <li>§ Pneumatique plus durable et recyclable</li> </ul>
Santé	<ul style="list-style-type: none"> <li>§ Destruction de tumeurs par chauffage</li> <li>§ Thérapie génétique : nano vecteurs pour transfert de gènes</li> <li>§ Microchirurgie : nano-implants et prothèse</li> </ul>
Environnement et écologie	<ul style="list-style-type: none"> <li>§ Diminution des émissions de dioxyde de carbone</li> <li>§ Production d'eau ultra-pure à partir d'eau de mer</li> <li>§ Pesticides plus efficaces et moins dommageables</li> </ul>
Electronique et communication	<ul style="list-style-type: none"> <li>§ Mémoire de hautes densités</li> <li>§ Processeurs miniaturisé</li> <li>§ Ordinateurs rapide</li> </ul>
Energie	<ul style="list-style-type: none"> <li>§ Nouveaux types de batterie</li> <li>§ Photosynthèse artificielle</li> </ul>
Cosmétique	<ul style="list-style-type: none"> <li>§ Crèmes solaires transparentes</li> <li>§ Rouge à lèvres meilleure tenue</li> <li>§ Anti -vieillessement de la peau</li> </ul>
Pharmacie, biomédicales et biotechnologie	<ul style="list-style-type: none"> <li>§ Médicaments sur mesures délivrés uniquement à des organes précis</li> <li>§ Régénération des os et tissus</li> </ul>

### I.3.1. L'oxyde de zinc (ZnO) à l'échelle macroscopique

#### I.3.1.1. Généralités sur ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO), se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien peut être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain. Néanmoins, inhalé en grandes quantités,

il peut provoquer irritation des voies respiratoires, de la peau ou des yeux en cas de contact prolongé et répété. De tels désagréments sont susceptibles de se produire également chez les animaux, c'est pourquoi l'oxyde de zinc est considéré comme dangereux pour l'environnement. Notant que ces risques concernent le matériau lui-même conditionné à l'état de poudre formé par des grains de taille micrométrique, d'autres risques inhérents à l'existence de nanoparticules sont probablement à considérer, tant pour les êtres vivants que leur environnement. Mais malheureusement, ces risques sont à l'heure actuelle mal connus.

Dans le domaine de la recherche sur les matériaux à propriétés semi-conductrices à large bande interdite les premiers travaux entrepris sur ZnO sont apparus en 1930[5]. Il y a eu des périodes où l'intérêt accordé à ce matériau s'est affaibli (Par exemple autour des années 85), mais la renaissance de ZnO a lieu à partir de 1995 lors de l'obtention des émissions laser UV dans des couches minces de ZnO à la température ambiante [6] et aussi a cause du changement dans la mentalité des chercheurs et leurs intérêts pour les couches minces et les nanostructures. Le ZnO présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique poly-cristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodo-luminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériel piézoélectrique.

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO, nous présentons dans le tableau I.2 l'essentiel de ces propriétés :

Tableau. I.2 Quelques propriétés de ZnO

Propriétés		
Densité	5675 Kg.m <sup>-3</sup>	
Enthalpie de formation	> 6.5x10 <sup>5</sup> J.mol <sup>-1</sup>	
Solubilité	Eau	Insoluble
	Acides	Soluble
	Alcools	Soluble
Module de cisaillement	44 GPa	
Constante diélectrique	8.47 [7]	
piézoélectrique élevé	e <sub>33</sub> = 1,2 C/m <sup>2</sup>	

### I-3-1-2 Présentation des propriétés du semi-conducteur ZnO

#### I-3-1-2-1 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc (massif ou nanocristallin) est un semi-conducteur II-VI, il est constitué par l'association d'un élément de la colonne II ( $Zn^{30}$ ) avec un élément de la colonne VI ( $O^8$ ) de la classification périodique de Mendeleïev (Tableau .I.3). Il cristallise dans deux types de structures différentes : La première structure est cubique de type sphalérite ou zinc blende, mais elle est moins stable et elle apparaît dans des conditions spécifiques [8]. La deuxième structure est hexagonale de type wurtzite [9,10] et elle est la structure la plus stable à température ambiante[11].

Sous certaines conditions on peut assister à des transitions d'une structure à l'autre, exemple : le ZnO dans des hautes pressions change sa structure de l'hexagonale au cubique de type rocksalt ou rochelle salt (NaCl)[8]

Tableau. I.3 Extrait du tableau périodique des éléments chimiques

II	III	IV	V	VI
Mg <sup>12</sup>	B <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	N <sup>7</sup>	O <sup>8</sup>
Zn <sup>30</sup>	Al <sup>13</sup>	Si <sup>14</sup>	P <sup>15</sup>	S <sup>16</sup>
Cd <sup>48</sup>	Ga <sup>31</sup>	Ge <sup>32</sup>	As <sup>33</sup>	Se <sup>34</sup>
Hg <sup>80</sup>	In <sup>49</sup>	Sn <sup>50</sup>	Sb <sup>51</sup>	Te <sup>52</sup>
	Tl <sup>81</sup>	Pb <sup>82</sup>	Bi <sup>83</sup>	Po <sup>84</sup>

#### • ZnO dans la structure sphalérite

Les atomes Zn et O sont disposés sur deux réseaux cubiques à faces centrées et décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube. Le paramètre de la maille est  $a(\text{Å}) = 4.871$ . La maille élémentaire comporte quatre molécules du composé ZnO réparties selon la symétrie cubique du groupe d'espace F43m. Les atomes occupent les sites cristallographiques suivants (Fig. I.6.a) :

Les atomes de  $Zn^{+2}$  en :  $(0, 0,0) ; (\frac{1}{2}, 0,\frac{1}{2}) ; (0, \frac{1}{2},\frac{1}{2}) ; (\frac{1}{2}, \frac{1}{2},0)$

Les atomes de  $O^{-2}$  en :  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4},\frac{1}{4}) ; (\frac{1}{4}, \frac{3}{4},\frac{1}{4}) ; (\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}) ; (\frac{1}{4}, \frac{3}{4},\frac{3}{4})$

Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre.

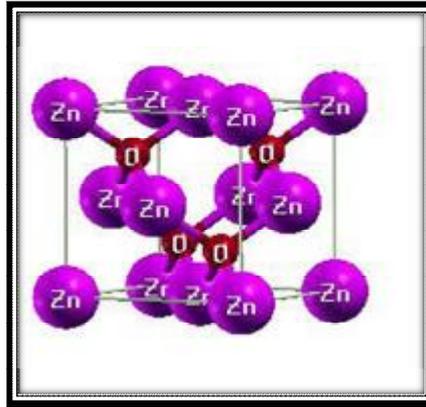


Fig. I.6.a : Structure cubique de type sphalérite de ZnO

- *ZnO dans la structure wurtzite*

On peut décrire simplement cette structure (Fig.I.6.b) par deux sous réseaux hexagonaux composés de deux types d'atomes, cations et anions, décalés l'un par rapport à l'autre le long de l'axe C par la coordonnée  $u=1/4+c^2/3a^2$  à la température ambiante ( $u= 3/8C$  dans le cas idéal). De même que pour la structure cubique, un atome de Zn est entouré de quatre atomes de O disposés au sommet d'un tétraèdre et vice-versa (Fig. I.7) La maille élémentaire est composée de deux molécules de ZnO, réparties selon la symétrie du groupe d'espace  $P6_3mc$ .

Les atomes de type  $Zn^{+2}$  occupent les positions cristallographiques  $(0, 0,0)$  ;  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ .

Les atomes de type  $O^{-2}$  occupent les positions cristallographiques  $(0, 0, \frac{7}{8})$  ;  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{7}{8})$ .

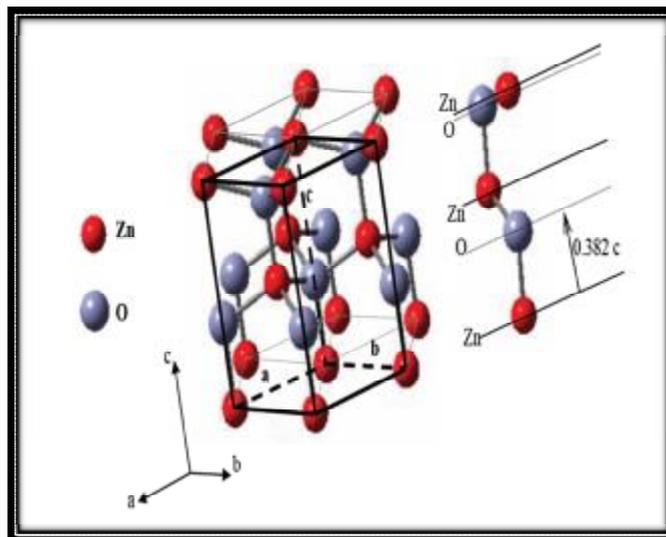


Fig. I.6.b Structure hexagonale de type wurtzite du ZnO

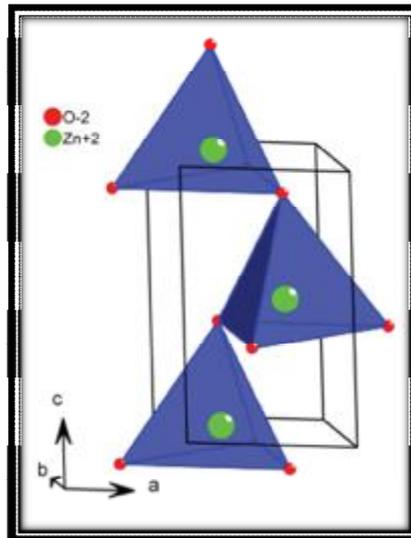


Fig. I.7 La structure cristalline de ZnO qui montre la forme tétraédrique

Les principales caractéristiques cristallographiques de ZnO dans la structure hexagonale de type wurtzite sont présentées et résumées dans le tableau .I.4.

Tableau.I.4 Caractéristiques cristallographiques principales de ZnO

Propriétés	Paramètres	
<i>Structure cristalline</i>	<i>Hexagonale type wurtzite</i>	
<i>Groupe d'espace</i>	$P6_3mc$	
<i>Paramètre de maille à T ambiante</i>	$a(\text{Å}) = 3.249$	$c(\text{Å}) = 5.206$
<i>Distance entre <math>O^{2-}</math> et <math>Zn^{+2}</math></i>	<i>Suivant l'axe C</i>	$d = 1.96 \text{ Å}$
	<i>Pour les autres voisins</i>	$d = 1.98 \text{ Å}$
<i>Rayon ionique pour une coordination tétraédrique</i>	$Zn^{+2} = 0.66 \text{ Å}$	$O^{2-} = 1.38 \text{ Å}$
<i>Rayon atomique</i>	$Zn = 1.31 \text{ Å}$	$O = 0.66 \text{ Å}$

D'après le tableau. I.4 la distance entre les proches voisins dans la direction C est petite par rapport aux autres atomes voisins ce qui déforme légèrement la symétrie tétraédrique. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité de ZnO. Les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquent que les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume de cristal[12], laissant des espaces vides de rayon  $0.95 \text{ Å}$ , ce qui permet aux atomes de zinc en

excès de ce loger dans des positions inertielles. Cela donne des propriétés particulières catalytique et chimique au cristal.

### I.3.1.2.2 Propriétés électriques

L'oxyde de zinc stœchiométrique est un isolant présentant un gap direct de 3.37eV à la température ambiante [13]. Cette valeur est supérieure par rapport aux semi-conducteurs classiques (Tableau.I.5). Elle peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3.30 eV et 3.39 eV [14,15]. Il est possible de modifier largement les propriétés de l'oxyde de zinc par le dopage :

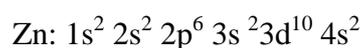
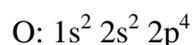
- Soit en s'écartent de la stœchiométrie ZnO, par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène.
- Soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente. Les dopants les plus usuels sont l'aluminium, le gallium, l'indium et le fluor.

Tableau .I.5 Comparaison entre les différents semi-conducteurs couramment utilisés en industrie microélectronique

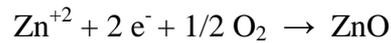
Composé	Si	AsGa	ZnO	GaN
Energie du gap (eV)	1.12	1.41	3.37	3.50
Energie de l'exciton (meV)	15	4.2	60	25

La propriété du gap direct de ZnO lui confie un intérêt particulier pour la réalisation des dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans la région UV et visible du spectre de la lumière, par ce que la transition d'un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction(BC) ou la recombinaison électron-trou à lieu sans changement de vecteur d'onde, c'est à dire la condition de conservation de vecteur d'onde et d'énergie est satisfaite.

On rappelle que les structures électroniques de bande d'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. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante



La figure.I.8 [16] illustre l'allure de la structure de bande de ZnO.

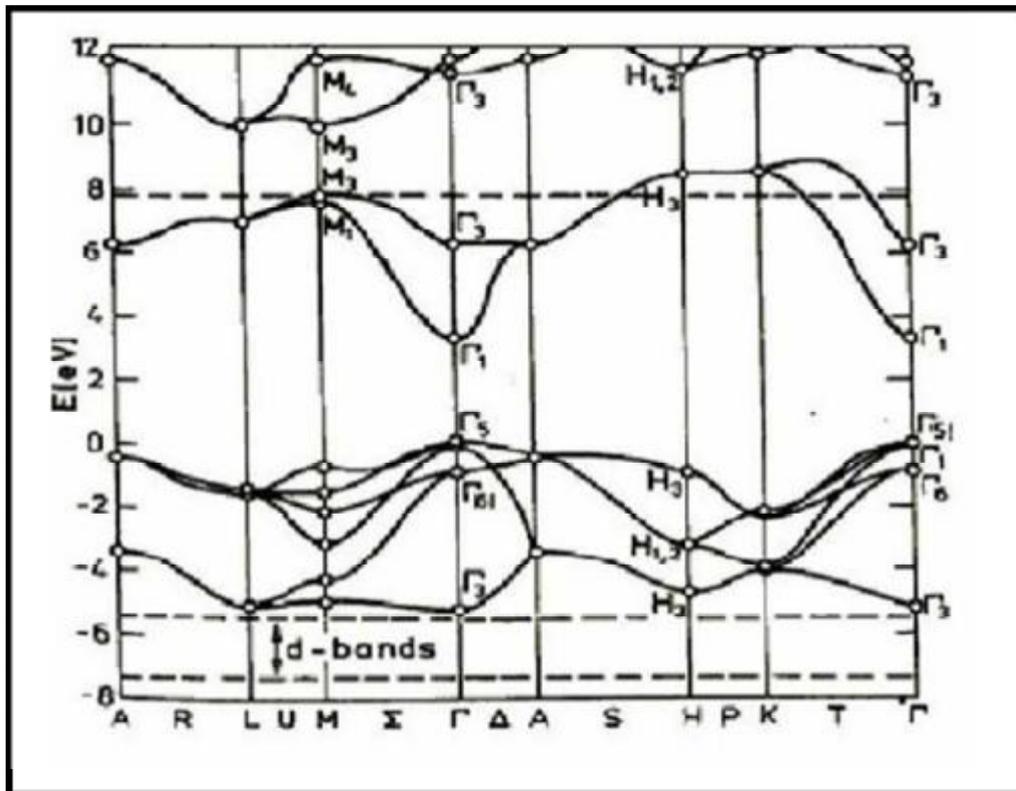


Fig. I.8 Structure de bande de ZnO

Cette structure montre clairement la présence du gap direct, c'est-à-dire le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum de la bande conduction (BC) correspondant à la même valeur  $k$  du vecteur d'onde.

### I.3.1.2.3. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent, il est classé parmi les candidats qui possèdent des propriétés optiques stupéfiantes qui se manifestent aux cours de l'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (les électrons de la matière). Pour les semi-conducteurs : Si une onde électromagnétique dans des basses températures est capable de transférer des électrons de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de largeur de la bande interdite on dit que cette onde est complètement absorbée. On s'attend donc à observer un seuil d'absorption qui permet de déterminer la largeur de la bande interdite, c'est l'une des méthodes qu'on utilise pour calculer le gap. Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct exemple ZnO, l'énergie de photon est directement reliée à la largeur de la bande interdite par la relation suivante :

$$E_g = h\nu$$

Eq .I.2

La photoluminescence est le processus de retour à l'équilibre d'un matériau préalablement excité par une onde lumineuse. L'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale au gap du matériau envoie un électron vers la bande de conduction, il se crée ainsi une paire «électron-trou» dont la cohésion est assurée par l'attraction coulombienne. Cette attraction s'accompagne par une émission de photon.

Selon les conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées pour l'oxyde de zinc, elles vont du proche UV ( $\lambda=350$  nm) au visible avec un rayonnement de couleur verte et de longueur d'onde proche de  $\lambda=550$  nm. La figure.I.9 [11] montre un spectre de photoluminescence (PL) à basse température des cristallites de ZnO dans la région UV.

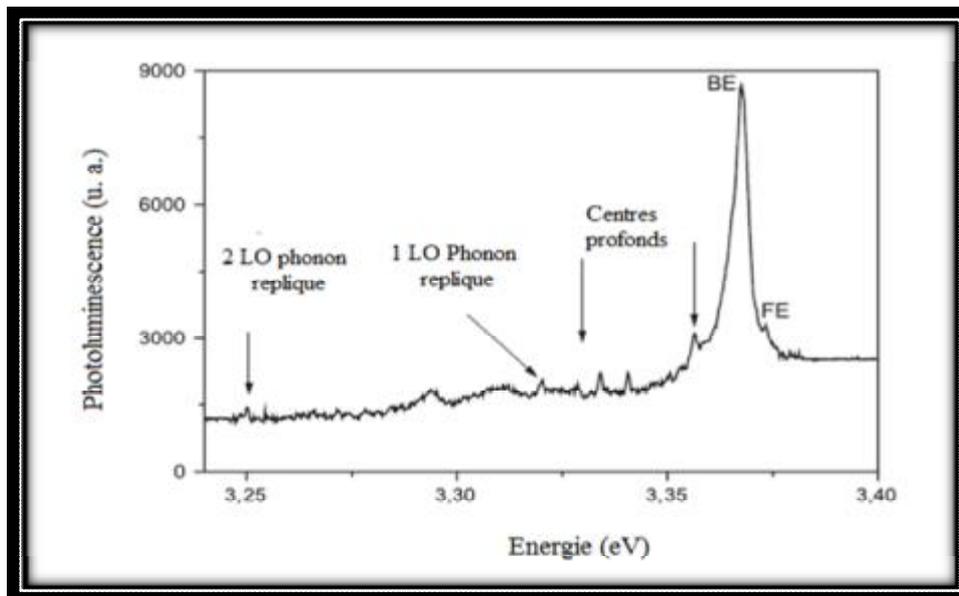


Fig. I.9 Spectre de la photoluminescence de ZnO à basse température.

L'indice de réfraction ( $n$ ) est un paramètre très important lorsqu'on désire fabriquer des systèmes optoélectroniques. Dans le cas de ZnO sous la forme massive, il possède un fort indice de réfraction égale à 2 [17], ce qui ne permet pas son utilisation dans une peinture. L'énergie de liaison du premier exciton de ZnO est 60 MeV. C'est la plus grande énergie de tous les semi-conducteurs [18,19], exemple ZnS (20 MeV) et le GaN (21 MeV) [20]. La valeur du second exciton de ZnO est de 15meV [21] ce qui le rend un matériau très prometteur pour de possibles applications dans le domaine du laser.

#### I.3.1.2.4 Propriétés mécaniques

On va tout d'abord étudier les propriétés purement élastiques de ZnO avant de développer les propriétés piézoélectriques.

##### *a. Propriétés élastiques de ZnO*

La structure hexagonale compacte de ZnO donne une anisotropie aux propriétés élastiques qui se manifeste dans le tenseur des rigidités  $\mathbf{C}$  liant le tenseur des contraintes  $\boldsymbol{\sigma}$  au tenseur des déformations  $\boldsymbol{\epsilon}$ . La réduction de 81 à 5 du nombre de coefficients du tenseur de rigidité est la conséquence d'arguments de symétrie du tenseur des contraintes, déformations, et de la forme des cristallines [22]. ZnO est un matériau relativement mou, ce qui en réduit le champ d'application en mécanique.

##### *b. Propriétés piézoélectriques de ZnO*

La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte et réciproquement de se déformer lorsqu'on applique un champ électrique. L'oxyde de zinc est l'un des matériaux qui possède la piézoélectricité la plus élevée de tous les semi-conducteurs. La constante diélectrique relative est égale à 8.75 [23], cette valeur est étroitement liée à la structure de ZnO, puisque les atomes d'oxygène et du zinc forment des tétraèdres non centro-symétriques. Cette caractéristique engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition du moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'applications tels que les résonateurs d'ondes acoustiques et les modulations acousto-optiques.

#### I.3.2. ZnO à l'échelle nanométrique

Depuis la découverte des nanotubes de carbone par Sumio Iijima en 1991 [24], l'engouement pour les matériaux de basse dimensionnalité ne cesse d'augmenter. A l'heure actuelle dans de nombreux axes de recherche, les nanocristaux attirent beaucoup l'attention à cause de leurs propriétés (physiques, optiques, électriques) uniques résultants de leur dimension nanométrique. L'oxyde de zinc est classé parmi les candidats les plus intéressants

à cette échelle, cela est montré par le nombre d'articles scientifiques publiés ces dernières années (plus de 3000 articles par an en 2006 et en 2007)[7].

### **I.3.2.1. Introduction**

Dans ce paragraphe, nous exposerons particulièrement en quoi l'oxyde de zinc est fort intéressant à cette échelle et prometteur tant par ces propriétés que par les applications qui s'y rattachent et aussi on va essayer de montrer la richesse des modes de synthèse de ZnO et les processus qui en découlent.

### **I-3-2-2 Généralités sur ZnO**

D'après ce qui a été développé précédemment, l'oxyde de zinc est déjà largement utilisé pour les nombreuses propriétés qu'il présente. Depuis peu, l'oxyde de zinc connaît un regain d'intérêt à cause notamment de son potentiel d'applications en nanoscience et en nanotechnologie. En particulier, l'oxyde de zinc nano-structuré connaît un essor en électronique, en photonique et en spintronique. Ce regain d'intérêt est évidemment suscité par les propriétés nouvelles que l'on peut prévoir pour ce matériau pour peu que l'on puisse atteindre l'échelle nanométrique. Ce qui rend ses nano-objets intéressants réside dans la relation étroite morphologie/propriétés. Ces propriétés seront, à l'évidence, étroitement dépendantes des voies de synthèses employées et des contrôles morphologiques qu'elles permettent. Après une période de calme au niveau des publications sur les nanostructures ZnO, nous connaissons actuellement un retour à ce matériau. Ce nouveau essor est essentiellement dû aux progrès faits sur les modes de synthèses. Ainsi, il est possible d'accéder aux diverses nanostructures de ZnO (nano-bâtonnets [25], nano-tubes [26], tétrapodes [27], nano-peignes [28] nano-hélices [29]) par différentes méthodes de synthèses. On trouve dans la littérature deux types d'approches; des méthodes dites descendantes « **Top-Down** » et des méthodes dites ascendantes « **Bottom-Up** », Ces deux méthodes ont été bien expliquées dans les paragraphes précédents.

Dans la première approche autrement dit les méthodes physiques, car elles partent généralement du matériau massif pour aller vers les petites tailles, beaucoup de travaux sur la synthèse de nanoparticules de ZnO ont été publiés. Par exemple des techniques de vaporisation de cibles métalliques ou d'oxydes métalliques par pulvérisation cathodique, par ablation laser sont citées dans la littérature pour préparer des grains de ZnO nanométriques utilisables comme couches sensibles de capteurs de gaz [30,31].

Le dépôt en phase vapeur est probablement la méthode qui a été la plus utilisée pour la synthèse de structures à une dimension [32,33] comme l'illustrent les travaux de Zhang et *al.* [34], Yao et *al.* [35] ou Kong et *al.* [36]. Ce procédé peut être étendu à d'autres oxydes métalliques comme l'oxyde de tantale. [37,38]

En 2003, Ren et *al.* ont synthétisé des nano-ponts et des nano-aiguilles par cette méthode de synthèse en phase vapeur [39,40] (à partir d'un mélange de poudres contenant ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du graphite) et ont montré qu'un contrôle de la forme des nano-objets est possible. Ces nano-objets ont été synthétisés à 1000°C. Les diamètres de ces nano-bâtonnets peuvent aller jusqu'à 200 µm de longueur [41,42,43]. D'autres morphologies et d'autres matériaux ont été synthétisés par cette voie tel que des nano-disques de Zn et ZnO [44,45], des aiguilles de ZnO [46] ou encore des nano-disques de SnO [47].

La méthode par CVD (dépôt chimique en phase vapeur) est largement utilisée pour la synthèse d'oxydes métalliques nano-structurés. Elle est employée notamment pour des applications en optoélectronique. Elle permet en effet, de synthétiser des objets nano-structurés de faible dimensionnalité [48,49]. Elle consiste d'abord à vaporiser un composé moléculaire, tel que l'acétylacétonate de zinc. Les vapeurs de ce composé moléculaire sont transportées dans un flux d'O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> vers le substrat chauffé à une température suffisante pour provoquer la pyrolyse du précurseur et la formation de l'oxyde [50]. De nombreux travaux font états et discutent des modes de formation et de croissance de nanostructures de ZnO monocristallins [36,51,52]. Cette technique mène à la fabrication de nano-bâtonnets de ZnO de très grande pureté. Des variantes à la CVD sont également utilisées telle que la MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition) [53,54,55] ou la LP-CVD (Low Pressure-CVD) [56].

La deuxième approche ou bien les méthodes chimiques ont l'avantage d'être plus simples à mettre en œuvre, moins coûteuses et offrent un large éventail de paramètres permettant généralement un bon contrôle morphologique. Vu la grande richesse des méthodes par voies chimiques, la méthode la plus connue et la plus utilisée pour accéder à une grande variété d'oxydes métalliques est certainement la méthode sol-gel. La littérature fournit un grand nombre de publications mettant en jeu cette méthode. Les travaux dans ce domaine montrent que la voie sol-gel donne des résultats reproductibles et autorise un certain contrôle de morphologie dès lors que tous les paramètres sont fixés de manière judicieuse (choix du solvant et des ligands) [57,58]. Des nanostructures anisotropes telles que des nano-bâtonnets de ZnO de 100 à 200 nm ou des « fleurs » de ZnO peuvent aussi être synthétisées par cette méthode [25,59,60]. En outre, l'ajout de surfactants permet un contrôle efficace de la

morphologie des nanoparticules. Ainsi, Ramesh et *al.* [61,62] montrent qu'en présence de l'acétate de zinc et du couple de ligands diéthanolamine/ acide oxalique, des nanoparticules de ZnO de 30 nm de diamètre sont obtenues. Le gel obtenu après ajout de tous les réactifs est séché et chauffé à 80°C pendant 20 heures produisant ainsi un xérogel. Un chauffage à 1000°C de ce xérogel permet à ces objets d'être ensuite utilisés pour des cellules solaires. L'acide citrique ou le bromure de cetyltriméthylammonium peut aussi être utilisé pour assister la formation de ZnO. [63,64]

Les études sur la synthèse des nanostructures à base de ZnO sont très nombreuses et la variété de structures obtenues pour ZnO est grande comme on peut le voir sur la (Fig. I.10)

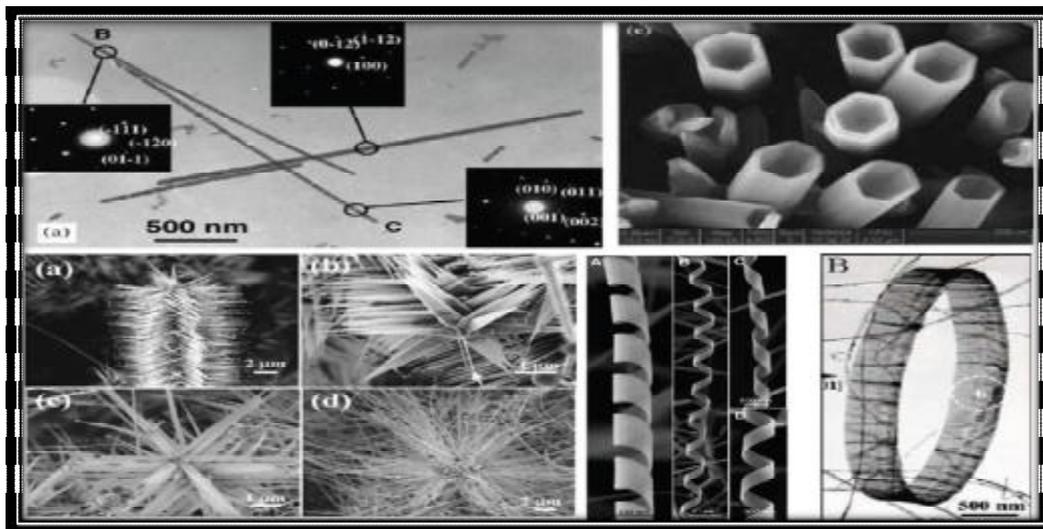


Fig. I.10 : Différentes nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes de dépositions ; nano-fils[65], nanotubes [66], nano-punaise [66], nano pointes [67], nano-hélices [68] et nano-anneau [69].

