



HAL
open science

Elaboration par voie hydrothermale d'une hétérojonction à base de ZnO/PbS déposée sur un substrat conducteur, transparent et flexible pour application photo-électrochimique

Lobna Manoubi

► **To cite this version:**

Lobna Manoubi. Elaboration par voie hydrothermale d'une hétérojonction à base de ZnO/PbS déposée sur un substrat conducteur, transparent et flexible pour application photo-électrochimique. Chimie. Université Claude Bernard - Lyon I; École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Tunis, 2023. Français. NNT : 2023LYO10126 . tel-04565661

HAL Id: tel-04565661

<https://theses.hal.science/tel-04565661>

Submitted on 2 May 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

EN COTUTELLE avec l'Université de Tunis

École Doctorale N° 206

Chimie des Matériaux-Sciences Physiques

Discipline: Chimie

Soutenue le 11/07/2023, par :

Lobna MANOUBI

**Elaboration par voie hydrothermale d'une
hétérojonction à base de ZnO/PbS déposée sur un
substrat conducteur, transparent et flexible pour
application photo-électrochimique**

Devant le jury composé de :

COCHEZ Marianne	Professeure, Université de Lorraine	Rapporteure
ABDELGHANI Adnane	Professeur, Université de Carthage	Rapporteur
PILLONNET Anne	Professeure, Université Lyon 1	Présidente
BOUKHACHEM Abdelwaheb	Maitre de Conférences, Centre de Recherches et des Technologies de l'Energie (CRTEen)	Examineur
GOUTAUDIER Christelle	Professeure, Université Lyon 1	Directrice de thèse
CHTOUROU Radhouane	Professeur, Centre de Recherches et des Technologies de l'Energie (CRTEen)	Co-directeur de thèse
SLIMI Bechir	Chercheur, Université Paris Cité	Invité

Dédicace

A ma famille pour l'amour qui illumine toujours mon chemin.

Je vous aime tous.

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé dans le cadre d'une thèse en cotutelle, entre le Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) à l'université Claude Bernard Lyon 1, au sein de l'équipe Thermodynamique des Matériaux et Procédés (TMP) et le laboratoire des Nanomatériaux et des Systèmes pour les Energies Renouvelables (LaNSER) au Centre de Recherche et des Technologies de l'Énergie en Tunisie. Cette thèse m'a offert l'opportunité de collaborer avec une équipe pluridisciplinaire composée de physiciens et de chimistes, qui m'ont apporté leur soutien scientifique et technique tout au long de cette recherche.

J'aimerais commencer par exprimer tout particulièrement mes remerciements et ma gratitude envers ma directrice de thèse, Christelle Goutaudier, Professeure à l'université Lyon 1 pour son grand soutien, son encouragement, sa guidance, sa patience et le partage de son immense savoir tout au long de cette thèse de doctorat. Je suis très reconnaissante pour toutes les connaissances et l'expérience que j'ai acquises auprès de ces deux institutions dans tous les aspects de ma vie. Je tiens également à la remercier d'avoir accordée une attention constante, une motivation et des encouragements qui ont rendu cette thèse possible.

Je tiens également à exprimer ma gratitude au Pr Chtourou Radhouane, professeur au laboratoire et directeur du centre de recherche et des technologies de l'énergie de Borj Cedria pour m'avoir proposé et dirigé ce sujet, j'apprécie fortement ses hautes qualités scientifiques et valeurs humaines.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à Mr Bechir Slimi, assistant de recherche dans le laboratoire LANSER, pour tout le temps qu'il m'a consacré, toute la patience dont il a fait preuve et toutes les qualités humaines qu'il possède, pendant toute la durée qu'on a passée ensemble à travailler sur ce sujet.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur Adnane Abdelghani, Professeur à l'institut National des Sciences Appliquées de Tunis, d'avoir accepté d'être un rapporteur.

Je tiens également à remercier Madame Marianne COCHEZ, Professeure à l'Université de Lorraine, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en acceptant de juger ce travail en qualité de rapporteur et de faire partie au jury.

Je remercie aussi Monsieur, Abdelwaheb Boukhachem au centre de recherche et des technologies de l'énergie de Borj Cedria, d'avoir accepté de juger ce travail en qualité d'examineur et de faire partie au jury.

Mes sincères remerciements vont également à Madame, Anne Pillonnet, Professeure à l'université Lyon1 qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury comme examinatrice de ce travail.

Je remercie Bruno Gardiola pour m'avoir initié à la diffraction des rayons X et l'aide qu'il m'a apporté pour effectuer les observations en microscopie électronique à balayage (MEB).

Je remercie également Rodica Chiriac pour l'initiation au calorimètre C80, le temps d'expérience mis à ma disposition, la réalisation des analyses thermogravimétriques mais également pour sa sympathie et bonne humeur communicative et aussi François Toche pour son aide et la réalisation des analyses thermogravimétriques.

Je remercie les membres du laboratoire LMI, particulièrement ceux de mon équipe.

Je remercie profondément ma sœur, mes cousines et mes amis.

Je remercie également mon mari qui m'a toujours soutenue et pour m'avoir toujours poussé à aller de l'avant.

Je remercie mes parents pour tout ce qu'ils ont fait pour moi. Ils se sont beaucoup sacrifiés pour m'offrir toutes les conditions nécessaires afin que je puisse devenir ce que je suis.

Ma reconnaissance envers eux est inexprimable.

Table des matières

Introduction générale	1
CHAPITRE I :Contexte et état de l'art	
I. Physique des cellules solaires à jonction p-n	6
I.1 Notions de base sur les semi-conducteurs :	6
I.1.1. Types des semi-conducteurs :	7
I.1.2. Jonction p-n :	8
I.2. Applications des semi-conducteurs aux cellules solaires :	10
I.2.1. Les cellules photovoltaïques (PV) :	10
a) Principe :	10
b) Historique du photovoltaïque :	10
c) Générations de cellules photovoltaïques :	11
I.2.2. Les cellules photoélectrochimiques (PEC) :	14
a) Principe :	14
b) Interface semi-conducteur/électrolyte	16
c) Choix des électrodes pour le système PEC :	16
II. Les matériaux choisis :	17
II.1 L'oxyde de zinc (ZnO) :	17
II.1.1. Propriétés générales et applications :	17
II.1.2. Structures cristallines.....	20
II.1.3. Propriétés optiques et niveaux de défauts	22
II.1.4. Nanostructures unidimensionnelles 1D :	23
a) Les nanorods de ZnO :	24
b) Les nanotubes de ZnO :	25
c) Les nanofils de ZnO :	26
II.2 Les sulfures métalliques :	27
II.2.1. Les chalcogénures métalliques :	27
II.2.2. Le sulfure de plomb (PbS) :	28
a) Structure cristalline :	28
b) Méthodes de dépôt et morphologie de nanostructures PbS :	29
c) Applications de PbS :	31
II.3 L'hétérojonction ZnO/PbS.....	32

Chapitre II :Méthodes d'élaboration des nanostructures et techniques de caractérisation

I. Croissance de ZnO en solution :.....	44
I.1 Procédé sol-gel :.....	44
I.2 Processus de croissance par voie hydrothermale :.....	48
I.3. Produits chimiques utilisés.....	54
II. Techniques de caractérisation :.....	55
II.1 Caractérisation structurale et morphologique :.....	55
II.1.1. Diffraction de rayons X (DRX) :.....	55
a) Fiches de référence :.....	56
b) Calcul des constantes de réseau :.....	57
c) Taille moyenne des cristallites :.....	58
d) Coefficient de texture des couches :.....	58
II.1.2. Microscopie électronique à balayage :.....	59
II.3. Caractérisation optique :.....	59
II.3.1. Spectroscopie UV-Visible :.....	59
II.3.2. Photoluminescence (PL) :.....	60
II.3. Comportement thermique :.....	60
II.4. Caractérisation photo-électrochimique.....	62

Chapitre III :Optimisation des couches minces de ZnO par voie sol-gel sur différents types de substrats

I. Croissance de couches minces de ZnO sur un substrat de verre.....	73
I.1 Préparation des films minces de ZnO sur substrat de verre par la technique sol-gel :.....	73
I.2 Caractérisation morphologique et structurale :.....	74
I.2.1. Caractérisation structurale :.....	74
I.2.2. Influence du nombre de dépôts sur la morphologie des couches :.....	75
I.3 Caractérisation optique par photoluminescence (PL) :.....	77
II. Croissance de couches d'amorces de ZnO sur un substrat flexible ITO/PET :....	78
II.1 Dépôt de la couche d'amorce de ZnO.....	78
II.1.1. Nettoyage de substrat :.....	78
II.1.2. Protocole de dépôt et séchage :.....	79
II.2. Morphologie des couches.....	80

II.3. Caractérisation structurale des couches d'amorce :	82
II.3.1. Influence de la nature du solvant :	84
II.3.2. Influence du nombre de couches :	84
II.3.3. Influence de la durée de recuit :	85
a) Solvant : 2-méthoxyéthanol	85
b) Solvant : isopropanol.....	87
II.3. Propriétés optiques :	89
II.3.1. Spectroscopie UV-Visible :	89
a) Influence du nombre de couches	89
b) Influence de la durée de recuit	90
II.3.2. Photoluminescence :	91
III. Conclusion :	93
Chapitre IV : Elaboration par voie hydrothermale et caractérisation des nanofils de ZnO	
I. Protocole de croissance des NFs.....	96
I.1. Les différentes conditions expérimentales :	96
I.2. Comportement thermique lors de la croissance en autoclave – suivi par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :	97
I.2.1. Influence de la concentration des précurseurs :	98
I.2.2. Influence du taux de remplissage :	99
I.2.3. Interprétation des phénomènes calorimétriques :	100
II. Caractérisation morphologique et structurale des NFS de ZnO :	102
II.1. Influence de la couche d'amorce	102
II.2. Influence de la concentration des précurseurs :	104
II.2.1. A partir de la couche d'amorce S1 (2-méthoxyéthanol).....	104
II.2.2. A partir de la couche d'amorce S2 (isopropanol)	108
II.3. Influence du taux de remplissage de l'autoclave :	110
II.3.1. A partir de la couche d'amorce S1 (2-méthoxyéthanol).....	110
II.3.2. A partir de la couche d'amorce S2 (isopropanol)	111
II.4. Influence de la température de dépôt :	112
II.5. Influence du temps de croissance :	115
II.6. Conclusions partielles sur les paramètres de croissance :	117
III. Caractérisation optique.....	118

III.1. Spectroscopie de photoluminescence :.....	118
III.1.1. Effet du taux de remplissage :.....	118
III.1.2. Effet de la concentration des précurseurs :.....	120
III.2. Spectroscopie UV-Visible	122
III.2.1. Effet de la concentration des précurseurs :.....	122
IV. Conclusion :.....	124
Chapitre V : Synthèse et caractérisation de l'hétérojonction ZnO/PbS	
I. Réalisation des dépôts de PbS.....	127
I.1. Synthèse de films de PbS:.....	127
I.1.1. Série 1 : Effet de la concentration d'urée.....	127
I.1.2. Série 2 : Effet de la concentration de nitrate de plomb.....	128
I.2. Synthèse de l'hétérojonction ZnO@PbS par voie hydrothermale :.....	128
II. Caractérisation structurale et morphologique	129
II.1. Caractérisation des films de PbS sur substrat ITO/PET :.....	129
II.1.1. Série1 : Effet de la concentration d'urée.....	129
II.1.2. Série 2 : Effet de la concentration de Nitrate de Plomb :.....	131
II.2. Caractérisation de l'hétérojonction ZnO/PbS :.....	132
II.2.1. Série1 : Effet de la concentration de l'urée.....	133
II.2.2. Série 2 : Effet des concentrations de Nitrate de plomb pour $C_{urée}=0.3M$ sur l'hétérojonction :.....	136
II.2.3. Série 3 : Effet des concentrations de $(Pb(NO_3)_2)$ pour $C_{urée}=0.4M$ sur l'hétérojonction :.....	139
III. Propriétés optiques :.....	142
III.1. Absorption UV-visible	142
III.1.1. Influence de la concentration d'urée :.....	142
III.1.2. Influence de la concentration de nitrate de plomb :.....	143
III.2. Photoluminescence :.....	144
III.2.1. Influence de la concentration de nitrate de plomb :.....	147
III.3. Etude photo-électrochimique :.....	147
III.3.1. Voltammétrie à balayage linéaire :.....	148
III.3.2. Méthode Chrono-ampérométrique $J_{ph}= f(t)$	152
IV. Conclusion :.....	153
Conclusion générale :.....	157

Liste des figures

Figure 1 : Schéma de l'hétérojonction à base des NFs de ZnO formant une structure coeur/coquille n-ZnO/p-PbS. D'après (Zhu, 2017).....	3
Figure I.1 : Spectre du rayonnement solaire (Labouret, 2005)	5
Figure I.2 : Evolution temporelle de la capacité de puissance électrique par technologies (AIE, 2022).....	6
Figure I.3: Schématisation de la structure énergétique électronique des solides. (Neerden, 2015).....	7
Figure I.4 : Diagramme de bande d'un semi-conducteur intrinsèque (pur). Le niveau de Fermi se situe au milieu de la bande interdite (Neerden, 2015)	8
Figure I.5 : Représentation des niveaux d'énergie du (a) Semi-conducteur extrinsèque de type n et (b) Semi-conducteur extrinsèque de type p (E_D niveau donneur ; E_A niveau accepteur).....	8
Figure I.6 : (a) Schéma d'une jonction p-n (b) : Diode à jonction p-n en polarisation directe.....	9
Figure I.8 : Schéma simple des phénomènes photovoltaïques dans les matériaux semi-conducteurs à jonction p-n (Fonash, 2010)	10
Figure I.9 : Évolution des rendements de conversion photovoltaïque pour différentes technologies de semi-conducteurs (Green, 2022).....	13
Figure I.10(a) : Courbe $i = f(E)$ à l'obscurité et sous illumination pour un semi-conducteur de type n (Peng, 2012).	14
Figure I.10(b) : Principe d'une cellule photoélectrochimique (PEC) avec une photoélectrode de type n, (I) : Illumination ; (II) : Séparation de charge ; (III) : Migration de charge ; (IV) : Recombinaison de charge (V) : Réaction redox. CB= bande de conduction, VB = bande de valence, E_g = bande interdite (Li, 2015).....	15
Figure I.11 : Schéma de principe d'une cellule photoélectrochimique pour la photo-électrolyse de l'eau (Bak, 2002)	15
Figure I.12 : Schéma des niveaux d'énergie à l'interface semi-conducteur (type n)/ électrolyte (Hassan, 2011).....	16
Figure I.13 : Position énergétique de plusieurs semi-conducteurs à pH = 0. L'échelle d'énergie est indiquée en électronvolts en utilisant comme référence soit l'électrode normale à hydrogène (ENH), soit le niveau du vide. (Tamirat, 2016).....	17
Figure I.14 : Secteurs d'utilisation de ZnO dans le monde en 2015 (lelementarium, 2020)	18

Figure I.15: Quelques-unes des applications importantes des nanostructures de ZnO : (a) détecteurs UV transparents (Ohta, 2004), (b) capteurs d'énergie piézoélectriques (Wang, 2010),.....	20
(c) capteurs tactiles (Wu, 2013), et (d) capteurs de gaz (Ahn, 2008).....	20
Figure I.16 : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende cubique, (c) Wurtzite hexagonale. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir (Özgür, 2005).....	21
Figure I.17 : Polarisation selon l'axe c de la structure hexagonale wurtzite de ZnO.....	21
Figure I.18 : (a) Faces cristallines caractéristiques de la structure wurtzite de ZnO (b) Différents plans cristallins de la structure wurtzite (Kumar, 2015).....	22
Figure I.19 : Diagrammes schématiques des niveaux d'énergie des défauts de base dans ZnO (Epie, 2016) i : site interstitiel, Zn : zinc, O : oxygène et V : vacance.	23
Figure I.20 : Différentes morphologies de nanostructures de ZnO (Zhong, 2004).....	24
Figure I.21 : Représentation schématique du trajet possible des électrons dans (a) les nanoparticules (b) les nanofils de ZnO.	24
Figure I.22: Images MEB de nanorods de ZnO ramifiés, synthétisés avec différentes concentrations de précurseurs (Fang, 2011).	25
Figure I.23 : Images MEB de nanotubes de ZnO élaborés à différents temps de croissance (a) 1 h, (b) 4 h, (c) 6 h, (d) 16 h, et (e) 24 h. (Xi, 2012)	26
Figure I.24 : Image MEB -Vue de dessus nanofils de ZnO (Shan, 2019).....	27
Figure I.25 : Structure cristalline cubique faces centrées de PbS (Fenkouh, 2015).....	29
Figure.I.26 : Morphologies de nanoparticules de sulfure de plomb nanostructurées a) nanofils, (Ding., 2009) (b) dendrites, (Zhao., 2007) (c) étoiles, (Ding., 2009) (d) cristaux à plusieurs branches (Sun, 2009), (e) nanotubes à section carrée (Wang, 2007) (f) fleurs (Jiao, 2009).....	29
Figure I.27 : Image MEB d'une couche mince PbS déposée à partir d'un mélange acétate de Plomb + thiourée (Beddek, 2015).....	30
Figure I.28 : Image MEB de films minces de PbS déposés sur un substrat de verre préparé avec [NaOH] = 0,57 M, [SC(NH ₂) ₂] = 0,1 M, T _p = 25 °C et pour divers [Pb(NO ₃) ₂] : (a) 0,165 M, (b) 0,170 M, (c) 0,175 M, (d) 0,180 M et (e) 0,185 M. (Seghaier, 2006).....	31
Figure I.29 : Quelques exemples de nanofils de ZnO enrobés ; (a) : Structure cœur/coquille de nanofils ramifiés ZnO enrobés par CuO (Kargar, 2013) , (b) : Nanofils ZnO enrobés SnS (Zhu, 2017), (c) Nanofils ZnO enrobés PbS (ElZein, 2022).....	33
Figure II.1 : Méthodologie d'élaboration des NFs employée dans ce travail – Dépôt d'une couche mince d'amorce par le procédé sol-gel, puis croissance hydrothermale de NFs.	44
Figure II.2 : Les différentes étapes du processus sol-gel et des types de produits synthétisés (Znaidi, 2010).	45

Figure II.3: Schéma de dépôt de couche mince par spin coating (Berthuy, 2015)	45
Figure II.4 : Schéma réactionnel d'hydrolyse et condensation dans le milieu Acétate de zinc / MEA / Alcool (Znaidi, 2003)	48
Figure II.5 : Images MEB transversales de nanofils de ZnO synthétisés sur substrat Si pendant (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min, (d) 120 min, (e) 150 min, et (f) 180 min à partir de (1) l'acétate de zinc dihydraté, (2) le nitrate de zinc hexahydraté (3) le chlorure de zinc (Akgun, 2012).....	52
Figure II.6 : Images MEB de NFs de ZnO synthétisés en à partir de solutions d'acétate de zinc (a) 0,001 M, (b) 0,01 M, (c) 0,02 M et (d) 0,04 M (Rajamanickam, 2020).	53
Figure II.7 : Montage expérimental pour la croissance de NFs de ZnO par la méthode hydrothermale : (a) les différentes parties de l'autoclave, (b) autoclave complet (c) étuve de type HERATHERM.....	54
Figure II.8 : Diffractomètre poudre – PANalytical X'Pert Pro MPD disponible au laboratoire et principe de fonctionnement	56
Figure II.9 : Diffractogramme caractéristique du substrat PET/ITO.....	57
Figure II.10 : Microscope FEI QUANTA 250 FEG disponible au centre technologique des microstructures (CTμ) à l'université Lyon1.....	59
Figure II.11 : Spectrophotomètre UV-Visible de marque SAFAS disponible au laboratoire.....	60
Figure II.12 : Représentation schématique du principe de la photoluminescence (Yangui, 2016)	60
Figure II.13: Calorimètre Calvet C80 (Setaram) disponible à la plateforme d'analyses thermiques (https://lmi.cnrs.fr/teams/plateforme_plat/).....	61
Figure II.14: Thermogramme DSC du polyéthylène téréphtalate (EAG, 2015).....	62
Figure II.15 : Montage photo-électrochimique disponible au laboratoire	63
Figure II.16 : Photographie du montage photo-électrochimique	63
Figure III.1 : Diagramme schématique des mécanismes de nucléation et de croissance de NFs d'oxyde de zinc élaborés par bain chimique sur couche d'amorce (a) fine, faiblement texturée (b) épaisse, fortement texturée (Guillemin, 2013)	72
Figure III.2: Diagramme des étapes du projet de recherche de master.....	73
Figure III.3 : Diffractogramme de RX de quatre couches de ZnO déposées sur substrat de verre par voie sol gel.....	75
Figure III.4 : Images MEB en vue du dessus et distribution de la taille des particules de couches minces de ZnO déposées sur substrat de verre par processus spin-coating pour différents nombres de couches : (a) 4 (b) 8 et (c) 12 couches.....	76
Figure III. 5 : Spectre d'émission de photoluminescence des films minces (4 couches) de ZnO sur le substrat verre.....	77

