

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA

Faculté des Sciences Exactes
Département de Physique

THÈSE

Présentée par

SLIMI Ouidette

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN SCIENCES

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Thème

Synthèse et caractérisations d'aérogels de
ZnO et de couches minces nanocomposites
ZnO/silice

Soutenue le : 15/11/ 2018

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mr Ouhnia Salim	MCA	Univ. de Béjaia	Président
Mr Djouadi Djamel	Professeur	Univ. de Béjaia	Rapporteur
Mr Chelouche Azeddine	Professeur	Univ. de Béjaia	co -rapporteur
Mr Belkaid Md-Said	Professeur	Univ. de Tizi-Ouzou	Examineur
Mr Birouk Boubekour	Professeur	Univ. de Jijel	Examineur
Mr Touam Tahar	MCA	Univ. d'Annaba	Examineur

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE) à l'Université de Bejaia. Je tiens à remercier le directeur, ainsi que toutes les équipes de recherche et les ingénieurs du Laboratoire qui m'ont fourni le cadre nécessaire à la réalisation de cette thèse.

Je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse Monsieur DJOUADI Djamel, Professeur à l'Université de Bejaia, pour son encadrement de grande qualité, pour m'avoir offert l'opportunité d'effectuer cette thèse. Ses compétences scientifiques et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris. Son enthousiasme, ses qualités humaines, sa disponibilité et son aide précieuse au quotidien en font un encadrant exceptionnel.

Egalement, je tiens à remercier Monsieur CHELOUCHE Azedine, Professeur à l'Université de Bejaia, qui a assuré la co-direction de cette thèse, pour m'avoir encadré et surtout pour ses précieux conseils, J'ai énormément appris à travers ces discussions constructives qui m'ont beaucoup aidé dans ma réflexion.

J'adresse mes remerciements les plus sincères au Dr. OUHNIA Salim pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance et au Pr. BELKAID Md-Said, Dr. TOUAM Tahar et BIROUK Boubekur d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur BARREH Ismail, Docteur à l'Université de Bejaia pour son aide et conseils.

Mes sincères remerciements vont aussi à mes amie et à mes collègues enseignants et doctorants qui m'ont toujours soutenu et conseillé: MADDOURI Malaaz, BOUDJOUANE Fares, OUAREZ Lydia, AIT ABDELOUAHEB Zina, CHELBI Samir et BEKLI Ilhem.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à mon défunt père qui m'a toujours encouragé à aller de l'avant et de persister dans le chemin de savoir, à ma mère pour son dévouement, conseil et son soutien permanents, à mon mari Abedelmoumen pour m'avoir donné la volonté de continuer mes études doctorales, qui m'a toujours inspiré et encouragé à mener ce travail de thèse à terme et à surmonter les épreuves de la vie. A mes enfants Yani et Rawed, à mes frères, à ma sœur, à mes belles sœurs et à ma belle-famille qui m'ont toujours soutenu.

Enfin je remercie (et je tiens à m'excuser d'avoir oublié de citer leurs noms) tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Qu'ils trouvent ici mes sincères remerciements.

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction Générale	1
-----------------------------	---

Chapitre 1 : Généralités sur le ZnO

1. 1. Introduction	4
1. 2. Les nanomatériaux.....	4
1.2.1. Classification des nanomatériaux.....	4
1.3. Semiconducteurs II-VI massifs	6
1.3.1. Propriétés chimiques	6
1.3.2. Propriétés physiques	7
1.3.2.1. Propriétés Structurales	7
1.3.2.2. Structure électronique	8
1.3.2.3. Propriétés optiques.....	10
1.4. Propriétés physico-chimiques des nanocristaux semiconducteurs II-VI.....	12
1.4.1. Confinement quantique	12
1.4.2. Masse effective.....	13
1.4.3. Densité d'état	14
1.4.4. Transition optique	16
1.5. Dopage de l'oxyde de zinc	17
1.5.1. Dopage de type n	19
1.5. 2. Dopage de type p	19

Chapitre 2 : Techniques d'élaboration et de caractérisation

2.1. Introduction	21
2.2. Généralités sur les couches minces	21
2.3. Mécanisme de formation d'une couche mince	21

2.4. Méthodes d'élaboration	22
2.4.1 Méthode sol-gel	23
2.4.1.1. Généralités	23
2.4.1.2. Etapes réactionnelles.....	23
2.4.1.3. Transition Sol-Gel.....	25
2.4.1.4. Séchage des gels	26
2.5. Les principales techniques de dépôt associées aux milieux liquides	28
2.5.1. Le dépôt par dip-coating	28
2.5.2. Centrifugation ou spin-coating	30
2.6. Techniques de caractérisation	31
2.6.1. Caractérisations structurales et morphologiques	31
2.6.1.1. Diffraction des rayons X.....	31
2.6.1.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	32
2.6.1.3. Analyse thermique (ATG)	33
2.6.1.4. Mesure de surface spécifique (méthode BET).....	33
2.6.2. Caractérisations optiques.....	35
2.6.2.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible	35
2.6.2.2. Spectroscopie infra-rouge (FTIR).....	36
2.6.2.3. La photoluminescence (PL)	38

Chapitre 3 : Effets du dopage Cu sur les propriétés physico-chimiques des aérogels ZnO

3.1. Introduction	39
3.2. Elaboration et caractérisations des aérogels de ZnO purs.....	39
3.2. 1. Protocole expérimental.....	39
3.2. 2. Etude structurale	40
3.2.3. Etude morphologique.....	44
3.2.4. Analyse chimique	44
3.2.5. Détermination de la surface spécifique de l'aérogel par la méthode B.E.T.	45
3.2.6. Etudes thermiques	46
3.2.7. Etude optique de l'aérogel de ZnO pur.....	47

3.3. Effets du dopage cuivre (Cu) sur les propriétés des aérogels de ZnO.....	49
3.3. 1. Protocole expérimental.....	50
3.3.2. Effet du dopage Cu sur les propriétés structurales.....	50
3. 3.3. Effet du dopage Cu sur l'évolution en température des aérogels (ATG)	58
3.3.4. Effet du dopage Cu sur les propriétés morphologique	59

Chapitre 4 : Elaboration et caracterisation des films

nanocomposites ZnO/SiO₂

4.1. Introduction	73
4.2. Elaboration de composites ZnO / silice par la méthode sol-gel.....	73
4.2.1. Elaboration du sol de silice pure	74
4.2.2. Elaboration du nanocomposite ZnO/SiO ₂	75
4.2.3. Choix des substrats.....	75
4.2.4. Préparation des substrats	76
4.3. Dépôt du film	77
4.4. Traitement thermique	77
4.5. Résultats et Discussion.....	78
4.5.1. Étude structurale.....	78
4.5.2. Calcul des contraintes dans les couches	82
4.5.3. Spectroscopie Infrarouge du film de Silice pure.....	84
4.5.4. Spectroscopie infrarouge de nanocomposite ZnO/Silice	85
4.5.5. Spectre d'absorption optique de la silice pure	86
4.5.6. Spectre d'absorption optique des films nanocomposites ZnO/silice	88
4.6. Etude de l'influence de la température du recuit.....	91
4.6.1. Caractérisation structurelles	91
4.6.2. Spectroscopie infrarouge des films composites	97
4.6.3. Spectre d'absorption optique de la silice pure.....	99
Conclusion générale.....	108
Références bibliographiques	110

Liste des tableaux

1.1 Différence d'énergie entre la bande de conduction et les différentes bandes de valence à 1.6 K.....	10
2.1 Paramètres clés du procédé Sol-Gel.....	25
3.2 Récapitulatifs des données cristallines extraites des diagrammes DRX des aérogels du ZnO non dopé et dopé Cu à 1%, 2%, 3% ,4% et 5%.	54
4.1 Récapitulatifs des données cristallines extraites de diffractogramme des rayons X des échantillons obtenus	81
4.2 Récapitulatifs des données cristallines extraites des diffractogrammes des rayons X des échantillons élaborés à différentes températures de recuit.....	95
4.3 Récapitulatifsdes valeurs du gap obtenues par de la seconde dérivée à partir des spectres d'absorption optique.....	101

Table des figures

1.1 les quatre grandes familles de nanomatériaux : les particules ultrafines (0D), les multicouches (1D), les revêtements épais (2D) et les nanomatériaux massifs (3D : poudres nanostructurées et matériaux massifs nanostructurés denses ou poreux).....	6
1.2 Possibles structures cristallines de ZnO : (a) rocksalt ; (b) zinc blende ; (c) wurzite. Les sphères grises représentent des atomes de zinc, alors que les sphères noires des atomes d'oxygène	8
1.4 Evolution de la structure électronique entre le solide massif et des nanocristaux de taille décroissante	13
1.5 Dépendance en énergie de la densité d'état pour les structures (a) 3D, (b) 2D, (c) 1D et (d) 0D	17
1.6 Une image MEB et la distribution de taille correspondante des particules de composé ZnO-SiO ₂ préparées avec une taille de SiO ₂ de 10 nm	18
1.7 Emplacement d'états correspondant à des défauts du ZnO dont leur énergie est indiquée en eV	19
1.8 Différentes structures d'occupation du Cu dans les sites de maille wurzite du ZnO : (a) la substitution Cu _{Zn} , (b) l'interstitiel Cu _i , (c) le dimère Cu _{Zn} -Cu _i et (d) Cu _{Zn} -O-Cu _{Zn}	21
2.1 Schématisation de l'évolution de la viscosité d'un gel de silice en fonction du temps au cours de la transition Sol-Gel (T _g).	26
2.2 Interface liquide-vapeur dans les nanopores lors de l'évaporation du solvant	27
2.3 Diagramme d'état d'un solvant quelconque et principe du séchage supercritique	28
2.4 Principe du dip-coating et influence de la vitesse de tirage sur l'épaisseur des films	30
2.5 Principe du spin-coating.....	31
2.6 Illustration de la diffraction des rayons X par des plans atomiques.....	32
2.7 : Particules émises lors de l'interaction électron-matière.....	33
2.8 Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Vis à double faisceau	36
2.9 Absorption de la lumière par un matériau	37
2.10 Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	38
2.11 Le principe de la photoluminescence	39

3.1	Schéma représentatif de la procédure de synthèse de l'aérogel de ZnO.....	41
3.2	Diffractionogramme des rayons X de la poudre d'aérogel ZnO pur.	42
3.3	Images MEB des poudres d'aérogels ZnO.....	45
3.4	Spectre EDX de la couche mince du ZnO.....	46
3.5	Courbe ATG (a) de l'aérogel ZnO préparé dans du méthanol supercritique.....	48
3.6	Spectre d'absorption optique de l'aérogel ZnO :	50
3.7	Gap optique de l'aérogel de ZnO pur	51
3.8	Diagrammes DRX des aérogels du ZnO dopé Cu à 1%, 2%,3% ,4%et 5%.	53
3.9	Zoom des pics (100), (002) et (101) de la figure 3.8.54Figure 3.11 : Évolution du volume de la maille des aérogels et la longueur liée au Zn-O en fonction du taux de dopage	57
3.12	Évolution de la microcontrainte (ϵ) et du rapport c/a en fonction du taux de dopage. ..	58
3.13	Évolution de la taille moyenne des aérogels en fonction du taux de dopage.....	59
3.14	Variation de la masse d'aérogels ZnO pur et dopés au Cu en fonction de la température	60
3.15	Images MEB et résultats EDAX des aérogels ZnO dopés au Cu: a)2 at.% et	61
3.16	Images MEB et résultats EDAX des aérogels ZnO dopés au Cu: b) 4 at.% Cu.	62
3.17	Spectre d'absorption optique du ZnO pur et dopé en fonction de la longueur d'onde.	63
3.18	Spectre d'absorption optique du ZnO pur et dopéen fonction de l'énergie.	65
3.19	Gap optique de ZnO : Cu	65
3.20	Spectre FT-IR de ZnO pur et dopé au Cu	67
3.21	Spectres PL d'aérogels ZnO non dopés et dopés au Cu	68
3.22	Spectres PL (UV) d'aérogels ZnO non dopés et dopés au Cu.....	69
3.23	Spectres PL (Visible) d'aérogels ZnO pur et dopés au Cu	70
4.1	Schéma de la structure moléculaire de Tetraethyl-orthosilicate (TEOS).....	72
4.2	Cycle de calcination pendant 2 heures.	75
4.3	Diffractionogramme de rayon X d'un film mince de SiO ₂ pure.....	76
4.4	diffractionogrammes DRX de l'aérogel ZnO (1), film nanocomposite ZnO/ Silice déposé par dip-coating (2) et film nanocomposite ZnO/ Silice déposé par spin-coating (3),.....	77

4.5	Spectres FTIR de film mince de SiO ₂ pure	82
4.6	Spectre IR des films nanocomposites ZnO/SiO ₂	83
4.7	Spectre d'absorption optique de la silice pure :	84
	(a) en fonction de la longueur d'onde	85
	(b) en fonction de l'énergie.	85
4.8	Gap optique de la silice pure	85
4.9	Spectre d'absorption optique des films nanocomposite ZnO/SiO ₂ revêtus par dip et spin-coating	86
4.10	Gap optique du film nanocomposite revêtu par spin-coating.....	88
4.11	Gap optique du film nanocomposite revêtu par dip-coating	88
4.12	Difffractogramme des rayons X des films mince de SiO ₂ à différentes température de recuit. ((a) : 600°C, (b) : 500°C)	89
4.15	Spectres IR des nanocomposites ZnO/SiO ₂ déposés par dip-coating et spin-coating à différentes températures de recuit	96
4.16	Spectre d'absorption optique des films de silice pure en fonction de la longueur d'onde à différentes températures de recuit.....	97
4.17	Spectre d'absorption optique des films de silice pure en fonction de l'énergie à différentes températures de recuit.	98
4.18	Gap optique des films de silice pure à différentes températures de recuit.	99
4.19	Spectre d'absorption optique des films nanocomposite ZnO/SiO ₂ revêtus par dip et spin-coating à différentes températures de recuit.....	100
4.20	Spectre d'absorption optique des films nanocomposite ZnO/SiO ₂ revêtus par dip et spin-coating en fonction de l'énergie	101
4.21	Gap optique du film nanocomposite revêtu par dip-coating à 600°C. En encart : Gap optique du film nanocomposite revêtu par dip-coating à 500°C.....	102
4.22	Gap optique du film nanocomposite revêtu par spin-coating à 600°C	103

Introduction générale

Le 29 décembre 1959, le physicien Richard Feynman marque l'entrée dans une nouvelle ère de la physique : il émet pour la première fois l'idée de construire des objets nanométriques atome par atome. Son allocution devant l'American Physical Society bouleversa la pensée scientifique de l'époque et est le germe d'une réelle révolution scientifique : la course à la miniaturisation. Cette nouvelle vision de la science ouvre alors de nombreuses perspectives, dans le sens où tendre vers des dimensions de plus en plus petites, de l'ordre du nanomètre, confère aux matériaux des propriétés différentes de celles qu'ils possèdent à l'échelle macroscopique : on comprend alors à juste titre l'intérêt que représente un tel axe de recherche.

D'un autre côté, les matériaux nanostructurés ont suscité des nombreuses recherches ces dernières années, que ce soit à des fins technologiques, pour leurs applications dans divers domaines, cette discipline est en plein essor ces dernières années [1-8], ou dans un but purement fondamental. Cet intérêt a permis le développement de diverses techniques d'élaboration chimiques ou physiques pour le contrôle de la morphologie et la taille des nanostructures ainsi que pour leur insertion éventuelle dans une matrice.

Depuis une certaine période, pour exploiter les propriétés de ces nanostructures, on assiste à leur dispersion dans divers milieux hôtes en utilisant des matrices organiques ou inorganiques (amorphes ou cristallines). Les applications visées de ces nanomatériaux concernent des procédés pour la photo- ou l'électroluminescence, ainsi que l'élaboration de matériaux photo-réfractifs ou électro-optiques [9].

C'est dans le but de l'obtention des nanomatériaux composites avec de telles fonctionnalités que nous avons cherché l'association des nanocristallites semi-conductrices avec une matrice de silice (SiO_2). Le choix de cette matrice est motivé par le fait qu'elles sont optiquement transparentes dans le domaine du visible et du proche ultraviolet, domaine de manifestation des activités optiques des semi-conducteurs à

grand gap. Cette transparence permet de faire une caractérisation des cristallites dispersées dans cette matrice.

L'un des semi-conducteurs à grand gap typique est l'oxyde de zinc (ZnO), qui est un candidat potentiel pour les systèmes émettant de courtes longueurs d'onde (UV) car il possède des caractéristiques intéressantes : une large bande interdite (3.37 eV), une importante énergie de liaison des excitons (60 meV) et un faible seuil de pompage optique à la température ambiante [10].

Ces intéressantes propriétés optiques des nanomatériaux semi-conducteurs sont dues essentiellement à l'effet du confinement des porteurs de charges qui est à l'origine du décalage de l'émission optique vers les grandes énergies [11-15].

Dans le but de maîtriser ces nouvelles méthodes chimiques d'élaboration des nanomatériaux et d'établir les conditions expérimentales optimales pour obtenir des nanocomposites possédant une activité optique intense dans le domaine de l'ultraviolet-visible, nous avons entrepris le présent travail qui consiste à élaborer et à caractériser des nanocomposites à base du ZnO.

Ce travail de thèse présente les résultats de caractérisations structurale et optique des aérogels de ZnO pur et dopé avec des atomes de cuivre élaborés dans l'éthanol supercritique ainsi que la fabrication de composites à base de cristallites de l'aérogel ZnO dispersées dans une matrice, sous forme de films minces. Ces films nanocomposites sont déposés par les techniques spin-coating et dip-coating pour les échantillons nanocomposites, et par la technique dip-coating pour les échantillons de la silice pure.

Notre travail est structuré en quatre chapitres, une introduction et une conclusion générale suivie de perspectives.

Le premier chapitre est consacré à la présentation des propriétés physico-chimiques des nanomatériaux. Une attention particulière est accordée aux propriétés optiques des nanomatériaux à base du semi-conducteur ZnO.

Dans le deuxième chapitre est exposé un aperçu sur le procédé sol-gel avec un rapport sur les paramètres expérimentaux et les étapes suivies pour l'élaboration des échantillons

étudiés. Le principe des méthodes de caractérisations structurale et morphologique est également exposé.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration et à l'étude des aérogels de ZnO pur et dopé par le cuivre (Cu). Nous avons étudié l'influence de ce dopant sur les propriétés structurales, morphologiques et de photoluminescence des aérogels étudiés.

L'élaboration de nanocomposites ZnO/silice sous forme de films minces déposés par spin et dip-coating et l'étude de leurs caractérisations structurale et optique font l'objet du dernier chapitre.

Enfin, le travail s'achève avec une conclusion dans laquelle sont rappelés les principaux résultats obtenus et des perspectives.

Chapitre 1: Généralités

1. 1. Introduction

Les semiconducteurs à large bande interdite et singulièrement leurs nanostructures sont au cœur de nombreux développements actuels qui vont de la physique fondamentale aux applications. Les nanomatériaux semi-conducteurs illustrent les progrès spectaculaires réalisés dans la synthèse des nanomatériaux. Leurs propriétés physiques, intermédiaires entre celles des mondes atomique et macroscopique, sont dominées par des effets de confinement quantique et dépendent crucialement de leur taille [16].

Dans ce chapitre introductif, nous exposerons les propriétés générales des matériaux semi-conducteurs (type II-VI) à l'état massif à savoir : leurs structures cristallines, leurs structures électroniques et leurs propriétés optiques. Et seront montrées ensuite les spécificités des nanostructures semi-conductrices et plus particulièrement, en quoi l'oxyde de zinc nanocristallin est à l'heure actuelle un matériau fort intéressant et prometteur tant par ses propriétés que par les applications qui s'y rattachent afin de réunir les notions nécessaires à bien comprendre la suite.

1. 2. Les nanomatériaux

Les nanomatériaux constituent un champ de recherche et de développement impliquant l'utilisation de procédés permettant la structuration de la matière au niveau atomique, moléculaire ou supramoléculaire à des échelles caractéristiques de 1 à 100 nanomètres (nm) [17]. On peut alors observer de nouveaux comportements de la matière dus à la prépondérance des lois de la physique quantique s'exprimant essentiellement à cette échelle. De nouvelles propriétés physico-chimiques apparaissent et de nombreuses applications industrielles et médicales se développent rapidement. Ainsi, on peut considérer que l'avènement des nanotechnologies constitue un atout majeur dans le développement industriel du 21^{ème} siècle.

1.2.1. Classification des nanomatériaux

Un nanomatériau est généralement constitué de nano-objets, dont la taille varie entre un et la centaine de nanomètres et qui présente des propriétés physico-chimiques différentes de celles du matériau massif pris à l'échelle macroscopique. Ces nano-objets peuvent alors être des particules cristallisées ou non, des fibres ou encore des tubes, qui peuvent être utilisés en tant que tels ou être incorporés au sein d'autres matériaux pour obtenir des nanocomposites. On peut alors classer ces derniers en deux catégories :

- Les matériaux nanostructurés d'une part, qui peuvent être nanostructurés en surface, auquel les nano-objets constituent des éléments de revêtement de surface ou nanostructurés en volume, les nano-objets étant alors des éléments des matériaux massifs dont la structure intrinsèque leur confère des propriétés physiques spécifiques.
- Les matériaux nanocomposites d'autre part, pour lesquels les nano-objets sont incorporés ou produits dans une matrice de nature différente, afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité, en modifiant les propriétés physiques. La matrice peut alors être constituée de polymères thermoplastiques, de papier, d'acier ou de verre.

Les matériaux nanostructurés, par définition, peuvent exister sous forme de particules individuelles ou de clusters de nanoparticules de différentes formes et tailles [18, 19]. La recherche a montré que les matériaux nanostructurés présentent généralement des géométries reflétant la liaison atomique analogue à la structure en massif. Les nanomatériaux peuvent être classés en fonction de leurs dimensions 0, 1, 2 ou 3 de la phase ou des phases nanométriques ; quand un solide présente une variation distincte de propriétés optiques et électroniques avec une variation de la taille, il peut être appelé une nanostructure, et il est classé comme suit:

- Matériaux de dimension 0 : matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée (nanoparticule) comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique, ils peuvent être composés de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes.
- Matériaux de dimension 1 : matériaux sous forme de nanofils ou nanotubes...dont la dimension nanométrique concerne le diamètre.
- Matériaux de dimension 2 : matériaux sous forme de couche mince déposée sur un matériau massif (substrat).

- Matériaux de dimension 3 : matériaux sous forme compacte (matériau à l'état massif).

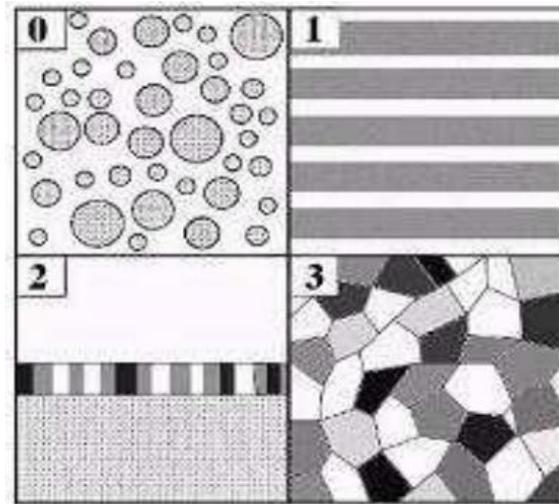


Figure 1.1 : les quatre grandes familles de nanomatériaux : les particules ultrafines (0D), les multicouches (1D), les revêtements épais (2D) et les nanomatériaux massifs (3D : poudres nanostructurées et matériaux massifs nanostructurés denses ou poreux) [18].

Parmi ces structures à basse dimensionnalité citées ci-dessus, nous ne nous intéressons dans ce travail qu'aux nano objets à 0D (nanopoudre de ZnO), à 2D (cas de films minces) et 3D (ZnO massif).

1.3. Semiconducteurs II-VI massifs

Le semi-conducteur du type II-VI sur lequel porte cette étude est l'oxyde de zinc. Dans ce paragraphe nous allons nous atteler à décrire succinctement les différentes propriétés physico-chimiques connues du ZnO massif et du nanocristal.

1.3.1. Propriétés chimiques

L'oxyde de zinc pur se trouve sous forme de poudre blanche. Le ZnO cristallin est thermochromique, changeant du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à l'air et redevenant blanc par le refroidissement. Ce changement de couleur est causé par une faible perte d'oxygène à des températures élevées. Pour garder la transparence, et donc de bonnes propriétés optiques, il faut éviter l'utilisation à très forte température. L'oxyde de zinc s'obtient par transformation du sulfure de zinc. Cette transformation se fait par une réaction exothermique, si bien qu'une fois amorcée, l'opération se poursuit sans apport extérieur de chaleur :



L'oxyde de zinc pur est donc facile à obtenir et à faible coût, ce qui est avantageux si l'on envisage une utilisation en industrie. Le ZnO se décompose en vapeur de zinc et d'oxygène à environ 1975 ° C, ce qui reflète sa grande stabilité. Par contre, le chauffage (à environ 950°C) en présence de carbone implique la réduction de l'oxyde contenu dans le métal, ce dernier étant plus volatil que l'oxyde.



Néanmoins, la température à laquelle se produit cette transformation reste largement supérieure à la température d'utilisation, le ZnO est donc stable dans le cas d'applications dans les cellules solaires [20].

1.3.2. Propriétés physiques

1.3.2.1. Propriétés Structurales

L'oxyde de zinc est un composé binaire semi-conducteur de type II-VI, connu sous le nom de zincite à l'état naturel; le minerai contient habituellement une certaine quantité de manganèse (Mn) et d'autres éléments, et sa couleur se situe entre le jaune et le rouge, tandis que le ZnO utilisé dans le domaine de la recherche et ses applications est exclusivement un matériau synthétique de couleur blanche qui est due à son large gap.

Le ZnO cristallise de préférence selon la structure hexagonale compacte de type würtzite [21] et appartient à la classe cristalline $P6_3mc$; cependant en lui modifiant les conditions de croissance, il peut adopter d'autre types de structures telles que la structure cubique zinc-blende ou la structure cubique (NaCl) Rocksalt comme indiqué dans la figure (1.2).

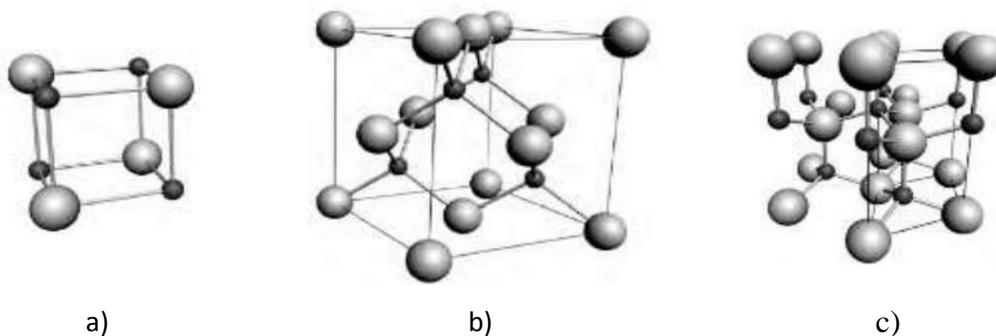


Figure 1.2: Possibles structures cristallines de ZnO : (a) rocksalt ; (b) zinc blende ; (c) wurzite. Les sphères grises représentent des atomes de zinc, alors que les sphères noires des atomes d'oxygène

[22]

La structure würtzite est connue comme étant la structure thermodynamiquement stable à la température ambiante. Cette structure présente des empilements compacts enchevêtrés de deux sous structures hexagonales composées chacune par un type d'atome de zinc et d'oxygène décalé l'une par rapport à l'autre d'une longueur égale à liaison Zn-O le long de l'axe c de $3/8 = 0,375$ dans la würtzite idéale (figure 1.2. Chaque sous réseau est constitué de quatre atomes par maille, avec les paramètres de maille suivants [23]:

$$a = b \approx 3.2501 \text{ \AA}, \quad c = 5.2071 \text{ \AA}.$$

Le rapport des paramètres de maille a et c de la structure hexagonale compacte idéale sont tels que $\frac{c}{a} = 1.602$.

Le positionnement des atomes se fait de la manière suivante :

- Atomes de zinc : (0 ; 0 ; 0) et (1/3 ; 2/3 ; 1/2)
- Atomes d'oxygène : (0 ; 0 ; u) et (1/3 ; 2/3 ; 1/2+u)

La quantité u indique la distance entre l'atome de zinc et l'atome d'oxygène suivant la direction de l'axe c. Si le réseau est dit «idéal», alors la valeur de u est : 0,375. Dans le cas contraire, une variation de u indique que les paramètres de maille sont modifiés. Les modifications éventuelles sont mesurées expérimentalement soit par diffraction des rayons X ou par microscopie électronique en transmission. Par la détermination des paramètres a et c, il est possible de déduire le paramètre u par la relation :

$$u = \frac{1}{3} \left(\frac{a}{c} \right)^2 + \frac{1}{4} \quad (1.3)$$

Cette relation peut être utilisée pour des films déposés sur des substrats de natures différentes. En effet, un film de ZnO sur un substrat voit ses paramètres de maille changés pour pouvoir s'adapter aux contraintes soumises par ce substrat. Ces contraintes à l'interface sont introduites par le désaccord entre les paramètres de maille du film et du substrat. La structure de type «würtzite» du ZnO n'offre qu'une seule symétrie de site sur lequel peut s'introduire les dopants ou même les atomes de zinc ou d'oxygène.

1.3.2.2. Structure électronique

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués d'un premier élément de la colonne II et d'un deuxième élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev. Les

propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique. La structure électronique d'un semi-conducteur massif présente une décomposition des énergies accessibles aux électrons sous forme de bandes. Le zinc, possède deux électrons de valence ($4s^2$) et l'oxygène six électrons de valence ($2s^2 2p^4$). La bande de conduction est essentiellement composée d'orbitales de type S non dégénérée. Par ailleurs, le ZnO possède une grande valeur d'énergie de liaison de l'exciton (60 meV contre 21 meV pour GaN). Cette valeur dépend des paramètres technologiques d'élaboration du ZnO.

La structure de bande d'un semi-conducteur est un élément important pour caractériser le potentiel d'utilisation de ce matériau. Dans le cas du ZnO, la structure de bande montre que c'est un semi-conducteur à gap direct (figure 1.3.a), à savoir que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent alignés dans l'espace des 'k' au centre de la zone de Brillouin (point Γ). Une structure de bande simplifiée de ZnO (figure 1.3.b), centrée autour du point Γ , a fait l'objet d'un débat très animé [24]. Elle est constituée de trois bandes de valences notées A, B et C par ordre décroissant d'énergie. Les différences d'énergie entre la bande de conduction et les différentes bandes de valence sont données dans le tableau 1.1. Le gap direct de ZnO est de 3.437 eV à 1.6 K [25,26]. L'énergie de ce gap (E_g) a tendance à diminuer en augmentant la température. Ceci est dû à une augmentation du paramètre de maille engendrée par la dilatation thermique, mais c'est aussi liée aux interactions électrons-phonons dont la densité des phonons et leur couplage avec les électrons augmentent aussi avec la température. De ce fait, l'énergie de la bande interdite du ZnO suit la relation semi-empirique qui met en évidence la diminution de l'énergie du gap des semiconducteurs avec la température :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T+\beta} \quad (1.4)$$

Avec $E_g(0)$ le gap à 0 K, α et β sont des paramètres servant à décrire la variation de la bande interdite avec la température

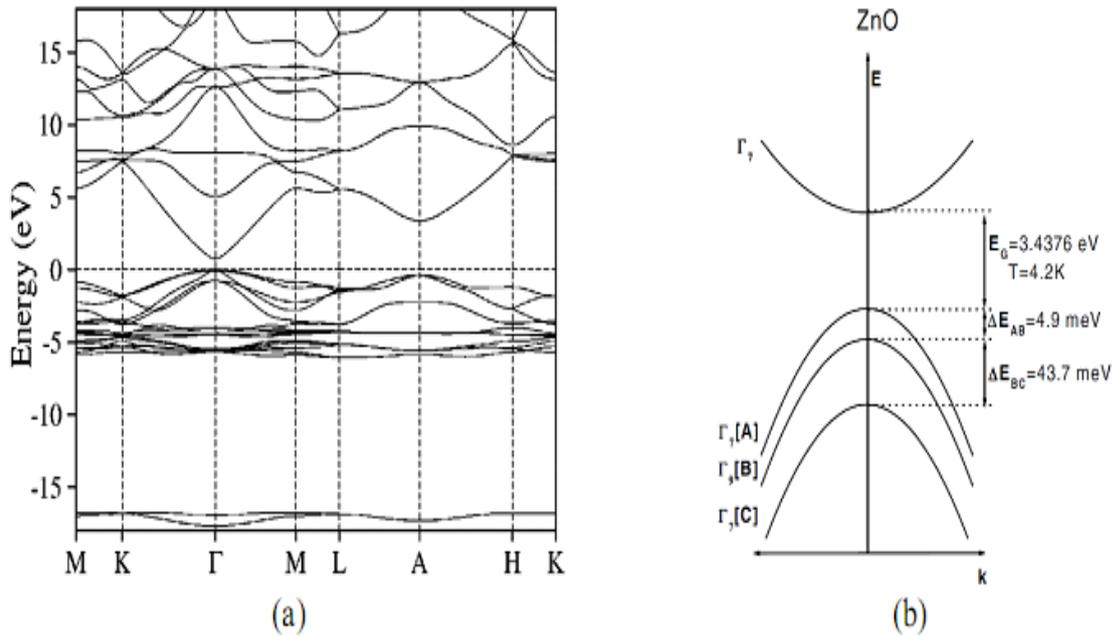


Figure 1.3: (a) structure de bande de ZnO (b) Structure de la bande de valence du ZnO près du point Γ [25].

Tableau 1.1 : Différence d'énergie entre la bande de conduction et les différentes bandes de valence à 1.6 K [25].

<i>Energie</i>
$E_{gA} = 3.4375 \text{ eV}$
$E_{gB} = 3.4425 \text{ eV}$
$E_{gC} = 3.4862 \text{ eV}$

1.3.2.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un semi-conducteur sont associées aux effets intrinsèques et extrinsèques. Les transitions optiques intrinsèques ont lieu entre les électrons se trouvant dans la bande de conduction et les trous de la bande de valence, y compris les effets d'excitons dus à l'interaction de coulomb. Les propriétés extrinsèques sont liées aux dopants ou aux défauts, qui créent habituellement des états électroniques discrets dans la bande interdite, et influencent les processus d'absorption et d'émission. Ces transitions optiques intrinsèques et extrinsèques sont étudiées par une série de techniques expérimentales, telles que la photoluminescence, la spectroscopie optique, la spectroscopie IR, etc. Comme nous l'avons

mentionné auparavant, le ZnO est un semi-conducteur à gap direct considéré comme étant un matériau conducteur transparent. Du fait, de sa grande énergie de gap ($E_g \sim 3.3\text{eV}$), le ZnO possède une transparence optique dans le domaine visible et le proche infrarouge qui dépasse parfois le seuil des 90%. Son seuil fondamental d'absorption se situe dans l'ultraviolet [26].

L'indice de réfraction est une caractéristique optique d'un milieu dans lequel se propage la lumière. Cette grandeur variable est liée aux propriétés optiques, cristallographiques, diélectriques ou encore à la stœchiométrie du matériau. L'oxyde de zinc possède un indice de réfraction réel et constant à l'état massif égal à 2, complexe et variable (entre 1.70 et 2.20) en couche mince [27].

1.3.2.4. Propriétés électriques

La propriété la plus importante dans un semi-conducteur est sa structure de bande, puisque celle-ci permet de tirer d'autres propriétés importantes, telles que l'énergie de gap et les masses effectives des électrons et des trous. Elle permet aussi d'expliquer les propriétés électriques et beaucoup d'autres phénomènes. Le ZnO est un matériau semiconducteur nativement de type n dont l'origine fait encore débat. En effet, il existe deux hypothèses sur le caractère n du semiconducteur. Soit ce caractère est dû à la non-stœchiométrie du matériau par un manque d'oxygène, soit elle s'explique par la présence d'hydrogène au sein du semiconducteur. Aussi, pour chaque matériau, qu'il soit conducteur, semiconducteur ou isolant, il existe une grandeur qui mesure l'aptitude d'un matériau à conduire l'électricité : la résistivité ρ (ou conductivité σ). La résistivité est une propriété intrinsèque du matériau, ce qui n'est pas le cas de la résistance qui dépend des dimensions du matériau. A partir du modèle de Drude, la résistivité prend la forme suivante [28, 29] :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\mu n q} \quad (1.5)$$

Où μ est la mobilité des porteurs de charge ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), n la concentration des porteurs de charge (cm^{-3}) et q la charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19}\text{C}$).

1.4. Propriétés physico-chimiques des nanocristaux semiconducteurs II-VI

Le domaine physico-chimique de basse dimensionnalité n'est pas à ses débuts, il reste beaucoup à faire pour mieux comprendre et maîtriser cette nouvelle technologie. Les

nanostructures représentent une nouvelle classe de matériaux, l'intérêt que l'on porte est chaque année plus important. Ceci étant relatif à plusieurs facteurs :

- en électronique, on cherche à miniaturiser afin de rendre les appareils légers, performants et transportables.
- les propriétés physico-chimiques de ces matériaux sont intéressantes : cela s'explique par le fait que des changements significatifs peuvent se produire dans leurs propriétés électroniques, optiques, ou thermodynamiques en comparaison avec celles des mêmes matériaux à l'état massif. Différents phénomènes peuvent expliquer ces changements, en particulier, les effets de confinement des excitons dans un espace de dimension plus petite que leur rayon de Bohr

1.4.1. Confinement quantique

Quand la taille d'un cristal semiconducteur devient suffisamment petite, le rayon de Bohr peut devenir comparable ou même plus grand que les dimensions de ce petit cristal. Cependant, en raison de la barrière de potentiel présente sur la surface du petit cristal, la fonction d'onde de l'exciton ne peut pas se prolonger au-delà du bord du petit cristal. En conséquence, toute la fonction d'onde de l'exciton devra être restreinte (confinée) pour s'adapter au volume du cristal. Ceci induit une augmentation de l'énergie cinétique de l'exciton, habituellement appelée énergie de confinement. Il en résulte un changement dans la structure des bandes électroniques du semi-conducteur.