### I.3.2.3. Etude sur les propriétés de ZnO

#### I.3.2.3.1. Propriétés structurales

On observe une grande diversité dans la morphologie des nanoparticules de ZnO : sphère, aiguille, tétrapode, rubans, anneaux....., le tableau I.6 présente quelques synthèses de nanoparticules de ZnO.

A partir de la poudre de ZnO on peut réaliser différentes formes comme ; les nano-coms, les nano-rings, les nano-springs, les nano-bows, les nano-belts, les nano-wires et les nanocages, la figure I.11 [75] montre ces nanostructures réalisées par évaporation thermique de la poudre de ZnO en contrôlant la cinétique, la température de croissance et celle de la source (poudre de ZnO)

Le Tableau I.6 Synthèse de nanoparticules de ZnO

Morphologie	Diamètre	Méthode
Sphère	6nm	<i>Décomposition de précurseurs organométallique</i> [70]
Aiguille	d~50nm L~60nm	<i>Précipitation</i> [71]
Sphère	39-320nm	<i>Synthèse hydrothermal</i> [72]
Aiguille	d~100nm L~540nm	<i>Précipitation</i> [73]
Tétrapode	d~5-50nm L~1 $\mu$ m	<i>CVD</i> [74]

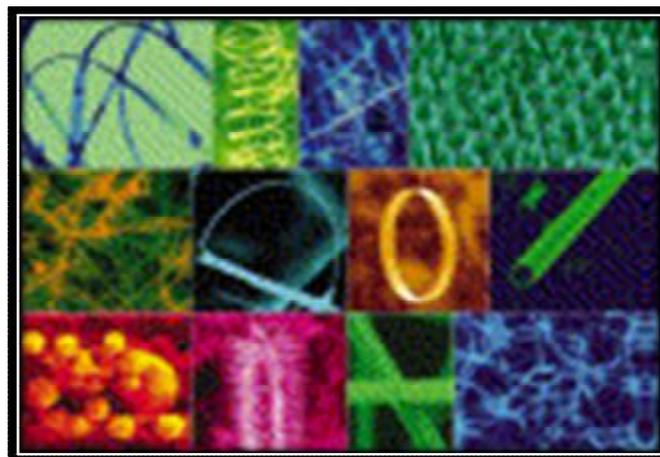


Fig.I.11 : Les différentes formes des nanostructures de ZnO obtenues par évaporation thermique de la poudre

Les nano-blets fabriqués par cette technique présentent une grande pureté et uniformité ainsi qu'une bonne qualité structurale exempte de dislocations. C'est pourquoi, ces nanomatériaux ont trouvé plusieurs champs d'application comme dans les détecteurs de gaz [76] et les nano-résonateurs [77]. La croissance dépend de la composition du matériau source car tout changement entraîne la modification de la morphologie de la nanoparticule résultante. P.X. Gao et Z.L. Wang [78] ont utilisé un mélange de poudre de ZnO et de SnO<sub>2</sub> comme source, car la décomposition de SnO<sub>2</sub> à haute température

permet de séparer Sn de O. A ce moment là, Sn jouera le rôle de catalyseur et permettra d'amorcer la croissance des nanoparticules de ZnO.

### I.3.2.3.2. Propriétés optiques

Les propriétés d'émission des nanoparticules de ZnO dépendent fortement de la méthode de synthèse, elles sont liées fortement aux différents défauts de surface. Des nouvelles méthodes de synthèse par voie organométallique pour la préparation, à température ambiante, de nanoparticules de ZnO cristallines de tailles et de formes contrôlées[79,80] ont été mises au point. Les études des propriétés d'émission de nanoparticules et de nanobatonnets cristallins de ZnO préparés par la méthode de synthèse par voie organométallique ont montré une forte influence de la forme des particules et du ligand utilisé sur les propriétés de luminescence dans le domaine du visible. Deux émissions différentes ont été observées à 580 et 440 nm associées à la présence des défauts de surface des nanoparticules. La première émission située à 580 nm correspond à l'émission jaune ayant une durée de vie de 1850 ns pour des particules de 4,0 nm. La seconde à 440 nm est observée uniquement lorsque des ligands amine sont présents [80].

Lorsque la taille des particules de ZnO diminue fortement un décalage aussi bien de l'absorption que de l'émission vers les hautes énergies est noté (blue shift), c'est ce que peut expliquer l'observation d'une émission jaune soit bleu ou encore blanche, cette dernière correspondant à la superposition des deux premières.

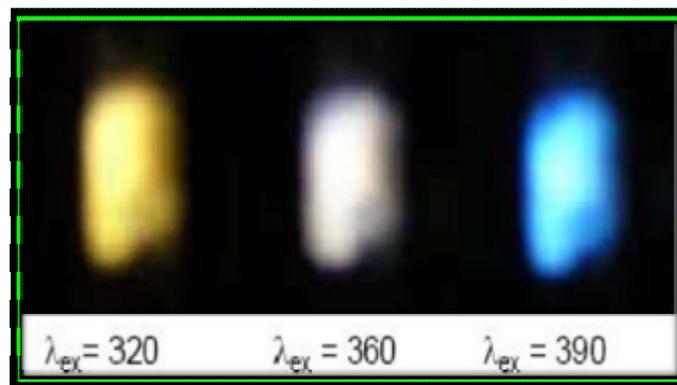


Fig. I.11 : Variation de l'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation [81]

Des nano-agrégats de ZnO ont été réalisés par ablation laser en phase gazeuse, c'est une méthode efficace de dépôt de films minces de matériaux nanostructurés, leurs processus de condensation et de cristallisation a lieu dans un gaz ambiant (oxygène, hélium) et les nanocristaux ainsi formés arrivent déjà refroidis sur le substrat. Ces films présentent une excellente qualité optique. Dans le trajet du faisceau laser une émission dans la région spectrale de l'ultra

violet a été observée, les spectres de cette émission dépendent fortement de la puissance de laser. Pour une puissance faible, le spectre observé est constitué de deux bandes de luminescences centrées à 3.27 et 3.06 eV. Ces deux luminescences sont attribuées aux nano-agrégats de ZnO [82].

#### I.3.2.4.3. 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.

Les études menées sur les nanoparticules de ZnO élaborées par synthèse organométallique ont montré que lorsqu'ils ne sont éclairés, les échantillons possèdent une résistance supérieure à  $20\text{G}\Omega$ . Cette résistance diminue d'un facteur de 3 sous éclairage montrant ainsi la création de paires électron-trou dans les nanoparticules [80]. Les nano-fils de ZnO peuvent être élaborés par électro-dépôt, une technique à faible coût et qui permet un contrôle de la qualité et des propriétés électriques des nano-fils. Le principe de cette méthode est présenté dans la figure I.12.

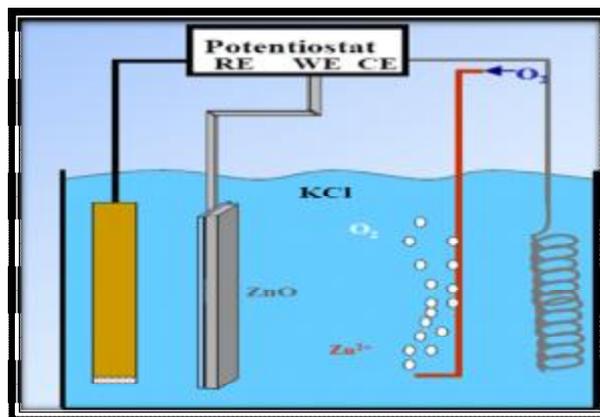


Fig. I.12 Principe de l'électro-dépôt des nano-fils de ZnO

La cristallisation structurale de ces nano-fils démontre qu'ils cristallisent dans la structure wurtzite et croissent le long de l'axe C. Leur caractérisation optique démontre une forte diffusion dans la gamme 400-800 nm et un gap de 3.35 eV [83]. Ces nano-fils sont principalement utilisés dans la fabrication des cellules solaires nanostructurées. La figure I.13 représente une cellule solaire à bases de nano-fils.

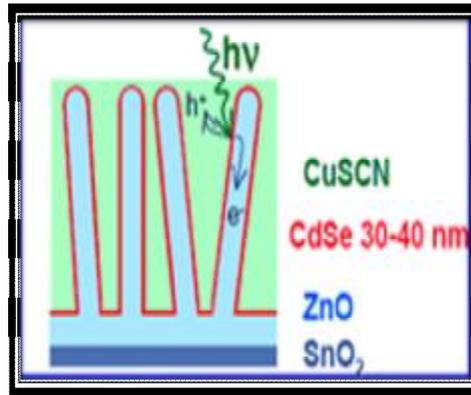


Fig. I.13 Cellule solaire à base nano-fils [84]

### I.3.2.4 Propriétés de ZnO sous forme de couches minces

#### I.3.2.4.1. Propriétés structurales

L'étude bibliographique de la structure de ZnO préparée par la voie sol-gel a révélé qu'elle cristallise dans la structure hexagonale type wurtzite avec une orientation préférentielle suivant l'axe C [85,86].

Les pics de diffraction X rapportés par la majorité des études appartiennent aux plans : (002), (100), (101), (102), (110), (103) et (112) [87,88]. Leurs intensités peuvent augmenter avec l'augmentation du traitement thermique. Ce qui engendre une augmentation dans la taille des grains [88,89], d'autres facteurs influencent sur la structure des couches minces de ZnO comme la concentration de la solution. Cela va être détaillé dans ce qui suit.

- *Effet de la concentration sur la structure de ZnO*

L'intensité des pics de diffraction peut être également modulée par le changement de la concentration de la solution lors du dépôt de la couche mince [90]. (Fig. I.14)

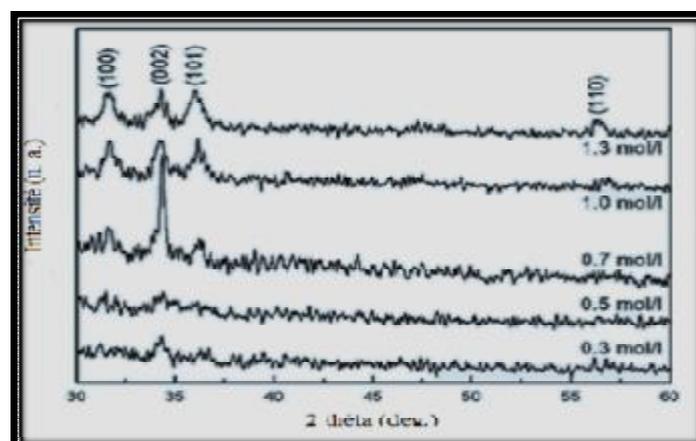


Fig.I.14 : Influence de la concentration sur l'intensité des pics de diffraction de rayons X d'une couche mince de ZnO préparée par la voie sol-gel.

**I.3.2.4.2. Propriétés optiques**

Les propriétés optiques à l'état de couche mince dépendent de plusieurs facteurs tels que, la méthode d'élaboration, la qualité des couches obtenues, le traitement thermique appliqué, le type et la concentration de dopant. Par exemple un dopage des couches minces de ZnO à l'aluminium (Al) donne lieu à un décalage du gap lorsque la concentration du dopant augmente. M. Shal et al [91] ont montré que le gap augmente de 3.22 eV pour des couches minces de ZnO non dopées à 3.44 eV et pour celles dopées par Al à une concentration de 3%. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc, les lacunes d'oxygène et des impuretés introduites par dopage par exemple [92].

En prend toujours l'exemple précédent et pour la même concentration de dopage en Al il y a apparition d'une large bande verte à 500 nm dans le spectre de la photoluminescence qui est due selon M. Sahal et al [92] aux défauts provoqués dans la structure de ZnO par l'incorporation de l'aluminium. Des traitements thermiques dans le domaine (600-950°C) provoquent également un grand changement dans le comportement optique, il a été rapporté que le bord d'absorption est déplacé vers le bleu (Blue shift) pour des traitements thermiques inférieurs à 750°C et vers le rouge (Redshift) pour des traitements thermiques supérieurs à 750°C. Ce décalage est dû aux changements de la qualité des films de ZnO avec l'augmentation de la température car à partir de 750°C commence leur dégradation [87].

Le passage à une faible épaisseur fait également intervenir les effets de confinement quantique induit par la diminution de la taille, cet effet se concrétise par un déplacement du bord d'absorption vers les grandes énergies et par un élargissement des bandes d'absorption, des pics de photoluminescence et également l'augmentation du gap optique du matériau.

L'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. Pour des couches minces de ZnO l'indice de réfraction varie entre 1.90 et 2.20 [93]. Les mesures de transmission montrent qu'elle est élevée dans la région visible avec une limite d'absorption brute à 375nm [94]. L'augmentation du nombre des couches révèle une diminution de la transition et un décalage du gap optique vers les grandes longueurs d'onde.

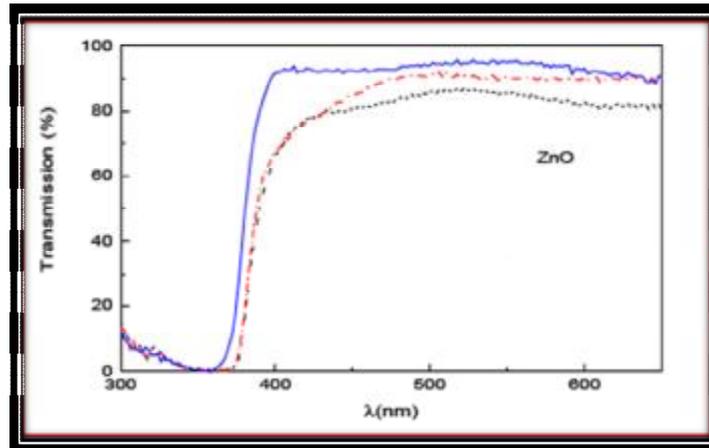


Fig. I.15 : Spectre de transmission de ZnO en fonction de nombre de couches ;  
9couches en noir ; 8couches en rouge ; 7couches en bleu. [16]

#### I.3.2.4.2. Propriétés électriques

La valeur de la bande interdite de ZnO varie entre 3.30 eV à 3.39 eV selon le mode de préparation et le taux de dopage [95,96]. La résistivité électrique de ZnO dépend de la concentration et le taux du dopant, par exemple dans le cas de dopage à l'yttrium (Y), la résistivité est inférieure à celle de ZnO non dopé ; ceci est dû à la contribution des ions de  $Y^{+3}$  substituant les ions de  $Zn^{+2}$ . La résistivité augmente avec la diminution de la mobilité causée par la ségrégation des dopants dans les joints de grains [97], comme il est montré par la figure I.16.

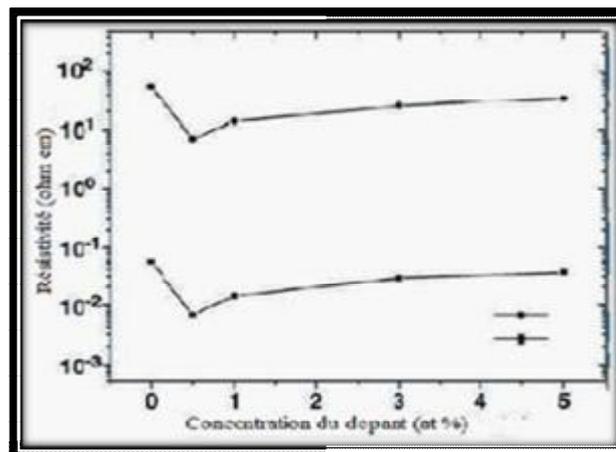


Fig.I.16 : Résistivité électrique de ZnO dopé par l'yttrium. La courbe en haut correspond au préchauffage à l'air alors que la courbe en bas correspond au préchauffage dans une atmosphère d'azote avec 5% d'hydrogène

Si on dope avec l'aluminium, la résistivité diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant et atteint sa valeur minimale de  $9 \Omega\text{cm}$  à 2% de Al. En suite, elle augmente de nouveau. L'accroissement de la résistivité est dû à une diminution dans la mobilité des porteurs résultant de l'excès d'Al. [91] Fig. I.17

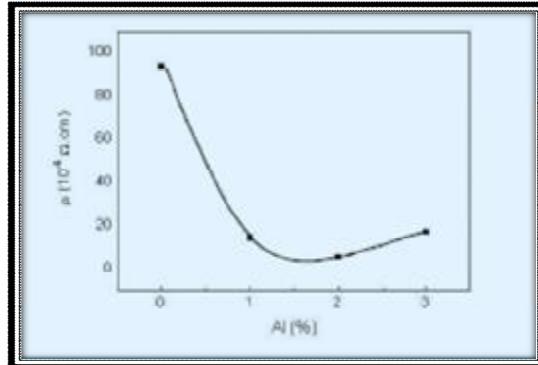


Fig. I.17 Résistivité électrique des films de ZnO : Al en fonction de la concentration du dopant (Al)

Les mobilités des électrons dans les couches minces de ZnO rapportées sont typiquement de l'ordre de 20 à 30  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Alors que la mobilité maximale dans les cristaux massifs de ZnO est de l'ordre de 200  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  [16].

#### I.3.2.4.3. Propriétés chimiques et catalytiques

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur de gaz ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ) [98].

En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle d'un catalyseur photochimique pour un certain nombre de réaction comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac et en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation de phénols. Les couches minces de ZnO ont été utilisées aussi pour catalyser la réaction du dépôt de cuivre [99].

#### I.3.2.5 Quelques exemples d'applications pratiques de ZnO

Le ZnO est un oxyde transparent et conducteur (TCO), qui a diverses applications dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement, de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau, car ses propriétés sont multiples: grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité et faible absorption d'eau. Dans ce qui suit nous citons quelques exemples d'applications de ZnO, mais pour notre cas on se limite aux domaines de l'optique et le photovoltaïque :

- **Domaine électronique**

- Nano-générateur d'électricité

En se basant sur les propriétés piézoélectriques de ZnO, Z.L. Wang a émis l'idée de génération d'énergie grâce à l'effet piézoélectrique généré par le mouvement de surfaces organisées de nano-fils ZnO [100] (Fig.I.18).

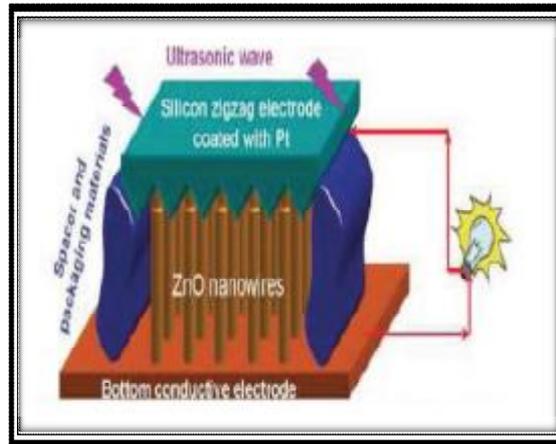


Fig.I.18 : Schéma d'un générateur de courant par conservation d'énergie mécanique en énergie électrique [100]

- Ferromagnétisme à température ambiante

Un autre domaine extrêmement intéressant pour le ZnO réside dans la possibilité de le doper par des éléments du groupe 3d. En effet le dopage avec de tels ions permettrait d'observer des transitions ferromagnétiques proches de la température ambiante (Fig.I.19) [101]. Si la possibilité de fabriquer des structures ferromagnétiques à la température ambiante été concrétisée, cela pourrait ouvrir la voie à de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique, avec comme possible applications des transistors à effet de champ magnétique

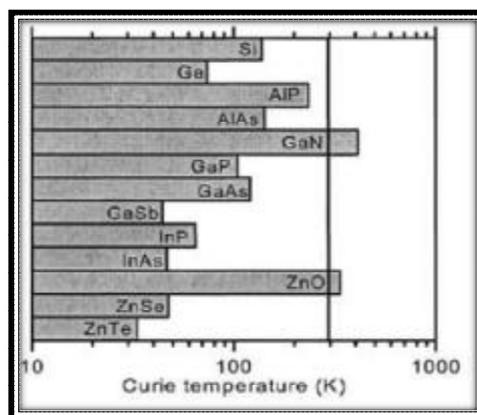


Fig. I.19 : Calcul théorique de la température de Curie en fonction de la matrice hôte pour une concentration de Mn 5% [ 101].

**- Varistances**

La varistance est un composant dont la résistance varie avec la tension appliquée. Elle est placée entre l'alimentation et l'installation électrique d'une maison. Elle est utilisée pour la protection contre les surtensions. Des varistances à base d'oxyde de zinc [102] ou des éclateurs sont commercialisées comme parafoudres. Ils permettent d'écouler les courants de foudre. Le fort non linéarité du parafoudre ZnO fait qu'une forte variation de courant provoque une faible variation de tension. Par exemple, lorsque le courant est multiplié par  $10^7$ , la tension n'est multipliée que par 1,8 [103]. Ainsi, en 1989 sur 15 000 parafoudres de ce type installés par EDF (France), après dix huit mois d'expérimentation, seules deux défaillances ont été constatées ; et les caractéristiques vérifiées par des essais n'avaient pas varié.

**- Capteur de gaz**

Les oxydes métalliques tels que SnO<sub>2</sub> [104], In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [104] ou ZnO [105] sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnement. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H<sub>2</sub>...) 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, 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. Pour la détection du dioxyde d'azote [106] ou du monoxyde de carbone [107,108] on utilise des capteurs de gaz à base de ZnO.

**• Domaine optique.****- Protection UV**

Son aptitude à absorber la lumière UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires. 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 d'hygiène et de soin) ou préventif (crème solaire). L'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) sont utilisés dans les crèmes solaires. Aussi les films minces de ZnO qui ont une bonne conductivité et une forte transparence dans le visible [109] sont utilisés comme électrode transparente pour des cellules solaires [109].

**- LED/nano-LED /Laser**

Dans le domaine des diodes électroluminescences (LED) l'oxyde de zinc est un candidat intéressant à cause de sa valeur de gap 3.37eV qui se trouve dans le domaine l'UV et permettrait l'obtention des diodes émettant dans l'UV. Grâce à l'énergie de son

premier exciton de 60 meV, valeur bien supérieure à l'agitation thermique à 25°C qui est de 20 meV, il est possible d'envisager la fabrication d'un laser solide émettant dans l'UV et fonctionnant à la température ambiante. La possibilité de générer de la lumière laser à partir de nano-fils de ZnO permet également d'envisager la réalisation de nano-laser.

La possibilité de doper le ZnO par d'autres éléments tel que Mg permet de moduler la valeur de gap [111] et ainsi obtenir des lasers et des diodes avec des valeurs de gap prédéfinies.

- **Domaine photovoltaïque**

Le domaine du photovoltaïque est aujourd'hui en pleine expansion. En effet, le problème préoccupant du réchauffement climatique combiné à la nécessité de diversifier les moyens de production d'énergie a poussé ces dernières années à l'amélioration des systèmes photovoltaïques. Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui exposé à la lumière (photons) génère une tension électrique (volt) donc basée sur l'effet photovoltaïque qui se définit par la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique de type continu directement utilisable. Le courant obtenu est un courant continu et la tension obtenue est de l'ordre de 0.5 V. Les cellules photovoltaïques sont constituées de semi-conducteurs à base de silicium (Si), de sulfure de cadmium (CdS), de tellure de cadmium (CdTe) ou d'autres oxydes tels le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et l'oxyde de zinc (ZnO).

- **TCO (transparent conducting oxyde)**

Comme nous l'avons dit précédemment, ZnO possède un gap de 3.3eV qui est donc situé dans le proche UV, il est donc transparent dans le spectre de visible, de plus l'oxyde de zinc peut être dopé avec de forte concentration et on peut obtenir des conductivités électriques importantes de l'ordre de  $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ . Ces propriétés sont très intéressantes pour les applications nécessitant des électrodes transparentes. L'oxyde de zinc est aussi envisagé comme matériau support dans les cellules solaires. En utilisant une surface nanostructurée de ZnO comme support, on peut envisager d'augmenter la surface effective de la cellule et d'en améliorer le rendement [112].

- **Photopile Solaire**

L'oxyde de zinc est parmi les oxydes transparents et conducteurs les plus prometteurs dans le domaine du photovoltaïque. En effet, il joue le rôle de fenêtre optique permettant de capter plus de photons comme on peut voir dans ce type de cellule solaire figure (.I.20)

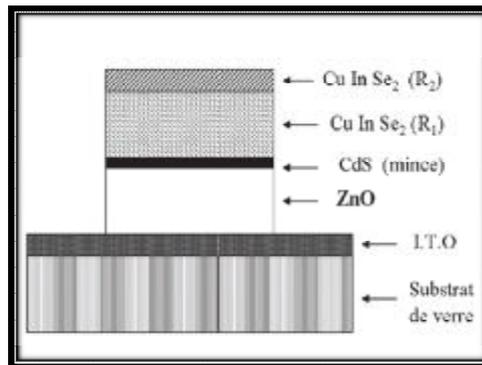


Fig. I.20 Coupe d'une photopile solaire

Cette cellule est composée d'un empilement de couches déposées suivant l'ordre suivant :

1. Une électrode transparente et conductrice d'I.T.O (oxyde d'indium dopé d'étain) est déposée sur un substrat de verre utilisé comme contact arrière.
2. Une couche d'oxyde de zinc non dopé ou dopé à l'aluminium ou à l'indium et déposée sur la couche d'I.T.O
3. Pour former la jonction, on dépose le Cu InSe<sub>2</sub> en deux étapes ; la première couche de grande résistivité forment l'hétérojonction avec la couche CdS ; une deuxième couche de faible résistivité permettant la prise de contact.

Introduction de ZnO permet un élargissement de la fenêtre de capture . Ceci va permettre un accroissement du courant court-circuit.

### I.3.3. TiO<sub>2</sub> à l'échelle macroscopique

#### I.3.3.1 Généralités sur TiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de titane a été découvert en 1791 par le prêtre britannique William. Gregor, dans le sable. Il est insoluble dans tout les liquides à l'exception de l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique. Il est produit industriellement depuis le début du vingtième siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plomb, très toxiques. Il est obtenu à partir du minerai de titane. Environ 95% de la quantité du minerai extraite est utilisée pour la production du pigment et seulement 5 % pour la préparation du métal.

L'oxyde de titane est largement produit dans le monde, avec un volume de vente annuel supérieur à 3.5 millions de tonnes et une consommation mondiale qui augmente de 2% par an. Les principaux producteurs sont le Canada, la Norvège, l'Australie et l'Afrique de sud. Il est utilisé principalement pour les peintures, les plastiques, les papiers où il joue le rôle de pigment blanc et d'opacifiant, il est aussi consommée par l'industrie alimentaire (colorant) et pharmaceutique (dentifrice, excipient pour comprimés et gélules).

Il appartient à la famille chimique des oxydes de métaux de transition, ayant une faible conductivité, il est utilisé comme isolant électrique à température ambiante. Sa résistance électrique est sensible à l'environnement gazeux, si bien qu'il peut être utilisé comme détecteur d'oxygène.

A l'instar des autres métaux de transition, les ions de titane peuvent se présenter sous différents états d'oxydation, ce qui donne au matériau des propriétés semi-conductrices. Le dioxyde de titane est donc un bon semi-conducteur sous forme de couches minces, qu'on utilise pour des applications dans le domaine photovoltaïque et optique.

### I-3-3-2 aperçu sur les propriétés de $\text{TiO}_2$

#### I.3.3.2.1. Propriétés structurales

Le dioxyde de titane existe sous différentes variétés allotropiques. Parmi ces formes cristallines à basse pression [113] il y a une forme orthorhombique, la brookite (difficile à synthétiser en laboratoire et peut abondante dans la nature) et deux formes quadratiques : le rutile (phase thermodynamiquement stable) et l'anatase (forme métastable). Seules l'anatase et le rutile présentent un intérêt technologique.

Il existe des transitions de phases entre les formes à basse pression exemple la transformation anatase  $\rightarrow$  rutile a lieu à une température  $> 623^\circ\text{K}$  [114], la transition a lieu suivant un processus de nucléation-croissance et suit une loi du premier ordre avec une énergie d'activation d'environ  $377\text{KJ.mol}^{-1}$ , cette cinétique dépendant fortement de la présence des impuretés au sein du matériau. La brookite apparaît comme forme intermédiaire avec un domaine de stabilité très étroit [115].