Figure III.6 : Organigramme de procédure dépôt des couches d'amorce sur substrat ITO/PET	80
Figure III.7 : Morphologie caractéristique des couches d'amorce déposées à partir d'une solution dans le 2-méthoxyéthanol et l'isopropanol (faible grossissement).....	81
Figure III.8 (a): Image MEB d'une couche d'amorce ZnO obtenue avec 2-méthoxyéthanol et huit couches (b) : Histogramme de distribution de taille des particules.....	81
Figure III.9 : Diffractogrammes de RX des couches tampons de ZnO sur substrat ITO/PET avec différents nombres de couches ; 4, 8, 12 et 14C dans deux solvants ; a : 2-méthoxyéthanol, b : isopropanol.....	83
Figure III.10 : Evolution du coefficient de texture des couches d'amorce de ZnO en fonction du nombre de couches déposées avec (a) : le 2-méthoxyethanol (b) l'isopropanol.....	85
Figure III.11 : Diffractogrammes de RX des couches d'amorce de ZnO déposées avec le 2-méthoxyéthanol pour différents nombres de couches : 4, 8, 12 et 14C et différents temps de recuit ($t_1= 4h$ à une température de $180^\circ C$ et $t_2=$ après dépôt de 4 couches, recuit supplémentaire 2h à $180^\circ C$).	86
Figure III.12 : La taille cristalline et la densité de dislocation en fonction le nombre de couches de ZnO déposés avec le 2-méthoxyéthanol le long du pic de diffraction (002) pour une durée de recuit : (a) : t_1 et (b) : t_2	87
Figure III.13 : Diffractogrammes de RX des couches d'amorce de ZnO déposées avec l'isopropanol pour différents nombres de couches : 4, 8 et 12C pour différents temps de recuit ($t_1= 4h$ à une température de $180^\circ C$ et $t_2=$ après dépôt de 4 couches, recuit supplémentaire 2h à $180^\circ C$).	88
Figure III.14 : La taille cristalline et la densité de dislocation en fonction le nombre de couches de ZnO déposés avec l'isopropanol le long du pic de diffraction (100) pour une durée de recuit : (a) : t_1 et (b) : t_2	88
Figure III.15 : a) Spectres de transmission optique des couches d'amorce de ZnO déposées avec le 2-méthoxyéthanol pour différents nombres de couches ; b) Evolution de la transmission optique à la longueur d'onde 450nm en fonction du nombre de couches.....	90
Figure III.16 : Spectres de transmission optique des couches d'amorce de ZnO déposées avec le 2-méthoxyéthanol en fonction du nombre de couches et du temps de recuit $t_1=4h$ à $180^\circ C$, $t_2=$ recuit supplémentaire 2h à $180^\circ C$ après dépôt de 4 couches.....	91
Figure III.17 : Spectres de Photoluminescence des couches tampons de ZnO pour différentes couches 4, 8, 12 et 14C avec le 2-methoxyethanol.....	92
Figure IV.1 : Thermogramme (a) d'une solution aqueuse de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ à 75mM (b) d'une solution aqueuse de HMTA à 75mM.	98

Figure IV.2 : Thermogrammes de la réaction $Zn(NO_3)_2$ hexahydraté + HMTA (1:1) en solution aqueuse à différentes concentrations 25mM, 50mM ,75mM et 100mM et un taux de remplissage de 50%.....	99
Figure IV.3 : (a) Variation de la température du sommet du second pic endothermique en fonction de la concentration de précurseurs (b) Variation de l'énergie du second pic endothermique en fonction de la concentration de précurseurs	99
Figure IV.4 : Thermogrammes de la réaction $Zn(NO_3)_2$ hexahydraté + HMTA (1:1) à différents taux de remplissage 16.7%, 33.3%, 50,0% et 66.7% et concentration 75mM.	100
Figure IV.5 : Diffractogramme RX de la poudre récupérée après thermogramme stoppé à 110°C (solution 75 mM, taux remplissage 50%, Vitesse chauffe 0.1°C/min)	101
Figure IV.6 : Variation de l'énergie de formation de l'intermédiaire LBZN (second pic endothermique) en fonction de la quantité de Zn^{2+}	101
Figure IV.7 : Images MEB de nanostructures de ZnO déposées par voie hydrothermale à partir d'une solution de précurseur à 75mM et taux de remplissage 50% ; (a) et (b) sur le substrat ITO/PET sans la couche tampon ; (c) en vue de dessus et (d) en vue transversale sur la couche tampon S1 ZnO/ITO/PET ; (e) et (f) sur la couche tampon S2 ZnO/ITO/PET.....	102
Figure IV.8 : Diffractogrammes de rayons X des nanofils de ZnO déposés sur deux différentes couches d'amorce (S1 : 2-méthoxyéthanol) et (S2 : isopropanol) pour une concentration de 75mM et un taux de remplissage de 50%	103
Figure IV.9 : Images MEB (vue de dessus) des nanofils de ZnO en fonction de différentes concentrations de précurseurs (a): 25mM (b): 50mM, (c) :75mM et (d) :100mM avec un taux de remplissage de 50% - couche tampon S1.....	104
Figure IV.10 : Diffractogrammes de rayons X des nanofils de ZnO en fonction des concentrations de précurseurs (25m, 50mM, 75mM et 100mM) pour différents taux de remplissage 20%, 50%, 70% et 90% - Couche tampon S1	106
Figure IV.11 : Images MEB (vue en coupe) de la morphologie du ZnO, et la distribution des diamètres pour différentes concentrations (a) 25mM (b) 50mM, (c) 75mM et (d) 100mM à un taux de remplissage de 50% - Couche tampon S1	107
Figure IV.12 : Diffractogrammes de rayons X des nanofils de ZnO en fonction des concentrations de précurseurs (25m, 50mM, 75mM et 100mM) pour différents taux de remplissage 20%, 50%, 70% et 90% - Couche tampon S2	109
Figure IV.13 : Diffractogrammes de rayons X des nanofils de ZnO en fonction des taux de remplissage de l'autoclave (20%, 50%, 70% et 90%) pour différentes concentrations de précurseurs (25m, 50mM, 75mM et 100mM) - Couche tampon S1	110
Figure IV.14 : Diffractogrammes de rayons X des nanofils de ZnO en fonction des taux de remplissage de l'autoclave (20%, 50%, 70% et 90%) pour différentes concentrations de précurseurs (25m, 50mM, 75mM et 100mM) - Couche tampon S2	111

Figure IV.15 : Images MEB (vue en coupe) des nanofils de ZnO et distribution des diamètres à différentes température de dépôt (a) 70°C ; (b) 90°C et (c) 110°C - substrat S1, solution de précurseurs à 75mM et 50% de remplissage, une durée de croissance 5h	113
Figure IV.16: Diffractogrammes de rayons X des réseaux de nanofils de ZnO obtenus en faisant varier la température de croissance : 70, 90 et 110°C - substrat S1, solution de précurseurs à 75mM et 50% de remplissage, une durée de croissance 5h.....	114
Figure IV.17: Images MEB (vue en coupe) de la morphologie du ZnO et distribution des diamètres pour différents temps de dépôt (a) 2h ; (b) 5h et (c) :10h - substrat S1, solution de précurseurs à 75mM et 50% de remplissage, température de croissance 90°C.....	115
Figure IV.18 : Diffractogrammes de rayons X des réseaux de nanofils de ZnO obtenus en faisant varier le temps de croissance 2h, 5h et 10h - substrat S1, solution de précurseurs à 75mM et 50% de remplissage, température de croissance 90°C.....	117
Figure IV.19 : Spectre PL à température ambiante pour les nanofils de ZnO par voie hydrothermale pour différentes concentrations de précurseurs étudiant l'effet des taux de remplissage différentes : 20%, 50%, 70% et 90%	120
Figure IV.20 : Effet des concentrations de précurseurs (25 mM, 50 mM, 75 mM et 100 mM) sur le spectre de photoluminescence à température ambiante des nanofils de ZnO synthétisés par voie hydrothermale pour différents taux de remplissage.....	121
Figure IV.21 : Effet de la concentration des précurseurs sur l'intensité UV.....	122
Figure IV.22: Spectres de transmittance des nanofils de ZnO avec différentes concentrations des précurseurs : 25mM, 50mM, 75mM et 100mM à un taux de remplissage de 50%	123
Figure IV.23: Graphiques de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie des photons (hv) des nanofils de ZnO synthétisés avec différentes concentrations des précurseurs pour un taux de remplissage de 50%.	124
Figure V.1 : Aspect de l'échantillon (a) : des NFs de ZnO (b) : après le dépôt du NPs de PbS par voie hydrothermale	129
Figure V.2: Diffractogrammes de RX des films de PbS avec différentes concentrations d'urée	130
Figure V.3: Diffractogrammes de RX de PbS avec différents concentration de nitrate de plomb ($Pb(NO_3)_2$).....	132
Figure V.4: Spectre EDX de l'hétérojonction ZnO/PbS, indiquant la présence de Zn, O, Pb et S.....	133
Figure V.5: Diffractogrammes des rayons X de l'hétérojonction ZnO/PbS en fonction de la concentration d'urée (0.3 M ; 0.4M) et nitrate de plomb 25mM.....	134

Figure V.6 : Images MEB des hétérojonctions avec (a) 0 M urée, (b) 0.3 M, (c) 0.4 M et une $C(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$ de 25mM	135
Figure V.7: Diffractogrammes de RX de l'hétérojonction ZnO/PbS avec différents concentrations de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ pour une concentration d'urée de 0.3M	136
Figure V.8 : Images MEB des hétéro-structures de ZnO/PbS (a) 10mM, (b) 25mM, (c) 50mM et (d) 75mM avec $C_{\text{urée}} = 0.3\text{M}$ déposés sur ZnO/ITO/PET à faible grossissement.....	138
Figure V.9 : Images MEB des hétéro-structures de ZnO/PbS (a) 10mM, (b) 25mM, (c) 50mM et (d) 75mM avec $C_{\text{urée}} = 0.3\text{M}$ déposés sur ZnO/ITO/PET à fort grossissement.....	138
Figure V.10 : Images MEB en vue inclinée des hétérostructures de ZnO/PbS pour une concentration de Nitrate de Plomb 100mM ($C_{\text{urée}} 0.3\text{M}$).....	139
Figure V.11: Diffractogrammes de RX de l'hétérojonction ZnO/PbS avec différentes concentrations de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ pour une concentration d'urée de 0.4 M.....	140
Figure V.12 : Images MEB des hétérostructures de ZnO/PbS (a) 25mM, (b) 50mM et (c) 75mM avec $C_{\text{urée}} = 0,4\text{M}$	141
Figure V.13 : Image MEB de l'hétérojonction ZnO/PbS déposée avec 100 mM de nitrate de plomb($C_{\text{urée}} = 0.4\text{M}$).....	142
Figure V.14 : Spectres d'absorption de NFs de ZnO et de l'hétérojonction ZnO@PbS avec différentes concentrations d'urée (0M ,0.3M, 0.4M)	143
Figure V.15 : Spectres d'absorption de NFs de ZnO et de l'hétérojonction ZnO@PbS avec différentes concentrations de nitrate de plomb (25mM, 50mM et 75mM) et une concentration d'urée de 0.4M.....	144
Figure V.16 : Spectres de photoluminescence de ZnO et de ZnO@PbS.....	145
Figure V.17 : Spectres de photoluminescence de ZnO et de ZnO@PbS avec différentes concentrations de Nitrate de Plomb (25mM ; 50mM et 75mM) et une concentration d'urée de 0.4M	147
Figure V.18.a : Voltammogrammes à balayage linéaire des nanofils de ZnO et des hétérostructures ZnO@PbS dans l'obscurité.....	149
Figure V.18.b: Voltammogrammes à balayage linéaire des nanofils de ZnO (désignés par NFs ZnO) et des hétérostructures ZnO/PbS sous illumination.	149
Figure V.18.c: Voltammogrammes à balayage linéaire des nanofils de ZnO (désignés par NFs ZnO) et des hétérostructures ZnO/PbS sous illumination et en obscurité	151
Figure V.19: Les réponses photocourant dans la solution aqueuse de Na_2SO_4 (0,5 M, pH = 7) des échantillons étudiés (les nanofils de ZnO et les hétérostructures (ZnO/PbS) à différentes concentration d'urée) à une tension appliquée de 0.5V pendant 20 secondes de cycles illumination/obscurité.....	152

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Exemples de semi-conducteurs couramment employés (Yacobi, 2003).....	9
Tableau I.2 : Propriétés générales du semi-conducteur ZnO (Morkoç, 2008).....	18
Tableau I.3 : Principales applications de ZnO	19
Tableau I.4 : Paramètres cristallographiques de ZnO.....	22
Tableau I.5 : Propriétés des chalcogénures métalliques PbS, SnS et CuS.	28
Tableau I.6 : Principales applications de PbS.....	31
Tableau II.1 . Principales méthodes d'élaboration de nanostructures de ZnO.....	43
Tableau II.2 : Conditions de synthèse des films minces de ZnO par la méthode sol-gel par différents groupes de chercheurs.....	46
Tableau II.3 : Conditions de synthèse de nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale par différents groupes de chercheurs.	49
Tableau II.4 : Précurseurs et solvants utilisés	55
Tableau II.5 : Liste des principaux pics de diffraction.....	56
Tableau III.1 : Taille moyenne des nanoparticules estimée par analyse des images MEB pour chaque nombre de couches déposées	76
Tableau III.2 : Caractéristiques des solvants et ligands envisagés.....	78
Tableau III.3 : Variation des paramètres structuraux des couches tampons de ZnO le long du pic de diffraction (002) en fonction des nombres de couches et de la durée de recuit en utilisant le solvant : 2-méthoxyéthanol	83
Tableau III.4 : Variation des paramètres structuraux des couches tampons de ZnO le long du pic de diffraction (100) en fonction des nombres de couches et de la durée de recuit en utilisant le solvant : Isopropanol.....	84
Tableau IV.1 : Conditions expérimentales de la 1 ^{ère} série d'expériences pour chaque type de couche d'amorce (S1) solvant 2-méthoxyéthanol (S2) solvant isopropanol	97
Tableau IV.2 : Caractéristiques structurales des NFs de ZnO calculées à partir pic (002) le plus intense pour chaque taux de remplissage – Couche tampon S1.....	106
Tableau IV.3 : Influence de la concentration des précurseurs sur la longueur, le diamètre et le rapport d'aspect de nanofils de ZnO – taux de remplissage 50% - couche tampon S1.....	108

Tableau IV.4 : Caractéristiques structurales des NFs de ZnO calculées à partir du pic (002) le plus intense pour chaque taux de remplissage – Couche tampon S2.....	109
Tableau IV.5 : Variation de l'intensité du pic (002) en fonction des concentrations pour chaque taux de remplissage – Couche tampon S2.....	109
Tableau IV.6 : Caractéristiques structurales des NFs de ZnO calculées à partir du pic (002) le plus intense pour chaque concentration de précurseur – Couche tampon S1.....	111
Tableau IV.7 : Caractéristiques structurales des NFs de ZnO calculées à partir du pic (002) le plus intense pour chaque taux de remplissage – Couche tampon S2.....	112
Tableau IV.8 : Influence de la température de croissance sur la longueur, le diamètre et le rapport d'aspect de nanofils de ZnO (estimation à partir des images MEB).....	113
Tableau IV.9: Caractérisation structurale des NFs de ZnO en fonction de la température de croissance.....	114
Tableau IV.10: Influence du temps de croissance sur la longueur, le diamètre et le rapport d'aspect de nanofils de ZnO (estimation à partir des images MEB)	116
Tableau IV.11: Caractérisation structurale des NFs de ZnO en fonction du temps de croissance	117
Tableau IV.12 : Influence de la concentration des précurseurs pour un taux de remplissage de 20% sur les propriétés optiques des NFs de ZnO.....	121
Tableau V.1 : <i>Variation des paramètres expérimentaux lors des dépôts de PbS sur substrat ITO/PET.....</i>	128
Tableau V.2 : <i>Variation des paramètres expérimentaux lors des dépôts de PbS sur réseaux de NFs de ZnO.....</i>	129
Tableau V.3 : <i>Caractéristiques structurales des nanoparticules de PbS avec différentes concentrations d'urée</i>	131
Tableau V.4 : <i>Caractéristiques structurale des nanoparticules de PbS avec différentes concentrations de $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$.....</i>	132
Tableau V.5 : <i>Caractéristiques structurale de l'hétérojonction ZnO/PbS avec différentes concentrations d'urée</i>	135
Tableau V.6 : <i>Caractéristiques structurale de l'hétérojonction ZnO/PbS avec différentes concentrations de nitrates de plomb et $C_{\text{urée}} = 0.3M$.....</i>	137
Tableau V.7 : <i>Caractéristiques structurale de l'hétérojonction ZnO/PbS avec différentes concentrations de nitrate de plomb et $C_{\text{urée}} = 0.4M$.....</i>	140
Tableau V.8: Les valeurs de la densité de courant à l'obscurité et sous éclairage.....	150

Résumé en français :

Les matériaux nanostructurés sont extrêmement prometteurs pour convertir efficacement l'énergie solaire par des cellules photovoltaïques et photoélectrochimiques, à condition d'obtenir des nanostructures de taille et de morphologie contrôlées.

L'objectif de cette thèse porte, d'une part, sur l'optimisation des conditions expérimentales de croissance de nanofils de ZnO sur un substrat flexible, conducteur et transparent (ITO/PET), et d'autre part sur la création d'une hétérojonction au travers d'une structure cœur coquille à base de NFs de ZnO / PbS par voie hydrothermale, en vue d'applications potentielles exploitant les interactions de la lumière avec les systèmes électrochimiques. La maîtrise de l'ensemble du processus d'élaboration, simple et reproductible, est réalisée à travers une méthodologie systématique d'étude des paramètres intervenant sur la qualité structurale et morphologique des nanostructures.

Dans la première partie de ce travail, le dépôt sol-gel de couches d'amorce a été optimisé en fonction de la nature du solvant, du nombre de couches et du temps de recuit, afin d'obtenir une couche compacte, homogène et correctement orientée. Dans la seconde partie, la croissance de nanofils de ZnO orientés selon l'axe c perpendiculairement au substrat et parfaitement alignés a été optimisée en fonction de la qualité de la couche d'amorce, la concentration des précurseurs et le taux de remplissage de la cellule hydrothermale. Ces nanofils ont été obtenus dans une large gamme de diamètre (77-315 nm), de longueur (0,5-2,37 μm) et un rapport d'aspect maximum de 30,69.

Les hétérostructures ZnO@PbS ainsi élaborées ont été caractérisées par diffractométrie de rayons-X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie UV-visible et photoluminescence (PL). L'analyse thermodifférentielle a permis un suivi calorimétrique en continu de la croissance des NFs et des étapes réactionnelles importantes de l'obtention de ZnO. La structure cristalline hexagonale (wurtzite) de ZnO et cubique de PbS a été confirmée par DRX. La spectroscopie UV-Visible montre l'amélioration de la réponse à la lumière visible de l'hétérojonction ZnO-PbS par rapport à la ZnO nu. Finalement, l'étude de la performance de la cellule photoélectrochimique varie en fonction de la concentration d'un nouveau précurseur, l'urée.

Mots clés : Nanofils de ZnO, sol-gel, croissance hydrothermale, nanoparticules de PbS, hétérojonction, cœur-coquille, photoélectrochimie, analyse thermique différentielle (DSC)

Résumé en anglais :

Nanostructured materials are extremely promising to efficiently convert solar energy using photovoltaic and photoelectrochemical cells, provided that nanostructures of controlled size and morphology are obtained. The objective of this thesis is, on the one part, to optimize the experimental conditions for the growth of ZnO nanowires on a flexible, conductive and transparent substrate (ITO/PET), and on the other part, to create a heterojunction through a core-shell structure based on ZnO/PbS NFs by hydrothermal process, for potential applications exploiting the interactions of light with electrochemical systems. The control of the totality of the elaboration process, simple and reproducible, is achieved through a systematic methodology of study of the parameters intervening on the structural and morphological quality of the nanostructures.

In the first part of this work, the sol-gel deposition of seed layers was optimized according to the nature of the solvent, the number of layers and the annealing time, in order to obtain a compact, homogeneous and well oriented layer. In the second part, the growth of optimized c-axis oriented ZnO nanowires perpendicular to the substrate and with perfect alignment was optimized based on the quality of the seed layer, the concentration of the precursors, and the filling rate of the hydrothermal cell. These nanowires were obtained in a wide range of diameter (77-315 nm), length (0.5-2.37 μm) and a maximum aspect ratio of 30.69.