Les nanocristaux se situent comme un intermédiaire entre la molécule et le massif. Pour les nanocristaux, on se rapproche d'un système moléculaire donc la bande de valence sera appelée la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et la bande de conduction sera appelée la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Le nombre d'atomes contenus dans un nanocristal est fini ce qui induit une discrétisation des niveaux d'énergies. Cet effet de discrétisation et d'élargissement des niveaux d'énergie a été mis en évidence dans les travaux de Brus où il définit les bases du calcul pour le confinement quantique. Ces systèmes de nanocristaux constituent en fait des puits de potentiel en trois dimensions dans lesquels les charges sont confinées [14,15]. Ces formules décrivent l'évolution du gap électronique en fonction de la taille des nanocristaux ainsi que le calcul du rayon de Bohr, rayon limite en-dessous duquel les particules sont confinées.

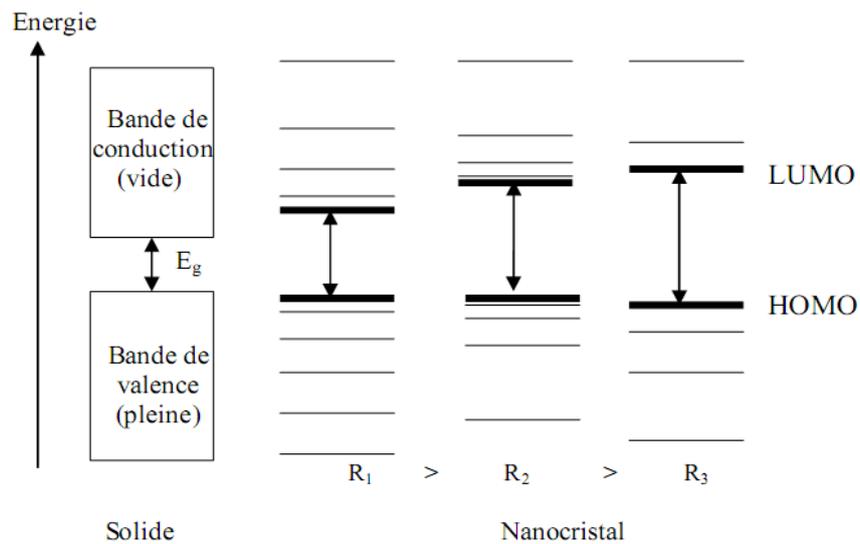


Figure 1.4: Evolution de la structure électronique entre le solide massif et des nanocristaux de taille décroissante [30].

Le transport électronique dans ce type de système a été étudié par Roest et al. [31] pour des nanoparticules de ZnO de 3,9 nm de diamètre en électrolyse. Cette étude met en évidence l'importance croissante des interactions coulombiennes au sein des particules en fonction de leur charge, conformément à ce qui est par ailleurs observé pour des nanoparticules semi-conductrices II-VI analogues par Yu et al. [32]. Dans ce cas, de même que pour les propriétés optiques, nous pouvons voir que la nanostructuration extrême des échantillons, permet aux effets liés au confinement de dominer les propriétés de transport électronique.

Lorsque les dimensions des cristaux de semi-conducteur sont réduites à quelques nanomètres, la paire électron-trou, aussi appelée exciton, est confinée dans le volume de la nanoparticule.

1.4.2. Masse effective

Un électron dans la bande de conduction ou un trou dans la bande de valence, possède une masse effective m^* , due à l'influence du réseau cristallin du semiconducteur. Cette notion consiste à décrire le mouvement des porteurs d'après la seconde loi de Newton, où la relation de dispersion sera considérée comme quasi-quadratique [33].

$$m_e^* = \frac{\hbar}{d^2 E / dk^2} \quad (1.6)$$

D'après la formule (1.6), la masse effective est inversement proportionnelle à la dérivée seconde de l'énergie $E(k)$, avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h étant la constante de Planck (6.626×10^{-34} Js), k la valeur du vecteur d'onde.

On peut ensuite exprimer le rayon de Bohr par la formule suivante [34] :

$$r_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (1.7)$$

Quand $r < r_B$ le nanocristal est dans le régime de confinement fort.

Quand $r \sim r_B$ le nanocristal est dans le régime de confinement faible.

Quand $r \gg r_B$ le nanocristal se comporte comme le matériau massif.

Etant donné la faible valeur du rayon de Bohr, il est cependant difficile d'obtenir un régime de fort confinement. Il est donc possible, à condition d'avoir les paramètres m_e^* , m_h^* et ϵ_r du matériau, de calculer la valeur du gap en fonction de la taille des nanocristaux, si ceux-ci sont sphériques.

$$E_g(\text{nano}) = E_g(\text{massif}) + \frac{\hbar^2}{2D^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{2\pi\epsilon\epsilon_0D} \quad (1.8)$$

Brus [34] rapporte que les masses effectives dans le cas du ZnO sont : $m_e^* = 0.24 m_e$ et $m_h^* = 0.45 m_e$, avec m_e est la masse de l'électron libre.

1.4.3. Densité d'état

Pour comprendre comment l'effet de la taille quantique modifie la densité des états électroniques de la bande de conduction et de valence des semi-conducteurs, l'équation des ondes de Schrödinger est résolue pour une particule dans une «boîte» dotée soit de 1, 2 ou 3 dimensions spatiales de l'ordre du rayon de Bohr des excitons. Comme la dimension de la matière change de 2D (quantum well), à 1D (quantum wire), et enfin à 0D (quantum dot), la densité d'état change de la forme parabolique classique continue (dans le cas de matériau massif), à une parabole avec des niveaux discrets dans la particule de deux dimensions (2D), puis à des niveaux discrets inversés pour la dimension unique (1D) et enfin à une forme de raies discrets dans le cas du 0D.

Dans le cas des matériaux massifs, on parle de matériau 3D (*figure 1.5. (a)*), c'est à dire d'un cristal où l'ensemble des porteurs sont libres de se déplacer dans les trois directions de l'espace. Dans le cadre du modèle à une bande parabolique, isotrope et dégénéré en spin sans considérer les interactions coulombiennes, la densité d'état $\rho_{3D}(E)$ s'exprime selon [35] :

$$\rho_{3D}(E) \propto (E - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (1.9)$$

où E_g est le gap du matériau considéré.

Dans le cas des matériaux tels que les nanostructures, les porteurs vont subir, dans une ou plusieurs directions de l'espace, des variations de potentiel sur une échelle nanométrique inférieure ou de l'ordre de la longueur d'onde de de Broglie définie par :

$$\lambda_B = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2 m_e^*(E - E_g)}} \quad (1.10)$$

où, pour un électron de la bande de conduction, $(E - E_g)$ est l'énergie en excès par rapport au gap de l'électron. Pour les semi-conducteurs usuels, cette distance est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Il s'ensuit que les états électroniques ne vont plus correspondre à ceux du matériau massif.

La densité d'états dans un système 2D est représentée sur la figure 1.5. (b) et s'exprime de la manière suivante :

$$\rho_{2D}(E) \propto \theta[(E - (E_g - E_{nz}))] \quad (1.11)$$

où θ est la fonction d'Heaviside.

Le confinement des porteurs dans deux directions de l'espace permet la réalisation de structures dénommées fils quantiques. Ces structures ne sont pas étudiées dans ce mémoire, et nous en donnons ici pour mémoire la densité d'états :

$$\rho_{1D}(E) \propto 1/\sqrt{E - E_{ny} - E_{nz}} \quad (1.12)$$

Le confinement des porteurs dans les trois directions de l'espace permet la réalisation de structures communément appelées nanocristaux ou boîtes quantiques. Le spectre d'énergie des porteurs est dans ce cas totalement discret comme celui d'un atome. La densité d'états d'un tel système est une série de pic de Dirac (*figure 1.5. (d)*) s'écrivant sous la forme :

$$\rho_{0D}(E) \propto (E - (E_g + E_{ny} + E_{ny} + E_{nz})) \quad (1.13)$$

Ces singularités de la densité d'états sont à l'origine des propriétés optiques spécifiques des nanostructures. La situation est donc cette fois très différente des systèmes 2D et 1D puisque, dans les boîtes quantiques, l'énergie ne varie plus de manière continue. La dépendance en énergie de la densité d'état (figure I.5) en fonction des structures considérées (3D, 2D, 1D, 0D) est différente pour chaque dimensionnalité.

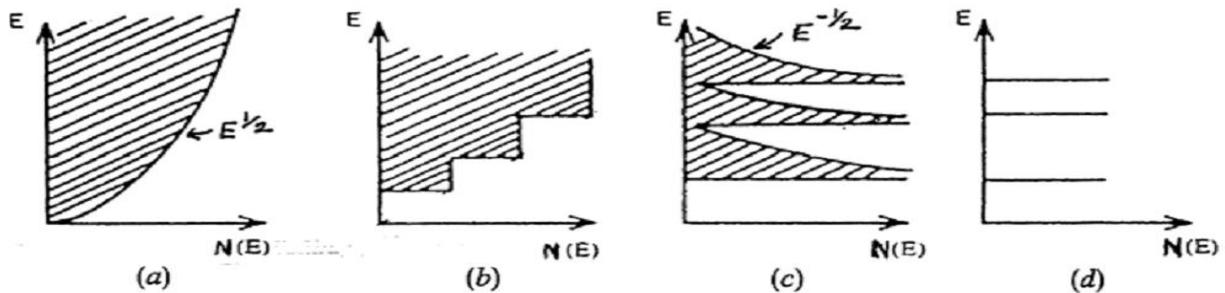


Figure 1.5: Dépendance en énergie de la densité d'état pour les structures (a) 3D, (b) 2D, (c) 1D et (d) 0D [36].

1.4.4. Transition optique

Deux principales caractéristiques optiques des nanostructures à base de ZnO existent massivement dans la littérature : l'absorption et la photoluminescence. Les nanostructures peuvent absorber des photons d'énergie supérieure à la valeur de leur gap. L'observation d'un pic excitonique sur le spectre d'absorption d'une solution de nanoparticules correspond à la transition optique du premier état excité. Sa position en longueur d'onde est directement reliée à son gap tandis que la largeur de ce pic est directement liée à une dispersion en taille des nanoparticules. Dans le cas où les nanoparticules possèdent une dispersion en taille importante, on observera un épaulement à la longueur d'onde du pic excitonique. Sur les spectres bien résolus, significatifs d'une faible dispersion en taille des nanoparticules, on peut également observer des phénomènes d'absorption dans les faibles longueurs d'onde qui sont attribuables à des états excités de plus hautes énergies [37].

L'absorption est un phénomène très rapide, de l'ordre de 10^{-15} s. Cependant, avant de se relaxer vers l'état fondamental, les molécules restent un certain temps à l'état excité, suivant la stabilité de ce dernier. Ce temps est généralement inférieur à 10^{-9} s dans le cas de la fluorescence alors qu'il dure entre 10^{-9} et 10^{-6} s lorsqu'il s'agit de phosphorescence. En effet, la fluorescence est une transition *permise*, puisqu'elle a lieu entre états de même

multiplicité de spin, alors que la phosphorescence est une transition *interdite de spin*, ce qui prolonge sa durée de vie [38].

L'intensité d'absorption en fonction de diamètre des cristallites peut être définie par :

$$A(D_p) \propto \int_{D_p}^{\infty} \frac{\pi}{6} D_p^3 f(D_p) dD_p \quad (1.14)$$

En effet, Hagura et al. [38] ont mesuré la distribution de taille d'un composite (ZnO-SiO₂) en utilisant une taille moyenne de SiO₂ de l'ordre de 10nm (Figure 1.6). Ils ont constaté que les particules préparées sont sphériques avec des diamètres moyens allant de 456 à 543 nm.

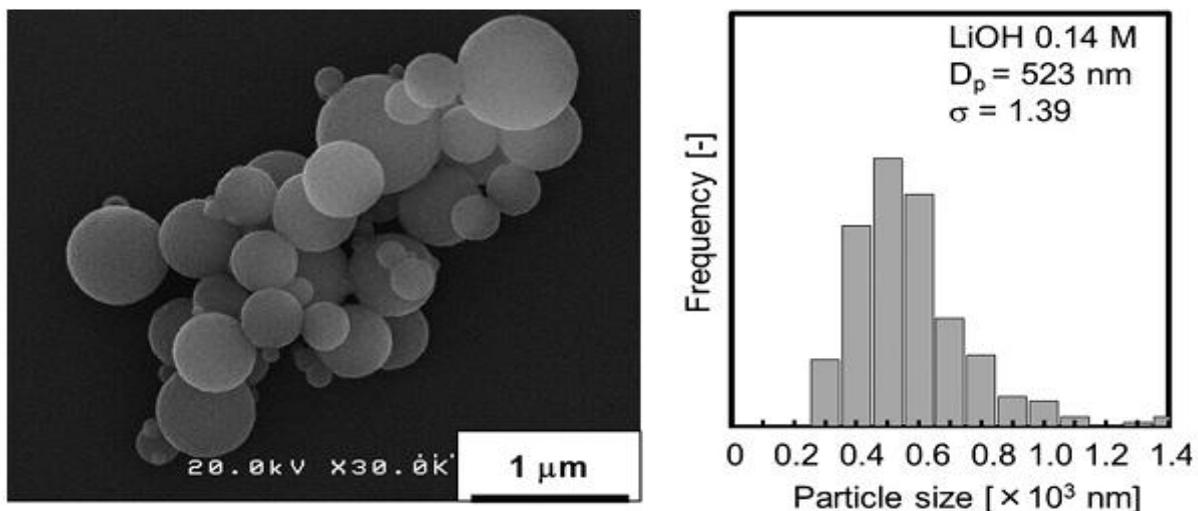


Figure 1.6 : Une image MEB et la distribution de taille correspondante des particules de composé ZnO-SiO₂ préparées avec une taille de SiO₂ de 10 nm [38].

1.5. Dopage de l'oxyde de zinc

Beaucoup d'attention a été focalisée sur les matériaux semi-conducteurs possédant une énergie de gap plus grande, en raison de leur excellente émission en lumière bleue utilisée essentiellement dans la fabrication des diodes laser et les détecteurs travaillant dans la gamme spectrale UV-Bleue. Le gap assez grand du ZnO et sa capacité d'émission à l'ultra-violet à la température ambiante, a permis à ce matériau de gagner beaucoup d'importance pour beaucoup d'applications.

Avant de développer les types de dopage effectués, il est important de connaître les types de défauts superficiels dans un cristal de ZnO. La figure (1.7) récapitule les principaux types de défauts pouvant se produire dans un simple cristal du ZnO, bien que se ne soient pas

tous des défauts superficiels. Malgré une formulation chimique simple, le ZnO présente une structure relativement complexe due à la présence de défauts structuraux dans le matériau. Ces défauts ponctuels peuvent être vus comme des « fautes » d'empilement des atomes de zinc et d'oxygène. Parmi les défauts les plus couramment cités, on retrouve notamment les lacunes de zinc notées V_{Zn} en notation de Kröger et Vink (atomes de zinc manquant dans le réseau) ainsi que des lacunes d'oxygène V_O , les atomes de zinc et d'oxygène placés en position interstitielle (c'est-à-dire des atomes occupant des sites tétraédriques ou octaédriques vacants dans la structure de base de ZnO) notés respectivement Zn_i et O_i et les atomes d'oxygène occupant les positions du zinc O_{Zn} . Enfin, on notera également la présence d'atomes d'hydrogène en position interstitielle notés H_i dans la structure de ZnO, en tant que dopant extrinsèque non intentionnel [39].

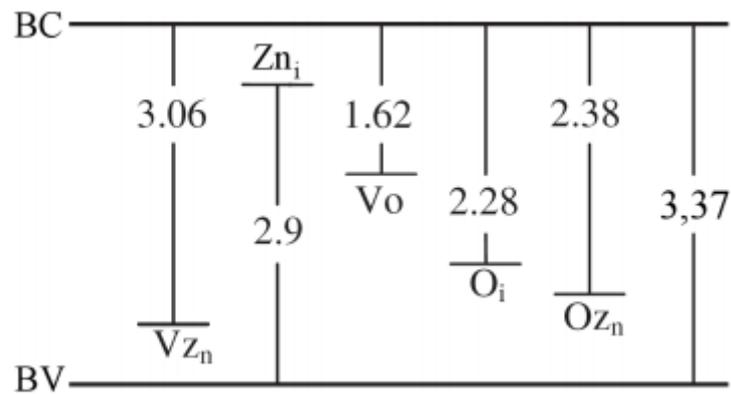


Figure 1.7: Emplacement d'états correspondant à des défauts du ZnO dont leur énergie est indiquée en eV [39].

La présence de ces défauts conduit à la formation de niveaux d'énergie dans la bande interdite plus ou moins profonds et peut ainsi favoriser la conductivité de type-n si ces niveaux sont proches de la BC ou favoriser le type-p si ces niveaux sont proches de la BV. La figure 1.7 nous indique que les niveaux du type V_O , O_i et O_{Zn} sont trop profonds en énergie ($E > 1\text{eV}$) pour générer une conductivité tandis que les niveaux associés à V_{Zn} et Zn_i sont assez proches de la BC et de la BV pour générer respectivement, une conductivité de type-p et-n. Afin d'améliorer la conductivité des matériaux et le potentiel d'émission, il est nécessaire d'augmenter le nombre des porteurs de charge au moyen d'un dopage. Selon la nature des dopants, accepteurs ou donneurs, le dopage induira une conductivité de type n ou p [40].

1.5.1. Dopage de type n

Le ZnO est un semiconducteur II-VI présentant une large bande interdite de 3.35 eV. Il est naturellement de type n en raison du dopage électronique introduit par le zinc en positions interstitiels Zn_i et les lacunes d'oxygène Vo dans la matrice du ZnO. Il a été également suggéré que le dopage involontaire de ZnO est uniquement due à l'hydrogène (H) qui agit en tant que donneur superficiel avec une énergie d'ionisation de l'ordre de 30 meV. Cette hypothèse est valide, puisque l'hydrogène est toujours présent dans toutes les techniques de croissance et il peut facilement diffuser dans le ZnO en grande quantité à cause de sa grande mobilité [41].

1.5. 2. Dopage de type p

Le dopage du ZnO par le cuivre est devenu un sujet de recherche très convoité ces dernières années à cause des avantages du cuivre et de la possibilité d'améliorer les propriétés optiques comme activateur de luminescence et électriques comme dopant pour avoir une conduction de type p. Il apparaît finalement, que les dopants les plus prometteurs pour obtenir un dopage de type p du ZnO, appartiennent aux métaux de transition tels que V, Ni, Mn et Cu. Parmi ces éléments, le cuivre semble être le meilleur candidat, il possède un rayon atomique et une électronégativité proche de ceux du zinc (Zn^{2+}) et aussi des propriétés physiques et chimiques similaires à celles du zinc; ce qui lui permet de se substituer plus facilement au Zinc.

Selon B. Zhang et al. [42], il existe différentes configurations du ZnO dopé Cu tel que la substitution Cu_{Zn} , l'interstitiel Cu_i , le dimère $Cu_{Zn}-Cu_i$ et $Cu_{Zn}-O-Cu_{Zn}$ qui sont présentés dans la figure I.8. Les résultats de B. Zhang et al. [42] et C. Yang et al. [43] prouvent que le dopage par Cu est substitutionnel. C'est dans ce contexte et dans le but d'améliorer les propriétés structurales et optiques du ZnO, que nous avons entamé l'élaboration et la caractérisation des films minces du ZnO : Cu/SiO₂. Dans le but d'améliorer les propriétés structurales et optiques du ZnO, nous avons utilisé différents taux de dopage (1%, 2%, 3%, 4% et 5%).

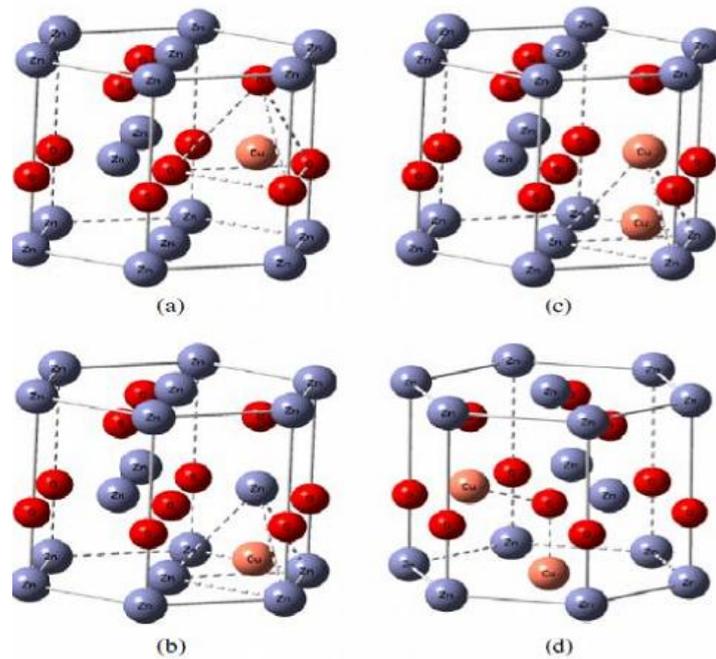


Figure 1.8 : Différentes structures d'occupation du Cu dans les sites de maille wurtzite du ZnO : (a) la substitution Cu_{Zn} , (b) l'interstitiel Cu_i , (c) le dimère $Cu_{Zn}-Cu_i$ et (d) $Cu_{Zn}-O-Cu_{Zn}$ [27, 28].

Conclusion

Cette première partie a permis de mettre en relief les propriétés de ZnO qui nous intéressent pour la suite de notre travail. A travers des exemples illustrés ci-dessus, ses multiples propriétés font de ZnO qui a été choisi sous deux formes, aérogel dopé et non dopé et film nanocomposite, un matériau prometteur pour de nombreuses applications. Un grand nombre de nanostructures peut être obtenu à ce jour, chacune démontrant son potentiel dans une ou plusieurs applications. Le développement de certaines applications à base de ZnO, nécessite la maîtrise du dopage de type p. Le ZnO dopé au Cu semble être un candidat prometteur. Dans ce contexte et compte tenu des objectifs de ce travail de thèse, une recherche bibliographique supplémentaire ciblant les méthodes d'élaboration des nanopoudres (aérogels) de ZnO dopé et non dopé au cuivre, ainsi leur incorporation dans une matrice vitreuse (silice) afin d'augmenter significativement les émissions sur un large domaine spectral allant du visible au proche infrarouge, ainsi que leur stabilité chimique confèrent aux nanocomposites des propriétés très prometteuses.

Chapitre 2

Techniques d'élaboration et de caractérisation

2.1. Introduction

Historiquement, les premières couches minces ont été élaborées par voie humide grâce à une réaction chimique menant à la précipitation de précurseurs en solution sur un substrat. Actuellement, les techniques de dépôt et d'élaboration ont beaucoup évolué suivant la croissance de la demande industrielle dans différents domaines: microélectronique, optique, mécanique, chimie, biomédical..., exigeant sans cesse l'utilisation de nouveaux matériaux de toutes sortes : isolants, semi-conducteurs, conducteurs, supraconducteurs..., ainsi que de nouvelles structures allant du mono jusqu'aux multicouches [44].

Le but de cette partie à visée bibliographique sera d'exposer les notions de base concernant le procédé sol-gel afin de permettre de mieux comprendre les problématiques mises en jeu. Les méthodes de caractérisations structurales et morphologiques seront présentées dans la dernière partie de ce chapitre. Nous verrons à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation de nos échantillons.

2.2. Généralités sur les couches minces

On appelle couche mince un matériau dont l'une des dimensions, en général l'épaisseur, est très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physiques selon cette dimension. L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physico-chimiques acquise par le matériau selon cette direction. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie, elles représentent un enjeu économique et cela est dû au fait de la simplicité relative des techniques de leur mise en œuvre, donc du faible coût de leur élaboration. De nos jours, une grande variété de matériaux est utilisée pour produire des couches minces. A titre d'exemples: les métaux, les alliages métalliques, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures,...), les polymères et les nanocomposites. Les applications des couches minces connaissent un développement de plus en plus accéléré, et notamment ces deux dernières décennies [45].

2.3. Mécanisme de formation d'une couche mince

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation, de coalescence et de croissance.

- **Nucléation** : Elle consiste à produire les espèces (germes) de départ pour la formation de la couche. Dans le cas des films minces, la nucléation est hétérogène. Les îlots formés se développent par collisions avec des atomes à la surface du substrat. En atteignant leur taille critique correspondant à une énergie libre maximale, les îlot absorbent d'autres atomes et tendent à se développer ainsi sur la surface du substrat.
- **Coalescence** : Les clusters ou îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce qu'ils atteignent une densité de nucléation dite de 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 et 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.
- **Croissance** : Dans la dernière étape les îlots commencent à se regrouper pour former des agglomérats en réduisant la surface du substrat. En d'autres termes, les îlots deviennent des îles et cette agglomération peut être accélérée par l'augmentation de la température du substrat qui augmentera à son tour la mobilité des surfaces des espèces adsorbées et la croissance des îles continue jusqu'à ce que 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. Le processus de croissance d'une couche mince peut être décrit par trois types ou modèles qui seront exposés au paragraphe suivant [46].

2.4. Méthodes d'élaboration

Il existe une importante variété de procédés permettant de faire croître des films minces nanocomposites. Les techniques de pulvérisation cathodique et de dépôt chimique en phase vapeur ont été parmi les premières étudiées. Elles ont ensuite évolué vers des procédés plus complexes permettant de passer de couche polycristalline à des films monocristallins. On cite

par exemple les techniques de pulvérisation cathodiques assistée par radiofréquence, d'épithaxie en phase vapeur aux organométalliques et d'épithaxie par jet moléculaire [47]. Parallèlement, des techniques bas coûts basées sur des procédés de chimie liquide ont vu le jour. Typiquement, on pense aux méthodes sol-gel, hydrothermale et d'électro déposition [48].

Parmi les techniques citées ci-dessus, la méthode sol-gel (pour solution-gélification) a été intensivement étudiée au cours de ces dernières années. De fait, elle permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations : matériaux denses ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes et, bien entendu, les films minces. Ces principaux avantages sont la simplicité de mise en œuvre, la rapidité, le revêtement simultané des deux faces et la possibilité de former des multicouches [48, 49].

2.4.1 Méthode sol-gel

2.4.1.1. Généralités

Les bases du procédé sol-gel ont été découvertes en 1845 par J. J. Ebelmen mais ce procédé n'a pas été exploité avant le milieu du XX^{ème} siècle. La première utilisation industrielle date des années 1930 par la firme allemande Schott, avec un brevet sur la fabrication de rétroviseur en 1939 [50]. Ce procédé permet d'obtenir des matériaux inorganiques le plus souvent par des réactions d'hydrolyse et de condensation d'alcoxydes métalliques ou autres dérivés organométalliques à des températures relativement faibles en comparaison avec l'habituelle technologie céramique ou verrière. Elle permet par exemple d'obtenir des matériaux parfaitement transparents, de porosité contrôlable, qui peuvent être dopés avec diverses substances afin de leur conférer des propriétés optiques spécifiques [51]. Ce procédé reste toutefois réservé aux applications requérant un minimum de technicité suite au coût relativement élevé des précurseurs. Par comparaison, un verre de silice réalisé par voie sol-gel coûte 100 fois plus que son équivalent obtenu par fusion [52].

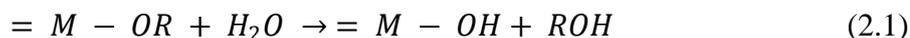
2.4.1.2. Etapes réactionnelles

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord à formuler une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces "sols" vont évoluer

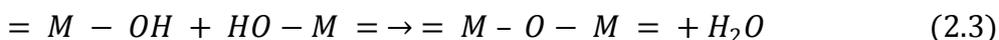
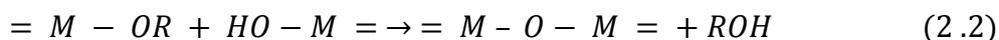
au cours de l'étape de gélification par une suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide, le système est alors dans l'état "gel". Ces gels dits 'humides' sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (on obtient dans ce cas un xérogel).

Dans cette technique le sol est constitué de précurseurs qui sont soit des particules colloïdales dispersées dans un liquide (de taille comprise entre un nanomètre et un micromètre), soit des alcoxydes (organométallique en solution dans un solvant). Les précurseurs les plus utilisés pour synthétiser ces colloïdes se composent d'un élément en métal entouré par des ligands réactifs (alcoxydes métalliques). Le TMOS (tétra-méthyl-orthosilicate) et le TEOS (tétra-éthyl-orthosilicate) sont les alcoxydes les plus répandus. Cependant, d'autres alcoxydes, tels que les aluminates, les titanates et les borates, sont également employés dans le processus sol-gel, mais sont souvent mélangés au TEOS. La technique sol-gel est basée sur deux réactions chimiques classiques de substitution nucléophile qui sont l'hydrolyse et la condensation.

L'hydrolyse se schématise par la réaction :



La condensation se représente comme suit :



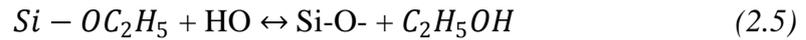
L'hydrolyse (réaction 2.1) se réalise en remplaçant les groupes d'alcoxydes (OR) par les groupes hydroxyles (OH). Les réactions de condensation (réactions 2.2 et 2.3) impliquent la formation des liaisons (M-O-M) et de l'eau ou d'alcool. Sous certaines conditions, la condensation débute avant que l'hydrolyse ne soit achevée. Cependant, un choix adéquat, basé sur la nature du catalyseur, de son pH et du rapport molaire eau / alcoxyde, permet de finir l'hydrolyse avant le commencement de la condensation. Le gel est obtenu lorsque les particules du sol s'interconnectent pour former un réseau de dimensions macroscopiques.

Dans le cas de la préparation de la silice pure en utilisant le tétraéthylorthosilicate (TEOS) comme précurseur, l'hydrolyse et les réactions de condensation se déroulent comme suit:

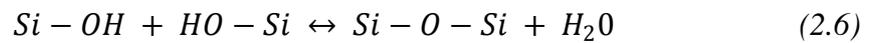
Hydrolyse :



Condensation du solvant :



Condensation d'eau :



Les nombreux paramètres (*tableau 2.1*) qui gouvernent les réactions d'hydrolyse et de condensation, peuvent dépendre de la structure de l'alcoxyde utilisé, mais aussi des conditions de réaction.

Tableau 2.1 : Paramètres clés du procédé Sol-Gel [53]

<i>Paramètres de synthèse</i>	<i>Paramètres structuraux</i>
<i>Catalyseur</i>	<i>Nature du métal ou du métalloïde</i>
<i>pH</i>	<i>Substitution du métal</i>
<i>Stœchiométrie</i>	<i>Effets stériques</i>
<i>Concentration</i>	<i>Effets inductifs</i>
<i>Solvant</i>	
<i>Température, pression</i>	

2.4.1.3. Transition Sol-Gel

La transition Sol-Gel correspond au passage de l'état liquide (le sol) à l'état infiniment visqueux (le gel). Sous l'effet des réactions d'hydrolyse et de condensation, les monomères s'agrègent par création de liaisons (M-O-M) pour former des particules puis des amas de particules et enfin des agrégats. Avec la poursuite de ces réactions, ces entités se lient en des chaînes ramifiées pour aboutir à un macro-agrégat. Cette évolution structurale, s'accompagne de modifications du comportement de la solution. En effet, sa viscosité augmente lentement et tend brusquement vers l'infini (Figure 2.1) : le sol ne s'écoule plus si on renverse le récipient qui le contient. C'est à ce moment précis que l'on considère le gel comme étant formé.

La figure 2.1, montre l'évolution de la viscoélasticité du gel. La viscosité devient infinie, alors que la constante élastique G tend vers sa valeur maximale.

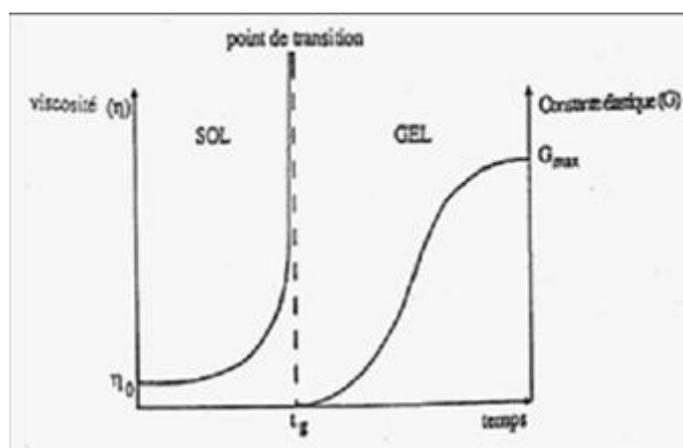


Figure 2.1. Schématisation de l'évolution de la viscosité d'un gel de silice en fonction du temps au cours de la transition Sol-Gel (T_g) [53].

Au temps t_g la structure ainsi formée contient encore des masses liquides emprisonnées. Leur élimination se fait par évaporation. Comme toute réaction chimique, la transition sol-gel est sensible à son environnement, à travers par exemple la température ou l'humidité, qui peut ainsi suivant sa nature, modifier la cinétique des réactions mises en jeu. Ce temps de gel est mesuré classiquement par des méthodes rhéologiques de type Couette à basse fréquence entre 0,1 et 10 Hz. Néanmoins, une alternative a été proposée : les méthodes acoustiques, comme le décrit Robin et al [54].

2.4.1.4. Séchage des gels

L'eau et l'alcool qui se trouvent dans les pores du gel ne font pas partie du gel lui-même. Ils sont nécessaires à son élaboration. Une fois le gel obtenu, les solvants doivent être évaporés. On agit généralement sur la température pour atteindre ce but, mais il faut prendre des précautions lors du séchage surtout lorsqu'il s'agit du méthanol de manière à éviter l'oxydation des radicaux organiques liés au silicium qui n'auraient pas réagi lors de la réaction d'hydrolyse. L'oxydation des radicaux organiques résiduels doit être menée à température modérée pour éviter la carbonisation du gel. Ces éléments mettent en évidence que le passage du gel humide au gel sec est une étape très importante du procédé sol-gel. Les méthodes les plus utilisées pour effectuer le séchage sont le séchage conventionnel et le séchage en conditions supercritiques.

2.4.1.4.1. Séchage conventionnel

Cette méthode de séchage est la plus simple puisqu'il suffit en principe de laisser le gel dans des conditions normales de température et de pression, ou encore d'accélérer le séchage par l'augmentation de la température et/ou la diminution de la pression (vide). Le séchage d'un gel en utilisant cette méthode conduit à un matériau dénommé xérogel. Ce type de séchage est accompagné de rétrécissement et de fractures du gel dus aux forces capillaires qui s'exercent sur les parois des pores à l'interface solide-liquide-gaz (figure 2.2)

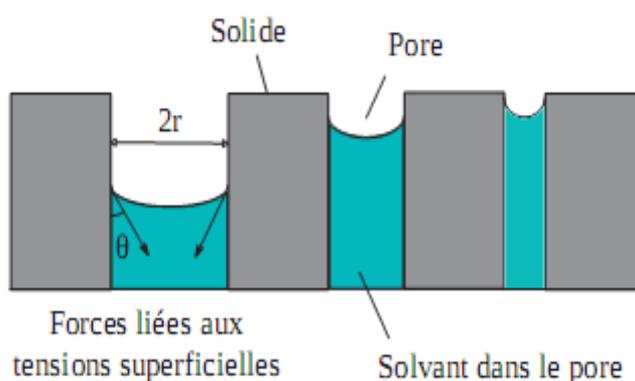


Figure 2.2 : Interface liquide-vapeur dans les nanopores lors de l'évaporation du solvant [55].

2.4.1.4.1.2. Séchage en conditions supercritiques

Le principe de cette méthode est d'évacuer, dans un autoclave, le solvant contenu dans la porosité du gel en conditions de pression et de température (au-delà du point critique) pour lesquelles il n'existe qu'une seule phase homogène. Il n'y a plus d'interface liquide-gaz et, par conséquent, l'énergie interfaciale liquide-gaz du solvant est nulle. Après la fermeture de l'autoclave, le système est chauffé et pressurisé pour atteindre le domaine supercritique (figure 2.3). Le chauffage doit être effectué lentement. Des vitesses de chauffage élevées peuvent induire des contraintes significatives qui s'exercent sur le réseau solide et risquent donc d'engendrer des fissures. Ces contraintes résultent de la dilatation thermique différentielle entre le réseau solide et la phase liquide contenue dans les pores et de la faible perméabilité du gel qui entrave l'écoulement du liquide vers l'extérieur [56]. Le séchage d'un gel en utilisant cette méthode conduit à un matériau dénommé aérogel.

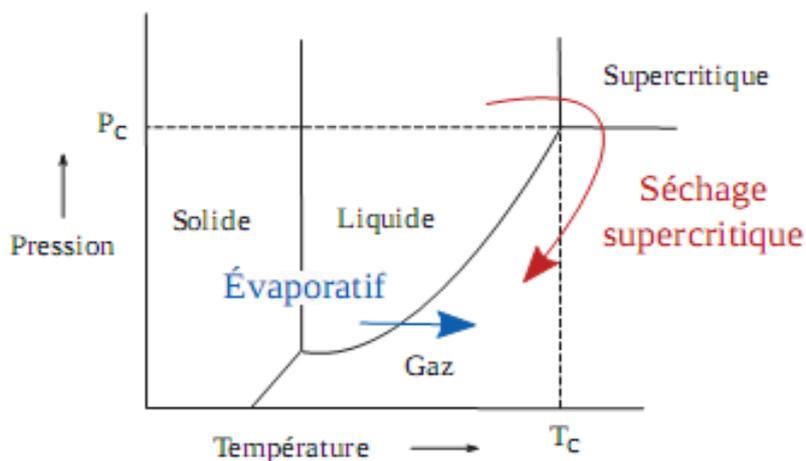


Figure 2.3 : Diagramme d'état d'un solvant quelconque et principe du séchage supercritique [56].

