



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : LICENCE

Filière : CHIMIE
Option : Chimie Analytique

THÈME :

ÉLABORATION DES COUCHES MINCES DE ZnO PAR
LA MÉTHODE SOL-GEL ET LA MÉTHODE
ELECTROCHIMIQUE

Préparé par : ZHRIR Fahima
MERABET Radia

Soutenu le : 23/06/2013

Devant le jury :

Président : N.Maghraoui	M.A.B	Université Mohamed.Bachir Elibrahimi B.B.A
Rapporteur : M.R. Khelladi	M.C.B	Université Mohamed.Bachir Elibrahimi B.B.A
Examineur: H. Faid	M.A.B	Université Mohamed.Bachir Elibrahimi B.B.A

Année Universitaire 2012-2013

Remerciement

Nos remerciements vont en premier lieu à **Allah** le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a données durant toutes ces longues années.

Ensuite, Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre encadreur Mr :**M .R.KHELLADI** , qui nous a dirigé le long de ce travail ; qui a été pour nous un guide efficace ; et qui ne nous a jamais privé de leur aide et de leurs conseils.

Nous tenons à remercier tous qui nous ont aidé de loin ou de près dans la réalisation de ce travail ; Surtout **ZEHRIR Bouhcine** qu'il nous a contribué scientifiquement et encouragements.

Nous remercions l'ensemble des membres du jury : Madame **N.MAGHRAOUI** et Madame **H. FAID** .

Nous remercions nos parents pour l'éducation qu'ils nous ont offert et l'amour qu'ils nous portent.

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

*A mes parents qui ont sacrifiés pour moi,
pour tout leur soutien qu'ils m'ont toujours
témoigné et leur dévouement pour que je réussis
dans mes études et ma vie.*

*A mes frères : **Djaafar ; Bouhcin ; Antar ;
et Abd Almelek .***

*A mes amis D'azroo : **Sabrina Dabiche ;***

Chahla Zebiri ;

*et de B.B.A : **Ziouche Mouna.***

A vous tous un grand merci .

Fahima .Z



dedicac

Je dédie ce mémoire a mes très chers parents Amar et Saïda a lumière de ma vie qui ont toujours été pour

moi tout au long de mes études et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance.

j'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

Merci beaucoup

A mes chers frères :Yacine et Djamel

A mes tantes : Hassina ,Heriya, Akila et Nassira pour leurs patiences et leurs soutiens qu'ils n'ont cessés

apporter au cours de ma formation

A mon grands père :Mabrouk,

Amon grande mère :Zoïyna

A mes oncles et leur femmes et leur enfants

A mes cousins :Wahiba,Naima,Salima,Aya,Rbiha, Ganiya, Chaima

A ma copine FAHIM A qui ma participer à réaliser ce travail

A mes meilleurs amis : Nacira,Fatima , Rima,Hakima,Amel,Hadjer,Imen et massouda .

Et a toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire de près ou de loin.

RADIA





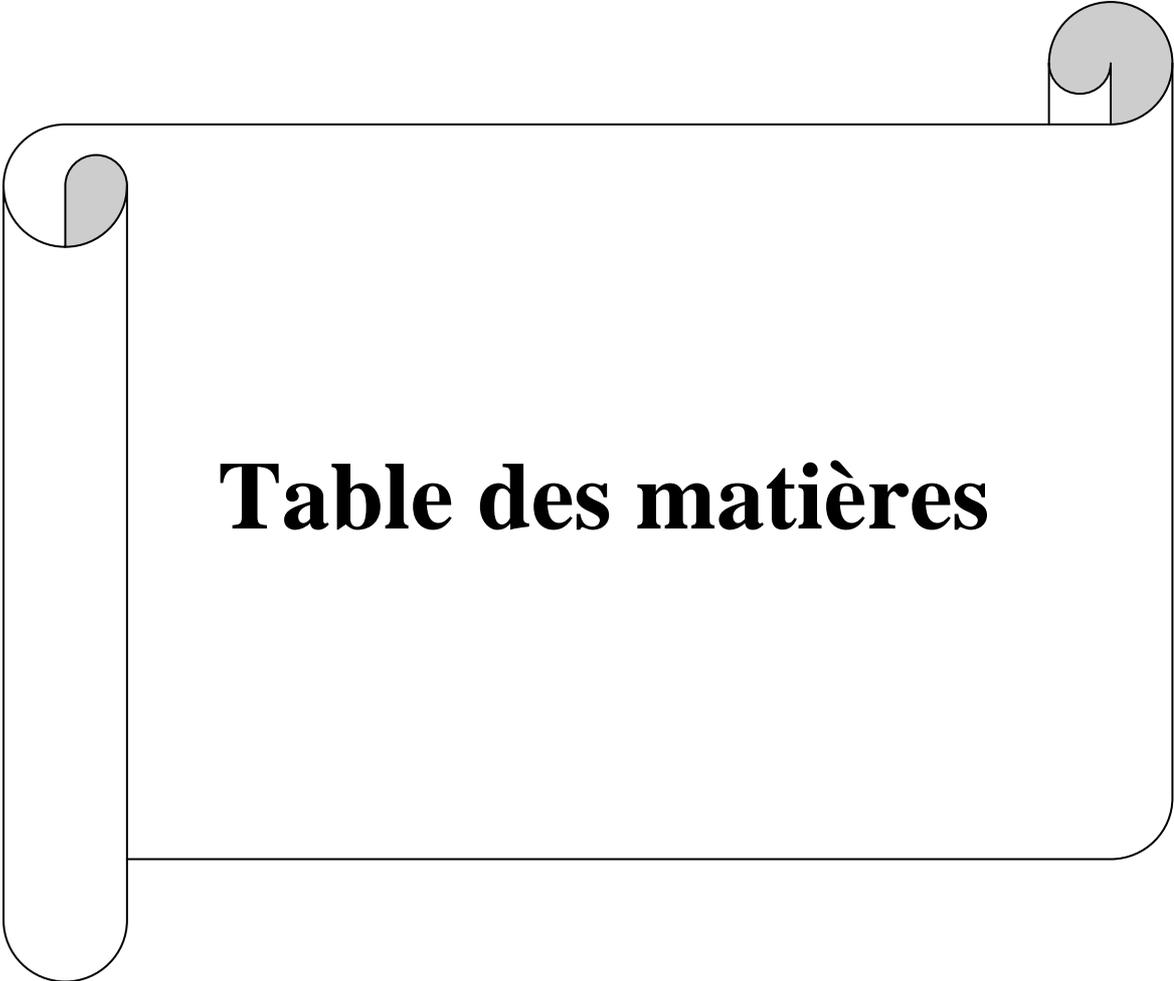


Table des matières



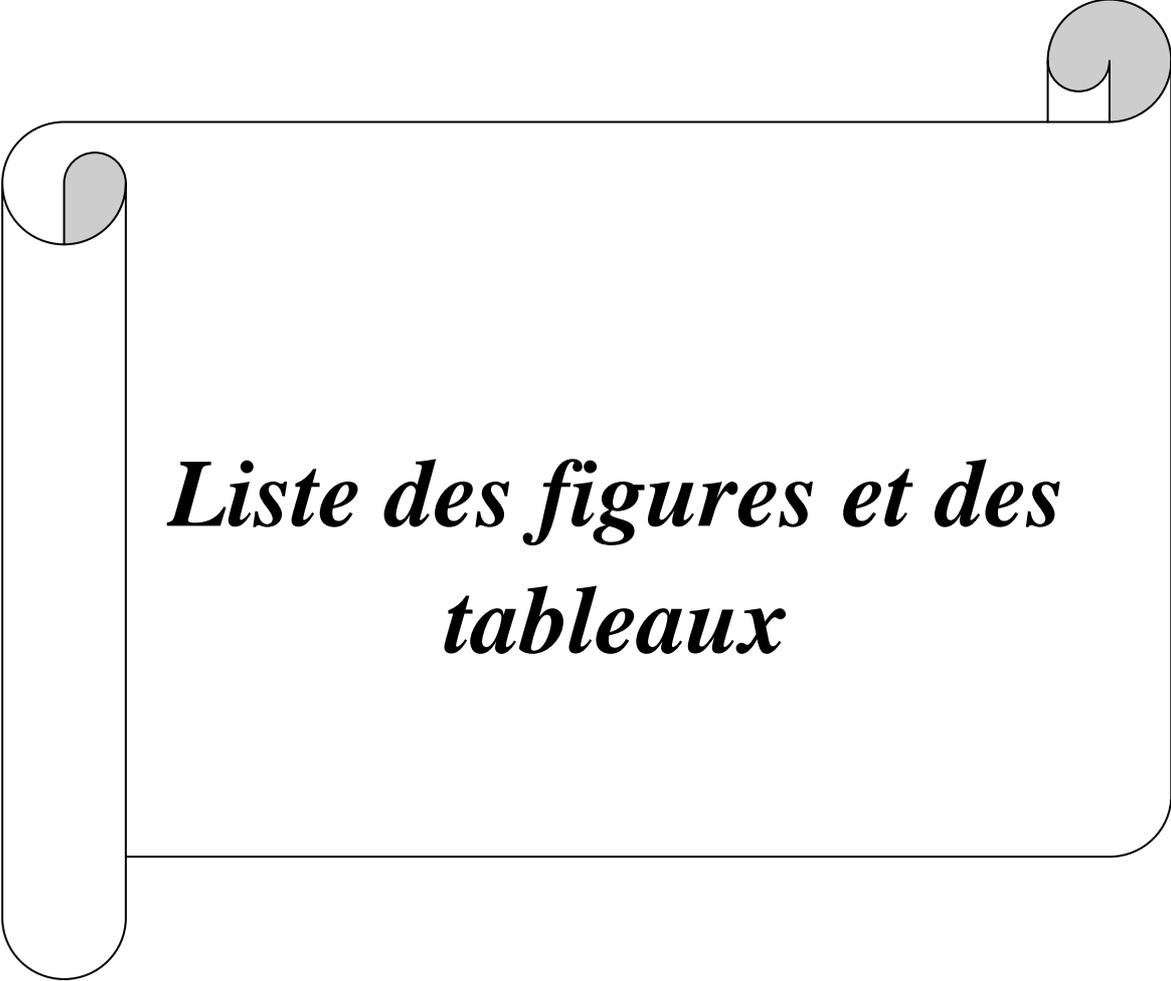
Table des matières

Introduction	01
Références	03
Chapitre I : Les Méthodes d'élaboration des couches minces.	
I.1.Couches minces	
1.1.Définition d'une couche mince	04
1.2. Principe de dépôt de couches minces.....	04
1.3. Intérêt et caractéristiques des couches minces.....	05
1.4. Mécanisme de formation d'une couche mince.....	05
I.2. Méthodes d'élaboration des couches minces	
2.1. Dépôts physiques (PVD)	09
1.1. Évaporation sous vide.....	09
1.2. Ablation laser.....	10
1.3.pulvérisation cathodique.....	11
1.3.1. dépôt par pulvérisation cathodique magnétron.....	12
2.2.dépôt chimique.....	13
2.1. sol-gel	13
2.1.1.Dépôt par dipcoating ou trempage tirage.....	14
2.1.2 Dépôt par spin coating ou dépôt par centrifugation.....	14
2.2. Spray pyrolyse.....	15
2.3. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	17
2.4.Dépôt électrochimique (électrodéposition)	18
2.4.1.Principe.....	18
2.4.2. Appareillages.....	19
Références.....	21

Chapiter II :Nanostructures de ZnO :syntheses et propriétés.

II.1.Synthese des nanostructures de ZnO	
II.1.1. Élaboration des couches minces de ZnO par sol-gel.....	23
1.Bain de déposition	23
2. Substrats	24
2.1 . Choix des substrats	24

2.2. Nettoyage des substrats	25
2.3. Dépôt de la couche poreuse de ZnO par spin-coating.....	25
3. mécanisme réactionnel	27
3.1. Réaction d'hydrolyse.....	27
3.2. Réaction de condensation	28
II.1.2.Élaboration par voie électrochimique	28
1. Bain électrodéposition.....	28
2. substrat	29
2.1. Choix du substrat.....	29
2.2. Nettoyage des substrat	29
2.3. Le dépôt électrochimique par élévation locale du pH :	
méthode de préparation de ZnO nanostructure.....	29
2.3.1. Précurseur à base de l'oxygène moléculaire O ₂	29
2.3.2. Précurseur à base de peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂	30
2.3.3. Précurseur à base de l'ion nitrate NO ₃ ⁻	30
3. mécanisme Réactionnel	31
II .2. Propriétés physiques des nanostructures de zno	32
2.1. Les propriétés cristallographiques	32
2.2. Structure électronique	36
2.3. Les propriétés électriques.....	37
2.4. Propriétés optiques	38
2.5. Propriétés magnétiques	39
2.6. Propriétés électromécaniques	39
Références	41
Conclusion.....	43



*Liste des figures et des
tableaux*

Liste des figures et tableaux

Liste des figures

<i>Figure I.1 : les trois modes de croissance d'une couche mince</i>	07
<i>Figure I.2 : Techniques de dépôt des couches minces</i>	08
<i>Figure I.3. Schéma de principe d'un système d'évaporation par un faisceau d'électrons</i>	10
<i>Figure I.4 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique</i>	12
<i>Figure I.5: Configuration d'une cathode magnétron</i>	12
<i>Figure I.6: étapes de dépôt par dipcoating</i>	14
<i>Figure I.7 : étapes de la technique spin coating</i>	15
<i>Figure. I.8. Schéma de la technique de pulvérisation spray</i>	16
<i>Figure I.9: Schéma du système utilisé pour l'électrodéposition</i>	19
<i>Figure II-1 : préparation de la solution 1 de ZnO par sol gel.</i>	23
<i>Figure II-2 : préparation de la solution 2 de ZnO par sol gel</i>	24
<i>Figure. II .3. Les différentes phases de dépôt à la tournette</i>	26
<i>Figure II.4. Diagramme de stabilité du zinc en solution</i>	32
<i>Figure. II.5. Les différentes phases cristallographiques pour l'oxyde de zinc</i>	33
<i>Figure II.6. Alternance des atomes Zn – O de la structure hexagonale compact de type Würtzit</i> ...33	
<i>Figure.II.7. Spectre de diffraction des rayons X (XRD) de la poudre de ZnO</i>	34
<i>Figure II.8 : Structure des bandes d'énergie de ZnO</i>	36
<i>Figure II.9: Spectre de photoluminescence de ZnO</i>	38

Liste des tableaux

<i>Tableau II.1. Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO</i>	35
<i>Tableau. II.2. Coefficients piézoélectriques de quelques matériaux</i>	39

Introduction



Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à grand gap direct ($E_g=3.37$ eV), présentant un grand intérêt pour le développement de nouvelles applications en photonique. Les domaines d'intérêt pour les alliages à base de ZnO et les hétérostructures associées sont l'optoélectronique, l'électronique de spin et la microélectronique appliquée à la détection de gaz. Il existe aussi un grand nombre d'applications dans le domaine médical et paramédical en particulier sous forme de nanoparticules. C'est un bon matériau pour des contacts électriques transparents dans le domaine visible (électrodes de surface de panneaux solaires), et pour des lasers émettant dans le bleu ou le proche ultra-violet (disques optiques de très haute densité). Sous forme de nanocristaux, les propriétés optiques sont profondément modifiées et dépendent de la taille, de la forme et de l'état de surface des nanocristaux. L'intérêt est bien sûr est de contrôler ces paramètres lors de la croissance pour ajuster à volonté ces propriétés. Pour bien comprendre quels enjeux scientifiques et techniques présentent ces nanoparticules, il est essentiel de contrôler au préalable leur structure, donc leur élaboration et leur croissance. Suivant le mode de synthèse utilisé, les nanostructures ne présentent pas les mêmes intérêts pour des applications potentielles.