The developed ZnO@PbS heterostructures were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-visible spectroscopy and photoluminescence (PL). The thermodifferential analysis allowed a continuous calorimetric analysis of the growth of the NFs and of the important reaction steps to obtain ZnO. The hexagonal (wurtzite) crystal structure of ZnO and cubic structure of PbS was confirmed by DRX. UV-Visible spectroscopy shows the enhanced visible light response of the ZnO-PbS heterojunction compared to ZnO. Finally, the study of the performance of the photoelectrochemical cell varies with the concentration of a new precursor, urea.

Keywords: ZnO nanowires, sol-gel, hydrothermal growth, PbS nanoparticles, heterojunction, core-shell, photoelectrochemistry, differential thermal analysis (DSC)

Introduction générale

Depuis déjà de nombreuses années, les nanomatériaux constituent un domaine d'investigation très actif en raison de leur utilisation potentielle dans un large ensemble d'applications telles que l'optoélectronique, la catalyse, la détection, le photovoltaïque et les applications photo-électrochimiques, etc... Ces nano-objets sont classés en 3 catégories : unidimensionnels (1D), bidimensionnels (2D) et tridimensionnels (3D) selon qu'une ou plusieurs de leurs dimensions externes sont à l'échelle nanométrique. Les propriétés physiques et chimiques des nanomatériaux peuvent en conséquence différer considérablement de celles de leurs homologues sous forme massive en raison de leur petite taille, et plus particulièrement d'un rapport surface / volume beaucoup plus élevé. La recherche sur les nanomatériaux s'intensifie et se développe rapidement, certains sont produits industriellement dans des tonnages importants (dioxyde de titane, noir de carbone, alumine, silice amorphe, etc...).

Les nanomatériaux d'oxydes métalliques font l'objet d'une attention particulière en raison de leur grande flexibilité structurale combinée à d'autres propriétés intéressantes. Ces nanostructures présentent d'excellentes propriétés, telles que les comportements ferromagnétiques, ferroélectriques, photoluminescents et piézoélectriques, etc. La bande interdite et la structure électronique de ces oxydes peuvent être modulées par la taille et les dimensions ; de plus, la réduction de taille donne lieu à des phénomènes de confinement quantique, qui modifient les propriétés intrinsèques par rapport aux matériaux massifs correspondants (Roduner, 2006).

Parmi les différents oxydes métalliques, l'oxyde de zinc, ZnO, tient une place considérable si l'on en juge par l'abondante littérature disponible (89 000 références répertoriées, depuis 1950, dans la base de données Web of Science™ avec le mot clé « zinc oxide ». Avec sa large bande interdite (3,37 eV), son importante énergie de liaison excitonique (60 meV) à température ambiante, ainsi que ses nombreux défauts radiatifs profonds, ZnO est un semi-conducteur de choix pour de nombreuses applications technologiques : les dispositifs électroniques et optoélectroniques, les capteurs, les composants optiques, l'industrie des céramiques, le milieu biomédical, la catalyse, le photovoltaïque. Plus particulièrement à l'échelle nanométrique, les nanofils unidimensionnels (NFs) de ZnO sont des composants potentiels avantageux pour la fabrication de dispositifs électroniques et photoniques ainsi que pour leurs applications en photo-électrochimie ((Alias, 2014) ; (Mohd, 2018)).

ZnO peut être élaboré par de multiples techniques de synthèse chimique ou physique, et peut présenter une grande variété de morphologies différentes en modifiant les conditions expérimentales. Plusieurs de ces méthodes de synthèse sont peu coûteuses, évolutives pour une production à grande échelle et adaptées aux dépôts de couches minces sur des substrats différents ((Greene, 2003) ; (Arya, 2012), (He, 2017)). Des NFs de ZnO peuvent être facilement synthétisés sur des surfaces métalliques, des semi-

conducteurs, du verre, des polymères et même des substrats en papier jetable ((Shi, 2012) ; (Yang, 2010) ; (Liu, 2016) ; (Gerbreder, 2020) ; (Yoo, 2020)).

Par ailleurs, la création d'une hétérojonction « cœur-coquille » associant ZnO, semi-conducteur de type n à large gap, avec un chalcogénure métallique (PbS ; ZnS ; ...) de type p à bande interdite étroite et doté de propriétés électroniques et optoélectroniques ajustables, permet d'envisager l'amélioration des performances de cellules solaires pour les applications photovoltaïques (Misra, 2015) et photo-électrochimiques ((Song, 2014) ; (Kumar, 2017)).

L'objectif de cette thèse porte, d'une part, sur l'optimisation des conditions expérimentales de croissance des nanofils de ZnO sur un substrat flexible, conducteur et transparent (ITO/PET), et d'autre part la création d'une hétérojonction au travers d'une structure cœur coquille à base de NFs de ZnO / PbS par voie hydrothermale, en vue d'applications potentielles exploitant les interactions de la lumière avec les systèmes électrochimiques.

Le schéma de la cellule solaire envisagée est représenté sur la figure 1. Elle est constituée :

- d'un substrat flexible, conducteur et transparent : le polytéréphtalate d'éthylène (PET) a été sélectionné car c'est un matériau peu coûteux et à haute transmission, pouvant être chauffé jusqu'à 245°C. Il est recouvert d'une couche conductrice d'oxyde d'indium dopé à l'étain. Les films minces d'oxyde d'indium (ITO) sont des semi-conducteurs à large gap présentant une résistivité relativement faible et une transparence dans le domaine visible. Ces substrats polymères (ITO/PET) offrent des avantages tels que la légèreté, la souplesse, la grande résistance aux chocs et la grande flexibilité.

- l'hétérojonction proprement dite, constituée de nanofils orientés de ZnO déposés sur une couche mince uniforme de ZnO (couche d'amorce permettant de réduire le décalage de réseau et favoriser la croissance de nanofils continus et bien alignés) puis enrobés de PbS. Parmi les différentes méthodes de croissance, la méthode hydrothermale a été choisie en raison de sa simplicité de mise en œuvre, son faible coût, les conditions douces de synthèse (basse température compatible avec le substrat polymère) permettant de faire varier les paramètres de croissance tels que la concentration des précurseurs, la température ainsi que le temps de croissance. Ces paramètres de croissance ont une grande influence sur les propriétés structurales, la morphologie et les propriétés optiques et électriques des structures cœur/coquille de type (ZnO(n)/SnS(p)).

- d'une couche d'argent utilisée comme électrode inférieure de la cellule qui collectera les charges générées par le dispositif, associée à une mousse EVA (éthylène acétate de vinyle) pour améliorer l'uniformité des pressions appliquées (dans notre travail de thèse, nous n'avons pas déposé cette couche).

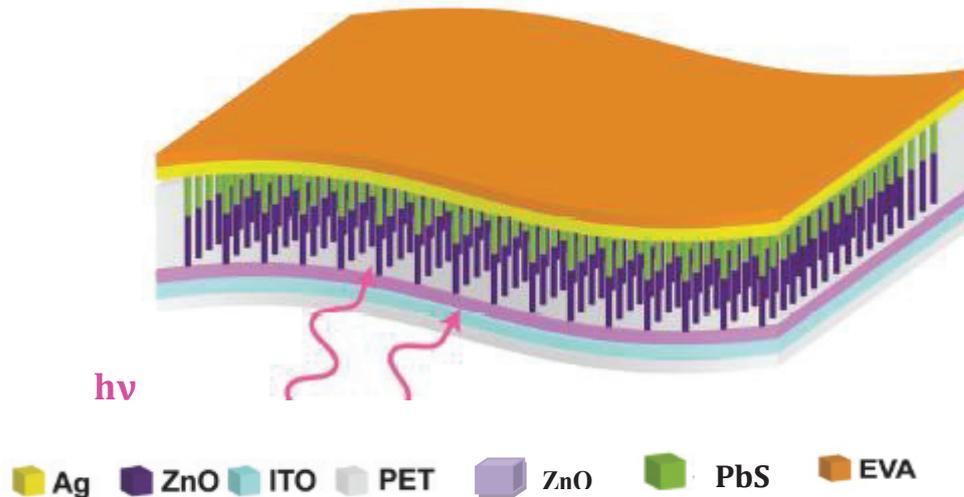


Figure 1 : Schéma de l'hétérojonction à base des NFs de ZnO formant une structure coeur/coquille n-ZnO/p-PbS. D'après (Zhu, 2017).

Le plan de ce manuscrit de thèse s'articule de la manière suivante :

Un premier chapitre présente le contexte général et une étude bibliographique dans lesquels sont introduits, dans un premier temps, les propriétés des semi-conducteurs, suivi de l'effet photovoltaïque et le principe des cellules photo-électrochimiques, puis dans un deuxième temps l'état des connaissances des deux composés, ZnO et PbS, relatives à leurs propriétés cristallines, optiques et leurs applications dans des domaines variés.

Le chapitre 2 détaille les méthodes d'élaboration par chimie douce de nanostructures de ZnO et les techniques de caractérisation employées durant ce travail.

Les résultats de synthèse et l'optimisation des couches minces d'amorce de ZnO par voie sol-gel sur différents types de substrats ainsi que leur caractérisation font l'objet de chapitre 3.

L'optimisation de la croissance de nanofils de ZnO par voie hydrothermale et les résultats de leurs caractérisations morphologiques, structurales et optiques sont démontrés dans le chapitre 4.

Le chapitre 5 se focalise sur la synthèse de sulfure de plomb par voie hydrothermale et la création de l'hétérojonction ZnO@PbS, ainsi que son application photo-électrochimique.

Enfin le manuscrit s'achève par une conclusion reprenant l'ensemble des résultats de ce travail.

Références

- Alias, S. S. (2014). *Synthesis of zinc oxide by sol-gel method for photoelectrochemical cells*. Springer.
- Arya, S. K.-V. (2012). Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications. *Analytica chimica acta*, 737, 1-21.
- Gerbreders, V. K. (2020). Hydrothermal synthesis of ZnO nanostructures with controllable morphology change. *CrystEngComm*, 22(8), 1346-1358.
- Greene, L. E. (2003). Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays. *Angewandte Chemie*, 115(26), 3139-3142.
- He, X. Y. (2017). Morphology engineering of ZnO nanostructures for high performance supercapacitors: enhanced electrochemistry of ZnO nanocones compared to ZnO nanowires. *Nanotechnology*, 28(24), 245402.
- Kumar, D. B. (2017). Enhanced photoelectrochemical response for hydrogen generation in self-assembled aligned ZnO/PbS core/shell nanorod arrays grown by chemical bath deposition. *Materials today energy*, 6, 105-114.
- Liu, J. Z. (2016). Flower-like ZnO hollow microspheres on ceramic mesh substrate for photocatalytic reduction of Cr (VI) in tannery wastewater. *Ceramics International*, 42(14), 15968-15974.
- Misra, M. S. (2015). Influence of a PbS layer on the optical and electronic properties of ZnO@ PbS core-shell nanorod thin films. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(23), 6086-6093.
- Mohd, F. L. (2018). Effect of temperature and growth time on vertically aligned ZnO nanorods by simplified hydrothermal technique for photoelectrochemical cells. *Materials*, 11(5), 704.
- Roduner, E. (2006). Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical society reviews*, 35(7), 583-592.
- Shi, R. Y. (2012). Growth of flower-like ZnO via surfactant-free hydrothermal synthesis on ITO substrate at low temperature. *CrystEngComm*, 14(18), 5996-6003.
- Song, X. W. (2014). ZnO/PbS core/shell nanorod arrays as efficient counter electrode for quantum dot-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 269, 661-670.
- Yang, J. Z. (2010). Oriented growth of ZnO nanostructures on different substrates via a hydrothermal method. *Journal of alloys and compounds*, 489(1), 51-55.
- Yoo, K. L. (2020). Low-temperature large-area fabrication of ZnO nanowires on flexible plastic substrates by solution-processible metal-seeded hydrothermal growth. *Nano Convergence*, 7, 1-10.
- Zhu, L. W. (2017). Piezo-phototronic effect enhanced flexible solar cells based on n-ZnO/p-SnS core-shell nanowire array. *Advanced Science*, 4(1), 1600185.

CHAPITRE I :
Contexte et état de l'art

L'énergie du soleil arrive sur terre sous forme de rayonnement réparti, sur le spectre électromagnétique, des longueurs d'onde infrarouges aux ultraviolets (Figure I.1). La puissance totale du rayonnement est d'environ $3,8 \times 10^{26}$ W mais seule une petite fraction atteint la terre. La quantité d'énergie solaire disponible à la surface de la terre dans la direction du soleil est en moyenne de 1360 W/m^2 et est considérée comme la principale source d'énergie renouvelable voire inépuisable (Smets, 2015). Elle peut être utilisée efficacement de nombreuses manières et les applications de l'énergie solaire sont regroupées en trois catégories principales :

- 1) Les capteurs solaires thermiques exploitent la lumière du soleil sous forme de chaleur.
- 2) Les cellules photoélectrochimiques (PEC) transforment directement l'énergie du soleil en réactions rédox générant par exemple de l'hydrogène par électrolyse de l'eau (Spitler, 2020).
- 3) Les cellules solaires, également connues sous le nom de cellules photovoltaïques (PV), convertissent directement l'énergie solaire en électricité, qui doit ensuite être transportée.

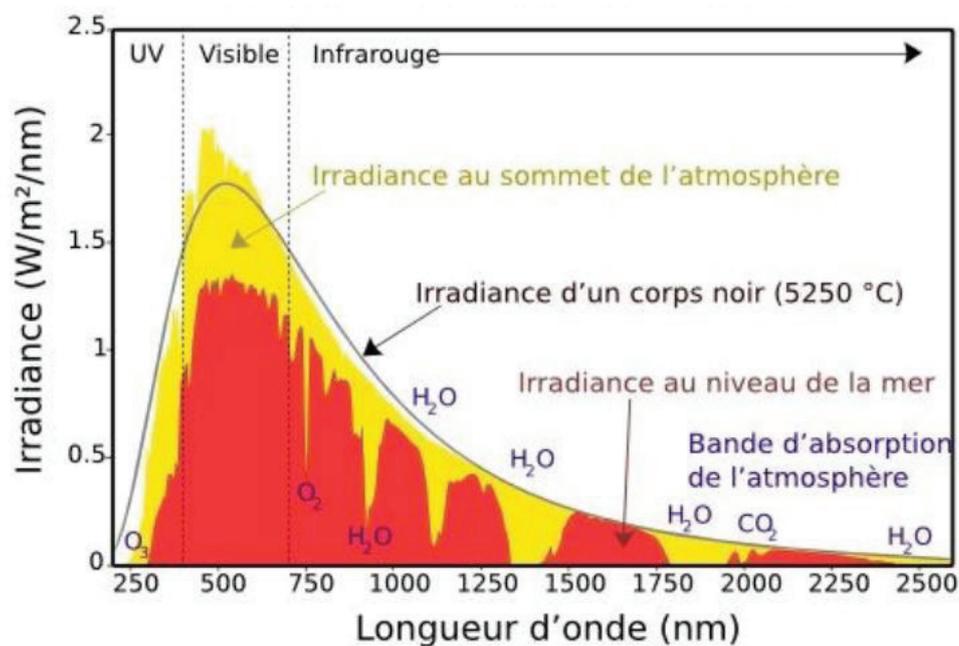


Figure I.1 : Spectre du rayonnement solaire (Labouret, 2005)

Dans le contexte actuel de réduction des gaz à effet de serre et des stratégies bas carbone de nombreux pays, l'exploitation de la lumière solaire incidente sur la terre avec des cellules solaires (PV) peu coûteuses et efficaces est l'un des défis du 21^{ème} siècle. En effet aujourd'hui, malgré l'important potentiel de la lumière solaire pour la production d'énergie, l'énergie solaire ne fournit qu'une très petite fraction de la demande énergétique mondiale, toujours très fortement dépendante des combustibles fossiles. Si l'on considère la production mondiale d'électricité (27 520 TWh en 2021), la

part du solaire ne représente que 3,7% en 2021. Elle est toutefois en nette augmentation (1,1% en 2015 lors de la signature des accords de Paris) et les projections de croissance indiquent qu'elle pourrait tripler à l'horizon 2030 (AIE, 2021). Afin d'augmenter la capacité PV installée dans le monde, les systèmes solaires photovoltaïques doivent devenir plus efficaces, plus fiables, plus compétitifs en termes de coûts et plus réactifs aux demandes actuelles du marché.

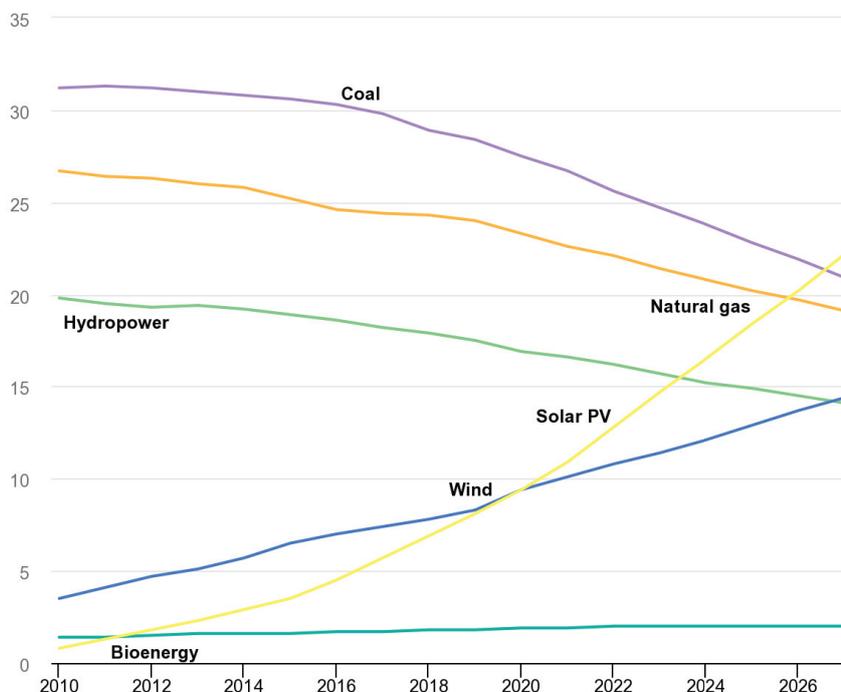


Figure I.2 : Evolution temporelle de la capacité de puissance électrique par technologies (AIE, 2022)

I. Physique des cellules solaires à jonction p-n :

I.1 Notions de base sur les semi-conducteurs :

D'une manière générale, les matériaux peuvent être classés en trois catégories : les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants. (Figure I.3)

Selon le modèle énergétique des bandes, l'association de nombreux atomes dans un matériau solide conduit à représenter des bandes d'énergie permises, la bande de valence (BV) occupée par les électrons à l'état fondamental et la bande de conduction (BC) vide d'électrons, séparées par une bande interdite. Cet écart énergétique (E_g) est généralement exprimé en unité d'énergie (eV).

Dans les métaux, la BC inoccupée par les électrons se superpose à la BV occupée par les électrons (figure I.3 partie gauche). Dans ce cas, les porteurs de charge peuvent se

déplacer librement de la BV à la BC sans activation énergétique, ce qui permet d'obtenir une bonne conductivité électrique.

Dans le cas des isolants, la bande interdite est importante, $E_g > 6$ eV, et la conductivité électrique est donc complètement interdite (figure I.3 partie droite).

Dans le cas des semi-conducteurs, la bande interdite est comprise entre 0,66 et 3,68 eV (Memming, 2015) et une activation thermique externe ou l'absorption de lumière est nécessaire pour exciter et transférer les électrons de la BV à la BC. De plus, contrairement aux métaux, la conductivité électrique des SCs augmente à des températures élevées (Yacobi, 2003). Le passage de l'électron de la BV à la BC laisse un "trou" finalement assimilé à une charge positive qui transporte le courant. Ces paires des électron-trou créées sont des porteurs de charge correspondant à des excitons.