Lorsque les précurseurs sont à un niveau de prépolymérisation suffisant dans le sol, il est alors possible de passer à l'étape du dépôt en couche mince. Cette étape permet non seulement de déposer le sol sur le support (souvent en verre) mais correspond aussi au passage de l'état liquide à l'état de gel.

2.5. Les principales techniques de dépôt associées aux milieux liquides

Diverses voies sont envisageables pour déposer de la matière sur un substrat à partir d'un milieu liquide. La méthode choisie dépend de l'épaisseur souhaitée pour le revêtement à élaborer, de la nature du substrat et des paramètres liés au milieu liquide proprement dit,

comme sa viscosité par exemple. Le séchage est également un paramètre important qui est à prendre en compte puisqu'il a, comme les autres paramètres précités, une influence importante sur l'état de surface des dépôts. Ainsi, plusieurs techniques sont couramment utilisées. Dans notre travail nos films ont été déposés par les techniques dip-coating et spin-coating.

2.5.1. Le dépôt par dip-coating

Quelle que soit la nature du substrat utilisé, les dépôts de sol chargé ont été réalisés grâce à un appareillage de la gamme Nima (figure 2.4). Ce dispositif est assisté par un ordinateur qui commande un moteur pilotant le déplacement des échantillons verticalement. Ainsi, les vitesses de descente et de montée des substrats et, éventuellement, les temps d'immersion et de séchage intermédiaires des échantillons sont contrôlés. Par ailleurs, les dépôts ont été réalisés dans une enceinte close afin de limiter les problèmes d'évaporation incontrôlée qui pourrait avoir un effet sur la reproductibilité du séchage des dépôts.

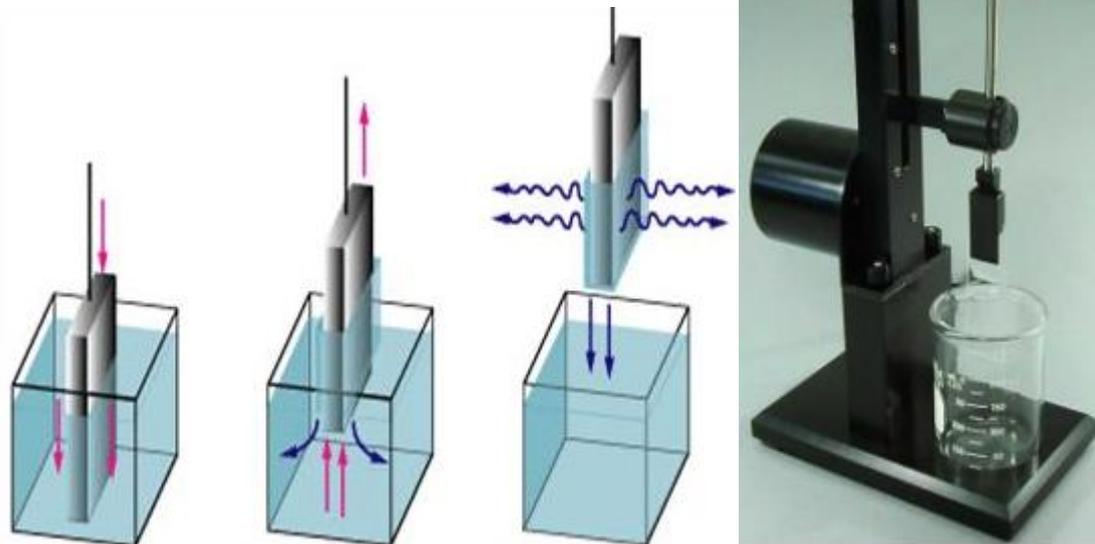


Figure 2.4 : Principe du dip-coating et influence de la vitesse de tirage sur l'épaisseur des films [57].

Le principe est de plonger le substrat dans la solution (1) puis de remonter le substrat verticalement. Le mouvement du substrat emmène la matière contenue dans la solution(2) puis le solvant s'évapore et concentre ainsi les espèces sur la surface du substrat(3). Cela permet ensuite de former un film solide et uniforme sur la surface du substrat. Ce film nécessite souvent un traitement thermique pour finir d'évaporer le solvant et condenser le réseau des espèces déposées. Il est possible, d'après la loi de Landau et Levich [58] de prévoir l'épaisseur des dépôts de sol (e) en fonction, en particulier, de la viscosité du milieu (η) et de la vitesse de retrait du substrat (v) :

$$e = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (2.7)$$

Avec γ_{LV} , la tension de surface liquide / vapeur, ρ la masse volumique et, g la gravité. Il faut noter que cette relation n'est pas valable dans le cas des sols chargés. Les phénomènes sont beaucoup plus complexes et il faut tenir compte du comportement des particules et des interactions particules/milieu hôte.

2.5.2. Centrifugation ou spin-coating

La technique spin-coating consiste à déposer une goutte de solution sur le substrat pendant ou avant qu'il soit soumis à une rotation très rapide. Cette technique est également utilisée à l'échelle industrielle pour des matériaux optiques. La force centrifuge permet ensuite d'étaler la goutte afin qu'elle recouvre totalement le substrat et que le surplus en soit éjecté. On peut ici contrôler l'épaisseur de dépôt en maîtrisant la vitesse de rotation du spin-coater ainsi que la viscosité par la concentration de la solution [59].

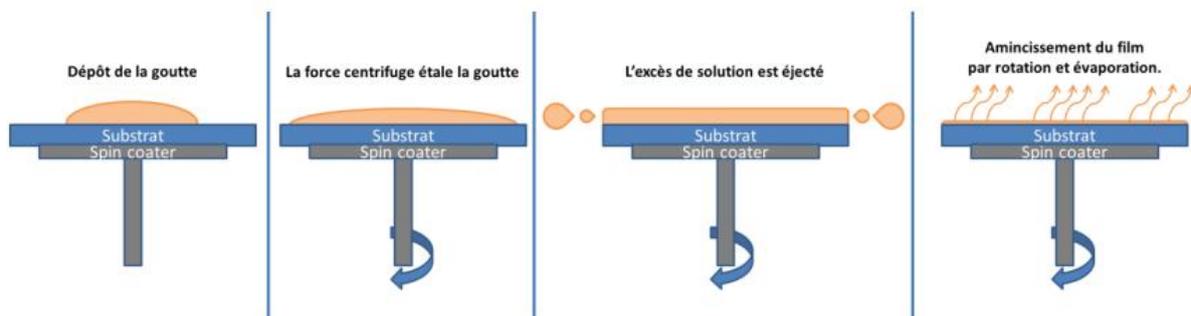


Figure 2.5 : Principe du spin-coating [60].

Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre. Elle permet également la réalisation des couches d'excellente qualité sur des substrats plans de dimensions de l'ordre de quelques (cm^2). Meyerhofer [60] décrit la dépendance entre l'épaisseur finale du revêtement (e) avec la vitesse angulaire de rotation (ω), la viscosité (η) et la vitesse d'évaporation du solvant (m) :

$$e = \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_{A0}}\right) \cdot \left(\frac{3\eta \cdot m}{2 \rho_{A0} \cdot \omega^2}\right)^{1/3} \quad (2.8)$$

Avec ρ_A , la masse de solvant évaporé par unité de volume et ρ_{A0} , la masse initiale de solvant. Cette relation montre qu'il est possible, pour une viscosité donnée, d'ajuster l'épaisseur de la couche en fixant la vitesse de rotation.

2.6. Techniques de caractérisation

Nous présenterons dans cette partie les principales techniques de caractérisation mises en œuvre lors de cette étude. Nous verrons les méthodes dédiées aux caractérisations structurales et microstructurales telles que la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Puis, nous nous intéresserons à l'analyse thermique (ATG) des poudres. Nous terminerons par les caractérisations optiques (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la photoluminescence et la spectroscopie d'absorption UV-visible) qui sont indispensables pour les applications visées.

2.6.1. Caractérisations structurales et morphologiques

2.6.1.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de mesure qui permet l'identification et la détermination des structures cristallines présentes dans un matériau. En effet, lorsque la matière présente un ordre à grande distance (structure cristallisée et non amorphe), les rayons X peuvent interagir avec le cristal par un phénomène de diffraction. La diffraction des rayons X par un cristal est soumise à conditions. La loi générale décrivant à la fois le cristal, le rayonnement incident et la réflexion de ce rayonnement par une famille de plans réticulaires, est donnée par la loi de Bragg [61] :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (2.9)$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire avec h, k et l , les indices de Miller ; θ est le demi-angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté ; λ est la longueur d'onde du rayonnement incident (figure 2.6).

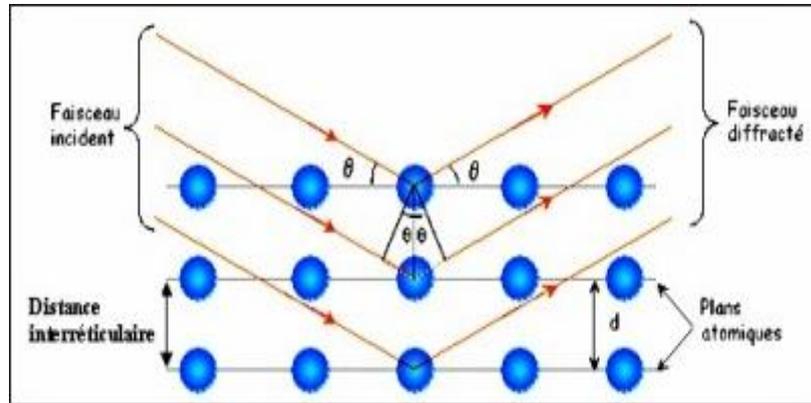


Figure 2.6: Illustration de la diffraction des rayons X par des plans atomiques.

Le diffractomètre utilisé dans notre étude est de type Bragg-Brentano (X'pert pro Pan-Analytical) opérant à 40 kV et un courant de 30 mA et utilisant une radiation de longueur d'onde 1.5418 \AA (Cu $K\alpha$).

2.6.1.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et un échantillon. L'envoi d'un faisceau d'électrons incidents d'énergie E_0 sur la surface d'un échantillon entraîne la formation de différentes particules (figure 2.7).

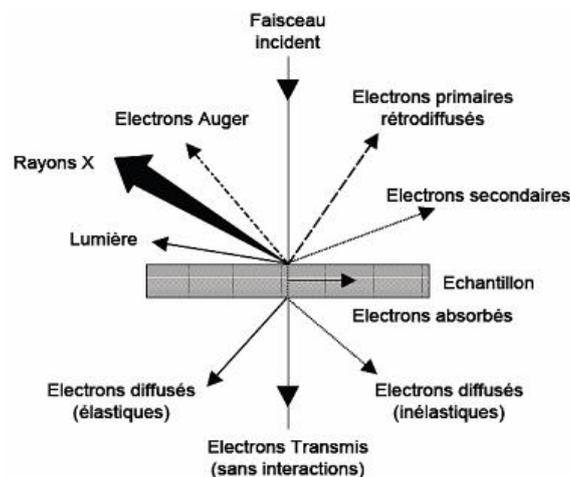


Figure 2.7 : Particules émises lors de l'interaction électron-matière.

Les trois principaux signaux utilisés en microscopie électronique à balayage sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X.

- Les électrons secondaires sont créés par l'éjection d'un électron faiblement lié d'un atome de l'échantillon par un électron incident qui lui a cédé une partie de son énergie. Ces électrons ont une faible énergie cinétique et seuls ceux générés à la surface de l'échantillon peuvent être observés. Ces électrons permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.
- Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents qui sont rentrés en collision avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Ils repartent avec une énergie proche de E_0 . Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes de l'échantillon et permettent d'obtenir une image par contraste de numéro atomique.
- Les rayons X sont créés par désexcitation d'un atome de l'échantillon suite à son ionisation. L'énergie des rayons X est caractéristique de l'élément et du niveau électronique dont ils sont issus. Leur détection permet donc d'obtenir des renseignements sur la nature chimique des éléments constituant l'échantillon. La technique relative à la détection des rayons X est appelée spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS en anglais). Cette méthode permet d'obtenir une analyse élémentaire semi-quantitative de l'échantillon étudié.

2.6.1.3. Analyse thermique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température lorsque la mesure est soumise à une programmation en température et dans une atmosphère contrôlée. Ainsi, la thermogravimétrie permet d'obtenir rapidement et avec une grande précision des informations sur la stabilité thermique et la composition de nombreux matériaux à partir de faibles quantités d'échantillon. Elle est aussi utilisée pour étudier la cinétique de processus de décomposition de plusieurs produits. Il y a trois modes possibles :

a) mode isotherme: la mesure se fait à température constante.

b) mode quasi-isotherme: l'échantillon est chauffé seulement quand sa masse ne varie pas. Lorsque la masse change la température est maintenue constante.

c) **mode dynamique** (le plus utilisé) : l'échantillon est chauffé dans un environnement contrôlé (sous vide, gaz neutre, etc.). La montée en température est réglée de sorte à chauffer l'échantillon progressivement, de préférence d'une manière linéaire [62].

2.6.1.4. Mesure de surface spécifique (méthode BET)

Dans de nombreux domaines des sciences, la connaissance des caractéristiques d'une poudre s'avère particulièrement importante. La méthode de mesure de surface spécifique est basée sur le phénomène d'adsorption physique. Celle-ci se produit toujours quand une surface solide est exposée à une vapeur susceptible de se condenser (gaz en dessous de sa température critique). Depuis 1914, le modèle utilisé était la théorie de Langmuir qui aboutissait à une relation très simple entre la quantité adsorbée et la concentration d'adsorbat dans la phase gazeuse [63]. La quantité de vapeur adsorbée dépend de trois facteurs : la température T , la pression P du gaz et le potentiel d'interaction E entre l'adsorbat (vapeur) et l'adsorbant (surface).

Pour une interface vapeur-solide donnée, à une température définie, le volume de gaz adsorbé V par unité de masse d'adsorbant n'est fonction que de la pression. La courbe ainsi déterminée $V = f(P)$ est appelée isotherme d'adsorption. La surface spécifique peut être mesurée à partir de l'isotherme d'adsorption (d'azote, généralement). La partie initiale de l'isotherme, pression relative (P/P_0) de 0,05 à 0,3, peut être utilisée pour calculer la "capacité" de la monocouche, comme décrit par le modèle BET (Brunauer-Emmett-Teller). L'équation BET sous sa forme linéaire est donnée par [63]:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.10)$$

où

- V est le volume de gaz adsorbé,
- V_m est la capacité de la monocouche, c'est-à-dire le volume d'une simple couche de molécules adsorbées sur la surface,
- C est une constante,
- P est la pression d'équilibre du gaz,
- P_0 est la pression de vapeur saturante du gaz,
- P/P_0 est la pression relative.

A partir de V_m (cm^3/g) et en considérant une aire d'occupation (A_N) pour la molécule d'azote (généralement $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ à 77K), une surface spécifique, S_{BET} (m^2/g), peut être calculée suivant la relation :

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m N_A A_N}{V_0} \quad (2.11)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro (mol^{-1}), V_0 est le volume molaire du gaz à température et pression normale ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

2.6.2. Caractérisations optiques

2.6.2.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible

L'absorption optique repose sur l'interaction des radiations lumineuses avec la matière. L'étude de l'absorption optique met en évidence les transitions électroniques d'absorption dans le domaine de transparence du matériau. Les spectrophotomètres sont le plus souvent à double faisceau. Comme le montre la figure 2.8, les éléments de base le constituant sont une source lumineuse, un support pour l'échantillon, un monochromateur (généralement équipé d'un réseau de diffraction) afin de séparer les différentes longueurs d'ondes de la lumière, et un détecteur. Les sources de lumière utilisées couvrent généralement trois domaines spectraux : l'ultraviolet [200-400] nm, le visible [400-750] nm et le proche infrarouge [750-1400] nm.

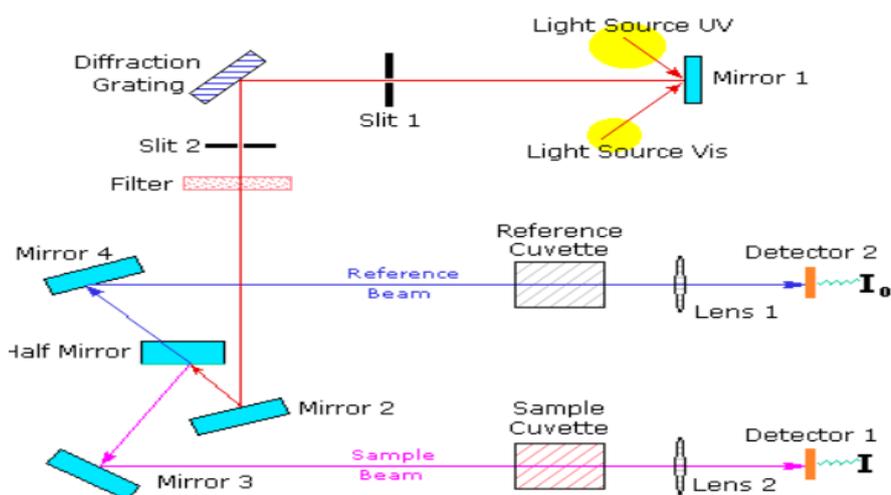


Figure 2.8 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Vis à double faisceau.

Au cours d'une expérience d'absorption, on mesure les variations de l'intensité transmise en fonction de la longueur d'onde. L'intensité lumineuse absorbée dépend du coefficient

d'absorption et de l'épaisseur du matériau traversé. Selon la loi de Beer-Lambert [64], l'intensité transmise est donné par :

$$\frac{dl}{I} = -\alpha_{abs} dl \rightarrow I(\lambda) = I_0 \exp[-\alpha_{abs} l] \quad (2.12)$$

Où :

- I : l'intensité transmise
- I_0 : l'intensité incidente
- α_{abs} : le coefficient d'absorption
- l : l'épaisseur de l'échantillon

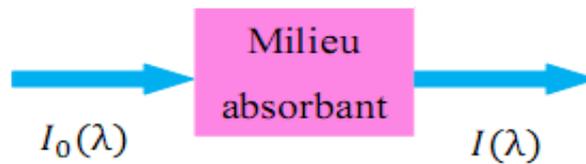


Figure 2.9 : Absorption de la lumière par un matériau.

Les spectres d'absorption sont souvent enregistrés en densité optique ($DO(\lambda)$) en fonction de la longueur d'onde λ .

$$DO(\lambda) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2.13)$$

Le coefficient d'absorption, s'exprimant en cm^{-1} , est alors donné par :

$$\alpha_{abs}(\lambda) = \frac{\ln 10}{l} DO(\lambda) \quad (2.14)$$

En remplaçant dans la loi de Beer-Lambert, on obtient la relation :

$$I(\lambda) = I_0 10^{-DO(\lambda)} \quad (2.15)$$

Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, l'équation (2.16) relie l'énergie de la bande interdite E_g au coefficient d'absorption α dans le cas d'une transition directe :

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (2.16)$$

où h est la constante de Planck, ν est exprimé par c/λ , et A est une constante. En extrapolant la partie linéaire de la courbe pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$, nous en déduisons la valeur du gap direct E_g .

2.6.2.2. Spectroscopie infra-rouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons moléculaires. En effet, la position des bandes d'absorption est directement liée à la force de liaison entre les noyaux atomiques. Et comme la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondant au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à l'une des fréquences de la molécule. En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructrice. L'analyse des bandes d'absorption permettra de remonter aux groupes structuraux existants et d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau.

En spectrophotométrie infrarouge l'échantillon est soumis à une radiation incidente dont les fréquences sont comprises entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnements infrarouge, d'un réseau et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux : l'un servant de référence, l'autre est utilisé pour la substance étudiée, et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur (figure 2.10). Les positions des bandes d'adsorption d'un spectre I.R sont repérées soit en longueur d'onde (nm), soit en nombre d'onde ν (vibrations de valence) ou δ (vibration de déformation) en cm^{-1} . Le système de détection mesure la différence d'énergie entre les deux faisceaux et émet un signal proportionnel à cette différence. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation est importante.

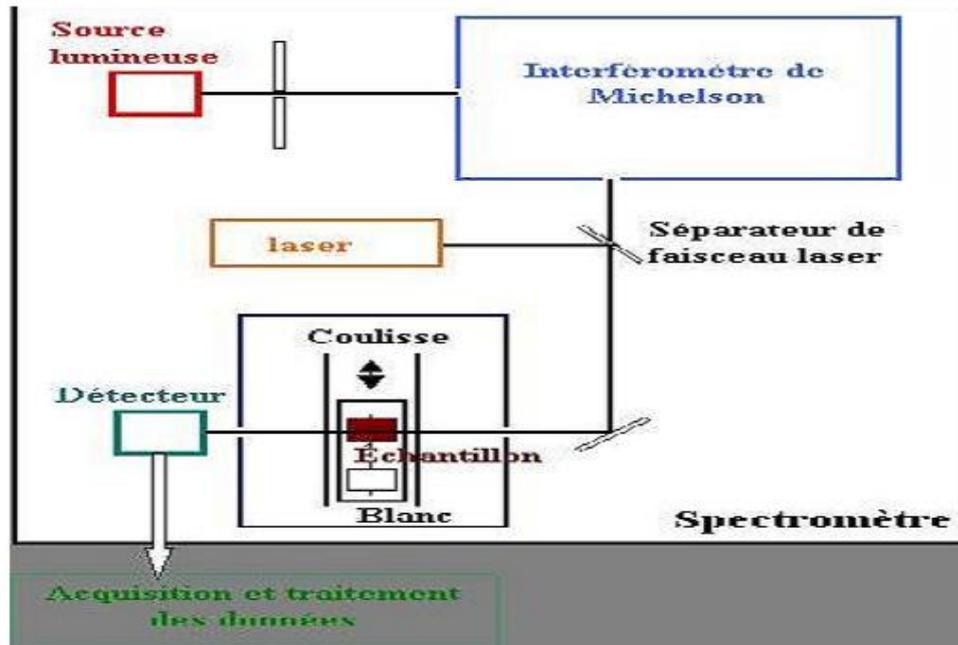


Figure 2.10 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier [62].

2.6.2.3. La photoluminescence (PL)

L'émission lumineuse de n'importe quel processus autre que le rayonnement du corps noir s'appelle la luminescence. La luminescence est un processus non-équilibré qui a besoin d'une source d'excitation, telle qu'un laser ou une lampe. Selon les sources d'excitation, nous distinguons entre la photoluminescence (PL) qui exige l'excitation optique, l'électroluminescence (EL) qui a comme source d'excitation le courant électrique et la cathodoluminescence (CL) qui résulte d'un bombardement d'électrons. Le principe de la PL est d'exciter des électrons de la bande de valence avec un photon d'une énergie supérieure, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. L'excitation fait donc passer les électrons vers un état d'énergie supérieure avant qu'ils ne reviennent vers un niveau énergétique plus bas avec émission d'un photon. Après un temps très court (de l'ordre de 10 nanosecondes, qui peut cependant être allongé à des minutes voire des heures), l'électron se recombine et retourne dans la bande de valence en émettant un phonon (lorsque le matériau est à gap indirect), d'un photon ou dans certains cas d'un électron Auger. La PL s'intéresse uniquement au cas où un photon est émis.

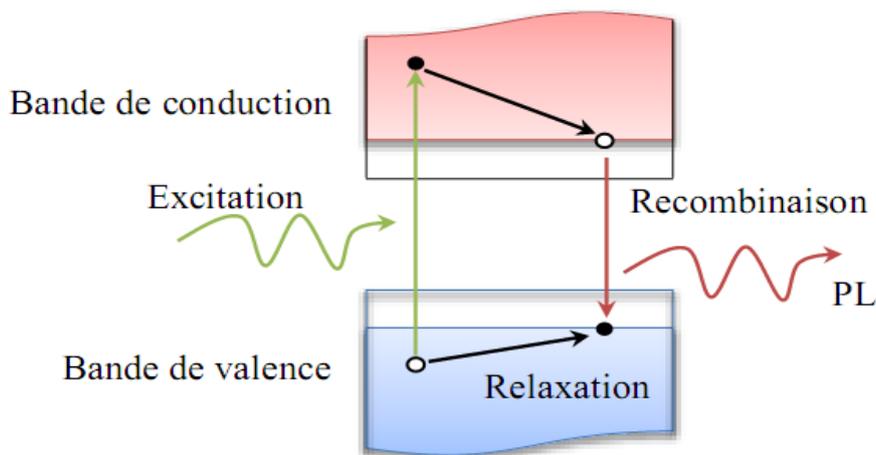


Figure 2.11 : Le principe de la photoluminescence.

Au cours d'une mesure PL, l'énergie d'excitation est maintenue fixe alors que l'énergie de détection est balayée. La luminescence émise par le matériau est ainsi collectée, et l'intensité enregistrée en fonction de l'énergie émise des photons, sous la forme d'un spectre. A partir de ce spectre obtenu, on peut déduire : la taille de la bande de gap, les niveaux d'impureté, les propriétés de l'interface et de la surface, ainsi que la densité des états et les états exocitoniques. On peut aussi récolter des informations qui concernent la structure électronique, en appliquant des champs magnétiques et électriques d'une façon commandée, ou bien étudier l'effet d'une pression mécanique sur un matériau en exerçant des forces mécaniques externes par exemple. Aussi, la PL est particulièrement utile dans l'analyse des défauts et des états d'impuretés discrets. La PL est considéré comme l'une des méthodes expérimentales intensivement utilisée dans la physique des semi-conducteurs, et particulièrement les matériaux possédant un large gap optique.

Conclusion

Dans ce chapitre, on a décrit le mécanisme régissant la formation des nanocomposites ZnO/SiO₂ élaborés par voie sol-gel. Puis, nous avons passé en revue les techniques de dépôt utilisés pour déposer nos films minces. Enfin, on a cité et décrit les techniques de caractérisation utilisées dans cette thèse, ainsi que leurs principes de fonctionnement respectifs.

Chapitre 3

Effets du dopage Cu sur les propriétés physico-chimiques des aérogels ZnO

3.1. Introduction

Le travail bibliographique réalisé aux chapitres 1 et 2 a permis d'identifier et de sélectionner d'une part les matériaux potentiels destinés à des applications optiques et optoélectroniques et d'autre part, les procédés associés à leur élaboration. Parmi les nanomatériaux répertoriés, les nanopoudres à base de ZnO feront essentiellement l'objet de notre étude. Pour cela, il est nécessaire de mettre en place et de maîtriser les protocoles expérimentaux pour les synthétiser et définir leurs efficacités dans différents domaines spectraux.

Dans la première partie de ce chapitre, nous comptons étudier l'effet de la concentration en cuivre sur les propriétés physico-chimiques du ZnO. A cet effet, à partir du procédé sol gel modifié décrit précédemment dans le chapitre 2, nous avons synthétisé des poudres nanostructurées de ZnO : Cu (1%, 2%, 3%, 4% et 5%). La seconde partie présente les caractérisations nécessaires à la détermination des propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés.

3.2. Elaboration et caractérisations des aérogels de ZnO purs

Dans le cas de cette étude, le procédé sol gel a été sélectionné en vue d'élaborer les aérogels essentiellement à base de ZnO. Ce choix se justifie par ses avantages déjà évoqués dans le chapitre 2.

3.2. 1. Protocole expérimental

Dans ce travail, l'attention sera portée sur les aérogels de ZnO qui n'ont pas subi de dommages liés à l'extraction du solvant. La poudre d'aérogel de ZnO a été préparée par la méthode sol-gel, en dissolvant de l'acétate de zinc dihydraté $[[Zn (COOCH_3)_2 \cdot 2H_2O]]$: pureté à 95% de Aldrich] dans du méthanol sous agitation magnétique constante pendant 10 min. Après la dissociation complète du précurseur, la solution obtenue a été versée dans un autoclave d'un litre et 270 ml de méthanol ont été ajoutés à la solution. Ce volume (270 ml)

est le volume minimum requis pour atteindre les conditions critiques du méthanol avec l'autoclave utilisé (79 bars, 240 ° C). Après refroidissement à température ambiante, une poudre blanche était récupérée et analysée sans aucun traitement chimique ou thermique. Les travaux concernant les aérogels ont ensuite rapidement progressé du fait de leurs propriétés physiques particulières [65, 66]. Il est à noter que la préparation de l'échantillon est un paramètre essentiel à l'obtention de résultats de qualité, car les informations principales obtenues à partir des données de diffraction qui sont la position, l'intensité et la forme des raies dépendent des conditions dans lesquelles ont été préparés les échantillons. Le schéma décrivant la synthèse du ZnO est représenté sur la figure 3.1.

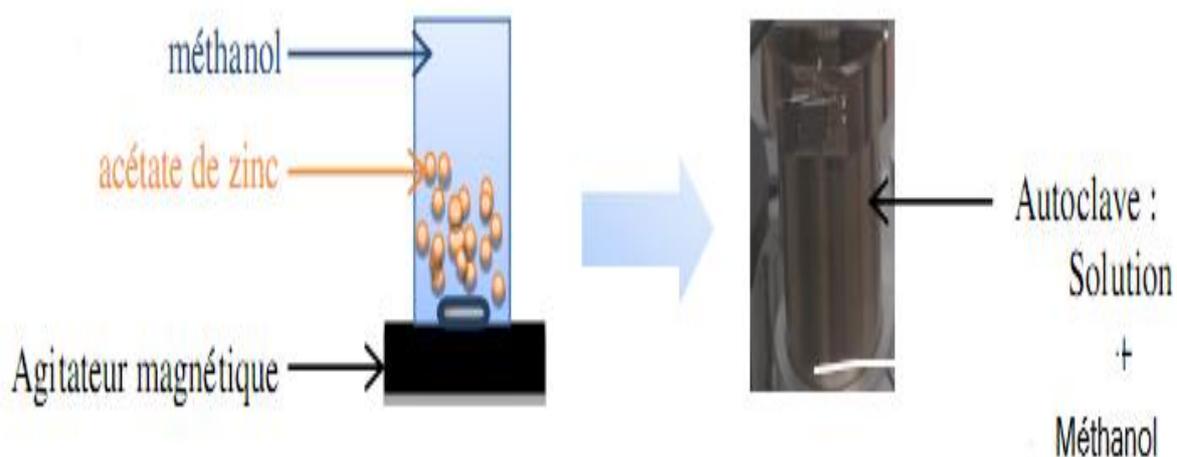


Figure 3.1 : Schéma représentatif de la procédure de synthèse de l'aérogel de ZnO

3.2. 2. Etude structurale

Afin d'identifier les propriétés structurales des aérogels obtenus, nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X. La figure 3.2 représente le diffractogramme de l'aérogel de ZnO pur. Une identification de phases a été réalisée sur la base de la banque de donnée JCPDS.

Les pics observés sur ce diffractogramme indiquent que l'échantillon est formé d'une seule phase avec une symétrie polycristalline hexagonale de type wurtzite conformément au fichier standard (JCPDS N ° 79-2205).

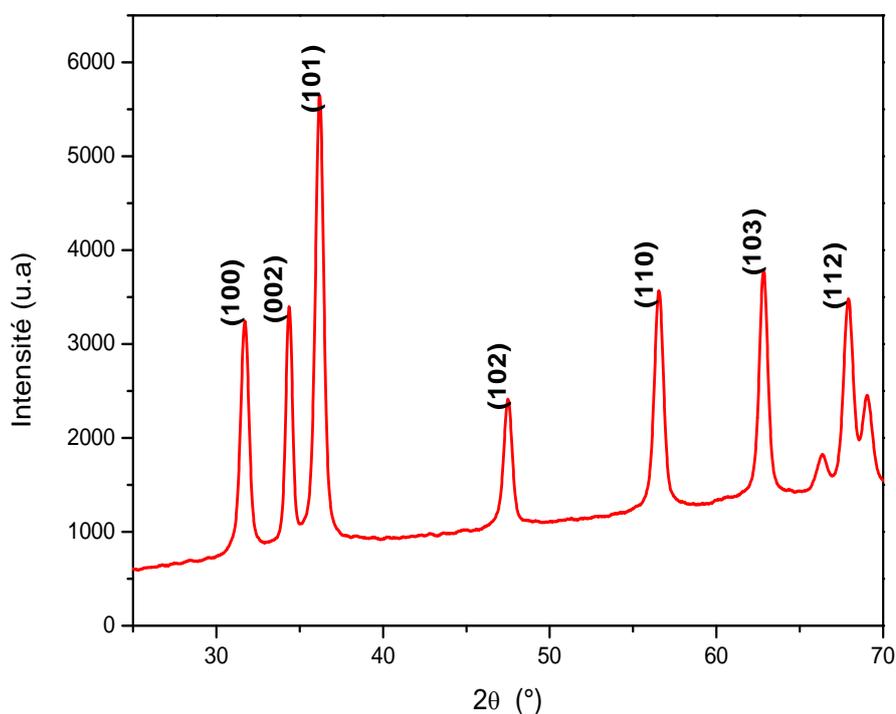


Figure 3.2 : *Diffractogramme des rayons X de la poudre d'aérogel ZnO pur.*

Nous remarquons que les pics de Bragg sont typiques de l'oxyde de zinc en poudre. Tous les pics contenus dans le diffractogramme sont fins et intenses indiquant une bonne qualité cristalline de la poudre de l'aérogel ZnO élaboré. Le pic le plus intense est indexé (101), ce qui correspond à l'orientation préférentielle observé aussi sur le fichier (JCPDS N ° 79-2205).

Le diffractogramme des rayons X peut servir à déterminer la taille des cristallites de notre échantillon. En effet, tout en supposant a priori la forme sphérique des cristallites en se servant de la relation de Scherrer exprimée par la relation suivante [67]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

Où : D est la taille des cristallites en (nm) ; λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X utilisé (0.15406 nm) ; θ est l'angle de diffraction ; β est la largeur à mi-hauteur exprimée en radians (full width at half maximum FWHM) du pic de position 2θ .

Les paramètres de maille désignent la dimension d'une maille élémentaire. Dans le cas d'une structure hexagonale telle que le ZnO, on s'intéresse à deux paramètres : la distance entre deux atomes de zinc adjacents dans un plan horizontal a et la distance plus grande entre deux atomes de zinc dans deux plans adjacents c .

Selon la loi de Bragg on a :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (3.2)$$

Les paramètres de maille sont calculés par les formules suivantes :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin\theta_{100}} \quad (3.3)$$

et

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta_{002}} \quad (3.4)$$

Où θ est l'angle de Bragg du pic (100) et (002) pour a et c respectivement [67].

La longueur de la liaison Zn-O (distance L) est donnée par [68] :

$$L = \sqrt{\frac{a^2}{3} + c^2 \left(\frac{1}{2} - u\right)^2} \quad (3.5)$$

L'élargissement induit par la déformation résultant du défaut et de la distorsion du cristal peut être lié comme dans l'équation (3.5) :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{C} \quad (3.6)$$

où ε est soit la contrainte de traction maximale seule, soit la contrainte de compression maximale seule qui peut être calculée à partir de l'élargissement observé, et C est la constante égale à 4 qui dépend des hypothèses faites concernant la nature de la déformation

inhomogène. Les microcontraintes ε dues aux pressions appliquées entre les joints de grains, produiront des distorsions cristallines non uniformes et modifieront ainsi les distances inter-réticulaires $d = d_{hkl}$ du réseau cristallin en engendrant des variations locales entre $d - \Delta d$ et $d + \Delta d$. Ces distorsions peuvent être générées par des défauts cristallins (dislocations) ou par des fluctuations locales de composition (solides) [69].

En exploitant le diffractogramme des rayons X de la poudre de l'aérogel de ZnO et en se servant de formules citées précédemment, nous pouvons extrapoler les différentes informations à savoir la distance inter-réticulaire d_{hkl} , les paramètres de maille a et c , la taille des cristallites D et les microcontraintes ε du réseau cristallin. Les résultats principaux obtenus sont résumés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Récapitulatifs des données cristallines extraites de diffractogramme des rayons X de nanopoudre ZnO

Paramètres	Poudres de l'aérogel ZnO (élaborée)	ZnO ((JCPDS N ° 79-2205)
a (Å)	3.253 ± 0.0029	3.2501
c (Å)	5.211 ± 0.0039	5.2071
d_{hkl} (Å)	$2,60245 \pm 0,00015$	2,60355
D (nm) par la méthode de Scherrer	22	
Microcontrainte ε	9.8×10^{-5}	

La valeur relevée du paramètre de maille c est de 5.211 nm qui est légèrement supérieure à la valeur c_0 de la fiche JCPDS. Cette différence est due à une contrainte de traction selon l'axe c . Les microcontraintes ε dans l'échantillon sont positives, et indiquent plutôt, une expansion du réseau en accord avec les paramètres de maille. La taille des cristallites, se situe

entre 17 et 28 nm (estimée à partir de la largeur de ligne de tous les pics (XRD) avec une moyenne de 22 nm (tableau 3.1), la diminution de la distance d_{hkl} du réseau cristallin correspond à une densification des cristaux et donne lieu à une meilleure qualité cristalline

3.2.3. Etude morphologique

Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont également été réalisées sur tous les aérogels synthétisés afin de préciser leur morphologie. L'image MEB, illustrée sur la (figure 3.3), révèle que la plupart des particules de ZnO sont quasi-sphériques et que les grains sont moins agglomérés. Ce résultat indique que le séchage supercritique dans le méthanol conduit à la formation des particules de ZnO avec un rendement d'agglomération moindre (faible densité) et une porosité élevée par rapport à celles préparées dans l'éthanol supercritique [70,71].