D'autres phases sont synthétisées sous haute pression à partir de la phase rutile :  $\text{TiO}_2(\text{II})$  (structure similaire au  $\text{PbO}_2$ ) et le  $\text{TiO}_2(\text{H})$  (structure Hollandite). Pour ajouter à cette complexité, le  $\text{TiO}_2$  peut encore se présenter sous des formes non stœchiométriques.

#### *$\text{TiO}_2$ dans la structure anatase*

L'anatase cristallise dans une structure quadratique allongée [116] (Fig.I.21).

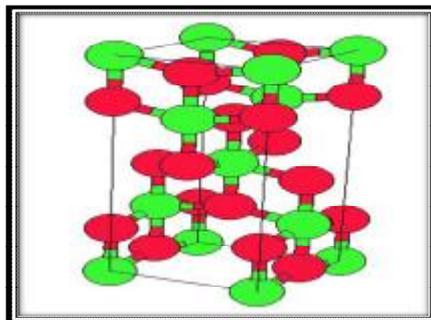


Fig. I.21 Le  $\text{TiO}_2$  dans la phase cristalline anatase (en vert  $\text{Ti}^{+4}$ , en rouge  $\text{O}^{-2}$ )

La structure cristalline est formée d'octaèdres reliés entre eux par des arêtes, ces octaèdres ont une structure  $\text{TiO}_6$  centrées sur l'atome de titane et les sommets des octaèdres sont des atomes d'oxygènes. Chaque atome de titane est en contact avec 6 atomes d'oxygènes, les atomes d'oxygènes étant eux mêmes en liaison avec trois atomes de titane. La distance moyenne de la liaison Ti-O est égale à 1,917 Å. A haute température, il s'opère des transformations dont les mécanismes sont mal connus, et l'anatase se transforme en rutile. Cette phase a été peut étudiée, bien qu'elle intéresse de plus en plus les chercheurs surtout pour ses utilisations en photo-catalyse [117] ainsi que dans la technologie des cellules solaires [118].

- *TiO<sub>2</sub> dans la structure rutile*

La phase rutile se présente sous la forme d'une structure quadratique [119] (Fig.I.22)

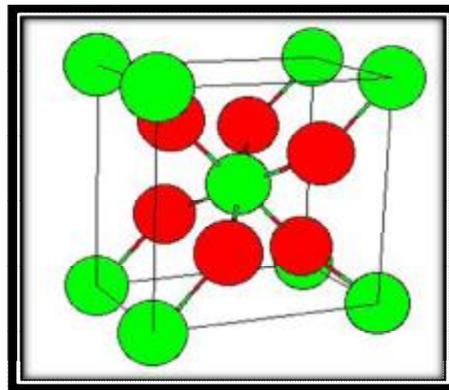


Fig. I.22 TiO<sub>2</sub> dans la phase cristalline rutile

Cette structure, peut aussi être décrite par un sous réseau ionique. Les ions  $\text{O}^{2-}$  forment un empilement hexagonal compact déformé comme est montré dans la figure I.23.

Les cations  $\text{Ti}^{+4}$  occupent la moitié des sites octaédriques. Chaque maille élémentaire contient en propre 2 cations de  $\text{Ti}^{+4}$  et 4 anions de  $\text{O}^{2-}$ , c'est donc une maille double.

Les distances moyennes entre ions dans le rutile sont 1,959 (Å) pour la liaison Ti-O [120] ainsi que 2,96 (Å) et 3,57 (Å) pour les liaisons Ti-Ti [120].

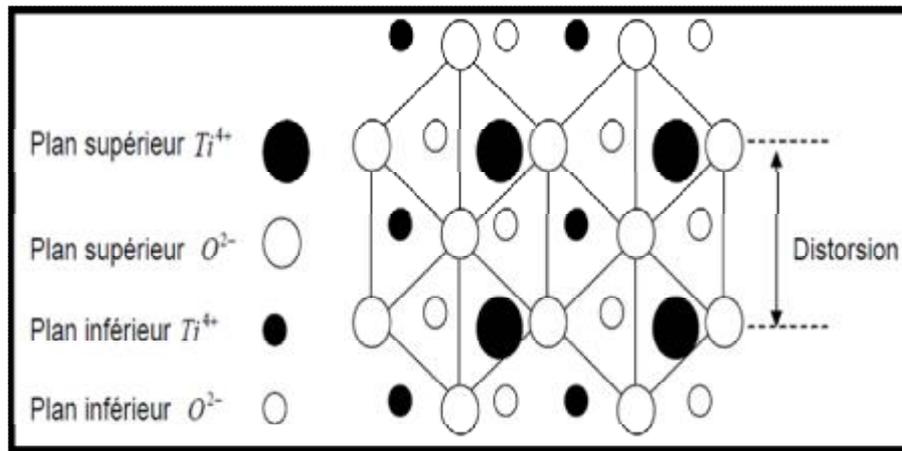


Fig.I.23 : Structure rutile de  $\text{TiO}_2$  (empilement hexagonal compact déformé)

Cette phase a été la plus étudiée de toutes les autres phases du dioxyde de titane, elle a trouvé son application à l'échelle commerciale comme isolant dans l'industrie électrique en 1941 et elle présente aussi des activités photovoltaïques [121], photo catalytiques [122] très intéressantes.

- ***TiO<sub>2</sub> dans la phase brookite***

La phase brookite se présente sous la forme d'une structure orthorhombique distordue [123] et sa structure est assez complexe (Fig.I.24). Cette phase apparaît à plus basse température que le rutile. A haute température elle se transforme en rutile et elle partage avec elle quelques propriétés (couleur, dureté, densité, distance de la liaison Ti-O). La phase brookite a été peu étudiée et elle présente peu d'intérêt pour la communauté scientifique.

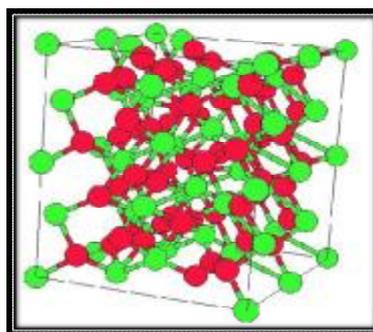


Fig.I.24 :  $\text{TiO}_2$  dans la phase cristalline Brookite

Le dioxyde de titane est très stable grâce à de très fortes liaisons entre les cations  $\text{Ti}^{+4}$  (tétravalents) et les anions  $\text{O}^{-2}$  (bivalents) ; il est ainsi très inerte chimiquement. Les structures des différentes phases de  $\text{TiO}_2$  diffèrent par la façon dont sont arrangés

entre eux les octaèdres  $\text{TiO}_6$  qui peuvent être reliés entre eux par des arrêtes et/ou des sommets (Fig.I.25).

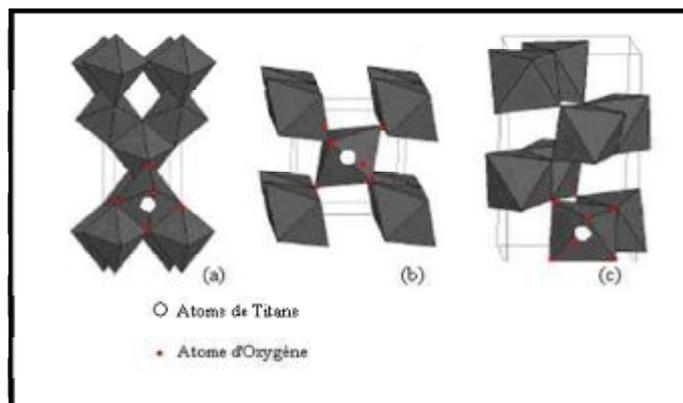


Fig. I.25 Les différentes façons dont sont arrangés entre eux ces octaèdres  $\text{TiO}_6$  : anatase (a), rutile (b), brookite (c).

En résumé les données cristallographiques de ces trois phases dans le tableau .I.7 suivant

Tableau I.7:Données cristallographiques des phases : rutile, anatase et brookite du  $\text{TiO}_2$  [ 124]

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Système	Quadratique P	Quadratique I	Orthorhombique $P_{bca}$
Symétrie	$D_{4h}^{14}$	$D_{4h}^{19}$	$D_{2h}^{15}$
Z	2	4	8
Paramètre de maille	a (Å)= 4,594 c(Å)= 2,958	a(Å)= 3,785 c (Å)= 9,514	a(Å)= 9,184 b (Å)= 5,447 c (Å)= 5,145
Rayon atomique (Å)	r ( $\text{Ti}^{+4}$ )=0,605 r ( $\text{O}^{-2}$ )= 1,36	r ( $\text{Ti}^{+4}$ )=0,605 r ( $\text{O}^{-2}$ )=1,36	r ( $\text{Ti}^{+4}$ )=0,605 r ( $\text{O}^{-2}$ )=1,36
d ( $\text{Ti}^{+4} - \text{O}^{-2}$ ) (Å)	1,95-1,99	1,93-1,98	1,86-2,04
coordinance	$[\text{Ti}^{+4}]$ =6 $[\text{O}^{-2}]$ =3	$[\text{Ti}^{+4}]$ =6 $[\text{O}^{-2}]$ =3	$[\text{Ti}^{+4}]$ =6 $[\text{O}^{-2}]$ =3
Masse volumique ( $\text{g}/\text{cm}^{-3}$ )	4,24	3,89	4,12

### I.3.3.2.2. Propriétés électroniques

Pour les trois formes cristallines de  $\text{TiO}_2$  précédemment citées, la bande de valence est formée par le recouvrement des orbitales  $e_g$  du titane et  $2p$  de l'oxygène. La bande de conduction est quant à elle formée par les orbitales  $e_g$  et  $t_{2g}$  du titane. La largeur de la bande interdite, à l'origine de l'absorption, varie selon la phase considérée. Pour la phase anatase  $E_g$  (eV) = 3.23 (384nm) [125], la phase rutile  $E_g$  (eV) = 3.02 (411nm) [125]. Le  $\text{TiO}_2$  est de ce fait un semi-conducteur reconnu pour son excellente activité photo-catalytique [126,124], mais aussi pour la fabrication des cellules photovoltaïques [127,128].

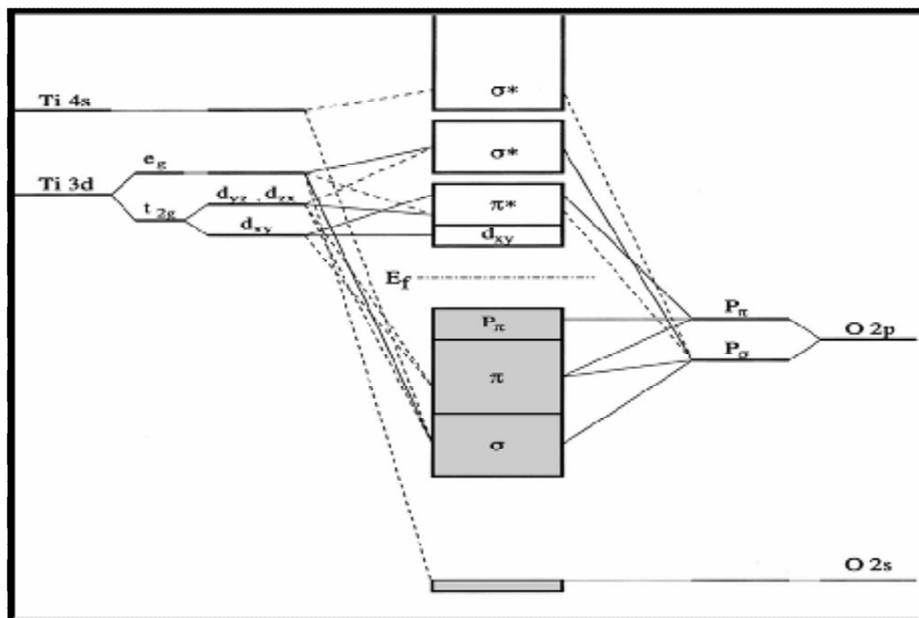


Fig.I.25 : Représentation schématique de la structure électronique de  $\text{TiO}_2$

### I.3.3.2.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques du dioxyde de titane sont dues d'une part à son indice de réfraction optique extrêmement élevé (Tableau I.8), parmi les trois phases cristallines du  $\text{TiO}_2$ , le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé.

Tableau .I.8 Les indices de réfraction pour les différentes phases de  $\text{TiO}_2$ [127]

	Rutile	Anatase	Brookite	ZnO
Indice de réfraction	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70	2,2

Sa transparence dans le visible, associée à un bord d'absorption vers 420 nm, conduit à une forte absorption dans l'ultraviolet. Cela est très clairement vu dans le spectre de la lumière visible pour le  $\text{TiO}_2$  en poudre (Fig.I.26) ; 96% de la lumière est réfléchi, ce qui donne à l'œil humain l'impression de voir une couleur blanche

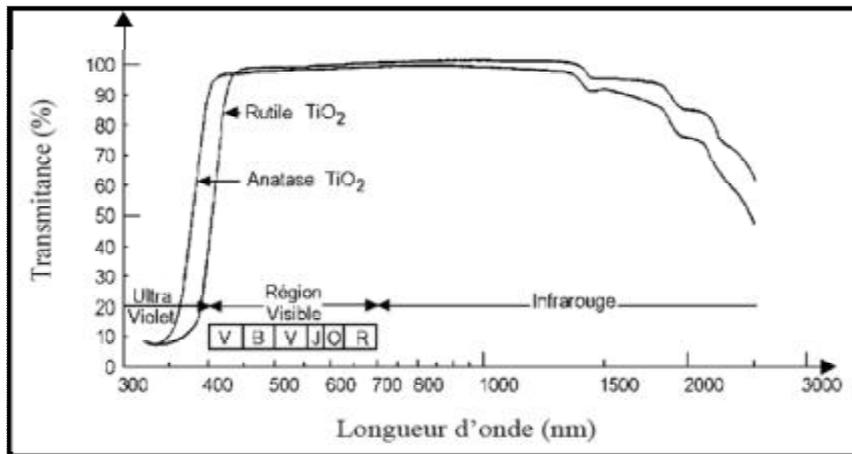


Fig. I.26 : Spectre de transmittance d'une poudre du dioxyde de titane

#### I.3.3.2.4. Propriétés photo-catalytiques

Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus utilisé en photo-catalyse hétérogène. D'autres semi-conducteurs ont été aussi testés [129], en particulier  $\text{ZnO}$ [130,131]. $\text{CdS}$  et  $\text{GaP}$  qui ont l'avantage d'absorber, par rapport au  $\text{TiO}_2$ , une fraction plus importante du spectre solaire. Malheureusement ils se dégradent pendant le processus photo-catalytique. Par contre le  $\text{TiO}_2$ , est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. Sa non-toxicité et son faible coût présentent par ailleurs des avantages considérables.

La photo-catalyse repose sur la capacité du semi-conducteur à stabiliser les porteurs de charges photo-générés pour qu'ils puissent réagir à la surface en réduisant ou en oxydant les espèces environnantes. Elle est utilisée pour oxyder des espèces polluantes présentes dans l'eau, l'air, ou encore à la surface de systèmes autonettoyants.

Le mécanisme de la phot-catalyse étape par étape est le suivant :

- $\text{TiO}_2$  absorbe un rayonnement lumineux d'énergie supérieure à son gap, ce qui permet de générer des paires électrons-trous ;
- Une partie des porteurs de charges diffusent dans le cristal jusqu'à atteindre la surface et où sont piégés ; le reste des porteurs se recombinaient dans le volume ;

- Le trou oxyde directement la molécule adsorbée à la surface de  $\text{TiO}_2$ , ou indirectement via la formation des radicaux  $\text{OH}^\circ$  qui diffuse jusqu'à la molécule organique. La figure I.27 résume les processus photo-catalytiques dans le  $\text{TiO}_2$

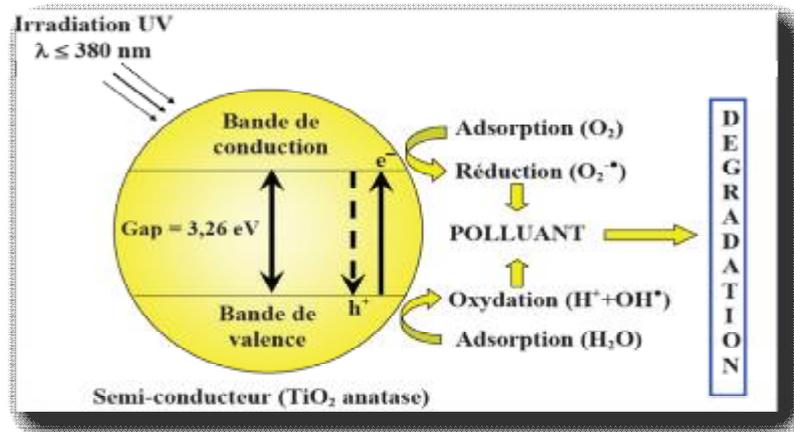


Fig. I.27 : Description schématique des processus photo-catalytiques dans un semi-conducteur comme  $\text{TiO}_2$  (anatase) [132].

Les mécanismes de la photo-catalyse impliquent une étape liée à la surface du catalyseur, une des contraintes principales est que la surface active soit la plus importante possible. Pour cela les systèmes de dépollution de l'eau ou de l'air par photo-catalyse utilisent très majoritairement  $\text{TiO}_2$  sous forme de poudre afin d'augmenter le rapport surface /volume.

### I.3.4. $\text{TiO}_2$ à l'échelle nanométrique

#### I.3.4.1. $\text{TiO}_2$ sous forme couche mince

Les couches minces du dioxyde de titane peuvent être préparées à partir d'une phase gazeuse comme la déposition chimique en phase vapeur (CVD), la déposition physique en phase vapeur (PVD), la pyrolyse (SPD), Sputtering ..... Et pour l'élaboration à partir de liquides on cite le procédé Sol-gel, la méthode de précipitation, la méthode hydrothermale et la déposition électrochimiques....

Néanmoins, la synthèse par voie Sol-Gel est celle qui est de plus en plus utilisée grâce aux différents avantages qu'elle offre. De plus, la souplesse des processus sol-gel permet de confectionner des couches minces ayant les propriétés souhaitées.

### I.3.4.2. Quelques propriétés de TiO<sub>2</sub>

Les propriétés de TiO<sub>2</sub>, sous forme de couche mince, dépendent fortement de la phase et de sa microstructure. Celles-ci sont modulées par la technique et les conditions de préparations, ainsi que les traitements thermiques ultérieurs [133]. Lorsque des dopants métalliques sont utilisés la modulation des propriétés ne dépend pas seulement du type de dopant mais aussi de sa concentration ainsi que de sa distribution dans le réseau de TiO<sub>2</sub> [134].

Plusieurs études ont été consacrées au dopage des couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues par la méthode Sol-Gel. Par exemple le dopage par des cations métalliques modifie la température de transformation de l'anatase en rutile [135].

De plus, le dopage par des cations de métaux de transition, sous forme de nanoparticules, change la photo-activité de TiO<sub>2</sub> [136]. En dopant une couche mince de TiO<sub>2</sub> préparée par la méthode Sol-Gel, par des cations de Mn<sup>+2</sup>, R.Arroyo et al. [137], ont constaté qu'à faible concentration les ions Mn<sup>+2</sup> sont insérés en position interstitiel dans le réseau de TiO<sub>2</sub> et que l'apparition de la phase rutile se fait à plus basse température (Fig.I.28).

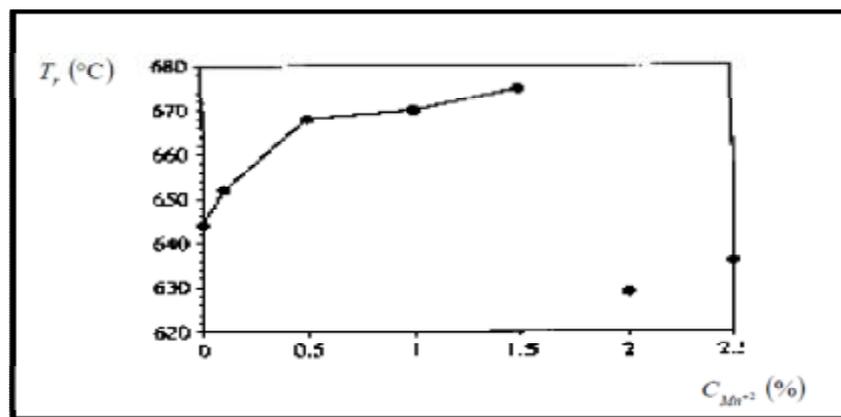


Fig.I.28 : Evolution de la température de transition anatase –rutile[137]

Seung Hun Ho et al. [138], ont étudié les propriétés optiques ainsi que l'activité photo-catalytique des couches minces de TiO<sub>2</sub> préparées par deux méthodes différents; La méthode Sol-Gel et par électron beam évaporation. Ils ont constaté que les films obtenus par la deuxième méthode possèdent de bonnes propriétés optiques, en revanche les couches minces obtenues par la première méthode possèdent d'excellentes propriétés photo-catalytiques (Fig.I.29). Ils ont attribués cette activité photo-catalytique à la porosité résiduelle des couches minces de TiO<sub>2</sub>, élaborées par la voie Sol-Gel, ainsi qu'à l'apparition de cations Ti<sup>+3</sup> pendant le recuit thermique.

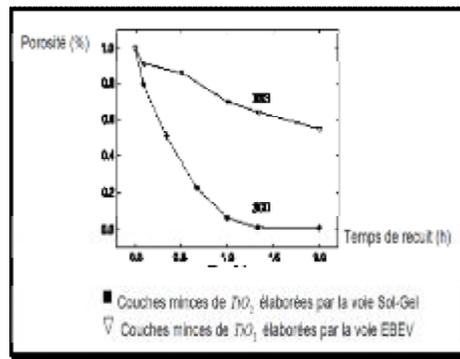


Fig.I.29 Variation de la porosité d'une couche mince TiO<sub>2</sub> avec la méthode d'élaboration [138].

Nashide et al. [139] ont utilisé l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> comme catalyseur pour préparer les couches minces de TiO<sub>2</sub> par la méthode Sol-Gel. Et ils ont constaté la transformation de la phase anatase en rutile avec la température de recuit, de même qu'une augmentation linéaire de l'indice de réfraction. Cette étude montre que les propriétés des couches minces de TiO<sub>2</sub> dépendent également des conditions de recuit.

D. J. Kim et al. [140] ont étudié l'influence de la température de recuit sur les propriétés optiques et structurales de TiO<sub>2</sub> et pour cela ils ont suivi l'évolution de l'indice de réfraction ainsi que la porosité de ces couches en fonction de la température de recuit (Fig.I.30). Les recuits ont été effectués à différentes températures pendant une heure, et les mesures ont été faites pour une longueur d'onde de 550nm.

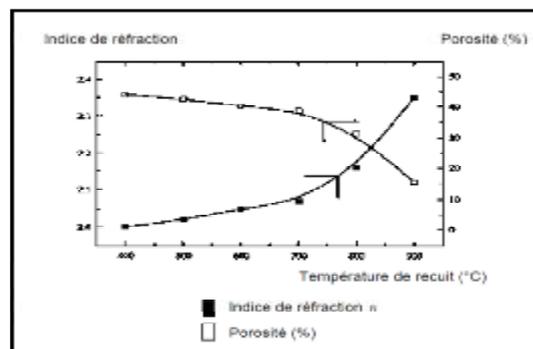


Fig. I.30 Evolution de l'indice de réfraction et de la porosité d'une couche mince avec la température de recuit [ 140]

La diminution de la porosité avec la température de recuit, a été confirmée par les travaux de Negishi et Takeuchi [141]. En utilisant le polyéthylène glycol comme catalyseur, ils ont préparé les couches minces de TiO<sub>2</sub> par voie Sol-Gel. Le suivi de la cristallinité ainsi

que la morphologie des phases a été réalisée par microscopie électronique à balayage (Fig.I.31)

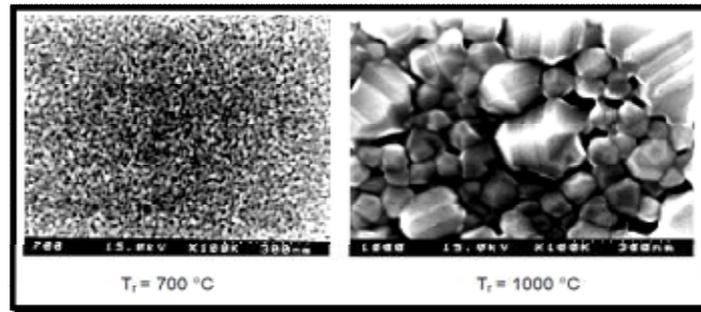


Fig.I.31: Evolution de la porosité et la taille des grains avec la température de recuit [141 ].

Le choix du substrat est très important pour la préparation des couches minces de  $\text{TiO}_2$  possédant des propriétés photo-catalytiques, il doit avoir les propriétés suivantes :

- Etre transparent aux UV ;
- Favorise des liaisons physico-chimiques fortes avec les particules du catalyseur sans avoir d'effet négatif sur la réactivité ;
- Avoir une grande surface spécifique ;
- Avoir une bonne capacité à adsorber les composés organiques pour être dégradé
- Avoir une configuration physique favorisant la séparation solide/eau traitée ;
- Etre chimiquement inerte.

Plusieurs substrats ont été proposés comme support de catalyseurs pour le traitement photo-catalytique de l'eau. La plus part des supports sont à base de silice sous forme de plaques de verre à cause de la grande simplicité à coller le  $\text{TiO}_2$  à la surface du verre. D'autres études ont été réalisées avec de la fibre optique en quartz, de la fibre de verre, des matériaux composites, tels que des céramiques sous forme de membranes, des monolithes....

#### I.3.4.3. Application du dioxyde de titane

Le  $\text{TiO}_2$  est appliqué dans plusieurs secteurs industriels, en plus du domaine traditionnel de la peinture, on assiste à un engouement pour son utilisation dans d'autres domaines émergents notamment la photo-catalyse, les cellules photovoltaïques.

##### - **Domaine photo-catalytique**

Les propriétés électroniques du  $\text{TiO}_2$ , son faible coût économique, sa stabilité chimique, et sa non toxicité, font de lui un catalyseur de choix pour cette technologie. Le tableau.I.8 résume les domaines d'applications du  $\text{TiO}_2$  dans la photo-catalyse [ 142].

Tableau .I.8 : Récapitulatif des applications du TiO<sub>2</sub> en photo-catalyse.

Catégorie	Applications	Propriétés
Matériaux de construction	Ciment, tuiles, vitres, tentes, feuilles de plastique, panneaux en aluminium, enduits, rideaux, papier peint, abat-jour de fenêtre.  Murs insonorisés, murs de tunnel, panneaux signalétiques et réflecteurs, dépôt sur lampes de tunnels	Autonettoyant, Antibactérien
Systèmes de purification d'effluents	Purificateur d'air, climatiseurs, système de purification pour l'eau usagée et eaux d'égout, système de purification pour des piscines	purification de l'air, purification de l'eau
Hôpitaux	Carrelage, murs des salles d'opération, outils, uniformes	Stérilisation (TiO <sub>2</sub> -Cu) Autonettoyant

### - Domaine photovoltaïque

En photovoltaïque, on assiste au développement d'une nouvelle génération de cellules solaires à colorant dite de type Grätzel (Fig.I.32)

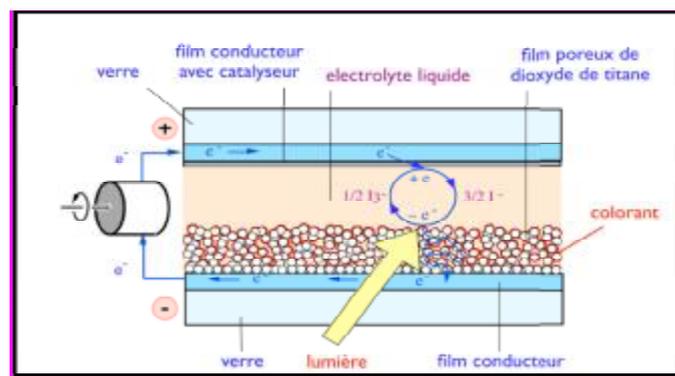


Fig. I.32 Structure des cellules solaires à colorant (cellules Grätzel)

En 1988, le Professeur Michael Grätzel a eu l'idée d'utiliser un matériau poreux sur lequel vient se fixer un colorant moléculaire et créer ainsi une cellule radicalement nouvelle, directement inspirée par la photosynthèse. Le principe est simple : sur une première électrode,

le pôle négatif (couche de verre conducteur ou de titane), on dépose une couche de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), ayant une structure semblable à une éponge, on imprègne cette couche de  $\text{TiO}_2$  avec un colorant puis on complète la cellule par un liquide particulier (électrolyte), qui assure le contact avec la deuxième électrode, le pôle positif quand a lui est constitué d'un verre conducteur ou une couche de carbone. Pour éviter que le liquide ne s'échappe, on assure l'étanchéité des bords de la cellule. Une fois la cellule exposée à la lumière, le colorant va transmettre ses électrons à l'oxyde de titane et ainsi créer un courant.