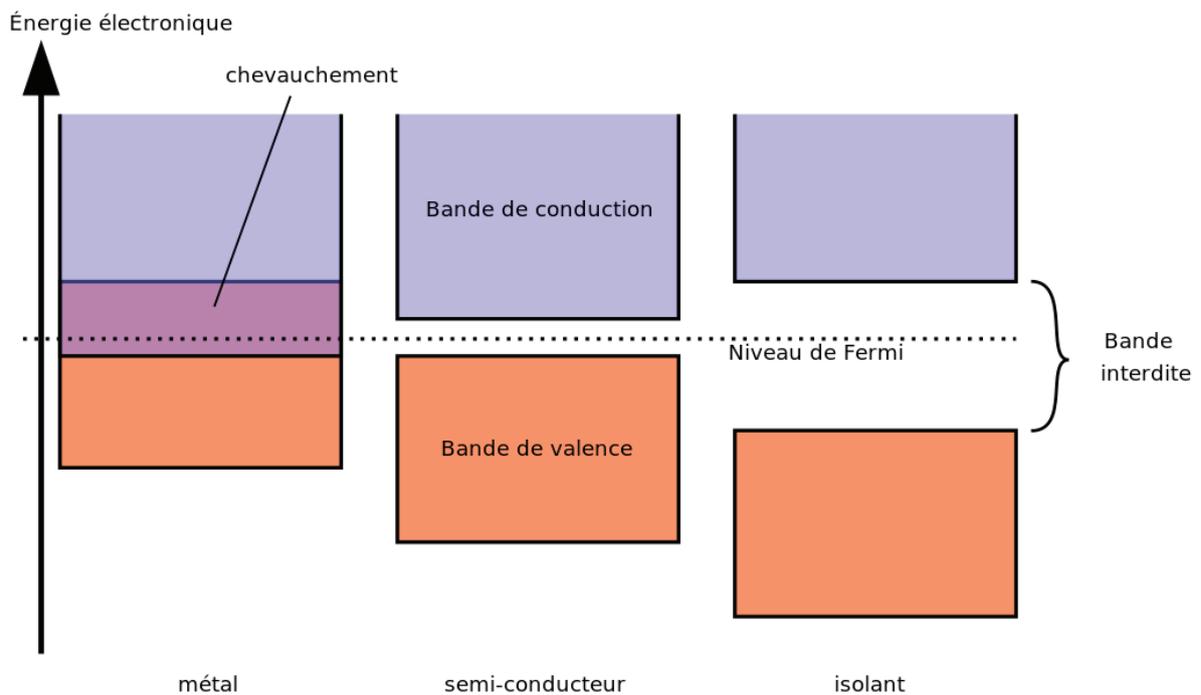


Figure I.3: Schématisation de la structure énergétique électronique des solides. (Neerden, 2015)

I.1.1. Types des semi-conducteurs :

Dans un semi-conducteur intrinsèque (exempt d'impuretés dopantes ou de défauts), les nombres d'électrons excités dans la BC et de trous dans la BV sont égaux (figure I.4). Le niveau de Fermi (E_F) peut être décrit comme le niveau d'énergie pour lequel la probabilité qu'un état électronique soit occupé est de 0,5.

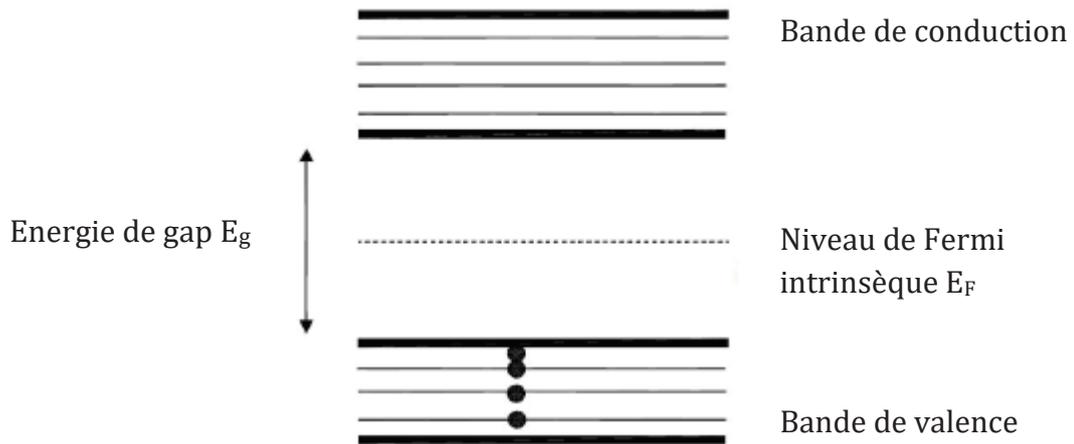


Figure I.4 : Diagramme de bande d'un semi-conducteur intrinsèque (pur). Le niveau de Fermi se situe au milieu de la bande interdite (Neerden, 2015)

Pour rendre un semi-conducteur plus conducteur, on injecte, par le processus de "dopage", quelques électrons dans la BC ou, de manière équivalente, on enlève quelques électrons de la BV. Un semi-conducteur dopé (extrinsèque) avec un excès d'électrons est qualifié de semi-conducteur de type n ; un semi-conducteur avec un excès de trous est de type p (figure I.5). Il en résulte des niveaux d'énergie discrets supplémentaires dans la bande interdite, occupés par des électrons au voisinage de la BC (SC type n, Figure I.5.a), tandis que pour le type p, des niveaux d'énergie vides supplémentaires peuvent accepter des électrons de la BV proche (Figure I.5.b). En fonction du processus d'adjonction d'impuretés, le niveau de Fermi est ainsi visiblement affecté.

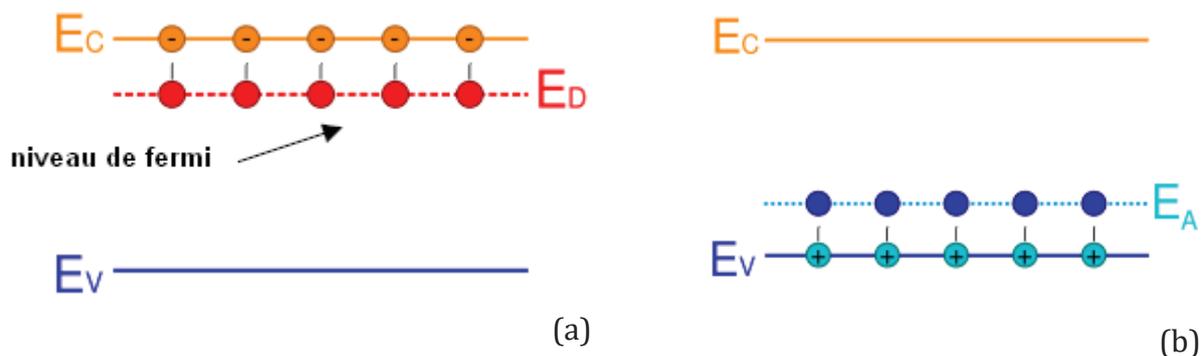


Figure I.5 : Représentation des niveaux d'énergie du (a) Semi-conducteur extrinsèque de type n et (b) Semi-conducteur extrinsèque de type p (E_D niveau donneur ; E_A niveau accepteur)

I.1.2. Jonction p-n :

Lorsque deux semi-conducteurs dopés de type n et de type p sont mis en contact, une jonction p-n se forme (Figure I.6.a). Certains électrons de la région n diffusent à travers la jonction pour atteindre la région p, laissant derrière eux un donneur ionisé.

Inversement, les trous de la région p diffusent vers la région n en laissant derrière eux un accepteur chargé.

Une zone, pauvre en porteurs de charge libres, est créée à proximité de la jonction résultant de la diffusion et de la recombinaison des électrons et des trous : c'est la zone de charge d'espace (ZCE) (figure I.6.a) ou zone de déplétion ou encore zone de transition. La présence d'ions négatifs dans la région p et positifs dans la région n génère un champ électrique à travers la jonction et provoque la séparation des électrons et des trous et leur transfert dans la direction opposée au processus de diffusion. Lorsque le champ électrique stabilise la diffusion, il conduit à un état d'équilibre. Si un champ externe est appliqué au moyen d'un générateur en connectant le pôle + à la région p et le pôle - à la région n, il crée un champ électrique, c'est la polarisation directe et, par conséquent, les porteurs de charge circulent et le courant est obtenu (figure I.6.b). Le dispositif standard ayant cette configuration et reposant sur ce principe de fonctionnement est une diode.

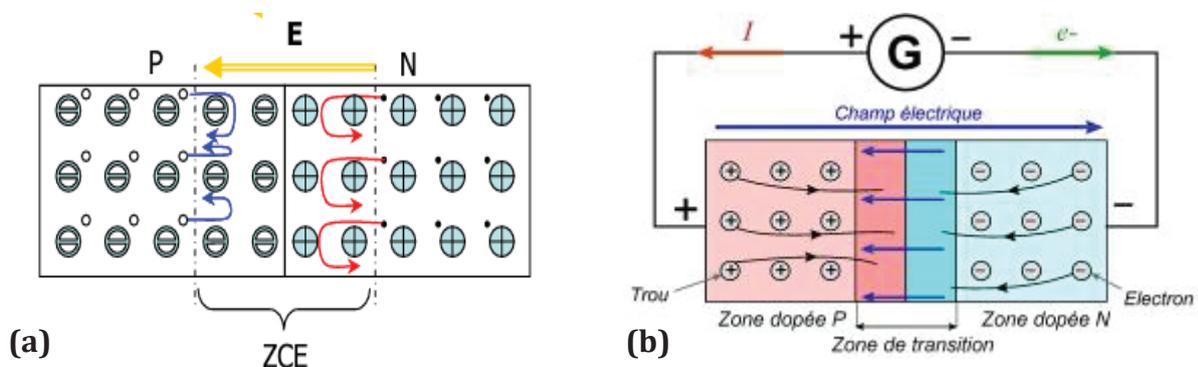


Figure I.6 : (a) Schéma d'une jonction p-n (b) : Diode à jonction p-n en polarisation directe.

Le tableau I.1 cite quelques exemples de matériaux semi-conducteurs largement utilisés dans les applications électroniques et optoélectroniques.

Tableau I.1 : Exemples de semi-conducteurs couramment employés (Yacobi, 2003)

Groupe IV	Semi-conducteurs élémentaires Si ; Ge
Groupe III - V	AlAs ; GaAs ; GaP ; GaN ; InP ; InAs ; InSb
Groupe II - VI	ZnO ; ZnS ; ZnSe ; ZnTe ; CdS ; CdTe ; CdSe
Groupe IV - VI	PbS ; PbSe ; PbTe

I.2. Applications des semi-conducteurs aux cellules solaires :

I.2.1. Les cellules photovoltaïques (PV) :

a) Principe :

Le flux de courant peut également être obtenu par l'illumination de la jonction p-n : c'est l'effet photovoltaïque. Lorsque la jonction est éclairée, un photon est absorbé par le semi-conducteur en arrachant un électron de sa BV à la BC, à condition que l'énergie du photon soit supérieure à l'énergie de la bande interdite (figure I.8). L'exciton généré situé dans la zone de charge d'espace, où se produit le champ électrique interne, se divise et l'électron se déplace vers le côté n, contrairement au trou qui est déplacé vers le côté p.

L'électron rejoint le trou par la jonction externe, ce qui donne lieu à une différence de potentiel : le courant électrique circule. Les cellules photovoltaïques sont ensuite assemblées pour former des modules de grande surface.

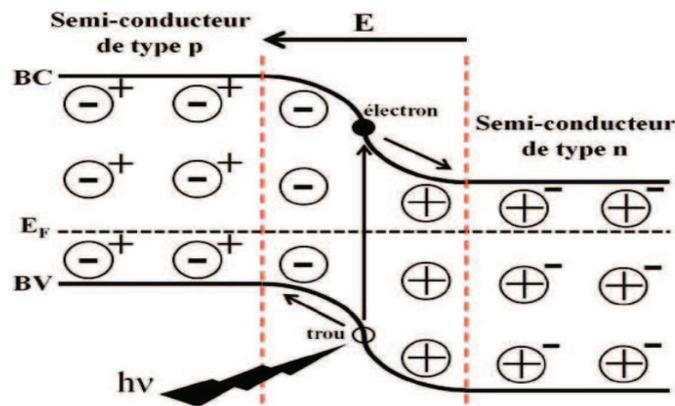


Figure I.8 : Schéma simple des phénomènes photovoltaïques dans les matériaux semi-conducteurs à jonction p-n (Fonash, 2010)

b) Historique du photovoltaïque :

Pour la première fois en 1839, le physicien français A.E. Becquerel découvre que certains matériaux produisent une petite quantité de courant électrique lorsqu'ils sont exposés à la lumière : il réussit à faire apparaître une tension en illuminant une électrode métallique plongée dans une solution d'électrolyte faible (Becquerel, 1839). Puis W.G. Adams et R.E. Day étudient l'effet photovoltaïque dans les solides et réalisent des cellules solaires en sélénium dont le rendement est de 1 à 2 % (Adams, 1877). Le sélénium est alors rapidement adopté dans le domaine émergent de la photographie et est utilisé dans des dispositifs de mesure de la lumière. En 1883, C. Fritts fait progresser la technologie photovoltaïque (PV) en recouvrant le sélénium d'une très fine couche d'or pour former des jonctions p-n (Fritts, 1885).

Pendant les années 1940 et 1950, l'élaboration de monocristaux de silicium par la technique Czochralski conduit à la fabrication de la première génération de cellule

photovoltaïque en silicium monocristallin (Anderson, 1962) et en 1954, Chapin signale un rendement de conversion solaire de 6 % pour ce type de cellule (Chapin, 1991). En 1958, l'efficacité des cellules de silicium éclairées par la lumière du soleil atteint 14 %.

En 1954, ((Spanhel, 1987) ; (Jianhua, 1998)) Reynolds annonce un rendement de conversion solaire de 6 % dans ce que l'on appellera plus tard l'hétérojonction sulfure de cuivre/sulfure de cadmium.

c) Générations de cellules photovoltaïques :

Au cours du développement de la technologie photovoltaïque, divers matériaux ont été étudiés afin d'obtenir des cellules photovoltaïques de haute qualité, évaluées selon deux critères fondamentaux : le rendement (qui est défini comme le rapport entre la puissance électrique produite et la puissance lumineuse absorbée) et le coût de production. Selon ces critères, trois "générations" de cellules solaires photovoltaïques à haut rendement et faible coût ont été développées dans l'industrie, définies par les types de semi-conducteurs et les techniques de fabrication utilisées.

Cellules solaires de première génération : développées dans les années 1970 par les Laboratoires Bell, elles disposent aujourd'hui d'un marché bien établi à des coûts de production et de génération d'électricité connus. Basées sur du silicium cristallin, elles présentent un rendement de conversion de puissance (PCE) de 21 %, le rendement théorique maximal pour ce type de cellule étant de l'ordre de 40 % (Fatima, 2007).

Il s'agit de dispositifs de grande surface, de haute qualité et à jonction unique. Toutefois les plaquettes de silicium sont fragiles, ce qui rend leur traitement difficile et limite les applications potentielles. Cette technologie implique un apport élevé en énergie et en main d'œuvre, ce qui empêche toute réduction des coûts de production et peut prendre de 5 à 7 ans d'amortissement des coûts d'achat et d'installation.

Cellules solaires de deuxième génération : fabriquées à partir des années 1980 par dépôt chimique en phase vapeur d'une ou plusieurs couches minces de matériau semi-conducteur sur un support (verre, plastique ou métal). Les cellules solaires à couches minces offrent l'avantage majeur de réduire la masse du matériau requis, et par conséquent une diminution importante du coût des matériaux par substitution de la tranche de silicium très pur par du silicium polycristallin ou amorphe, et des matériaux à bande interdite directe (Robel, 2006). Le gain de masse des semi-conducteurs permet également de monter les panneaux sur des matériaux légers ou flexibles. Le rendement de conversion de puissance PCE est plus faible que celui des cellules solaires de première génération et le coût est relativement bas, mais la perte d'efficacité oblige à agrandir la surface du panneau pour obtenir un courant de sortie approprié.

Les matériaux de deuxième génération les plus performants sont des composés inorganiques comme le tellure de cadmium (CdTe), le sélénure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS pour Cu(In-Ga)Se_2) et le silicium amorphe (Si-a), qui offrent

respectivement un rendement de 16,7 % (Plass, 2002), 20,1 % (Zaban, 1998) et 9,5 % (Yu, 2006).

Les cellules solaires de troisième génération : encore en phase de recherche, elles promettent d'atteindre des rendements de conversion de 30 à 60 % tout en conservant des matériaux et des techniques de fabrication peu coûteux, inférieurs à ceux des deux premières générations (Wang, 2010). Elles comprennent des cellules solaires multifonctionnelles (Costa, 2014), (Sun, 2018)), des cellules solaires sensibilisées par des colorants (DSSC) (Hagfeldt, 2010), (Chiba, 2006), (Law, 2005), des cellules solaires organiques (OSC) (Hoppe, 2004), (Wöhrle, 1991), (Morel, 1978), des cellules solaires hybrides inorganique (Günes, 2008), (Wright, 2012), (Xu, 2011)), des absorbeurs extrêmement minces (ETA) (Page, 2009), (Majidi, 2014)) et des cellules solaires à boîtes quantiques (QDSC) (Emin, 2011), (Nozik, 2002), (Kramer, 2014)).

En observant l'histoire des cellules solaires, on constate un progrès considérable dans la rentabilité et l'efficacité des cellules solaires. Ces progrès sont motivés par les critères de respect de l'environnement, de durabilité et de fiabilité de la source d'énergie. La figure I-9 répertorie les rendements de conversion (part d'énergie lumineuse convertie en électricité par effet photovoltaïque) des cellules solaires connues depuis 1976 pour différentes technologies photovoltaïques (NREL). Elles sont classées par matériaux : semi-conducteurs III-V à une ou plusieurs jonctions pour les cellules à haute efficacité, cellules solaires à base de silicium cristallin, cellules à couches minces (chalcogénures, silicium amorphe) et autres cellules photovoltaïques émergentes (cellules solaires organiques, pérovskite).

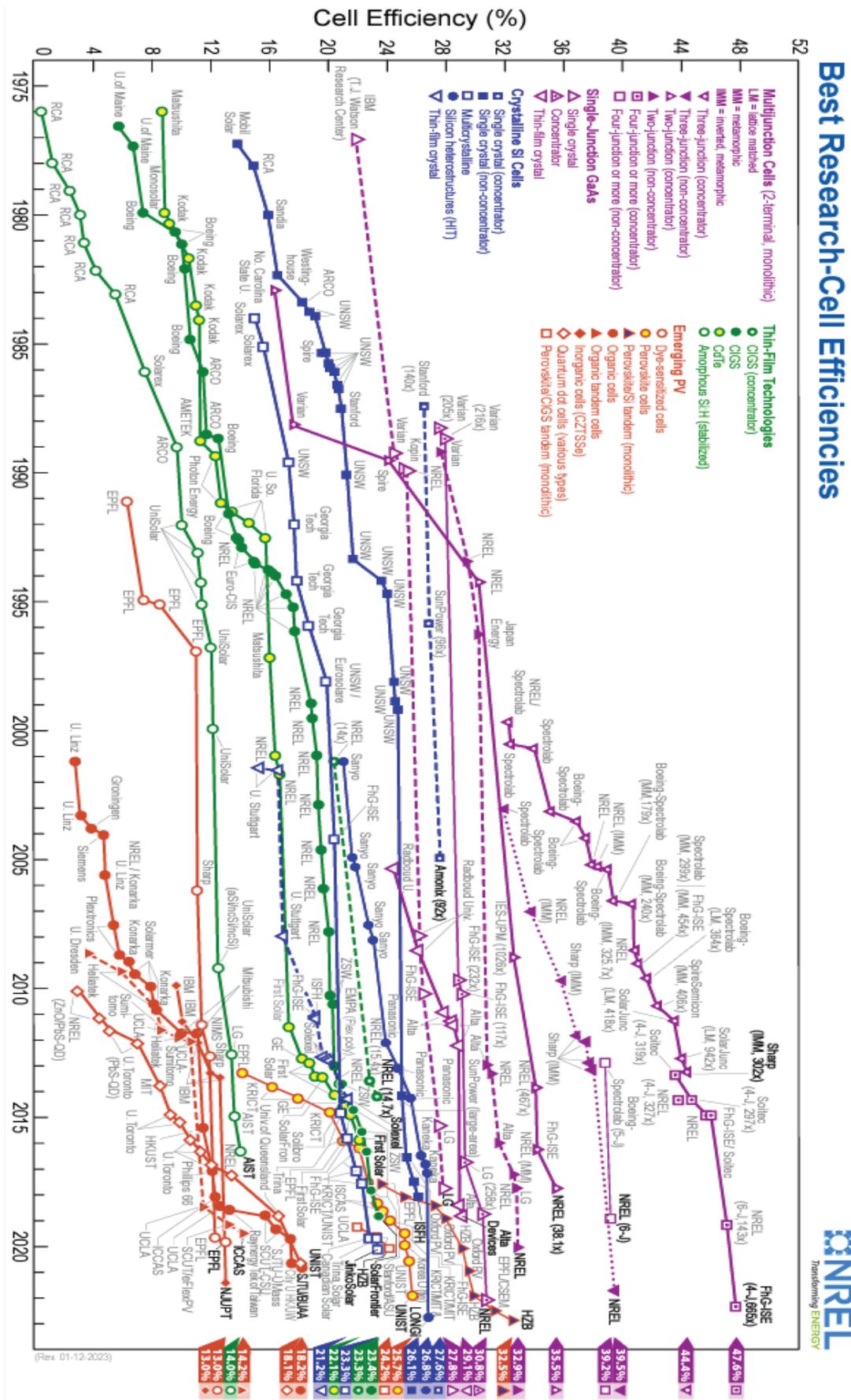


Figure I.9 : Évolution des rendements de conversion photovoltaïque pour différentes technologies de semi-conducteurs (Green, 2022).