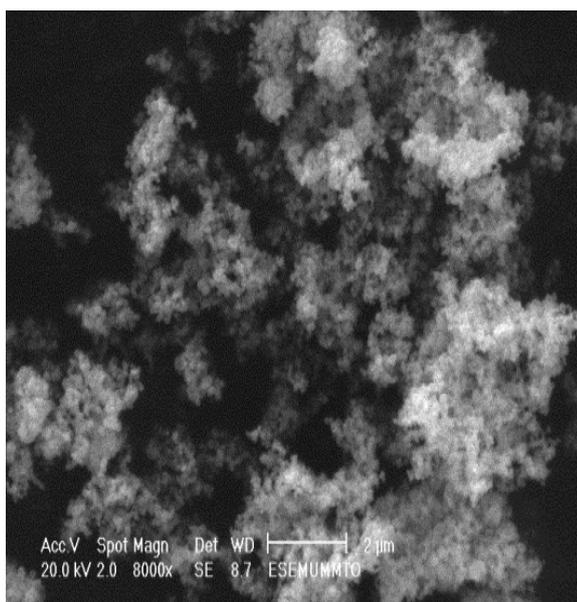


Figure 3.3 : Images MEB des poudres d'aérogels ZnO,

3.2.4. Analyse chimique

Une analyse qualitative effectuée par spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB (figure 3.4), montre la présence des deux éléments Zn et O confirmant la formation de structures d'oxyde de zinc tandis que le carbone provient des conditions expérimentales lors de l'observation MEB.

L'analyse EDX ne révèle pas la présence des autres pics qui sont à l'origine des impuretés. Cela prouve que la poudre synthétisée est pure. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par la diffraction des rayons X sur l'aérogel de ZnO.

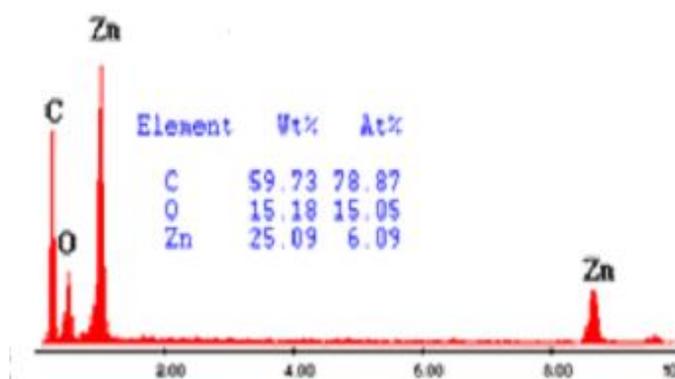


Figure.3.4 : Spectre EDX de la couche mince du ZnO

3.2.5. Détermination de la surface spécifique de l'aérogel par la méthode B.E.T.

Afin d'étudier les propriétés texturales de l'aérogel, une analyse de désorption par adsorption d'azote à 77 K a été réalisée. La surface spécifique a été déterminée en appliquant la méthode Bruneauer-Emmett-Teller (BET) et s'est avérée être de $18.815 \text{ m}^2/\text{g}$. Le volume total des pores, compte tenu seulement des pores plus petits (rayon inférieur à 648 \AA), est d'environ $0,086 \text{ cm}^3/\text{g}$. Les données sur la taille des pores (méthode BJH) ont été déterminées à l'aide de la méthode de calcul de Boer (programme Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction pour les instruments NOVA). Les valeurs trouvées de la surface des pores (S_{BJH}), du volume des pores (V_p) et du rayon des pores (R_p) sont de $11,69 \text{ m}^2/\text{g}$, $0,036 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $20,6 \text{ \AA}$, respectivement. En supposant que les particules ont une forme solide, sphérique et présentant la même taille, la surface peut être liée à la taille moyenne des particules équivalente par l'équation empirique [72] :

$$D_{\text{BET}} = \frac{6000}{\rho_{\text{ZnO}} \cdot S_{\text{BET}}} \quad (3.7)$$

Où D_{BET} est la taille moyenne des cristallites (en nm) des particules, ρ_{ZnO} est la masse volumique de la poudre de ZnO (5,60 g / cm³) et S_{BET} est la surface spécifique BET (m²/g). En appliquant cette équation, la valeur de D_{BET} obtenue pour l'aérogel est de 57 nm. L'écart entre les tailles de cristallites de ZnO déterminées par des mesures de structure poreuse (BET) et de structure cristalline (XRD) a indiqué qu'il y a une agglomération dans les particules d'aérogel de ZnO [72]. Dans notre cas, les particules de ZnO synthétisées dans le méthanol supercritique ont une surface spécifique élevée et un faible degré d'agrégation par rapport à celles obtenues avec d'autres méthodes de synthèse [73-75].

3.2.6. Etudes thermiques

Afin d'évaluer la stabilité thermique, la température finale de décomposition et la pureté de l'aérogel de ZnO, nous avons effectué une analyse thermogravimétrique (ATG) de l'échantillon synthétisé en calcinant l'échantillon jusqu'à 600 ° C. L'analyse ATG (Figure 3.5) nous révèle une perte de masse relativement faible (- 0,64%) entre 100-180°C, qui est principalement attribuée à l'évaporation de l'eau adsorbée en surface. Ces observations ont été relatées par [Nehal A. Salahuddin et al \[76\]](#). Une deuxième perte de masse est enregistrée entre 245 et 302°C (-0,69%). Celle-ci est probablement due à des composés organiques résiduels présents en très petites quantités dans l'aérogel. Une augmentation de masse est également observée entre 180 et 245 ° C (+0,47%). Cette augmentation est probablement due à la formation de nouveaux matériaux après l'interaction de l'acétate n'ayant pas réagi avec les gaz atmosphériques (CO₂, O₂, N₂ ... etc.).

A noter qu'au-delà de 600°C nous n'enregistrons plus de perte de masse significative pour l'échantillon étudié. La perte de masse globale est alors de l'ordre de - 0,48%. Cela indique clairement que l'aérogel synthétisé a une pureté extrême. D'un autre côté, on peut considérer que la variation de masse de l'aérogel dans la plage des hautes températures est trop faible pour tomber dans les limites d'erreur expérimentales des appareils de mesure utilisés. Cette température a été choisie ultérieurement comme température de calcination des nanocomposites ZnO/ SiO₂.

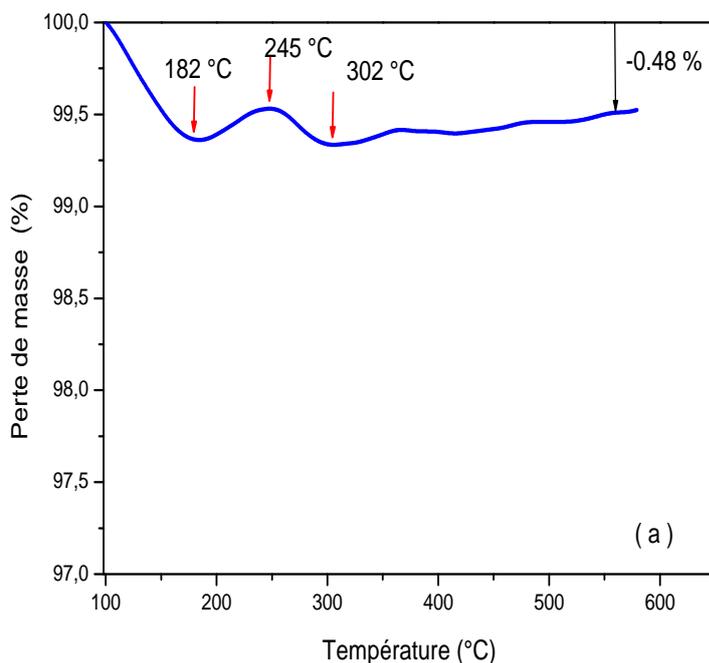


Figure 3.5 : Courbe ATG (a) de l'aérogel ZnO préparé dans du méthanol supercritique.

3.2.7. Etude optique de l'aérogel de ZnO pur

Comme déjà indiqué précédemment, l'absorption optique est une propriété très importante pour les poudres destinées aux applications optiques et optoélectroniques. Les mesures de spectroscopie UV-visible permettent de déterminer le seuil d'absorption optique ainsi que la largeur de la bande interdite de l'aérogel de ZnO étudié. Le spectre d'absorption de l'échantillon est représenté sur la figure (3.6.a). L'unique pic présent sur le spectre UV se situe à 350 nm que l'on attribue habituellement à la transition du gap du ZnO. Le petit diamètre des particules est confirmé par la position de la bande d'absorption à 350 nm [77].

Nous remarquons un décalage vers le bleu (bleu shift) du spectre d'absorption (décalage vers les petites longueurs d'onde) en comparaison avec celui du ZnO massif [78]. Ce comportement peut être attribué à l'effet de la réduction de taille des cristallites de l'aérogel de ZnO synthétisé dans le méthanol supercritique. La figure (3.6) montre que l'aérogel de ZnO pur présente une large absorbance dans la région UV et une bonne transparence optique au-dessus de 400 nm, l'allure du spectre d'absorption en fonction de l'énergie du gap est

représentée sur la figure (3.6.b). Le sommet du spectre d'absorption (λ_{\max}) considérée comme l'énergie du gap qui est calculée à partir de la formule suivante [79]:

$$E(eV) = \frac{1240}{\lambda_{\max}} \quad (3.7)$$

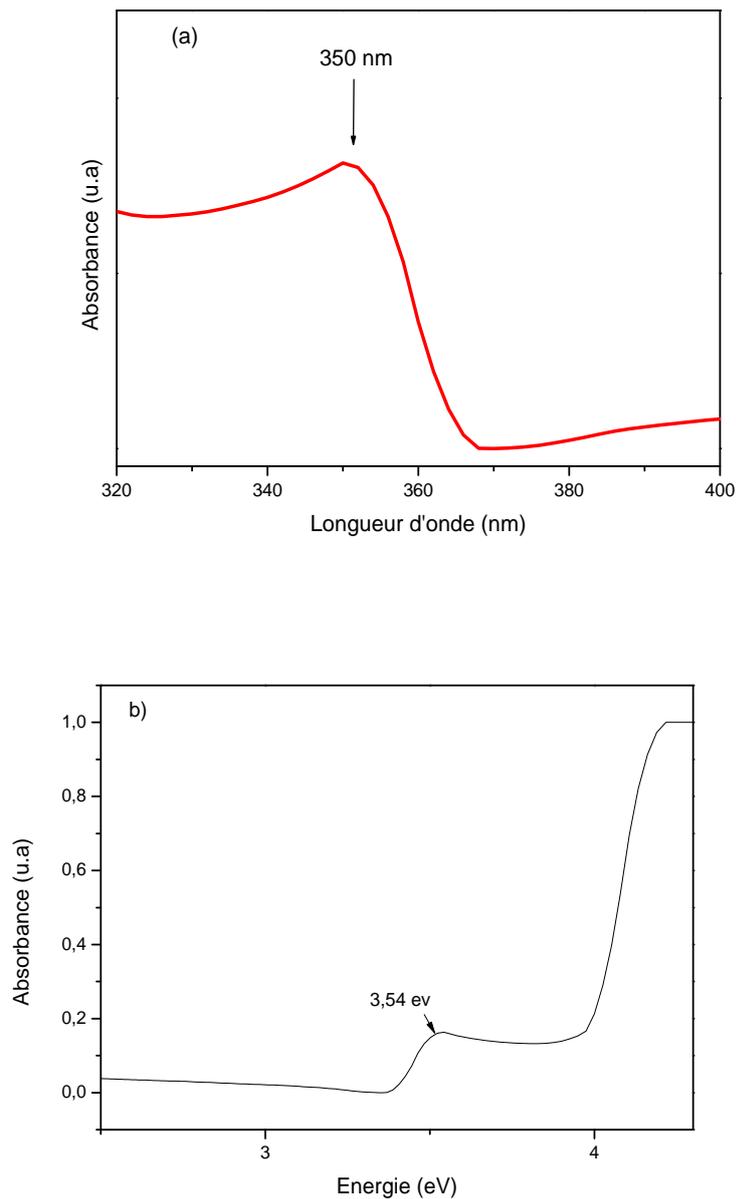


Figure 3.6: Spectre d'absorption optique de l'aérogel ZnO :

a) en fonction de la longueur d'onde

(b) en fonction de l'énergie.

Le gap optique, qui est estimé par la méthode de la seconde dérivée du spectre d'absorption, est de 3,59 eV comme le montre la figure 3.7.

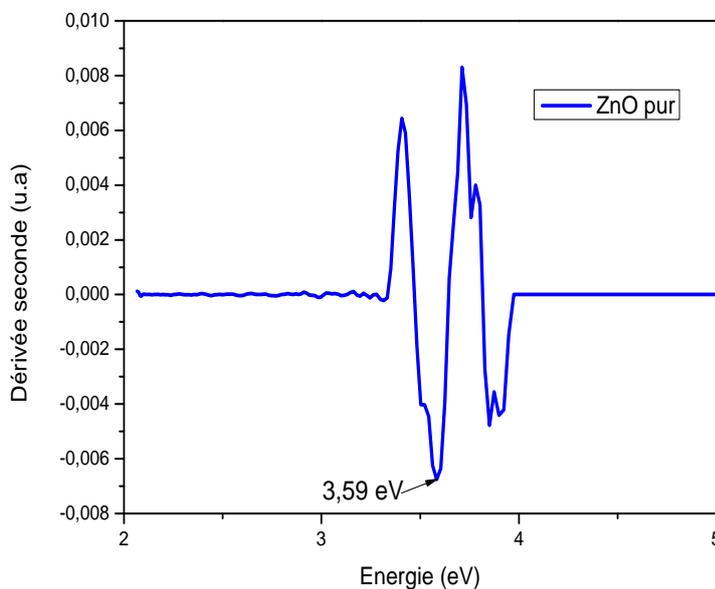


Figure.3.7 : Gap optique de l'aérogel de ZnO pur

3.3. Effets du dopage cuivre (Cu) sur les propriétés des aérogels de ZnO

Le ZnO est considéré comme l'un des oxydes métalliques dont les propriétés changent de manière significative quand il est dopé avec des éléments de transition [80-82]. Les éléments fréquemment utilisés comme dopants dans le ZnO sont Al, Co, Cu, Ga, Sn, Ag, Fe, etc. Parmi ces éléments cités, le cuivre semble être le meilleur candidat car il possède un rayon atomique proche de celui du zinc (Zn^{2+}) et aussi des propriétés physico-chimiques similaires à celles du zinc; ce qui lui permet de se substituer plus facilement au zinc. En outre, le cuivre (Cu) est un excellent activateur de luminescence, il peut créer des niveaux d'impureté localisés dans la bande interdite du ZnO et modifie ainsi sa photoluminescence. C'est dans ce contexte que nous avons entamé l'élaboration et la caractérisation des aérogels du ZnO dopé Cu. Dans le but d'améliorer les propriétés structurales, morphologiques et optiques de l'aérogels de ZnO, nous avons utilisé différents taux de dopage (1%, 2%, 3%, 4% et 5%).

3.3. 1. Protocole expérimental

Les aérogels de ZnO dopés 1, 2, 3, 4 et 5% Cu ([Cu]/[Zn]) ont été préparées par le procédé sol-gel modifié en utilisant l'acétate de zinc dihydraté comme précurseur et l'acétate de cuivre monohydraté [(CH₃COO) 2Cu, H₂O], Proanalyse, 99%] comme source de dopage. Après la dissociation complète de ces acétates, la solution finale a été versée dans un autoclave (Parr 4848 Reactor) qui contient 267 ml d'éthanol [71]. Ensuite, le mélange a subi un séchage dans des conditions supercritiques d'éthanol (T_c = 243 ° C et P_c = 63 bars). Une fois les conditions critiques atteintes, le solvant a été éliminé et l'autoclave a été laissé refroidir spontanément jusqu'à la température ambiante. Après refroidissement, des aérogels de ZnO : Cu avec des teneurs en Cu différentes ont été récupérés et caractérisés sans aucun traitement chimique ou thermique.

Tous les aérogels préparés ont été caractérisés à la température ambiante. La structure cristalline des échantillons préparés a été étudiée par diffraction des rayons X (XRD) avec un diffractomètre PanAnalytical fonctionnant à 40 kV et 30 mA en utilisant le rayonnement CuK_α (longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Les spectres infrarouges (FTIR) ont été enregistrés avec un spectromètre Shimadzu IRainity-1. Les images MEB ont été obtenues par un microscope Quanta 2000 avec un spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDAX). EDAX a été utilisé pour identifier la composition des échantillons obtenus. Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés en utilisant un spectrophotomètre Safas UVmc2. Les mesures de photoluminescence (PL) ont été effectuées en utilisant un laser He-Cd fonctionnant à 325 nm. Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) des aérogels ont été enregistrées à l'aide d'un instrument Netzsch STA 409 PC / PG.

3.3.2. Effet du dopage Cu sur les propriétés structurales

Des études par diffraction des rayons X ont été réalisées afin d'étudier la qualité des matériaux et l'évolution des paramètres structuraux en fonction du taux de dopage.

Les diffractogrammes des différents échantillons, présentés sur la figure (3.8), confirment que tous les pics observés entre 20 ° et 80 ° [(100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112)] sont ceux de la structure würtzite hexagonale de ZnO (JCPDS 36 -1451). C'est la phase la plus stable de ZnO. Tous les pics contenus dans les diffractogrammes sont fins et intenses indiquant une bonne qualité cristalline des aérogels. En outre, des pics de très faible

intensité autour de $43,36^\circ$ et $50,60^\circ$ relatifs à l'impureté Cu sont observés dans les diagrammes DRX des aérogels dopé avec une teneur en cuivre supérieure à 2 %. Ces pics absents dans les diffractogrammes de ZnO pur et ZnO: Cu (1%) sont attribués au cuivre métallique. L'apparition de pics de Cu dans les spectres de diffraction indique clairement la formation de grappes de cuivre cristallin dans les nanoparticules. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à des concentrations de Cu plus faibles, ces ions peuvent se substituer aux ions Zn, mais avec une concentration croissante de Cu, les atomes de Cu commencent à former des amas et sont isolés comme impuretés [83]. Des résultats similaires ont également été observés dans les nanoaiguilles de ZnO dopées au Cu et les nanofils [84].

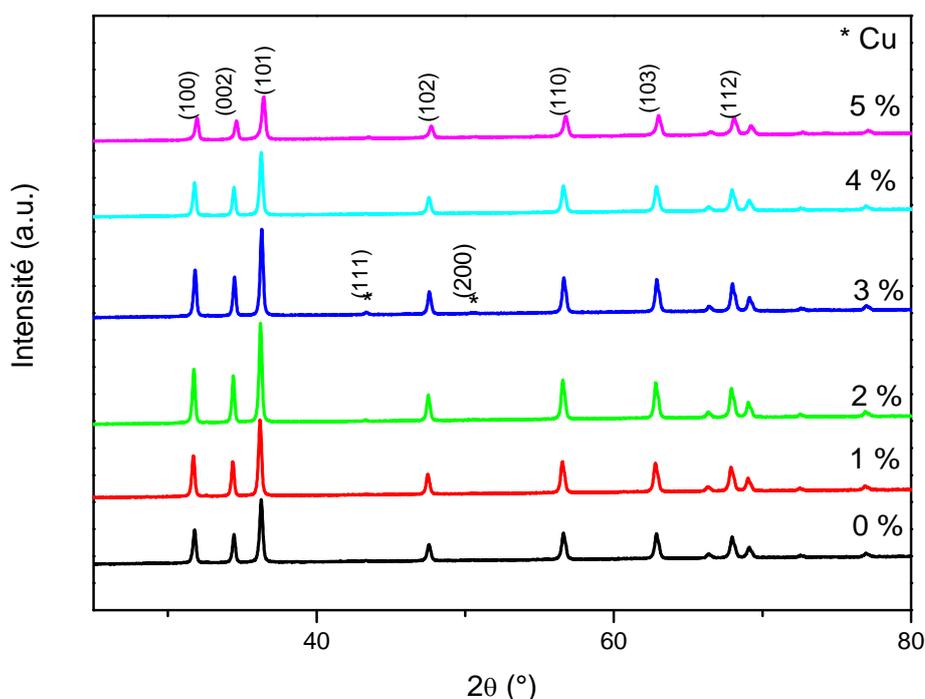


Figure 3.8 : Diagrammes DRX des aérogels du ZnO dopé Cu à 1%, 2%, 3%, 4% et 5%.

Par ailleurs, on peut voir que l'intensité des pics augmente avec la concentration en Cu jusqu'à 2 %, puis diminue avec l'augmentation ultérieure de la teneur en cuivre. Ce résultat suggère qu'un dopage modéré en Cu peut améliorer la qualité cristalline des aérogels ZnO, mais un excès de dopage au Cu va la détériorer. Wang et ses collaborateurs ont observé le même comportement de l'intensité des pics XRD dans les films de ZnO dopés Cu préparés par la méthode de pulvérisation cathodique au magnétron [85]. Ils ont signalé que l'augmentation

de l'intensité à un faible taux de dopage pourrait s'expliquer par le fait qu'une quantité modérée d'atomes de cuivre pourrait être considérée comme des interstitiels partageant O avec Zn et améliorant ainsi la qualité cristalline des aérogels. Cela est due au fait que le rayon atomique du zinc (Zn^{2+}) (0.075nm) est plus proche à celui du cuivre (Cu^{2+}) (0.073 nm), d'où le cuivre peut facilement pénétrer dans la structure du ZnO [86].

Pour vérifier l'incorporation des atomes de Cu dans le réseau ZnO, nous avons sélectionné et étudié les pics les plus dominants [(100), (002) et (101)] de la figure 3.9 que nous avons représenté sur la figure 3.9. Une comparaison minutieuse des pics de diffraction montre un faible décalage des positions des pics de diffraction des aérogels ZnO dopés au Cu vers les plus petits angles pour des plus faibles concentrations de Cu (1, 2 et 3% .at) et vers les grands angles de diffraction pour les aérogels dopés à 4 et 5 at.% par rapport à l'aérogel de ZnO pur. La position du pic est essentiellement liée aux paramètres de maille et donc à la déformation du cristal ZnO en question.

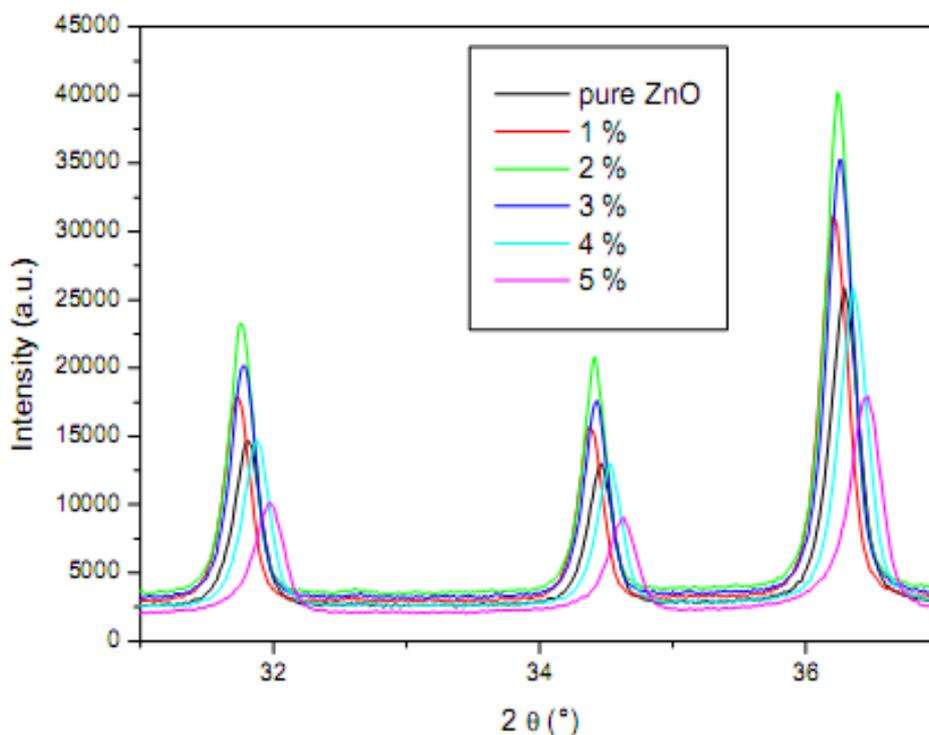


Figure 3.9 : Zoom des pics (100), (002) et (101) de la figure 3.8.

Afin de bien cerner l'effet du dopage par des atomes de Cu sur la structure des aérogels de ZnO, nous avons estimé les tailles des cristallites, les paramètres de maille a et c ainsi que les microcontraintes ϵ qui s'exercent sur nos aérogels. L'introduction des atomes de Cu affecterait les concentrations des lacunes interstitielles Zn, O et Cu et conduirait à la dégradation de la qualité cristalline des aérogels de ZnO [87]. Toutes les propriétés structurales des poudres synthétisées ont été déterminées à partir des pics XRD les plus importants en utilisant plusieurs équations bien connues [88]. Le tableau 3.2 montre les paramètres de maille a et c , le rapport (c/a), la taille moyenne des cristallites D , le volume de la maille (V_{ZnO}), la longueur (L) liée au Zn-O et la microcontrainte (ϵ). Les figures (3.11 a et b, 3.12 a et b) résument les principales informations extrapolées des diffractogrammes de nos échantillons des aérogels de ZnO pur et dopés Cu à des différentes concentrations (1, 2, 3, 4 et 5 % .at).

Tableau 3.2 : Récapitulatifs des données cristallines extraites des diagrammes DRX des aérogels du ZnO non dopé et dopé Cu à 1%, 2%, 3%, 4% et 5%.

Concentration (%)	Pure ZnO	1%	2%	3%	4%	5%
a (Å)	3.2459	3.2536	3.2505	3.2469	3.2420	3.2301
c (Å)	5.2009	5.2119	5.2072	5.2021	5.1960	5.1776
c/a	1.6023	1.6018	1.6019	1.6022	1.6027	1.6029
D (nm)	35	37	38	38	35	32
V (Å ³)	4.7453	4.7779	4.7781	4.7645	4.7493	4.7294
L (Zn-O) (Å)	1.9754	1.9795	1.9785	1.9780	1.9770	1.9761
Microstrain (ϵ)	9.8×10^{-5}	9.3×10^{-5}	9.5×10^{-5}	9.6×10^{-5}	9.8×10^{-5}	10^{-4}

Les paramètres de maille a et c des aérogels élaborés à partir des plans (100) et (002), en utilisant les équations 3.2 et 3.3. Les valeurs obtenues sont proches des valeurs de paramètres de maille de ZnO ($a = b = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,20 \text{ \AA}$) de la fiche JCPDS. Ceci est probablement dû à la similarité des rayons ioniques Zn^{+2} et Cu^{+2} . On observe aussi d'après la figure (3.10) que les paramètres de maille a et c augmentent d'abord pour l'échantillon dopé à 1 % .at, puis diminuent uniformément pour un niveau de dopage Cu plus élevé. L'analyse par diffraction des rayons X de ces aérogels donne le rapport entre les paramètres du réseau cristallin $c/a \cong 1.60$, qui est également caractéristique du réseau cristallin hexagonal de ZnO comme le montre la figure 3.12.

Kuluk et al. [89] ont rapporté que pour une faible concentration de Cu, la substitution des ions Cu^{2+} à la place des ions Zn^{2+} à leurs sites de réseau augmente les constantes de réseau et la distance interplanaire, ce qui conduirait à la diminution de l'angle de diffraction par rapport au ZnO pur. Milenova et al. [90] ont rapporté que dans les nanoparticules de ZnO dopé Cu à 1 at.%, le processus de diffusion pendant le frittage peut conduire à la formation de défauts dans lesquels les ions Cu^{2+} substituent les ions Zn^{2+} dans la structure wurtzite de ZnO et l'apparition de défauts complexes $[\text{Cu}_{\text{zn}} - \text{Zn}_i]^x$, ce qui peut entraîner l'augmentation des paramètres de maille. Le rétrécissement des constantes de réseau après dopage avec une concentration élevée est dû à la substitution des plus gros ions Zn^{2+} par des petits ions Cu^{2+} . La forte covalence de Cu-O rend l'interaction de Cu avec O plus forte que dans Zn avec O et cette interaction plus forte avec O réduit les défauts d'oxygène dans le réseau et favorise ainsi la cristallinité des nanoparticules d'aérogels [27].

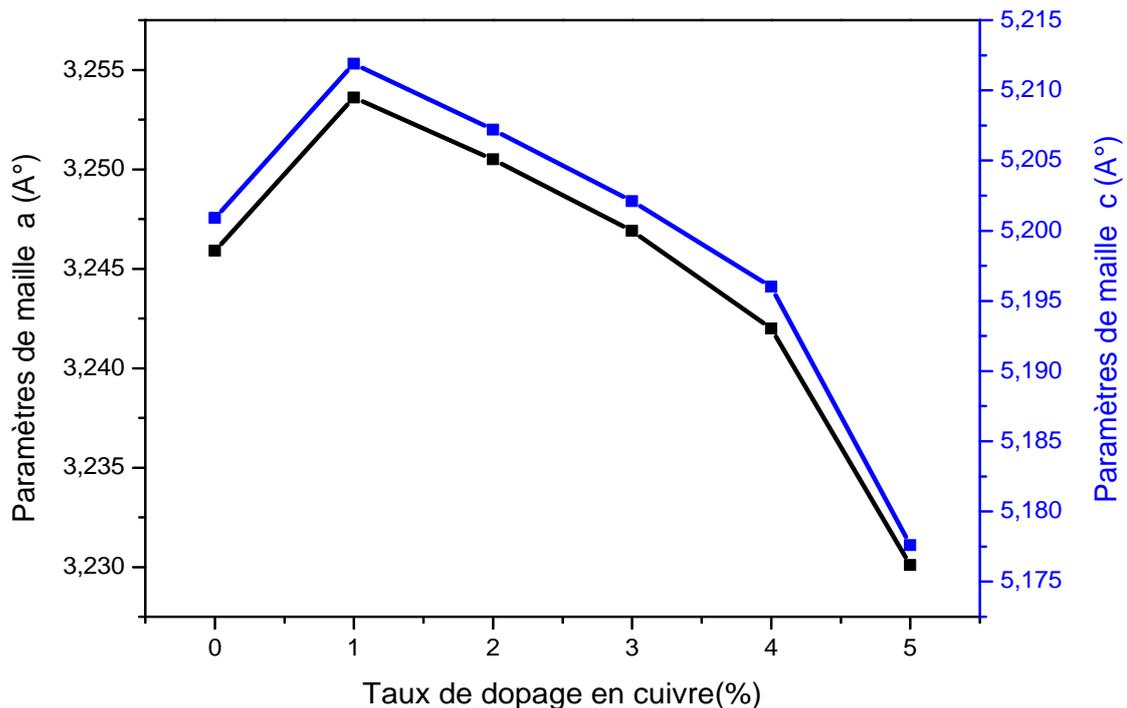


Figure 3.10 : Évolution des paramètres a et c en fonction du taux de dopage.

Les résultats précédents ont montré que la maille du cristal se déforme à la fois dans le plan ($\sim a$, $\sim b$) et suivant l'axe c . Ces déformations impliquent obligatoirement des

modifications du volume de la maille et nous observons clairement sur la figure 3.12 une augmentation de ce volume pour une concentration en Cu inférieure ou égale à 1 % at, puis diminue pour des concentrations en Cu plus élevées. L'interprétation de ce changement est directement liée à l'état de contrainte des aérogels. C'est dans ce sens que nous avons estimé les microcontraintes exercées sur nos échantillons.

Le volume de la maille (V_{zno}) est donné par la relation suivante [92]:

$$V_{zno} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = 0.86 a^2 c \quad (3.8)$$

Dans le cas du ZnO massif, ce volume est de $4,76 \text{ \AA}^3$. L'augmentation ou bien la diminution du volume de la maille engendrée par l'insertion de Cu peut entraîner l'augmentation ou bien la diminution de la taille des grains (figure 3.13).

Une autre explication peut résider dans le fait que la structure cristalline du ZnO ne possède que des sites de type tétraédrique. Ces sites sont caractérisés par le paramètre u (équation 1.1, chapitre 1). La modification du paramètre u indique le degré de déformation du tétraèdre mais aussi la longueur de liaison entre le cation placé au centre du tétraèdre et l'oxygène suivant la direction [001].

Dans le cas présent (figure 3.11), le volume et le paramètre L suivent la même tendance que les paramètres de maille a et c . En d'autres termes, les variations du volume de maille et de la déformation du tétraèdre sont principalement dépendantes de l'ajout du cuivre dans le réseau cristallin.

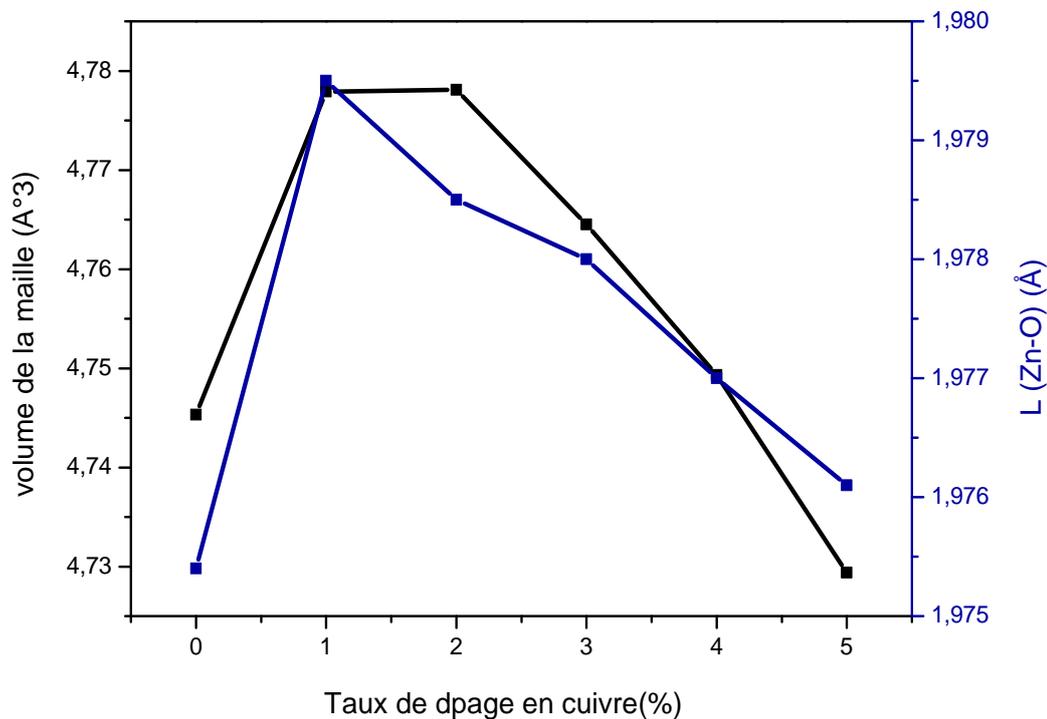


Figure 3.11 : Évolution du volume de la maille des aérogels et la longueur liée au Zn-O en fonction du taux de dopage.

Selon les valeurs trouvées dans le tableau 3.2, les contraintes exercées sur les aérogels pur et dopés sont faibles. L'échantillon dopé à 1%.at présente une valeur minimale de contraintes extensives. Cette extension est probablement à l'origine de l'augmentation des paramètres de maille, contrairement aux autres aérogels pour lesquels les contraintes sont compressives et causent la diminution des paramètres de maille. Il est à noter que la valeur maximale de la contrainte correspond à l'échantillon dopé avec 5 %.at comme le montre la figure 3.12.

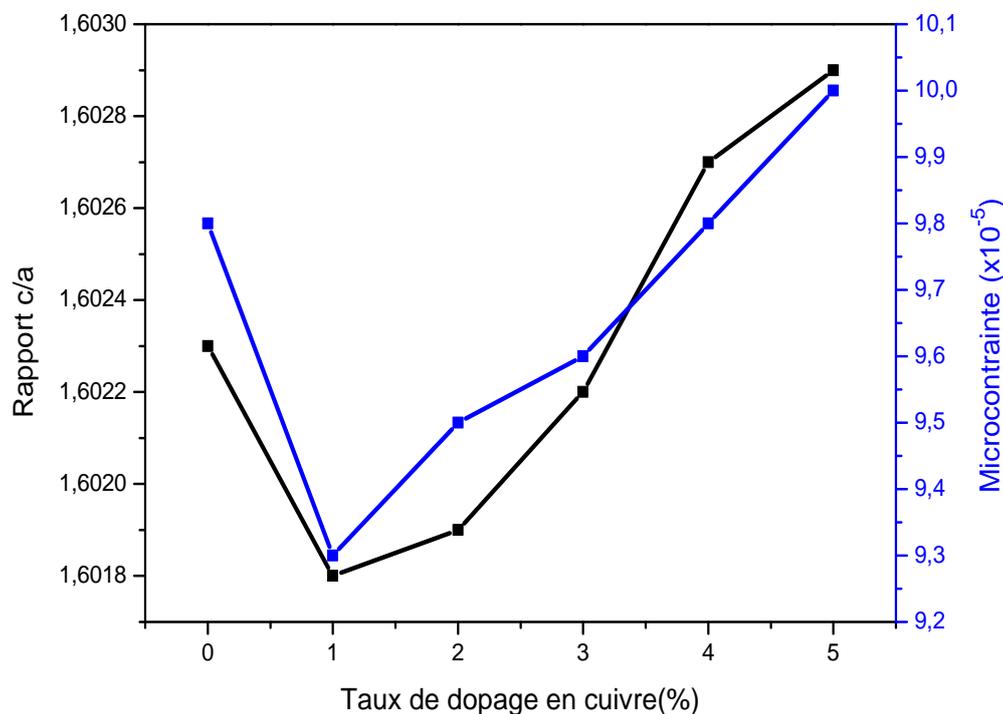


Figure 3.12 : Évolution de la microcontrainte (ϵ) et du rapport c/a en fonction du taux de dopage.

Un autre paramètre représentatif de la structure d'un cristal est la taille moyenne des cristallites. Elle est déterminée en utilisant la formule de Scherrer (équation 3.1) qui fait intervenir la largeur à mi-hauteur et la position du pic de diffraction. L'évolution des valeurs de la taille des cristallites en fonction de la teneur en Cu est illustrée sur la figure 3.13. Comme on peut le voir, la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la concentration en Cu, jusqu'à une valeur maximale de 38 nm pour les échantillons dopés à 2 % .at et 3 % . at, puis diminue pour ceux dopés à 4 % .at et 5 % . at. Cette diminution de la taille des cristallites avec une concentration croissante de Cu pourrait être due à l'augmentation des centres de nucléation à la suite d'une augmentation du nombre d'atomes de Cu. Ces atomes exercent des forces de drainage sur le mouvement des joints et sur la croissance des cristallites [93].