**- D'autres applications**

$\text{TiO}_2$  est utilisé comme pigment blanc dans les peintures, les plastiques, et dans le papier, aussi comme additif dans les aliments et dans le domaine pharmaceutique. Il est également utilisé comme revêtement pour la protection contre la corrosion et en cosmétique.

#### **I.4 : CONCLUSION**

Dans cette étude bibliographique nous avons présenté les différentes caractéristiques du  $\text{ZnO}$  et  $\text{TiO}_2$  ainsi que le développement scientifique et industriel que connaissent ces matériaux au cours de ces dernières années. Aussi nous avons donné un bref aperçu sur les précieuses propriétés de ces matériaux lesquelles ont donné lieu à diverses applications dans le domaine optique, cosmétique, électronique et photovoltaïque.

**II-INTRODUCTION**

Après avoir été considérée durant des décennies comme un champ de recherche fondamentale sans impact réel, la synthèse de nanoparticules avec le contrôle de la taille et de la forme s'affirme de nos jours dans plusieurs domaines technologiques.

Des nouvelles méthodes sont apparues et permettent d'accéder à des tailles de grain très réduites dont les dimensions sont d'ordre nanométrique. Ces méthodes sont passés par plusieurs stades dans le but d'obtenir des nanomatériaux de bonne qualité dans des conditions thermodynamiques les plus optimales, car de cette qualité dépendent en grande partie leurs propriétés physico-chimiques.

Il existe une grande variété de méthodes d'élaboration dues à la diversité des applications. Elles sont basées sur des principes entièrement différents. Le choix d'une méthode de dépôt fait intervenir plusieurs critères tels que la nature chimique, la taille, la géométrie et la qualité cristalline du matériau à déposer.

Les procédés d'élaboration des nanomatériaux sont classés en 3 grandes catégories :

- Elaboration par voie physique.
- Elaboration par voie mécanique
- Elaboration par voie chimique

**II-1 Méthodes physiques**

Compte tenu de l'évolution rapide des techniques, il paraît difficile de donner une liste exhaustive des procédés utilisés ou en développement. Quelques exemples parmi les procédés les plus couramment utilisés pour la fabrication de nano-objets sont présentés ci-après.

**II-1-1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)**

Cette méthode consiste en une condensation ou sublimation d'une phase vapeur générée par évaporation d'un matériau (source). La vapeur est ensuite transportée vers le substrat sur lequel se forment des nanoparticules ou des films par nucléation et croissance. Parmi les matériaux préparés par cette méthode figurent des nano-fils de  $\text{GeO}_2$  [142], des nano-baguettes de  $\text{ZnO}$  [143] et  $\text{SnO}_2$  sous différentes morphologies [144].

## II-1-2 Dépôt par pulvérisation cathodique

### II-1-2-1 Dépôt par pulvérisation cathodique classique

C'est le procédé de la pulvérisation le plus simple dont le principe est schématisé sur la figure (II.1), la création d'un plasma est obtenue dans une enceinte où l'on introduit un gaz inerte (argon en général) sous basse pression (1.5 à 15 Pa) en appliquant une différence de potentiel de l'ordre de quelques kV entre le porte substrat (anode) et une cible (un matériau à pulvériser simple ou composé, réfractaire ou non, conducteur ou diélectrique). La décharge lumineuse qui se forme entre cathode et anode contient des ions positifs  $Ar^+$  qui sont accélérés par le champ électrique appliqué à la cathode et viennent la bombarder. Ceci provoque l'éjection des atomes du matériau formant la cible qui vont se condenser sur le substrat. Il faut remarquer que l'ionisation du gaz dans l'enceinte est très faible (0.01%) et la vitesse de dépôt sur le substrat est faible (0.1 $\mu$ m/heure). En pulvérisation cathodique, l'application d'une décharge électrique peut être au mode continue c'est la pulvérisation diode continue ou au mode radiofréquence (RF) utilisé surtout pour pulvériser les matériaux isolants. Les principaux paramètres influents sur la qualité du dépôt sont : la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui va agir sur la vitesse de dépôt et la température du substrat.

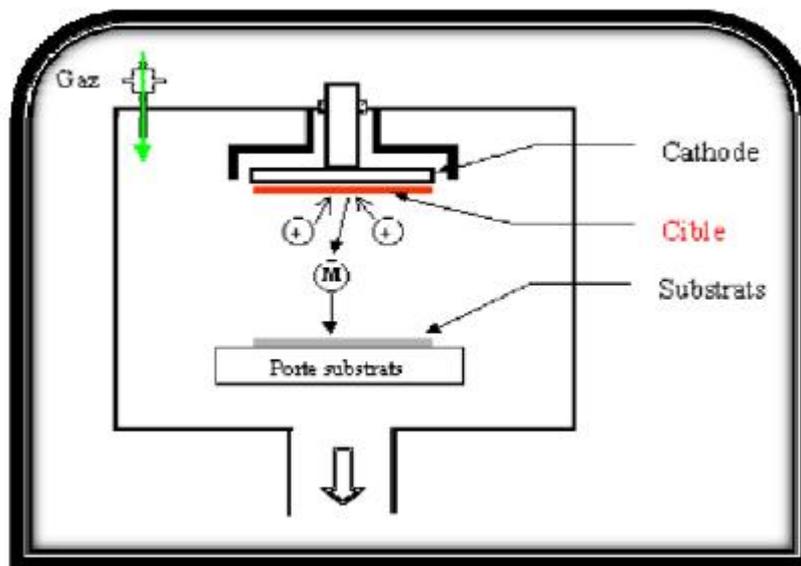


Fig. II.1 Schéma du principe de la pulvérisation cathodique classique [145]

### II-1-2-2 Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique dite magnétron représente une avancée très importante dans le domaine des procédés de dépôt PVD : Elle consiste à ajouter un dispositif magnétique spécial à la cathode, qui confine les électrons près de la surface de la cible et va augmenter la densité du plasma et donc la vitesse de pulvérisation. Le principe du dispositif magnétron est schématisé sur la figure (II.2). La cathode magnétron est munie d'aimant permanent disposé à l'arrière de la cible et qui produit un champ magnétique intense dont les lignes de champ se referment. Les électrons secondaires émis par la cathode sous l'effet du bombardement ionique de la surface de la cible sont piégés et suivent des trajectoires qui s'enroulent autour des lignes du champ ; et leur probabilité d'ioniser les atomes d'argon augmente. Cette technique permet de provoquer une ionisation du gaz à basse pression ce qui améliore la pureté de revêtement. Le seul inconvénient de cette technique est l'apparition d'une érosion non-uniforme de la cible .

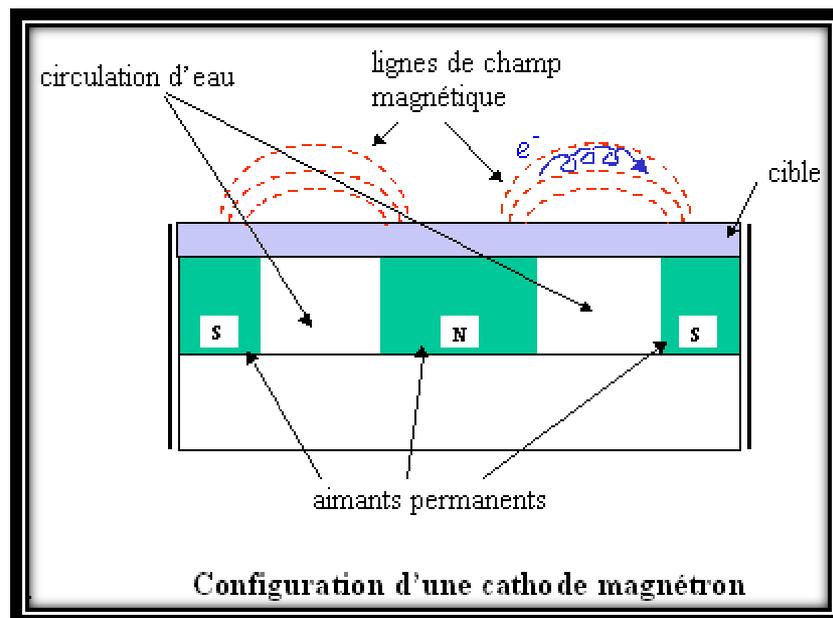


Fig. II.2 : Configuration d'une cathode magnétron [146]

### II-1-3 Pulvérisation par faisceau d'ions

Dans les techniques de PVD que l'on vient de décrire, la pulvérisation de la cible est réalisée par les ions d'un plasma dont l'énergie n'est pas bien connue, mais dans cette technique la pulvérisation d'une cible se fait à l'aide d'un faisceau d'ions d'énergie et de flux bien contrôlés. Le principe général de fonctionnement de ces sources consiste à introduire un gaz

d'argon dans une chambre où les ions sont produits par une décharge. Un système d'aimant permanent assure le confinement et améliore l'efficacité d'ionisation. Des grilles polarisées négativement permettent l'extraction du faisceau. Après extraction le faisceau d'ions est neutralisé pour éviter qu'il diverge sous l'effet de son propre champ électrique. Cette opération peut s'effectuer par introduction d'électrons dans le faisceau, soit par chauffage d'un filament (effet thermoélectronique) dans les sources de type de Kaufman, soit par canon à électrons avec les sources d'ions (RF). L'utilisation d'une seconde source permet de faire un bombardement du dépôt en cours croissance. Avec cette technique on peut élaborer des multicouches de période nanométrique

#### **II-1-4 Ablation laser pulsée**

L'avènement de cette méthode n'a pu se réaliser qu'avec le développement rapide des technologies du laser. Il ont permis de rendre l'ablation laser pulsé plus efficace.

L'utilisation du laser pour l'ablation de matériaux remonte à 1962 lorsque Breech et Cross utilisent un laser en rubis pour vaporiser et exciter des atomes d'une surface solide. Trois années plus tard, H.Smith et A.F.Turner [147] réalisèrent le premier dépôt grâce à ce laser mais ils restèrent limités sur le nombre de matériaux déposables étant donné la faible densité d'énergie des lasers à cette époque. Au cours des années 70, la technique des lasers pulsés fut développée, ce qui a permis d'élargir la gamme des matériaux à déposer. Par la suite, la technologie a permis d'élaborer des impulsions intenses et très courtes de l'ordre de la nanoseconde. Ensuite elle est largement utilisée pour élaborer des nanomatériaux métalliques dispersées dans des matrices d'oxydes.

Son principe consiste à focaliser un faisceau laser pulsé de forte densité de puissance (de l'ordre de 10 à 100 MW/cm<sup>2</sup>) à la surface d'un matériau cible. Pour la synthèse des multicouches, les cibles mises en rotation pour éviter l'endommagement local, sont placées successivement sous le faisceau. Les lasers utilisés sont en général des lasers qui émettent dans l'ultraviolet. Sous l'impact la cible est vaporisée et la matière éjectée sous forme d'un plasma vient se déposer sur un substrat chauffé placé face à la cible (figure (II.3)). La température du substrat, la distance cible-substrat et la pression résiduelle dans l'enceinte et aussi les caractéristiques propres du laser sont des paramètres qui permettent de contrôler la croissance des couches.

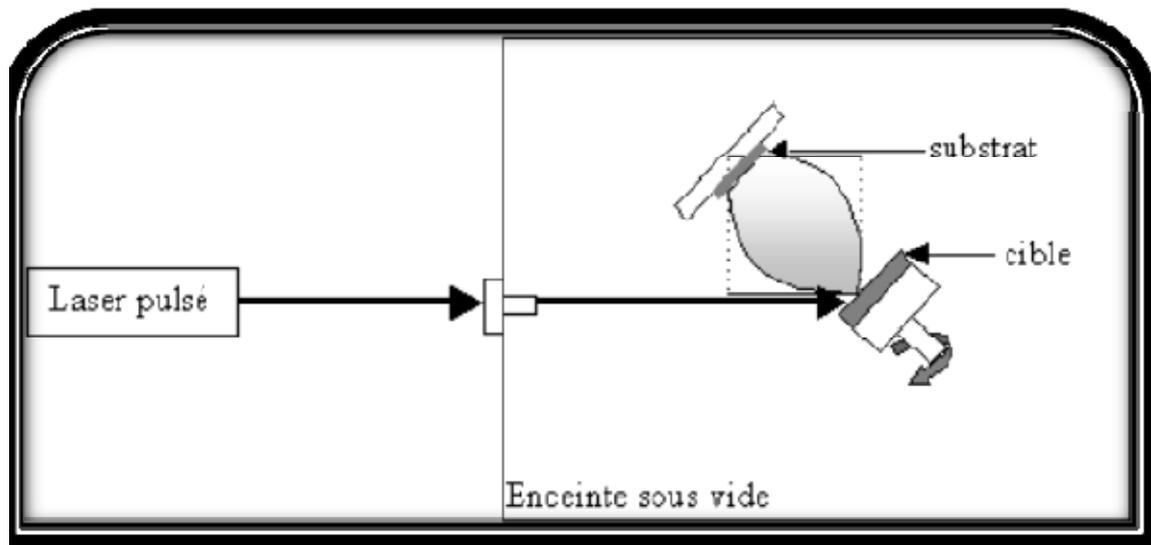


Fig II.3 : Dispositif expérimental d'ablation laser [148]

L'avantage de cette technique est le contrôle très précis de la composition des films déposés et la conservation de la stœchiométrie de la cible lors du transfert de la matière sur le substrat.

#### II-1-5 Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

La technique d'épitaxie par jet moléculaire prend son essor dans les années 60 avec le développement de la technique d'ultravide [149] et les travaux de A.Choy [150,151] et J.Arthur [152]. Son principe consiste à évaporer un matériau par le chauffage (effet joule). Les molécules se déplacent dans une enceinte (cellule de Knudsen) où règne un vide très poussé (figure (II-4)). Son but est d'éviter tout choc ou contamination le long du parcours, jusqu'à l'arrivée des molécules à la surface d'un substrat. On peut ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes telles que les diodes laser et les transistors à forte mobilité d'électron (HEMT). La vitesse de croissance est très lente de l'ordre 1nm par minute ce qui ne permet d'utiliser qu'un seul substrat. Cette technique est très coûteuse mais toutefois elle permet un contrôle in situ de la croissance et des épaisseurs des couches.

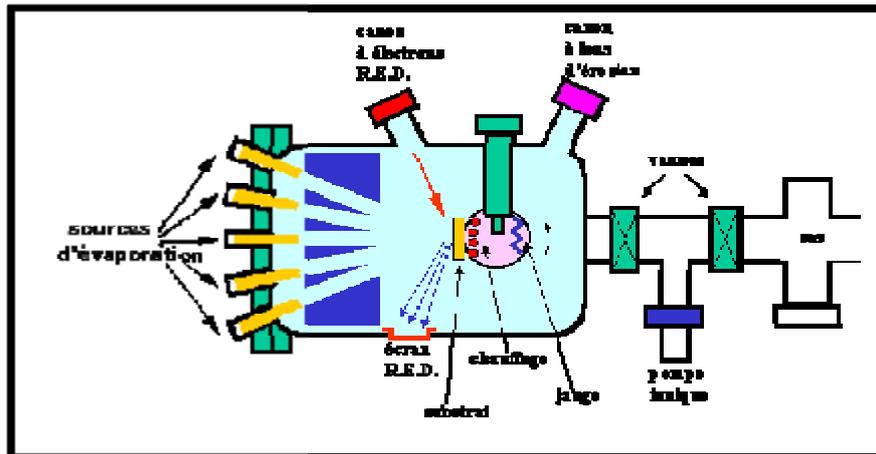


Fig.II.4 : Bâti d'épitaxie par jet moléculaire [153]

## II-2 METHODES MECANIQUES

### II-2-1 Le broyage mécanique

Le broyage mécanique est utilisé pour la préparation des nanomatériaux avec une grande quantité, il est souvent utilisée par les métallurgistes. Dans cette méthode une déformation mécanique est appliquée sur la poudre, en utilisant des boules carabidés de tungstène ou de céramique pour créer des collisions avec les grains formant la poudre (figure(II.5)). Il se produit alors une diminution de la taille des grains de la poudre à cause de l'augmentation des joints de grains dus aux collisions. Plus le temps de broyage est lent, plus la poudre est plus fine. L'inconvénient de cette méthode réside dans la facilité de la contamination par l'atmosphère (humidité, nitrogène) d'une part, et d'autre part par les outils de broyage utilisés. Pour minimiser cette contamination, il faut diminuer le temps de broyage et travailler dans un milieu inerte et éviter les endroits humides.

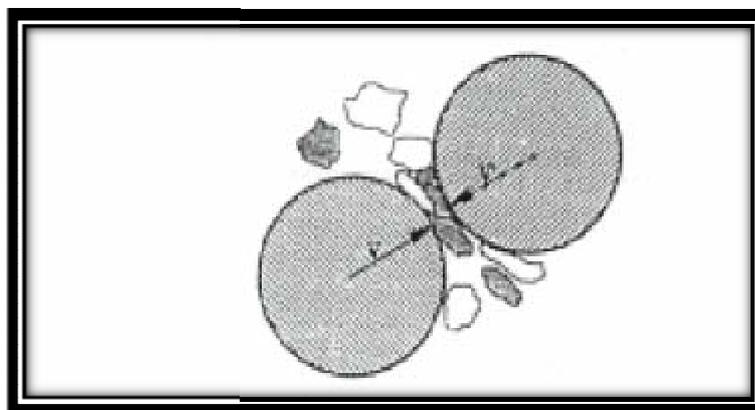


Fig. II.5 : Principe de la technique de broyage mécanique. [154]

**II-2-2 La mécano synthèse**

La mécano-synthèse directe est un procédé mécanique permettant l'obtention de poudres constituées du matériau souhaité dont la caractéristique essentielle est l'aspect nano structural [155]. Divers types de broyeurs ont été utilisés pour la mécano-synthèse. Leur caractéristique commune est l'usage de billes de carbure de tungstène ou d'acier dur car on cherche à accroître au maximum leur énergie cinétique dans les impacts. L'avantage essentiel de cette technique est de permettre l'obtention de nano précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice.

**II-3 METHODES CHIMIQUES**

Les méthodes chimiques sont les plus anciennes. Elles permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux ou liquides qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Ces méthodes nécessitent des connaissances approfondies dans le domaine des réactions entre différents précurseurs chimiques.

**II-3-1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)**

La technique CVD comme son nom l'indique consiste en la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs gazeux. Ces réactions chimiques peuvent être activées de différentes manières (soit par une énergie thermique soit par l'assistance d'un plasma). Lorsque le réacteur et les conditions de dépôt sont optimisés on peut donc réaliser des vitesses de croissance très élevées (1 à 5 $\mu$ m/heure) et uniformes sur un substrat. On peut classer le procédé CVD, en plusieurs configurations, selon les paramètres qui influent sur la croissance tel que le choix de l'énergie d'activation et la nature des précurseurs.

- CVD thermique ;
- CVD assisté par plasma (PECVD) ;
- CVD assisté par laser (LCVD) ;
- MOCVD à précurseurs organométalliques.

**II-3-1-1 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par un effet thermique**

Dans cette technique les précurseurs gazeux sont injectés dans un réacteur et arrivent dans la zone de haute température ( $T > 1200\text{K}$ ) dans laquelle une réaction a lieu. Les réacteurs sont en fait des fours dont les parois sont chauffées par des résistances ou par induction. Les molécules du produit désiré de la réaction traversent la couche et sont adsorbées à la surface du substrat. On peut résumer les inconvénients de cette

méthode en deux choses : la première est la température très élevée et la deuxième concerne l'utilisation de dispositifs expérimentaux assez complexes et coûteux.

### II-3-1-2 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

Cette technique permet de diminuer la température du substrat et aussi d'obtenir des vitesses de dépôt de plusieurs micromètres par heure grâce à une meilleure réactivité et la possibilité d'accélérer vers le substrat des espèces actives sous forme ionique. Le principe de fonctionnement est basé sur des réactions chimiques obtenus en faisant circuler dans le réacteur un mélange de gaz réactifs, le plasma est produit au moyen d'une électrode alimentée par un générateur de tension de haute fréquence, dans des conditions optimales de fonctionnement, le flux d'ions est adsorbé à la surface du substrat chauffé et permet d'amorcer la croissance.

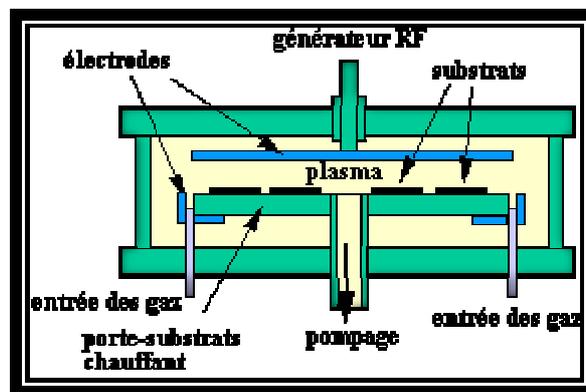


Fig. II.6 : Dépôt en phase vapeur assisté par plasmas (PECVD)

### II-3-1-3 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par laser (LCVD)

C'est une technique qui utilise le rayonnement laser soit pour l'échauffement thermique du substrat soit pour interagir avec le milieu actif (photochimique). Dans la technique LCVD thermique le laser chauffe le substrat à l'intérieur de sa tâche focale. La température de la tâche dépend de la densité d'énergie du laser. Une réaction a lieu à l'endroit chauffé entre le gaz réactif et le substrat et conduit à la formation du dépôt. Cette technique est pratique pour revêtir les endroits très précis d'un petit substrat. Dans le procédé CVD photochimique, une énergie suffisante de laser absorbé par le gaz réactif provoque une réaction chimique dans la zone (réaction photochimique) qui conduit à la formation de dépôts sur le substrat.

**II-3-1-4 MOCVD à précurseurs Organométalliques**

L'idée de cette technique est de diminuer la température de dépôt par CVD en utilisant des précurseurs organométalliques liquides qui se décomposent à basse température. Leur transport vers le réacteur où se passe le dépôt est assuré par les gaz porteurs N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>.

**II-3-2 Spray Pyrolyse**

Cette méthode consiste à projeter une solution vaporiser de deux ou plusieurs composés à l'aide d'un atomiseur sur substrat chauffé ce qui permet d'activer thermiquement la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat [156].

**II-3-3 Sol-gel**

Dans ce genre de méthodes on utilise une solution à base de précurseurs en phase liquide qui se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation) à basse température. Elle permet d'élaborer une grande variété de verres et de céramiques avec une grande pureté et une meilleure homogénéité que les procédés conventionnelles à hautes températures. Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans les domaines technologiques tels que : l'optique, l'électronique et les biomatériaux. Cette technique fera objet d'une étude plus approfondie dans ce qui suit.

**II-3-3-1 Bref Historique sur la méthode Sol-Gel**

La première synthèse sol-gel d'un verre de silice a été décrite par un chimiste français Ebelmen en 1845, mais elle est restée une idée sans un impact réel. Il a fallu attendre près d'un siècle pour que cette idée soit prise dans l'industrie verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke utilise pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipient en verre puis de rétroviseurs. Ces rétroviseurs commercialisés en 1959, ont été suivis de beaucoup d'autres produits et en particulier des revêtements antireflets. Par la suite le développement technologique du procédé sol-gel a trouvé d'autres applications comme l'obtention des poudres, de fibres, de matériaux catalytiques, céramiques....

**II-3-3 -2Présentation du procédé sol-gel**

Le principe du procédé sol-gel ou «solution-gélification» est à priori très simple, son but est la fabrication d'un matériau solide à partir d'une solution liquide par des réactions chimiques à température ambiante. Ces réactions passent par les étapes suivantes :

- la polymérisation de précurseurs généralement des alcoxydes métalliques qui conduit à la fin à un réseau solide tridimensionnel stable qu'on appelle gel dans un temps bien précis.
- Le séchage du gel: Deux méthodes de séchages peuvent être employées selon le choix du solide désiré. Si le gel est séché dans des conditions douces on obtient un xérogel qu'on utilise pour la formation des verres et céramiques denses. Si on évapore le solvant dans conditions supercritiques pour former un gel très compact on obtient un aérogel qu'on utilise pour former des matériaux très poreux .
- Pour former des films de xérogels en couches minces déposées sur un substrat, le séchage est suivi par un traitement thermique ou par irradiation dans des conditions bien contrôlées pour avoir des couches minces de bonne qualité . Cette technique va être notre choix pour l'élaboration des matériaux à étudier .

### II-3-3 -3 Réactions chimiques prédominantes

Ce procédé fait appel à des précurseurs constituant le sol qui peuvent être soit des particules colloïdales dispersées dans un liquide, soit des précurseurs organométalliques de formule  $M(OR)_n$  où M désigne un atome métallique ou un métalloïde de valence n et R une chaîne alkyle de type  $(-C_nH_{2n+1})$  en solution dans un solvant. Parfois on a besoin d'ajouter un catalyseur (acide ou basique , organique ou inorganique) pour accélérer la réaction. Le choix du solvant et du catalyseur est lié à la nature chimique du précurseur [157,158]. C'est la polymérisation de ces précurseurs qui conduit à un réseau tridimensionnel.

Les réactions prédominantes peuvent être partagées en deux catégories [159,160]

#### II-3-3 -3-1 Réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse est une étape très importante dans la polymérisation. Elle permet aux précurseurs de se condenser à température ambiante. Elle débute dès l'ajout d'eau dans la solution par une substitution nucléophile sur l'atome M d'où le remplacement d'un ligand  $(-OH)$  de la molécule d'eau par un ligand  $(-OR)$  du groupe alkyle comme une première étape ; elle est suivie par un transfert de proton  $H^+$  de la molécule d'eau dans le groupe  $(-OR)$  du précurseur comme une deuxième étape. Elle se termine par la génération des groupes hydroxyles  $(-OH)$  et une libération d'alcool  $R-OH$ . Le mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes  $M(OR)_n$  est présenté dans la figure (II.7).

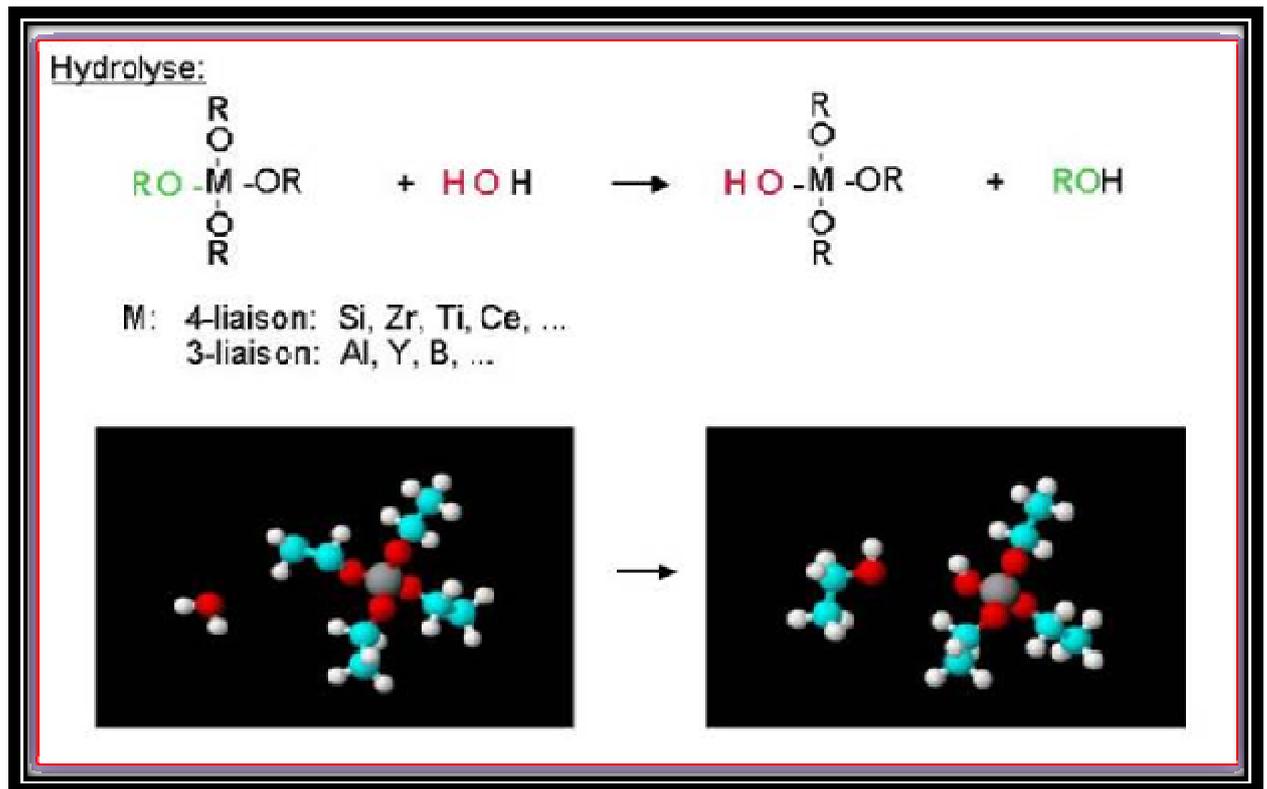


Fig. II.7 : Schématisation du processus d'hydrolyse [161]

La réaction d'hydrolyse est facilitée par l'ajout d'un catalyseur. Dans le cas de la catalyse acide, le groupe alcoxyde est facilement protoné et la densité électronique du centre métallique diminuée ce qui le rend plus électrophile d'où la facilité d'obtenir les groupes hydroxyles (-OH) et les molécules d'alcool R-OH. Pour les catalyses basiques l'ion hydroxyle remplace l'eau comme un agent nucléophile car il est bien plus réactif et conduit à une accélération de la formation des groupes hydroxyles dans le précurseur métallique.