I.2.2. Les cellules photoélectrochimiques (PEC) :

a) Principe :

La photoélectrochimie, en tant que branche de l'électrochimie, associe la conversion de la lumière en énergie électrique et une réaction d'oxydo-réduction à la surface d'une électrode, comme l'avait observé Becquerel en reliant une électrode de chlorure d'argent plongée dans une solution électrolytique et une contre-électrode éclairée par la lumière du soleil (Becquerel, 1839). Par la suite, cet effet a été expliqué par l'établissement d'une jonction semi-conducteur/électrolyte à l'interface et plusieurs travaux ont été consacrés à la conversion de la lumière solaire en énergie électrique ou en énergie chimique ((Grätzel, 2001) ; (Acar, 2016)).

Dans une cellule photoélectrochimique, une différence de potentiel et, par la suite, un courant électrique sont générés à la suite de l'absorption de la lumière par une ou plusieurs électrodes semi-conductrices (figure I.10(a)). Les principaux composants des cellules PEC sont (i) l'électrode à semi-conducteur photo-actif plongé dans un (ii) électrolyte à couple redox et un (iii) métal ou métal semi-conducteur comme contre-électrode. La partie la plus importante de la cellule est le semi-conducteur qui permet à la photoélectrode de réaliser l'absorption de la lumière, la séparation des charges et leur transport puis leur transfert vers l'espèce redox (figure I.10(b)).

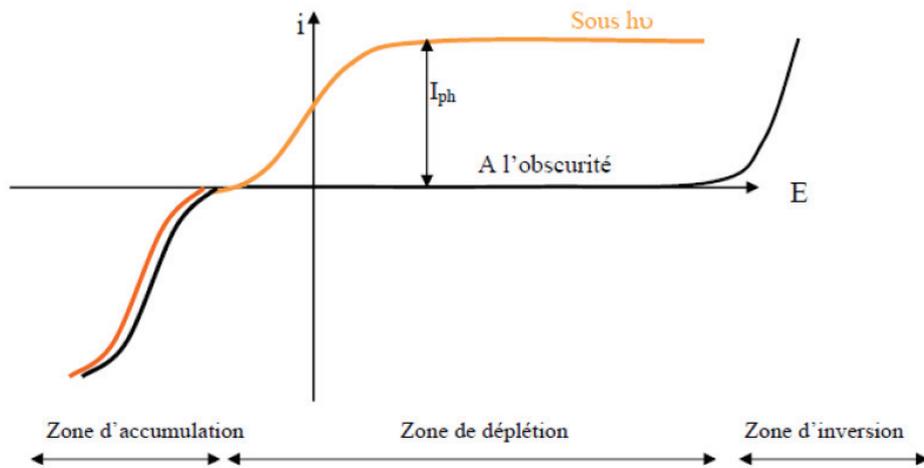


Figure I.10(a) : Courbe $i = f(E)$ à l'obscurité et sous illumination pour un semi-conducteur de type n (Peng, 2012).

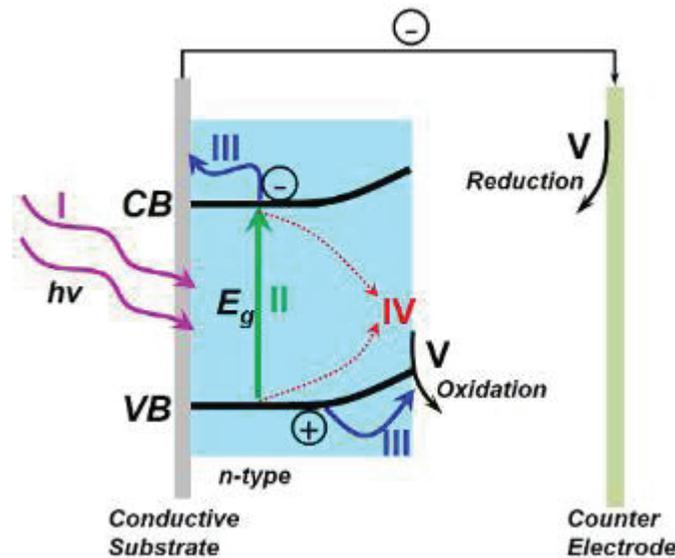


Figure I.10(b) : Principe d'une cellule photoélectrochimique (PEC) avec une photoélectrode de type n, (I) : Illumination ; (II) : Séparation de charge ; (III) : Migration de charge ; (IV) : Recombinaison de charge (V) : Réaction redox. CB= bande de conduction, VB = bande de valence, E_g = bande interdite (Li, 2015)

Il existe de nombreuses applications photoélectrochimiques telles que les cellules solaires à colorant (Rashid, 2016), la dégradation de déchets organiques (Zhou, 2012) et la plus importante, l'électrolyse de l'eau (Sivula, 2011), l'hydrogène étant considéré comme une source d'énergie propre qui peut être obtenue en utilisant l'énergie solaire primaire pour sa production (Baykara, 2018).

Lors de la photoélectrolyse (figure I.11), l'eau est oxydée à l'anode en dioxygène et en protons, qui sont réduits à la cathode en H_2 selon la réaction globale (Acar, 2016) :

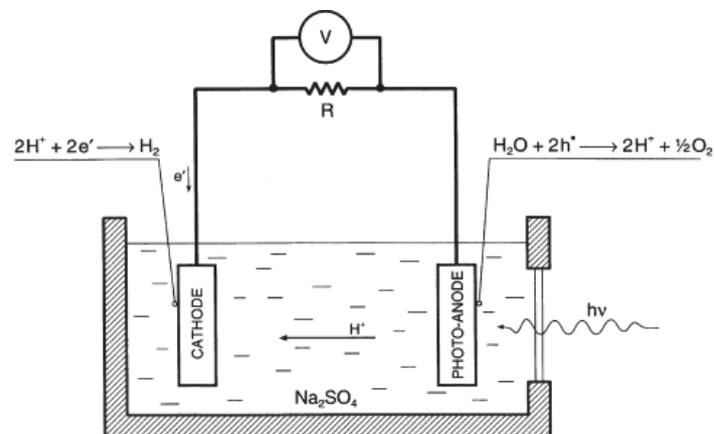
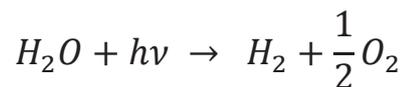


Figure I.11 : Schéma de principe d'une cellule photoélectrochimique pour la photo-électrolyse de l'eau (Bak, 2002)

b) Interface semi-conducteur/électrolyte

La figure I.12 montre le diagramme d'énergie d'un semi-conducteur de type n plongé dans la solution électrolytique aqueuse. Dans l'obscurité, après l'équilibre des deux niveaux de Fermi du semi-conducteur et de l'électrolyte, la courbure de la bande à l'interface est généralement orientée vers le haut, et les surfaces des semi-conducteurs sont chargées positivement (zone de déplétion). Dans le même temps, la solution aqueuse proche du semi-conducteur est chargée négativement (couche de Helmholtz). Lorsque l'électrode est illuminée, la zone de déplétion stimule la séparation des charges par le champ électrique induit, les trous étant transférés vers la surface du semi-conducteur et les électrons étant transférés dans la direction opposée vers le contact arrière.

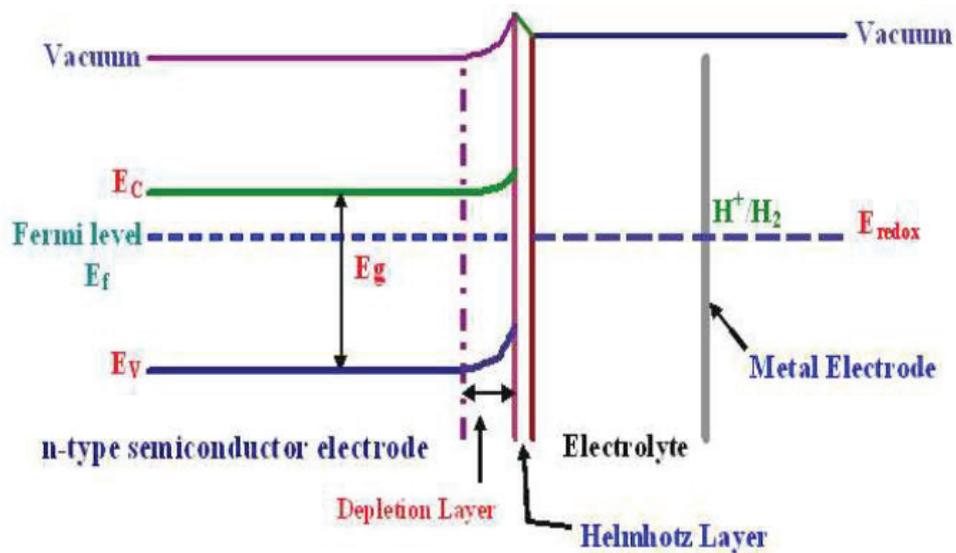


Figure I.12 : Schéma des niveaux d'énergie à l'interface semi-conducteur (type n)/ électrolyte (Hassan, 2011)

c) Choix des électrodes pour le système PEC :

Dans les cellules photoélectrochimiques, les photo-anodes pour la décomposition de l'eau doivent être des matériaux qui répondent à certaines caractéristiques ((Grätzel, 2001) ; (Acar, 2016) ; (Osterloh, 2008) ; (Peng, 2012) ; (Clarizia, 2017) ; (Fujishima, 1972)):

- Une photoanode appropriée pour la dissociation de l'eau doit avoir une bande interdite supérieure à 1,23 eV (l'énergie thermodynamique requise pour la séparation de l'eau en H₂ et O₂), mais inférieure à l'énergie d'un photon dans le spectre de la lumière visible (2-2,4 eV) afin d'assurer l'excitation des porteurs de charge photogénérés.
- une surface élevée pour fournir suffisamment de sites réactifs pour accélérer la réaction d'oxydoréduction.

Le diagramme présenté sur la figure I.13 montre la position des bandes de plusieurs semi-conducteurs en contact avec un électrolyte aqueux à pH=0.

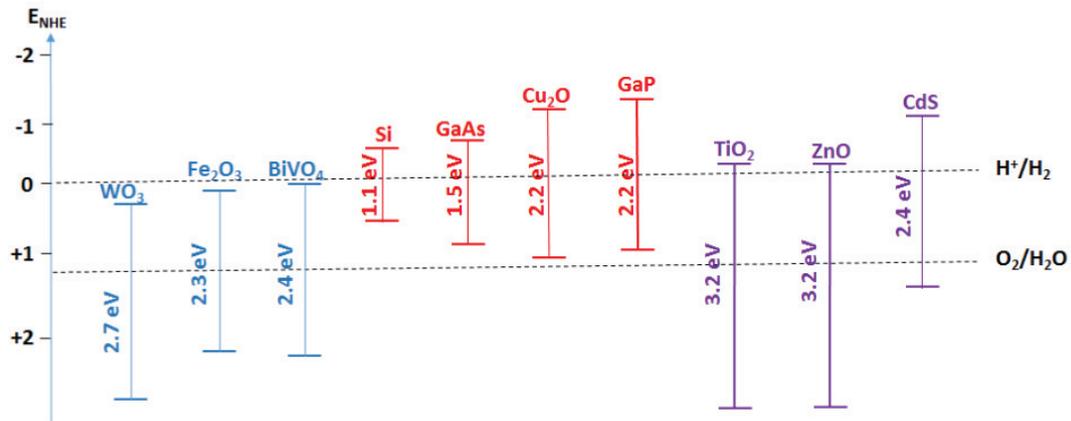


Figure I.13 : Position énergétique de plusieurs semi-conducteurs à $pH = 0$. L'échelle d'énergie est indiquée en électronvolts en utilisant comme référence soit l'électrode normale à hydrogène (ENH), soit le niveau du vide. (Tamirat, 2016)

II. Les matériaux choisis :

II.1 L'oxyde de zinc (ZnO) :

II.1.1. Propriétés générales et applications :

L'oxyde de zinc intervient dans de nombreux secteurs majeurs de l'industrie (figure I.14). Sa production mondiale était de 1,6 million de tonnes en 2015 (lelementarium, 2020). Ses propriétés physico-chimiques communément admises sont répertoriées dans le tableau I.2.

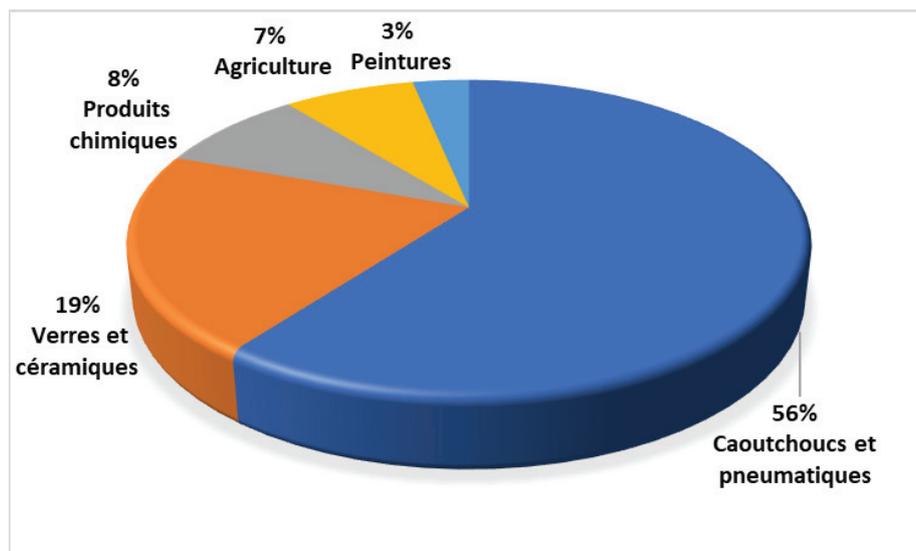


Figure I.14 : Secteurs d'utilisation de ZnO dans le monde en 2015 (lelementarium, 2020)

Tableau I.2 : Propriétés générales du semi-conducteur ZnO (Morkoç, 2008)

Propriétés	Valeurs moyennes
Paramètre de maille (structure wurtzite)	a = 3.249 Å c = 5.207 Å
Masse volumique à 300K	5.606 g.cm ⁻³
Point de fusion	1975 °C
Enthalpie de formation	6.5x10 ⁵ J.mol ⁻¹
Entropie de formation	100 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Capacité calorifique	41 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Indice de réfraction	2.008
Solubilité dans l'eau	1.6 mg.L ⁻¹ (Pearton, 2005)
Gap optique à 300K	3.37 eV
Mobilité des électrons	205 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹ (Tiwana, 2011)
Energie de liaison d'exciton	60 meV
Concentration du porteur	8.1013 cm ⁻³

Parmi les nombreux semi-conducteurs, ZnO est un SC de la famille II-VI qui, avec sa large énergie de bande interdite de 3,37eV et sa grande énergie de liaison excitonique de 60 meV, beaucoup plus importante que celle de GaN (25 meV), peut assurer une émission efficace d'excitons même à température ambiante. Il offre ainsi large potentiel pour une variété d'applications (Ding, 2018). Le tableau I.3 résume les applications de ZnO dans différents domaines technologiques de pointe, tant à l'échelle de micrométrique que nanométrique (Figure I.14).

Tableau I.3 : Principales applications de ZnO

Domaines d'applications	Exemples	Références choisies
Énergie et électronique	Supercondensateurs, cellules solaires, batterie, diodes électroluminescentes, capteurs de gaz, conversion et stockage d'énergie, nanogénérateurs piézoélectriques, photocatalyse, cellules photoélectrochimiques	(Theerthagiri, 2019), (Purushothaman, 2011), (Saleem, 2019), (Rahman, 2019) (Kumar, 2012) (Kazmerski, 1976) (Kang, 2019); (Xiao, 2012)
Biologie, médecine, produits cosmétiques	Imagerie, activité antibactérienne, traitement des cellules T leucémiques, fabrication de médicaments, écran solaire, produits dermatologiques, etc.	(Ficai, 2017), (Jiang, 2018), (Martínez-Carmona, 2018), (Ko, 2012), (Mishra, 2018)
Industrie de fabrication et matériaux	Contrôle de la qualité des aliments, tissus textiles à propriétés spécifiques, retardateur de flamme, varistances, émaux, isolation thermique, contrôle de l'humidité, et haute durabilité, etc.	(Galstyan, 2018), (Fiedot-Toboła, 2018), (Verbič, 2019)

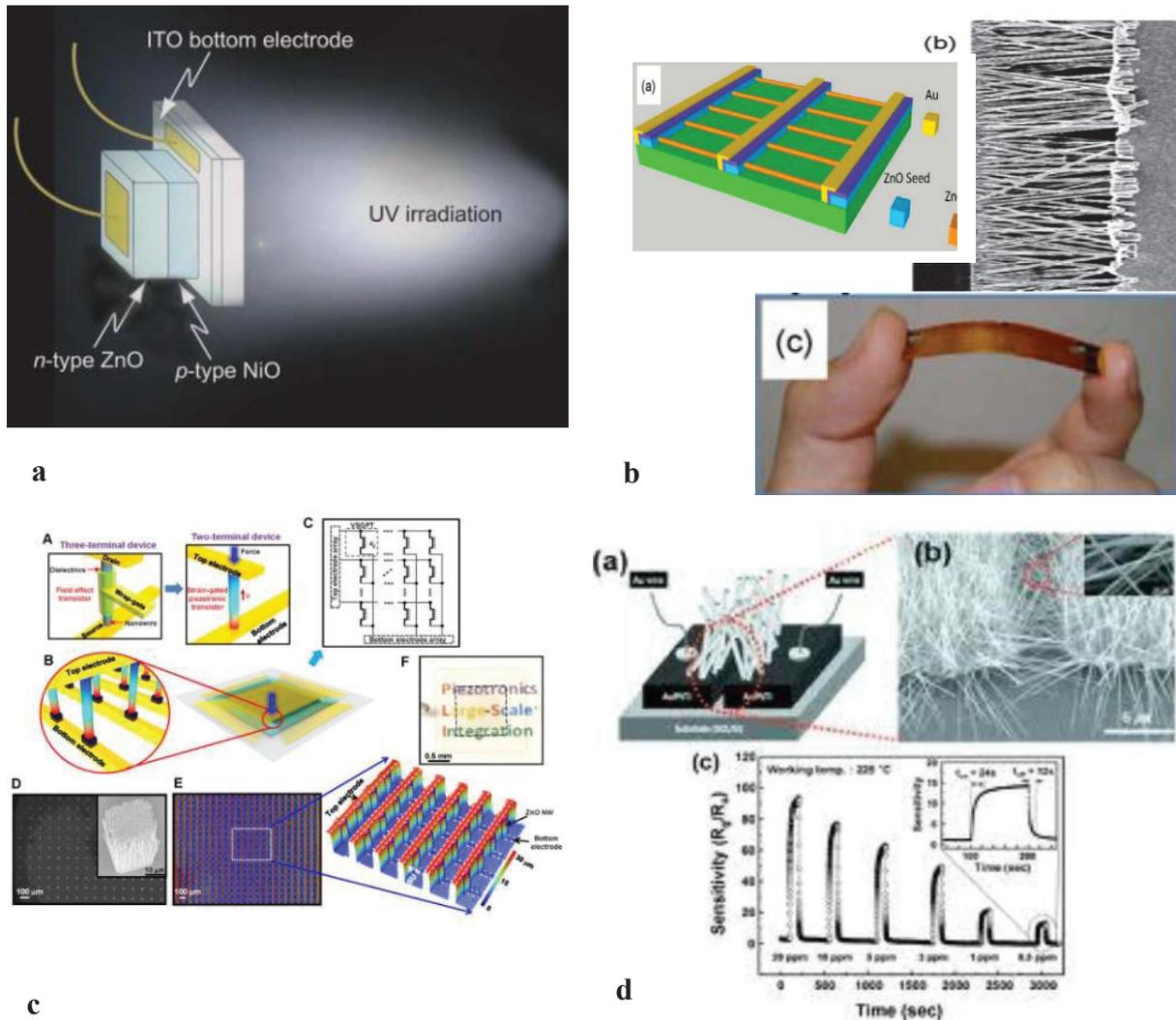


Figure 1.15: Quelques-unes des applications importantes des nanostructures de ZnO : (a) détecteurs UV transparents (Ohta, 2004), (b) capteurs d'énergie piézoélectriques (Wang, 2010), (c) capteurs tactiles (Wu, 2013), et (d) capteurs de gaz (Ahn, 2008).

II.1.2. Structures cristallines

Les études sur les paramètres de réseau de ZnO remontent à 1935 (Bunn, 1935) et se sont poursuivies pendant plusieurs années (Cimino, 1957) ; (Reeber, 1970)). Il peut cristalliser sous trois formes différentes : la structure hexagonale wurtzite, la structure cubique blende et la structure cubique rocksalt dont les caractéristiques sont comparées Figures (I.16) et Tableau I.4.