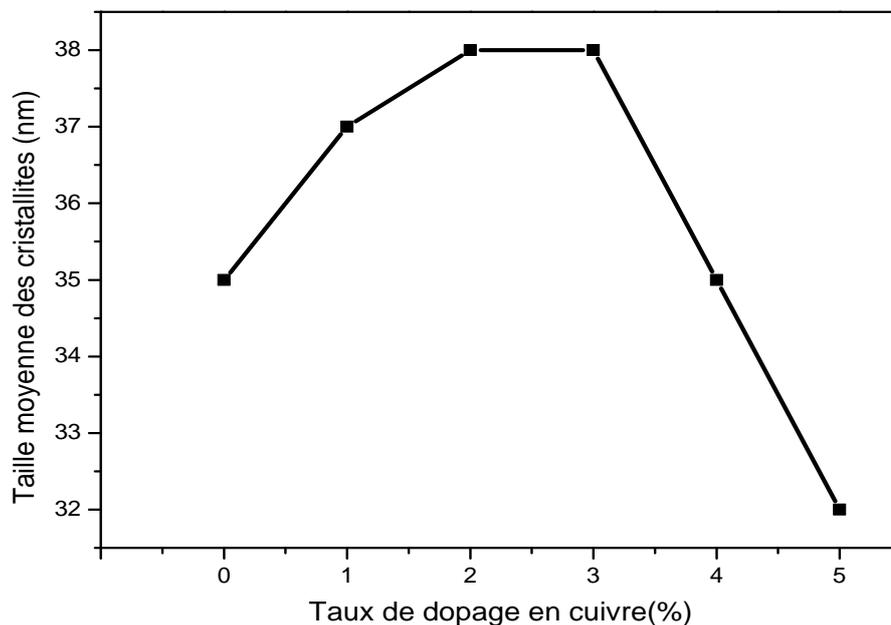


Figure 3.13 : Évolution de la taille moyenne des aérogels en fonction du taux de dopage.

3. 3.3. Effet du dopage Cu sur l'évolution en température des aérogels (ATG)

Une étude du comportement en température des aérogel a été réalisée par une étude thermogravimétrique. Les mesures ATG illustrant la variation des masses d'aérogels de ZnO pur et dopés au Cu (2, 3 et 5% at) en fonction de la température indiquent une perte en masse pour tous les échantillons étudiés comme le montre la figure 3.14.

Après un recuit à 600 ° C, on observe une diminution de la masse de l'aérogel pur, tandis que dans les aérogels ZnO dopés au Cu, les masses augmentent suite à l'introduction des atomes de Cu dans le réseau de ZnO (formation de Cu métallique comme il a été confirmé par les résultats de DRX). La différence de perte de masse observée entre les échantillons dopés est quasi-proportionnelle à la quantité de cuivre introduit. Par ailleurs, la présence d'ions Cu à la surface des cristallites favorise la réaction chimique avec les gaz atmosphériques (O₂, CO₂, N₂, etc.) et conduit à la formation de nouveaux composés. Les valeurs des pertes de masse sont si faibles (<1%) qu'elles tombent dans les limites d'erreurs expérimentales. Ces résultats confirment la haute qualité cristalline de nos aérogels élaborés dans de l'éthanol supercritique.

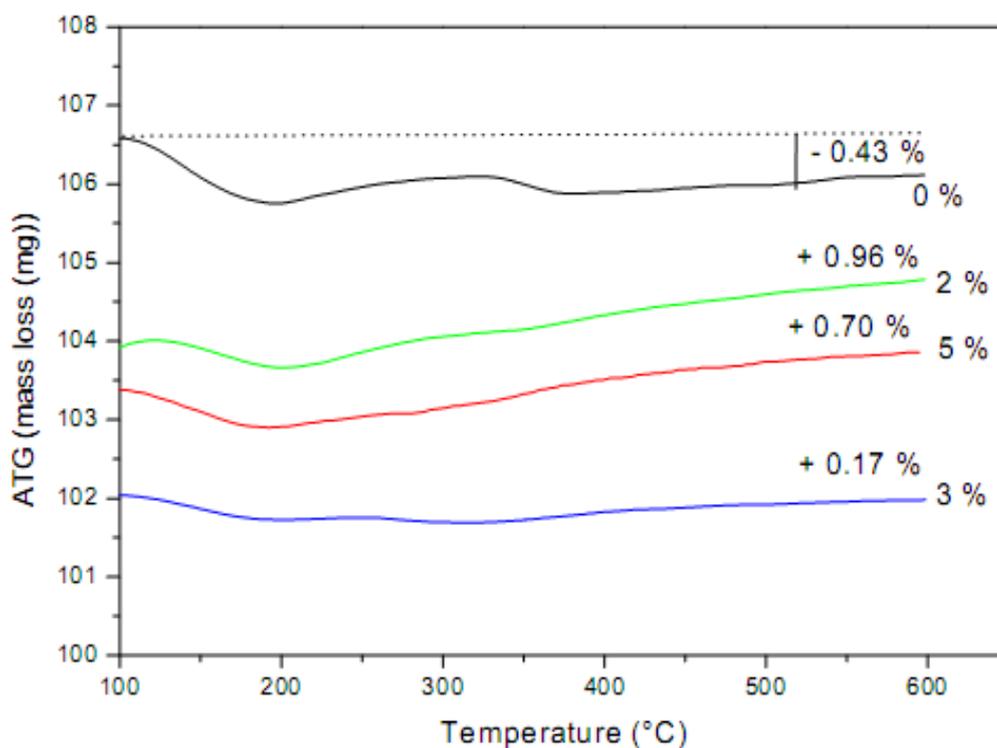


Figure 3.14 : Variation de la masse d'aérogels ZnO pur et dopés au Cu en fonction de la température

3.3.4. Effet du dopage Cu sur les propriétés morphologiques

L'observation au MEB de nos aérogels de ZnO pur et dopés (2 et 4%.at) nous a permis de préciser leurs morphologies. Les images MEB (figures (3.15, 3.16)) nous montrent clairement l'agglomération de petites particules sous forme des cristallites quasi-sphériques pour les aérogels de ZnO pur et dopés au Cu (les autres images ne sont pas montrées ici). Les nanostructures obtenues sont homogènes avec des tailles relativement uniformes. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par les mesures de la DRX. La teneur en Cu n'affecte clairement pas la morphologie des grains, cela est dû aux numéros atomiques du Zn et du Cu qui sont très proches. La présence éventuelle d'agrégats de Cu ne peut être visible au sein de la matrice de ZnO.

Pour quantifier l'introduction des atomes du cuivre dans la matrice de ZnO, nous avons effectué des analyses EDAX sur les aérogels étudiés (figures (3.15, 3.16)). Les données expérimentales des spectres d'analyses montrent la présence de cuivre dans la matrice de ZnO. Les atomes de carbone C proviennent probablement de la grille utilisée dans

l'expérimentation. Le rapport des concentrations atomiques $[Cu] / [Zn]$ est de 2,7 et 4,5% dans les aérogels dopés avec 2 et 4%, respectivement.

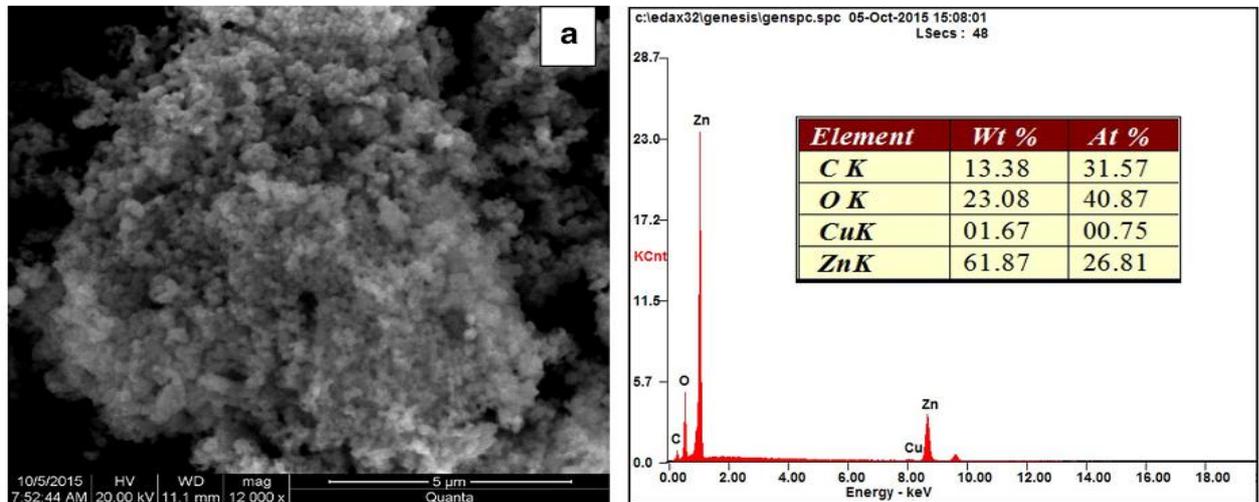


Figure 3.15 : Images MEB et résultats EDAX des aérogels ZnO dopés au Cu: a) 2 %at

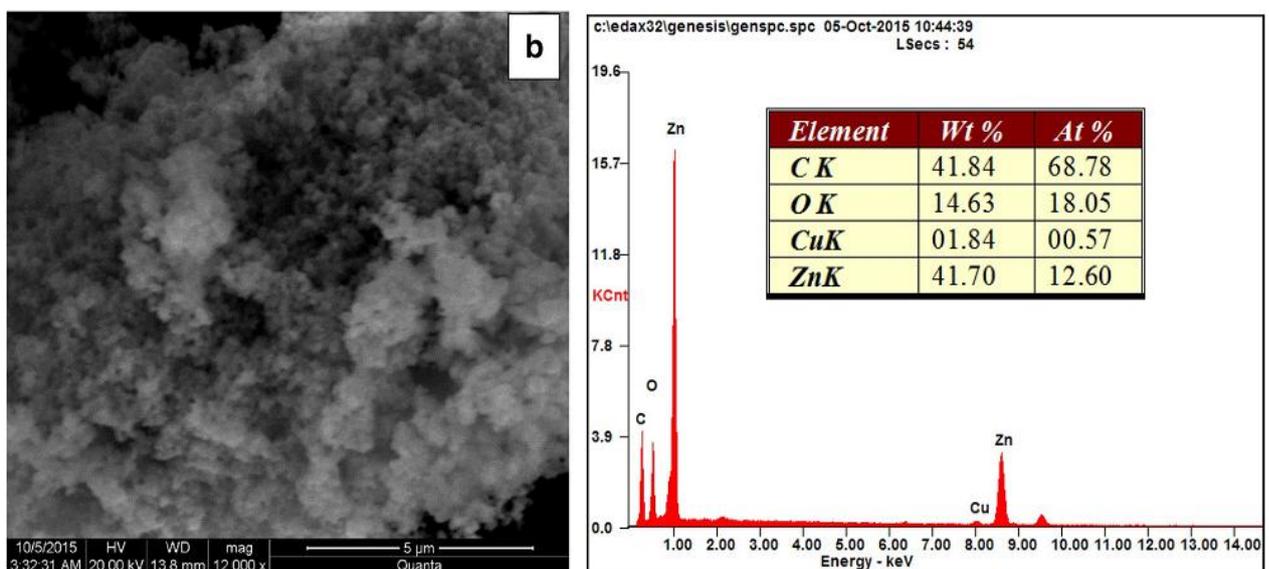


Figure 3.16 : Images MEB et résultats EDAX des aérogels ZnO dopés au Cu: b) 4 %at.

3.3.5. Effet du dopage Cu sur les propriétés optiques

Afin d'étudier les effets de la teneur en cuivre sur les propriétés optiques de nos aérogels élaborés par la méthode sol-gel modifiée, des analyses par spectrométrie dans la gamme de

UV-Vis ont été menées. Les spectres d'absorption optique normalisée des aérogels de ZnO pur et dopés au Cu à différentes concentrations sont reportés sur la figure 3.17. D'après la figure, le seuil d'absorption dans le cas de l'aérogel pur est plus étendu par rapport à celui des aérogels dopés. Néanmoins, l'absorption dans le ZnO pur est plus diffuse par rapport à celle du ZnO dopé, ce qui traduit une plus grande dispersion de taille. Des maximums d'absorption ont été enregistrés à 345 nm (3,59 eV) et de 350 nm (3,54 eV) pour les aérogels de ZnO pur et dopés, respectivement. La position ainsi que l'intensité des spectres sont affectées par le dopage. Avec l'augmentation de la concentration de cuivre dans le ZnO, l'intensité de la bande d'absorption diminue. Par ailleurs, l'absorption révèle un décalage d'environ 5 nm vers des longueurs d'onde plus élevées (vers le rouge) allant de l'échantillon (1) vers l'échantillon(6). Ce décalage est probablement dû à la formation d'une bande d'impureté qui chevauche le maximum de la bande de conduction et conduit à la diminution du gap optique. On peut voir aussi, dans les spectres, l'absence d'absorption dans la région visible.

Muthukumaran et al. [94] ont rapporté le comportement décroissant (décalage vers le rouge) dans la bande interdite des nanoparticules de ZnO dopées au Cu élaborées par la méthode de co-précipitation. Ces auteurs ont constaté que la valeur de la bande interdite (gap optique) passe de 3,49 à 3,43 eV lorsque la teneur en Cu augmente de 2 à 6%. Par ailleurs, Sonawane et al. [95], en utilisant les interactions d'échange s-d et p-d, ont théoriquement expliqué ce décalage vers le rouge de la bande interdite par la substitution uniforme des ions Cu dans le réseau ZnO. Les auteurs attribuent la diminution du gap à la fusion d'une bande d'impuretés dans la bande de conduction. On peut conclure que nos échantillons sont transparents dans le visible et présentent une forte absorption dans le proche UV qui dépend du taux de dopage dans la matrice ZnO.

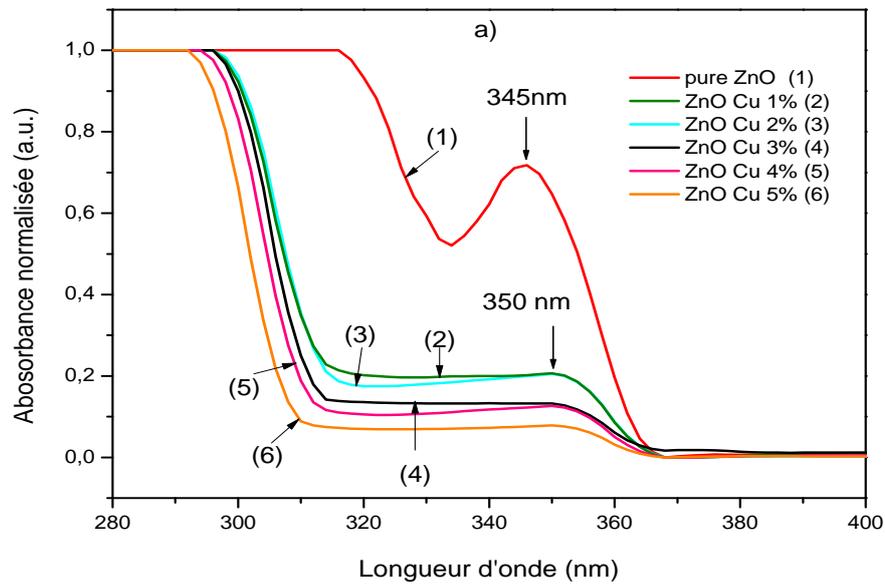


Figure 3.17 : Spectre d'absorption optique du ZnO pur et dopé en fonction de la longueur d'onde.

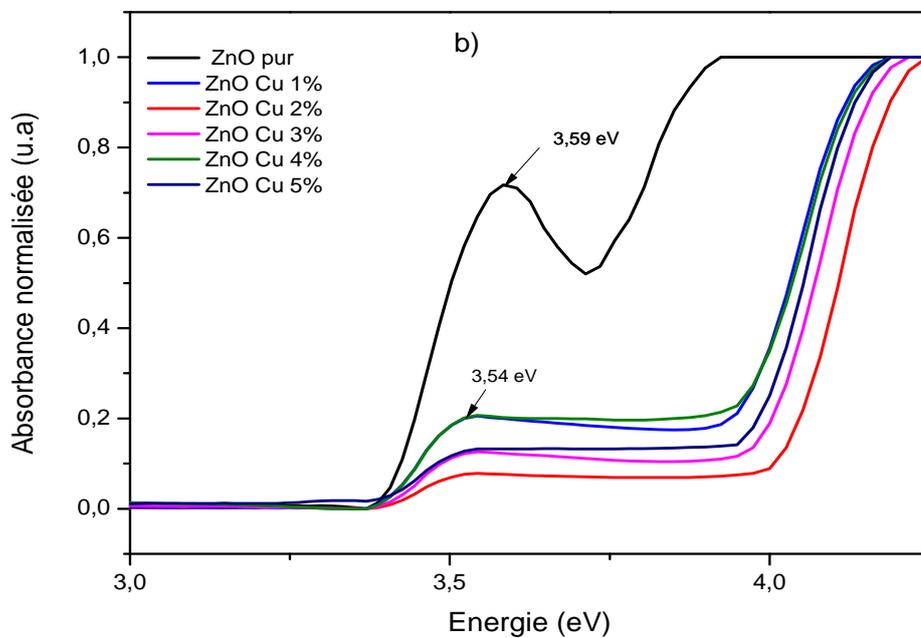


Figure 3.18 : Spectre d'absorption optique du ZnO pur et dopé en fonction de l'énergie.

Le gap optique du ZnO dopé, déterminé par la méthode de la seconde dérivée à partir du spectre d'absorption optique, est de 3,50 eV (figure 3.19), soit un décalage de 0,08eV vers les faibles énergies par rapport au gap de ZnO pur (3.58 eV) obtenu par la même méthode. Cette valeur du gap ne change pas pour tous les aérogels dopé au Cu, comme le montre la figure (3.18)

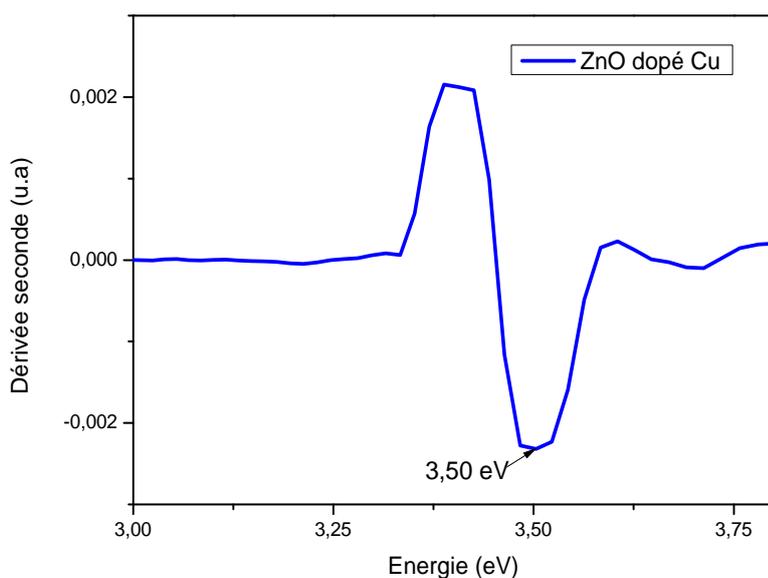


Figure. 3.19 : Gap optique de ZnO : Cu

Les résultats indiquent que E_g diminue avec le dopage en Cu de 3,58 eV pour l'échantillon pur à 3,50 eV pour les échantillons dopés. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par K. Salehi et al. [96] qui ont montré que l'énergie de la bande interdite passe de 3,37 pour le ZnO pur à 3,1039 pour le ZnO : Cu. Il a été souligné que l'ajout de CuO peut déplacer le gap vers les faibles énergies dans la région du visible. Par ailleurs, le taux de dopage n'influe pas sur la valeur de la bande interdite du matériau étudié.

Les spectres FT-IR des aérogels élaborés sont représentés sur la figure. 3.20. Ils déterminent les différentes liaisons moléculaires qui peuvent intervenir dans les aérogels élaborés. Des bandes identiques centrées à 3429, 1632, 1403 et 1037 cm^{-1} dans tous les spectres sont constatées. La seule différence se trouve dans les valeurs de leurs intensités. Les très faibles intensités de ces raies témoignent de la grande pureté chimique des aérogels élaborés et confirment les mesures ATG. Les bandes situées à 1632 et 1403 cm^{-1} sont

amplifiées avec la présence d'atomes de Cu qui peuvent être attribuées aux vibrations suivantes: la vibration de déformation dans le plan de la liaison C-H (1403cm^{-1}) [96], la vibration d'élongation de la liaison O-H (3429cm^{-1}), la vibration d'allongement asymétrique de la liaison H-O-H (1632cm^{-1}) et la vibration d'élongation asymétrique de la liaison C = O (1037cm^{-1}) [98, 99]. Une bande très large entre 430 et 630cm^{-1} due au mode de vibration caractéristique de la liaison Zn-O du ZnO. Cette bande se déplace vers des nombres d'onde élevés après l'introduction d'atomes de Cu dans le réseau ZnO. Ce décalage est probablement dû à la substitution des ions Cu^{+2} dans le réseau ZnO. Aucune liaison liée à des composés à base de cuivre ou de cuivre métallique n'a été observée dans les spectres FT-IR enregistrés. D'autre part, [Rebekal et al. \[100\]](#) ont rapporté que les vibrations de la liaison Cu-O dans les particules de ZnO dopées au Cu synthétisées par la méthode sol-gel en utilisant des précurseurs de gélatine et de nitrate apparaissent à 620cm^{-1} . Dans notre cas, nous pensons que cette bande, de très faible intensité, est diluée dans la bande très forte de la liaison Zn-O.

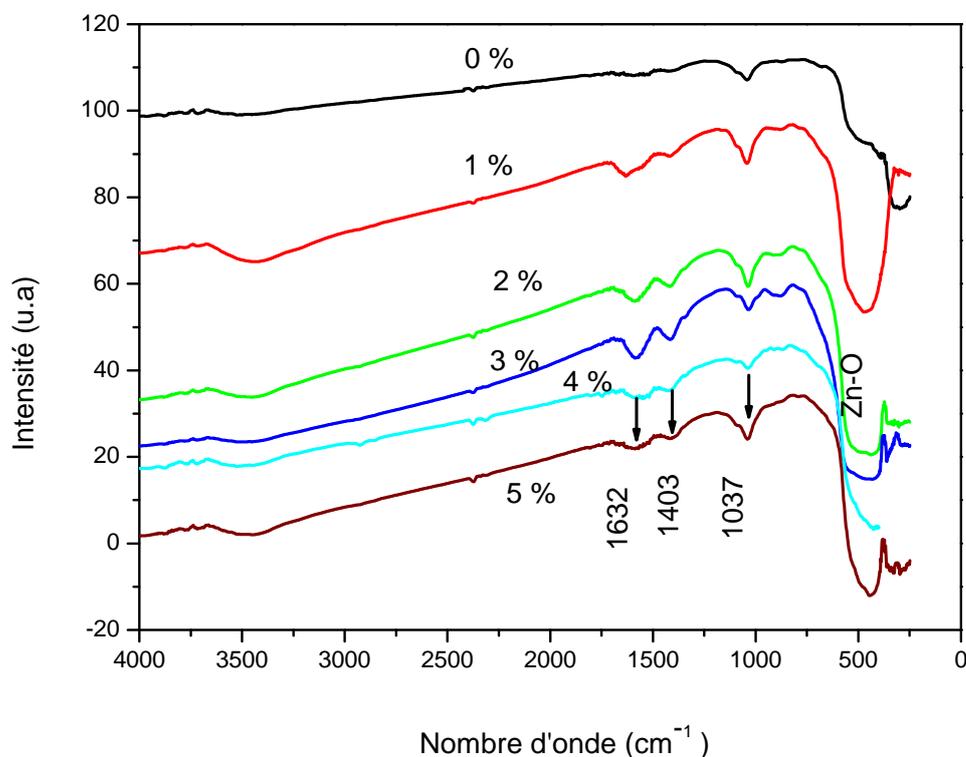


Figure 3.20 : Spectre FT-IR de ZnO pur et dopé au Cu

Les spectres de photoluminescence (PL) des aérogels de ZnO pur et dopés au Cu (2, 3 et 5 at. %) enregistrés à la température ambiante sont illustrés sur la figure 3.21. Ces spectres fournissent des informations sur la qualité cristalline de nos échantillons. Les spectres ont été enregistrés dans la gamme des longueurs d'onde de l'UV-Visible (350-650 nm). On remarque qu'il n'y a pas de différence significative dans le décalage de la position des bandes d'émission et la seule différence réside dans l'intensité de ces bandes de luminescence.

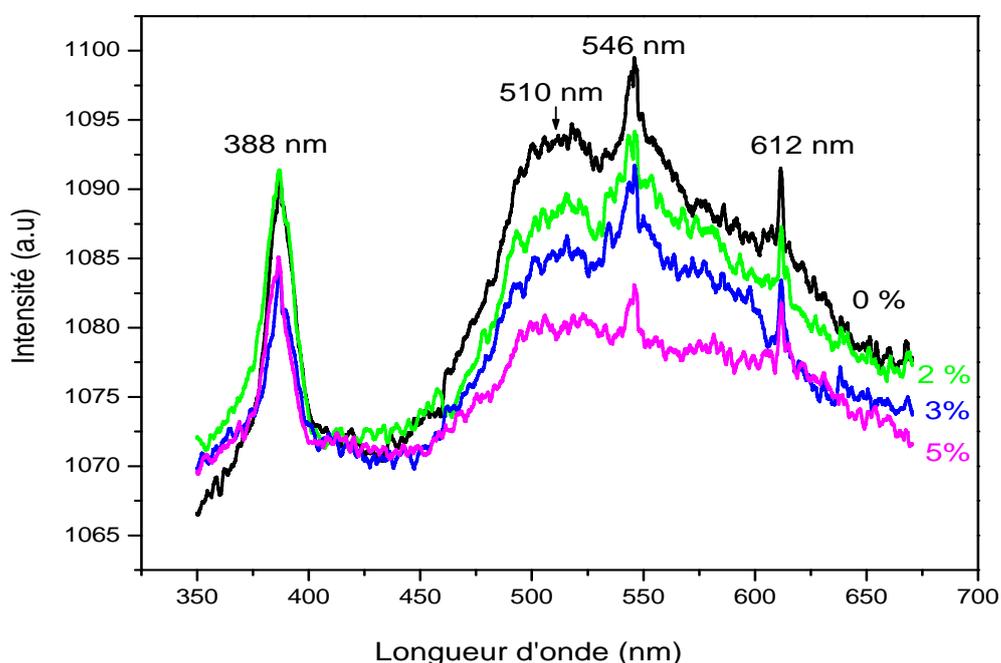


Figure 3.21 : Spectres PL d'aérogels ZnO non dopés et dopés au Cu

Tous les aérogels montrent deux émissions distinctes : un intense pic d'émission dans la région UV et un large pic profond dans la région de la lumière visible. On voit que l'intensité visible de la PL diminue avec le dopage au Cu (figure.3.21) alors que celle de l'UV n'est pas linéaire avec le dopage : l'intensité de cette émission diminue et/ou augmente avec la teneur en cuivre dans les aérogels. Dans la littérature [101,102], l'émission UV étroite autour de 388 nm provient de la transition bande à bande de ZnO (3,20 eV).

La large émission visible est composée de trois émissions centrées à 510, 546 et 612 nm. L'émission verte située à 510 nm peut être attribuée à la transition liée aux lacunes d'oxygène

simplement (mono) ionisées (V_0^+) [103]. L'origine de cette bande de luminescence (510 nm) est controversée et de nombreuses hypothèses ont été proposées pour expliquer cette émission. Beaucoup d'entre eux ont suggéré que l'origine de l'émission verte peut être attribuée à la recombinaison des trous photoexcités avec les électrons des lacunes d'oxygène une fois ionisées [104]. Certains rapports suggèrent également que la transition entre les électrons proches de la bande de conduction et les trous profondément emprisonnés à V_0 soit la source d'émission verte dans ZnO [105].

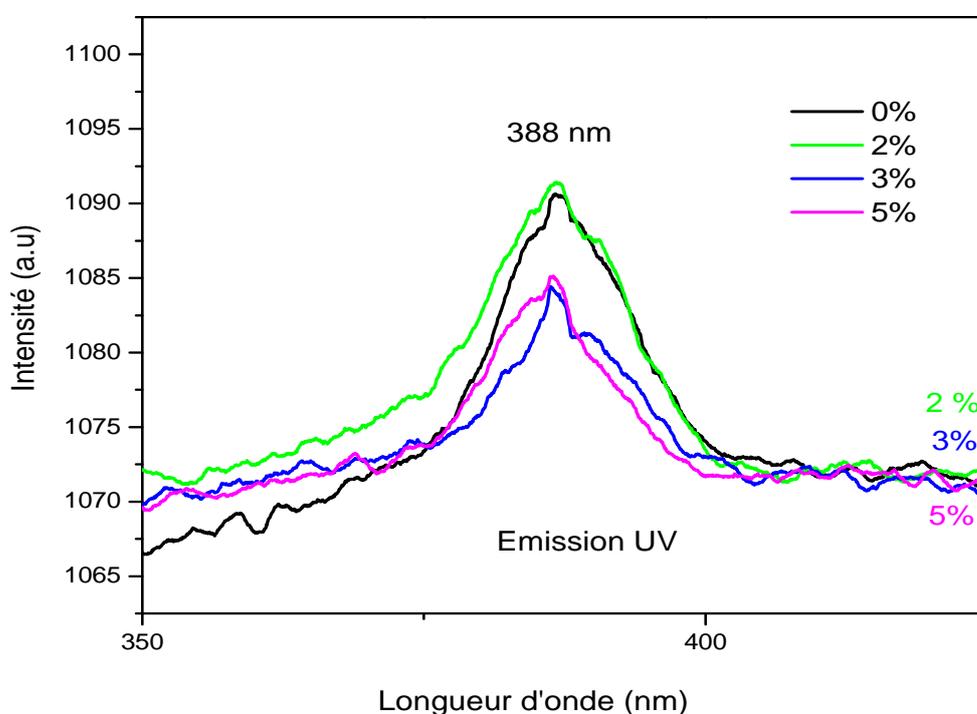


Figure 3.22. Spectres PL (UV) d'aérogels ZnO non dopés et dopés au Cu

L'émission verte à 546 nm observée dans tous les aérogels provient de la recombinaison des électrons dans des lacunes d'oxygène occupées isolément avec des trous photoexcités [106]. La bande à 612 nm (2,02 eV) est attribuée à l'émission orange mais son origine n'était pas claire [107]. Il convient de noter que l'émission orange dans le ZnO est généralement attribuée aux interstitiels d'oxygène [108-110]. À mesure que la teneur en Cu augmente, l'intensité de la photoluminescence visible diminue en raison de la diffusion du rayonnement

d'excitation par des atomes dopants adsorbés en surface [111] et/ou au processus de recombinaison non radiative introduit par l'impureté Cu et conduit à la trempe d'émission PL.

M .Wang et al. [112] ont rapporté l'émission orange autour de 590 nm aux défauts intrinsèques tels que les lacunes d'oxygène, les lacunes de zinc, l'oxygène interstitiel et le zinc interstitiel. Ils ont ensuite attribué la diminution de l'émission visible à l'augmentation du processus de recombinaison non radiative qui contient habituellement la recombinaison Auger et la recombinaison multi-photons.

Dans notre cas, nous pensons que la diminution de l'intensité PL visible est due à la diminution de la concentration des défauts intrinsèques après l'introduction des atomes de Cu dans les aérogels de ZnO. A une concentration plus élevée en impuretés, les transitions d'électrons énergétiques sont relâchées thermiquement (transition non radiative) en raison de la collision avec des défauts d'impuretés entraînant ainsi une diminution de l'émission visible [113]. En outre, l'intensité de l'émission visible de l'aérogel ZnO dopé Cu 5 %. at est faible, ce qui explique que les défauts tels que les lacunes d'oxygène et les lacunes du zinc sont réduites dans l'échantillon avec l'apparition de l'émission UV indiquant la bonne qualité cristalline des aérogels élaborés. Les spectres PL montrent l'absence d'émission bleue dans les aérogels de ZnO synthétisés dans l'éthanol supercritique.

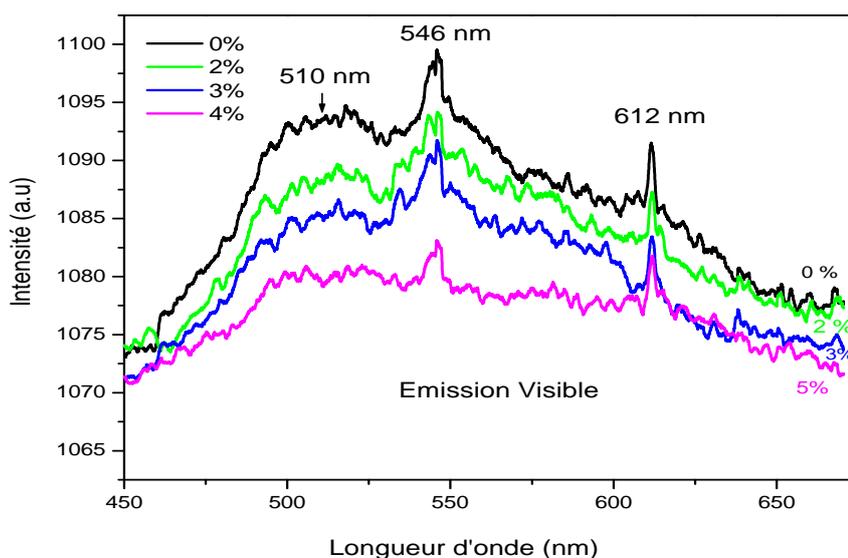


Figure 3.23 : Spectres PL (Visible) d'aérogels ZnO pur et dopés au Cu

Conclusion

Récapitulant les résultats marquants pour cette partie expérimentale : Les aérogels de ZnO pur et dopés en cuivre (Cu : 1%, 2%, 3%, 4% et 5 % .at) synthétisés par voie sol-gel associée au procédé de séchage supercritique de l'éthanol sont monophasiques et présentent une bonne qualité cristalline. L'analyse structurale des aérogels démontre la formation de particules de ZnO: Cu de taille nanométrique avec des dimensions allant de 32 à 38 nm et confirme que le dopant Cu remplace les sites Zn de manière homogène. L'analyse ATG et les études EDAX confirment la grande pureté des aérogels et l'incorporation d'atomes de Cu dans le réseau ZnO. Les spectres d'absorption optique montrent un décalage rouge de la bande interdite due à la fusion d'une bande d'impuretés dans la bande de conduction. Les spectres de photoluminescence à température ambiante des aérogels de ZnO pur et dopés Cu montrent une émission UV étroite à 388 nm et une large luminescence visible (490-650 nm). Le spectre PL visible est formé de deux émissions vertes (510 et 545 nm) et une émission orange (612 nm). Lorsque la teneur en Cu augmente, l'intensité de la photoluminescence visible diminue en raison de la diffusion du rayonnement d'excitation par les atomes dopants adsorbés en surface et du processus de recombinaison non radiative introduit par l'impureté Cu.

Chapitre 4

Elaboration et caractérisations des films

nanocomposites ZnO / SiO₂

4.1. Introduction

Depuis une certaine période, pour exploiter les propriétés de nanocristaux, on assiste à leur dispersion dans divers milieux hôtes en utilisant des matrices organiques ou inorganiques (amorphes ou cristallines). C'est dans le but de l'obtention des nanomatériaux composites avec des propriétés optiques et optoélectroniques intéressantes que nous avons cherché l'association des nanocristallites semi-conductrices de ZnO avec une matrice de silice (SiO₂). Le choix de la matrice est motivé par le fait qu'elle est optiquement transparente dans le domaine du visible et du proche ultraviolet, domaine de manifestation des activités optiques des semi-conducteurs à grand gap [114-116].

Récemment, des matériaux nanocomposites à base de ZnO ont reçu des intérêts de recherche spéciaux [117]. Par exemple, le nanocomposite de ZnO/SiO₂ a montré plusieurs caractéristiques intéressantes telles que les ultraviolets (UV), la photoluminescence et les émissions visibles [118,119].

Dans ce chapitre ont été élaborés des films nanocomposites formés par inclusion directe de nanoparticules de l'aérogel élaboré de ZnO dans une matrice de silice à l'état liquide et déposés par des techniques de revêtement dip-coating et spin-coating sur des substrats en verre. Les propriétés structurales et optiques des films nanocomposites élaborés ont été étudiées et discutées.

4.2. Elaboration de composites ZnO / silice par la méthode sol-gel

Dans le travail présenté dans ce mémoire, nous nous sommes servis du procédé sol-gel pour réaliser des films minces ZnO/ SiO₂. L'élaboration de ces films nanocomposites passe par les étapes suivantes:

- Elaboration du sol de SiO₂ pure.
- Le dopage de SiO₂ par les nanopoudres d'aérogel de ZnO.
- La préparation des substrats.
- Le dépôt en couche mince.

- Le traitement thermique des films minces obtenus.
- Caractérisations.

4.2.1. Elaboration du sol de silice pure

La silice est très certainement l'oxyde le plus abondant à la surface de la Terre. C'est un matériau de base de l'industrie céramique, en particulier dans l'industrie verrière. La silice est un matériau transparent dans tout le domaine spectral du visible ce qui le favorise dans diverses applications très intéressantes en optique et optoélectronique. La silice est obtenue facilement par voie sol-gel et c'est historiquement le premier matériau qui a été synthétisé par cette méthode.

Stöber et al. [120] ont été les premiers à utiliser le procédé sol-gel pour l'élaboration de nanoparticules de silice. Ils ont montré qu'en présence d'eau et d'ammoniaque, l'hydrolyse puis la condensation du tétraéthoxysilane (TEOS) mis en solution dans l'éthanol conduit à la formation de particules de silice.