### II-3-3 -3-2La Polycondensation

Après la génération des groupements (HO-M-(OR)<sub>n-1</sub>) par l'hydrolyse deux mécanismes entrent en jeu : la polymérisation et formation d'un pont (M-O-M).

- *Alcoxolation*

C'est la réaction qui se produit entre deux alcoxydes dont l'un a été partiellement hydrolysé pour permettre la formation de liaisons (M-O-M) et une molécule d'alcool par la substitution nucléophile. Son mécanisme réactionnel est présenté par la figure (II-8).

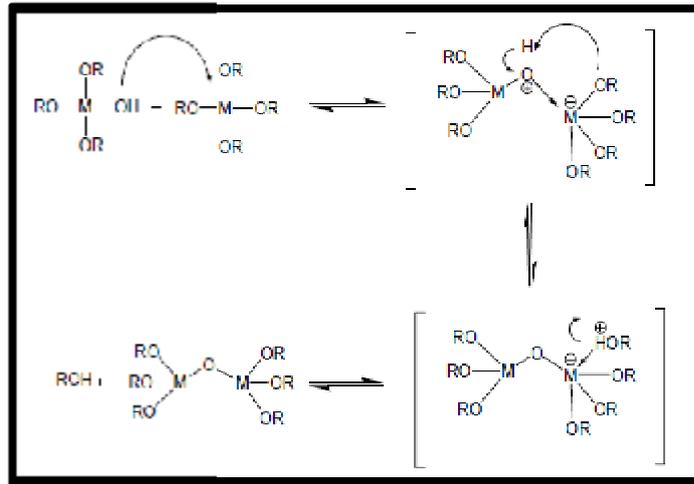


Fig.II.8 : Mécanisme d'alcoxylation des alcoxydes métalliques  $M(OR)$

- **Oxolation**

Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés toujours par la substitution nucléophile pour donner la formation d'un pont (M-O-M) et une molécule d'eau. Ce processus est présenté par la figure (II.9)

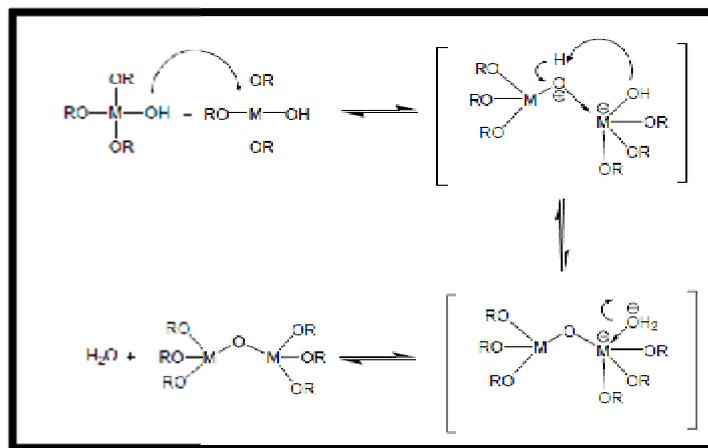


Fig.II.9 : Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$

L'hydrolyse et la polycondensation conduisent à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps. Ce gel contient des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagi.

### II-3-3-4 La transition sol-gel

Au cours de la polycondensation, autrement dit se la polymérisation, il y a création des amas polymériques dont la taille croît avec le temps. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie, c'est le point de transition sol-gel. L'accroissement de

ces amas continue tant que les groupements polymériques plus petits existent et il continue jusqu'à la formation finale du gel.

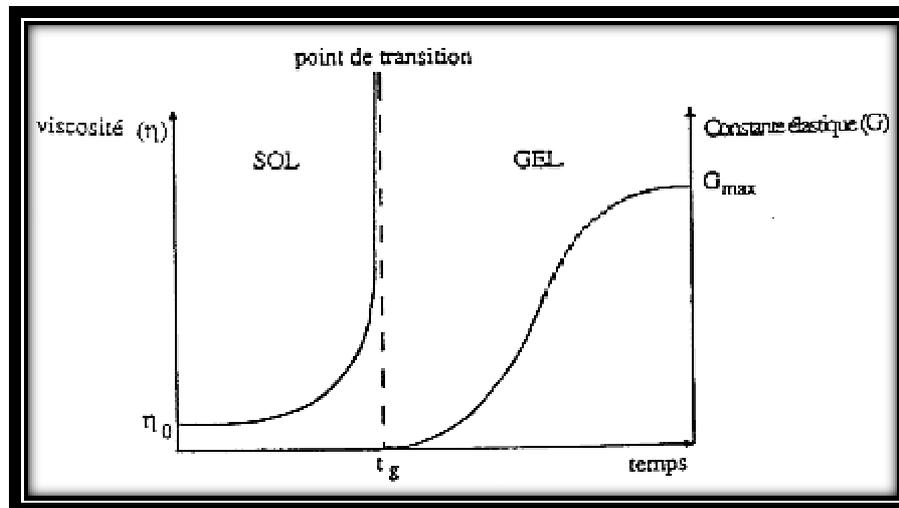


Fig. II.10 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel. Le point  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte. [162,163]

Cette transition est bien expliquée par la figure (II-10) qui traduit le comportement mécanique de la solution. Elle présente l'évolution de la viscosité du sol et celle de son module de Coulomb  $G$  en fonction du temps. Une fois le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante  $G$  tend vers une valeur minimale

### II-3-3-5 Paramètres influant sur les réactions

Les paramètres qui influent sur la cinétique des réactions sont : La température, le PH, la nature chimique du précurseur et du solvant ainsi que la concentration des réactifs

- Le PH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au PH basique, La figure (II-11) montre l'évolution de la solution en fonction du PH.
- L'hydrolyse: est l'un des paramètres les plus importants, car les étapes de gélification ou de précipitation sont fortement liées à la quantité d'eau rajoutée lors de l'hydrolyse. Une quantité importante des groupements  $\text{OH}^-$  liés au métal peut bloquer la polymérisation et causer la précipitation. De plus, un fort taux d'hydrolyse favorise la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique, tandis qu'un taux faible d'hydrolyse favorise la nucléation d'où la formation d'une solution colloïdale [165].

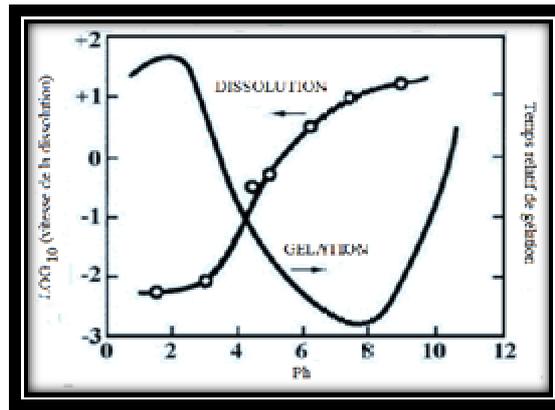


Fig.II.11 Dissolution et gélification en fonction du PH. [164]

- La nature chimique du métal de l'alcoxyde en cause, va déterminer la cinétique de la réaction d'hydrolyse. Les alcoxydes de métaux présentent une charge  $\delta^+$  élevée, ce qui explique la très grande instabilité et l'humidité du précurseur. Il est donc important d'utiliser dans ce cas des agents stabilisants [166].
- La nature du groupe alkyl ( $-C_nH_{2n+1}$ ) influe sur la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation.
- La température : c'est un facteur déterminant, par exemple dans le séchage du gel qui constitue une étape très délicate car il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. L'augmentation de la température peut aussi activer la transition sol-gel.
- Les solvants n'affectent pas uniquement la viscosité et les forces de tension superficielle, mais aussi les propriétés de l'oxyde, telle que la densité du gel et par conséquent sa porosité et la taille des pores du matériau.

### II-3-3-6 Avantages et Inconvénients de la méthode sol gel

▼ Parmi les avantages de la méthode sol-gel, on peut citer :

- La facilité de la mise en œuvre.
- La pureté du matériau obtenu, grâce à la pureté des précurseurs et à l'élimination des résidus organiques.
- Les nombreuses textures réalisables (poudres, fibres, monolithes, et couche mince) avec des propriétés spécifiques.
- Le procédé se fait à basse température ou proche à la température ambiante.

- La possibilité de dopage en phase sol.
- La porosité du matériau obtenu permet un dopage en phase gel.
- La possibilité d'avoir des matériaux homogènes et stœchiométriques.
- La possibilité d'optimiser la morphologie des films en fonction des applications recherchées
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération

▼ Les principaux inconvénients sont :

- Les nombreux critères chimiques à contrôler (notamment les quantités relatives alcoxyde /solvant /eau) qui gouvernent la structure finale du matériau.
- Utilisation de composés coûteux qui limitent le domaine d'application
- Les risques de craquelures qui s'accompagnent l'or du séchage

### **II-3-3-7 Techniques de dépôts en solution**

Plusieurs techniques ont été développées pour le dépôt des couches minces sur un substrat à partir d'une solution. On va citer les techniques les plus courantes dans le domaine industriel.

#### **II-3-3-7-1 Le Dip-Coating ou « Trempage-Tirage »**

Tout simplement cette technique consiste à immerger le substrat, soigneusement lavé et séché dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables (température ambiante, vitesse constante et dans un milieu d'humidité contrôlée) pour obtenir un film d'épaisseur régulière. La figure (II.12) représente les trois étapes de dépôt par Dip-Coating.

Cette technique permet de réaliser, en une seule opération, des dépôts sur les deux faces avec une épaisseur des films qui peut varier de 100 nm à quelque micromètre. Pour avoir une épaisseur désirée il faut ajuster certains paramètres comme : la viscosité du sol, la pression et la vitesse de tirage. Dans ce procédé la vitesse de tirage et la viscosité sont souvent faibles pour avoir des couches épaisses.

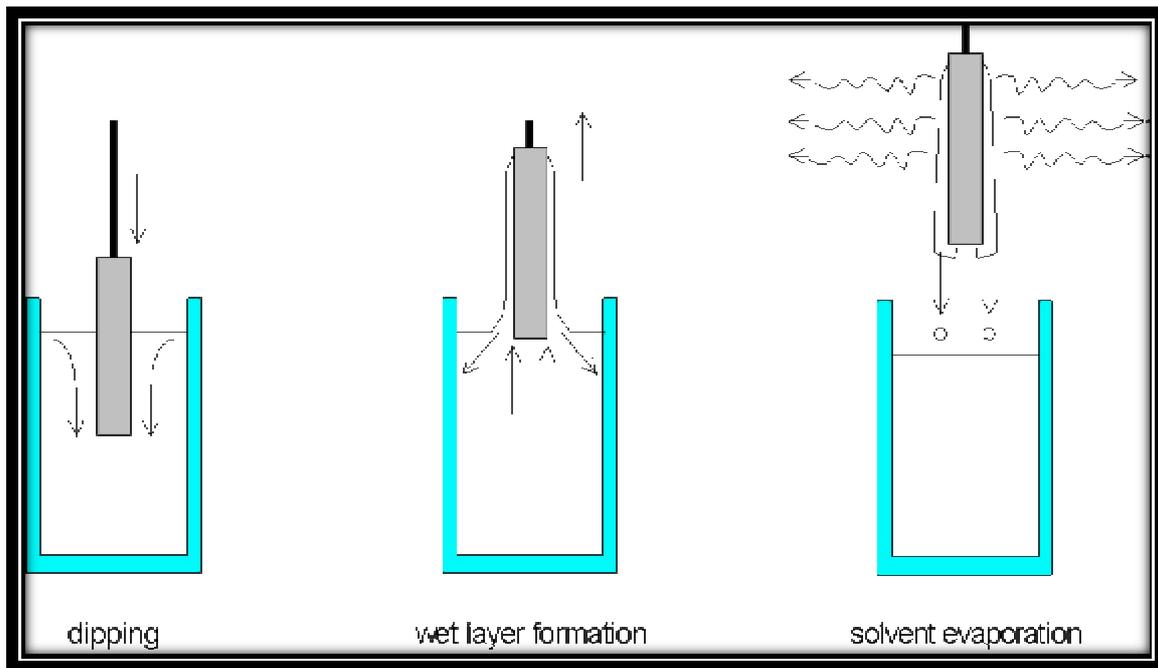


Fig. II.12 : Etapes de dépôt par dip -coating. [167]

### II-3-3-7-2 Centrifugation ou « spin-coating »

Dans cette technique la solution versée se répand de façon uniforme sur le substrat grâce aux forces de rotation. En effet cette force centrifuge tend à éloigner le liquide du centre car la centrifugation permet de séparer dans une solution liquide des particules solides de densités différentes .

Les centrifuges sont animés d'un mouvement circulaire très accéléré, si bien que l'action de la pesanteur peut être négligée. Au lieu d'être en suspension verticale, les particules s'animent d'un mouvement radial et horizontal figure (II-13).

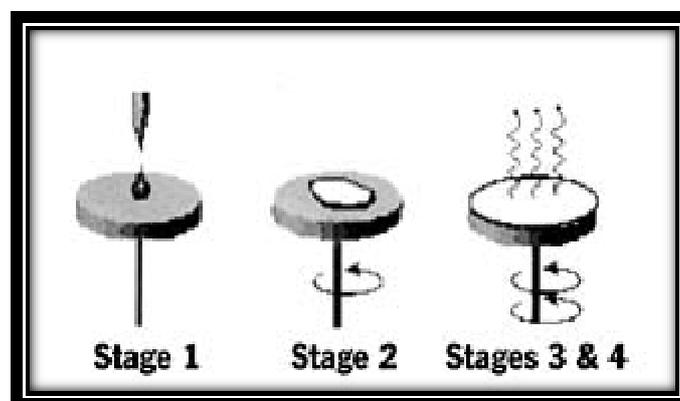
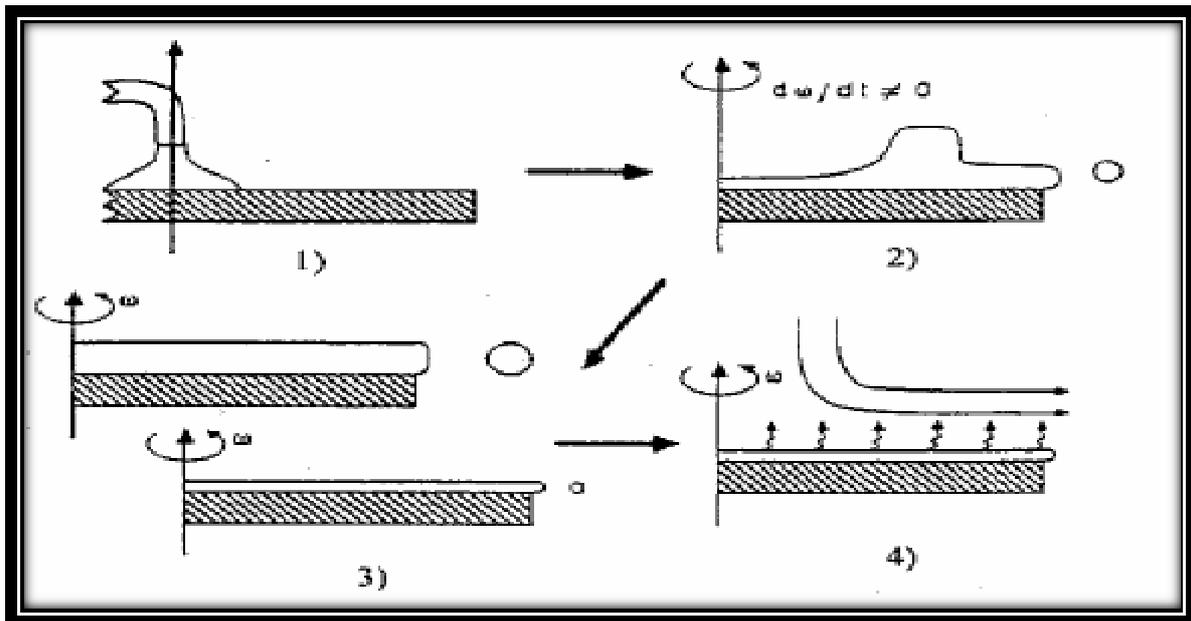


Fig II.13 : Schéma illustratif du dépôt par spin-coating [168]

Le dépôt des films minces par «spin -coating» passe par différentes étapes (figure (II-14))



FigII.14 : Les différentes étapes de la technique spin-coating [169].

La première étape de cette technique consiste à déposer quelques gouttelettes de la solution sur la surface de substrat, la seconde correspond à l'application d'une rotation provoquant l'écoulement du liquide vers l'extérieure. Ensuite pour la troisième étape une rotation constante consiste à éjecter l'excès de liquide et à diminuer l'épaisseur de la couche. L'évaporation des solvants les plus volatils conduit à la diminution de l'épaisseur de la couche.

### II-3-3-7-3 L'enduction laminaire ou «roll-coating»

C'est une technique utilisée dans le domaine industriel car elle permet de traiter de grande surface et son principe est très simple. On fait défilier le substrat sur un rouleau dont une partie baigne dans la solution comme est présenté dans la figure (II-15).

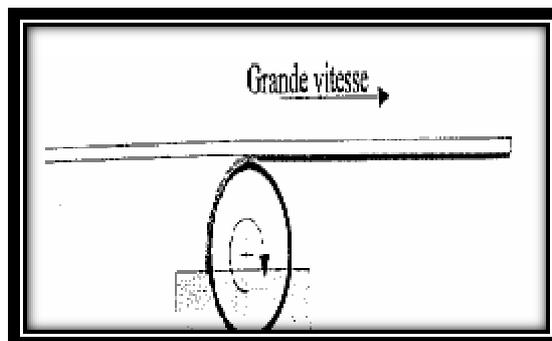


Fig.II.15 : la technique« roll-coating»

#### II-3-3-7- 4 L'aérosol-gel ou le« spray-coating»

Ce procédé consiste à générer un brouillard de la solution et de l'amener jusqu'au support où il se dépose. Elle est efficace pour recouvrir des objets à surface complexe, mais son utilisation est difficile à mettre en œuvre pour des grandes surfaces (figure (II-16)).

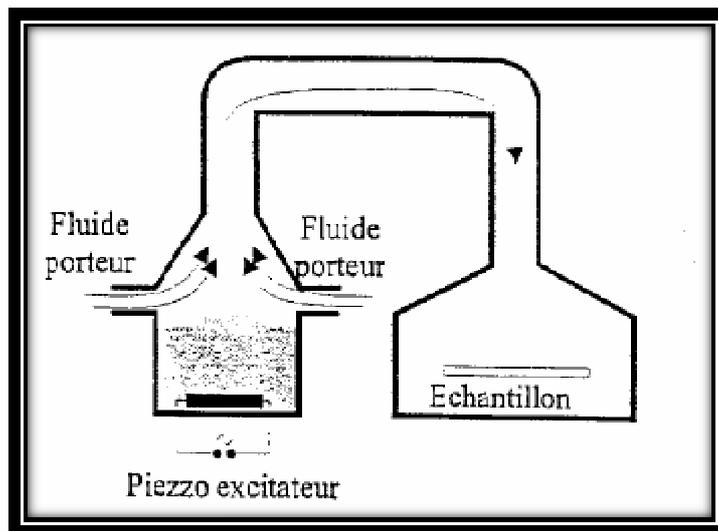


Fig. II.16 : Dépôt de couches minces d'Aérosol-gel

### II-4 ELABORATION DES COUCHES MINCES DE ZnO

Pour élaborer un matériau, il faut tout d'abord adopter la méthode la plus appropriée et la plus facile à mettre en œuvre et qui permet d'obtenir des films de bonne qualité. Pour nos échantillons on a eu recours à la méthode sol gel photo-assistée.

#### II-4 -1 Elaboration des couches de ZnO par voie sol-gel photo-assistée

##### II-4-1-1 Préparation du sol

La solution est préparée à partir de la dissolution de quelques grammes d'acétate de zinc dihydraté dans millilitres de 2-méthoxyéthanol à température ambiante. Le tout est agité jusqu'à l'obtention d'une solution blanche. Ensuite on ajoute quelques millilitres de monoéthanolamine (stabilisant) et quelques gouttes d'eau distillée (nécessaire à la réaction d'hydrolyse). La solution devient alors transparente. Elle est portée ensuite à 60°C pendant 2heure. Le diagramme de la figure (II-17) schématise le procédé d'élaboration.

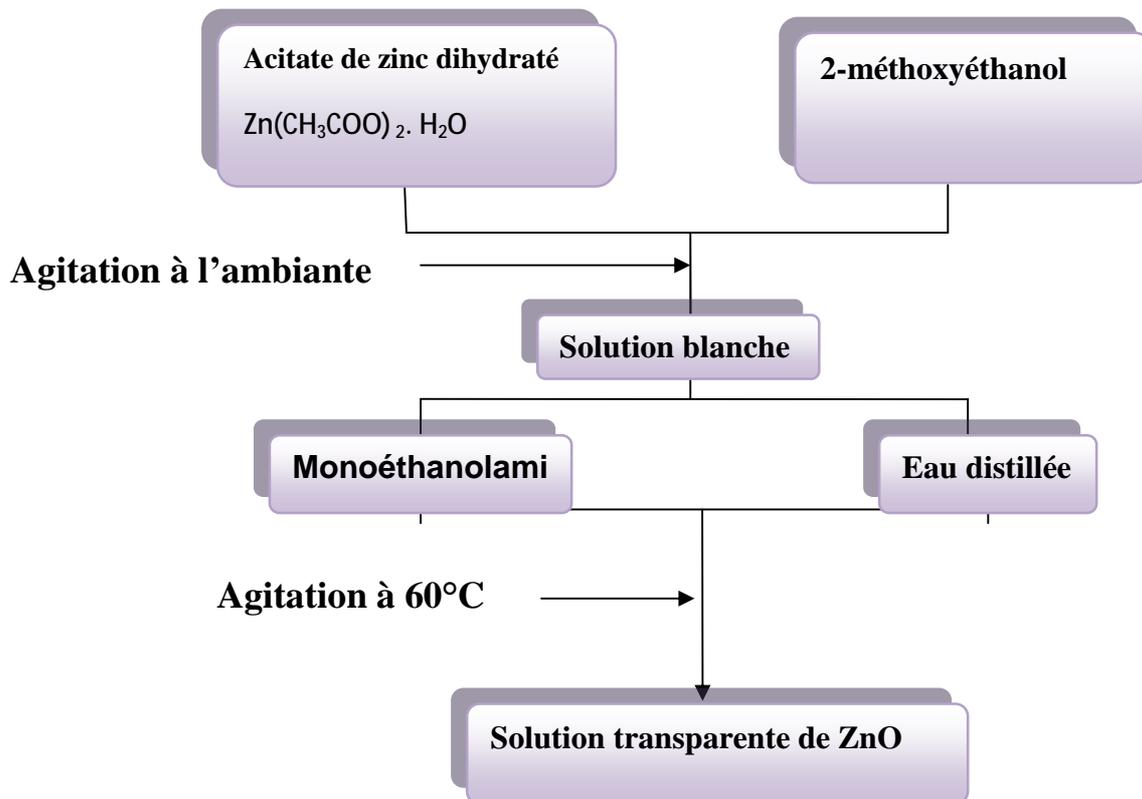


Fig. II.17 : Préparation de la solution de ZnO par sol gel.

#### II-4-1-2 Choix des substrats

Le choix des substrats est dicté par :

- L'adhésion : la solution doit adhérer au substrat.
- La composition chimique du substrat : le substrat ne doit pas contaminer les couches déposées par diffusion au cours des recuits.
- Les propriétés physiques : les propriétés physiques des substrats doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer. Un autre exemple est celui du coefficient de dilatation thermique, ce dernier doit être adéquat avec les recuits effectués

Le type de substrat utilisé pour le dépôt de nos couches minces de ZnO est le verre.

#### Le verre :

C'est un matériau amorphe très utilisé dans le domaine optique mais aussi dans le domaine de la haute technologique. Ses emplois sont variés donnant lieu à une

production très importante. Le verre que nous avons utilisé est le Corning 7059. Ce type de verre a été spécialement conçu pour le dépôt des films minces utilisés dans les circuits électroniques qui demande à leur tour des substrats ayant des propriétés électriques spécifiques.

Nous citons ci dessous quelques propriétés de ce verre [170] :

- Densité 2.76 g/cm<sup>3</sup>
- Indice de réfraction peut avoir les valeurs suivantes : 1.5440, 1.5354 et 1.5311
- Constante Diélectrique 5.84 MHz/ 200 C
- Résistivité 13.1 ohm-cm à 2500 C
- Transmittance ~70% ( $\lambda=320\text{nm}$ ) ; ~90% ( $\lambda=360\text{nm}$ ) ; >90% ( $\lambda=380 - 2200\text{nm}$ )

#### **II-4-1-3 Nettoyage des substrats :**

Cette étape est très importante pour l'obtention de couches minces de bonne qualité car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées. Les substrats de verre ont été nettoyés à l'acide chlorhydrique HCL puis à l'acétone (chauffé) et finalement rincés à l'eau distillée.

#### **I-4-1-4 Dépôt des couches minces élaborées à partir de sol par la technique «dip-coating»**

Le substrat (verre) est plongé dans la solution préalablement préparée, il est laissé pendant quelques secondes et ensuite il est retiré vers le haut avec une vitesse bien contrôlée et lente pour avoir des couches épaisses.

#### **II-4-1-5 Séchage des couches minces de ZnO :**

Le séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate car elle correspond à l'évaporation des solvants, c'est donc l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau. Nous nous sommes basé sur les études bibliographiques pour choisir la température et le temps de séchage adéquats. Ainsi, nos échantillons ont été séchés à 200°C pendant une durée de 10 mn [171].

**II-4-1-6 : L'irradiation des couches minces de ZnO par UV:**

Dans les techniques conventionnelles on utilise un traitement thermique (four) qui permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau pour réaliser la recristallisation des molécules. Il arrive aussi dans cette étape la fermeture des pores pour avoir des films plus denses. Or tous ces changements sont à l'origine d'un bouleversement de l'équilibre mécanique conduisant à la création de contraintes dans la couche mince.

Dans la technique conventionnelle il faut tenir compte de plusieurs facteurs comme :

- Le coefficient de dilatation thermique du substrat doit être plus proche de la température de recuit pour que le substrat ne fonde pas .
- Des craquelures destructives se passent suite à la relaxation du film.
- Un choc thermique peut arriver lorsqu'on sort les échantillons du four de recuit.
- Le contrôle de la taille des nanoparticules obtenues est difficile par cette technique

Dans notre cas nous avons procédé à l'élaboration des nos couches par une nouvelle technique « sol-gel modifiée » aussi facile à mettre en œuvre et qui permet d'éviter les difficultés causées par certaines contraintes citées plus haut. Le recuit thermique est remplacé par un recuit optique par irradiation avec un rayonnement UV.

**II-4-1-7 Optimisation des conditions d'élaborations**

Dans le but d'élaborer des couches minces de bonne qualité et surtout de contrôler la cristallisation, il faut passer par l'étape qui permet de déterminer le temps d'irradiation nécessaire à la cristallisation.