Dans les conditions ambiantes, la phase stable correspond à la structure cristalline hexagonale wurtzite avec des paramètres de réseau de $a = 3,249 \text{ \AA}$ et $c = 5,207 \text{ \AA}$ et un groupe d'espace $P6_3mc (C_{6v}^4)$, dans laquelle chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène aux sommets d'un tétraèdre. Inversement chaque atome d'oxygène est entouré de 4 atomes de zinc (Özgür, 2005), ce qui offre au ZnO une structure cristalline non centro-symétrique (Figure I.17). La distribution spatiale des tétraèdres interpénétrés Zn^{2+} et O^{2-} et le caractère mixte iono-covalent de la liaison Zn-O (avec une

contribution presque égale de chaque type de liaison) sont responsables de la polarité intrinsèque du cristal de ZnO le long de l'axe c (Samadi, 2016).

Les deux autres structures cristallines du ZnO, la cubique blende et le rocksalt, ne peuvent être obtenues que dans des conditions de synthèse particulières. La structure cubique blende n'est stabilisée que lorsque la croissance du ZnO se fait sur des substrats cubiques (par exemple, ZnS, GaAs/ZnS, Pt/Ti/SiO₂/Si) et la structure de sel de roche n'est obtenue qu'à des pressions élevées, supérieures à 10 GPa (Gerward, 1995). Dans cette dernière phase, ZnO présente un caractère semi-conducteur indirect avec une bande interdite de 2,7 eV (Rodnyi, 2011).

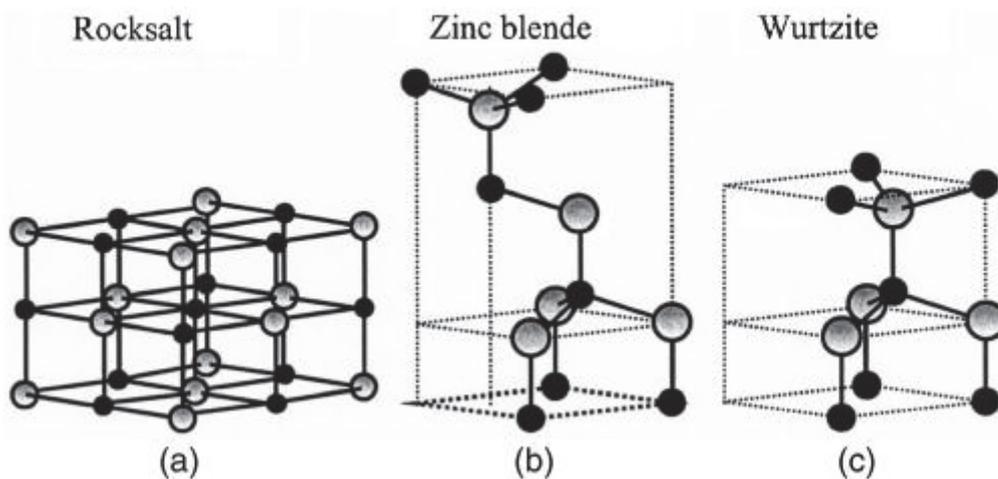


Figure I.16. : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) rocksalt cubique, (b) zinc blende cubique, (c) Wurtzite hexagonale. Atomes de zinc en gris et oxygène en noir (Özgür, 2005)

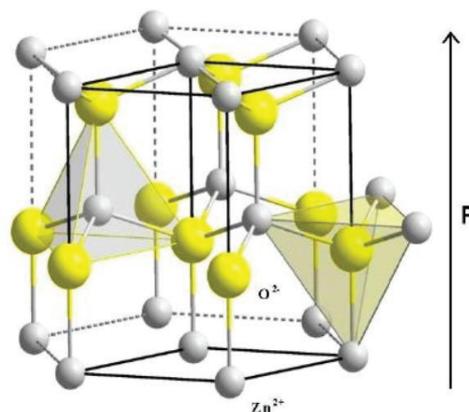


Figure I.17. Polarisation selon l'axe c de la structure hexagonale wurtzite de ZnO

Tableau I.4 : Paramètres cristallographiques de ZnO

Structure	Réseau	Groupe d'espace	Paramètres de maille
Wurtzite	Hexagonal	$P6_3mc (C_{6v}^4)$	$a = 3.249 \text{ \AA}$ $c = 5.207 \text{ \AA}$
Rocksalt	Cubique	F_{m3m}	$a \approx 4,28 \text{ \AA}$
Blende	Cubique	$F-43m$	$a \approx 4,60 \text{ \AA}$

Le réseau hexagonal de ZnO possède quatre faces cristallines caractéristiques, et celles du plan de base, les faces $[0001]$ terminées par Zn et les faces $[000\bar{1}]$ terminées par O, présentent toutes les deux un caractère polaire (Figure I.18 (Kumar, 2015) qui induit un moment dipolaire normal et une polarisation spontanée le long de l'axe c, direction $[0001]$. Cette surface polaire est responsable de la croissance des nanorods ou des nanofils de ZnO le long de cet axe c (Jagadish, 2011).

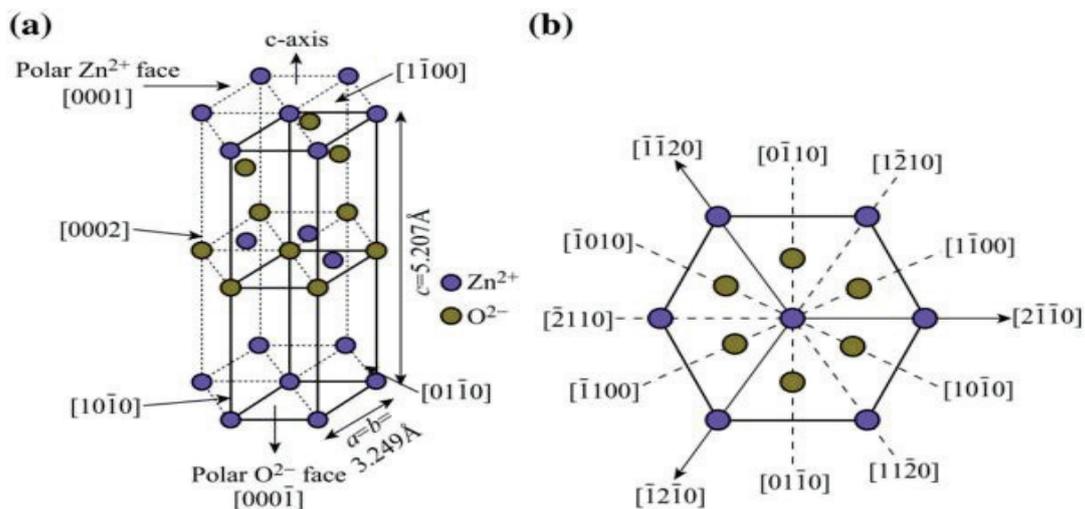


Figure I.18 : (a) Faces cristallines caractéristiques de la structure wurtzite de ZnO (b) Différents plans cristallins de la structure wurtzite (Kumar, 2015)

II.1.3. Propriétés optiques et niveaux de défauts

Au cours du processus de croissance de ZnO, divers défauts peuvent être introduits dans le réseau cristallin, avec des niveaux d'énergie correspondants dans la structure de bande. Des informations utiles sur ces défauts peuvent être obtenues en examinant les propriétés de photoluminescence à température ambiante après excitation par une lampe Xénon ou un laser (Djurišić, 2006). En plus de l'émission UV caractéristique de ZnO, plusieurs bandes d'émission dans la région spectrale visible provenant d'émissions de défauts sont observées (Rahman, 2019). Les défauts ponctuels les plus probables sont (Serrano, 2017)

- des défauts de type donneur de lacunes d'oxygène (V_O) ou de zinc interstitiel (Zn_i)

- des défauts de type accepteur de lacunes de zinc (V_{Zn}) ou d'oxygène interstitiel (O_i).

Dans de nombreuses publications, la conductivité de type n du ZnO a été attribuée aux défauts de type (V_O) et (Zn_i), mais des études plus précises ont montré que ces défauts ponctuels ne peuvent pas être à l'origine du comportement de type n, car ils ne participent pas à la conductivité (Liu, 2016). D'autres études ont confirmé que seuls les niveaux de défauts peu profonds, proches des bords de bande, peuvent être ionisés thermiquement à température ambiante et par conséquent participer à la conductivité, et non les niveaux profonds (Karak, 2012) ; (Voss, 2006)). La figure I.19 montre le diagramme de niveaux d'énergie des défauts dans la bande interdite du ZnO (Samanta, 2014).

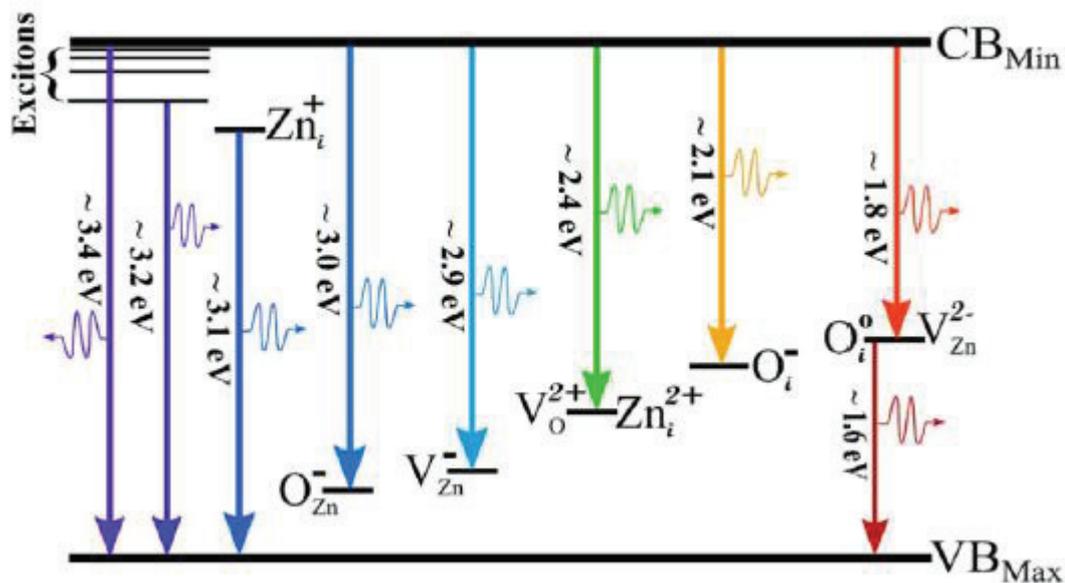


Figure I.19 : Diagrammes schématiques des niveaux d'énergie des défauts de base dans ZnO (Epie, 2016) *i* : site interstitiel, Zn : zinc, O : oxygène et V : vacance.

II.1.4. Nanostructures unidimensionnelles 1D :

Les nanostructures unidimensionnelles de ZnO se présentent sous différentes formes que l'on va différencier selon leur rapport d'aspect, c'est-à-dire le rapport longueur/largeur (figure 1.20) : nanorods (Zhao, 2019) ; (Akhtar, 2020)), nanofils (Lupan, 2019) ; (Manzano, 2022)), nanotubes (Choi, 2018) ; (Han, 2019)) et nanobelts (Gerbreders, 2020) . Elles constituent une voie de transport d'électrons très efficace par rapport aux nanoparticules sphériques qui sont limitées par les joints de grains, comme le montre la figure I.21.

Le principe fondamental des nanotechnologies réside dans le fait que les propriétés des matériaux changent radicalement lorsque leur taille est réduite à l'échelle nanométrique, la croissance contrôlée des nanostructures est le facteur essentiel pour

l'avancement de la prochaine génération de technologies avancées. Les méthodes d'élaboration des nanostructures de ZnO seront détaillées dans le chapitre 2.

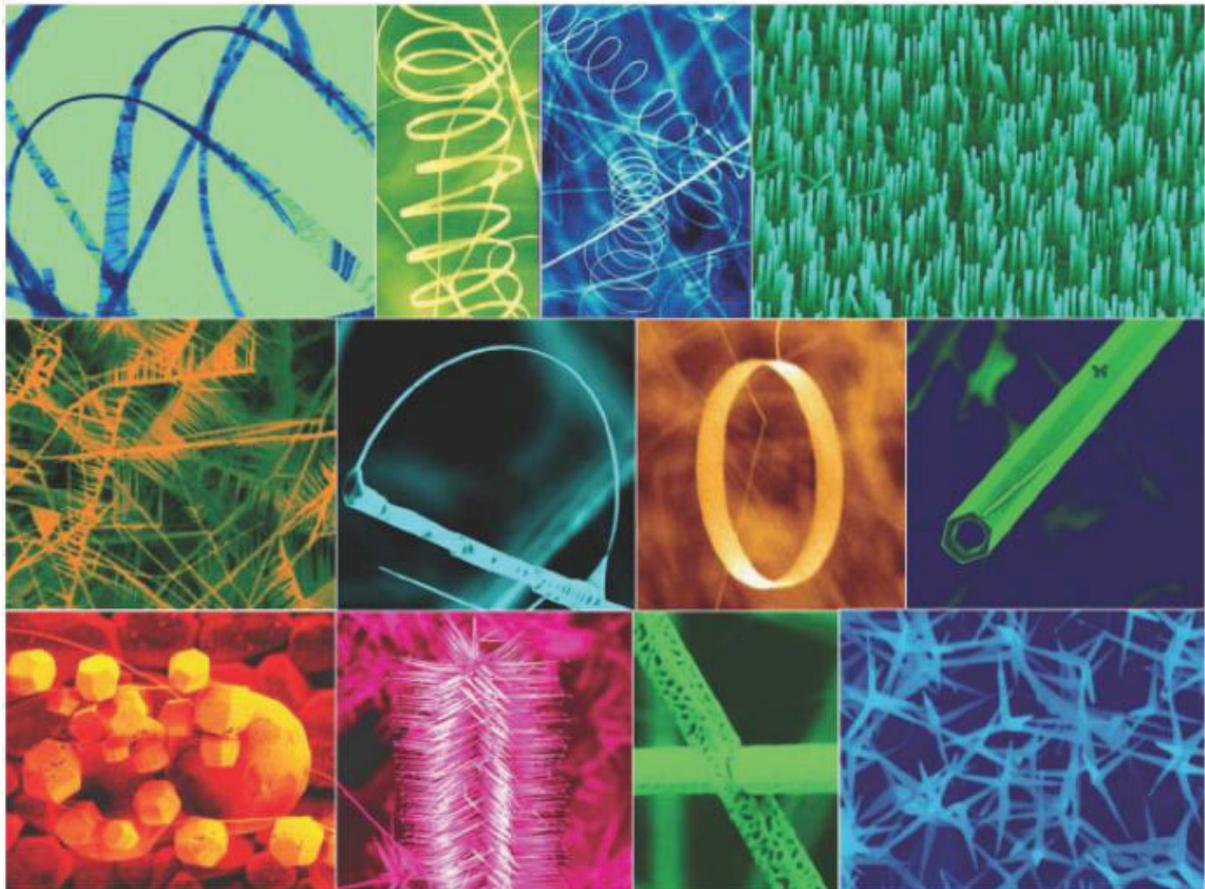


Figure I.20 : Différentes morphologies de nanostructures de ZnO (Zhong, 2004)

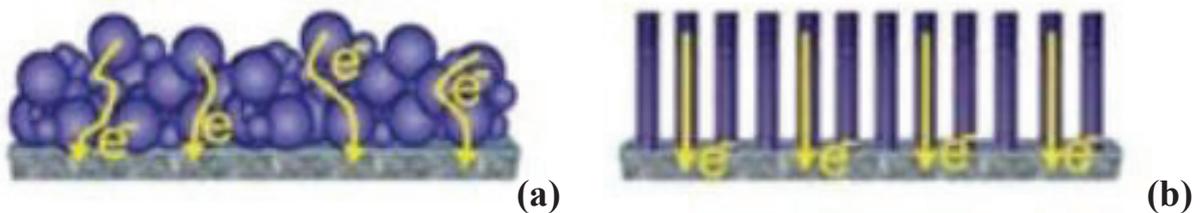


Figure I.21 : Représentation schématique du trajet possible des électrons dans (a) les nanoparticules (b) les nanofils de ZnO.

a) Les nanorods de ZnO :

Les nanorods (NR) sont des batonnets dont la largeur est comprise entre 1 et 100 nm et dont le rapport d'aspect varie de 1 à 20. L'élaboration des structures à base de réseaux de nanorods a été reportée par de nombreuses équipes de recherche. A titre d'exemple, Fang et al. (Fang, 2011) ont synthétisé des réseaux de nanorods de ZnO ramifiés sur des

substrats FTO en utilisant une méthode de croissance en solution et ont étudié l'effet des concentrations des précurseurs $Zn(NO_3)_2$ et hexaméthylènetétramine. Ils ont constaté que la concentration des précurseurs affecte visiblement la morphologie des réseaux de nanorods ramifiés. La présence de diamino-propane (DAP), un agent de direction de structure, induit la croissance ramifiée des nanorods. (Figure I .22)

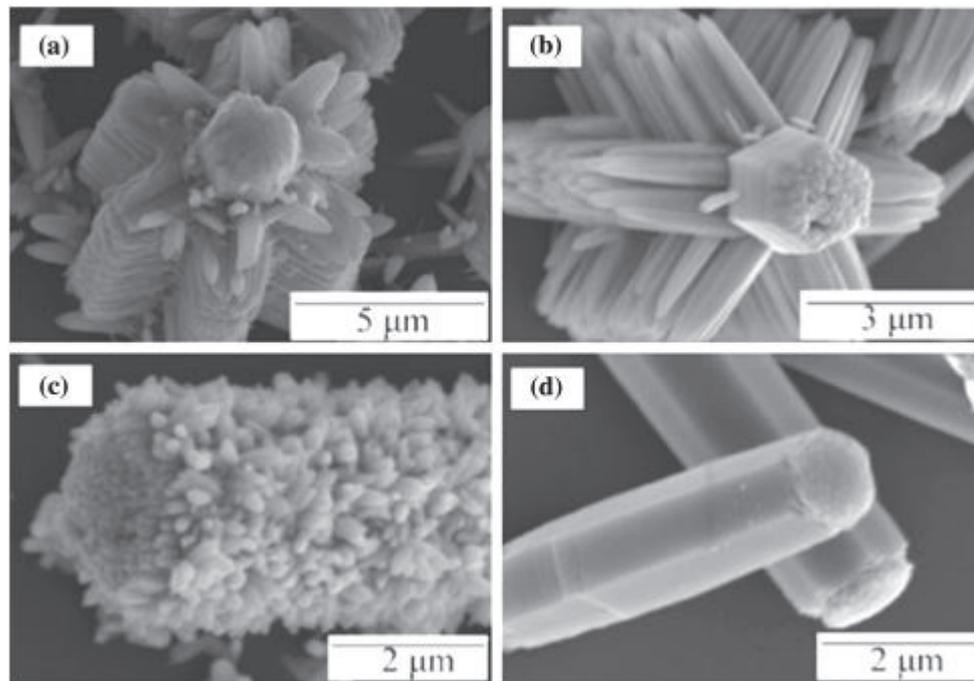


Figure I.22: Images MEB de nanorods de ZnO ramifiés, synthétisés avec différentes concentrations de précurseurs (Fang, 2011).

b) Les nanotubes de ZnO :

Par rapport aux nanorods et nanofils de ZnO, les nanotubes à structure creuse et orientée peuvent contribuer simultanément à l'extension de la porosité et à la nécessité d'une grande surface (rapport surface/volume) pour l'adsorption d'un colorant photosensible, ce qui conduit à une absorption efficace de la lumière susceptible d'améliorer l'efficacité des cellules photovoltaïques sensibilisées par un colorant (Vayssieres, 2001).

Par exemple, Xi et al. (Xi, 2012) ont étudié l'effet de la température et du temps de croissance sur les nanotubes de ZnO développés sur des fibres optiques couvertes d'ITO. Des réseaux de nanotubes de ZnO amorcés ont d'abord été obtenus à 95 °C pendant 4 heures. Une seconde croissance a été effectuée dans une solution nutritive (nitrate de zinc + HMTA dans un rapport 1:1) à 50 °C pour différents temps de croissance de 1 à 24 heures. Ils ont observé que la longueur des structures de nanotubes augmentait avec le temps de croissance, mais que les diamètres et l'épaisseur des parois restaient inchangés (Figure I.23).