Les films de ZnO peuvent être obtenus par différentes technique telles que le dépôt en phase vapeur [1], l'épitaxie de faisceau moléculaire [2], la pulvérisation cathodique [3], la déposition chimique en phase vapeur [4,5], spray pyrolyse [6,7], le dépôt en bain chimique [8,9] et l'électrodéposition [10-14]. Les deux dernières techniques sont non seulement des méthodes de faible cout mais aussi elles permettent l'élaboration de dépôt de ZnO à faible température. Cela représent un intérêt pour les cellules solaires (photovoltaïques).L'objectifde la recherche et du développement actuel est de diminuer le prixénergétique du module photovoltaïque tout en trouvant d'autres alternatives et en maîtrisantdes procédés de fabrication en accord dans le respect de l'environnement, afin de créer unvéritable marché concurrent aux autres sources d'énergie (fossiles, nucléaires,hydroélectriques), considérées jusqu'à aujourd'hui comme moins coûteuses [15].

Ce travail de mémoire s'inscrit dans un tel objectif. Nous avons ainsi décidé d'étudier lesconditions de formation chimique et électrochimique de dépôt de l'oxyde de zinc à la surface d'une solution aqueuse surlaquelle ont été formée des nanostructures. Nous tenterons dans cemanuscrit de mettre en évidence les paramètres chimiques, électrochimiques et physiques qui déterminent lastructure et la morphologie des dépôts obtenus.

Dans le premier chapitre, nous replacerons le principe, le mécanisme et les méthodes d'élaborations des couches minces sur un substart dans le contexte général la difinitiondes méthodes physiques « PVD » et les méthodes chimiques « CVD ».

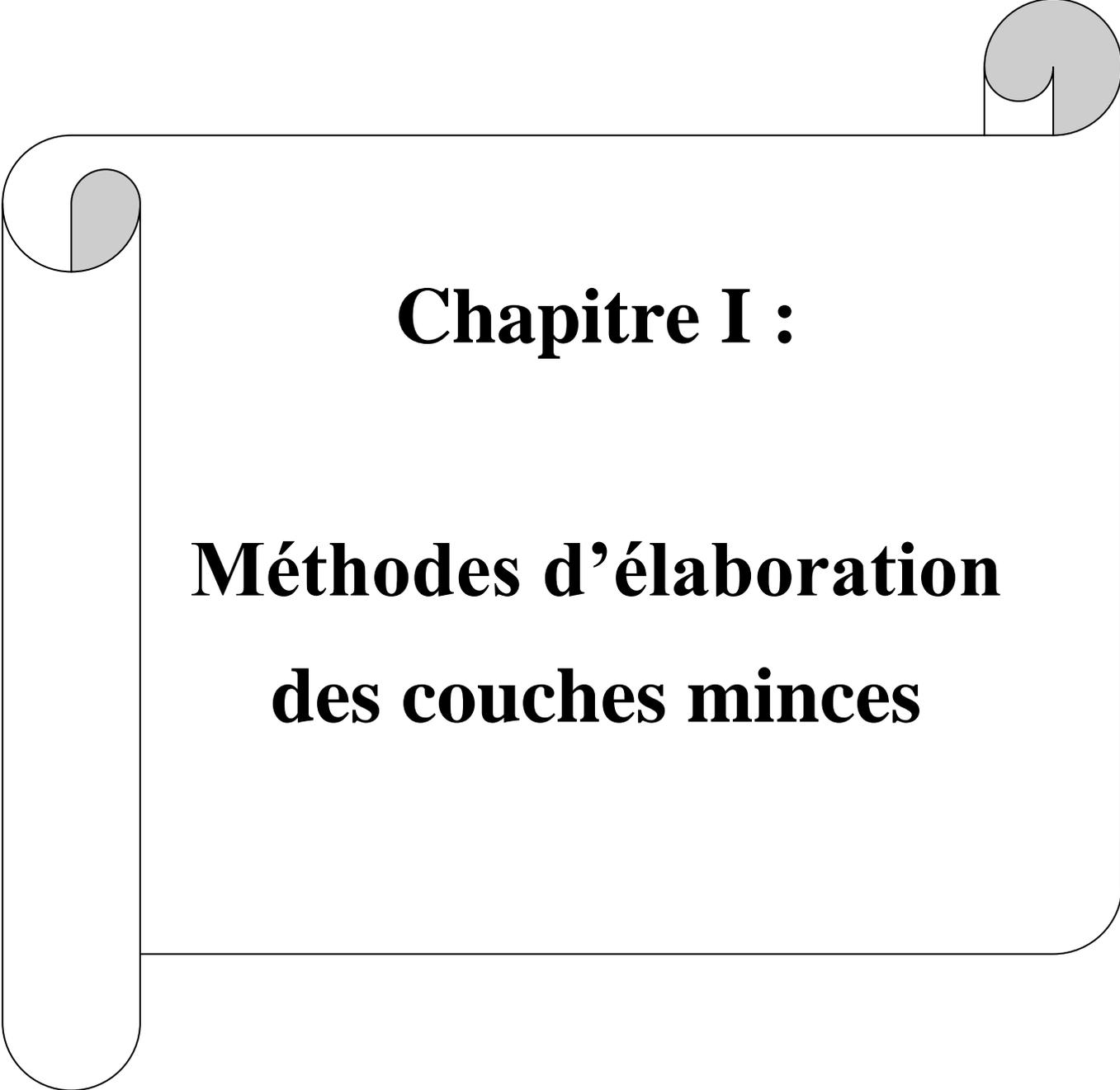
Le chapitre deux a pour objectif de rappeler au lecteur les conditions opératoires, le dispositif expérimental et les propriétés des nanoparticules de ZnO obtenus par la méthode chimique, nous nous focaliserons sur la méthode sol-gel et la méthode électrochimique.

Enfin, nous terminons ce mémoire par une conclusion.



Références bibliographiques

- [1] S.C. Lyu, Y. Zhang, C.J. Lee, Chem. Mater. 15 (2003) 3294.
- [2] W.I. Park, D.H. Kim, S.W. Jung, G.C. Yi, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 4232.
- [3] R. Romero, R. López-Ibañez, E.A. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, F. Martín, D. Leinen, J. Phys. D: Appl. Phys 43 (2010) 95303.
- [4] H. Sato, T. Minami, T. Miyata, S. Takata, M. Ishii, Thin. Solid.Films.246 (1994) 65.
- [5] J. Hu, R. Gordon, J. Appl. Phys. 71 (1992) 880.
- [6] H. Gomez, A. Maldonado, R. Asomaza, E.P. Zironi, J. Canetas-Ortega, J. Palacios-Gomez, Thin. Solid. Films. 293 (1997) 117.
- [7] J.L. Van Heerden, R. Swanepoel, Thin. Solid.Films.299 (1997) 72.
- [8] K. M. McPeak, M. A. Becker, N. G. Britton, H.Majidi, B. A. Bunker, J. B. Baxter, Chem. Mater. 22, (2010) 6162.
- [9] K. M. Whitaker, M. Raskin, G. Kiliani, K. Beha, S. T. Ochsenein, N. Janssen, M. Fonin, U. Reudiger, A. Leitenstorfer, D. R. Gamelin, R. Bratschitsch, Nano Lett. 11 (2011) 3355.
- [10] B. H. Juárez, C. Lopez.J. Phys. Chem, B 108 (2004) 16708.
- [11] L. Xu, Q. Chen, D. Xu. J. Phys. Chem,C 111 (2007) 11560.
- [12] T. Pauporté, E. Jouanno, F. Pellé, B. Viana, P. Aschehoug, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 10422.
- [13] M.R. Khelladi, L. Mentar, M. Boubatra, A. Azizi, Mater. Lett 67 (2012) 331.
- [14] M.R. Khelladi, L. Mentar, A. Benaiche, L. Makhloufi, A. Azizi, Inter. J. Nanoscience. 24 (2013) 153.
- [15] J. Ellas, « Réseaux de nanofils et de nanotubes d'oxyde de zinc de dimensions contrôlées obtenus par voie électrochimique. Application aux cellules solaires nanostructurées ». Thèse de doctorat. Université Paris XII – Val de Marne : 2008.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and grey shading on the rolled-up ends, framing the central text.

Chapitre I :

Méthodes d'élaboration des couches minces

Chapiter I : Méthodes d'élaboration des couches minces :**I.1.Couches minces :****1.1.Définition d'une couche mince :**

Par principe, la couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une de ses dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elles'exprime de l'ordre de l'Angstrom et que cette faible distance entre les deux interfaces,entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques de ce matériau [1].La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces estliée au fait que dans l'état massif on néglige généralement, avec raison, le rôle des limites dansles propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés auxsurfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible etplus cet effet de bi-dimensionnalité sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'unecouche mince dépasse un certain seuil, l'effet d'épaisseur devient minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

1.2. Principe de dépôt de couches minces :

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat) les particules dumatériau du revêtement doivent traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avecle substrat. A l'arriver du substrat une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce auxforces de Van der Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat. Les particules peuventêtre des atomes, molécules, ions ou fragment de molécules ionisées. Le milieu de transportpeut être solide, liquide, gaz, ou le vide:

- solide : dans cette situation, le substrat est en contact avec le solide, seules lesparticules qui diffusent du solide vers le substrat forment une couche. Souvent, il esttrès difficile d'obtenus des films minces par contact entre solides exemple : la diffusion de l'oxygène de la silice pour former une couches mince SiO_2 sur un substrat de silicium.

- milieu liquide : il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériauest plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, et électrochimique, sol gel).

- gaz ou vide : c'est du dépôt de type CVD où la différence entre le milieugazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules. Il n'existe pas uneméthode standard de dépôt de couche mince qui peut être utilisée dans différentessituations. La préparation de substrat est souvent une étape très important pour lesdépôts de couche mince afin d'obtenir une bonne adhésion.

1.3. Intérêt et caractéristiques des couches minces :

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mises en oeuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Parmi eux, nous citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, c'est qu'elle est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince du dit support).

En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée.

Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple. Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince les conséquences suivantes :

Une couche mince est anisotrope par construction. En pratique, on peut distinguer deux grandes familles de méthodes d'élaboration de couches minces, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique [2].

1.4. Mécanisme de formation d'une couche mince:

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance. Les séquences de croissance se décomposent comme suit [3]:

- Les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont adsorbées physiquement sur la surface du substrat.

- Initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, et lorsqu'elles arrivent dans des sites favorables, elles créent des amas (clusters) qui iront en se développant.
- Ces amas, que l'on appelle Îlots ou noyaux, sont thermo-dynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les Îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les Îlots deviennent thermo-dynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. Cette étape, de formation d'Îlots stables, chimisorbés, et d'une dimension suffisante, s'appelle la nucléation.
- Les Îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce qu'ils atteignent une densité de nucléation dite la saturation. Cette densité de nucléation et la dimension moyenne des Îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. Un Îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces absorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'Îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.
- L'étape suivante dans le processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les Îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. On peut, pendant cette étape, observer la formation de nouveaux Îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'Îlot plus anciens.
- Les Îlots deviennent des Îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. Dans cette étape, la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.
- On peut donc résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'Îlots, puis une formation d'Îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par

remplissage de espèces entre ces Iles. Selon les paramètres thermodynamiques des dépôts et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'Ilots peuvent être décrites comme étant :

- Croissance de Volmer-Weber.
- Croissance de Frank-van der Merwe.
- Croissance de Stranski-Krastanov.

La **figure I.1**, présente les trois types de formation d'une couche mince. En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'Ilots, puis d'Iles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas de conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant,...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces Ilots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [4].

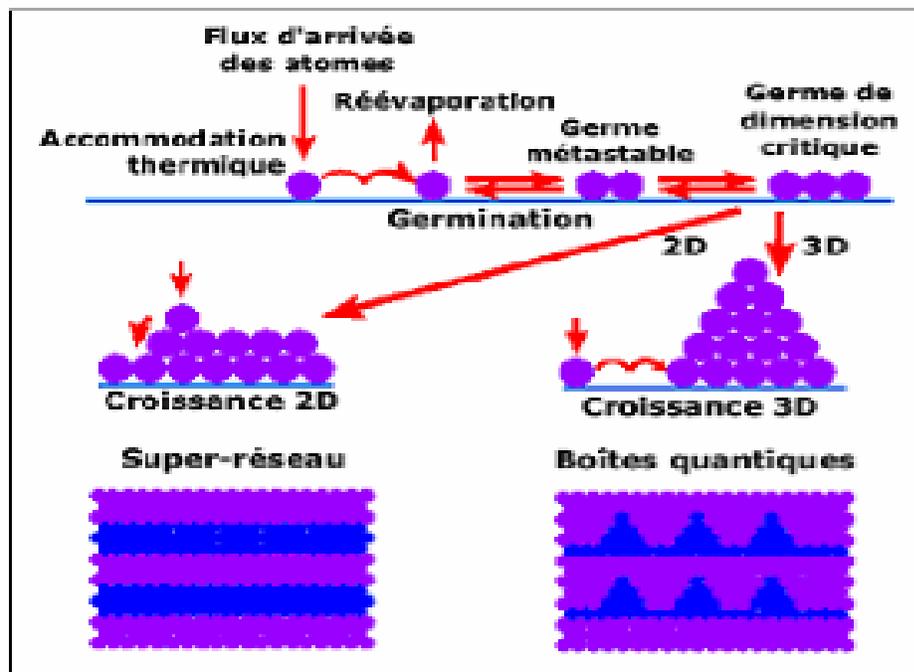


Figure I.1 : les trois modes de croissance d'une couche mince [5].