L'irradiation par UV s'effectue progressivement par des intervalles de temps de 4 à 8 heures. La qualité cristalline des échantillons est contrôlée après chaque étape de recuit optique. Plus le temps est grand plus la qualité est meilleure.

**II-5 ELABORATION DES COUCHES MINCES DE TiO<sub>2</sub>****II-5-1 préparation de sol**

La solution est préparée selon le procédé suivant :

On dissout quelques millilitres de titaniaume IV propoxide dans quelques millilitres d'éthanol (96%) à la température ambiante. Le tout est agité jusqu'à l'obtention d'une solution

blanche. En suite on ajoute quelques millilitres de HCl (catalyseur) et la solution devient alors transparente. Elle est portée ensuite à 60° pendant 2 heures.

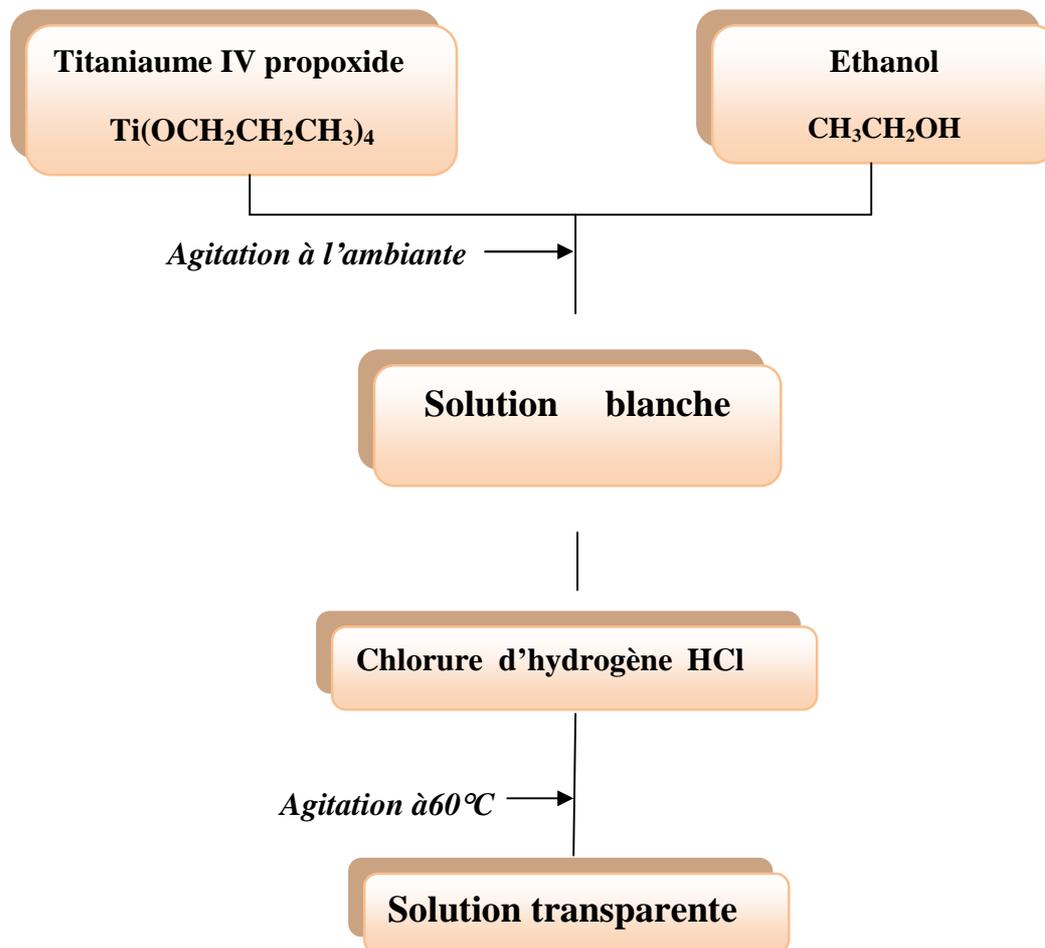


Fig II.18 : Préparation de la solution TiO<sub>2</sub> par Sol-Gel

### II-5-2 Le traitement optique des couches minces de TiO<sub>2</sub> :

Une fois déposées les couches minces de TiO<sub>2</sub>, ont subi un séchage à 100°C pendant 10mn suivi par une irradiation pendant 155 heures.

### II—6 LE DOPAGE DES COUCHES DE ZnO :

Le dopage des couches minces de ZnO a été effectué en ajoutant à la solution utilisée pour le dépôt des couches une certaine quantité d'un précurseur contenant soit l'élément Sn soit l'élément Sb.

**II-6 : CONCLUSION**

Dans ce chapitre nous avons basé notre étude sur deux points essentiels :

1. Nous avons donné un aperçu sur les méthodes les plus couramment utilisées pour la fabrication des nanomatériaux avec un exposé assez détaillé pour la méthode sol-gel.
2. Nous avons pu déterminer les conditions optimales pour la fabrication de couches minces des semi-conducteurs ZnO et TiO<sub>2</sub> en utilisant une méthode sol-gel modifiée. Les couches de TiO<sub>2</sub> nécessitent un traitement optique plus long car pour les mêmes conditions les couches de ZnO sont de meilleure qualité cristalline.

**III-1- INTRODUCTION**

Pour une étude plus complète sur les matériaux nouvellement fabriqués, il est nécessaire de bien déterminer tous leurs paramètres structuraux dont le but de définir leurs propriétés physico-chimiques .

Plusieurs techniques d'analyse complémentaires comme la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et l'observation direct par microscopie électronique permettent de faire une étude structurale sur les matériaux de très faibles tailles tel que les nano-cristaux des semi-conducteurs.

Pour la caractérisation structurale des matériaux élaborés (ZnO, TiO<sub>2</sub>), on a eu recours à deux techniques d'analyse complémentaires qui sont la diffraction des rayons X et la spectroscopie Infrarouge. Ces deux méthodes permettent de déterminer les paramètres cristallographiques, d'évaluer la taille et la qualité des cristaux et aussi d'identifier les liaisons chimiques entre les atomes des matériaux en se basant sur leurs modes de vibration.

**III-2- CARACTERISATION STRUCTURALE PAR LA DIFFRACTION DES RAYONS X**

La compréhension de la formation des matériaux est fortement associée à l'évolution des techniques de caractérisation et, dans le cas des solides cristallisés, la méthode de diffraction des rayons X a apporté des informations essentielles concernant la structure des cristaux, leur nature chimique et aussi de suivre l'évolution des phases cristallines. Cette technique exclut du champ d'étude tous les composés faiblement cristallisés ou amorphes pour les quels aucun signal ne pourra être détecté.

Pour des structures nouvellement élaborées, la diffraction des rayons X permet de les identifier par une simple comparaison de leur spectre avec des bases de données de plus de 69500 composés (JCPDS).

**III-2- 1 Principe de la diffraction des rayons X**

Les rayons X comme la lumière sont des ondes électromagnétiques qui se classent dans le large domaine des radiations. La longueur d'onde des rayons X dans le domaine cristallographique étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques 0,2-2,5Å°

des cristaux . Ils possèdent comme toute forme d'énergie radiante, un double caractère ondulatoire et corpusculaire qui se traduit par la formule de Broglie :

$$\lambda = h / mc$$

**Eq. 1**

Avec :

$\lambda$  = longueur d'onde

$h=6.6254.10^{-34}$ joule .Seconde (constante de Planck)

$C= 3.10^8$  m/s (vitesse de la lumière),

Le passage de l'énergie à la longueur d'onde est donné par la relation suivante :

$$E= hc/\lambda$$

**Eq. 2**

L'application numérique donne :

$$E(\text{ev}) =12398/ \lambda(\text{ \AA})$$

**Eq. 3**

Le cristal peut se décrire comme étant un empilement de plans d'atomes ayant un effet de miroir vis-à-vis à un faisceau monochromatique des rayons X. Dans le cas d'un miroir classique, la lumière est réfléchi quelle que soit la valeur de l'angle incident cela n'est plus vérifié pour le phénomène de diffraction.

En tenant compte de la similarité entre la longueur d'onde des RX et les distances interatomiques du cristal, la réflexion n'a lieu que pour certaines orientations des plans atomiques où il y aura une création d'interférences constructives.

Cette condition est définie par la loi de Bragg :

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

Eq 4

Tel que :

**d (hkl)** : C'est la distance inter réticulaire du réseau cristallin.

**$\lambda$**  : Est la longueur d'onde du faisceau incident.

**n** : Est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

**$\theta$**  : Représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon

### III-2-2 Principe de fonctionnement du diffractomètre

Il existe plusieurs techniques pour réaliser une expérience de diffraction X. Il faut distinguer dans un premier temps le type d'échantillon que l'en veut caractériser. Pour un échantillon pulvérulent qui contient des cristallites de taille suffisamment importante ( $>50\mu\text{m}$ ) on utilise un diffractomètres de poudre, mais pour un monocristal en utilisant un diffractomètre à quatre cercles. Ils sont constitués comme tous les appareils qui utilisent les rayonnements corpusculaires ou photoniques de trois éléments fondamentaux :

- La source du rayonnement (tube à rayons X).
- Le porte échantillon.
- Le système de détection.

L'un des appareils les plus utilisés en diffraction X, est le diffractomètre Bruker D8 Advance figure (III-1). Il est constitué d'une source de rayons X fixée et un détecteur animé d'un mouvement de rotation de vitesse  $2\omega=2d\theta/dt$  . Pour une rotation de  $2\theta$  le goniomètre qui porte l'échantillon tourne avec un angle  $\theta$ . Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle  $\theta$  correspondant à une famille de plans (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée.

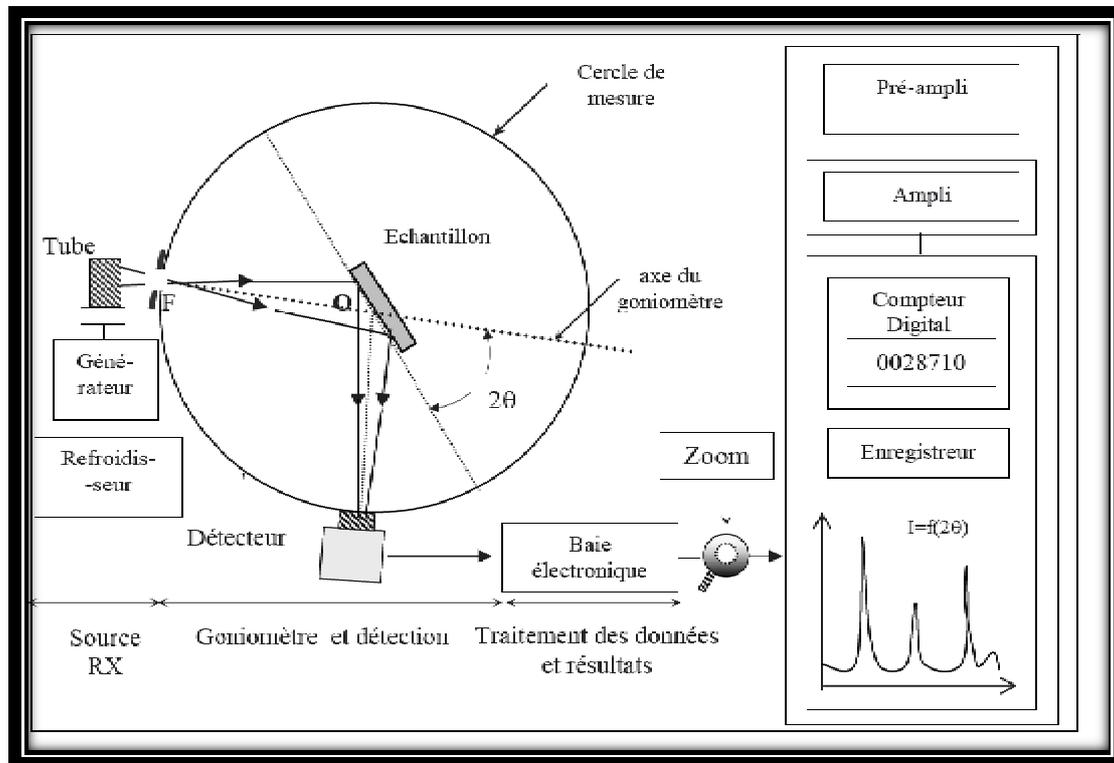
Après la détection des photons, le compteur les transforme en charge électrique, ensuite ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction comme le montre la figure (III.2)

La méthode des poudres donne toutes les probabilités de diffraction chez le matériau étudié sous sa forme poudre. C'est de cette façon qu'ils sont construits les spectres des

données d'échantillons de référence JCPDS. En peut aussi savoir si le matériau présente une orientation préférentielle en comparant les intensités diffractées pour chaque pic avec celles de la référence en poudre.



**Fig.III.1** Image d'un diffractomètre Bruker D8Advance



**Fig. III.2** Schéma du principe d'un diffractomètre de poudre [1]

### III-2-3 Caractérisation structurale des couches minces de ZnO par DRX

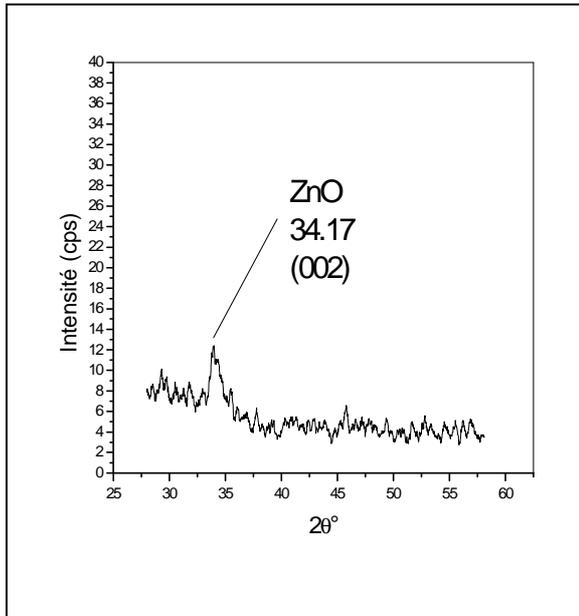
Les spectres de diffraction des rayons X, ayant servis à la caractérisation des matériaux élaborés, ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type Bruker D8 advanced figure (III.1).

Les rayons X utilisés proviennent de l'émission  $K_{\alpha}$  ( $k_{\alpha 1}$ ,  $k_{\alpha 2}$ ) du cuivre, de longueur d'onde  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  filtrée par un monochromateur en graphite.

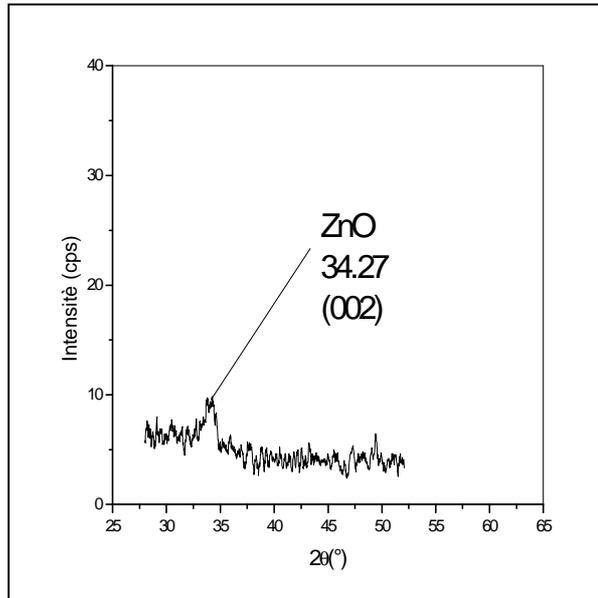
#### III-2-3 -1 Spectre de diffraction X d'une couche mince de ZnO préparée par la voie sol-gel modifiée

Notre échantillon est préparé par la voie sol-gel. La couche de ZnO est déposée sur un substrat en verre par la technique Dip-Coating. La couche a été soumise à une irradiation UV pendant des cycles de temps différents.

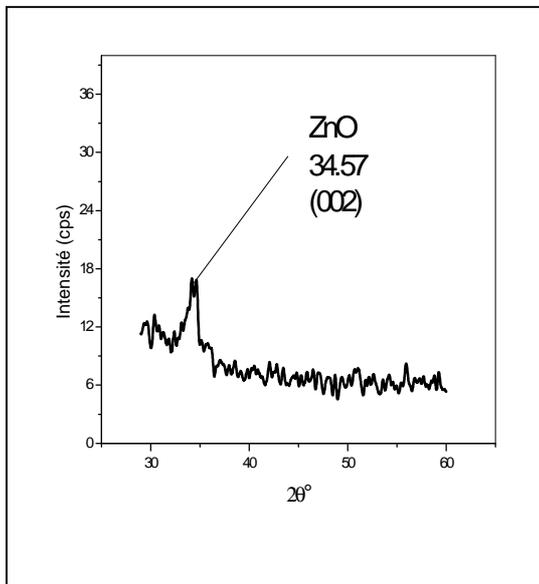
- La première étape 12 Heures d'irradiation par UV
- La deuxième étape 20 Heures d'irradiation par UV
- La troisième étape 36 Heures d'irradiation par UV
- La quatrième étape 84 Heures d'irradiation par UV



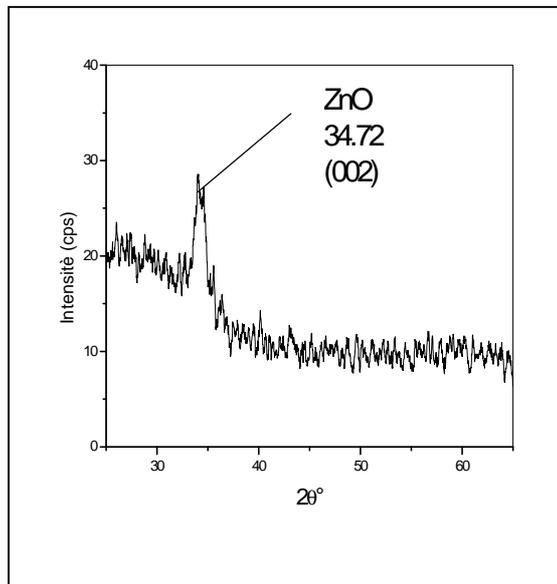
ZnO irradié par UV pendant 12 Heures



ZnO irradié par UV pendant 20 Heures



ZnO irradié par UV pendant 36 Heures



ZnO irradié par UV pendant 48 Heures

Figure III-3 : Diagrammes de diffraction des RX de ZnO (6 couches) irradié par UV pendant des temps différents

La figure (III-3) montre l'existence d'un pic à  $2\theta = 34.17$ ,  $2\theta = 34.27$ ,  $2\theta = 34.57$ ,  $2\theta = 34.72$  pour des heures d'irradiation égales à 12H, 20H, 36H et 84H par UV. En se basant sur les données de la fiche JCPDS de ZnO figure (III.4) on a pu déduire que ce pic correspond au plan (002) de ZnO (structure wurtzite) avec une orientation préférentielle selon l'axe C, mais on note un léger décalage dans la position de l'angle de diffraction par rapport à celle rapportée dans la fiche JCPDS. Ce décalage est dû à la contraction des paramètres de la maille de ZnO induite par la très faible taille des cristallites.

On constate aussi une augmentation de la taille des cristallites de ZnO avec l'augmentation du temps d'irradiation.

35-1451		Wavelength= 1.5418			
ZnO	$2\theta$	Int	h	k	l
Zinc Oxide	31.796	57	1	0	0
	34.451	44	0	0	2
	36.283	100	1	0	1
Zincite, syn	47.580	23	1	0	2
Rad.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	56.653	32	1	1	0
Out of: 17.7 Int.: Diffract. I/100r.:	62.921	29	1	0	3
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)	66.141	4	2	0	0
	68.025	25	1	1	2
	69.184	11	2	0	1
	72.630	2	0	0	4
	77.028	4	2	0	2
Sys: Hexagonal S.G: P6 <sub>3</sub> mc (186)	81.450	1	1	0	4
a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021	89.899	7	2	0	3
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 2 mp:	92.881	3	2	1	0
Ref: Ibid.	95.405	6	2	1	1
	98.720	4	1	1	4
	100.092	2	2	1	2
	104.259	5	1	0	5
Dx: 5.675 Dm: SS/POM: F <sub>27</sub> = 131(.0071 . 29)	107.556	1	2	0	4
	110.525	3	3	0	0
ca: rpo: 2.013 sy: 2.029 Sign: + 2V:	116.428	8	2	1	3
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 504	121.737	4	3	0	2
	125.367	1	0	0	6
	134.150	3	2	0	5
	136.752	1	1	0	6
Color: Colorless	138.758	2	2	1	4
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $\alpha(l_{obs}) = \pm 0.01$ . A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white, PSC, hP4. To replace 5-884 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.	143.195	3	2	2	0

Fig. III.4 Fiche JCPDS de ZnO.

La taille moyenne des cristallites est déterminée en appliquant la relation de Scherrer (Eq III-5) [2,3] et en supposant que les cristallites de ZnO sont sphériques :

$$D = \frac{\lambda 0.9}{\Delta(\theta) \cos \theta}$$

Eq III-5

Où

**D**: le diamètre moyen des cristallites

$\lambda$  : la longueur d'onde des rayons X utilisés ;

$\Delta(\theta)$  : la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction ;

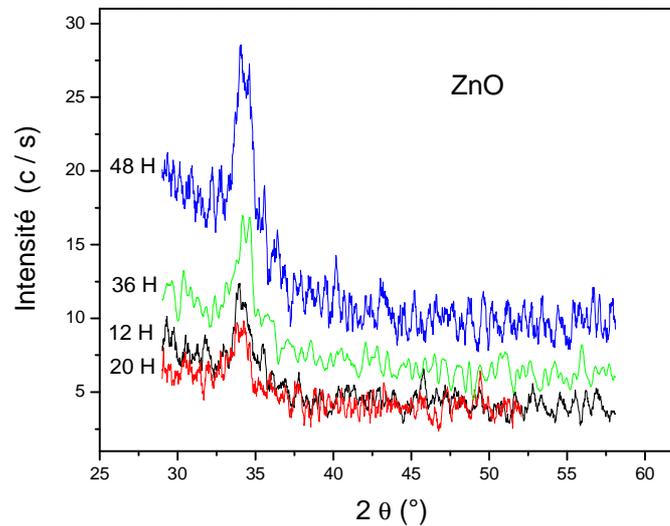
$\theta$  : l'angle de diffraction de Bragg de chaque pic de diffraction

Le tableau III-1 montre bien l'évolution de la taille moyenne des cristallites de ZnO avec le temps de l'irradiation avec l'UV.

**Tableau III.1** : Evolution de la taille moyenne des cristallites de la couche mince de ZnO en fonction du temps d'irradiation par UV

<b>Temps d'irradiation(H)</b>	<b>2<math>\theta</math>(°)</b>	<b>FWMH(°)</b>	<b>Orientation des cristaux (hkl)</b>	<b>Tailles moyennes (nm)</b>
<b>12 Heures</b>	34.03	1.09	(002)	7.62
<b>20 Heures</b>	34.24	0.94	(002)	8.79
<b>36 Heures</b>	34.19	0.93	(002)	8.88
<b>84 Heures</b>	34.11	0.88	(002)	9.43

La figure III.5 montre l'augmentation de l'intensité du pic de diffraction de ZnO (plan (002)) en fonction de l'augmentation du temps d'irradiation par UV. Cette augmentation de l'intensité de diffraction indique que le phénomène de croissance se poursuit avec l'irradiation Et que la taille des cristallites de ZnO augmente progressivement (Fig.III.5).



**Fig. III.5 :** Augmentation de l'intensité du pic de diffraction (002) en fonction du temps d'irradiation par l'UV

#### III-2-3 -4 Caractérisation d'une couche mince de TiO<sub>2</sub>

Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu à partir d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> préparée par la méthode sol-gel modifiée est représenté sur la figure III.7. La couche a été soumise à l'irradiation par un rayonnement UV pendant 155 heures. On peut constater que seulement il y a un début de cristallisation par l'apparition d'un pic de diffraction de faible intensité vers  $2\theta = 22.5^\circ$ . Ce seul pic de diffraction ne permet pas de déduire la phase synthétisée. Malgré le nombre d'heures important du recuit optique la cristallisation reste non satisfaisante. Ce résultat est probablement dû à la faible intensité de la lampe UV utilisée et à la haute énergie de liaison de TiO<sub>2</sub>.

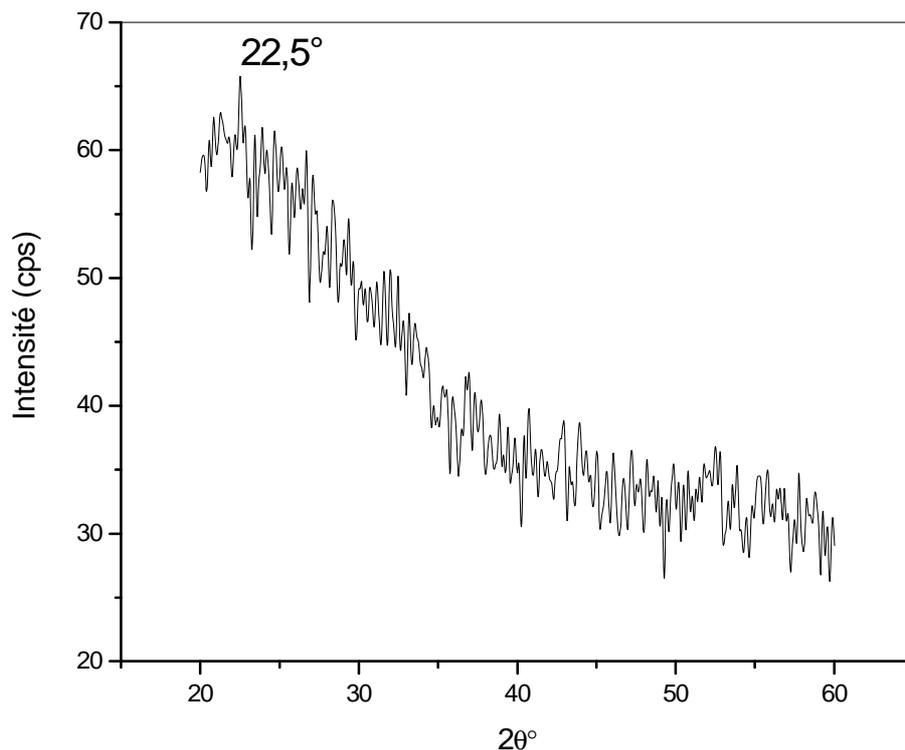


Fig III.7 : Diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de TiO<sub>2</sub> préparées par la technique Dip-Coating sous un traitement optique par la lampe UV pendant 155H

### III-3 CARACTERISATION PAR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (ou FTIR :Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des matériaux. En effet, c'est une méthode de caractérisation rapide et sensible, elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

#### III-3-1 Principe la spectroscopie Infrarouge

Une molécule peut être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Or, sous l'action de l'agitation thermique, les molécules vont être animées par des mouvements de translation, de rotation et de vibration de leurs liaisons chimiques. Ces vibrations se font à des fréquences différentes qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. De plus il est à noter que la plupart des fréquences des vibrations moléculaires correspondent au domaine infrarouge du

rayonnement électromagnétique. Lorsqu'on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans le domaine infrarouge, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente est égale à une des fréquences de vibration de la molécule. Cette fréquence est donnée selon la loi de Hook par la formule suivante :

$$v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{(m1 + m2)}{m1m2}}$$

### III.3 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la caractérisation structurale des couches minces de ZnO et TiO<sub>2</sub> par la diffraction des rayons X .

La diffraction des rayons X nous a permis de confirmer la formation de ZnO de structure hexagonale (wurtzite) avec une orientation préférentielle selon l'axe c. nous avons observé un décalage des pics de diffraction dû aux contractions des paramètres de la maille vu la très faible taille des cristallites. Nous avons constaté aussi pour le TiO<sub>2</sub> que la puissance de l'onde incidente n'est pas suffisante pour avoir une croissance satisfaisante des cristallites de TiO<sub>2</sub>.

**IV-1 : INTRODUCTION**

Les nano-cristaux des semi-conducteurs présentent des propriétés optiques intéressantes. A l'échelle nanométrique sous l'effet de la réduction de la taille on assiste à une modification profonde de ces propriétés. Ces dernières sont mises en évidence par plusieurs techniques de caractérisation et en particulier la spectroscopie UV-Visible et la photoluminescence. La combinaison de ces deux techniques permet de déterminer plusieurs paramètres optiques des matériaux étudiés.