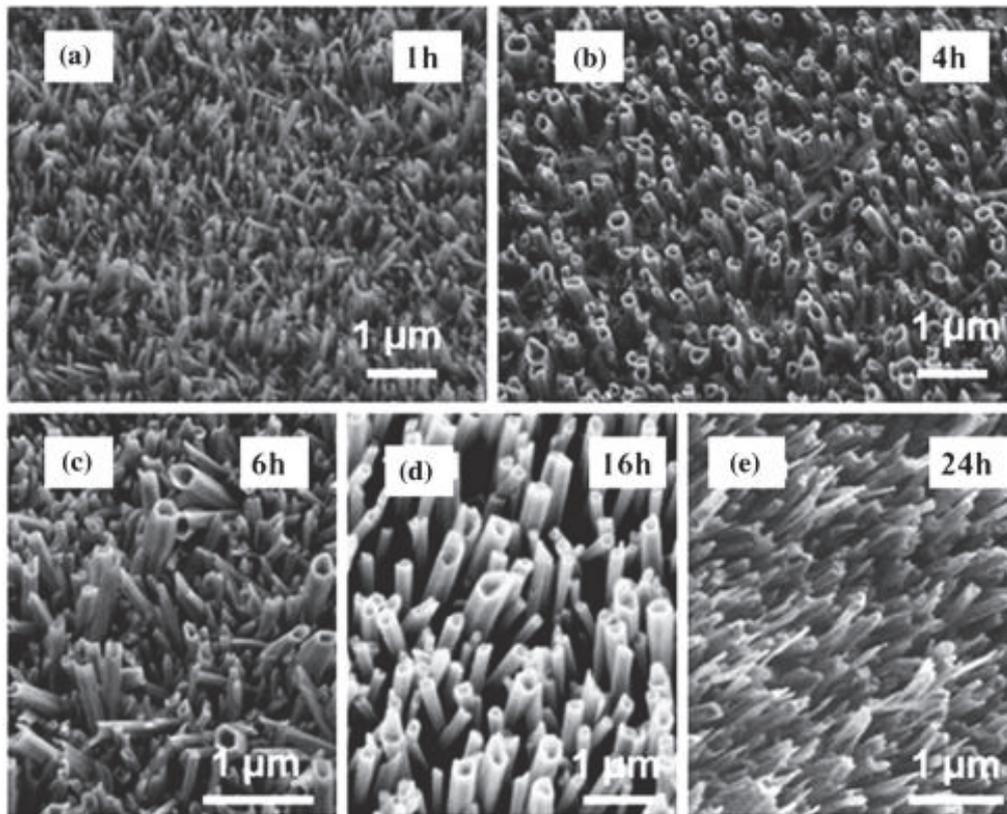


Figure 1.23 : Images MEB de nanotubes de ZnO élaborés à différents temps de croissance (a) 1 h, (b) 4 h, (c) 6 h, (d) 16 h, et (e) 24 h. (Xi, 2012)

c) Les nanofils de ZnO :

Les nanofils (NFs) sont caractérisés par un rapport d'aspect supérieur à 20 (Murphy, 2005), ce qui leur confère une structure quasi unidimensionnelle (1D) et une voie continue pour le transport des porteurs électriques. Les nanofils de ZnO orientés verticalement ont de bonnes propriétés optoélectroniques (Hung, 2003). Les propriétés uniques des NFs de ZnO ont permis des applications dans les cellules solaires, les diodes électroluminescentes et les dispositifs émettant de la lumière bleue/UV (Consonni, 2019), y compris aussi les jonctions p-n, les cellules solaires à colorant (DSC) et, plus récemment, les cellules photo-électrochimiques (Unalan, 2008) ; (Govatsi, 2018)). Quelques exemples d'applications potentielles des nanofils de ZnO dans les cellules solaires, les diodes électroluminescentes (LED) et les photodétecteurs UV sont présentés ci-dessous.

Cellules solaires : Le développement de réseaux de NFs de ZnO a ouvert la voie à la fabrication de cellules solaires hautement efficaces. Les NFs de ZnO ont été utilisés comme collecteurs de charge et/ou semi-conducteurs de type n dans des cellules solaires à jonction p-n ou à colorant (Cui, 2010) ; (Sultana, 2020)). La géométrie des NFs offre des avantages potentiels par rapport aux cellules solaires à couche mince, tels que l'amélioration de la séparation et de la collecte des charges grâce à l'augmentation de la surface de jonction, la réduction de la réflexion et la capacité de piégeage de la lumière résultant de la diffusion et de la réflexion avec les réseaux de NFs.

Les diodes électroluminescentes (LED) : Bulashevitch et al. (Bulashevich, 2007) ont analysé le fonctionnement de diodes à hétérostructures ZnO/GaN à travers des simulations. Leurs études ont mis en lumière le mécanisme de fonctionnement de ces LED. Parmi les paramètres qu'ils ont étudiés figurent l'efficacité quantique interne des diodes hybrides et sa dépendance à la température de fonctionnement.

Les photodétecteurs UV : La détection UV à haute sensibilité des nanofils de ZnO serait due à la présence d'états de piégeage des trous liés à l'oxygène à leur surface (Soci, 2007). Plus récemment Shan et al. (Shan, 2019) ont proposé d'améliorer la sensibilité aux UV des nanofils de ZnO en ajustant la contrainte mécanique qui leur est appliquée. Les chercheurs ont donc exploité le couplage des propriétés optiques, mécaniques et électriques des nanofils de ZnO, dont la morphologie hexagonale et la haute densité du réseau de NFs, présentées en figure I.24 sont remarquables.

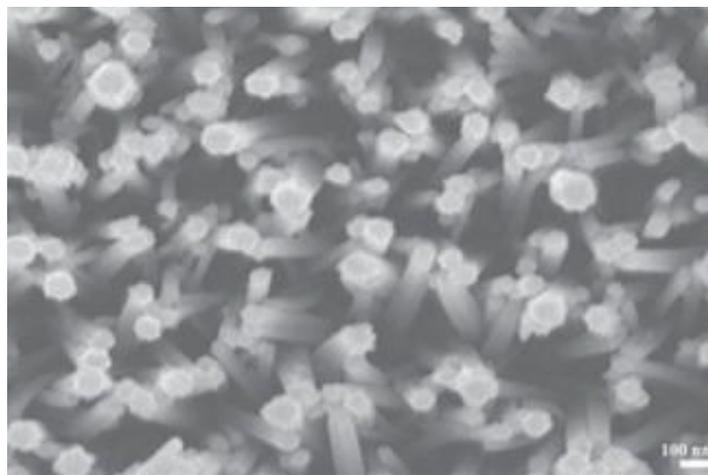


Figure I.24 : Image MEB –Vue de dessus nanofils de ZnO (Shan, 2019)

II.2 Les sulfures métalliques :

II.2.1. Les chalcogénures métalliques :

Les chalcogénures sont des composés non-oxydes contenant au moins un élément chalcogène (colonne 16 du tableau périodique) : Soufre (S), Sélénium (Se) ou Tellure (Te). Le plus souvent, ils sont associés à des éléments métalliques et/ou metalloïdes tels que Pb, As, Cu, Si, In, Sb, Sn, Ge ou Ga selon les applications recherchées.

Notre choix s'est porté sur le sulfure d'étain (SnS), le sulfure de cuivre (CuS) et tout particulièrement sulfure de plomb (PbS) en tant que matériau absorbeur dans la structure cœur-coquille. Ce sont des semi-conducteurs de la famille IV-VI abondants, de faible coût, avec un coefficient d'absorption élevée et une largeur de bande interdite optimale pour l'absorption du spectre solaire. De plus ils sont connus pour être facilement déposés sur de grandes surfaces.

Le tableau I.5 résume quelques propriétés optoélectroniques des chalcogénures métalliques PbS, SnS et CuS.

Tableau I.5 : Propriétés des chalcogénures métalliques PbS, SnS et CuS.

	Sulfure de plomb (PbS)	Sulfure d'étain (SnS)	Sulfure de cuivre (CuS)
<i>Structure cristalline</i>	Cubique à faces centrées (CFC)	Orthorhombique zinc blende	Hexagonale
<i>Paramètres de maille (Å)</i>	a=5.9362	a = 4,329, b = 11,192 et c = 3,984 (Hofmann, 1935)	a = 3.792 c =16.330 (Zhang, 2003)
<i>Energie du gap E_g (eV)</i>	0.41 ~ 2 (Hines, 2003)	Bande interdite directe : 1.30 (pour le massif) - 1.39 (Schneikart, 2013) Bande interdite indirecte : 1.07 - 1.25 (Banai, 2016)	2 ~ 2.2 (Naşcu, 1997)
<i>Coefficient d'absorption α (cm^{-1})</i>	10^5 (Chalapathi, 2021)	$>10^4$ (Noguchi, 1994)	-
<i>Conductivité ($\Omega.cm^{-1}$)</i>	$33.6 \sim 7.62 \cdot 10^{-9}$ (Preetha, 2013)	$10^{-1} \sim 10^{-4}$ (Nassary, 2005)	-
<i>Densité ρ ($g.cm^{-3}$)</i>	8.242	5.22	4.6 (Naşcu, 1997)
<i>Concentration de porteurs libres (cm^{-3})</i>	4.83×10^{13} (Rosario, 2020)	$6,3 \times 10^{14} \sim 1,2 \times 10^{15}$ (Noguchi, 1994)	$10^{18} \sim 10^{22}$ (Martinson, 2013)
<i>Résistivité ($\Omega.cm$)</i>	2.92×10^3 (Rosario, 2020)	13 ~ 20 (Noguchi, 1994)	1.10^{-4} (Johansson, 2002)
<i>Mobilité des trous μ ($cm^2.V.s^{-1}$)</i>	60 (Kim, 2018) 62.2 (Chalapathi, 2021)	100 (Noguchi, 1994)	5.5 ~ 9 (Azo, 2013)

II.2.2. Le sulfure de plomb (PbS) :

a) Structure cristalline :

Le PbS présente une structure cristallographique cubiques à faces centrées (CFC), de groupe d'espace F_{m3m} et de type NaCl (sel de roche) d'où le nom "sel de plomb". Les ions Pb^{2+} et S^{2-} occupent alternativement les sites du réseau de Bravais avec un ion Pb à (0 0 0) et un ion S à (1/2, 1/2, 1/2) et un paramètre de maille $a = 5.936 \text{ \AA}$ (Feng, 2004) . Le nombre de coordination dans la structure est de six, et la liaison entre Pb et S est considérée comme principalement ionique (Sadovnikov, 2013) ; (Kothiyal, 1990)). Le réseau de PbS est représenté sur la figure I.25.

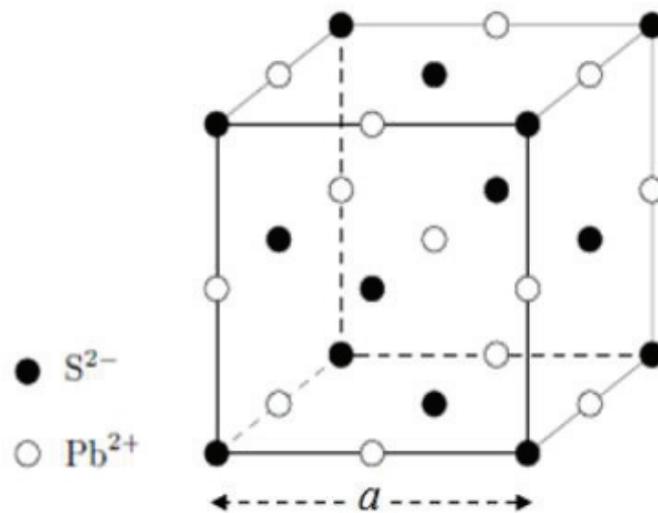


Figure I.25 : Structure cristalline cubique faces centrées de PbS (Fenkouh, 2015)

b) Méthodes de dépôt et morphologie de nanostructures PbS :

Le PbS se présente sous différentes formes de nanostructures (figure I.26), telles que des nanofils (Bierman, 2007), de nanocubes (Saah, 2019) et des nanoparticules.

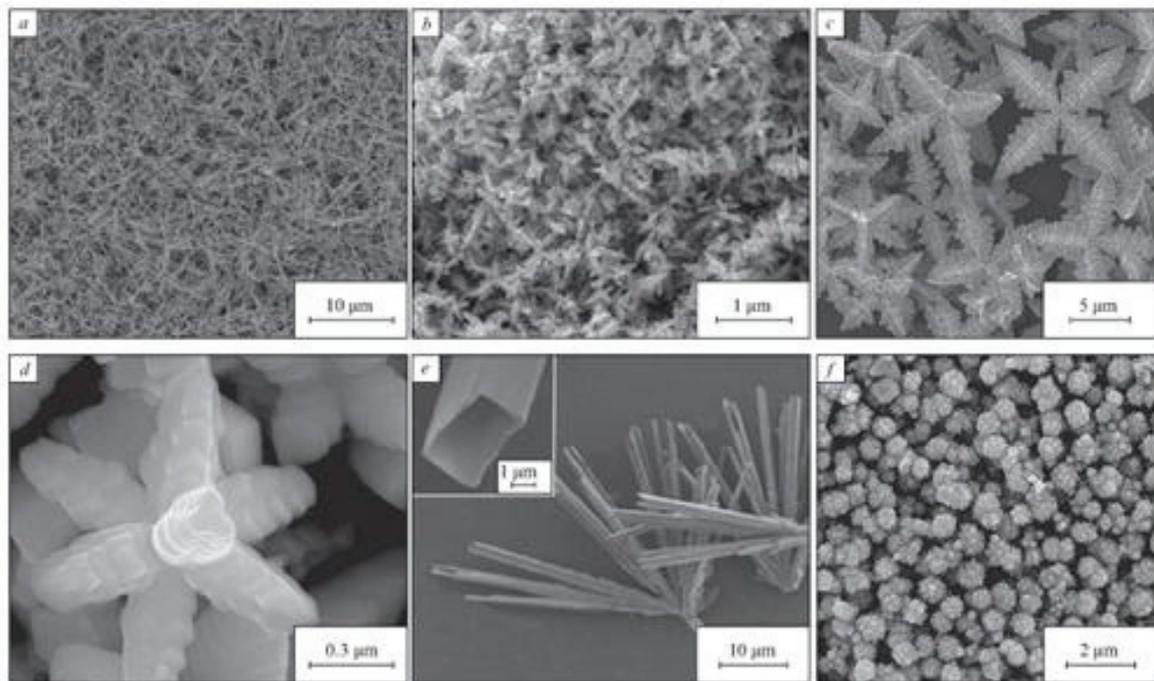


Figure I.26 : Morphologies de nanoparticules de sulfure de plomb nanostructurées
a) nanofils, (Ding, 2009) (b) dendrites, (Zhao, 2007) (c) étoiles, (Ding, 2009) (d) cristaux à plusieurs branches (Sun, 2009), (e) nanotubes à section carrée (Wang, 2007) (f) fleurs (Jiao, 2009).

Diverses méthodes physiques et chimiques sont utilisées pour l'optimisation de films nanostructurés de PbS (Sadovnikov, 2016).

Parmi les méthodes physiques : évaporation sous vide (Nasir, 2015), l'épitaxie par faisceau moléculaire (Levchenko, 1999) et l'ablation par laser pulsé (Dawood, 2015).

Les principales méthodes chimiques : dépôt à partir de solutions colloïdales, dépôt chimique en phase vapeur, dépôt électrochimique, dépôt par voie hydrothermale et pyrolyse par pulvérisation.

Des couches minces de PbS sur des substrats de verre ont été réalisés par dépôt en bain chimique (CBD) (Beddek, 2015) à partir de nitrate ou acétate de plomb, de thiourée et des agents complexants triéthanolamine (TEA) et NaOH. La température du bain et le temps de dépôt ont été fixés à 60°C et 3 heures, respectivement, et le pH variait de 10,5 à 12,5. Ils ont ainsi mis en évidence l'influence de ces paramètres sur la morphologie et la texturation des nanostructures de PbS (Figure I.27).

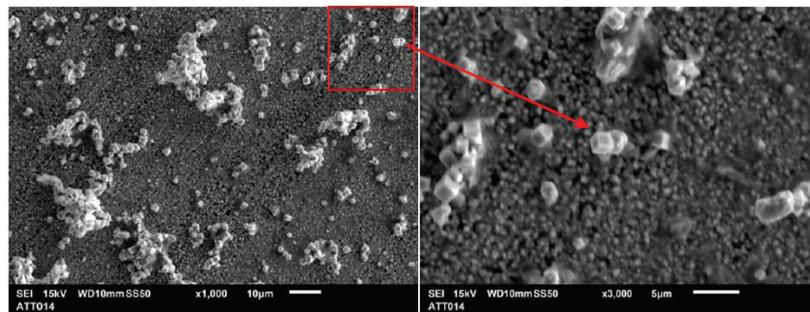


Figure I.27 : Image MEB d'une couche mince PbS déposée à partir d'un mélange acétate de Plomb + thiourée (Beddek, 2015).

L'épaisseur des films de PbS peut être facilement contrôlée en ajustant les paramètres expérimentaux, et en particulier la concentration de nitrate de plomb (Seghaier, 2006). En présence de thiourée et de soude, l'épaisseur de la couche déposée passe par un maximum pour $[Pb(NO_3)_2]=0,17$ M, confirmant que le taux de nucléation est principalement régulé par la concentration d'ions Pb^{2+} dans la solution (figure I.28).

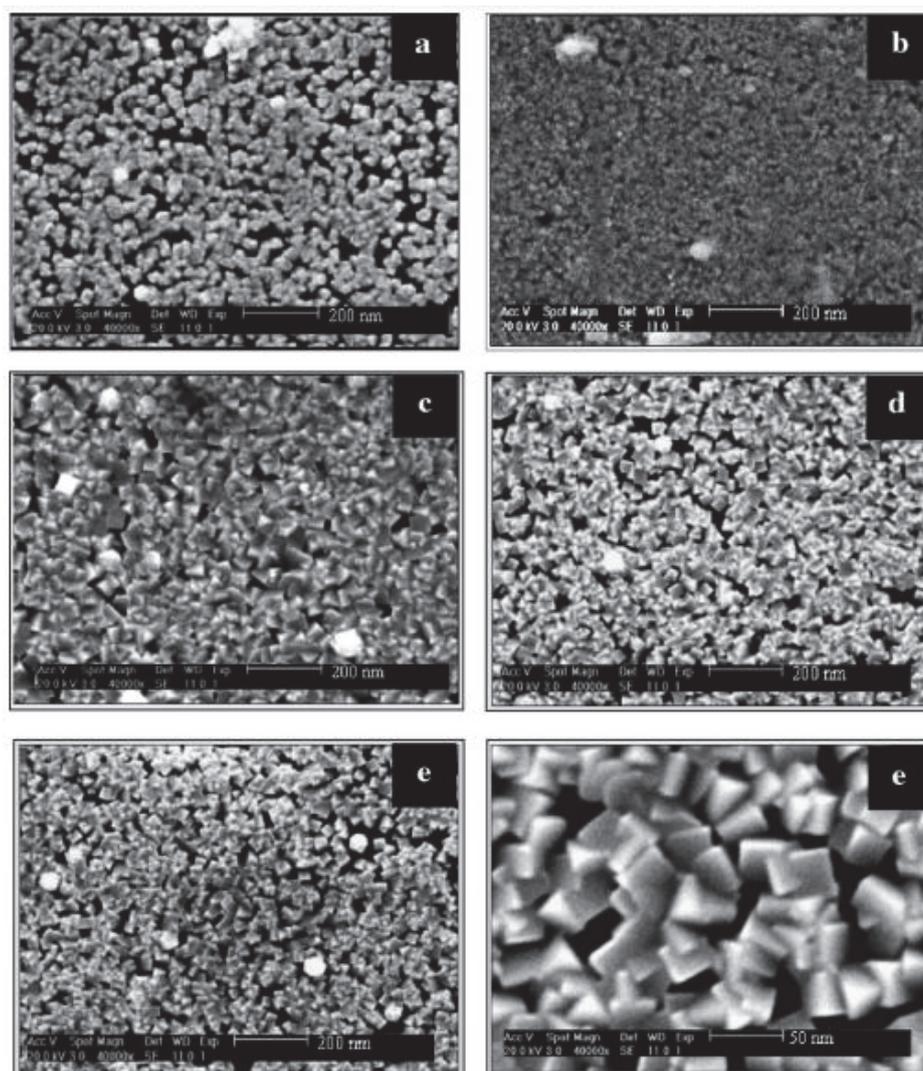


Figure 1.28 : Image MEB de films minces de PbS déposés sur un substrat de verre préparé avec $[NaOH] = 0,57 M$, $[SC(NH_2)_2] = 0,1 M$, $T_p = 25 ^\circ C$ et pour divers $[Pb(NO_3)_2]$: (a) $0,165 M$, (b) $0,170 M$, (c) $0,175 M$, (d) $0,180 M$ et (e) $0,185 M$. (Seghaier, 2006)

c) Applications de PbS :

PbS est l'un des éléments de détection les plus anciens et il est considéré comme le premier matériau pour les systèmes optiques infrarouge (Putley, 1951). Depuis, de nombreuses applications ont été développées (tableau I.6).