I.2.Méthodes d'elaboration des couchesminces :

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces font appel à unemultitude de techniques parmi autres les techniques de dépôts en phase vapeur chimique(CVD : ChemicalVaporDeposition) [6] et les techniques de dépôts en phase vapeurphysique (PVD : PhysicalVaporDeposition) [7] et plusieurs autres techniques tels que lavoie sol-gel et l'électrodéposition. La classification de ces méthodes est bien illustrée sur le schéma de la *figure I.2* :

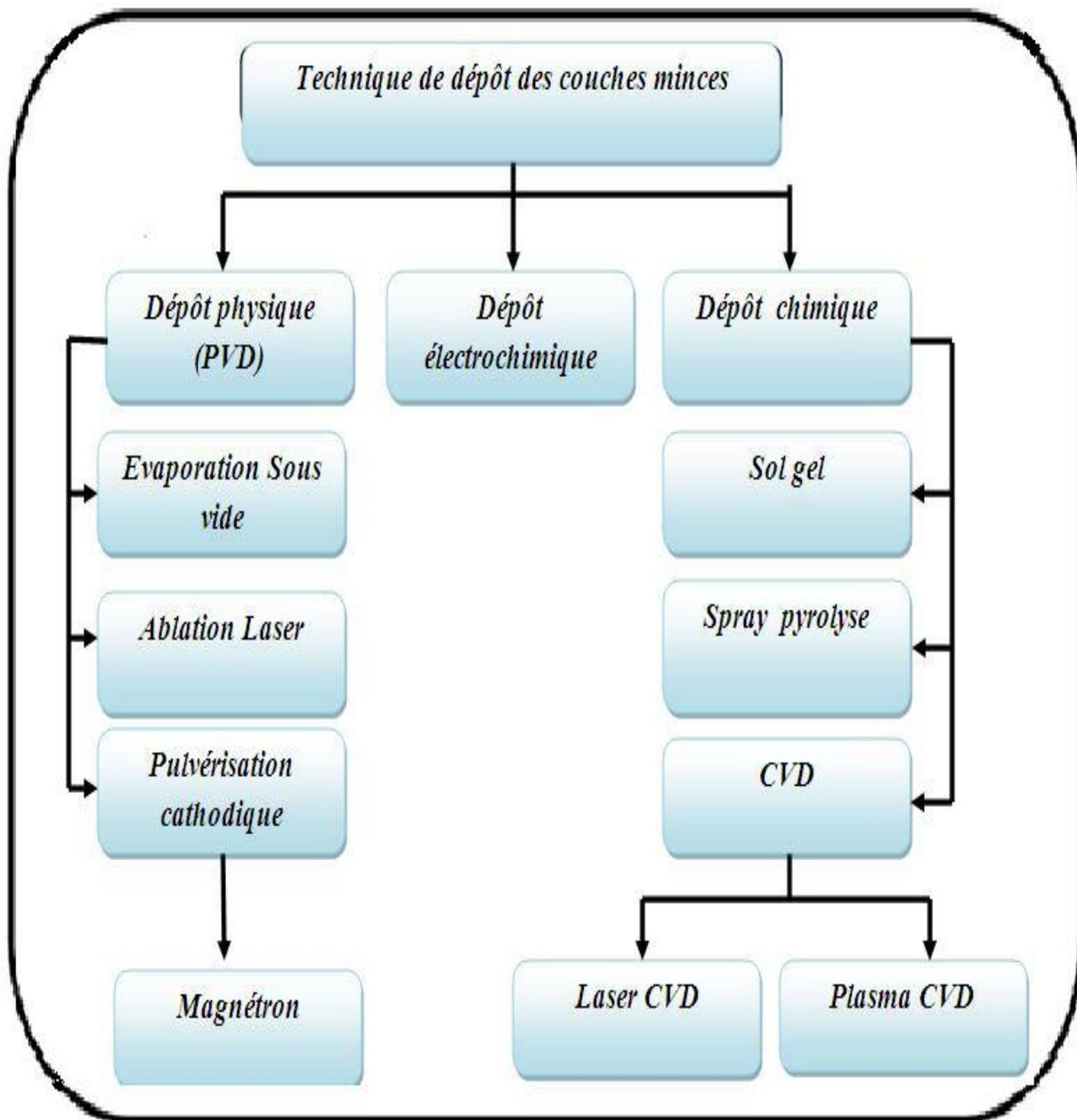


Figure I.2 :Techniques de dépôt des couches minces.

1. Dépôts physiques (PVD) :

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

1.1. Evaporation sous vide :

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV [8] ou à l'aide d'un laser. Le premier procédé sert à l'évaporation de matériau facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. Le schéma de principe est présenté sur la *figure 1.3*.

L'évaporation est la méthode la plus simple car elle ne nécessite pas d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. Dans le cas de l'évaporation par faisceau d'électrons, les rayons X mous émis peuvent être à l'origine de défauts cristallins [9].

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible. La pression dans les systèmes d'évaporation classiques demeure le plus souvent inférieure à 10^{-6} torrs pendant le dépôt et elle est particulièrement basse dans les systèmes d'épitaxie par jets moléculaires (EJT, ou "MBE"). Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors d'équilibre thermodynamique pour lesquels on doit faire appel à une méthode utilisant un bombardement ionique.

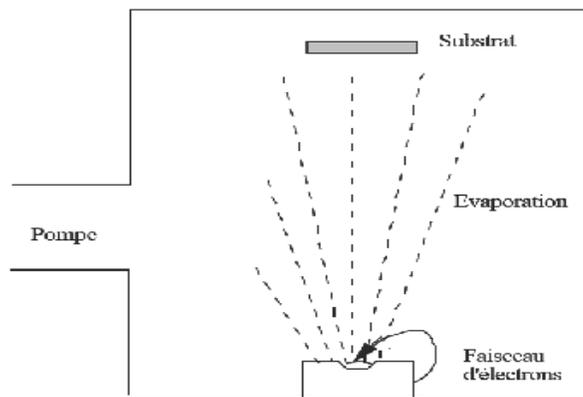


Figure I.3 : Schéma de principe d'un système d'évaporation par un faisceau d'électrons.

1.2. Ablation laser :

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

Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [10]. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [11]. L'amélioration de la qualité des dépôts par cette technique est due à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains.

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

1.3. Pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique est l'une des techniques les plus anciennes. Des ions lourds d'un gaz rare, généralement Ar^+ , sont accélérés sous une forte tension jusqu'à la cathode qui est constituée du matériau cible à déposer. Les atomes de surface vont alors être arrachés et projetés vers le substrat refroidi afin de s'y déposer. L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide atteignant 10^{-6} Torr. Une décharge électrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre deux électrodes planes : une cathode où est installée la cible du matériau à déposer et une anode qui est généralement reliée à la masse qui porte le substrat à recouvrir. Les ions d'argon (Ar^+) créés dans la décharge sont accélérés vers la cathode et acquièrent ainsi l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible.

Cela peut entraîner l'éjection d'atomes qui viennent se déposer sur le substrat.

Un schéma de principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique est présenté sur la *figure I.4*. Les mécanismes physiques de la pulvérisation sont traités dans de nombreux ouvrages [12, 13].

Les techniques de pulvérisation sont généralement utilisées pour déposer toutes sortes de matériaux : métaux, matériaux réfractaires, diélectriques, céramiques. La principale difficulté de la pulvérisation est de maîtriser la composition finale de la couche. En effet, l'énergie des ions d'argon incident est supérieure à l'énergie de liaison des atomes de la cible ce qui fait que les particules expulsées sont sous forme atomique et les taux de pulvérisation varient d'un composé à un autre. La stoechiométrie de la cible n'est donc pas respectée. Bien que ce problème de différence entre les compositions du matériau primaire et de la couche finale existe aussi en sol gel et en MOCVD, il est plus difficile en pulvérisation de refaire une nouvelle cible pour chaque nouvel essai.

Malgré ces difficultés, la pulvérisation reste la technique la plus propre et assurant une bonne homogénéité de la couche et une forte adhérence au substrat.

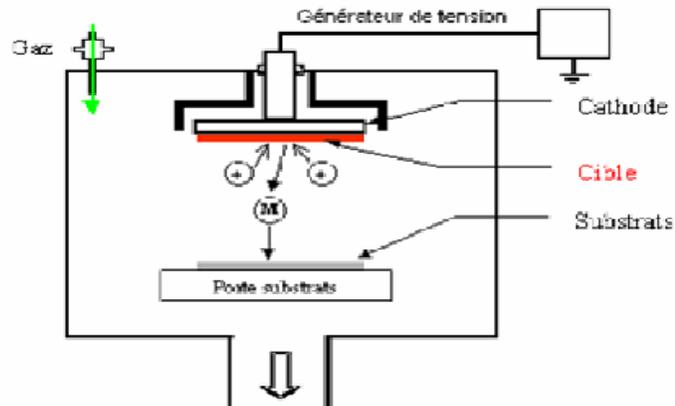


Figure I.4 : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.

Dans la pulvérisation cathodique on peut distinguer :

1.3.1. Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron :

Une autre méthode variante de la pulvérisation cathodique est la pulvérisation cathodique magnétron (*figure I.5*). Dans cette technique un champ magnétique est produit par des aimants afin de piéger des électrons dans des configurations de boucles fermées ; en effet, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique augmentant considérablement le taux d'ionisation des atomes du gaz au voisinage de la cathode. Cela entraîne une vitesse de pulvérisation et donc un dépôt plus important. Cette technique permet de provoquer l'ionisation du gaz à une pression plus basse que celle de la pulvérisation cathodique classique ce qui améliore la pureté des revêtements.

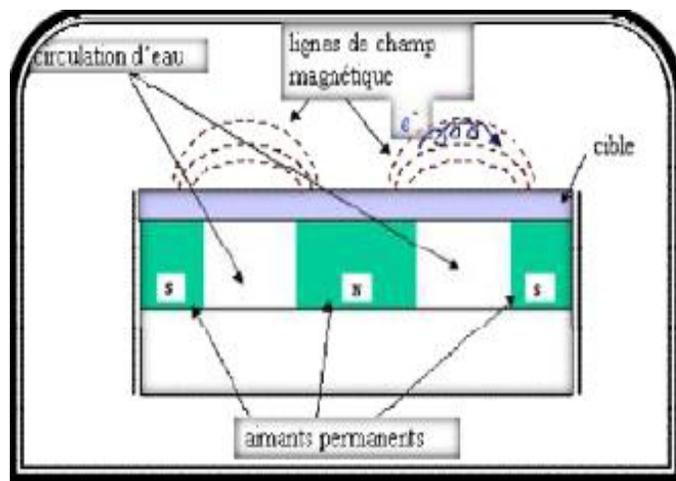


Figure I.5: Configuration d'une cathode magnétron. [14]

2.2. Dépôt chimique (CVD) :

Il existe plusieurs types de dépôts de couches minces à partir d'une solution.

2.1.Sol-gel :

De nos jours, les procédés de synthèse par la voie sol-gel désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément, on appelle procédé sol-gel tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou bien un gel dans l'étape intermédiaire. Cette méthode permet l'élaboration par exemple d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques.

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante.

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier représente le composé central de la solution.

Parmi les principaux facteurs qui contrôlent ce processus, on peut citer le taux d'humidité et la température de la salle de préparation, le pH de la solution, la nature du catalyseur, la concentration de la solution de dépôt. De manière synoptique, on peut décrire le processus sol-gel en quatre grandes étapes :

- l'étape physico-chimique où prédominent les paramètres chimiques, c'est en fait l'étape de préparation de la solution de dépôt,
- l'étape de dépôt des couches minces où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. C'est à cette étape que se forme la couche mince de gel,

- l'étape de séchage où la température joue un rôle fondamental. A ce stade se forme la couche mince de xérogel amorphe,

- l'étape de densification par traitements thermiques où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances de la couche finale.

Dans cette étape, se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales[15].

2.1.1. Dépôt par dipcoating ou trempage tirage :

Cette technique est convenable pour les dépôts réalisés sur des substrats présentant une symétrie de translation. Le principe consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante et contrôlée. La *figure 1.6.* représente les trois étapes de dépôt par dipcoating à savoir :

Le trempage, le tirage et l'évaporation du solvant à température ambiante.

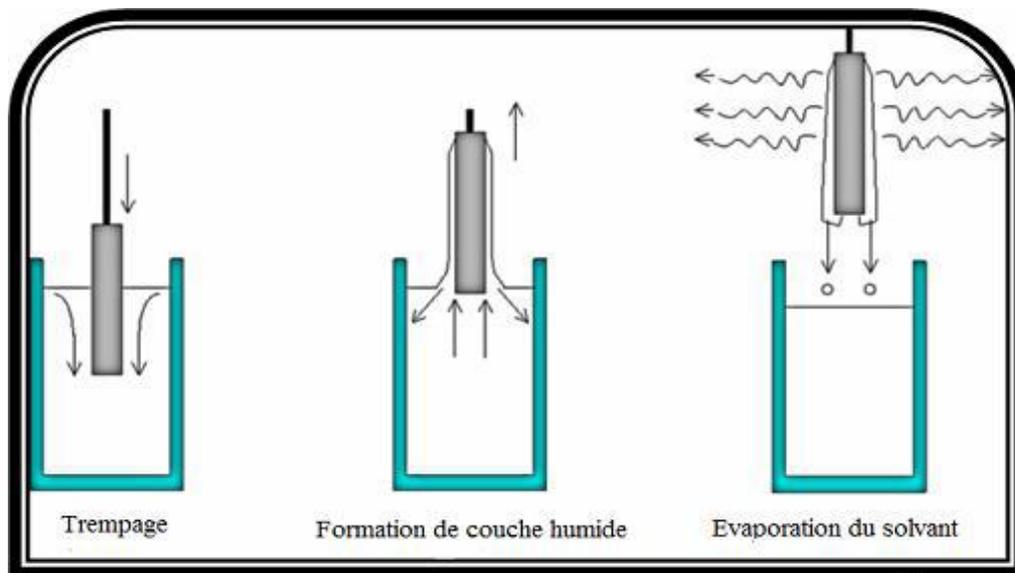


Figure 1.6: Etapes de dépôt par dipcoating. [16]

2.1.2 Dépôt par spin coating ou dépôt par centrifugation :

La technique spin coating est parfaitement appropriée pour les substrats présentant une symétrie de rotations. La solution versée se répand de façon uniforme sur l'échantillon grâce aux forces de rotations. 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.