**IV-2 : CARACTERISATION OPTIQUE****IV-2-1 : Spectrophotométrie UV -visible**

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode d'analyse très précise et simple à mettre en œuvre. Elle repose sur l'excitation des substances (minérales ou organiques) par une onde électromagnétique qui provoque une perturbation dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules laquelle se traduit par la transition des électrons vers des états électroniques supérieures. Ces transitions se font dans le domaine du visible (350 à 800 nm) et de l'ultraviolet (190 à 350nm). A partir des spectres UV-visible il est possible de déterminer le seuil d'absorption optique des échantillons et de mettre en évidence la présence éventuelle des pics excitoniques et de faire apparaître les bandes d'absorptions et les domaines de transparence des matériaux étudiés. De plus elle permet d'estimer la taille des cristallites des nano-cristaux en se basent sur l'approximation de la masse effective.

**IV-2-1-1 Principe de la spectrophotométrie UV -visible**

Le principe de cette méthode est basé sur quatre éléments essentiels (figure IV.1) :

- Une source de rayonnement qui est constituée en général par deux lampes, l'une à décharge (deutérium) pour émettre dans l'ultraviolet (190-350nm) et l'autre à filament de tungstène pour le domaine visible (350-800nm).
- Un monochromateur qui transforme la lumière de la source (poly-chromatique) en un faisceau monochromatique à l'aide de lentilles convergentes.
- Une chambre noire qui contient l'échantillon à caractériser et la référence.
- Un détecteur (photodiode et photomultiplicateur).

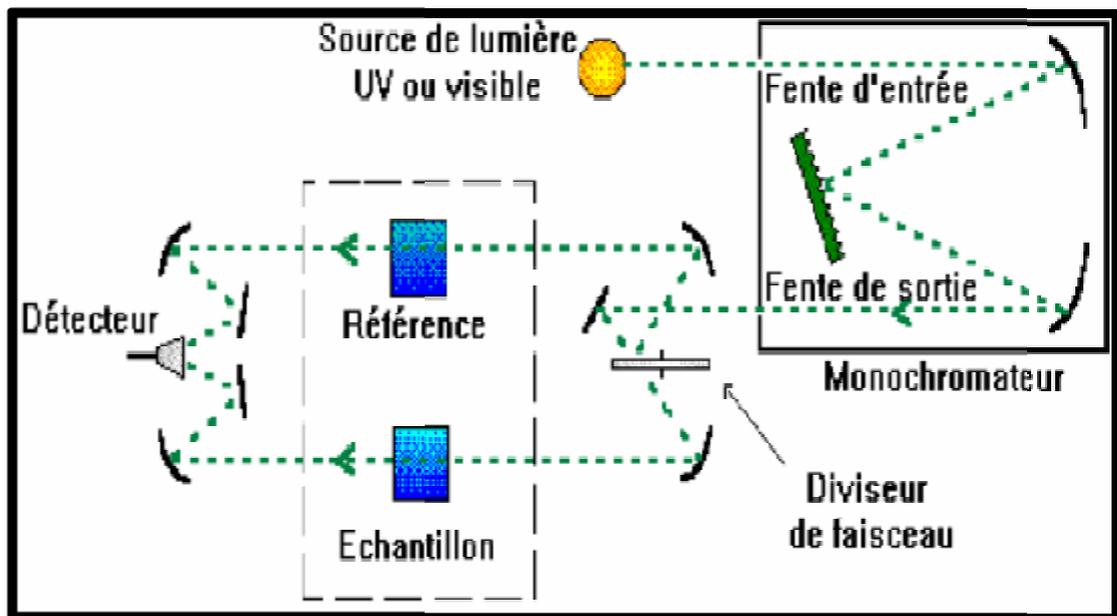


Fig. IV.1 Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau

Les mesures d'absorption optique effectuées sur nos échantillons ont été réalisées à température ambiante en utilisant un spectrophotomètre du type Shimadzu UV 3101 PC (Fig. IV. 2), dont la gamme spectrale s'étend de 190 à 3200nm.



Fig. IV.2 Photographie du spectrophotomètre UV-Visible  
(Shimadzu UV 3101 PC)

## IV-2-1-2 Caractérisation par absorption optique des échantillons élaborés

## IV-2-1-2-1 Spectres d'absorption optique des couches minces de ZnO

Les figures IV.3 (a et b) représentent le spectre d'absorption optique, respectivement en longueur d'onde et en énergie, pour les couches minces de ZnO pur préparées par la méthode Sol-gel suivie d'un traitement optique par irradiation UV pendant 2 heures.

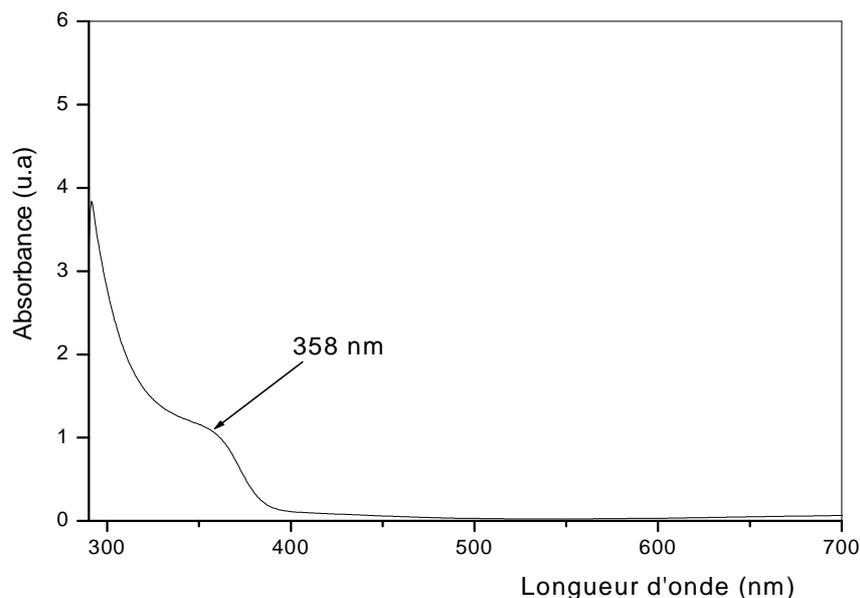


Fig.IV.3.a Spectre d'absorption optique des couches minces de ZnO irradiées par la lampe UV pendant 12 heures.

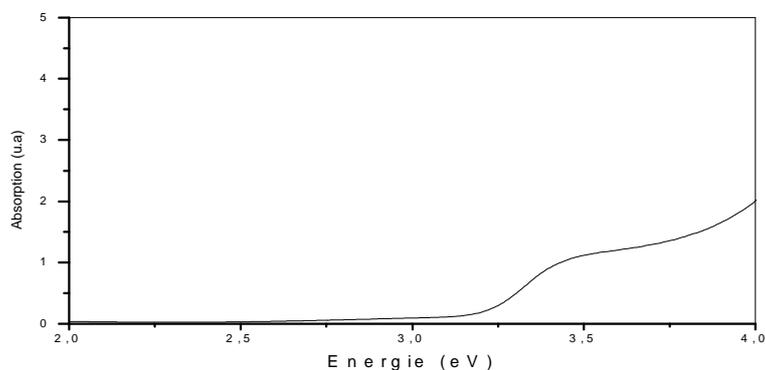


Fig.IV.3.b Spectre d'absorption optique des couches minces de ZnO irradiées par la lampe UV pendant 12 heures

Nous remarquons que les couches sont transparentes dans le domaine visible et présentent un épaulement assez large dans le visible-proche ultraviolet ce qui indique que les cristallites de ZnO sont de taille très faible (nanométrique) mais n'ont pas la même taille et présentent une dispersion en taille assez importante.

Le gap optique déterminé par la méthode de la dérivée seconde (fig IV.4) a une valeur de 3.77 eV. Nous remarquons que cette valeur est supérieure à celle du cristal massif (3.37eV) ce qui indique que nous avons un confinement quantique des cristallites de ZnO

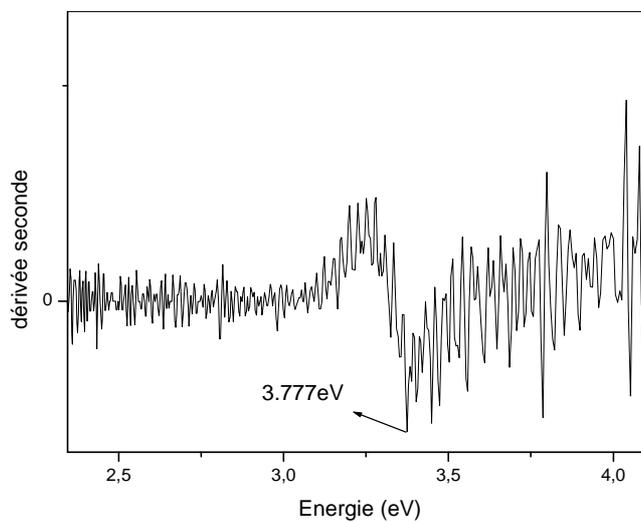


Fig.IV .4 la dérivée seconde de ZnO

La taille moyenne des cristallites de ZnO formant la couche est estimée en utilisant le Model de la masse effective [175].

$$E(R) - E(g) + E(ex) = \frac{h^2}{2\mu R^2}$$

Eq.1

$E(R)$  est le gap optique des cristallites de ZnO de la couche ;

$E(g)$  gap du ZnO massif ;

$h$  la constante de *Planck* ;

$\mu$  : la masse réduite de la paire électron / trou

$R$  : le rayon moyen de la particule ;

La valeur trouvée est de 5nm. Cette valeur est bien supérieure à celle du rayon de Bohr de l'exciton libre du ZnO massif qui égal à 1.3nm. Ce qui confirme le confinement faible des cristallites de ZnO.

#### IV-2-1-2-2 : Spectres d'absorptions pour les couches minces de ZnO traitées par la lampe UV dans un temps varié

Dans cette partie de travail on a d'abord irradiée notre échantillon jusqu'à 2Heures par la lampe UV(24W) ensuite on a augmenté le temps d'irradiation d'une manière ordonnée (chaque 8Heures on fait l'irradiation par UV) Les figures IV. 4(a,b) montrent les spectres d'absorption optique respectivement en longueur d'onde et en énergie .

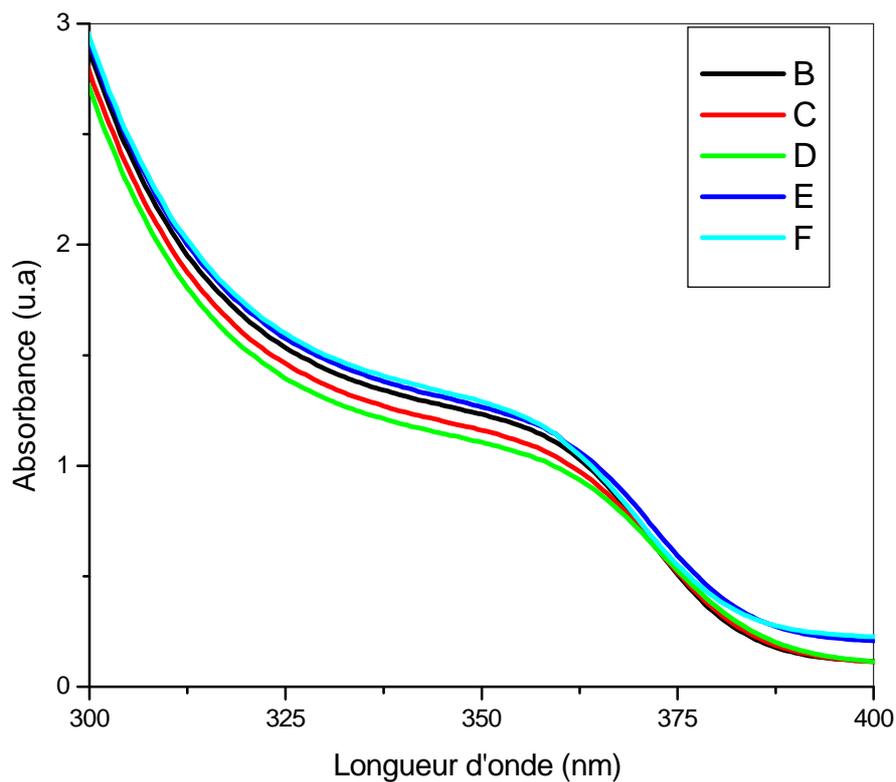


Fig.IV.4.a : Spectres d'absorption optique des couches minces de ZnO en fonction du temps d'irradiation.

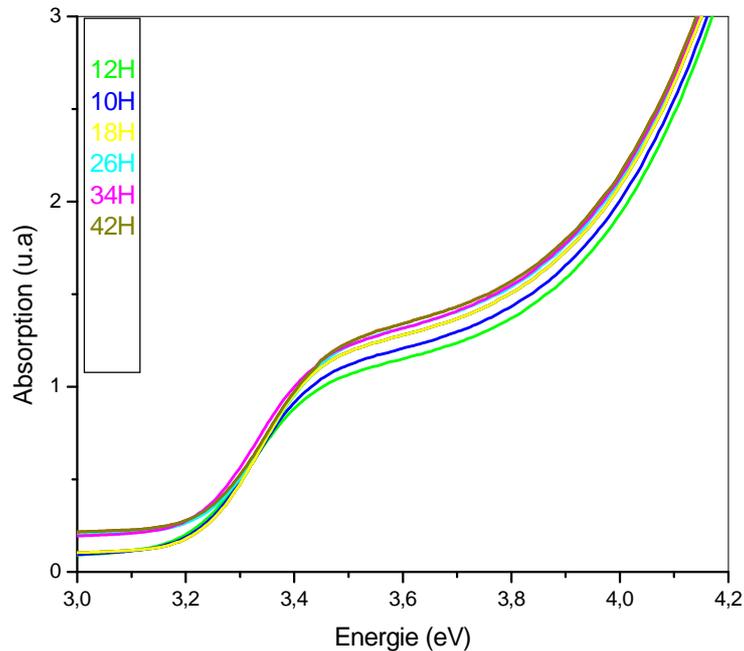


Fig.IV.4.b Spectres d'absorption optique des couches minces de ZnO en fonction du temps d'irradiation .

On remarque tout d'abord que l'échantillon est transparent pour les longueurs supérieures à 400nm comme on peut observer un épaulement assez large qui indique une dispersion en taille importante. On note un déplacement du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation du temps d'irradiation par le rayonnement UV. Cette constatation signifie que la taille des cristallites augmente avec le temps d'exposition à la radiation UV

La croissance des cristallites de ZnO est confirmée par la détermination du gap optique (méthode de la dérivé seconde) qui augmente avec le temps d'irradiation et aussi par l'estimation des tailles de ces cristallites par le modèle de la masse effective dont les valeurs sont résumés dans le tableau IV.1.

Tableau.IV.1 Résumé du calcul pour le gap et la taille des cristallites de ZnO

Le temps d'irradiation en Heures	Le gap (eV)	La taille (nm)
2H	<b>3.377</b>	<b>5.000</b>
10H	<b>3.448</b>	<b>3.410</b>
18H	<b>3.449</b>	<b>3.380</b>
26H	<b>3.450</b>	<b>3.450</b>
34H	<b>3.465</b>	<b>3.470</b>

On remarque que les tailles des cristallites sont très faibles d'ordre nanométrique mais elles sont toutes supérieures au rayon de Bohr du cristal massif de ZnO qui est égale à 1.3 nm, ceci confirme qu'on est en présence d'un confinement quantique faible.

Les tailles augmentent au fur et à mesure que la durée de l'irradiation augmente, ceci est en parfait accord avec ce qu'on a trouvé plus haut c'est à dire le Red shift du gap en fonction de la durée de l'irradiation

#### **IV-2-1-2-3 : Spectres d'absorption optique pour les couches minces de TiO<sub>2</sub> traitées par la lampe UV**

Les figures IV.5(a et b) représentent les spectres d'absorption optique, respectivement en longueur d'onde et en énergie, pour les couches minces de TiO<sub>2</sub> pur préparés par la méthode Sol-Gel suivie d'un traitement optique par irradiation UV pendant 53 Heures .

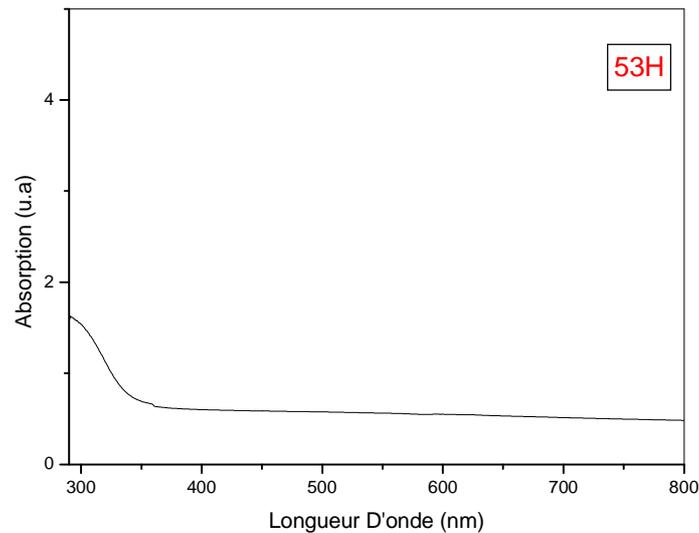


Fig.IV.5 .a .b Spectres d'absorption optique des couches minces de TiO<sub>2</sub>

On remarque clairement que ces couches sont transparentes et que le seuil d'absorption est situé à la valeur 358 nm dans le domaine proche ultraviolet. Il est décalé vers les hautes énergies par rapport à celui du cristal massif de TiO<sub>2</sub>. La position du seuil d'absorption indique que les cristallites de TiO<sub>2</sub> sont de très faible taille (nanométrique)

#### **IV-2-1-2-4 Spectres d'absorptions pour les couches minces de TiO<sub>2</sub> traitées par la lampe UV dans un temps varié**

Comme pour les couches de ZnO, nous avons irradié les couches de TiO<sub>2</sub> pendant des temps variables pour voir le phénomène de la croissance des cristallites de TiO<sub>2</sub>.

Nous avons comme pour ZnO remarqué un décalage du seuil d'absorption vers les grandes énergies (Figure IV.9) ce qui signifie une augmentation de la taille des cristallites de TiO<sub>2</sub> en fonction de l'augmentation du temps de l'irradiation par le rayonnement ultraviolet.

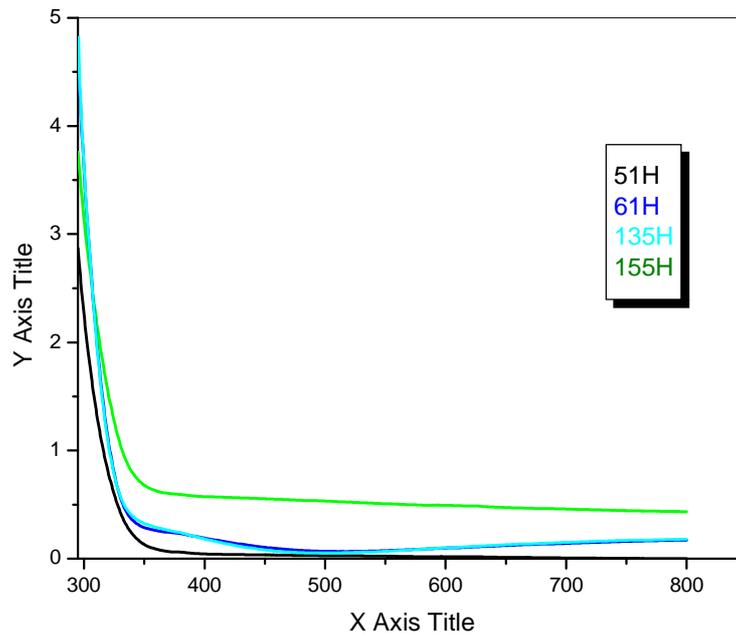


Fig.IV.9 spectres d'absorption optique des couches minces de  $\text{TiO}_2$  irradiées par UV pour un temps variable.

#### IV-2-2 : PHOTOLUMINESCENCE

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une méthode d'analyse non destructive, très intéressante pour la caractérisation optique des semi-conducteurs ou des isolants.

On appelle luminescence l'émission de tout rayonnement électromagnétique (visible, ultra-violet, infrarouge) qui n'est pas d'origine purement thermique. Elle peut être provoquée par différentes manières, notamment en irradiant le matériau par différentes sources :

- Lumineuse (photon) c'est la photoluminescence
- Des rayons X c'est la luminescence X ou roentgenoluminescence
- Des électrons accélérés c'est la cathodoluminescence
- Des particules  $\alpha$ ,  $\beta$  c'est la radioluminescence
- Un champ électrique c'est l'électroluminescence

Le phénomène de luminescence se décompose au moins en deux phases : l'excitation du système électronique de la substance et sa d'excitation au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit. L'excitation et l'émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit en particulier à distinguer deux types d'émission lumineuse : la fluorescence lorsque l'émission suit instantanément l'excitation et la phosphorescence quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long.

**IV-2-2-1 Principe de la photoluminescence :**

Le principe de cette technique est illustré sur la figure IV.3, la source lumineuse est par exemple une lampe à Xénon. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon.

Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un détecteur de contrôle (photodiode de référence) au moyen d'une lame semi-transparente (Beam Splitter).

Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est dirigé vers le monochromateur d'émission. Après la sélection de la longueur d'onde d'émission, l'intensité correspondante est mesurée par le photomultiplicateur.

L'intensité du faisceau excitateur, nécessaire à la détermination du rendement quantique  $\eta$ , est mesurée à l'aide de la photodiode de référence. Le signal électrique analogique des photomultiplicateurs est transformé en signal digital.

Des circuits électroniques spécifiques assurent la connexion entre la partie optique de l'appareil et le micro-ordinateur. Les différentes mesures sont dirigées depuis le micro-ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL Winlab.

Les spectres d'émission et d'excitation ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 55 figure IV.5.

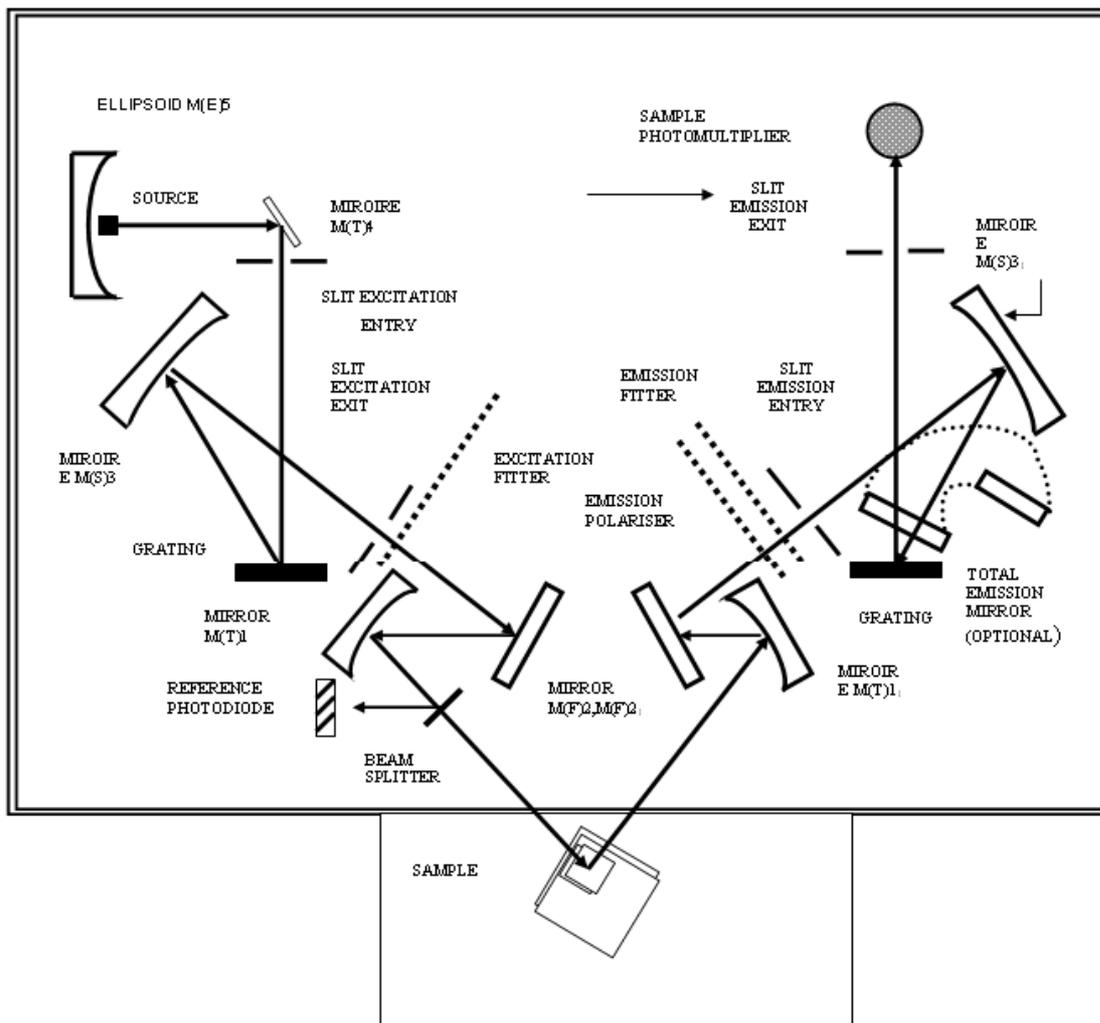


Fig. IV.4 Schéma de principe du montage de caractérisation par photoluminescence

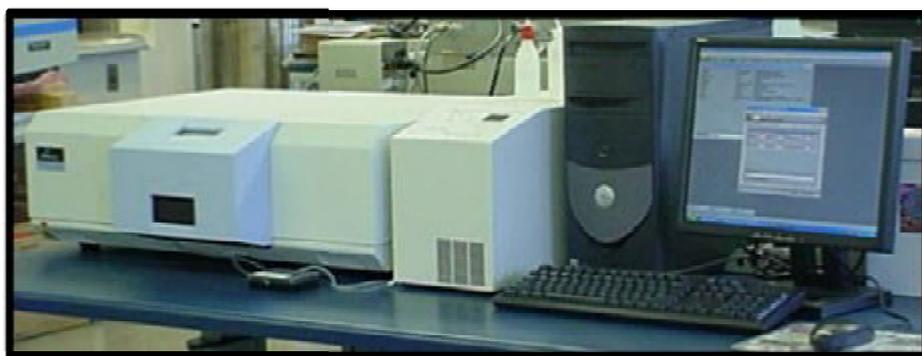


Fig. IV.5 Photographie du Spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 55.

IV-2-2-2 Caractérisation par photoluminescence des échantillons :

IV-2-2-3 Caractérisation par la photoluminescence des couches minces ZnO

Les figures IV.10 a et b représentent respectivement les spectres de la photoluminescence des couches minces de ZnO en fonction de la longueur d'onde et de l'énergie. On observe des pics plus intense dans l'UV et le visible .

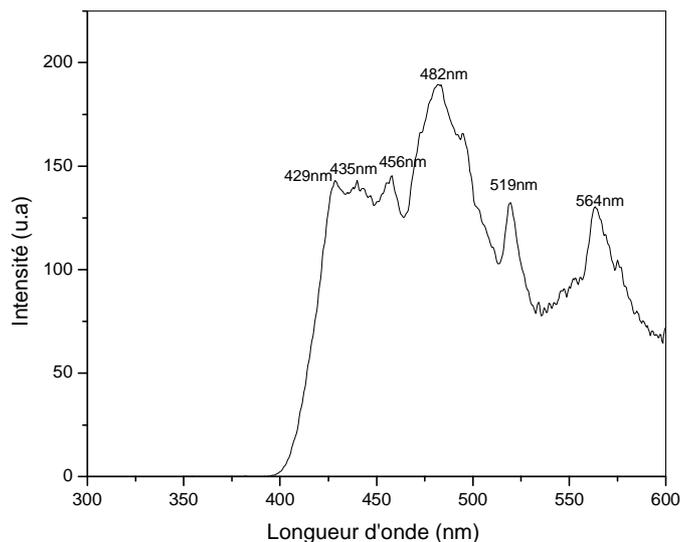


Fig IV.10a : Spectres de la photoluminescence des couches minces de ZnO en fonction de la longueur d'onde

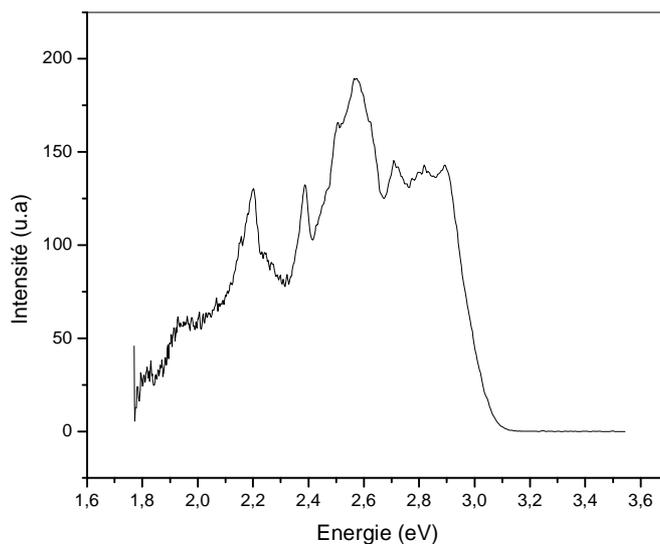


Fig IV.10b : Spectres de la photoluminescence des couches minces de ZnO en fonction de l'énergie

**IV-3 : CONCLUSION**

La caractérisation par absorption optique fait apparaître des bandes d'absorption de ZnO et TiO<sub>2</sub> cela confirme le résultat de la diffraction X concernant la formation des cristallites de ZnO ou de TiO<sub>2</sub> mais de très faible taille (nanométrique)

Les spectres de photoluminescence ont fait ressortir des bandes de luminescence dues à des recombinaisons radiatives des porteurs de charge piégés dans des sites sur la surface des cristallites.