L'alcoxyde de silicium utilisé dans notre synthèse est le TEOS (tetra-éthyl-orthosilicate) de formule (Si(OC₂H₅)₄ : 98%, Aldrich) (figure 4.1). On lui ajoute de l'éthanol (99,8%), comme solvant commun, puis de l'eau déionisée, car l'alcoxyde n'est pas soluble dans l'eau. Les réactions d'hydrolyse-condensation sont alors déclenchées. Les rapports molaires de 1: 10: 2 ont été utilisés pour TEOS: éthanol: eau, respectivement [121].

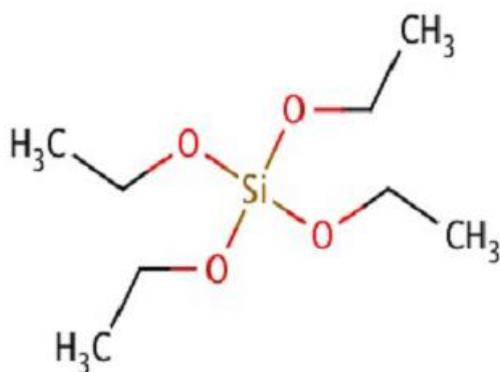


Figure 4.1. Schéma de la structure moléculaire de Tetraéthyl-orthosilicate (TEOS).

A l'aide d'un agitateur magnétique, la solution est mélangée pendant un temps suffisamment long. Pour activer l'hydrolyse on ajoute l'acide chlorhydrique comme catalyseur. Il est en effet important d'amorcer la réaction d'hydrolyse, car le TEOS est difficilement hydrolysable. Le sol de la silice pure obtenu est stable et vieilli pendant 2 jours à atmosphère ambiante. La solution reste transparente et limpide et de faible viscosité, pendant plusieurs semaines. La moitié du sol préparé a été utilisée pour doper les nanocomposites, le reste de la solution va servir à la préparation des films de SiO₂ pure comme échantillon de référence.

4.2.2. Elaboration du nanocomposite ZnO/SiO₂

Une quantité adéquate de poudre d'aérogel de ZnO (élaboré et étudié dans le chapitre 3) a été introduite dans de l'éthanol sous agitation ultrasonique à température ambiante pendant 10 minutes afin de séparer les particules agglomérées et diviser les gros grains que forme l'aérogel. Ensuite, la solution a été laissée se sédimenter par gravitation pendant une heure. La solution située à proximité de la surface libre, supposée contenir uniquement les petites particules de ZnO, a été séparée pour l'utiliser dans la préparation des composites. Ensuite, 20 ml de cette solution ont été mélangés avec 7,5 ml de TEOS et 3,33 ml d'eau distillée. Le mélange a été maintenu sous agitation magnétique pendant 20 min à 40° C. Après gélification de la solution, des films composites ont été déposés à température ambiante sur des substrats en verre. Pour le dépôt des films, nous avons utilisé deux techniques: le spin-coating et le dip-coating. Les films revêtus par immersion ont été obtenus à une vitesse de retrait de 200 mm / min et ont subi des dépôts de 20 couches. Le séchage a été effectué à 200 ° C pendant 10 minutes après chaque couche déposée. Les films composites préparés dans la première partie de ce travail ont été recuits à l'air atmosphérique à 500 ° C pendant 2 heures dans un four à moufle.

4.2.3. Choix des substrats

Le choix des substrats est dicté par les propriétés physico-chimiques des couples substrat / sol et substrat / matériau à déposer. Pour le premier couple, il faut bien entendu que l'adhésion du sol liquide sur le substrat soit bonne. Pour le second couple, la première caractéristique à vérifier correspond au fait que la composition chimique du substrat ne doit pas entraîner la contamination du film mince déposé par diffusion d'espèces chimiques au

cours des recuits; par exemple, Le coefficient de dilatation thermique du substrat peut jouer un rôle important, lors des recuits nécessaires à la densification du matériau. Les substrats que nous avons utilisés pendant notre élaboration sont les lames de verre, dont l'indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632.8 nm. Cependant leur utilisation est limitée par la température de ramollissement de ce type de verre qui est de 500°C. En outre, le choix du verre comme substrat de dépôt a été fait en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{verre} = 8,5 \times 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{ZnO} = 7,2 - 8,5 \times 10^{-6} K^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat, pour des raisons économiques, et pour leur transparence qui s'adapte bien à la caractérisation optique des films dans le visible.

Ces substrats présentent l'avantage d'être de même nature que les films déposés et, par conséquent, éviter les problèmes d'adhérence qui peuvent survenir pour d'autres matériaux.

4.2.4. Préparation des substrats

La nature chimique, la rugosité et la propreté de la surface du substrat sont des facteurs dont il faut tenir compte pour obtenir des films minces de qualité et avec une bonne adhérence. Nos films minces de silice sont déposés sur des substrats en verre (25X25 mm²).

Dans notre travail, les substrats utilisés ont subi un traitement de surface chimique qui consiste en un dégraissage. Les échantillons sont immergés dans un mélange de savon (dilution 10% dans l'eau) dans un bain ultrasonique pendant 15 minutes puis rincés avec de l'eau. S'en suit un triple rinçage de 5 minutes chacun, une fois dans un bécher rempli d'acétone puis d'éthanol et ensuite rincés à l'eau distillée. Les substrats sont égouttés en leur donnant un angle puis déposés pour 15 minutes dans l'étuve à 70 °C pour évaporer le surplus d'eau dans la microstructure. Les substrats sont ensuite déposés dans une boîte pour les protéger.

Lorsque les précurseurs sont à un niveau de prépolymérisation suffisant dans le sol, il est alors possible de passer à l'étape du dépôt en couche mince. Cette étape permet non seulement de déposer le sol sur le support (souvent en verre) mais correspond aussi au passage de l'état liquide à l'état de gel.

4.3. Dépôt du film

Afin d'étudier l'effet de la matrice sur les propriétés structurales et optiques de nanocomposite, on a élaboré des couches minces de SiO₂ avec le procédé sol-gel associé à la technique dip-coating. Les nanocomposites ZnO/SiO₂ ont été obtenus par la technique dip-coating et spin-coating dont le principe est décrit en chapitre 2. L'appareillage permettant le dépôt des couches minces par la technique de tournette (spin coating) est conçu et réalisé au niveau du laboratoire de Génie de l'Environnement. Dans le cas de la technique de déposition "dip-coating, le tirage se fait à l'abri de la poussière et sans vibrations mécanique, le revêtement s'effectue dans ce cas par tirage lent à vitesse constante (200 mm.min⁻¹) d'un substrat préalablement plongé dans le sol. Pour un sol donné, l'épaisseur du film formé dépend de la vitesse de tirage. Plus la vitesse de retrait est élevée, plus l'épaisseur de la couche est importante. La formation du gel est réalisée dès que le substrat est tiré du sol, par réaction avec l'humidité de l'air. Une étape de recuit est nécessaire afin de cristalliser les dépôts.

4.4. Traitement thermique

Le traitement thermique est la dernière étape dans le processus sol-gel. Après chaque couche déposée, un séchage dans une étuve à 200 °C pendant une durée de 15 minutes est opéré. Afin de former des films de SiO₂ et du nanocomposite ZnO/SiO₂, un recuit est indispensable. On a recuit les couches minces dans un four à moufle à 500 °C pendant 2 heures avec un gradient de 5 °C/min. La figure (4.2) décrit les différents paliers utilisés dans le recuit.

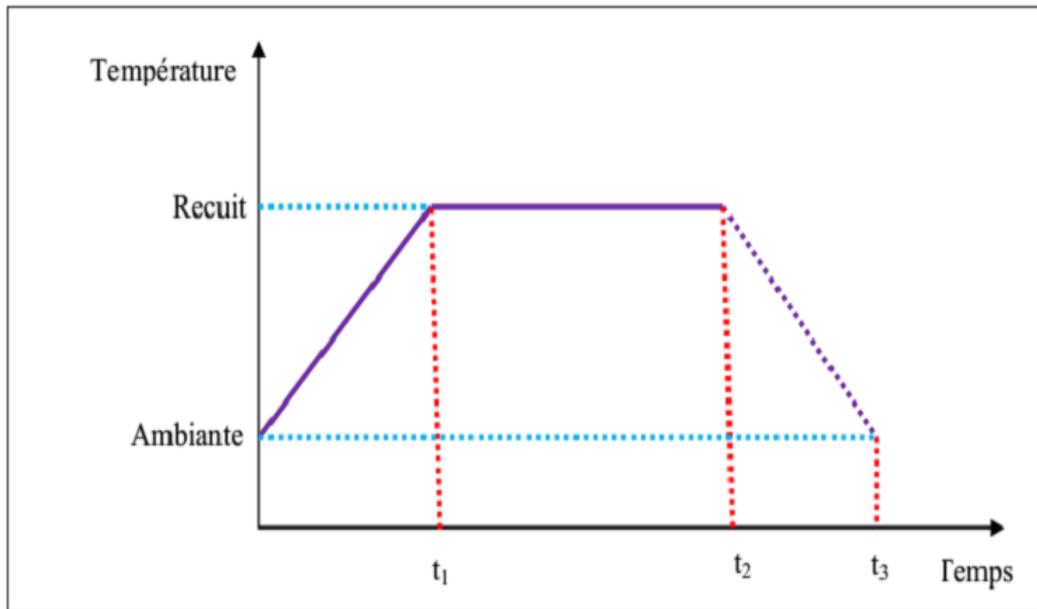


Figure 4.2: Cycle de calcination pendant 2 heures.

Notons que t_1 est le temps nécessaire pour la montée de la température de l'ambiante jusqu'à la température du recuit choisie. $(t_2 - t_1)$ représente le temps de recuit de l'échantillon une fois porté à la température voulue (dans nos études, ce temps de recuit est de deux heures) et $(t_3 - t_2)$ représente le temps nécessaire au retour à la température ambiante.

4.5. Résultats et Discussion

4.5.1. Étude structurale

La figure 4.3 montre le diffractogramme de rayons X d'un film de SiO₂ pure obtenue par la méthode dip-coating. Cet échantillon a subi un recuit de 500°C, pendant un temps de maintien de 2 heures. L'allure de ce diffractogramme montre qu'il n'y a aucune formation de phase; ce qui veut dire que nos films ont une structure amorphe. Donc la matrice utilisée pour élaborer les matériaux composites ZnO aérogel /SiO₂ dans ce cas est bien amorphe. L'état amorphe est généralement un état propice pour accueillir des cristallites de dopage.

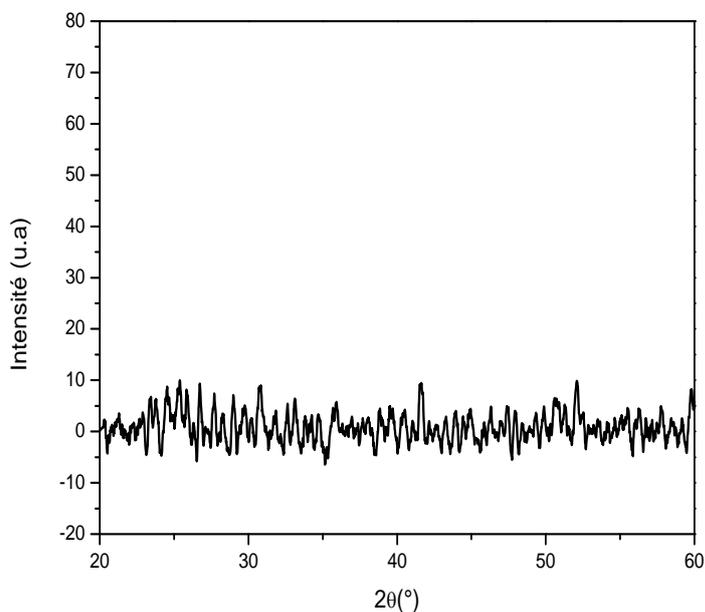


Figure 4.3 : Diffractogramme de rayon X d'un film mince de SiO₂ pure.

Les diffractogrammes des films composites ZnO / silice déposés par dip-coating et par spin-coating et celui de l'aérogel ZnO pur (à titre de comparaison) calcinés dans les mêmes conditions (500 ° C pendant 2 heures) sont illustrés sur la figure 4.4. Après l'introduction des cristallites de ZnO dans la matrice de silice, nous observons assez nettement sur ces spectres un élargissement des pics de diffraction et une diminution considérable de leurs intensités par rapport à celle de l'aérogel ZnO. Cet élargissement est dû à la très petite taille des particules d'aérogel dispersées dans la solution obtenue après sédimentation. Cette méthode peut être très efficace pour disperser des particules de taille nanométrique dans des matrices hôtes transparentes et amorphes. Les diffractogrammes des films ZnO / silice indiquent que les pics caractéristiques sont toujours en accord avec la phase würtzite de ZnO, confirmant que le revêtement de silice n'influence pas la structure cristalline des nanoparticules de l'aérogel ZnO.

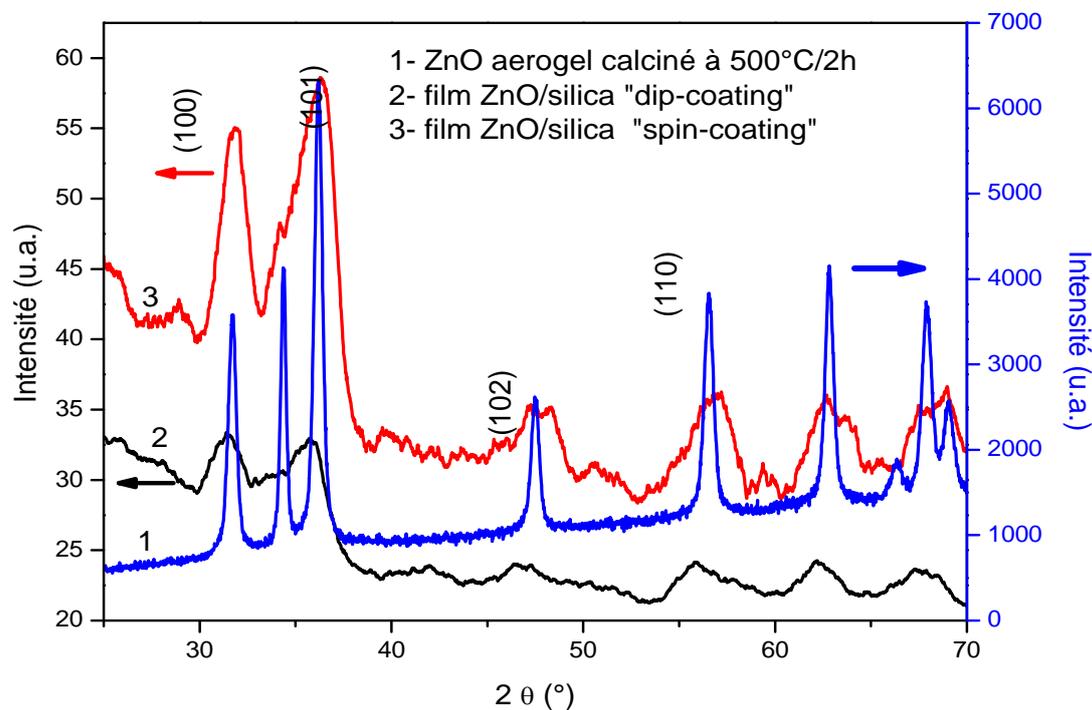


Figure 4.4: diffractogrammes DRX de l'aérogel ZnO (1), film nanocomposite ZnO/ Silice déposé par dip-coating (2) et film nanocomposite ZnO/ Silice déposé par spin-coating (3),

Dans la matrice de silice, les pics de diffraction (002) et (101) sont si grands qu'ils forment une bande unique en raison du chevauchement de leurs intensités. D'autre part, Les pics de faible intensités situés aux environs $2\theta = 25^\circ$ et 28° peuvent être attribués à la silice dans une phase amorphe [122]. Le diffractogramme des films composites de ZnO / silice (figure 4.4) déposés par spin-coating révèle une meilleure qualité cristalline et une concentration relativement élevée de particules de ZnO par rapport aux films déposés par dip-coating. Ce résultat montre que les cristallites de ZnO sédimentent rapidement pendant le processus de revêtement par dip-coating et que seulement quelques particules restent dans la couche, ce qui confirme la faible viscosité de la solution obtenue.

A partir de ces diagrammes de diffraction, nous pouvons remonter aux paramètres de maille $a=b$ et c et à la taille moyenne des cristallites. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau 4.1. La taille des cristallites dans les films déposés par spin-coating est

supérieure à celle des films déposés par dip-coating (7 nm et 5 nm, respectivement). Cela signifie que les plus grosses particules sédimentent rapidement pendant le processus de tirage. D'autre part, les épaisseurs des films déposés par spin-coating sont plus importantes que celles des films déposés par dip-coating, ce qui explique la différence dans la taille des particules : plus l'épaisseur est grande, plus la taille des cristallites est importante. En outre, les grosses particules se trouvant dans la solution ont pu facilement sédimer lors du processus de tirage et, en plus les toutes petites cristallites se trouvant dans la solution soumise à la centrifugation ont pu être éjectées de la solution.

Les paramètres de maille a et c des cristallites de ZnO dispersées dans la matrice de silice et déposée par la technique dip-coating sont égaux respectivement à 3.2519 Å et 5.2276 Å, ce qui donne un rapport c/a de 1.607. Par contre, ceux des cristallites de ZnO dispersées dans la matrice de silice et déposée par centrifugation ont des valeurs égales à $a = 3,2501$ Å et $c = 5,2187$ Å, ce qui donne un rapport c/a de 1.605 qui est plus proche de la valeur idéale des structures hexagonales (1.602). Les résultats obtenus nous permettent de considérer les nanocomposites élaborés comme matériaux ayant une bonne qualité structurale.

Après un recuit à 500 °C pendant 2 heures, les paramètres du réseau d'aérogel de ZnO deviennent $a = 3.2661$ Å et $c = 5.2358$ Å. Concernant la qualité de cristallisation des aérogels, on peut noter une augmentation de la taille des cristallites après le recuit des aérogels. Cette augmentation peut être due à l'interaction entre l'oxygène de l'air et la poudre en surface.

J. Sun et al. [123] ont montré que l'oxygène joue un rôle important sur les propriétés structurales et optiques du ZnO. Lors du recuit thermique, des atomes d'oxygène captés par la surface de ZnO peuvent diffuser dans le matériau grâce aux joints des cristallites. Ceci pourrait diminuer les défauts liés à l'oxygène dans la poudre, augmenter la taille des cristallites et ainsi améliorer la structure cristalline du matériau. Ce résultat est en conformité avec d'autres études, W.Ostwald [124] a décrit pour la première fois en 1896 la dissolution de petits cristaux ou de particules de sol et la redéposition des espèces dissoutes sur les surfaces de plus gros cristaux ou particules de sol, l'étude d'Ostwald a montré que lors du recuit thermique, l'augmentation de la taille des grains pourrait probablement être due au fait que les plus petites particules fusionnent pour donner de grosses particules.

La longueur de la liaison Zn-O dans les films est de 0,19977, 0,19982 et 0,1988 nm dans le film revêtu par centrifugation, le film revêtu par trempage et l'aérogel recuit, respectivement. On peut constater que les valeurs des longueurs de liaison sont sensiblement constantes et peuvent être considérées comme indépendantes de la molécule (différence de l'ordre de 1‰). La longueur de liaison dépend de la nature des atomes liés. Une diminution de la longueur de cette liaison dans les cristallites de ZnO dispersées dans la matrice de silice est probablement due à l'effet de la silice qui exerce une sorte de compression sur les mailles du semi-conducteur.

4.5.2. Calcul des contraintes dans les couches

La contrainte dans un film mince se développe principalement durant le processus de dépôt et elle se compose de deux éléments: la contrainte extrinsèque et la contrainte intrinsèque.

La contrainte extrinsèque est la composante de contrainte provoquée par un changement des conditions externes sur le substrat. Par exemple, la plupart des films ont un coefficient de dilatation thermique différent de celui du substrat, de sorte que lorsque les températures changent, le film et le substrat se dilatent ou se contractent différemment. Cependant, une contrainte se développe à la fois dans le film et le substrat, puisqu'ils sont liés ensemble. Étant donné que les films sont généralement déposés à des températures supérieures à la température ambiante, le processus de refroidissement après le dépôt introduira une composante thermique de contrainte dans la plupart des films.

La contrainte intrinsèque est la composante de la contrainte dans le film causée par le processus de dépôt lui-même, elle est aussi appelée « contrainte de croissance ». Celle-ci ; pour la plupart des matériaux ; peut être contrôlé en variant les paramètres de dépôt, telles que : la pression de dépôt, la puissance, la température du substrat, etc. La contrainte totale exercée sur le film sera la somme des contraintes intrinsèques et extrinsèques.

Dans cette étude, la contrainte thermique (extrinsèque) était négligeable car notre dépôt a été effectué à la température ambiante (<30°C) [125], donc on s'intéressait uniquement au calcul de la contrainte intrinsèque. .

Il est bien connu que l'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions ci-dessous, en considérant que (c_0) est le paramètre de maille pour un cristal de ZnO non contraint et (c) est celui d'un cristal contraint [126, 127].

La contrainte peut être obtenue par la formule suivante:

$$\varepsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c_0} \times 100\% \quad (4.1)$$

où c est le paramètre de maille des films nanocomposite qui ont subi une contrainte, calculé à partir des données de diffraction des rayons X, et $c_0 = 5.2071 \text{ \AA}$ est le paramètre de maille de ZnO non contraint.

Tous les paramètres calculés sont rassemblés dans le tableau 4.1. Ces résultats indiquent que la silice exerce un effet de compression (contrainte) sur les cristallites de ZnO, ce qui conduit à une réduction de la longueur de Zn-O. Si on compare les films nanocomposites uniquement par rapport à l'aérogel de ZnO non recuit (puisque sont les cristallites de l'aérogel non recuit qui ont été dispersées dans la solution de silice), on constate que la longueur de la liaison Zn-O est presque restée inchangée par rapport à celle de l'aérogel. On peut conclure que la silice empêche l'élargissement de cette liaison même si les échantillons ont été recuits dans les mêmes conditions de températures. Pour illustrer l'effet de la silice sur les cristallites de ZnO, on calcule les contraintes par rapport au ZnO recuit (donc on prend $c_0 = 5.2358 \text{ nm}$). Les valeurs trouvées de la contrainte sont négatives ce qui confirme l'effet de compression exercée par la silice sur les cristallites du ZnO. On constate aussi que lorsque la taille des cristallites augmente, la longueur de la liaison Zn-O diminue et la contrainte de compression augmente. En effet, l'augmentation de la taille des cristallites conduit à la l'accroissement des joints; d'après Biju et al. [128], l'association des lacunes présentes dans le réseau cristallin aux joints de grains augmente les microcontraintes. Par conséquent, les contraintes intrinsèques dans les films obtenus par spin-coating peuvent être également dues à la présence d'un plus grand taux de lacunes dans la structure des films comparées à celles présentes dans le nanocomposite élaboré par dip-coating.

Tableau 4.1 : Récapitulatifs des données cristallines extraites de diffractogramme des rayons X des échantillons obtenus

Echantillons	a (Å)	c(Å)	L(Zn-O)(nm)	Taille des cristallites D (nm)	Contrainte ϵ_{zz} %
Aérogel de ZnO non recuit	3.2532±0.0031	5.2113±0.0042	0.1979	22	
Aérogel de ZnO calciné à 500°C	3.2661± 0.016	5.2358± 0.0287	0.1988	24	
Film ZnO/silice "dip-coating"	3.2519 ± 0.0018	5.2276 ±0.0205	0.1982	5	-0.15
Film ZnO/silice "spin-coated"	3.2501 ± 0.000	5.2187± 0.0116	0.1977	7	-0.30

4.5.3. Spectroscopie Infrarouge du film de Silice pure

Des mesures par spectroscopie infrarouge ont été également effectuées. La figure 4.5 représente le spectre FT-IR de film mince de SiO₂ pure déposé sur un substrat en verre. Le pic le plus intense du spectre est situé à 665cm⁻¹, il est attribué à la vibration d'élongation de la liaison Si-O-Si et celui à 724 cm⁻¹ est dû à la vibration de déformation de la liaison Si-OH [129, 130].

Par ailleurs, la forte intensité du pic attribué à la liaison Si-O-Si qui est proportionnelle à sa concentration dans le film, revient aux fortes énergies des liaisons Si-O.

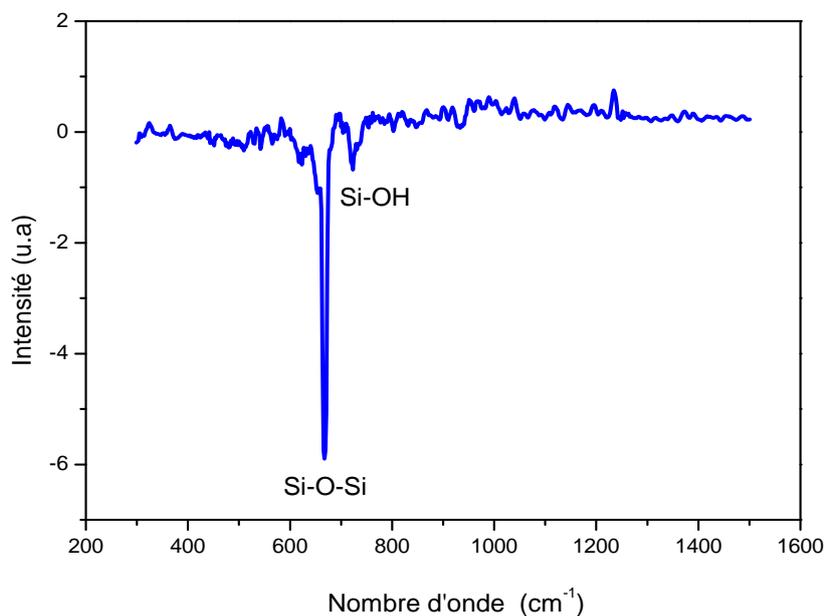


Figure 4.5. Spectres FTIR de film mince de SiO₂ pure

4.5.4. Spectroscopie infrarouge de nanocomposite ZnO/Silice

Les spectres infrarouges (FTIR) des films nanocomposites élaborés sont représentés sur la figure 4.6. Pour l'aérogel ZnO, Une bande très large entre 470-570 cm⁻¹ est assignée à la vibration d'élongation de la liaison Zn-O dans le réseau de ZnO [131]. La bande d'absorption à 1130 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'élongation $\nu(\text{C} = \text{O})$ en raison de la présence de groupes de carbone dans l'aérogel pendant le recuit. Dans les films de ZnO / silice recuits à 500 ° C pendant 2 heures, aucune bande due à la présence de groupes carboxyliques n'est observée. Cependant, la liaison vibratoire Zn-O est observée à 370 cm⁻¹ et 377 cm⁻¹ dans un film de ZnO / silice revêtu par dip-coating et un film revêtu par spin-coating, respectivement. Une forte bande d'absorption liée au mode vibrationnel de la liaison Zn-O-Zn est observée dans le spectre du film composite ZnO / silice déposé par centrifugation à environ 670 cm⁻¹ [132]. Cette bande apparaît également dans le spectre IR du film revêtu par la technique dip-coating mais de très faible intensité.

Les auteurs de l'étude [132] ont rapporté que la vibration d'élongation est observée à une température de recuit supérieure à 500° C et indique une bonne distribution des cristallites

de ZnO dans la matrice de silice. El Nahhal et ses collègues [133] ont rapporté que l'intensité des bandes due à la vibration Si-O-Si à 450-500 cm⁻¹ diminue fortement dans le spectre IR du film composite ZnO / SiO₂ par rapport à la silice pure. Ils suggèrent que cette réduction d'intensité conduit à la formation de la liaison Si-ZnO, la formation de cette liaison révèle l'existence d'une couche de silice greffée avec succès sur les nanoparticules de ZnO. Dans nos spectres, aucune bande remarquable dans la gamme 450-500 cm⁻¹ n'est observée. Ceci peut expliquer le déplacement de la liaison de vibration Zn-O vers les nombres d'onde inférieurs après l'introduction des particules de ZnO dans la matrice de silice.

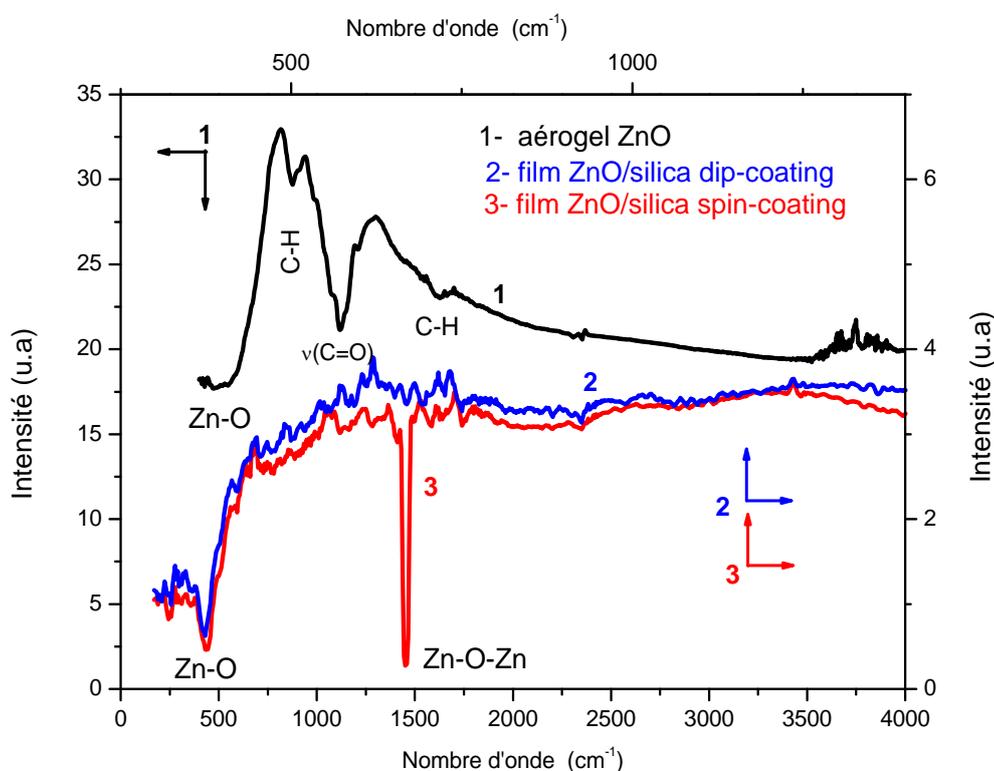


Figure 4.6: Spectre IR des films nanocomposites ZnO/SiO₂

4.5.5. Spectre d'absorption optique de la silice pure

Sur la figure 4.7 est représenté le spectre d'absorption optique d'un films mince de silice pure. Ce spectre est caractérisé essentiellement par une forte absorption à 243 nm (5,1eV).

De cette observation, on peut déduire que la silice est transparente dans le visible et le proche ultraviolet.

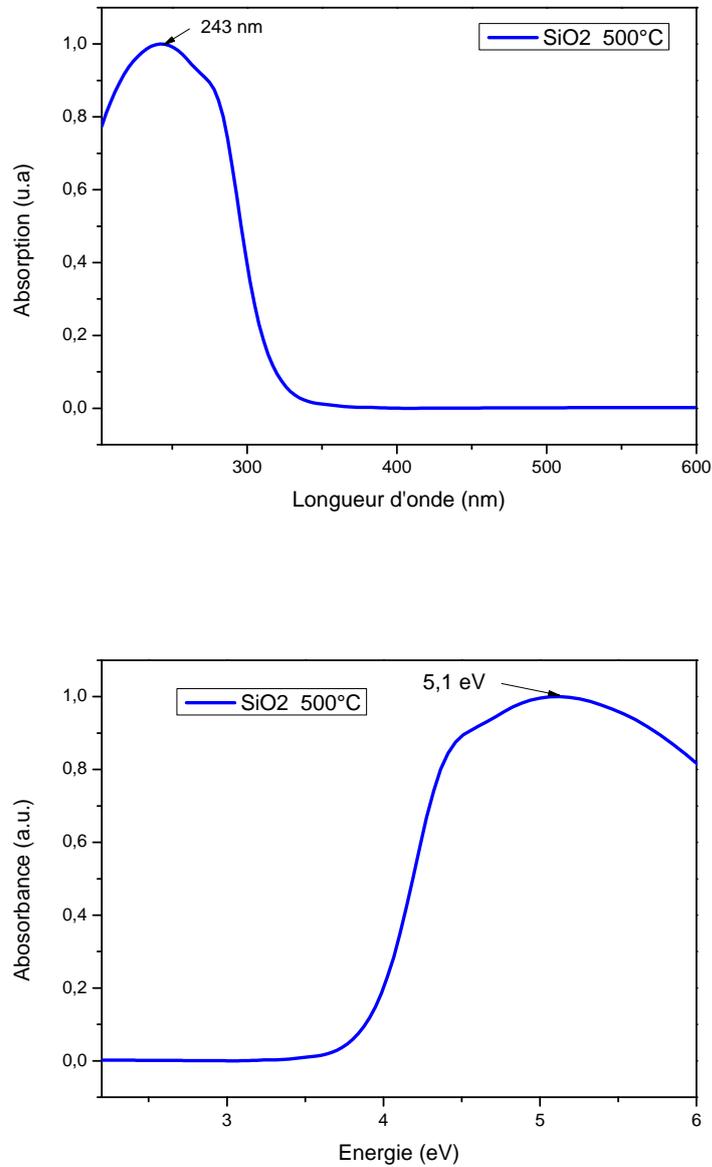


Figure 4.7 : Spectre d'absorption optique de la silice pure :

(a) en fonction de la longueur d'onde

(b) en fonction de l'énergie.

Le film de silice est transparent dans le domaine du visible, la valeur de la bande interdite (le gap optique), E_g , estimée à partir de la seconde dérivée du spectre d'absorption

optique, est de 4,36 eV comme le montre la figure 4.8. La silice constitue un milieu potentiel pour l'étude des propriétés optiques des aérogels semi-conducteurs à grand gap dans le domaine de l'UV-Visible.

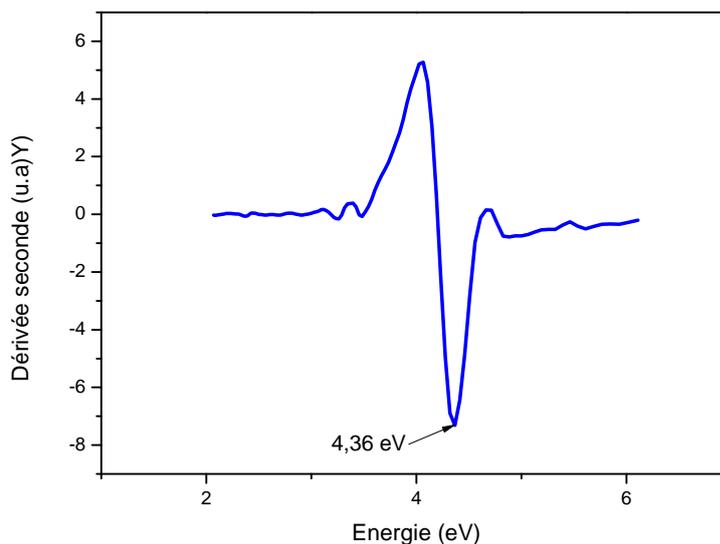


Figure 4.8 : Gap optique de la silice pure

4.5.6. Spectre d'absorption optique des films nanocomposites ZnO/silice

Les spectres d'absorption optique des films composites élaborés sont illustrés sur la figure.4.9. Les pics à 272 nm (4,55 eV) et 265 nm (4,67 eV) observés dans les films nanocomposites ZnO/silice revêtus par dip-coating et les films composites revêtus par spin-coating respectivement, sont probablement dûs à la silice. La bande de faible intensité située à 375 nm (3,31 eV), observée uniquement dans un film de ZnO / silice déposé par spin-coating, est due à la transition bande à bande du ZnO et reflète la non-dissociation des cristallites de ZnO après leur introduction dans la silice. Ces résultats témoignent du caractère excitonique de la transition ainsi de la discrétisation des niveaux énergétiques caractéristiques des nanocristaux de très petites dimensions [134].

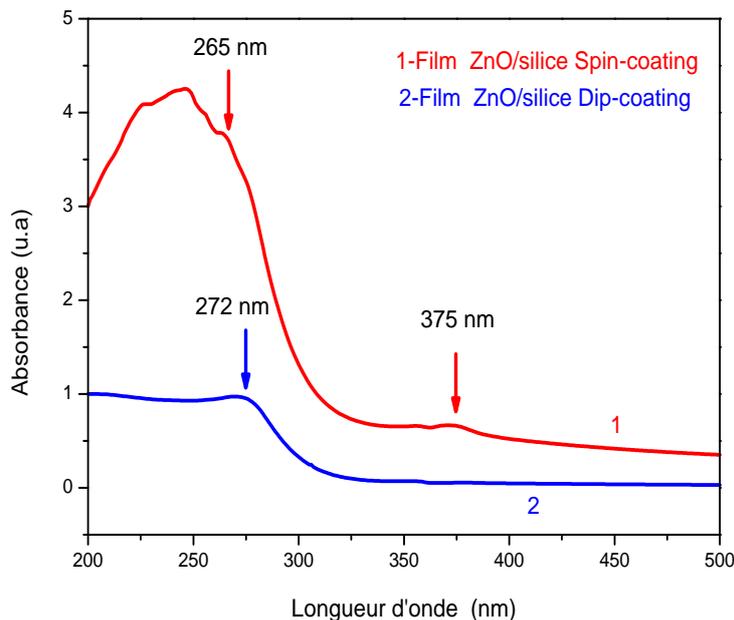


Figure 4.9 : Spectre d'absorption optique des films nanocomposite ZnO/SiO₂ revêtus par dip et spin-coating

La largeur des bandes d'absorption observées sur le spectre indique une grande dispersion en taille des cristallites de ZnO. Cet élargissement des bandes d'absorption est le résultat de la superposition de plusieurs bandes d'absorption dues à plusieurs familles de cristallites caractérisées chacune par une taille spécifique.