* Le dépôt des films minces par spin coating passe par différentes étapes (*figure I.7*).

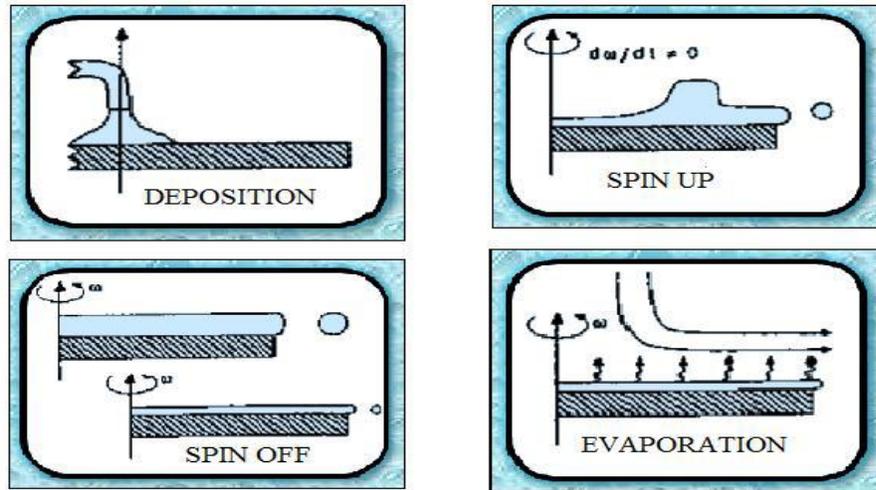


Figure I.7 :étapes de la technique spin coating. [17]

La première étape de cette technique consiste à déposer quelques gouttes de la solutionsur la surface de l'échantillon, la seconde correspond à l'application d'une rotation provoquant ainsi l'écoulement du liquide vers l'extérieur. Ensuite vient la troisième étape, ou la rotation est constante. Elle consiste à éjecter l'excès de liquide et à diminuer l'épaisseur de la couche. La dernière étape sert à évaporer les solvants les plus volatils ce qui accentue la diminution de l'épaisseur du film.

2.2. Spray pyrolyse :

La technique de pulvérisation chimique réactive spray est un processus technique de traitement et est utilisée dans la recherche pour préparer des couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). C'est une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des multicouches peuvent être facilement préparées en utilisant cette technique souple. La méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre [18] et dans la production de pile solaire [19].

La déposition des films d'oxydes en utilisant la méthode spray consiste dans l'hydrolyse des chlorures qui s'effectue en phase vapeur selon la réaction suivante :



L'équipement typique de la méthode du spray pyrolysis se compose d'un atomiseur, d'une résistance de chauffage du substrat, d'un contrôleur de température et d'un générateur à ultrason (figure 1.8).

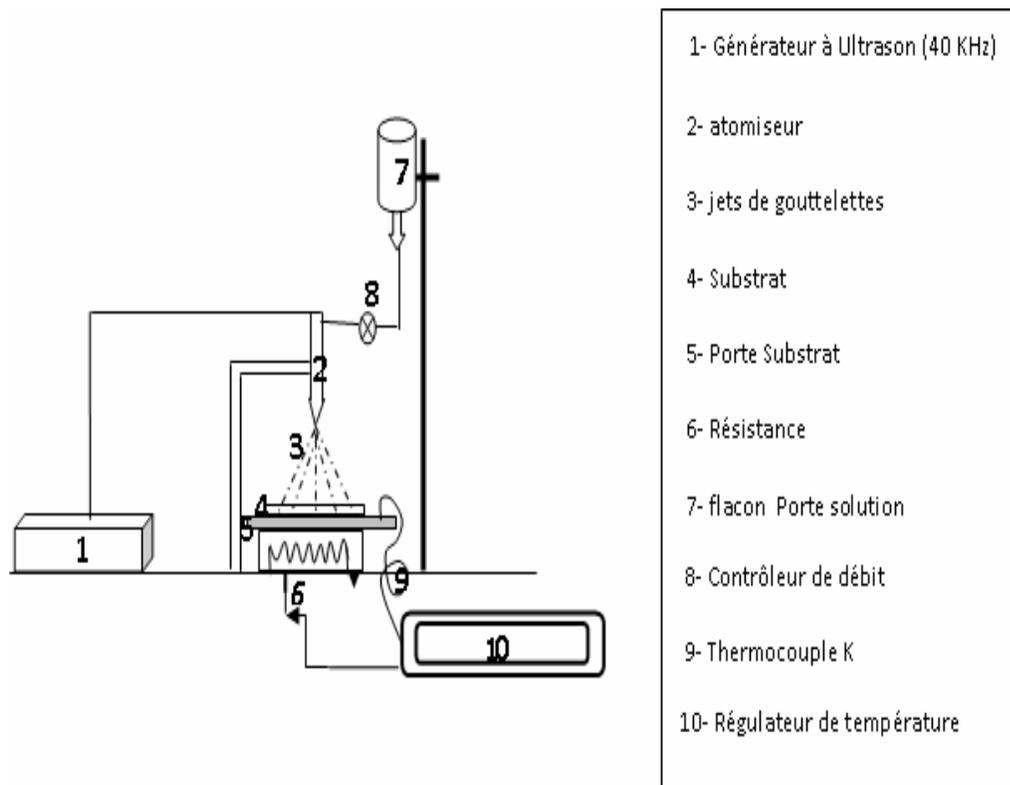


Figure. 1.8 : Schéma de la technique de pulvérisation spray.

Les films obtenus par cette méthode peuvent être amorphes, polycristallins ou monocristallins. Leurs propriétés dépendent :

- des paramètres opératoires du dépôt : pression, composition et flux du mélange utilisé,
- du substrat : sa structure, sa nature chimique, et les traitements subits en amont du dépôt peuvent fortement influencer la croissance du dépôt,
- de la température opératoire.

2.3. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur impliquent comme leur nom l'indique la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous leurs formes gazeuses au moyen d'une énergie d'activation. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats chauffés. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat, réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser.

Dans cette technique, plusieurs paramètres entre en jeux, tel que la température, la pression, la présence d'un plasma, la nature des produits volatils...etc. Ceci a donné naissance à des variantes du CVD classique [20]. Par exemple ; l'influence de la pression a donné naissance aux processus : LPCVD qui permet des dépôts à basse pression, ces derniers sont uniformes sur des objets de formes diverses, HPCVD qui contrairement à LPCVD est réalisé à haute pression, APCVD réalisé à pression atmosphérique. A côté de cela la présence d'un plasma a introduit les procédés : PECVD par l'assistance d'un plasma pour obtenir des dépôts à des températures plus basses ce qui augmente la qualité et la vitesse de dépôt [20] et PJCVD correspondant à un jet de plasma.

En plus, la nature des produits volatilisé à donner lieu au procédé MOCVD qui utilise des précurseurs organométallique permettant d'abaisser considérablement les températures de dépôts [21].

La technique CVD comprend donc une grande variété de procédé de dépôt, elle constitue un excellent moyen d'obtenir des films de bonne qualité en terme de morphologie et de propriétés électriques. Or elle présente beaucoup d'inconvénients, par exemple des difficultés matériels et des dispositifs expérimentaux assez complexe et coûteux.

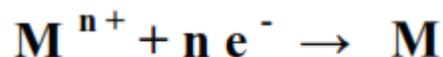
A cela s'ajoute le choix des précurseurs qui doivent être stable en température et suffisamment volatils pour être évaporés. Mais l'inconvénient majeur est lié au fait que des flux importants de gaz extrêmement toxiques et potentiellement explosifs sont générés pendant le dépôt. Il est donc indispensable d'adjoindre à ce dispositif un système d'élimination des gaz toxiques garantissant un seuil de toxicité en dessous du seuil minimal lorsqu'ils sont rejetés dans l'atmosphère.

2.4. Dépôt électrochimique (électrodéposition) :

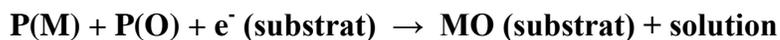
Les domaines d'applications de l'électrochimie sont nombreux : on peut citer notamment l'électrosynthèse, le traitement de surface, le stockage/conversion de l'énergie et les méthodes d'analyses. La synthèse électrochimique est également utilisée pour préparer des films minces épitaxiaux et nanoporeux. Les paramètres variables de l'électrolyse comme la densité du courant, la température et le pH peuvent contrôler facilement les caractéristiques des films. Bien que l'électrodéposition des couches minces de ZnO est réalisée à l'aide de plusieurs composés de Zn « précurseur » tel que O_2 , H_2O_2 , KNO_3 , zinc poudre et nitrate de zinc.

2.4.1. Principe :

Le principe de cette technique exige un substrat conducteur (cuivre, Or, Cobalt, ITO, FTO....) sur lequel doit s'effectuer le dépôt constituant la cathode d'un montage électrolytique, il baigne dans un électrolyte, ce dernier est une solution contenant des ions métalliques M^{n+} chargés positivement. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire vers l'échantillon « substrat ». L'ion métallique M^{n+} est neutralisé par les électrons e^- fournis par la cathode qui se dépose sur celle-ci sous forme de métal M selon la réaction:



Le mécanisme de l'électrodéposition d'un oxyde diffère de celui d'un métal simple, la réaction totale de formation de l'oxyde peut se résumer ainsi:



Avec $P(M)$ précurseur de métal et $P(O)$ précurseur de l'oxygène, ces derniers doivent être dissous dans une solution.

Il existe différentes méthodes d'élaboration d'oxydes par voie électrochimique :

- L'électrodéposition cathodique par variation locale du pH : cette technique consiste en la réduction d'une espèce chimique conduisant à la variation locale (surface de la cathode) du pH. Cette variation locale du pH induit alors le dépôt d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques, suivant les conditions

d'élaboration. Cette méthode de synthèse est très utilisée dans le domaine de la recherche, car elle permet notamment de déposer différents oxydes tels que TiO_2 , PbO_2 et WO_2 [22].

2.4.2. Appareillages :

Le système électrochimique tel qu'il est utilisé dans notre laboratoire est schématisé à la *figure 1.9*.

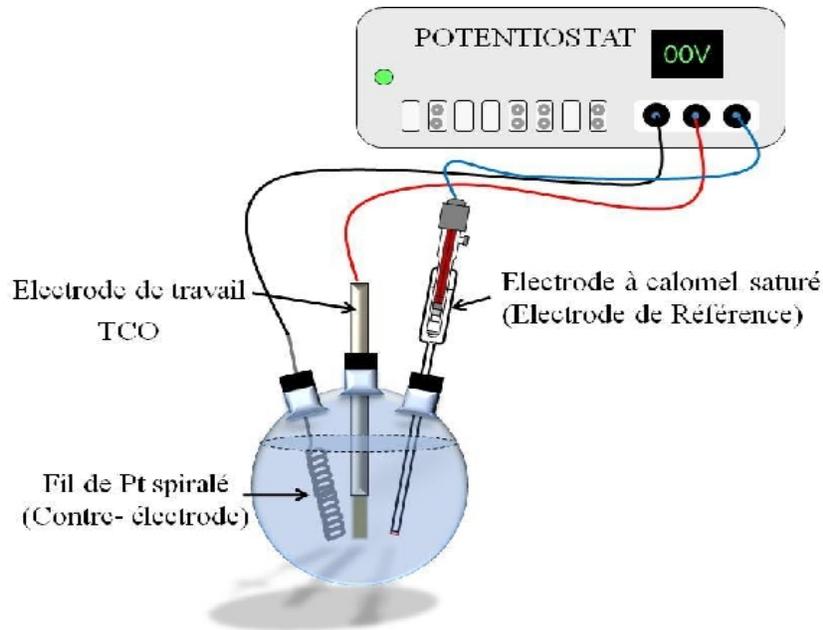


Figure 1.9: Schéma du système utilisé pour l'électrodéposition.

Potentiostat. Plusieurs potentiostats de la société Autolab ont été utilisés pendant cette thèse: PGSTAT-20, PGSTAT-30, PGSTAT-100 et microAutolab Type III. Ces derniers sont connectés à un ordinateur et contrôlés par des programmes informatiques commerciaux tels que 'Gpès' ou 'Fra'.

Voltammétrie. Pendant la voltammétrie cyclique, le potentiostat permet d'appliquer un potentiel à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. Le potentiel, V , varie avec une vitesse de balayage, v , constante. Le courant passe de l'électrode de travail à la contre-électrode. Un montage à trois électrodes est utilisé. Lors des mesures, le TCO (électrode de travail) est masqué par un scotch de façon à laisser $0,36 \text{ cm}^2$ pour la surface active. Ensuite les courbes courant – potentiel sont normalisées par rapport à cette surface.

Electrodépôt. Quand nous travaillons en mode potentiostatique, l'électrode de travail est maintenue à un potentiel contrôlé par rapport à l'électrode de référence. Le passage du courant se fait

entre l'électrode de travail et la contre électrode. Nous utilisons dans ce cas un système à trois électrodes.

En mode galvanostatique, nous opérons à courant constant, donc deux électrodes seulement sont nécessaires, l'électrode de travail et la contre électrode. L'électrode de référence est mise en commun avec la contre électrode. Nous utilisons dans ce cas un système à deux électrodes.

Electrode de travail (ET). Nous avons choisi le verre conducteur comme électrode de travail, puisque les dépôts sur ce dernier vont être utilisés pour fabriquer des cellules solaires. Donc nous avons la nécessité d'utiliser un substrat transparent à la lumière solaire. Le verre conducteur est connecté au potentiostat par l'intermédiaire d'une tige métallique, dont la résistance de contact est de l'ordre de 18Ω .

Electrode de référence (ER). Nous avons utilisé une Electrode au Calomel Saturé (ECS), dont le potentiel par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène (ENH) est $+0,246\text{ V}$.