## Conclusion générale

### Conclusion générale

Les techniques utilisées pour le recuit dans la méthode Sol-Gel nécessitent un recuit thermique qui donne des couches parfaites et homogènes mais la maîtrise des tailles et des cinétiques de croissance des couches reste incontrôlable. C'est pour quoi nous nous sommes intéressés en particulier à utiliser une méthode sol-gel modifiée basée sur un recuit optique dont la mise en œuvre est très simple et permet de suivre facilement l'évolution de la croissance des cristallites du semi-conducteur synthétisé comme elle permet de choisir la taille des cristallites par un temps de recuit optique bien déterminé.

Nos couches minces ont été déposées selon le procédé Sol-Gel par la technique de trempage –tirage (Dip –Coating). Pour le premier semi-conducteur ZnO la solution a été préparée par le mélange de l'acétate de zinc dihydraté et 2-méthoxyéthanol (solvant) et du monoéthanolamine (stabilisant) plus quelques gouttes d'eau distillés pour accélérer l'hydrolyse tandis que le deuxième semi-conducteur TiO<sub>2</sub> a été préparé par le mélange de titaniaume IV propoxide et de l'éthanol (solvant) et avec en plus du HCl comme catalyseur. Les échantillons élaborés ont été traités par un recuit optique à l'aide d'un rayonnement UV.

La caractérisation structurale a été faite par la diffraction des rayons X qui nous a confirmé la formation de cristallites de ZnO de structure hexagonale (wurtzite) et d'orientation préférentielle suivant le plan (002). Pour le TiO<sub>2</sub> nous avons obtenu une structure métastable avec un début de formation des cristallites. Cette caractérisation nous a permis aussi d'évaluer les différentes tailles des cristallites qui forment nos couches minces. Ces dernières ont été estimées par la formule de Scherrer et ont un ordre de grandeur de quelques nanomètres.

L'étude de l'absorption optique des nanocristaux de ZnO et de TiO<sub>2</sub> montre un décalage du seuil d'absorption vers les hautes énergies par rapport aux cristaux massifs respectifs à cause par l'effet quantique induit par la taille nanométrique. Les estimations de tailles moyennes des nanocristaux de ZnO et de TiO<sub>2</sub> indiquent qu'on est dans un régime de confinement faible. Le spectre de photoluminescence de ZnO à montrer l'existence des pics au voisinage du gap du cristal massif (transition bande à bande) pour une onde d'excitation égale à 325nm.

## ***Résumé***

### *Etude des propriétés structurales et optiques de nanocristaux semi-conducteurs à grand gap synthétisés par voie sol-gel modifiée*

Ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces de ZnO et TiO<sub>2</sub> qui ont été synthétisées à température proche de l'ambiante en utilisant une méthode Sol-Gel modifiée et la technique de dépôt dip-coating «Trempage-Tirage». Les deux semi-conducteurs ont été préparés selon deux protocoles différents : Pour ZnO le protocole consiste à mélanger le précurseur d'acétate de zinc dihydraté et le solvant 2-méthoxyéthanol avec le monoéthanolamine comme stabilisateur, alors que pour TiO<sub>2</sub> le protocole consiste à dissoudre le titaniaume IV propoxide dans l'éthanol (solvant) avec l'ajout de HCl comme catalyseur. Après dépôt les couches sont irradiées par un rayonnement UV.

La caractérisation structurale des couches minces de ZnO et TiO<sub>2</sub> a été réalisée par diffraction des rayons X. Elle a confirmé la formation des cristallites des deux semi-conducteurs ZnO et TiO<sub>2</sub> et a permis de déterminer la taille nanométrique des cristallites.

Une première caractérisation par mesure d'absorption optique, dans le domaine UV – visible, a montré un déplacement du seuil d'absorption pour les couches ZnO et TiO<sub>2</sub> vers les hautes énergies (courtes longueurs d'ondes) par rapport à celui du cristal massif des deux semi-conducteurs. Ce décalage est dû au confinement quantique induit par effet de réduction de la taille.

Une deuxième caractérisation optique par mesure de la photoluminescence a montré que les échantillons élaborés présentent des bandes d'émission intenses dans le domaine visible et du proche UV. Cette émission intense fait des matériaux élaborés des candidats potentiels pour des applications pratiques dans le domaine de l'optique et du photovoltaïque.

**Mots Clés :** *Couches Minces, ZnO,TiO<sub>2</sub>, irradiation UV, diffraction des rayons X, absorption optique, photoluminescence, Sol-Gel, Dip-Cointing..*

## ABSTRACT

### *Study of structural and optical properties of semiconductor nanocrystals with large gap synthesised by Sol gel modified method .*

This thesis concerns the development and characterization of thin films of ZnO and TiO<sub>2</sub>, which were conducted at temperatures close to room temperature using the sol-gel method with a deposition technique "Dip Coating." The Both samples were prepared by two different solutions: the first is to add the precursor of zinc acetate dihydrate and the solvent 2-methoxyethanol with monoethanolamine as a stabilizer, while the second is to dissolve the titaniaume IV propoxide in ethanol (solvent) with the addition of HCl as catalyst.

Structural characterization of thin films of ZnO and TiO<sub>2</sub> was carried out by X-ray diffraction. It confirmed first, the formation of crystallites for both samples irradiated by UV light for 84 hours and 155 hours in the case of ZnO and TiO<sub>2</sub>, respectively, and secondly to determine their crystal structures and their small size does not exceed a few of nanometers.

Characterization by measurement of optical absorption in the UV – visible domain, showed a shift of absorption edge for ZnO and TiO<sub>2</sub> layers to high energies (short wavelengths) compared to that of bulk crystal of the latter two. This discrepancy is due to quantum confinement effect induced by size reduction.

A second optical characterization by photoluminescence measurement showed that the samples prepared exhibit intense emission bands in the visible and near UV. This observation led us to practical applications in area of optic and photovoltaic.

*Keywords:* Thin Film, ZnO, TiO<sub>2</sub>, UV light, X-ray diffraction, Optical absorption, Photoluminescence, Sol-Gel, Dip-Cointing.

## الملخص

دراسة الخصائص البنيوية لنانوبلورات أنصاف النواقل ذات الفجوة الواسعة المحضرة بطريقة صول الجال المعدلة

هذا العمل يخص تحضير ودراسة رقائق  $ZnO_2$  و  $TiO_2$  المحضرة عند درجة الحرارة العادية باستعمال طريقة صول الجال المعدلة و تقنية Dip – Coating .

تحضير أنصاف النواقل تم بطريقتين مختلفتين :

بالنسبة إلي  $ZnO_2$  تم بواسطة تخليط المواد:

acétate de zinc dihydraté , le solvant 2-méthoxyéthanol , le monoéthanolamine

بالنسبة إلي  $TiO_2$  تم بواسطة تخليط المواد:

titanium IV propoxide , l'éthanol , HCl

بعد التحضير الرقائق تم وضعهم تحت اشعاع UV .

الدراسة البنيوية لأنصاف النواقل  $ZnO_2$  و  $TiO_2$  تمت بواسطة انعراج الاشعة السينية RX وقد اظهرت تكون بلورات أنصاف النواقل  $ZnO_2$  و  $TiO_2$  و سمحت بتحديد الحجم النانومتري للبلورات أنصاف النواقل  $ZnO_2$  و  $TiO_2$  .

الدراسة الأولية باستعمال امتصاص الضوئي في المجال UV لأنصاف النواقل  $ZnO_2$  و  $TiO_2$  اظهرت انزياح حافة الامتصاص نحو الطاقات العليا و هذا راجع للحجم الصغير لنانوبلورات أنصاف النواقل  $ZnO_2$  و  $TiO_2$  .

الدراسة بواسطة الانبعاث الفوتوضوئي لأنصاف النواقل  $ZnO_2$  و  $TiO_2$  اظهرت ان العينات المحضرة لها حزمة انبعاث شديدة في المجال المرئي و القريب UV . هذا الانبعاث يجعل من المواد المحضرة عناصر مؤهلة لاستعمال لتطبيقات في مجال الضوئي و الكهربائي .

الكلمات المفتاح :

رقائق  $ZnO_2$  و  $TiO_2$  , الاشعة السينية RX , الاشعة UV , امتصاص الضوئي , الانبعاث الفوتوضوئي , طريقة صول الجال , Dip – Coating .

**REFERENCES**

- [1] F. Chandezon et P. Reiss, *Techniques de l'ingénieur RE* 22 (2004) 14.
- [2] A. Roanet, G. Pichlin, C. Roucan, E. Snoech, C. Monty. Academic publishers, Dordrecht, Netherlands series E: Applied science 260 (1994) 85.
- [3] M. Gwenaëlle, M. Romain, 2<sup>année</sup> HSE, institut universitaire de technologie, 2009
- [4] K. Bädeker, *ann. Phys. (Leipzig)* 22 (1907) 746.
- [5] P.H. Miller, *Phys. Rev.*, 60, (1941) 890.
- [6] C. Klingshirn, *Chem. Phys. Phys. Chem.*, 8 (2007) 782.
- [7] H. Antoniadis, B.R. Hsieh, M.A. Abkowitz et S.A. Jenekhe – *Synth. Met.* 62(1994) 265.
- [8] J. D. H. Donnay and Helen.M.Ondik, *Crystal data. Inorganic Compounds*, Vol 2, 3<sup>ème</sup> édition JCPOS (1973).
- [9] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Inter Science Publishers, INC. New York (1960) 19.
- [10] N. Ho Kim and H. Woo Kim, *Materials Letters*, 58 (2004) 938.
- [11] O. Halimi, *Thèse de doctorat, université Mentouri, Constantine* (2005).
- [12] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson & Cie. Paris 1962.
- [13] Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, *Journal of luminescence* (2007) 122-123.
- [14] M. Rebien, W. Henrion, M. Bar, Ch-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*; 80 (2002) 3518
- [15] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu. T. Z. Fahidy, *J. Phys. D Appl. Phys.* (1998) 31.
- [16] Z. Sofiani, *thèse de doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail* (2007).
- [17] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56<sup>th</sup> Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [18] T. Nakamura, Y. Yamada, T. Kusumori, H. Minoura, H. Muto, *Thin Solid Films* 411 (2002) 60 .
- [19] A. Umar, S. Lee, Y.-S. Lee, K.S. Nahm, Y.B. Hahn, *J. Cryst. Growth* 227(2005) 479.
- [20] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *App. Phys. Lett.*, 79 (2001) 943.
- [21] E. Baur, J. Tobler, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 6 (1933) 169.
- [22] M. Mouis, *Contraintes mécaniques en micro, nano et optoélectronique, Chapitre 2*, Hermès Sciences (2006) 35-75.
- [23] S. J. Chen, Y. C. Liu, H. Jiang, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 285 (2005) 30.
- [24] José Cohelho, *thèse de doctorat, Université Paris XI UFR Scientifique, ORSAY* (2004).
- [25] L. Vayssieres, *Adv. Mater.*, 15 (2003) 464.
- [26] H. Yu, Z. Zhang, M. Han, X. Hao, F. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 2378.
- [27] W. Yu, X. Li, X. Gao, *Crystal Growth Design*, 5 (2005) 151.

- [28] W. Yu, X. Li, X. Gao, *Crystal Growth Design*, 5 (2005) 151.
- [29] P.X. Gao, Z.L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 2883.
- [30] I. Ozerov, A.V. Bulgakov, D. Nelson, R. Castell, M. Sentis, W. Marine, *Appl. Phys. A79* (2004) 771.
- [31] L.F. Dong, Z.L. Cui, Z.K. Zhang, *Nanostruct. Mater.*, 8 (1997) 815.
- [32] G.C. Yi, C. Wang, W.I. Park, *Semiconductor Sci. Tech.* S22, 20 (2005) 4
- [33] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science*, (2001) 292.
- [34] Y. Zhang, N. Wang, S. Gao, R. He, S. Miao, J. Liu, J. Zhu, X. Zhang, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3564.
- [35] B.D. Yao, Y.F. Chan, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 757.
- [36] Y.C. Kong, D.P. Yu, B. Zhang, W. Fang, S.Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 407.
- [37] K.A. Son, A.Y. Mao, B.Y. Kim, F. Liu, E.D. Pylant, D.A. Hess, J.M. White, D.L. Kwong, D.A. Roberts, R.N. Vrtis, *J. Vac. Sci. & Tech. A*, 16 (1998) 1670.
- [38] K.A. Son, A.Y. Mao, Y.M. Sun, B.Y. Kim, F. Liu, A. Kamath, J.M. White, D.L. Kwong, D.A. Roberts, R.N. Vrtis, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1187.
- [39] J.Y. Lao, J.Y. Huang, D.Z. Wang, Z.F. Ren, *Nanolett.* 3 (2003) 235.
- [40] H.J. Fan, B. Fuhrmann, R. Scholtz, C. Himcinschi, A. Berger, H. Leipner, A. Dadgar, A. Krost, S. Christiansen, U. Gösele, M. Zacharias, *Nanotech.* 17 (2006) S231.
- [41] J.Q. Hu, Q. Li, N.B. Wong, C.S. Lee, S.T. Lee, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1216-1219.
- [42] J.Y. Lao, J.G. Wen, Z.F. Ren, *Nanolett.* 2 (2002) 1287.
- [43] F. Li, Y. Ding, P.X. Gao, X. Xin, Z.L. Wang, *Angew. Chem.* 116 (2004) 5350.
- [44] C.X. Xu, X.W. Sun, Z.L. Dong, M.B. Yu, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 3878
- [45] S. Chen, Z. Fan, D.L. Carroll, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 107.
- [46] K. Zou, X.Y. Qi, X.F. Duan, S.M. Zhou, X.H. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 103
- [47] Z.R. Dai, Z.W. Pan, Z.L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 8673
- [48] W.I. Park, D.H. Kim, S.W. Jung, G.C. Yi, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 4232.
- [49] W.I. Park, D.H. Kim, G.C. Yi, S.J. Pennycook, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1841.
- [50] J.J. Wu, S.C. Liu, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 95.
- [51] M.H. Huang, Y.Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, *Adv. Mater.* 13 (2001) 113.
- [52] S.L. Mensah, K. Kayastha, I.N. Ivanov, D.B. Geohegan, Y.K. Yap, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007) 108-113.
- [53] X. Liu, X. Wu, H.L. Cao, R.P.H. Chang, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 41.
- [54] Kim, K.S., H.W. Kim, *Physica B*, (2003) 328- 368.

## *Références Bibliographiques*

- [55] B.P. Zhang, N.T. Binh, Y. Segawa, K. Wakatsuki, N. Usami, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 1635.
- [56] S. Fay, Thèse Lausanne, 2003
- [57] B. Cheng, E.T. Samulski, *Chem. Comm.*, (2004) 986.
- [58] J.H. Horst, R.M. Geertman, G.M. Rosmalen, *J. Crystal Growth*, 230 (2001) 277.
- [59] A.V. Gudkova, K.I. Kienskaya, Nazarov. V.V., V. Khim, S.E. Mukhtarova, *Inorg. Synth. Ind., Inorg. Chem.* 78 (2005)1757.
- [60] J. Liu, X. Huang, Y. Li, J. Duan, H. Ai, L. Ren, *Mater. Sci.Engineering B*, 127 (2006)85.
- [61] S.C. Pillai, J.M. Kelly, D.E. McCormack, P. O'Brien, R. Ramesh, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 2586.
- [62] S.C. Pillai, J.M. Kelly, D.E. McCormack, R. Ramesh, *J. Mater. Chem.* 14 (2004)1572.
- [63] H. Zhang, D. Yang, Y. Ji, X. Ma, J. Xu, D. Que, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004)3955.
- [64] M.N. Kamalasanan, S. Chandra, *Thin Solid Films*, 288 (1996) 112.
- [65] Y. Leprince, G.Y. Wang, X.Z. Zhang, D.P. Yu, *Journal of Crystal Growth*, 287(2006)89.
- [66] Y.J. Xing, Z.H. Xi, Z.Q. Xue, X.D. Zhang, J.H. Song, R.M. Wang, J. Xu, Y. Song, S.L. Zhang, D.P. Yu, *Applied Physics Letters*, 83 (2003) 1689.
- [67] P.X. Gao, Z.L. Wang, *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 2883.
- [68] P.X. Gao, Y. Ding, W.J. Mai, W.L. Hughes, C.S.Lao, Z.L.Wang, *Science*,309(2005)1700.
- [69] X.Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, Z.L. Wang, *Science*, 303 (2004) 1348
- [70] F. Rataboul, C. Nayral , M. Casanove , A. Maisonnat, B. Chaudret, *J. of Organometallic Chem.* (2002) 307.
- [71] J. Zhang, L. Gao, M. Chen, *Materials Letters*, 61 (2007) 2671.
- [72] R. Viswanathan, R. B. Gupta, *J. of Supercritical Fluids*, 27 (2003) 187.
- [73] T. Kawano, H. Imai, *Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng.Aspects*, 319(2008)130.
- [74] R. Bacsa, Y. Kihn, M. Verelst, J. Dexpert, W. Bacsa, P. Serp, *Surface & Coatings Tech.* 201 (2007) 9200.
- [75] Z. Lin Wang, *materials today*, (2004) 26-33.
- [76] E. Comini et al. *Appl. Phys. Lett.* 81, 10 (2002) 1869.
- [77] X.D. Bai et al. *Appl. Phys. Lett.* 82, 26 (2003) 4806.
- [78] P.X. Gao and Z.L. Wang. *J. Phys. Chem. B* 106, 49 (2002) 49.
- [79] M.L.Kahn, M.Monge, V.Collière, F.Senocq, *Adv.Func.Mater.* 15(2005) 458.
- [80] M. Monge, M. L. Kahn, A. Maisonnat, B. chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 5321

- [81] M. L. Kahn, M. Monge, E. Snoeck, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Small* 1(2005) 221.
- [82] A. Yamamoto, T. Kido, T. Goto, Y. Chen, T. Yao, *Solid State Comm.*, 29 (2002) 122.
- [83] I. Mora Sero, J. Bisquert. GDR Nanofils, Université Jaume I. Castello. Espagne (2007).
- [84] L. Clément et al. *Appl. Phys. Lett* (2000).
- [85] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent ThinFilms*. Bristol and philadelphia: Institute of Physics Publishing, (1995).
- [86] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters* 58 (2004) 938.
- [87] S.W. Xuea,b, X.T. Zu a, W.L. Zhouc, H.X. Deng a, X. Xiang a, L. Zhang a, H. Dengd  
*Journal of Alloys and Compounds* in press (2006).
- [88] R.Ghosh, G.K.Paul, D.Basak, *Materials research bulletin* 40 (2005) 1905-1914.
- [89] S. Y Kuo, W. Chun Chen, C. P Cheng, *Superlattices and microstructures* 39 (2006) 162.
- [90] Y. S Kim a, W. P Tai b, S. J Shu *Thin Solid Films* 491 (2005) 153–160.
- [91] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, *Afrique science* 02(3) (2006)245-254
- [92] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*, B169, 59 (2000).
- [93] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films* 348 (1999) 165.
- [94] D. Bao, H. Gu, A. Kuang, *Thin solid films* 312 (1998) 37.
- [95] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.* 80 (2002) 3518.
- [96] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (1998) 31.
- [97] Q. Yu, H. Yang, W. Fu, L. Chang, J. Xu, C. Yu, R. Wei, K. Du, H. Zhu , M. Li, G. Zou,  
*Thin solid films* in press (2006).
- [98] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K.sohail *Ind. Eng. Chem. Res.*34 (1995) 2981.
- [99] T.R. Rubin, J.G.Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J.Am .Chem.*, 57(1953) 2850.
- [100] X. Wang, J. Song, J. Liu, Z.L. Wang, *Science*, 316 (2007) 102.
- [101] T.Diehl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert D. Ferrand, *Science*, 287 (2000) 1019.
- [104] K. Soulantika, L. Erades, M. Sauvan, F. Senocq, A. Maisonnat, B.Chaudret, *Adv. Funct. Mater* 13 (2003) 553.
- [105] M.C. Jeong, B.Y. Oh, O.H. Nam, T. Kim, J.M. Myoung. *Nanotechnology* 17(2006)526.
- [106] J.A. Rodriguez, T. Jirsak, J. Dvorak, S. Sambasivan, D. Fischer, *J. Phys. Chem. B*, 104(2000) 319
- [107] J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres, *Nanotechnology*, 17 (2006) 4995
- [108] Z.L. Wang, *Adv. Mater.* 15 (2003) 432.

## *Références Bibliographiques*

- [109] V. Khenov, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, *Macromolecular Chemistry Physics*, 206 (2005) 95.
- [110] K. Westermark, H. Rensmo, A.C. Lees, J.G. Vos, H. Stiegbahn, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 108
- [111] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, *Applied Physics Letters*, 72 (1998) 2466.
- [112] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Compte-Rendu Chimie*, 9 (2006) 717.
- [113] H. Leroux, L. Glasser, *Journal of Materials Chemistry*, 7, 5(1997) 843-851
- [114] Zhang, H. and Banfield, J.F., *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 3481.
- [115] Chrétien, A. and Freundlich, W., *Masson et Cie*, 9 (1963) 1-8.
- [116] D. T. Cromer and K. Herrington, *Journal of American Chemical Society*, 77(1955) 4708
- [117] Y. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37(1998) 309.
- [118] M. Graetzel, *Comments Inorg. Chem.* 12 (1991) 93
- [113] L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 4403 .
- [120] S. Anderson, A.D. Wadsley, *Nature, London*, 211 (1966) 581
- [121] A. Fugishima, K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37
- [122] A. Mills, S. Lehunte, An overview of semi conductor photocatalysis, *Journal of photochemistry and photobiology : A Chemistry*, 108 (1997) 1-35.
- [123] E.P. Meagher and G.A. Lager, *Can. Miner.* 17 (1979) 77
- [124] Fujishima A., Hoshimoto K. Et Toshiya W. and Bkc, Inc, 1999. Japon.
- [125] Rajeshwar K. and *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (12)(1995) 1067-1082
- [126] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. Et Bahnemann D.W. *Chem. Rev.* 95(1995) 69-96.
- [127] Grätzel, M., *CRC press: Boca Raton, Fl.*, 1989.
- [128] Bach, U. , Lupo, D., Comte, P., Moser, J.E., et al., *Nature*, 395 (1998) 583-585
- [129] A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 1 (1997) 108.
- [130] T. Sehili, P. Boule, J. Lemaire, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 50 (1989) 103.
- [131] C. Richard, A. M. Martre, P. Boule, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 66 (1992) 225.
- [132] Herrmann, J.M. , *Catalysis. Today*, 53 (1999) 115-129.
- [133] N.I. Al-Salim, S.A. Bagshaw, A. Bittar, T. Kemmit, A.J. Mc Quillan, A.M. Mills, M.J. Ryan, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2358
- [134] S. Vargas, R. Arroyo, E. Haro, R. Rodriguez, *J. Mater. Res.*, 14(10) (1999) 3932.
- [135] R. Rodriguez, S. Vargas, R. Arroyo, R. Montiel, E. Haro, *J. Mater. Res.* 12(2)(1997)439

## *Références Bibliographiques*

- [136] Y.L. Wang, K.Y. Zhang, Surf. Coat. Technol.140 (2001) 155
- [137] R. Arroyo, G. Cordoba, J. Padilla, V.H. Lara, Materials Letters, 54 (2002) 397-402.
- [138] O. H. Seung, J. K. Dong, H. H. Sung, J. K. Eui. Materials Letters, 4491 (2003) 1-5
- [139] T. Nishide, M. Sato, H. Hara, J. Mater. Sci., 35 (2000) 465
- [140] J. K. Dong, H. H. Sung, H. H. Sung, J. K. Eui, Materials Letters, 57 (2002) 355-360
- [141] N. Negshi, K. Takeuchi, Mater. Lett., 38 (1999) 150
- [142] Z. G. Bai, D. P. Yu, H. Z. Zhang, Y. Ding, Y. P. Wang, X. Z. Gal, Q. L. Hang, G. C. Xiong, S.Q. Feng, Chem. Phys. Leu. (1999) 303,311.
- [143] P. X. Gao, Y. Ding, Z. L. Wang, Nano LeU. 3 (2003) 1315.
- [144] Z. R. Dai, J. L. Gole, J. D. Stout, Z. L. Wang, J Phys. Chen1. B, 1274 (2000) 106
- [145] C. Kittel – Physique de l'état solide, Dunod Paris(1983).
- [146] D. Bimberg et coll. : Crystal and solid state physics. Vol. III/17a Madelung (ed) (1982).
- [147] P. Kieéev, La physique des semi-conducteurs, Editions Mir – Moscou (1975)
- [148] R.H. Kodama, A.E. Nash, F.E. Spada, A.E. Berkowitz : NATO Advanced Study Institute on Nanophase Materials, Kluwer Academic Publishers: 101 (1994).
- [149] A.Rchiradt, A.M.Durand, "L e Vide :Les couches mincesles couches dures " ed.INFINE(1994)330-346
- [150] A.Y.Choy, J.Apply.Phys.41 (1970)2780
- [151] A.Y.Choy, J.Apply.Phys.42 (1971)2074
- [152] J.R.Arthur, J.Appl.Phys.39(1968)4032.
- [153] O.Bonnaud, cours d'initiation à la microélectronique, Université Rennes1 (2003).
- [154] L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, A. I. Ekimov ; Phys. Rev. B 57 1, 341 (1998).
- [155] R. Birringer, H. Gleiter, H. P. Klein and P. Marquardt : Physics Letters A 102 (8) (1984) 365-369.
- [156] M. T. Duffy and W. Kern, RCA review A25 (1970) 754-770.
- [157] M. Ebelmen, Ann. Chim. Phys, 15 (1845) 319.
- [158] C. B. Hurd, Chem. Rev. 22 (1938) 403.
- [159] C.J. Brinker, Sherrer G.W., Sol-Gel Science, the Physic and Chemistry Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, (1989).
- [160] H. Cattey, thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, Besançon, (1997).
- [161] N. Goule, Thèse de doctorat, Université du Maine (2004).

## *Références Bibliographiques*

- [162] S. Rabaste, thèse de doctorat, université Claude Bernard – Lyon 1 (2003).
- [163] M. Bathat, thèse de doctorat, Lyon (1992).
- [164] C. J. Brinker and G. W. Scherer, SolGel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Inc: New York, (1990)
- [165] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry, 18 (1988) 259.
- [166] S. Sallard, Thèse de doctorat, Ecole normal supérieur de Cachan (2004).
- [167] D.W. Palmers, edition Mir (2000).
- [168] C. D. Poweleit, L. m. Smith and B. T. Jonker: Physical Review B 55(8) (1997) 5062 .
- [169] I. Wang, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (2002).
- [170] D. Meyerhofer, J. of Appl. Phys. 49, 3993 (1978).
- [171] X. Zhou et al. Sensors and Actuators B in press (2006).
- [172] B. Troudi, thèse de magister, université Mentouri Constantine (2006).
- [173] A. A. Davydov and A. A. Glebkin : Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 8(10): (1972) 1731-1733.
- [174] I. A. Maksimova, I. A. Mironov and V. N. Pavlova: USSR Inventor's Certificate no. 844609 (1981).
- [175] V. Albe; Thèse de doctorat, Université Montpellier II, (1997).