Contrairement aux autres procédés, cette méthode d'inclusion de cristallites semi-conductrices dans des matrices amorphes et transparentes permet aux cristallites d'être piégés dans les pores de la matrice de SiO₂ après l'évaporation de l'eau durant le processus de séchage. Il est donc possible de disperser des cristallites de très faible taille dans une matrice transparente. Le confinement dans les pores de la matrice permet de limiter la taille des cristallites. On peut atteindre des tailles plus grandes en utilisant lors de la dispersion des cristallites de taille plus importante.

Les gaps optiques des cristallites des films nanocomposites ZnO/SiO₂ déposés par les techniques dip-coating et spin-coating, déterminés par la seconde dérivée de l'absorption optique sont illustrés sur les figures 4.10 et 4.11 respectivement. Le gap optique de la silice et des cristallites du ZnO dans le nanocomposite élaboré par la technique dip-coating sont égaux

à 4.05 et 4.47 eV, respectivement. Egalement on trouve des valeurs du gap optique de 4.48 eV et 4.50 eV respectivement pour le ZnO et la silice dans le nanocomposite élaboré par spin-coating. On constate que le gap optique de la silice est décalé vers les petites énergies dans le composité déposé par dip-coating (4.05 eV) et vers les grandes énergies dans celui élaboré par spin-coating (4.50 eV). Par contre celui des cristallites de ZnO est resté pratiquement inchangé. Le décalage observé dans les valeurs du gap optique de la silice est probablement dû à l'épaisseur de la couche de silice très importante dans le film composite déposé par spin-coating.

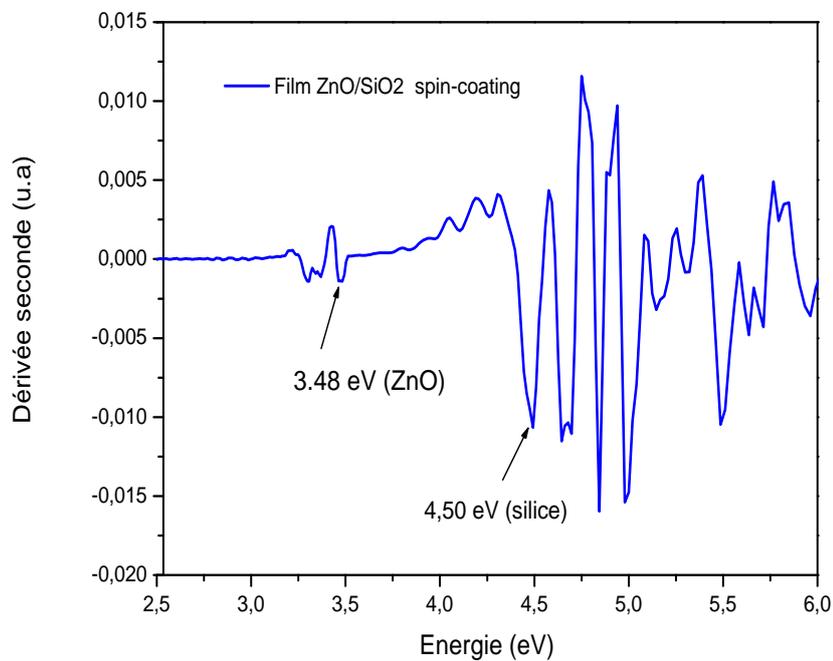


Figure 4.10: Gap optique du film nanocomposite revêtu par spin-coating

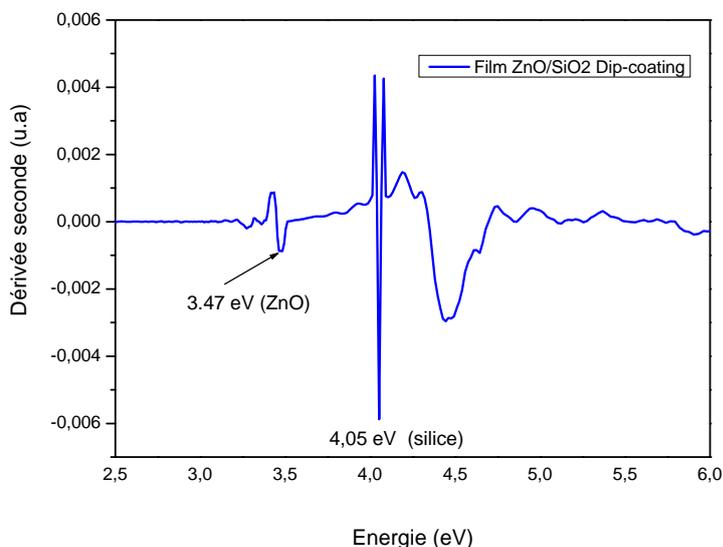


Figure 4.11: Gap optique du film nanocomposite revêtu par dip-coating

4.6. Etude de l'influence de la température du recuit

Compte tenu des résultats obtenus dans la première section de ce chapitre, il nous a paru intéressant d'étudier l'effet du traitement thermique sur les propriétés physico-chimiques des films minces SiO₂ et des films nanocomposites ZnO/SiO₂.

Il a été rapporté dans la littérature que le traitement thermique permet à la fois, d'accroître la taille des grains de la structure qui entraîne la diminution des joints de grains, conduisant à l'augmentation de la mobilité des porteurs [135].

Dans cette section, nous étudierons l'effet du recuit sur les propriétés structurales et optiques de nos films élaborés. Pour cela, nous avons fait subir aux échantillons, un recuit à une température T=600°C, pendant un temps de maintien de 2 heures.

4.6.1. Caractérisation structurales

Sur la figure 4.12 nous avons reporté le spectre de DRX enregistré en utilisant le même diffractomètre utilisé précédemment, ainsi que la variation de l'angle de Bragg (2θ). Le diffractogramme des rayons X indique l'évolution structurale des films SiO₂ déposés par la méthode dip-coating sur un substrat en verre, en fonction de la température de recuit. Nous pouvons observer qu'après le recuit les couches minces de SiO₂ deviennent cristallines.

L'identification des phases existantes dans ce film est faite en comparant ce spectre expérimental aux données de références qui constituent le fichier JCPDS avec le numéro de la Table 00-046-1045. Sur le diffractogramme des rayons X, seuls les pics de la structure hexagonale de la phase de SiO₂ (quartz : forme cristalline naturelle de SiO₂) qui apparaissent et ils sont indexés comme étant des réflexions des plans (101) et (110), pour des valeurs de $2\theta = 23.66^\circ$ et 34.69° , respectivement.

La silice peut exister sous forme de silice cristalline ou sous forme de silice amorphe. Le quartz est une des formes de silice cristalline. C'est une substance inorganique composée d'oxygène et de silicium possédant la formule moléculaire générale (SiO₂).

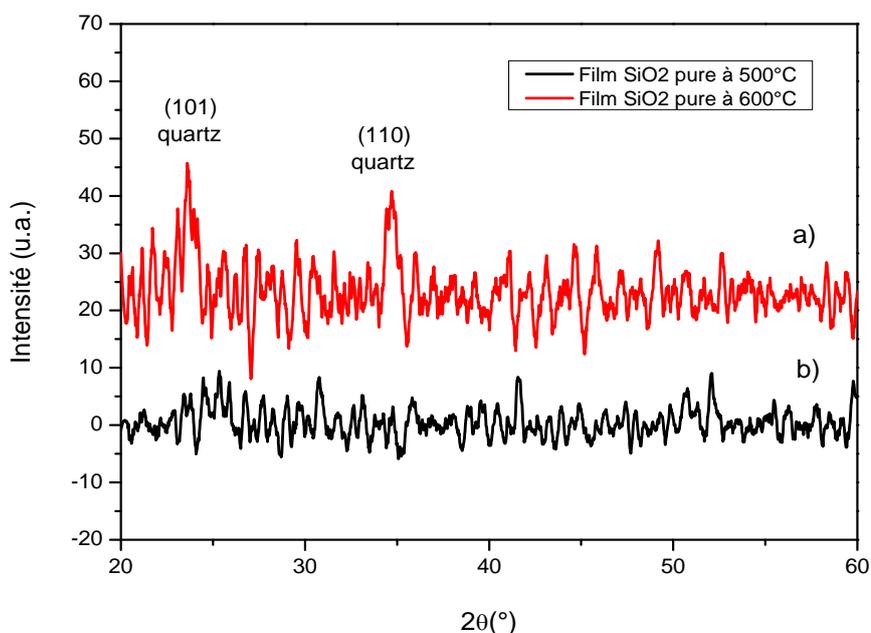


Figure 4.12 : Diffraction des rayons X des films mince de SiO₂ à différentes température de recuit. ((a) : 600°C, (b) : 500°C)

Les paramètres de maille a déterminé à partir de la position du pic (110) est égale à 5.16 \AA ($a = \lambda / \sin\theta$) avec le groupe d'espace P3₂21. Cette valeur est légèrement supérieure celle de la fiche JCPDS ($a_0 = 4,9134 \text{ \AA}$), ce qui indique une possible expansion du réseau cristallin.

On note aussi qu'avec cette température, une légère déformation des substrats utilisés a été constatée.

La taille des cristallites de la silice a été calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer (Equation 3.1) en considérant la largeur à mi-hauteur des pics principaux (101) et (110) est de l'ordre de 10,15 nm.

D'après la figure 4.12, nous pouvons constater que la phase amorphe de SiO₂ révèle l'absence de grain dans le film mince, alors que la phase cristallisée due à la présence de joints de grains fournit habituellement une voie pour le transport des porteurs de charge, donc on a conclu que la cristallisation du film SiO₂ s'améliore à partir de 600°C.

Des analyses de diffraction de rayons X effectués sur les films nanocomposites ZnO/Silice déposés par les techniques dip-coating et spin-coating sur des substrats en verre après recuit à 500°C et 600°C sont représentées sur la figure 4.13. Les pics de diffraction sont caractéristiques d'une phase pure de ZnO de type wurtzite. En revanche, la présence de la silice (matrice hôte) est observée dans les diffractogrammes des films nanocomposites.

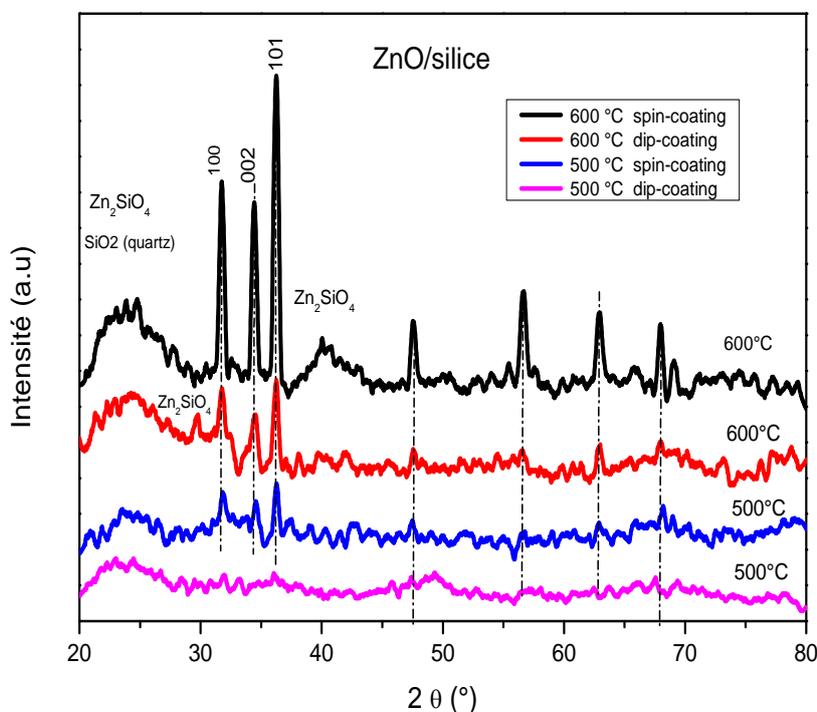


Figure 4.13: diffractogrammes DRX du film nanocomposite ZnO/ Silice déposé par dip-coating et spin-coating à différentes températures de recuit.

A première vue, aucun décalage du pic n'est observé lorsque la température de recuit passe de 500°C à 600°C. Le caractère commun à tous les spectres est l'augmentation de l'intensité des pics avec la température de recuit pour atteindre la valeur maximale à T=600°C, associé à une diminution de ses largeurs à mi-hauteur, avec la température de recuit. Cela prouve qu'un traitement de recuit est nécessaire à la cristallisation des films nanocomposites. D'après [Ali Yildirm et al. \[136\]](#) plus l'intensité du pic de diffraction est maximale et la largeur à mi-hauteur est petite, mieux la structure de couche mince est cristallisée. Ces pics caractéristiques disparaissent pour des films déposés par la technique dip-coating et calcinés à 500°C.

Il convient de noter que le recuit à 600°C favorise l'apparition des pics du semi-conducteur suite à la cristallisation de la silice. Ce phénomène est amplifié dans les composites élaborés par spin-coating, supposés contenir toutes les particules de ZnO (comparés à ceux déposés par la technique dip-coating qui sont sensés contenir uniquement des petites particules).

Par ailleurs, l'indexation a montré aussi la présence de SiO₂ et Zn₂SiO₄ suivant les plans correspondants : (101), (111) et (012), (241) respectivement, conformément aux fichiers JCPDS : SiO₂ (00-046-1045) et Zn₂SiO₄ (00-037-1485). Ces informations chimiques montrent que le recuit à 600°C modifie de manière significative la matrice de ZnO pour faire apparaître une matrice silicatée [137]. Cette nouvelle phase est probablement la willémitte [138]. Elle se formerait par réaction chimique entre l'oxyde de zinc et la silice et ce suivant l'équation bilan suivante :



Le tableau 4.2 récapitule les paramètres de maille calculés à partir des équations (3.3) et (3.4), ainsi que les tailles moyennes des cristallites et les microcontraintes ε du réseau cristallin obtenues à partir de la formule de Debye-Scherrer.

Tableau.4.2 : Récapitulatifs des données cristallines extraites des diffractogrammes des rayons X des échantillons élaborés à différentes températures de recuit

Echantillons	a (Å)	c(Å)	L (Zn-O)(nm)	Taille des cristallites D(nm)	Contrainte ϵ_{zz} %
Film ZnO/silice "dip-coating" à 500°C	3.2320	5.1576	0.1934	15	-1,110
Film ZnO/silice "spin-coating" à 500°C	3.2450	5.1854	0.1944	19	-0,577
Film ZnO/silice "dip-coating" à 600°C	3.2497	5.1959	0.1948	18	0.003
Film ZnO/silice "spin-coating" à 600°C	3.2521	5.2206	0.1957	21	0,097

Nous remarquons que les paramètres de maille a et c augmentent avec la température du recuit. Les résultats précédents ont montré que la maille du cristal se déforme à la fois dans le plan ($\sim a$, $\sim b$) et suivant l'axe c. Cette dilatation suivant l'axe c, est significative d'un certain désordre pouvant entraîner une porosité dans le matériau.

Un autre paramètre représentatif de la structure d'un cristal est la taille moyenne des grains. Nous observons qu'elle évolue de manière similaire en fonction de la température du recuit. D'après le Tableau 4.2, on constate que la taille des cristallites dans le cas des films déposés par spin-coating et recuits à 500°C est supérieure à celle des films déposés par dip-coating (15 nm et 19 nm, respectivement). Lorsque la température de recuit augmente jusqu'à 600°C, on a constaté une augmentation de la taille des cristallites dans les films. Cette valeur est de l'ordre de 18nm et 21 nm dans les films déposés par dip-coating et spin-coating, respectivement. Cela signifie que les plus grosses particules sédimentent rapidement pendant le processus de tirage. Une autre explication peut résider dans le fait que les

composites élaborés par spin contiennent de nombreuses particules de ZnO. Ces particules sont légèrement grosses (rétrécissement des pics DRX) par contre, les films élaborés par dip-coating sont composés de particules de taille faible et moins nombreuses à cause de la gravité.

Par ailleurs, les contraintes compressives augmentent considérablement à $T = 600^{\circ}\text{C}$. Ceci est probablement dû au début de la rupture des liaisons atomiques, produisant ainsi des défauts et des contraintes dans les couches [139]. Les films composites déposés par la technique spin-coating marquent le passage des contraintes internes de l'état compressif vers l'état tractif en augmentant la température du recuit. On suppose que c'est à cause de l'influence de la contrainte de cohérence entre les matériaux contactés lors de la cristallisation de la matrice hôte, puisque lorsqu'une couche est déposée à une température donnée il apparaît des contraintes de croissance (intrinsèque) et des contraintes thermiques (extrinsèques), qui peuvent soit s'ajouter soit se compenser.

On peut donc conclure que la température de recuit joue un rôle important dans la cristallisation des nanocomposites élaborés.

Pour réussir la mise en évidence la présence des cristallites de ZnO dans la matrice de silice cristallisée, nous avons superposé les diffractogrammes des films nanocomposites ZnO/SiO₂ déposés par les techniques dip-coating et spin-coating avec celui de SiO₂ comme le montre la figure 4.14.

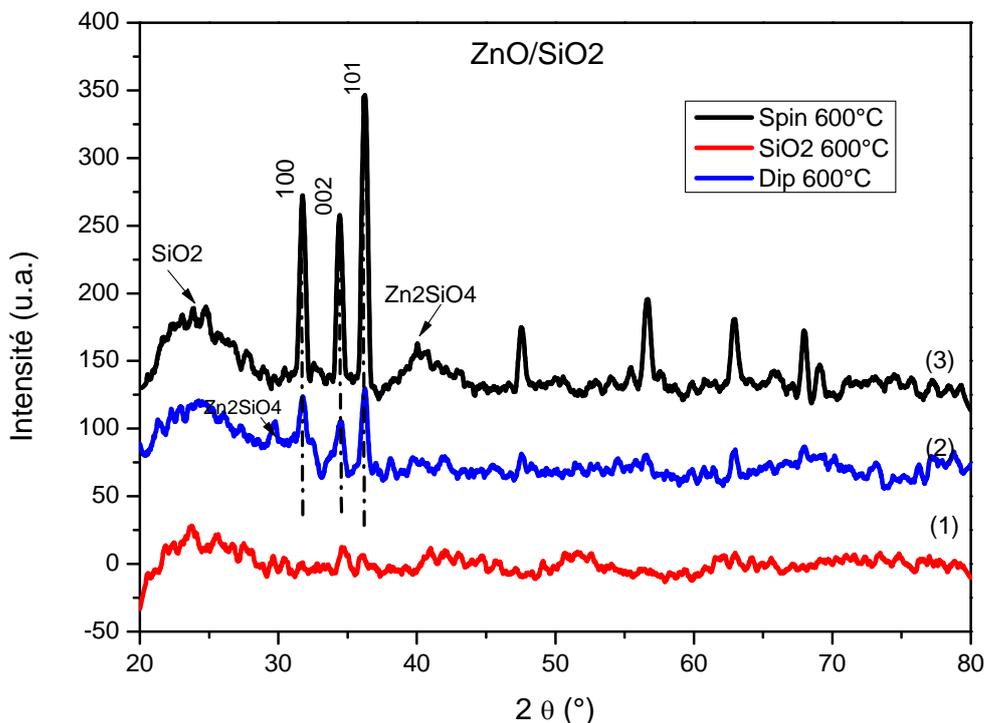


Figure 4.14: diffractogrammes DRX de la matrice cristallisée SiO₂ (1), film nanocomposite ZnO/Silice déposé par dip-coating (2) et film nanocomposite ZnO/Silice déposé par spin-coating (3),

Cette figure nous confirme que nous avons bien réussi l'incorporation d'aérogel de ZnO dans la matrice de silice sous forme d'un film mince et obtenir ainsi le nanocomposite ZnO/silice. Par ailleurs, le diffractogramme des films composites de ZnO/silice déposés par la technique spin-coating et recuits à 600°C révèle une meilleure qualité cristalline et une concentration relativement élevée de particules de ZnO dans la matrice SiO₂ par rapport aux films déposés par dip-coating.

4.6.2. Spectroscopie infrarouge des films composites

L'étude de la spectroscopie infrarouge a fourni un complément d'informations sur la nature des liaisons chimiques et l'identification des composés. Les spectres infrarouges résultant de nos couches minces de SiO₂ et de nanocomposites ZnO/SiO₂ déposés par les techniques dip-coating et spin-coating à des températures du recuit 500°C et 600°C sont regroupés sur la figure 4.15.

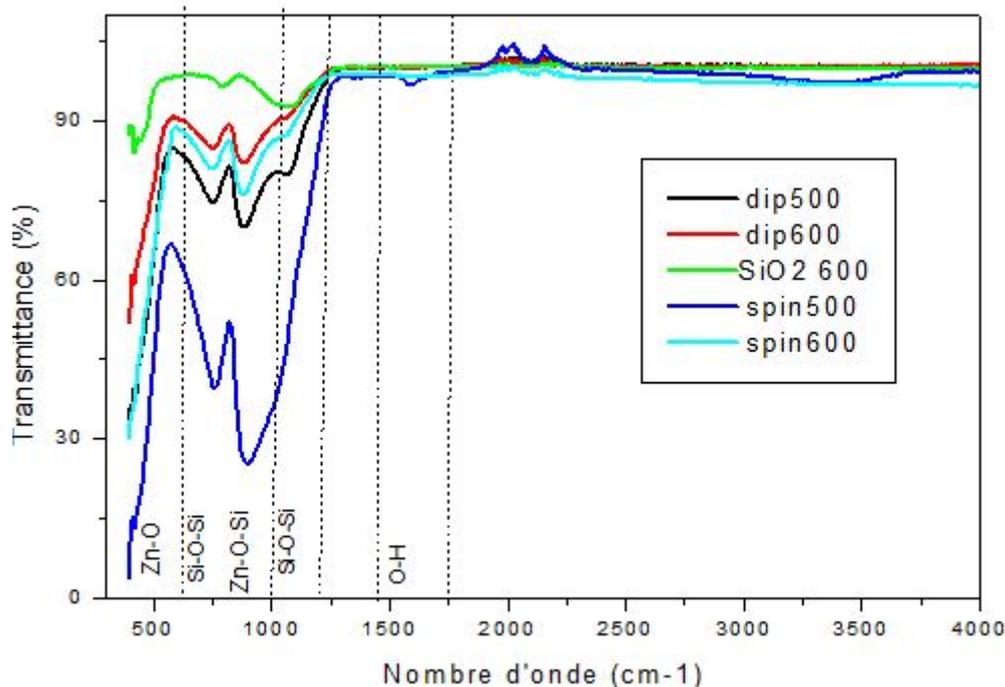


Figure 4.15: Spectres IR des nanocomposites ZnO/SiO₂ déposés par dip-coating et spin-coating à différentes températures de recuit

Les échantillons élaborés présentent des spectres FT-IR similaires. Néanmoins, nous notons quelques petites différences. En effet, nous pouvons observer une modification des pics avec la température, ce qui indique des modifications des modes de vibration des différentes molécules. Cette modification peut s'expliquer par un changement de l'état de surface et par conséquent de l'environnement de l'atome dans le matériau étudié.

Après une calcination à 600°C, l'intensité de ces pics semble avoir nettement diminuée et voire même la disparition de certains. La bande large à 880cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison Zn-O-Si et celle à 1075cm⁻¹ est due à la vibration de déformation de la liaison Si-O-Si [140,141]. Les bandes situées à 790 cm⁻¹ et 750 cm⁻¹ sont dues à la vibration d'élongation des liaisons Si-O-Si [142]. La bande relative à 1590 cm⁻¹ correspond au groupe hydroxyle O-H [142].

Dans ce qui suit, nous allons procéder à des mesures d'absorption optique pour vérifier à quelle température de recuit nos films présentent une meilleure qualité optique.

4.6.3. Spectre d'absorption optique de la silice pure

Sur la figure 4.16 nous avons présenté les spectres d'absorption optique des couches minces de SiO₂ recuites à 500 ° C et 600 ° C. Le balayage des longueurs d'onde a été effectué entre 200nm et 600nm. Ces spectres sont caractérisés essentiellement par :

- l'absence d'absorption entre 400 et 600nm,
- une forte absorption entre 200 et 300 nm.

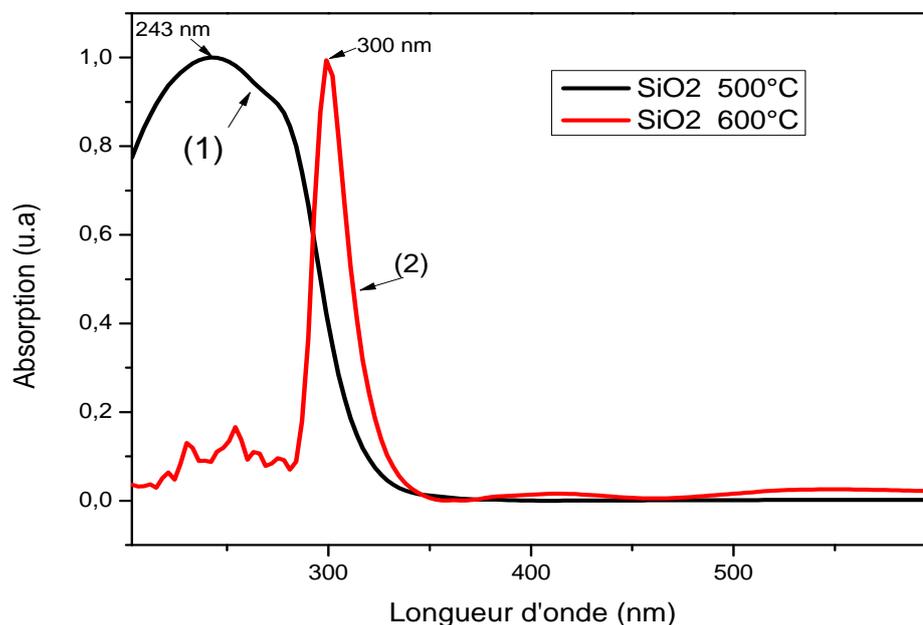


Figure 4.16 : Spectre d'absorption optique des films de silice pure en fonction de la longueur d'onde à différentes températures de recuit.

Il doit être noté que l'augmentation de la température de recuit au-delà de 500°C mène à un décalage de la bande d'absorption des films SiO₂, vers les grandes longueurs d'onde indiquant une augmentation de la taille des cristallites. A la température de recuit 600°C une bande fortement structurée centrée autour de 300 nm est mesurée. Le pic est devenu plus aigu avec l'augmentation de la température de traitement thermique.

De cette observation, on peut déduire que la silice est transparente dans le visible et le proche ultraviolet. La transmittance dans le domaine visible est un indicateur de la transparence des structures en couches minces.

L'augmentation de la température de recuit reflète donc essentiellement une diminution du gap optique (E_g), donc de la force moyenne des liaisons. Ceci est confirmé par le déplacement du maximum d'absorption vers les faibles énergies, sans modification significative de sa hauteur, comme le montre la figure (4.17). L'amélioration des propriétés d'absorption pourrait être attribuée à la croissance des particules de SiO₂ avec l'augmentation de la température de traitement thermique.

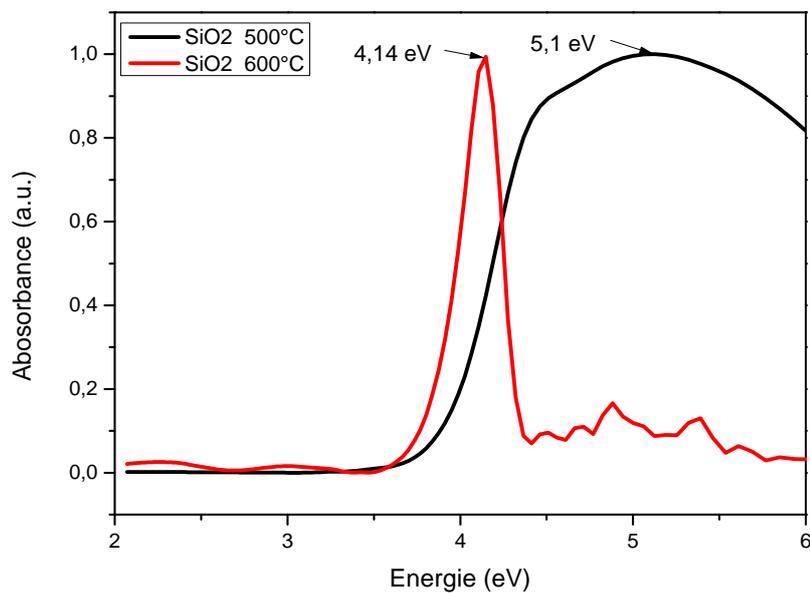


Figure 4.17 : Spectre d'absorption optique des films de silice pure en fonction de l'énergie à différentes températures de recuit.

Le gap optique, calculé par la méthode de la seconde dérivée à partir du spectre d'absorption optique, est de 4,14 eV dans le cas des films recuits à 600°C contre 4,36 eV dans le cas des films recuits à 500°C, comme le montre la figure 4.18.

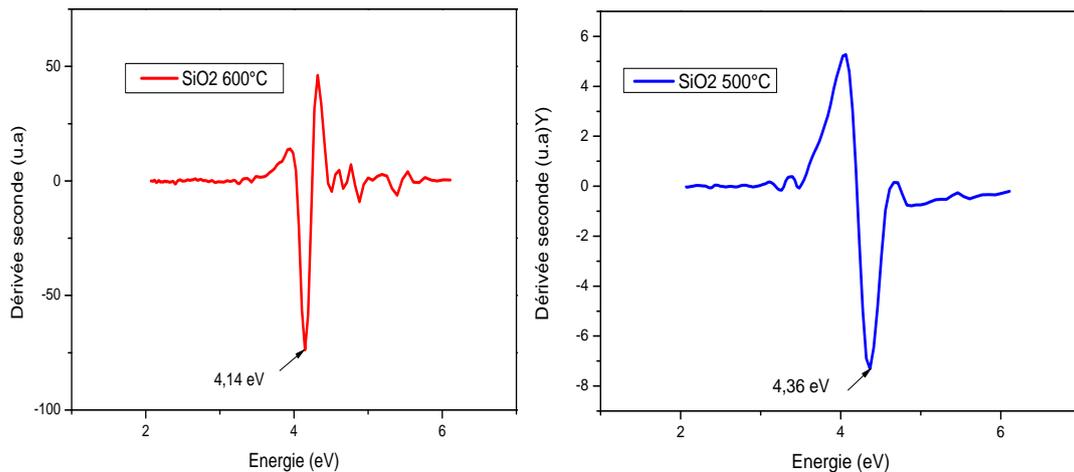


Figure. 4.18 : Gap optique des films de silice pure à différentes températures de recuit.

Les spectres d'absorbance optiques des films nanocomposites déposés sur des substrats en verre par les techniques dip-coating et spin-coating à différentes températures de recuit sont représentés sur la figure 4.18. Les films montrent un bord d'absorption net dans la région ultraviolette dans l'intervalle de longueurs d'onde [200, 350 nm] comme on le voit sur la figure 4.18. L'absorbance est supérieure pour les films qui sont recuits à 500 ° C, le seuil (4). Ce qui traduit une plus grande dispersion de taille.

Par ailleurs, les films déposés par dip-coating et spin-coating présentent un décalage vers des longueurs d'onde plus élevées (vers le rouge) en augmentant la température de recuit. Le déplacement du seuil vers les grandes longueurs d'onde indique une augmentation de la taille des cristallites.

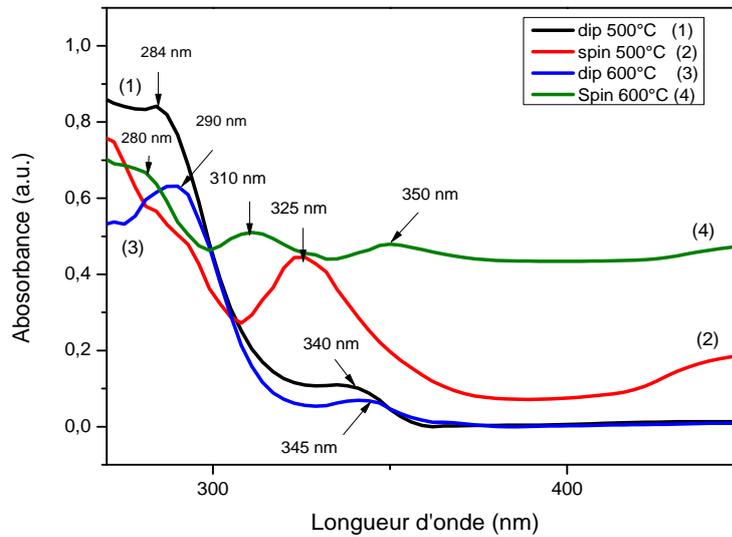


Figure 4.19 : Spectre d'absorption optique des films nanocomposite ZnO/SiO₂ revêtus par dip et spin-coating à différentes températures de recuit

Les pics d'absorption optique dans la gamme spectrale [250 (4,96 eV) – 290 nm (4,27 eV)] témoignent du caractère excitonique de la transition et ainsi de la discrétisation des niveaux énergétiques qui sont caractéristiques des nanocristaux de SiO₂. Les bandes d'absorption dans la gamme spectrale 300 nm (4,13 eV) - 350 nm (3,54 eV) sont probablement dues à la transition excitonique bande à bande à partir du niveau de valence le plus haut vers le niveau de conduction le plus bas dans les cristallites de ZnO et/ou à la présence de pores dans la silice. Ces spectres confirment la présence de grains de ZnO de taille nanométrique dans la matrice de silice.

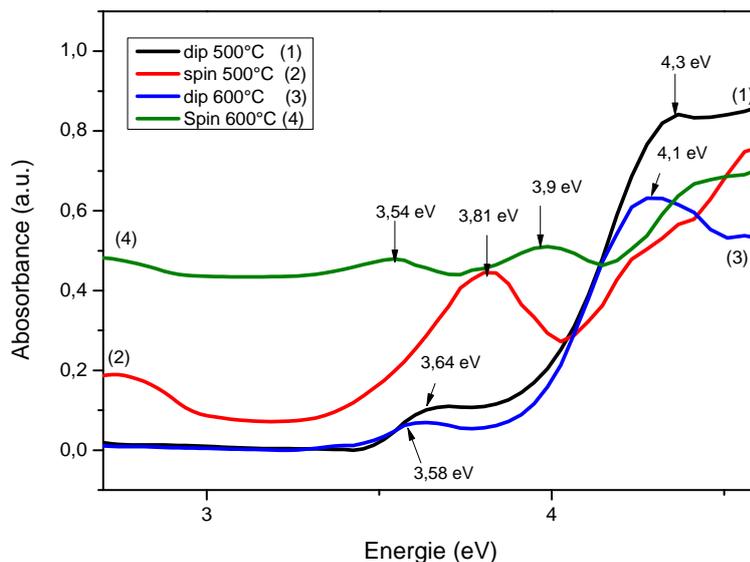


Figure 4.20 : Spectre d'absorption optique des films nanocomposite ZnO/SiO₂ revêtus par dip et spin-coatingen fonction de l'énergie

Les gaps optiques, déterminés par la méthode de la seconde dérivée à partir des spectres d'absorption optique de tous les films minces nanocomposites sont représentés sur les figures (4.21) et (4.22), les valeurs obtenues sont rapportées sur le tableau (4.3).

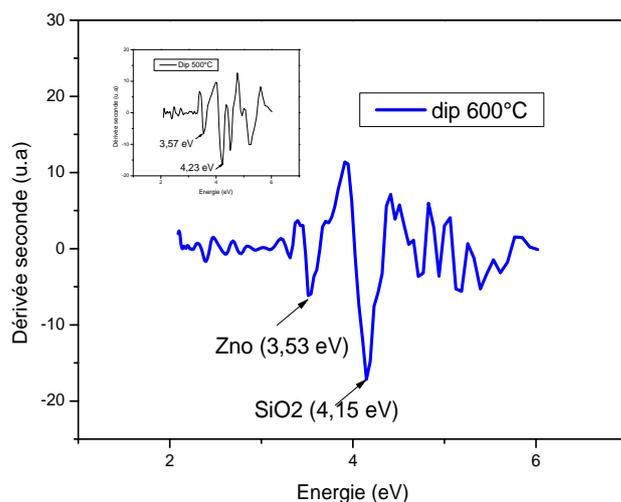


Figure4.21: Gap optique du film nanocomposite revêtu par dip-coating à 600°C. En encart : Gap optique du film nanocomposite revêtu par dip-coating à 500°C

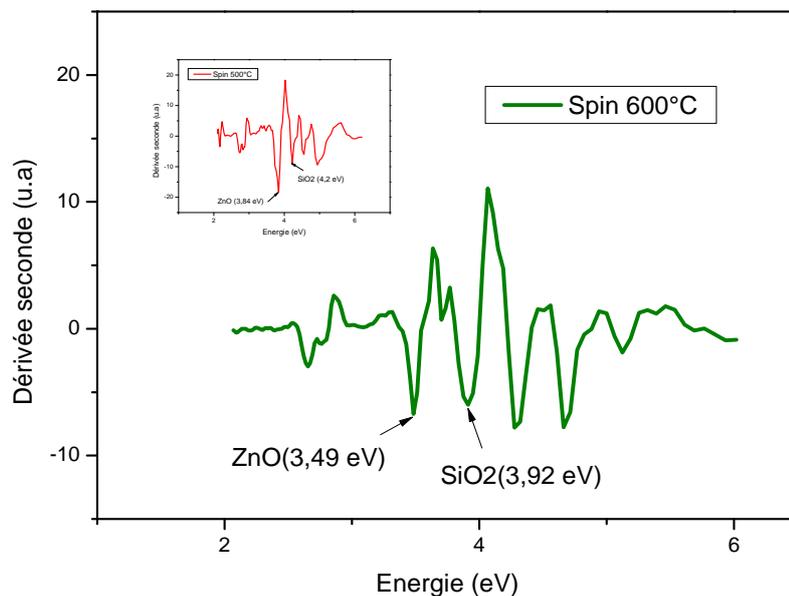


Figure 4.22: Gap optique du film nanocomposite revêtu par spin-coating à 600°C. En encart : Gap optique du film nanocomposite revêtu par spin-coating à 500°C.