Lors de son utilisation, cette électrode est isolée de la solution par l'intermédiaire d'un pont (**Figure I.9**) pour éviter d'éventuelles précipitations sur son fritté.

Contre électrode (CE). Un fil de platine spiralé est utilisé comme contre électrode.

Cellule électrochimique. Des ballons à deux ou trois cols (selon le mode utilisé, respectivement galvanostatique ou potentiostatique) de 25, 100 ou 250 cm^3 , sont utilisés. La cellule est plongée dans un bain d'huile thermostaté qui est équipé d'un système d'agitation faisant tourner un barreau aimanté introduit dans la cellule, si nécessaire [23].

Références bibliographiques

- [1] M. Khechba , Mémoire de magister, Université de Constantine (2008).
- [2] J. Nishino, Shigeo Ohshio, and Kiichiro Kamata, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (1992) 3469.
- [3].K. Badeker. *Phys. (Leipzig)* 22, (2007) 749.
- [4] L. A. Goodman, *RCA Rev.* 35(1974) 613.
- [5] C. M. Lampert. *Sol. Energy Mater.* 6 (1981) 11.
- [6].M. Mitsuya et S. Imazeki, *Rev. Sci. Instr.* 61 (1990) 2466.
- [7]. H. Alius et R. Schmidt, *Rev. Sci. Instr.* 61(1990) 1200.
- [8] D. Bouchier, thèse, Orsay, p. 122(1985).
- [9]A. Bosseboeuf, thèse,Orsay, p. 223(1989).
- [10]P. R. I. Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII. (1988).
- [11]Y. M. Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud. (1992).
- [12] McClanahan E.D, Laegreid N, "Sputtering by particle bombardment III", Berlin:Springer Verlag, Chapter 7, Production of thin films by controlled deposition of sputtered material, 339(1991).
- [13]Maissel L, Glang R "Handbook of thin film technology". New York: McGraw-Hill,(1970).
- [14] <http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap8e.htm>
- [15]B .Fouzia. Effets du dopage sur les propriétés structurales et optiques de films minces de l'oxyde de zinc. thèse magister .constantine.2012.
- [16] D.W. Palmers, edition Mir (2000).
- [17] I. Wang, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (2002).
- [18] J.M. Mochel, US Patent, 707(1951) 2564.
- [19] J.E. Hill, and R.R. Chamberlin, US Patent, 3 (1964) 084.
- [20] H. Katto, Y. Koga, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971)1619.

[21] M. T. Duffy, W. Kern, *RCReview*A25 (1970)754.

[22] A. Nassima ; ZnO nanoparticulaire : synthèse, caractérisation et propriétés ; Etude théorique et tests pratiques ; Mémoire de master (2011) Sétif.

[23] J. Elias. Réseaux de nanofils et de nanotubes d'oxyde de zinc de dimensions contrôlées obtenus par voie électrochimique. Application aux cellules solaires nanostructurées ; Thèse de doctora, Université Paris XII (2010).

Chapitre II:

Nanostructures de ZnO : Synthèses et Propriétés

Chapitre II : Nanostructures de ZnO : Synthèses et Propriétés.

II.1.Synthèse des nanostructures de ZnO :

II.1.1. Elaboration des couches minces de ZnO par sol-gel :

1.Bain de déposition:

Deux types de solutions ont été préparés :

Solution 1:

La solution 1 est préparée à partir de la dissolution de 1.5g d'acétate de zinc dihydraté dans 60ml d'isobutanol à température ambiante le tous est agités jusqu'à l'obtention d'une solution blanche, ensuite on ajoute 0.66 ml de diéthanolamine (stabilisant) et quelques gouttes d'eau distillée (nécessaire à la réaction d'hydrolyse). La solution devient alors transparente et sa concentration finale est de 0.11 mol/l. Elle est portée ensuite à 60°C pendant 30 min puis distillée à 130°C afin d'être purifiée des alcoxydes non dissous. La *figureII-1* schématise le procédé d'élaboration[1].

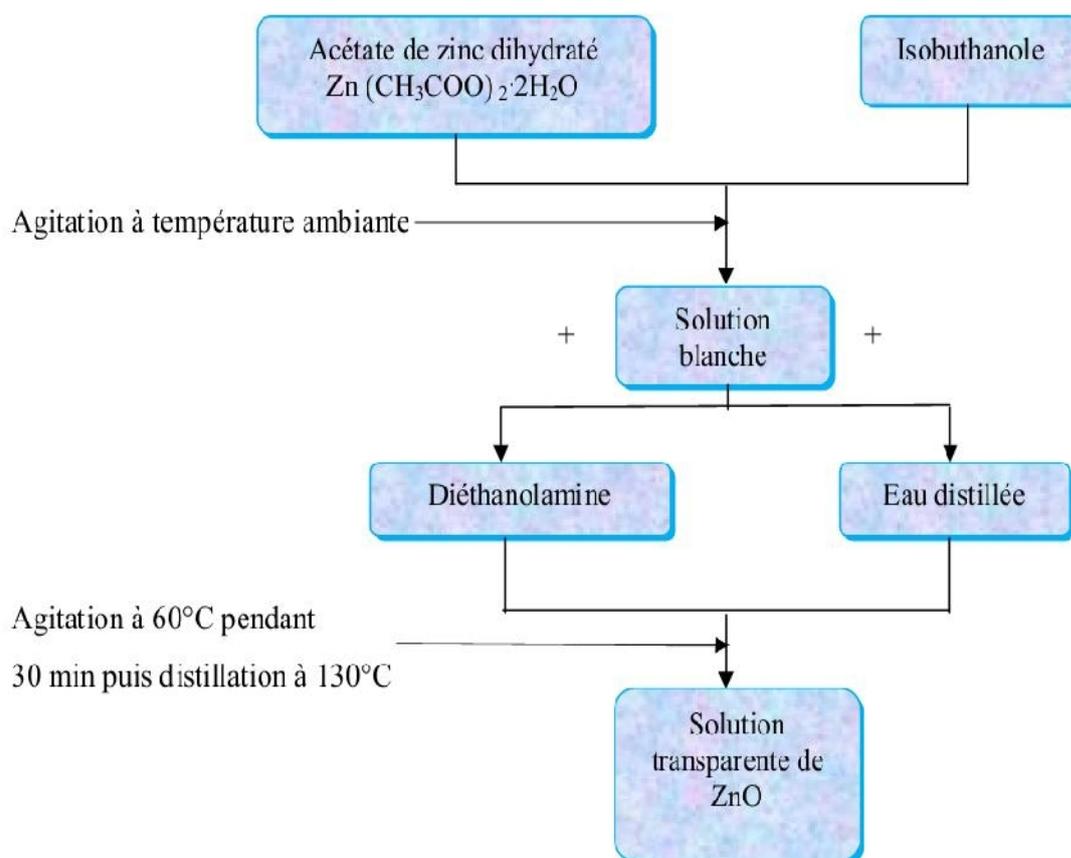


Figure II-1 :Préparation de la solution 1 de ZnO par sol gel.

Solution 2 :

On dissout 1.5g d'acétate de zinc dihydraté dans 40 ml de 2-méthoxyéthanol (solvant) à température ambiante avec l'ajout de 0.41 ml de monoéthanolamine (stabilisant) afin d'obtenir une solution transparente dont la concentration de l'acétate est de 0.17 mol/l. La solution est ensuite portée à 60°C pendant 2h. *Figure II-2* schématise ce mode opératoire [1]:

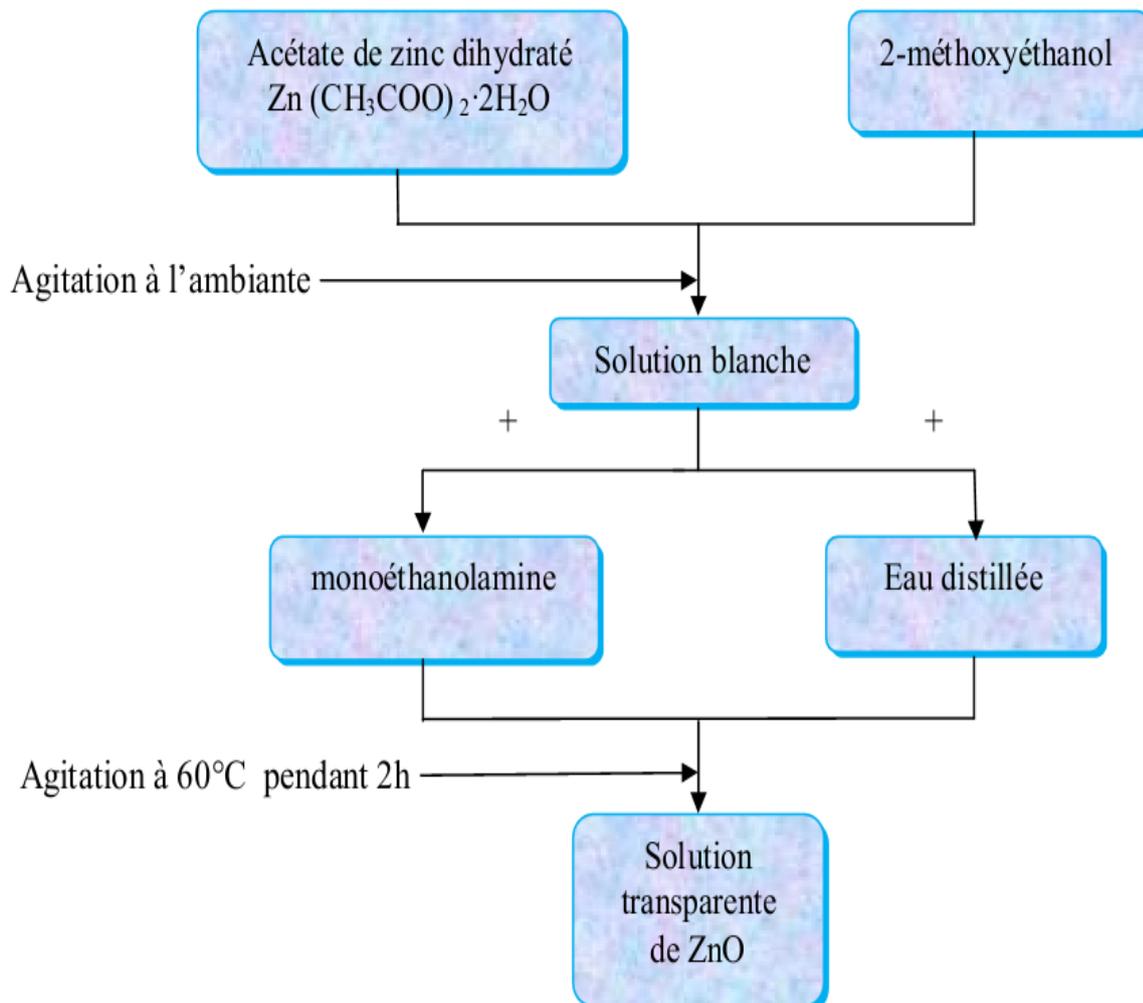


Figure II-2 :Préparation de la solution 2 de ZnO par sol gel.

2. Substrats :**2.1. Choix des substrats :**

Le choix du substrat est lié à la nature de l'application recherchée. Certaines applications imposent l'utilisation de substrats conducteurs comme l'ITO alors que d'autres demandent des substrats isolants comme le verre. Dans notre travail, nous avons utilisés plusieurs types de substrats, le verre qui constitue le matériau amorphe et non conducteur,

l'ITO (l'oxyde d'indium dopé étain) car nous avons remarqué que de meilleurs couches sont obtenus sur ce substrat cristallin et le silicium monocristallin de type n.

2.2. Nettoyage des substrats :

Les substrats sont découpés par un stylo à pointe en diamant de surface carrée de (10 x 15 mm²). La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de la surface du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, à l'oeil, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et son uniformité (épaisseur constante).

- Les substrats en verre et en silicium. sont nettoyés suivant les étapes suivantes :
 - Nettoyage avec trichloréthylène pendant 15 min.
 - Nettoyage dans un bain d'eau distillé soumis à des ultrasons pendant 15 min à la température ambiante.
 - Nettoyage avec l'acétone pendant 15 min.
 - Rinçage avec l'eau distillée.
 - Nettoyage avec le méthanol pendant 15 min
 - Rinçage avec l'eau distillée.
 - Et enfin, séchage avec un papier optique.
- les substrats de FTO et ITO sont nettoyés selon les étapes suivantes :
 - bain dans l'acétone sous ultrasons pendant 10 minutes ;
 - bain dans l'isopropanole sous ultrasons pendant 10 minutes ;
 - rinçage à l'eau déionisée sous ultrasons pendant 10 minutes ;
 - étuvage à 100 °C pendant 5 minutes ;
 - traitement par UV-Ozone pendant 5 à 10 min, pour éliminer de la surface des substrats toute trace de matière organique.

2.3. Dépôt de la couche poreuse de ZnO par spin-coating :

Les couches poreuses d'oxyde de zinc ont été déposées à la tournette à partir des suspensions de nanoparticules préalablement synthétisées (Section précédente). L'utilisation d'un additif polymérique est nécessaire afin de générer la porosité du film déposé, et pour augmenter sensiblement la viscosité de la solution et permettre le dépôt de films poreux épais. Cette stratégie est analogue aux approches utilisées pour la réalisation de

cellules Grätzel liquides [2], et a déjà été utilisée pour le dépôt de couches ZnO poreuses remplies par un polymère conjugué [3]. Deux additifs de type polymère ont été utilisés pour cette étude: l'éthyle cellulose (EC) et le poly-éthylène glycol (PEG). Ces derniers de part leur propriétés de viscosité, favorise la porosité et agissent sur la tailles des pores. LEC et le PEG dissout dans du chloroforme sont ajouté aux particules en suspension avec un rapport massique ZnO:EC(ou PEG) déterminé.

Le dépôt des formulations est réalisé donc à la tournette (spin-coating).

Cette méthode de dépôt, par centrifugation, peut être décomposée en trois grandes phases (*figure II.3*) :

- ✓ la première phase consiste à déposer le ZnO poreux en formulation sur un substrat bien nettoyé à l'aide d'une pipette. Le substrat est fixé sur un plateau par un dispositif d'aspiration. Il est nécessaire de vérifier avant le dépôt la dissolution totale du matériau. Dans le cas contraire, l'utilisation d'un filtre est recommandée. Pendant cette étape, la solution doit couvrir presque entièrement la surface pour ne pas avoir une surface partiellement couverte. Il faut aussi éviter les bulles d'air et déposer rapidement les solutions réalisées avec des solvants très volatils pour éviter d'avoir des auréoles sur les films ;
- ✓ la deuxième phase consiste en la mise en rotation et l'accélération du substrat, couvert de solution, jusqu'à la vitesse de rotation désirée. Cette étape permet à la solution de se répartir "uniformément" sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge. Cette phase déterminera l'épaisseur du film;
- ✓ la troisième phase s'effectue à vitesse constante. Elle permet l'évaporation du solvant.

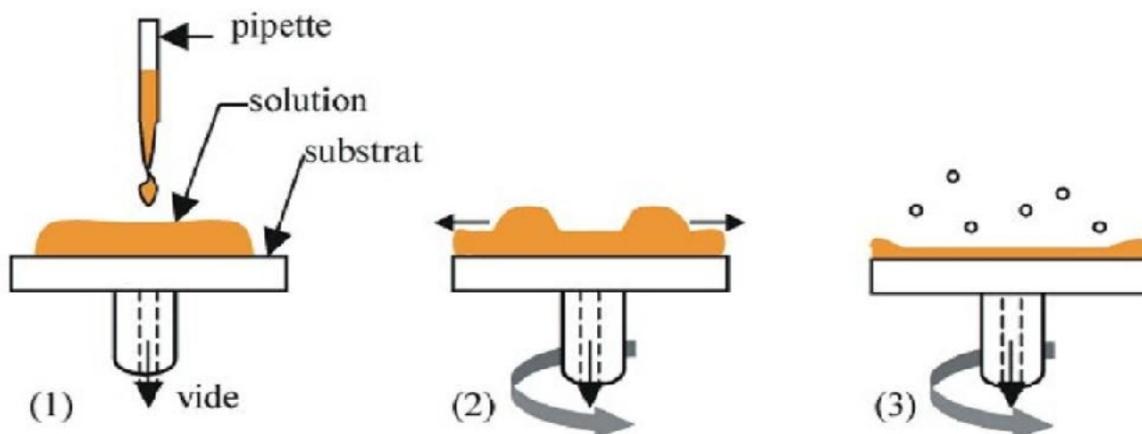


Figure II-3 : Les différentes phases de dépôt à la tournette : (1) dépôt de la solution sur le substrat, (2) accélération du substrat et expulsion du fluide, (3) évaporation du solvant à vitesse constante.

L'épaisseur de la couche déposée à la tournette dépend principalement de l'accélération et la vitesse de rotation Ω et la concentration de la solution C . Elle est donnée par la loi suivante[4].

$$e \propto c^2 / \sqrt{\Omega}$$

D'autres paramètres peuvent influencer l'épaisseur et l'uniformité de la couche déposée tels que le type de solvant utilisé, le volume de la solution versée sur le substrat, la mouillabilité de la surface et la température... Dans la majorité des cas (sauf précision ultérieure), Les paramètres utilisés pour le dépôt des couches poreuses de ZnO de l'ordre de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur sont:

- ✓ Volume dispensé: $70\ \mu\text{l}$
- ✓ Accélération : $8000\ \text{tr}/\text{min}/\text{s}$
- ✓ Vitesse de rotation : $1000\ \text{tr}/\text{min}$
- ✓ Durée de la rotation : $40\ \text{s}$

Une étape de recuit à l'air sur une plaque chauffante est finalement utilisée afin d'éliminer les résidus organiques et favoriser l'interconnexion des particules au sein du film. Différents types de recuits ont été testés, en utilisant des températures allant de 250 à 450°C et des durée variables, afin d'optimiser les propriétés physiques des couches poreuses de ZnO obtenues.

3. Mécanisme réactionnel :

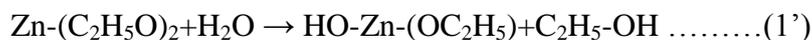
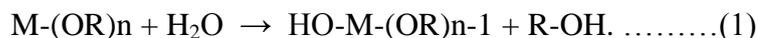
Ce procédé fait appel à des précurseurs moléculaires en solution qui se transforment progressivement en un réseau d'oxydes par des réactions de polymérisation. La solution de départ est constituée d'un précurseur généralement un alcoxyde métallique de formule : $M(\text{OR})_n$ ou M : est un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ auquel un solvant s'ajoute ; parfois un catalyseur et de l'eau. A savoir que, la nature chimique du précurseur dicte le solvant et le catalyseur adéquat. [5-7]

Les réactions prédominantes peuvent se décomposer en deux catégories [8-10] :

3.1. Réaction d'hydrolyse :

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux ions H^+ et OH^- provenant de la dissolution de l'eau ; Donc, c'est la substitution nucléophile d'un ligand $-\text{OH}$ par un ligand $-\text{OR}$. Cette réaction s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération

d'alcool c'est les groupements hydroxyles (R-OH) comme le montre la réaction chimique suivante :



3.2. Réaction de condensation :

Les groupements (HO-M (-OR)_{n-1}) générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau (réaction 3), soit avec une molécule de l'alcoxyde M(-OR) en donnant une molécule d'alcool (réaction 2) entraînant ainsi la création des ponts M-O-M ou chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M. Ceci conduit 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 réagissent.

Ce processus est régi par les réactions suivantes à température ambiante :



II.1.2. Elaboration par voie électrochimique :

1. Bain électrodéposition :

Tous les dépôts ont été réalisés dans une cellule à trois électrodes, à 70 °C ; dans lequel un substrat d'ITO, une Plaque de platine et une électrode au calomel saturé (SCE) servis que l'électrode de travail, contre-électrode, et électrode de référence, respectivement. Les couches de ZnO ont été électrodéposées dans 0.05 M Zn(NO₃)₂ solutions mélangées avec 0.06 M de KCl, 0.06 M de KCl à 0,01 M l'éthylènediamine (EDA), et 0.01 M EDA sous agitation. La deuxième électrodéposition de ZnO a été réalisée dans une solution 0.05 M de Zn (NO₃)₂, dans laquelle le dosage de l'EDA également été contrôlé jusqu'à ce que la solution devienne claire. Toutes les élec-trodepositions ont été effectuées à un potentiel de - 1.10V/SCE. La durée du dépôt est de 1h 30 min. [11].

2. Substrat :

2.1. Choix du substrat :

Parmi les oxydes transparents conducteurs les plus fréquemment utilisés sont dopé au fluor l'oxyde d'étain (SnO₂: F, FTO) et l'oxyde d'indium étain (In₂O₃: SnO₂, ITO).

2.2. Nettoyage du substrat :

Un substrat de verre ITO avec une résistance de couche a été nettoyé ultrasonorement dans 0.1 M de NaOH, de l'eau distillée et de l'acétone, puis rincés à l'eau distillée à nouveau.

2.3. Le dépôt électrochimique par élévation locale du pH : méthode de préparation de ZnO nanostructuré :

2.3.1. Précurseur à base de l'oxygène moléculaire O₂ :

La réduction de l'oxygène moléculaire pour la préparation du ZnO. Le mécanisme de la réaction est :



La génération d'ions hydroxyde entraîne une augmentation du pH au voisinage de l'électrode et une sursaturation locale de OH⁻ permettant ainsi la précipitation de l'oxyde. Les ions Zn²⁺ peuvent ensuite réagir avec les ions hydroxyde pour former le film de ZnO à la surface du substrat. Ce dépôt est en général réalisé à 70-80°C. Il est limité par la faible solubilité de O₂ en solution aqueuse (~ 0,8 mM à 70°C). Récemment, Pauporté et al. [12] ont publié une étude cinétique de la réduction de O₂ sur une électrode de ZnO dans des conditions similaires à celles utilisées dans le processus d'électrodépôt.

Cette voie de synthèse a aussi donné des résultats satisfaisants en milieu non aqueux. En effet, Gal et al. [13] ont rapporté la formation de films de ZnO bien cristallisés et ayant de bonnes propriétés optiques dans du diméthylsulfoxyde contenant du perchlorate de zinc et du perchlorate de lithium ainsi que de l'oxygène. Regan et al. [14] ont synthétisés des films poreux d'oxyde de zinc en milieu carbonate de propylène contenant du chlorure de zinc, du nitrate de lithium et de l'oxygène.

Pauporté et al. [12] ont préparé du ZnO électrodéposé épitaxial sur différents cristaux tel le GaN. Des films denses et lisses ont été obtenus. L'orientation de la croissance du ZnO dépendait de celle des différents substrats, différentes nanostructures sont décrites telles que des nanocolonnes.

Le ZnO est précipité à partir d'une solution de Zn(II) préparée dans le NaOH en ajoutant de l'acide nitrique. L'électrodépôt épitaxial, du film sur un substrat d'or est obtenu en diminuant le pH local à l'électrode et cela en oxydant électrochimiquement l'ion ascorbate. L'étude révèle la formation des nanocolonnes.

2.3.2. Précurseur à base de peroxyde d'hydrogène H₂O₂ :

La réduction de H₂O₂ sur l'électrode de travail produit des ions OH⁻ (Eq. 3) ce qui provoque une augmentation locale du pH. ZnO précipite pour former un film sur l'électrode de travail. Par comparaison avec l'oxygène, le H₂O₂ est très soluble dans l'eau ce qui permet d'éviter tous les problèmes liés à l'utilisation de gaz. L'eau oxygénée, comme le dioxygène, produit uniquement des ions hydroxyde consommés ultérieurement pour la formation de ZnO. La présence de polluants ou d'autres espèces interférentes dans le bain est ainsi évitée. Les films de ZnO sont électrodéposés à 70 °C, et -1 V par rapport à une électrode à calomel saturé (ECS) à des concentrations variables de H₂O₂ et en présence d'un excès de Zn²⁺ en prenant le perchlorate comme électrolyte support.



Les films obtenus sont texturés et croissent selon la direction [0002]. Ce mécanisme d'électrodépôt a été étudié plus en détails dans un milieu à base de chlorures.

Une étude paramétrique a été réalisée en modifiant la nature du substrat, la concentration en

H₂O₂ et en fixant la quantité de zinc.

2.3.3. Précurseur à base de l'ion nitrate :

Les ions nitrate peuvent aussi être employés comme précurseur pour électrodéposer des films de ZnO. La réaction est la suivante :



L'utilisation des nitrates est simple et intéressante puisqu'elle évite l'emploi d'un gaz. Cependant, l'équation 4 produit des ions nitrite qui s'accumule dans le bain. Les films de ZnO sont bien cristallisés selon la structure wurtzite. L'étude montre que le potentiel appliqué ainsi que la concentration du nitrate de zinc ont un effet considérable sur l'orientation de la croissance du film [15]. Pour un potentiel égal à -0.7 V/ECS, le film présente les faces hexagonales du plan (0002), alors que pour des potentiels plus faibles, le film change d'orientation cristallographique, et l'axe c est orienté parallèle à la surface.

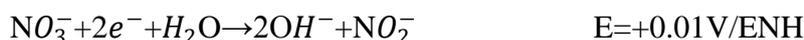
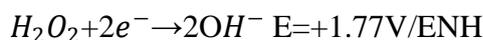
Une autre spécificité à cette voie de synthèse est de pouvoir déposer le ZnO à un potentiel relativement bas (- 1.4 V/ECS) pour lequel du zinc métallique se formerait si on utilisait d'autres précurseurs. Zhang et al[16]. ont préparé du ZnO électrodéposé à une température de 0 °C et un potentiel initial de -1.30 V/ECS. Les films obtenus sont transparents et présentent une bande gap égale à 3.37 eV. Ils sont formés de cristaux et orientés selon l'axe c.

2. Mécanisme réactionnel :

L'électrodéposition de couches minces de ZnO peut se faire de plusieurs manières. La méthode d'élévation du pH local est la plus utilisée .

Cette méthode consiste à produire des ions OH^- au niveau de l'électrode de travail et de ce fait, à augmenter localement le pH à l'interface électrode/électrolyte. La production d'ions OH^- se fait par réduction électrochimique d'un précurseur. Plusieurs précurseurs sont utilisés dans la littérature, tels que l'oxygène [17], les nitrates [18] ou encore l'eau oxygénée [19].

Les réactions mises en jeu pour les différents précurseurs sont données ci-dessous.

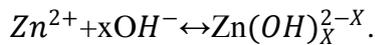


L'utilisation des ions nitrates comme précurseur conduit à la formation de dérivés gênants, notamment des nitrites, qui s'accumulent dans le bain électrochimique durant la synthèse. L'oxygène est le précurseur idéal, mais sa faible solubilité dans l'eau et la difficulté de contrôler sa concentration en réduit son utilisation. Par contre l'eau oxygénée est très soluble dans l'eau (> 10 M), de plus les produits de la réaction sont neutres, c'est la raison pour laquelle nous avons retenu ce précurseur pour réaliser des dépôts d'oxyde de zinc.

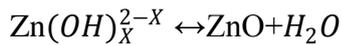
Dans notre cas, les ions OH^- seront ainsi formés par réduction de l'eau oxygénée à la surface de l'électrode, ils vont ensuite diffuser dans le milieu et ainsi créer un gradient de concentration à l'interface électrode/électrolyte.

Le diagramme de stabilité pH-Potentiel relatif au zinc est montré sur la *figure II.4*. L'augmentation du pH au niveau de l'électrode, qui est due à la réaction de réduction de l'eau oxygénée, correspond à un déplacement sur le diagramme pH-Potentiel vers les pH plus

élevés. De plus, si la concentration en OH^- est suffisamment élevée, on observe la formation d'un précipité de $\text{Zn}(\text{OH})_X^{2-X}$.



Les hydroxydes de zinc ainsi formés ne sont pas stables et se transforment en oxyde de zinc thermodynamiquement plus stable :



L'équilibre de cette réaction sera fortement déplacé vers la droite avec des températures élevées. Nous travaillerons donc à des températures les plus élevées.