Tableau 4.3 : Récapitulatifs des valeurs du gap obtenues par de la seconde dérivée à partir des spectres d'absorption optique.

Echantillons	Valeurs du gap optique de la silice (eV)	Valeurs du gap optique de ZnO (eV)
dip-coating à 500°C	4,23	3,57
dip-coating à 600°C	4,15	3,53
spin-coating à 500°C	4,2	3,89
spin-coating à 600°C	3,92	3,84

De la discussion de ces résultats, il ressort que les valeurs du gap optiques (E_g) a tendance à diminuer en augmentant la température du recuit. La relation semi-empirique

(chapitre 1, équation 1.3) met en évidence la diminution de l'énergie du gap des semiconducteurs avec la température, Ceci est dû à une augmentation du paramètre de maille engendré par la dilatation thermique, les résultats de l'absorption optique sont bon accord avec ceux obtenues à partir de l'étude structurale (Tableau 4.2).

4.6.4. Propriétés de photoluminescence des films ZnO/Silice

La photoluminescence (PL) est une technique de spectroscopie permettant la caractérisation des propriétés optiques du matériau étudié. La configuration expérimentale de la photoluminescence (PL) permet de collecter les photons émis et de tracer le spectre d'émission du matériau. L'étude de ce spectre nous fournira des informations sur ses différentes propriétés telles que son gap, sa composition ainsi que la présence d'éventuel défauts à sa surface. Pour cela, les spectres de photoluminescence des films de silice pure et de films composites de ZnO/silice déposés par la technique dip-coating ont été enregistrés à la température ambiante en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 340 nm. Le film de silice pure et un des films composites ZnO/silice ont été recuits à 600 °C pendant 2 heures .Le second film composite ZnO/silice a subi dans les mêmes conditions un recuit à 500 °C. Notons que les films déposés par la technique spin-coating n'ont pas pu être caractérisés par la spectroscopie de photoluminescence à cause de la détérioration de leur surface.

Les spectres PL enregistrés entre 350 et 600 nm sont représentés sur la figure 4.23. Généralement, tous les spectres sont de faible intensité dans cette gamme spectrale. Le spectre de la silice pure recuit à 600 °C est caractérisé par 2 bandes de faible intensité à 380 et 540 nm et par un large plateau entre 466 et 540 nm. La bande commune à tous les spectres est celle située à 540 nm.

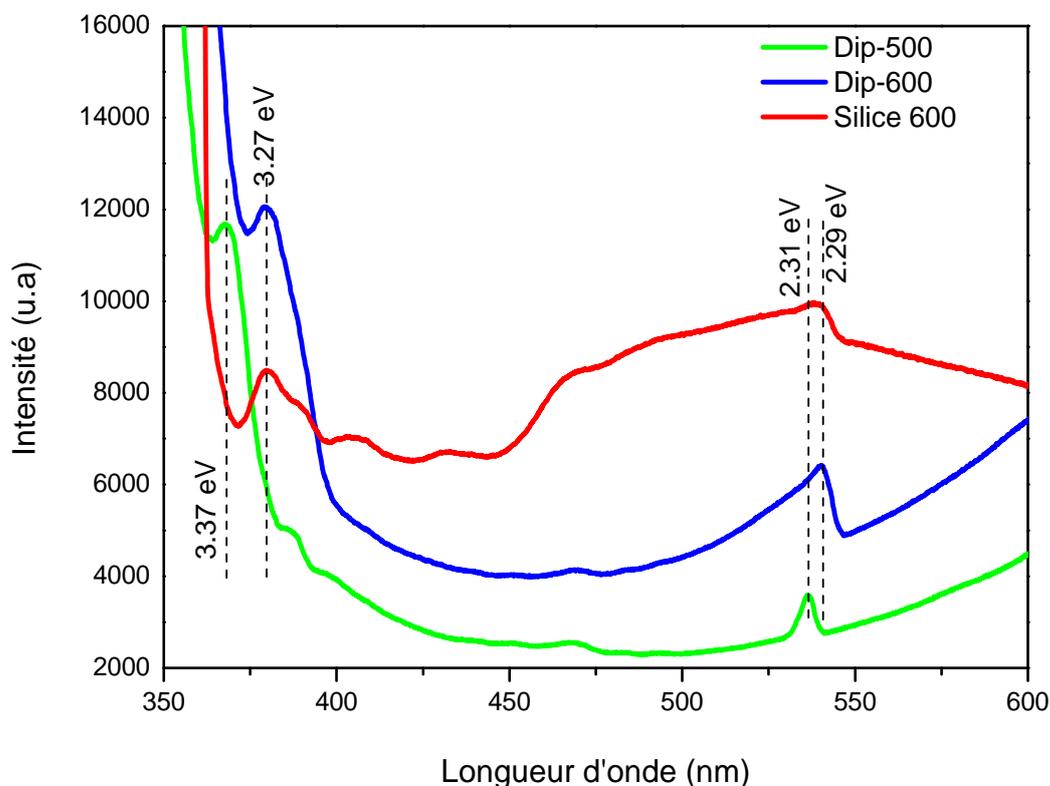


Figure 4.23: Spectre de photoluminescence des nanocomposites ZnO/SiO₂

Ce pic relativement large est dans le visible à ~540 nm (2,29 eV) pour tous les échantillons. Cette bande d'émission est due aux lacunes d'oxygène dans la matrice de silice [143]. Les 3 échantillons montrent une matrice d'oxyde fortement déficiente en oxygène (SiO_x, $x < 2$) et la nature des oxydes est différente dans des échantillons recuits à différentes températures (500 et 600 °C). On constate que ce pic d'émission se décale vers les grandes longueurs d'onde et s'amplifie avec l'augmentation de la température de recuit. Ceci montre que le recuit thermique favorise la création de défauts déficitaires en oxygène dans les films par la rupture des liaisons Si-O dans la matrice de SiO₂. La seconde bande d'émission propre au film de silice pure recuit à 600 °C est située aux environs de 380 nm (3.27 eV). Cette bande est observée aussi dans le spectre du film nanocomposite ZnO/Silice recuit à 600 °C. Ce pic d'émission à 380 nm est dû à la phase quartz [144- 146]. Song et al.[145] ont montré que cette bande est due à la présence de défauts de type O-Si-O à l'interface entre les

nanocristaux de Si et la silice SiO₂. Pour le film de la silice pure, une fois recuit à 600°C, une nouvelle phase (quartz) apparaît comme le montrent les mesures par la diffraction des rayons X (DRX). Cette bande n'est pas observée dans le film nanocomposite recuit à 500 °C, ce qui confirme que ce pic d'émission est dû à la phase quartz de silice. D'autre part, les bandes d'émission UV observées à 380 nm et 368 nm sont dues aux atomes de ZnO. On constate que le ZnO se comporte différemment dans la silice amorphe (film recuit à 500 °C) et dans la silice cristalline (film recuit à 600 °C). La position de la bande d'émission UV du ZnO dans une matrice donnée est en fonction de l'état cristallographique de cette dernière. Avec l'augmentation de la température de recuit, la bande UV du ZnO se décale vers les faibles énergies (diminution du gap optique). Cette diminution du gap est due à l'augmentation de la taille des cristallites suite au recuit thermique [147]. Ce résultat est considéré comme une propriété très intéressante pour l'utilisation de films ZnO/Silice dans des applications en optoélectronique et en photocatalyse.

Ces résultats préliminaires de photoluminescence semblent être très intéressants, ce qui va nous permettre d'étudier profondément, comme perspectives, les propriétés de photoluminescence des différents films nanocomposites de ZnO dispersé dans la silice et recuits à différentes températures.

Conclusion

Des films nanocomposite de ZnO / silice ont été déposés sur des substrats en verre par des techniques de revêtement dip-coating et spin-coating. La diffraction des rayons X a confirmé la présence des cristallites de ZnO de structure hexagonale ainsi que leur dispersion dans la matrice amorphe (la silice). Les pics correspondants aux cristallites de ZnO sont bien définis et témoignent de leur bonne qualité cristalline. Les films sont transparents et les particules de ZnO dans la silice ont une taille de 5 et 7 nm dans les films revêtus par dip-coating et spin-coating, respectivement.

La bande infrarouge de la liaison Zn-O se déplace vers la région des petits nombres d'onde après la dispersion des cristallites de l'aérogel ZnO dans la matrice de silice. Une forte bande de vibration Zn-O-Zn n'a été observée que dans un film composite de ZnO / silice élaboré par spin-coating. Le gap optique de la silice est fonction de la technique du dépôt utilisé. L'utilisation de particules d'aérogel de ZnO élaborées dans un milieu supercritique

comme soluté dans une solution de silice conduit à l'obtention de matériaux composites très intéressants pour des applications dans les dispositifs photoniques et optoélectroniques.

L'effet de recuit sur les propriétés physico-chimique a été également étudié, Les analyses structurales ont montré qu'à partir de recuits 600°C, une nouvelle phase cristalline de silicate de zinc (Zn₂SiO₄) a été obtenue à partir de la réaction entre le ZnO et la silice cristalline. Ce résultat a révélé l'effet de recuit sur la cristallisation des films mince élaborés. Les films déposés par spin-coating présentent toujours les meilleures qualités cristallines

Pour mener à bien cette étude, nous avons étudié les propriétés optiques des films obtenus à différentes températures de recuit. Les résultats de l'absorption confirment que l'énergie de la bande interdite du matériau étudié suit la relation semi-empirique et met en évidence la diminution de l'énergie du gap des semiconducteurs avec la température du recuit.

Les résultats de la PL à température ambiante ont mis en évidence qu'avec l'augmentation de la température de recuit, la bande UV du ZnO se décale vers les faibles énergies (diminution du gap optique). Par ailleurs, tous les films présentent une bande d'émission UV et une large bande de luminescence dans le visible. Cette propriété de luminescence fait de nos échantillons des matériaux potentiels pour des applications technologiques.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse est contribution à l'amélioration des propriétés des propriétés physico-chimiques du ZnO nanométrique par la modification du processus de son élaboration, par dopage et par dispersion dans une matrice amorphe transparente comme la silice.

Dans cette étude, des aérogels de ZnO pur et dopé par des atomes de cuivre (1, 2, 3, 4 et 5 % at) ont été élaborés par voie chimique dans les conditions de séchage supercritique de l'éthanol. Les aérogels élaborés ont été caractérisés pour étudier leurs propriétés structurales, morphologiques et optiques. Une fois élaborés, ces poudres nanométriques d'aérogels ont été introduites par inclusion directe dans une matrice de silice à l'état liquide. Des films nanocomposites ZnO/ silice déposés sur des substrats en verre ont été élaborés puis caractérisés.

Les aérogels de ZnO pur et dopés ont été analysés à la température ambiante sans aucun traitement thermique ou chimique supplémentaire. Les mesures de DRX ont révélé que les cristallites des aérogels élaborés ont une structure polycristalline de type würtzite de très haute qualité cristalline. L'analyse des données DRX a montré que les tailles des cristallites de ZnO et ZnO : Cu varient entre 32 et 38 nm et que le dopant Cu se substitue aux sites Zn. Les mesures ATG et les résultats EDAX ont montré que les aérogels sont dotés d'une extrême pureté. Les images MEB ont révélé une morphologie en forme de flocons de neige et l'état d'agglomération des nanocristallites n'a pas été affecté par la concentration en Cu. Les spectres d'absorption optique ont montré un décalage rouge du bord d'absorption dû à la fusion d'une bande d'impureté dans la bande de conduction. Lorsque la teneur en Cu augmente, l'intensité de photoluminescence visible diminue à cause de la diffusion du rayonnement d'excitation par les atomes de Cu adsorbés en surface et du processus de recombinaison non radiatif induit par l'impureté Cu. Les spectres de photoluminescence de tous les aérogels ont montré une émission UV à 388 nm et une large luminescence visible (490- 650 nm) formée avec deux émissions vertes (510 et 545 nm) et orange (612 nm).

La diffraction des rayons X sur le film de silice pure n'a révélé aucun pic de diffraction ce qui permet de déduire que cette matrice à un caractère amorphe. Les résultats

DRX des films nanocomposites ZnO /silice ont montré que les cristallites de ZnO introduites dans la matrice sont de structure würtzite et ont une taille entre 5 et 7 nm. Ceci montre que la méthode utilisée pour introduire les cristaux d'aérogel dans la silice est efficace. L'étude de l'absorption optique des films nanocomposites ZnO/silice a montré un décalage du bord d'absorption vers les hautes énergies par rapport à celui du cristal massif. L'analyse infrarouge des films de la silice et des films nanocomposites ZnO/SiO₂ a permis d'identifier les vibrations spécifiques de chaque espèce constituant ces deux matériaux. La bande infrarouge de la liaison Zn-O se déplace vers des nombres d'onde plus petits après la dispersion des cristallites de ZnO dans la matrice de silice. Les spectres de photoluminescence des films composites ZnO/silice déposés par la technique dip-coating ont montré un décalage vers les faibles énergies de la bande d'émission UV du ZnO dans la matrice de silice avec l'augmentation de la température de recuit.

De nombreux travaux expérimentaux restent encore à réaliser pour mieux comprendre l'étude de ce type de matériau nanocomposite. Les travaux réalisés dans cette thèse ont permis d'ouvrir de nouvelles perspectives de recherche, nous les citons comme suit :

- ✓ Elaboration et caractérisation des nanocomposites ZnO : Cu /SiO₂ (aérogel de ZnO dopé au cuivre dispersé dans une matrice de silice).
- ✓ Effectuer une étude approfondie sur l'effet du recuit sur les propriétés structurales et morphologique de la matrice hôte, et par conséquent sur les films nanocomposites.
- ✓ Proposition d'application des films nanocomposites ZnO : Cu / SiO₂ dans le domaine de l'optique et l'optoélectronique.

Références bibliographiques

- [1] L. Bakueva, S. Musikhin, E.H. Sargent, S. Schulz, Surface Science, Vol. 532-535, 828-831, (2003)
- [2] V. Medvedve, M. Kazes, S. Kan, U. Banin, Y. Talmon, N. Tessler, Synthetic Metals Vol. 137, 1047-1048, (2003).
- [3] M. Henini, Materials today, 48-53, (2002).
- [4] M. Henini, M. Bugajski, Microelectronics Journal Vol. 36, 950-956, (2005).
- [5] J.H. Marsh, D. Bhattacharyya, A. SaherHelmy, E.A. Avrutin, A.C. Bryce, Physica E, Vol. 8, 154-163, (2000).
- [6] A.J. Nozik, Physica E, Vol. 14, 115-120, (2002).
- [7] D. Bimberg, C. Ribbat, Microelectronics Journal, Vol. 34, 323-328, (2003).
- [8] Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications, Artech House, Inc, (2004).
- [9] <http://www.cheminst.ca/ncw/articles/findex.html>.
- [10] H. Zhou, Ph.D Université de Justus Liebig Allemagne (2002).
- [11] A. Ekimov, Physica Scripta, Vol. T 39, 217-222, (1991).
- [12] M. G. Bawendi , A.R. Kortan , M. L. Steirgwald, L . E. Brus, Journal of Chemical physics, Vol. 91, 7282-7290, (1989).
- [13] D. J. Norris, Al. L. Efros, M. Rosen, M. G. Bawendi, Physical Review B, Vol.53, N° 24, 16347- 16354, (1996).
- [14] D. J. Norris, M. G. Bawendi, Physical Review B, Vol. 53 N° 24, 16338-16346, (1996).
- [15] V. Albe, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, F. Paille, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1, (1997).
- [16] A. P. Alivisatos. J. Phys.Chem.100, 13226, (1996).
- [17] Les nanomatériaux, rapport de l'agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, (2006).
- [18] E. Ciuluculescu, Thèse de doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, (2007).
- [19] D. Bera, S.C. Kuiry, and S. Seal, Jom .56(1), 49-53, (2004).
- [20] J. Kumar Behera, National institute of technology India, (2010).
- [21] N. Ho, H. Woo Kim, Mater. Lett, 58, 938, (2004).
- [22] C. Jagadish, S.J. Pearton (eds.), Zinc Oxide: Bulk, Thin Films and Nanostructures,

Elsevier, Oxford, (2006).

[23] L. Vayssières, K. Keis, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist, Chem. Mater. 13, 4395, (2001).

[24] W. R. L. Lambrecht, A.V. Rodina and al., Physical Review B 65, 075207, (2002).

[25] C. Klingshirn, Phys. Stat. Sol. (b), 244, 3027, (2007).

[26] S. Panigrahi, A. Bera and D. Basak. Journal of Colloid and Interface Science 353, 30–38, (2011).

[27] H.Sajjad, thèse de doctorat université de Linköping, Sweden, (2008).

[28] C. Davesne, Thèse de doctorat, Université de Caen Basse-Normandie, (2014).

[29] A. Sahu, A. Khare, D. Deng, D. J. Norris. Chem. Commun, 48, 5458–5460, (2012).

[30] M. Andrew, Smith, X. Gao, S. humingNie, Photochemistry and Photobiology, 80, (2004).

[31] Roest, A. L., Kelly, J. J., Vanmaekelbergh, D., etMeulenkamp, E. A., Physical Review Letters, 89(3), p. 036801, (2002).

[32] D. Yu, Wang, C., Wehrenberg, B. L., etGuyot-Sionnest, P., Physical Review Letters, 92(21), p. 216802, (2004).

[33] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch. Phys. Rev. B, 60, 2340, (1999).

[34] L. Brus. The Journal of Quantum Electronics, QE-22, 1909, (1986).

[35] S. Suresh, Nanoscience and Nanotechnology, 3(3), 62-74, (2013).

[36] A. D. Yoffe, Advances in Physics, Vol. 51, No. 2, 799-890, (2002).

[37] A. P. Alivisatos, Science, New Series, Vol. 271, No.5251, 933-937, (1996),

[38] N.Hagura, T.Takeuchi, S.Takayama, F.Iskandar, K. okuyama. Journal of luminescence 31, 138-146, (2011).

[39] M. M. Can, S. Ismat Shah, M. F. Doty, C. R. Haughn and T. Firat, , Journal of Physics D: Applied Physics 45, (19), p. 195104, (2012).

[40] D.-H. Kim, G.-W.Lee and Y.-C. Kim, Solid State Commun. 152, 1711, (2012).

[41] H. Morkoc, U. Ozgur. zinc Oxide : Fundamentals, Materials and Device Technology, WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, (2009).

[42] B. Zhang, C. Yang, J.Z. Wang, L.Q. Shi, H.S. Cheng. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 332, 126–129, (2014).

[43] C. Yang , B. Zhang, J.Z. Wang, L.Q. Shi, H.S. Cheng, T.Y. Yang, W. Wen, F.C.Hu. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 283, 24–28, (2012)

- [44] E. Boulbar, Thèse de doctorat d'état Université d'Orléans, (2010).
- [45] F. Ehrhardt, Thèse de doctorat d'état Université de Strasbourg, (2013).
- [46] G. Cao, Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, properties and applications, Imperial college Press, UK, (2004).
- [47] U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J.Cho, and H. Morkoç, Journal of Applied Physics, vol. 98, p. 041301, Aug. (2005).
- [48] L. Znaidi, "Sol-gel-deposited ZnO thin films : A review," Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials, vol. 174, pp. 18–30, Oct, (2010).
- [49] H. Zeng, J. Cui, B. Cao, U. Gibson, Y. Bando, and D. Golberg, Science of Advanced Materials, vol. 2, pp. 336–358, Sept. 2010.
- [50] Livage, J. Revue Verre, Vol. 6, (2000).
- [51] F. D. Hodgson et J. E. Amis. Physical Review A, 41, 2, 1182, (1990).
- [52] J. E. Martin, D. Adolf, J. P. Wilcoxon. Physical ReviewA , 39, 3, 1325, (1989).
- [53] B. Didier, Thèse de doctorat d'état Université de Savoie, (2005).
- [54] G. Robin, F. Vander Meulen, N. Wilkie-Chancellor, In : 10ème Congrès Français d'Acoustique, Lyon, Avril, (2010).
- [55] Y. Masmoudi, Thèse de doctorat d'état Ecole des Mines de Paris, Solids, 144, 32-44, (2006).
- [56] W. Goncalves Thèse de doctorat d'état Université de Lyon, (2017).
- [57] S Guillaume, Thèse de doctorat d'état Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), (2015).
- [58] L.D. Landau, B.G Levich, ActaPhysiochim, URSS 17, 42-54, (1942).
- [59] E. Kontturi, L. Johansson, K. S. Kontturi, P. Ahonen, Langmuir, 23, 9674-9680, (2007).
- [60] D. Meyerhofer, J. Appl. Phys., 49, 3993, (1978).
- [61] W. H. Bragg and W. L. Bragg, the Reflection of X-rays by Crystals, Proc. R. Soc. Lond. A88, (605), 428–438, (1913).
- [62] H. RISITE, Thèse de doctorat d'état Université Mohammed V, (2015).
- [63] I. Langmuir, Journal of the American Chemical Society, vol 40(9), 1361-1403, (1918).
- [64] J.H. Lambert, *Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*, Sumptibus Viduae EberhardiKlett, (1760).

- [65] S.D. Rebekal, S.M. Sundar, R. Venkataraman, K.U. Reddy, C. Prema, *J. Appl. Phys. Eng.*1(6), 1, (2016).
- [66] N. Vigneshwaran, S. Kumar, A.A. Kathe, P.V. Varadarajan, V. Prasad, *Nanotechnology* 17, 5087, (2006).
- [67] B.D. Cullity, S.R. Stock. *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd Ed, Prentice-Hall Inc, (2001).
- [68] U. Seetawan, S. Jugsujinda, T.Seetawan¹, A.Ratchasin, C. Euvananont, C.Junin, C. Thanachayanont, P.Chainaronk, *Materials Sciences and Applications*, 2, 1302-1306, (2011).
- [69] P.Sawdh P.S., D.K. Kulkarni, *B. Mater. Sci.*, 24, 47, (2001).
- [70] D. Djouadi, A. Aksas, A. Chelouche, *Annales de Chimie-Science des Matériaux*, 35 (5), 255, (2010).
- [71] M. Meddouri, D. Djouadi, A. Chelouche, T. Touam, A.Chergui, *Applied Physics*, 66, 10402, (2014).
- [72] D. Raoufi, *Renewable Energy*, 50, 932, (2013).
- [73] A. Aimable, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, P. Bowen, *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 591, (2010).
- [74] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, *Materials*, 7, 2833, (2014).
- [75] B. Veriansyah, J.D. Kim, B. K. Min, Y. H. Shin, Y.W. Lee, J. Kim, *The Journal of Supercritical Fluids*, 52(1), 76, (2010).
- [76] N. A. Salahuddin¹, M. El-Kemary, E.M. Ibrahim, *Nanoscience and Nanotechnology*, 5(4), 82-88, (2015).
- [77] E.A. Meulenkamp, *The Journal of Physical Chemistry B*, B102, 5566, (1998).
- [78] I. M. El-Nahhal, J. K. Salem, S. Kuhn, T. Hammad, .Hempelmann, S. Al Bhaisi, *Powder Technology*, 287, 439, (2016).
- [79] N. Veissid, C.Y. An, A. Ferreira da Silva, et al. *Materials Research Bulletin*, 2, 279, (1999).
- [80] V.N. Thaweesaeng, S. Supankit, W. Techidheera, W. Pecharapa, *Energy Procedia* 34, 682, (2013).
- [81] W. Khan, Z.A. Khan, A.A. Saad, S. Shervani, A. Saleem, A.H. Naqvi, *Int. J. Mod. Phys.*22, 630, (2013).
- [82] S. Khosravi-Gandomani, R. Yousei, F. Jamali-Sheini, N.M. Huang, *Ceram. Int.* 40, 7957, (2014).
- [83] S. Singhal, J. Kaur, T. Namgyal, R. Sharma, *Physica B* 407, 1223, (2012).
- [84] Z. Zhang, J.B. Yi, J. Ding, L.M. Wong, H.L. Seng, S.J. Wang, J.G. Tao, G.P. Li, G.Z. Xing, T.C. Sum, C.H.A. Huan, T. Wu, *J. Phys. Chem. C* 112(26), 9579, (2008).

- [85] D. Wanga, J. Zhou, G. Liu, J. Alloys Compd. 487, 545, (2009).
- [86] S. Singha, J. Kaur, T. Namgyal, R. Sharma. Physica B 407, 1223–1226, (2012).
- [87] X. Peng, J. Xu, H. Zang, B. Wang, J. Lumin, 128, 297, (2008).
- [88] C.S. Barrett, T.B. Massalski, Structures of Metals: Crystal-lographic Methods, Principles and Data. (Pergamon Press, Oxford, 654, (1980).
- [89] B. Kulyk, B. Sahraoui, V. Figà, B. Turko, V. Rudyk, V. Kapustianyk, J. Alloys Compd. 481, 819, (2009).
- [90] K. Milenova, I. Stambolova, V. Blaskov, A. Eliyas, S. Vassilev, M. Shipochka, J. Chem. Technol. Metallurgy 48(3), 259, (J. Univ. Chem. Technol. Metallurgy), (2013).
- [91] Y. Chen, X.L. Xu, G.H. Zhang, H. Xue, S.Y. Ma, Physica, B 404, 3645, (2009).
- [92] C. Davesne, Thèse de doctorat, Université de Caen Basse-Normandie, (2014).
- [93] C.S. Li, Y.N. Li, Y.L. Wu et al. Journal of Materials Chemistry, 19, 1626, (2009).
- [94] S. Muthukumar, R. Gopalakrishnan, Opt. Mater. 34, 1946, (2012).
- [95] Y.S. Sonawane, K.G. Kanade, B.B. Kale, R.C. Aiyer, Mater. Res. Bull. 43, 2719, (2008).
- [96] K. Salehi, H. Daraei, P. Teymouri, B. Shahmoradi, A. Maleki, Desalination and Water Treatment, 1–7, (2015).
- [97] S.D. Rebeke, S.M. Sundar, R. Venkataraman, K.U. Reddy, C. Prema, J. Appl. Phys. Eng. 1(6), (2016).
- [98] N. Vigneshwaran, S. Kumar, A.A. Kathe, P.V. Varadarajan, V. Prasad, Nanotechnology 17, 5087, (2006).
- [99] S.D. Rebeke, S.M. Sundar, R. Venkataraman, C. Prema, P. Jayamurugan, Int. J. Chem. Phys. Sci. 4(6), 37, (2015).
- [100] A. Samavati, A.F. Ismail, H. Nur, Z. Othaman, M.K. Mustafa, Chin. Phys. B 25(7), 077803, (2016).
- [101] O. Marin, G. Grinblat, A.M. Gennaro et al. Superlattices and Microstructures, 79, (2015).
- [102] A.B. Djurisic, Y.H. Leung. Small, 2, (8–9), 944, (2006).
- [103] D. Sahu, B.S. Acharya, N.R. Panda, Int. Conf. Cond. Mat. Appl. Phys. (ICC 2015) AIP Conf. Proc. 1728, 020165, (2016).
- [104] D. Sahu, N.R. Panda, B.S. Acharya, A.K. Panda, Ceram. Int. 40(7B), 11041, (2014).
- [105] D. Sahu, N.R. Panda, B.S. Acharya, A.K. Panda, Opt. Mater. 6(8), 1402 (2014)
- [106] W. Li, Z. Bin, C.L. Xian, Z.W. Jun, Sci. China Ser. B, 50(2), 224, (2007).

- [107] J.H. Zheng, J.L. Song, Q. Jiang, J.S. Lian, *J. Mater. Sci.* 23, 1521, (2012).
- [108] I. Markevich, T. Stara, L. Khomenkova, V. Kushnirenko, L. Borkovska, *AIMS Mater. Sci.* 3(2), 508, (2016).
- [109] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* 84, 2287, (1998).
- [110] H.S. Kang, J.W. Kim, S.H. Lim, H.W. Chang, G.H. Kim, J.H. Kim, S.Y. Lee, *SuperlatticeMicrost.* 39, 193, (2006).
- [111] J. Nayak, S. Kimura, S. Nozaki, *J. Lumin.*129, 12, (2009).
- [112] M. Wang, F. Ren, G.Cai, Yi.Liu, S. She, L.Guo, *NanoResearch*, (2014).
- [113] A. Rahmati, A.B. Sirgani, M. Molaei, M. Karimipour, *Eur. Phys. J. Plus* 129(250), 14250, (2014).
- [114] A. Laurentowska, T. Jesionowski, *Physicochem. Probl.Miner.Process.* 48(1), 63–76, (2012).
- [115] C. L. Fang, K. Qian, J. Zhu, S. Wang, X. Lv, S. H. Yu, *Nanotechnology* 19, 125601, (2008).
- [116] S. Y. Tan, S. R. Shannigrahi, S. H. Tan, F. E. H. Tay *J. Appl. Phys.*103, 094105 (1-4), (2008).
- [117] F.A. Harraz, A.A. Ismail, A.A. Ibrahim, S.A. Al-Sayari, M.S. Al-Assiri, *Chem. Phys.Lett.* 639, 238–242, (2015).
- [118] A. Alia, A. Adel, R. Najmye, A. Al-Hajryc, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 275, 37–46, (2014).
- [119] V. Musat, E. Fortunato, S. Petrescu , A. M. Botelho do Rego, *phys. stat. sol. (a)* 205, No. 8, 2075–2079, (2008).
- [120] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Journal of colloid end interface science* 26, 62—69, (1968).
- [121] A.EdaOnar, G. Şogen, U. Can Özögüt, E.Erkoç, A. Kalemtaş, T.Tavşanoğl, *UCTEA Chamber of Metallurgical & Materials Engineers*, No.18, (2016).
- [122] W. Widiyastuti, I. Maula, T. Nurtono, F.Taufany, S. Machmudah, S. Winardi, C.Panatarani, *Chemical Engineering Journal* 254, 252–258, (2014).
- [123] J. Sun, T. Yang, G. Du, G. Liang, J. Bian, L. Hu, *Appl. Surf.Sci.* 253, 2066–2070, (2006).
- [124] Ostwald, *WLehrbuch der AllgemeinenChemie*, vol.2, part 1. Leipzig, Germany, (1896).
- [125] T. Kim, K. Lee, *J. Korean Phys. Soc.* 56, 805, (2010).
- [126] G. Fang, D. Li, B. L. Y ao, *Vacuum* 68, 363, (2003).
- [127] W. Walter, S. Chu, *MaterialsLetter* 55, 67, (2002).

- [128] V.Biju, S.Neena, V.Vrinda, S.L.Salini, J.Mater.Sci., 43,1175, (2008).
- [129] M. A. Karakassides, D.Gournis, D. Petridis, Clay Minerals, 34,429-438,(1999).
- [130] A. Laurentowska, F. Ciesielczyk, K. Siwinska-Stefanska, T. Ffesionowski, Pigment and Resin Technology, 41/4, 199-209, (2012).
- [131] A. E. Raevskaya, Ya. V. Panasiuk, O. L. Stroyuk, S. Ya. Kuchmiy, V. M.Dzhagan, A.G. Milekhin, N. A. Yeryukov, L. A. Sveshnikova, E. E. Rodyakina,V. F. Plyusninand D. R. T. Zahn, The Royal Society of Chemistry 4, 6339 –63401, (2014).
- [132] A. Mossad Ali, A. A. Ismail, R. Najmy, A. Al-Hajry, , Thin Solid Films,2014,558, 378.
- [133] I. M. El-Nahhal, J. K. Salem, S. Kuhn,T.Hammad, R.Hempelmann, S. Al Bhaisi , Powder Technology, 287, 439, (2016).
- [134] R. Moleski, E. Leontidis, F. Krumeich, Journal of Colloid and Interface Science, 302,246, (2006).
- [135] K. H. Choi, J. Y. Kim, Y.S. Lee, H.J. Kim, Thin Solid Films 341 152, (1999).
- [136] M. Ali Yildirm, A. Ates, Opt. Commun.283 1370, (2010).
- [137] El Mir, L., Amlouk, A., Barthou, C., Alaya, S.,Physica B 388, 412–417, (2007).
- [138]T. Tani, K.Takatori, S.E.Pratsinis, R and D Review of Toyota CRDL, Vol. 40, N°1, (2004).
- [139]Y. R. Park, J. Kim, Y. S. Kim, Applied Surface Science 255 (22) 9010-9014, (2009).
- [140] Li-Lan Yang, Yi-Sheng Lai, J.S. Chen J. Mater. Res., Vol. 20, No. 11, (2005).
- [141] A. E. Raevskaya, a. V. Panasiuk, O. L. Stroyuk, S. Ya. Kuchmiy,V. M. Dzhagan, A. G. Milekhin, N. A. Yeryukov, L. A. Sveshnikova, E. E. Rodyakina, V. F. Plyusnin, D. R. T. Zahn, RSCAdv, 4, 63393–63401, (2014).
- [142] V. Nikolic, V. Jokanovic.Radic, B. Grbic, B. Jokanovic, D. Iznovar, Journal of optoelectronic and advanced materials, Vol. 11, No. 3, 243 – 250, (2009).
- [143] P.K.Giri, S.Bhattacharyya ,R.Kesavamoorthy ,B.K.Panigrahi,K.G.M.Nair, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol .9, 1–7, (2009).
- [144] N.Kristianpoller, M.Abu-Rayya, R.Chen, Journal of Luminescence, 60&61,540-543, (1994).
- [145] H.Z.Song, X.M. Bao, N.S. Li, and X.L.Wu, Appl. Phys. Lett.72, 356, (1998).
- [146] Razdobreev, H. El Hamzaoui, V. Yu.Ivanov, E. F. Kustov, B. Capoen, and M.Bouazaoui, OpticsLetters, 35, N°9, pp-1341-1343, (2010).
- [147] Zhong Lin Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and Applications, J. Phys. Condens, Matter 16, R829–R858, (2004)

Résumé

Synthèse et caractérisations d'aérogels de ZnO et de couches minces nanocomposites ZnO/silice

Le présent travail rassemble plusieurs et différents résultats concernant l'élaboration ainsi que les caractérisations structurale et optique des aérogels de ZnO pur et dopé cuivre ainsi que les nanocomposites ZnO/silice. L'élaboration des aérogels a été réalisée par le procédé sol-gel associé au séchage dans les conditions supercritiques de l'éthanol. Les films minces nanocomposites ZnO/silice ont été déposés par les techniques spin-coating et dip-coating sur des substrats en verre. La solution utilisée pour la déposition des nanocomposites est obtenue par inclusion directe des aérogels de ZnO pur dans la silice à l'état liquide.

L'analyse ATG et les études EDAX des aérogels élaborés confirment la grande pureté des échantillons et l'incorporation d'atomes de Cu dans le réseau ZnO. Les spectres d'absorption optique montrent un décalage rouge de la bande interdite due à la fusion d'une bande d'impuretés dans la bande de conduction. Les spectres de photoluminescence à température ambiante des aérogels ZnO pur et dopés montrent une émission UV étroite à 388 nm et une large luminescence visible (490- 650 nm). Le spectre PL visible est formé de deux émissions vertes (510 et 545 nm) et une orange (612 nm). Lorsque la teneur en Cu augmente, l'intensité de photoluminescence visible diminue à cause de la diffusion du rayonnement d'excitation par les atomes dopants adsorbés en surface et du processus de recombinaison non radiatif introduit par Cu. Les films composites de ZnO / silice déposés sont transparents et les cristallites de ZnO dans la silice ont une taille entre 5 et 7 nm. La bande infrarouge de la liaison Zn-O se déplace vers des nombres d'onde plus petits après la dispersion des cristallites de ZnO dans la matrice de silice. Une intense bande due à la vibration Zn-O-Zn a été mise en évidence dans le film élaboré par spin-coating.

L'étude de l'effet du recuit sur les propriétés physico-chimiques des nanocomposites élaborés montre un décalage du spectre d'absorption et de la bande d'émission UV du ZnO dans la matrice de silice vers les faibles énergies avec la température de recuit.

Mots clés : *aérogels, nanocomposites, ZnO, silice, dopant au Cu, sol-gel, spin-coating, dip-coating, absorption optique, FT-IR, DRX, ATG, MEB, EDAX, Photoluminescence.*

Abstract

Synthesis and Characterizations of ZnO aerogels and ZnO / Silica thin films nanocomposites

The present work brings together several and different results concerning the elaboration , structural and optical characterizations of pure and Cu-doped ZnO aerogels and ZnO / silica nanocomposites thin films. The aerogels synthesis was carried out by the sol-gel process associated with drying under supercritical conditions of ethanol. The ZnO / silica nanocomposite thin films were deposited by the spin-coating and dip-coating techniques on glass substrates. The used solution for films deposition is obtained by direct inclusion of ZnO aerogel crystallites in the liquid state silica.

TGA and EDAX results confirm the high purity of the aerogels and the incorporation of Cu atoms into ZnO lattice. ATG analysis and EDAX studies confirm the high purity of the aerogels and the incorporation of Cu atoms in ZnO lattice. Optical absorption spectra show a red shift of the band-gap due to the merging of an impurity band into the conduction band. The room temperature photoluminescence spectra of the undoped and Cu-doped ZnO aerogels show a narrow UV emission at 388 nm and a broad visible luminescence (490- 650 nm). The visible PL spectrum is formed with two green (510 and 545 nm) and one orange (612 nm) emissions. As the Cu content increases, the visible photoluminescence intensity decreases due to the scattering of the excitation radiation by surface-adsorbed dopant atoms and the non-radiative recombination process introduced by Cu atoms. The deposited ZnO / silica composite films are transparent and ZnO crystallites in the silica have a size between 5 and 7 nm. The infrared band of Zn-O bond shifts to smaller wave numbers after the dispersion of ZnO crystallites in the silica matrix. An intense band due to the Zn-O-Zn vibration was observed only in the nanocomposite film deposited by spin-coating technique.

The study of the effect of annealing on the physico-chemical properties of the elaborated nanocomposites shows a shift of the absorption spectrum and the UV emission band of ZnO in the silica matrix towards the low energies with the annealing temperature.

Key words: aerogel, nanocomposites, ZnO, Cu dopant, silica, sol-gel, spin-coating, dip-coating, optical absorption, FT-IR, XRD, TGA, SEM, EDAX, Photoluminescence.