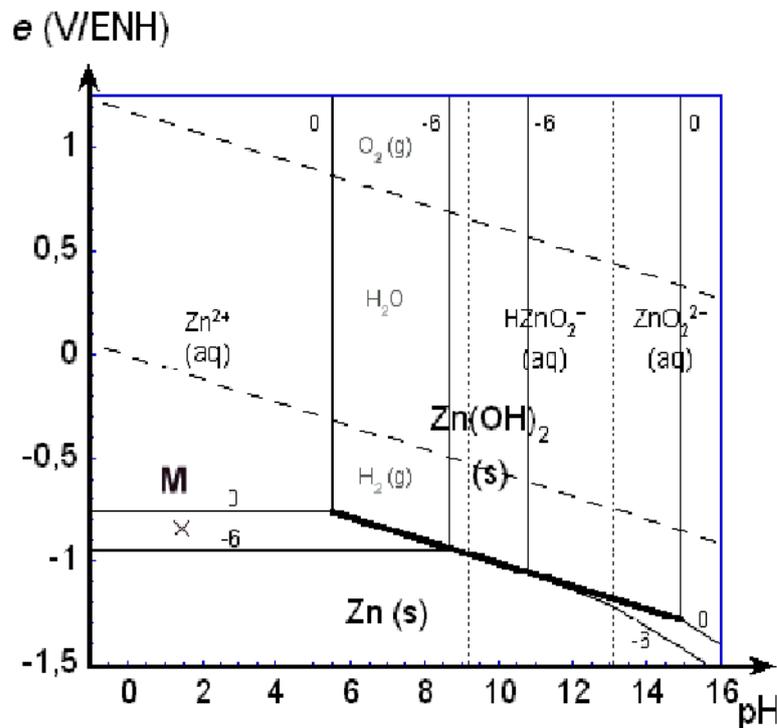


Figure II.4 : Diagramme de stabilité du zinc en solution [20].

II .2. Propriétés physiques des nanostructures de ZnO :

2.1. Propriétés cristallographiques :

On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc : la phase B4 (Würtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt). La structure Würtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante. La structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, alors que la structure Rocksalt (de type NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15

GPa) est appliquée sur la structure Würtzite. Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique. On s'intéressera uniquement à la structure de type Würtzite dans ce mémoire. Les différentes phases cristallographiques pour l'oxyde de zinc sont présentées dans la **figure II.5**. Cette structure est représentée par un empilement de type -Zn-O-Zn-O-, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal (**figure II.6**). La maille élémentaire comprend deux côtés $a = b$ séparés par un angle de 120° . L'axe c est perpendiculaire au plan formé par les axes a et b . Les coordonnées du premier atome de la base sont $(0, 0, 0)$, et celles du deuxième atome sont $(2/3, 1/3, 1/2)$. Cela signifie que, selon l'axe c , les atomes s'empilent "tous les $\frac{1}{2} c$ ". La structure Würtzite contient deux atomes de zinc par maille

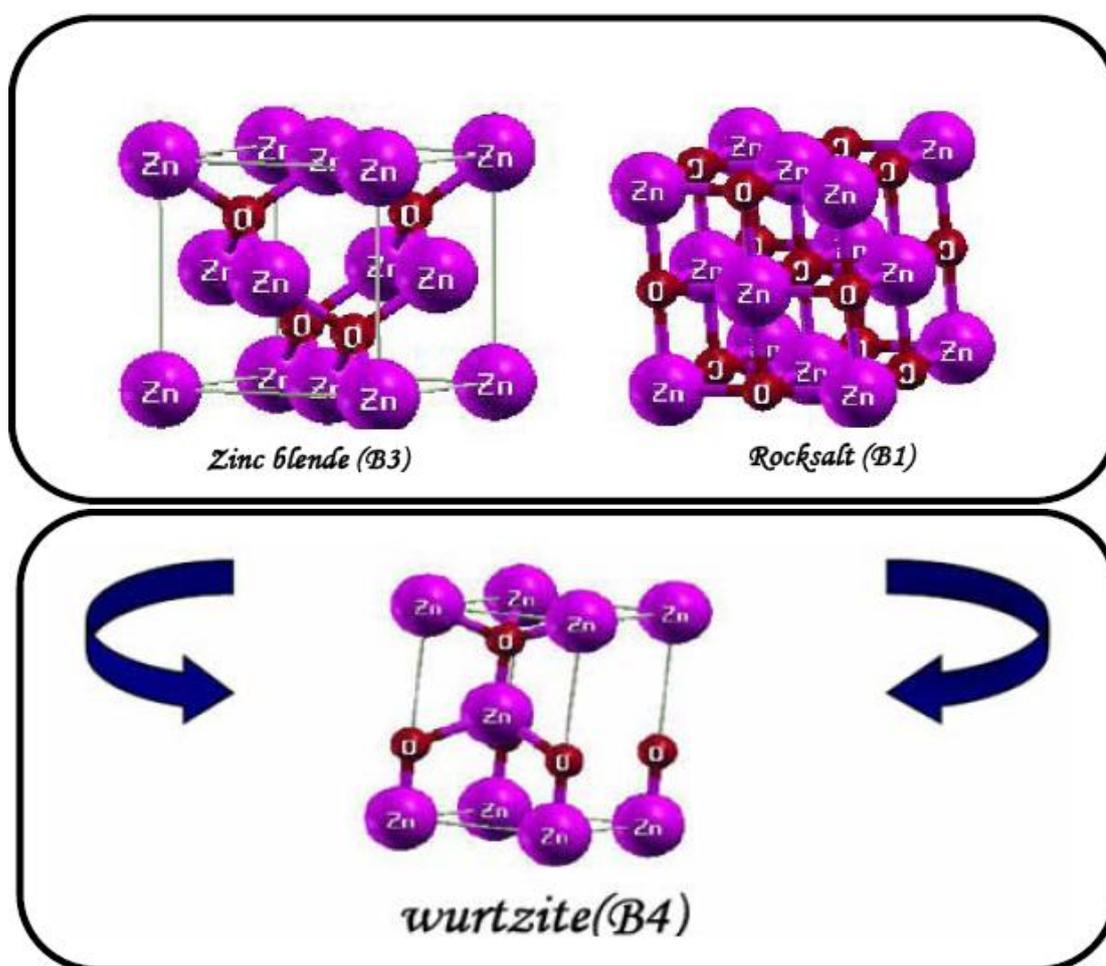


Figure II.5 : Les différentes phases cristallographiques pour l'oxyde de zinc.

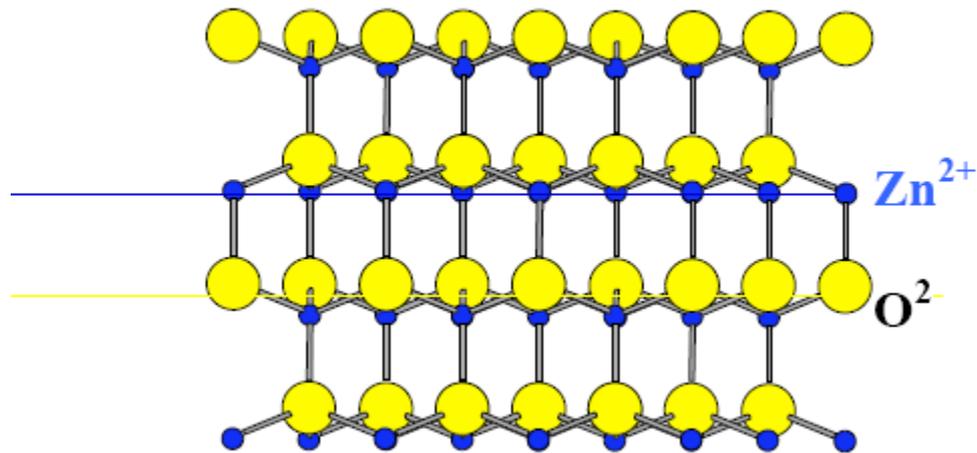


Figure II.6 : Alternance des atomes Zn-O de la structure hexagonale compact de type Würtzit.

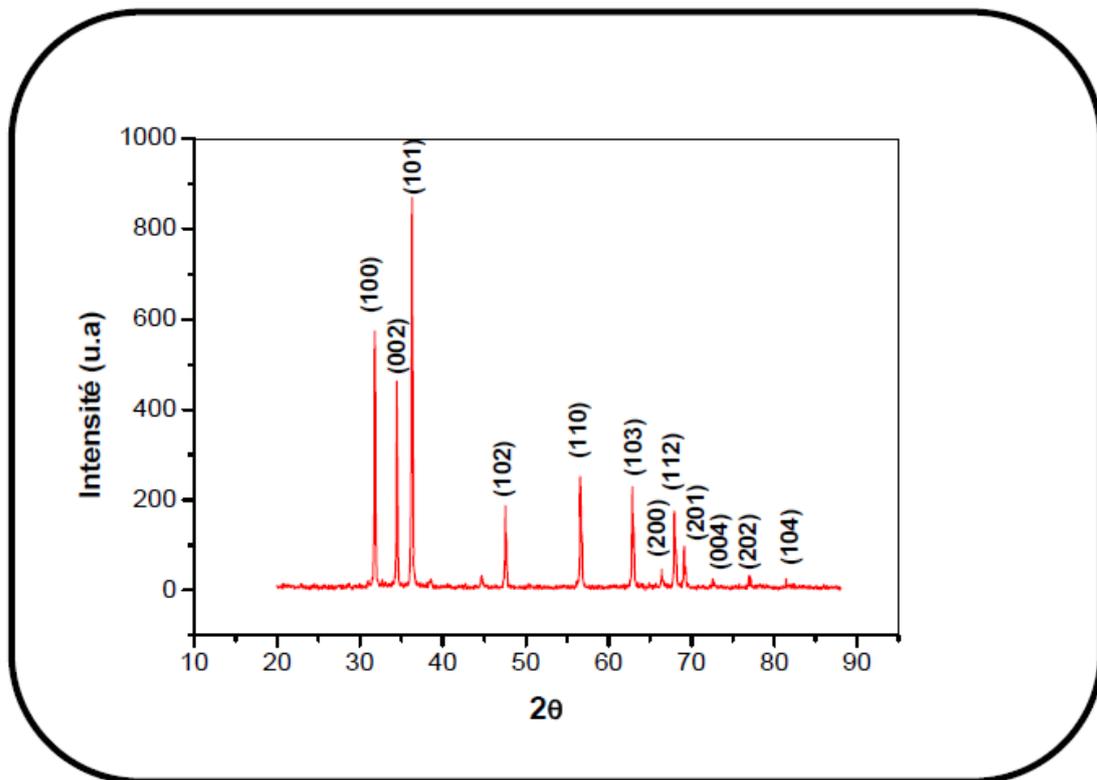


Figure II.7 : Spectre de diffraction des rayons X (XRD) de la poudre de ZnO.

L'anisotropie structurale (structure non centro-symétrique) de cette forme cristallographique confère à ZnO une anisotropie optique et des propriétés piézoélectriques. Le long de l'axe c , le cristal de ZnO présente deux faces polaires distinctes, la face (0001) considérée comme la face oxygène et la face comportant les atomes de Zn $(000\bar{1})$. Ces deux faces sont bien connues

chimiquement et structuralement [21]. La croissance anisotrope se fait prioritairement selon les plans cristallographiques : $V(0001) > V(101\bar{1}) > V(\bar{1}010) > V(\bar{1}011) > V(000\bar{1})$ [22].

En 1970, les travaux de Reeber montrent que les paramètres de maille de l'oxyde de zinc peuvent varier selon la température. Les paramètres de maille de l'oxyde de zinc ont été déterminés par différentes méthodes comme la diffraction des rayons X (*figure II.7*), des calculs *ab initio*, LCAO ou EDXD. Dans une structure sans défauts, les paramètres de maille sont les suivants : $a = 3.2499 \text{ \AA}$, $c = 5.2060 \text{ \AA}$, et, $c/a = 1.6019$ [23].

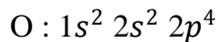
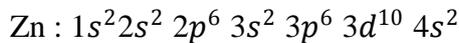
De plus, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de $0,95 \text{ \AA}$ de rayon. Ainsi, d'autres éléments peuvent se loger dans ces espaces interstitiels, par exemple, des dopages par les ions Co^{2+} , Mn^{2+} , Tb^{3+} , In^{3+} ou V^{2+} sont possibles. Cela permet ainsi d'expliquer les propriétés particulières de l'oxyde de zinc, en termes de semi-conductibilité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques à l'état solide [24]. Les caractéristiques de la structure cristalline de la couche mince de ZnO sont présentées dans le *tableau II.1*.

Réseau		Hexagonal Wurtzite	
Paramètres de maille		$a = 3,2499 \text{ \AA}$  $c/a = 1,6019$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$	
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c $d = 1,96 \text{ \AA}$	Pour les trois autres $d = 1,98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	$Zn \text{ neutre} = 1,31 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} = 0,60 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} : 0,70 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} : 0,78 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} : 0,60 \text{ \AA}$	$O \text{ neutre} = 0,66 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$ $O^{2-} : 1,32 \text{ \AA}$ (Pauling) $O^{2-} : 1,24 \text{ \AA}$ (Goldsmith) $O^{2-} : 1,38 \text{ \AA}$ (Shannon)
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$	

Tableau II.1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.

2.2. Structure électronique:

On rappelle que la structure électronique de l'oxygène et de zinc a ces configurations suivantes :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la zone de conduction.

L'observation de la *figure II.8* montre que le ZnO est un semi conducteur à gap directe [25], le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est située au point Γ de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3eV, et lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives. D'autre part le ZnO possède une bande excitonique très large (60meV) qui est la plus large dans la famille II-VI [26]. Ce qui nous permet de remarquer l'effet excitonique même à la température ambiante.

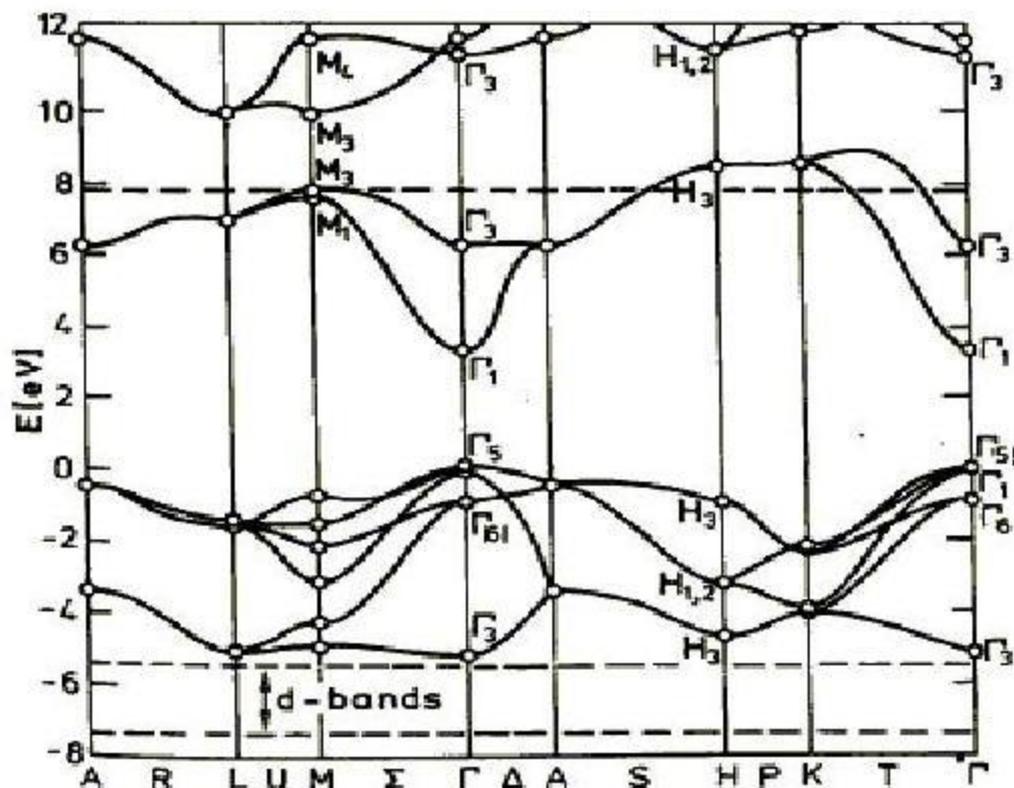
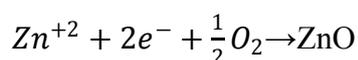


Figure II.8 : Structure des bandes d'énergie de ZnO [27].

2.3. Propriétés électriques :

ZnO possède des propriétés piézoélectriques dues à sa symétrie axiale. C'est également un semi-conducteur II-VI intrinsèque de type n. Le type p est très difficile à obtenir. Récemment il a été préparé à partir de méthodes physiques mais il n'a jamais été synthétisé à partir d'une méthode en solution. La grande conductivité des couches d'oxyde de zinc ZnO pur est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure). Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [28] suggèrent que le gap d'énergie de ZnO à la température ambiante est de 3.3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3.15 eV explique le fait qu'une valeur plus faible (typiquement 3.2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante de ZnO est compris entre 3.2 et 3.3 eV. Une conductivité élevée ($> 5.103 \Omega^{-1}.cm^{-1}$) est possible dans ZnO de type n en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F, autres) ou leur combinaison [29]. Les mobilités des électrons, rapportées dans des couches minces de ZnO, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $cm^2/V.s$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de 200 $cm^2/V.s$.

La réaction de formation de ZnO (stœchiométrique) est la suivante :



La conductivité de type p a été découverte pour la première fois par Aoki et al. en 2001 [30].

Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [31].

- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (éléments du groupe III tels que F⁻, Cl⁻).

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation de Zn [32]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption

d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω. cm) [33]. De nombreuses études ont montré qu'un traitement thermique adéquat après la croissance des cristaux de ZnO (recuit à haute température) peut changer considérablement les propriétés électriques des cristaux. Par exemple, il a été remarqué que pour des cristaux de ZnO présentant une haute résistivité et avec une grande concentration des porteurs de charge, cependant un traitement sous air ou sous oxygène donne un effet opposé pour des cristaux de faible résistivité [34].

2.4. Propriétés optiques :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un indice de réfraction égale à 2 [35]. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra violets. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ($\lambda=350$ nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de $\lambda=550$ nm).

La *figure II.9.* [36] montre un spectre de photoluminescence (PL) des cristallites de ZnO dans la région UV.

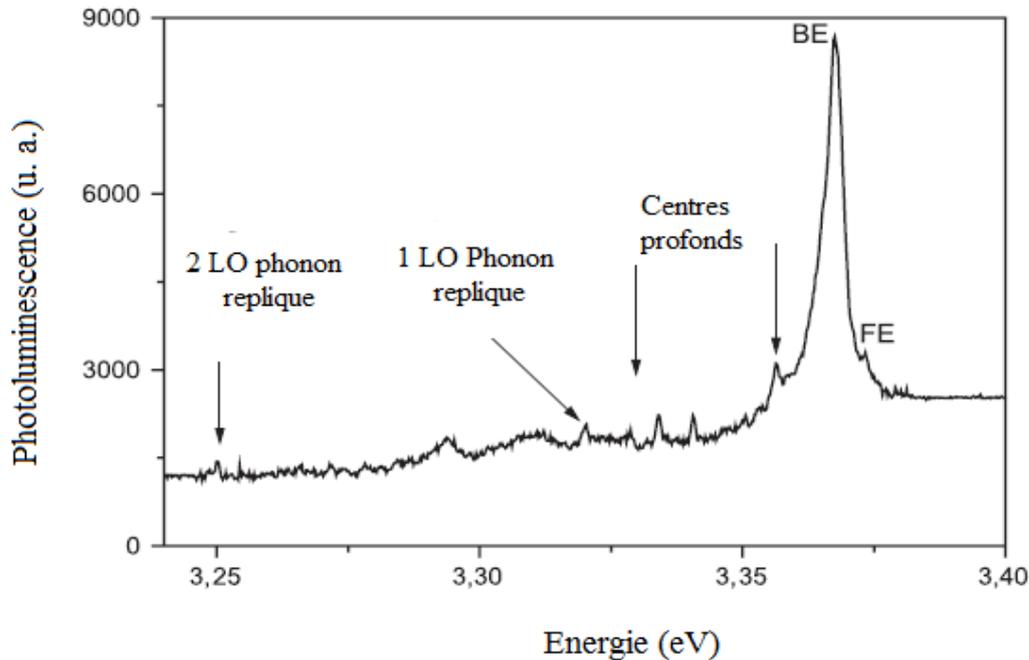


Figure II.9: Spectre de photoluminescence de ZnO.

2.5. Propriétés magnétiques :

Les couches minces de ZnO dopées avec des métaux de transition, sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés “ Semi-conducteurs magnétiques dilués” (DMS) [37]. En particulier, le but est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de Curie supérieure à l'ambiante. Les principaux dopants susceptibles d'améliorer les propriétés magnétiques du ZnO sont les métaux de transitions. Il a été montré que la plupart des métaux de transition peuvent être insérés dans la matrice de ZnO avec des teneurs importantes (5 à 40 % suivant l'ion inséré) [38]. Par exemple, l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice du ZnO par ablation laser, a montré un couplage ferromagnétique faible avec une température de Curie proche de l'ambiante alors que pour des couches dopées magnésium (Mn) un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence [39].

2.6. Propriétés électromécaniques :

L'oxyde de zinc appartient à la classe des matériaux piézoélectriques. La piézoélectricité du ZnO tire son origine de sa structure cristalline. Cette dernière appartient au groupe de symétrie P63mc qui ne présente pas de centre de symétrie. Dans ce cas, les barycentres des charges positives et négatives de sa maille élémentaire ne se superposent pas. Un dipôle électrique apparaît ainsi à l'intérieur du cristal et il est modulable par l'application d'une contrainte mécanique (effet

piézoélectrique direct). L'interaction de ce dipôle électrique avec un champ électrique extérieur peut aussi déformer le cristal (effet piézoélectrique inverse).

Le *Tableau II.2* donne les valeurs des coefficients piézoélectriques d_{33} de quelques matériaux piézoélectriques :

Matériaux	Quartz	BaTiO3	PbTiO3	PZT	LiNbO3	ZnO
Coefficient Piézoélectrique d_{33} (10^{-12} m/V)	2,3	190	120	140	6	12,4

Tableau. II.2. Coefficients piézoélectriques de quelques matériaux

Références Bibliographiques

- [1] B. Hannane ; Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi conducteurs, mémoire de Magister, constantine (2007).
- [2] S. Ito et al., *Thin.Solid. Films* 516 (2008) 4613.
- [3] J. Bouclé et al. *J. Phys. Chem. C* 2010.
- [4] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.*49 (1978) 3993.
- [5] M. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.* 15 (1845)319.
- [6] D. I. Mendelejev, *Khim. Zhur.Sok.i. Eng.* 4(1860)65.
- [7] C. B. Hurd, *Chem. Rev.* 22(1938) 403.
- [8] C.J. Brinker, Sherrer G.W., *Sol-Gel Science, the Physic and Chemistry Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, (1989).
- [9] J. Livage, P. Barboux, M. Navabi, P. Judeinstein, *Solid State Ionics*, 135, 131(1989).
- [10] H. Cattey, thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, Besançon, (1997).
- [11] L. Xu, Q. Chen, D. Xu, *J. Phys. Chem. C*111 (2007) 11560.
- [12] T., Pauporté ; D., Lincot ; B. Viana ; F., Bellé *Apply. Phys. Lett.* 2006, 89, 233112.
- [13] D. Gal, G. Hodes, D.Lincot, H.W.Schock, *Thin.Solid.Films.*79 (2000) 361.
- [14] B. O'Regan, V. Sklover, M.Grätzel, *J. Electrochem. Soc.* C498 (2001) 148.
- [15] T., Yoshida ; D., Komatsu ; N., Shimokawa ; H., Minoura *Thin.solid.films.*166 (2004) 451.
- [16] L., Zhang ; Z., Chen ; Y., Tang ; Z., Jia *Thin solid films* 2005, 492, 24.
- [17] T. Pauporté, D. Lincot, *Electrochimica. Acta.*45 (2000) 3345.
- [18] J.S. Wellings, N.B. Chaure, S.N. Heavens, I.M. Dharmadasa, *Thin.Solid.Films.*516(2008) 3893.
- [19] T.H. Pauporté, D. Lincot, *J.Electroan.Chem.* 517 (2001) 54.
- [20] N. de Zubov, M. Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques* (éditions M. Pourbaix), Gauthier-Villars and Cie, Paris 1963.
- [21] M.W. Allen, P. Miller, R.J. Reeves, S.M. Durbin, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 062104.
- [22] X. Gao, X. Li, W. Yu, *J. Phys. Chem.* B109 (2005) 1155.
- [23] J.G. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio, *Phys. Rev.* B69(2004) 094306.
- [24] P. Baud, H. Brusset, J. Jousot-Dubien, J. Lamure, P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, ed. M.e. Cies. Paris, 5, 188(1962).
- [25] H-Y. Bae, G-M.Choi, *Sens. Actuators, B.Chem.* 55 (1999)47.
- [26] F.K Shan, Y. S. Yu. *Journal of the European Ceramic Society.*Vol 24, Issue 6 (2004) 1869.
- [27] S.B Majumder, M. Jain, P.S. Dobal, R.S. Katiyar. *Mat. Sci. Eng.*B103 (2003) 16.

- [28] V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys, 83(1998)5447.
- [29] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thinsolid _lms 1, 102(1986).
- [30] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping, *physicastatussolidi*. b911(2001) 229.
- [31] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B61(2000) 15019.
- [32] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin.Solid.Films*.267(2001) 386.
- [33] T.L.Chu, S.S.Chu, *Solid-State Electronics*, 38, 533(1995).
- [34] I. Wuled Lengoro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, *Jpn. J. Appl. Phys.* 288-290(1998).
- [35] R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, 1975, Ed, CRS Press.
- [36] O. Halimi, B. Boudine, M. Sebais, A. Chellouche, R. Mouras, A. Boudrioua; *Mat. Sci. Eng. C* 23 1111 (2003).
- [37] K-C. Kim, E-K. Kim, Y-S Kim, *Superlattices and Microstructures*. Vol.42 (2007) 246.
- [38] Y. Zheng, J.C. Bouilliar, D. Demaille, Y. Bernard, J.F. Petroff, *J. Cryst.Growth* 274(2005) 156.
- [39] M. Ivill, D.P. Norton, A.F. Hebard, J. Kelly, Abs. 969, 204th Meeting, The Electrochemical Society, Inc (2003).

Conclusion



Conclusion

L'objectif de ce travail de mémoire est d'approfondir les connaissances sur le mécanisme de croissance des réseaux des couches minces de ZnO par la méthode chimique (sol-gel) et la méthode de réduction électrochimique de l'oxygène moléculaire (électrodéposition) afin de contrôler les propriétés de ces couches. En parallèle, nous étudions les propriétés physiques, optiques, mécaniques et électriques de ZnO.

Nous avons tout d'abord essayé de faire une étude bibliographique sur les méthodes d'élaborations des couches minces soit physiques (PVD) ou chimiques (CVD). Ensuite, l'étude sera consacrée à la formation de films métalliques dans une solution qui contient les ions de zinc. Les couches ont été déposées sur un substrat à partir d'une solution préparée par voie chimique (sol-gel) selon deux procédés et l'autre par l'électrodéposition selon plusieurs bains soit citrate, acétate ou nitrate. Cependant, la déposition électrochimique (électrodéposition) présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes chimiques (sol-gel). La synthèse de dépôt a lieu en une seule étape avec une température de 70 °C à pression ambiante.

Finalement nous avons présenté les propriétés physiques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) tel que les propriétés cristallographiques, électronique, optiques, électriques, magnétiques, électromécaniques.

Résumé:

Dans ce travail, nous rendons est d'approfondir les connaissances sur le mécanisme de croissance des réseaux des couches minces de ZnO par la méthode chimique. Nous avons tout d'abord essayé de faire une étude bibliographique sur les méthodes d'élaborations des couches minces soit physiques (PVD) ou chimiques (CVD). Ensuite, l'étude sera consacré à la formation de films métallique dans d'une solution qui contiene les ions de zinc par la méthode sol-gel et l'électrodéposition. En parallèle, nous étudient les propriétés cristallographiques, électronique, optiques, électriques, magnétiques, électromécaniques de ZnO.

Mots clés: Couche mince, Sol-gel, Electrodeposition, Propriété physique, ZnO.

Abstract:

In this work we make is to deepen the knowledge of the mechanism of growth of networks of ZnO thin films by chemical method. We first tried to do a literature review on methods elaborations thin layers or physical (PVD) or chemical (CVD). Consequently, the study will focus on the formation of metal films in a solution that contains zinc ions by the sol-gel method and plating. In parallel, we study the crystallographic, electronic, optical, electrical, magnetic, electromechanical of ZnO.

Keywords: Thin Film, Sol-gel, Electrodeposition, physical property, ZnO.