Tableau I.6 : Principales applications de PbS

Domaines d'applications	Exemples	Références choisies
Energie et optoélectronique	Détecteurs d'alarme incendie, détecteurs de flamme, détecteurs optiques (IR) ; Cellules solaires, cellules photoélectrochimiques	(Gao, 2014) ; (Yin, 2021) ; (Bogue, 2013) ; (Cao, 2016) ; (Zheng, 2020) ; (Ikram, 2016) ; (Dai, 2017)
Imagerie	Bio-imagerie ; imagerie par fluorescence	(Chinnathambi, 2019) ; (Hyun, 2007)

II.3 L'hétérojonction ZnO/PbS

Dans le domaine des semi-conducteurs pour le solaire, les avantages d'une structure composée par rapport à ses composants seuls comprennent l'absorption plus importante de la lumière dans le domaine visible, ainsi qu'une séparation plus efficace des charges grâce à la présence de l'interface. Parmi les nombreuses combinaisons morphologiques possibles, les nanostructures sous la forme d'une structure cœur/coquille sont particulièrement intéressantes. Une structure cœur/coquille avec ZnO comme noyau est une autre voie prometteuse pour les cellules solaires hautement efficaces en raison de sa capacité à permettre le découplage des propriétés électriques et optiques, ainsi qu'un meilleur piégeage de la lumière dans la structure de la cellule solaire ZnO/Si ((Tamang, 2014) ; (Wang, 2017)) et aussi pour les cellules photo-électrochimiques ZnO/CuO ((Kargar, 2013) ; (Li., 2014)).

Des NFs de ZnO ont été combinés avec le sulfure d'étain SnS pour créer une structure cœur/coquille dans une cellule solaire flexible utilisant du PET comme substrat. L'effet piézo-phototronique a été pris comme stratégie d'amélioration des performances de ce dispositif flexible, et une augmentation du rendement de conversion de 37,3 % sous une pression verticale modérée de 320 KPa a pu être mesurée (Zhu, 2017).

Très récemment, les NFs de ZnO orientés perpendiculairement au substrat ont été recouvert de particules de PbS, par immersion successive dans une solution cationique d'ions Pb^{2+} dans le méthanol, puis dans une solution anionique de Na_2S dans le diméthyle sulfoxyde. La méthode employée permet de synthétiser des quantum dots de différentes densités et tailles à la surface de nanofils de ZnO. Les échantillons de grande qualité obtenus peuvent être considérés comme des éléments constitutifs de cellules solaires (ElZein, 2022).

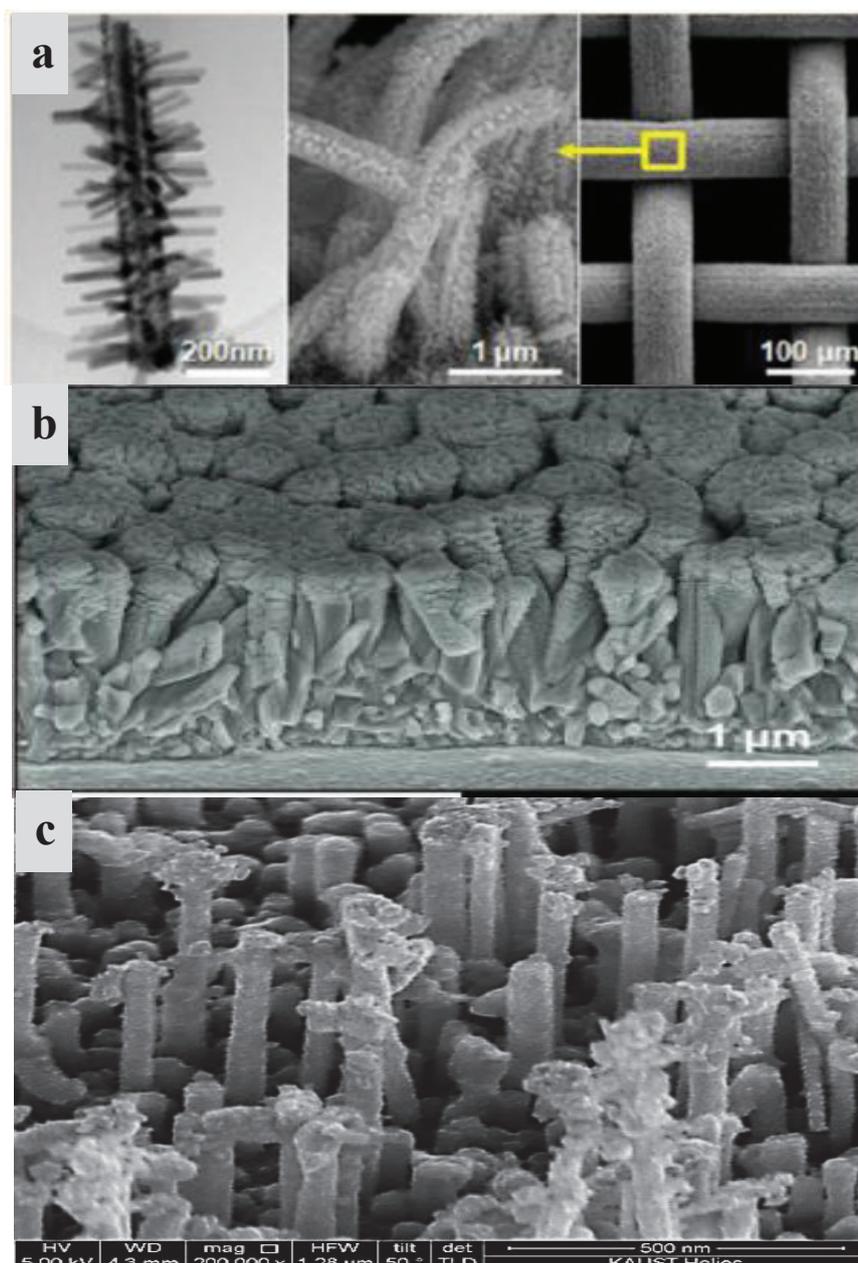


Figure I.29 : Quelques exemples de nanofils de ZnO enrobés ; (a) : Structure cœur/coquille de nanofils ramifiés ZnO enrobés par CuO (Kargar, 2013) , (b) : Nanofils ZnO enrobés SnS (Zhu, 2017), (c) Nanofils ZnO enrobés PbS (ElZein, 2022)

Références :

- Acar, C. D. (2016). A review and evaluation of photoelectrode coating materials and methods for photoelectrochemical hydrogen production. *International journal of hydrogen energy* , 41(19), 7950-7959.
- Adams, W. G. (1877). The action of light on selenium. *Proceedings of the Royal Society of London* , 25(171-178), 113-117.
- Ahn, M. W. (2008). Gas sensing properties of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor. *Applied physics letters* , 93(26), 263103.
- AIE. (2022). *Reports on renewable electricity*. Consulté le 2023, sur International Energy Agency.
- AIE. (2021). *Key World Energy Statistics 2021*. Consulté le 03 15, 2023, sur AIE: <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2021>,
- Akhtar, J. T. (2020). Improved photocatalytic performance of Gd and Nd co-doped ZnO nanorods for the degradation of methylene blue. *Ceramics International* , 46(8), 11955-11961.
- Anderson, R. L. (1962). Research Develop. *Solid State Electronics* , 341-351.
- Azo. (2013, april 19). *Copper Sulfide (CuS) Semiconductors*. Consulté le 2023, sur AZO MATERIALS: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8405>
- Bak, T. N. (2002). Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. *International journal of hydrogen energy* , 27(10), 991-1022.
- Banai, R. E. (2016). A review of tin (II) monosulfide and its potential as a photovoltaic absorber. *Solar energy materials and solar cells* , 150, 112-129.
- Baykara, S. Z. (2018). Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact. *International Journal of Hydrogen Energy* , 43(23), 10605-10614.
- Becquerel, M. E. (1839). *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires*. Comptes Rendus: 9, 561-567.
- Beddek, L. M. (2015). Structural, optical and electrical properties of PbS thin films deposited by CBD at different bath pH. *International Journal of Scientific Research & Engineering Technology (IJSET)* , 3(2), 138-142.
- Bierman, M. J. (2007). Hyperbranched PbS and PbSe nanowires and the effect of hydrogen gas on their synthesis. *Nano Letters* , 7(9), 2907-2912.
- Bogue, R. (2013). Sensors for fire detection. *Sensor Review* , 33(2), 99-103.
- Bulashevich, K. A. (2007). Hybrid ZnO/III-nitride light-emitting diodes: modelling analysis of operation. *physica status solidi (a)* , 204(1), 241-245.
- Bunn, C. W. (1935). A comparative review of ZnO materials and devices. *Proceedings of the Physical Society* , 47 (4), 835.

- Cao, Y. S. (2016). The role of surface passivation for efficient and photostable PbS quantum dot solar cells. *Nature Energy* , 1(4), 1-6.
- Chalapathi, U. P. (2021). Two-step chemical bath deposition enhanced mobility of PbS thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing* , 136, 106147.
- Chapin, D. M. (1991). A new silicon pn junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *In Semiconductor Devices: Pioneering Papers* , 969-970.
- Chiba, Y. I. (2006). Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%. *Japanese journal of applied physics* , 45(7L), L638.
- Chinnathambi, S. S. (2019). Recent advances on fluorescent biomarkers of near-infrared quantum dots for in vitro and in vivo imaging. *Science and technology of advanced materials* , 20(1), 337-355.
- Choi, K. S. (2018). Effect of structure morphologies on hydrogen gas sensing by ZnO nanotubes. *Materials Letters* , 230, 48-52.
- Cimino, A. M. (1957). Effect of additions on the lattice parameters of zinc oxide. *Naturwissenschaften* , 44(12), 348-349.
- Clarizia, L. R. (2017). Hydrogen generation through solar photocatalytic processes: a review of the configuration and the properties of effective metal-based semiconductor nanomaterials. *Energies* , 10(10), 1624.
- Costa, R. D. (2014). Recent advances in multifunctional nanocarbons used in dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science* , 7(4), 1281-1296.
- Cui, J. G. (2010). A simple two-step electrodeposition of Cu₂O/ZnO nanopillar solar cells. *The Journal of Physical Chemistry* , 114(14), 6408-6412.
- Dai, W. X. (2017). Hybrid PbS quantum dot/nanoporous NiO film nanostructure: preparation, characterization, and application for a self-powered cathodic photoelectrochemical biosensor. *Analytical chemistry* , 89(15), 8070-8078.
- Dawood, Y. Z. (2015). Structure and optical properties of nano PbS thin film deposited by pulse laser deposition. *Engineering and Technology Journal* , 32, 1723-1730.
- Ding, M. G. (2018). One-dimensional zinc oxide nanomaterials for application in high-performance advanced optoelectronic devices. *Crystals* , 8(5), 223.
- Ding, B. S. (2009). Shape-controlled syntheses of PbS submicro-/nano-crystals via hydrothermal method. *Journal of crystal growth* , 311(6), 1533-1538.
- Djurišić, A. B. (2006). Optical properties of ZnO nanostructures. *Small* , 2(8-9), 944-961.
- Emin, S. S. (2011). Colloidal quantum dot solar cells. *Solar Energy* , 85(6), 1264-1282.
- Epie, E. N. (2016). Ionoluminescence study of Zn⁻ and O⁻ implanted ZnO crystals: An additional perspective. *Applied Surface Science* , 371, 28-34.

- Fang, X. P. (2011). Controlled synthesis of ZnO branched nanorod arrays by hierarchical solution growth and application in dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films* , 519(19), 6307-6312.
- Fatima, A. (2007). Croissance de couches minces de silicium par epitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques. *thèse de doctorat* . Lyon, France: Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) à l'INSA de Lyon.
- Feng, Y. Y. (2004). A facile method to prepare PbS nanorods. *Materials research bulletin* , 39(13), 1999-2005.
- Fenkouh, S. (2015). *Elaboration et caractérisation de couches minces de sulfure de plomb PbS*. Algérie: mémoire de master, Université Frères Mentouri Constantine,.
- Ficai, A. G. (2017). *Nanostructures for antimicrobial therapy*. Elsevier.
- Fiedot-Toboła, M. C.-R.-W. (2018). Deposition of zinc oxide on different polymer textiles and their antibacterial properties. *Materials* , 11(5), 707.
- Fonash, S. (2010). *Solar cell device physics. 2nd ed.* USA: Academic Press.
- Fritts, C. E. (1885). On the Fritts selenium cells and batteries. *Journal of the Franklin Institute* , 119(3), 221-232.
- Fujishima, A. H. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature* , 238(5358), 37-38.
- Galstyan, V. B. (2018). Metal oxide nanostructures in food applications: Quality control and packaging. *Chemosensors* , 6(2), 16.
- Gao, L. D. (2014). Wearable and sensitive heart-rate detectors based on PbS quantum dot and multiwalled carbon nanotube blend film. *Applied Physics Letters* , 105(15), 153702.
- Gerbreders, V. K. (2020). Hydrothermal synthesis of ZnO nanostructures with controllable morphology change. *CrystEngComm* , 22(8), 1346-1358.
- Gerward, L. O. (1995). The high-pressure phase of zincite. *Journal of synchrotron radiation* , 2(5), 233-235.
- Govatsi, K. S. (2018). Influence of the morphology of ZnO nanowires on the photoelectrochemical water splitting efficiency. *International Journal of Hydrogen Energy* , 43(10), 4866-4879.
- Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *nature* , 414(6861), 338-344.
- Green, M. R.-F. (2022). Solar cell efficiency tables (Version 60). *Progress in Photovoltaic* , 30(7), 687-701.
- Günes, S. S. (2008). Hybrid solar cells. *Inorganica Chimica Acta* , 361(3), 581-588.
- Hagfeldt, A. B. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews* , 110(11), 6595-6663.
- Han, H. K. (2019). Highly ordered N-doped carbon dots photosensitizer on metal-organic framework-decorated ZnO nanotubes for improved photoelectrochemical water splitting. *Small* , 15(40), 1902771.

- Hassan, I. A. (2011). *Solar Energy Conversion by Photoelectrochemical Processes*. University of Bath.
- Hines, M. A. (2003). Colloidal PbS nanocrystals with size-tunable near-infrared emission: observation of post-synthesis self-narrowing of the particle size distribution. *Advanced Materials* , 15(21), 1844-1849.
- Hofmann, W. (1935). Ergebnisse der strukturbestimmung komplexer sulfide. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* , 92(1-6), 161-185.
- Hoppe, H. S. (2004). Organic solar cells: An overview. *Journal of materials research* , 19(7), 1924-1945.
- Hyun, B. R. (2007). Near-infrared fluorescence imaging with water-soluble lead salt quantum dots. . *The Journal of Physical Chemistry B* , 111(20), 5726-5730.
- Ikram, A. S. (2016). . Improved charge transportation at PbS QDs/TiO₂ interface for efficient PEC hydrogen generation. *Physical Chemistry Chemical Physics* , 18(23), 15815-15821.
- Jiang, J. P. (2018). The advancing of zinc oxide nanoparticles for biomedical applications. *Bioinorganic chemistry and applications* , 2019.
- Jianhua, Z. A. (1998). 19.8% efficient "honeycomb" textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. *Applied Physics Letters* , 73(14), 1991-1993.
- Johansson, J. K. (2002). Growth of conductive copper sulfide thin films by atomic layer deposition. *Journal of Materials Chemistry* , 12(4), 1022-1026.
- Kang, Z. S. (2019). Interface engineering for modulation of charge carrier behavior in ZnO photoelectrochemical water splitting. *Advanced functional materials* , 29(15), 1808032.
- Karak, N. S. (2012). Green photoluminescence from highly oriented ZnO thin film for photovoltaic application. *Optik* , 124(23), 6227-6230.
- Kargar, A. J. (2013). ZnO/CuO heterojunction branched nanowires for photoelectrochemical hydrogen generation. *Acs Nano* , 7(12), 11112-11120.
- Kim, J. A. (2018). Photocurrent spectra from PbS photovoltaic infrared detectors using silver nanowires as plasmonic nano antenna electrodes. *Nanotechnology* , 30(7), 075201.
- Ko, H. H. (2012). Preparation of TiO₂ nanocrystallite powders coated with 9 mol% ZnO for cosmetic applications in sunscreens. *International journal of molecular sciences* , 13(2), 1658-1669.
- Kothiyal, G. P. (1990). On conductivity in lead chalcogenides. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* , 20(4), 313-332.
- Kramer, I. J. (2014). The architecture of colloidal quantum dot solar cells: materials to devices. *Chemical reviews* , 114(1), 863-882.
- Kumar, B. K. (2012). Energy harvesting based on semiconducting piezoelectric ZnO nanostructures. *Nano Energy* , 1(3), 342-355.

- Kumar., R. A.-D. (2015). Zinc oxide nanostructures for NO₂ gas-sensor applications: a review. *Nano-Micro Letters* , 7, 97-120.
- Kumaresan, N. R. (2017). Hydrothermally grown ZnO nanoparticles for effective photocatalytic activity. *Applied Surface Science* , 418, 138-146.
- Labouret, A. V. (2005). *Energie solaire photovoltaïque*. DUNOD.
- Law, M. G. (2005). Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature materials* , 4(6), 455-459.
- lelementarium. (2020). France.
- Levchenko, V. I. (1999). Heteroepitaxy of PbS on porous silicon. *Thin Solid Films* , 348(1-2), 141-144.
- Li, J. W. (2015). Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review. *Catalysis Science & Technology* , 5(3), 1360-1384.
- Li, J. L. (2014). Facile electrodeposition of environment-friendly Cu₂O/ZnO heterojunction for robust photoelectrochemical biosensing. *Sensors and Actuators B: Chemical* , 191, 619-624.
- Liu, L. M. (2016). Oxygen vacancies: The origin of n-type conductivity in ZnO. *Physical Review B* , 93(23), 235305.
- Lupan, O. P. (2019). Low-temperature solution synthesis of Au-modified ZnO nanowires for highly efficient hydrogen nanosensors. *ACS applied materials & interfaces* , 11(35), 32115-32126.
- Majidi, H. E. (2014). Tailoring absorber thickness and the absorber-scaffold interface in CdSe-coated ZnO nanowire extremely thin absorber solar cells. *Electrochimica Acta* , 145, 291-299.
- Manzano, C. V. (2022). Recent progress in the electrochemical deposition of ZnO nanowires: synthesis approaches and applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* , 47(5), 772-805.
- Martínez-Carmona, M. G.-R. (2018). ZnO nanostructures for drug delivery and theranostic applications. *Nanomaterials* , 8(4), 268.
- Martinson, A. B. (2013). Structural, optical, and electronic stability of copper sulfide thin films grown by atomic layer deposition. . *Energy & Environmental Science* , 6(6), 1868-1878.
- Memming, R. (2015). *Semiconductor electrochemistry*. John Wiley & Sons.
- Mishra, Y. K. (2018). ZnO tetrapod materials for functional applications. *Materials Today* , 21(6), 631-651.
- Morel, D. L. (1978). High-efficiency organic solar cells. *Applied Physics Letters* , 32(8), 495-497.
- Morkoç, H. &. (2008). *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. John Wiley & Sons.
- Naşcu, C. P. (1997). Spray pyrolysis deposition of CuS thin films. *Materials letters* , 32(2-3), 73-77.

- Nasir, E. M. (2015). Structural and optical properties of $Pb_xCd_{1-x}S$ thin films prepared by vacuum evaporation technique. *Australian journal of basic & applied sciences* , 9, 364-371.
- Nassary, M. M. (2005). emperature dependence of the electrical conductivity, Hall effect and thermoelectric power of SnS single crystals. *Journal of Alloys and Compounds* , 398(1-2), 21-25.
- Neerden, T. V. (2015, Octobre 28). *Couleur Science*. Consulté le Mars 13, 2023, sur C'est quoi, un semi-conducteur ? : <https://couleur-science.eu/?d=10d2d2--cest-quoi-un-semi-conducteur>
- Noguchi, H. S. (1994). Characterization of vacuum-evaporated tin sulfide film for solar cell materials. *Solar energy materials and solar cells* , 35, 325-331.
- Nozik, A. J. (2002). Quantum dot solar cells. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* , 14, 1-2.
- Ohta, H. &. (2004). Transparent oxide optoelectronics. *Materials Today* , 7(6), 42-51.
- Osterloh, F. E. (2008). Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water. *Chemistry of Materials* , 20(1), 35-54.
- Özgür, Ü. A. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics* , 98(4), 11.
- Page, M. N. (2009). Copper sulfide as a light absorber in wet-chemical synthesized extremely thin absorber (ETA) solar cells. *Energy & Environmental Science* , 2(2), 220-223.
- Pan, H. (2016). Principles on design and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for water-splitting. *Renewable and sustainable energy reviews* , 57, 584-601.
- Pearton, S. J. (2005). Recent Progress in Processing and Properties of ZnO. *Progress in Materials Science* , 50, 293-340.
- Peng, P. (2012). *Etude électrochimique et photo-électrochimique des modes de conduction dans les films de TiO2 nanostructurés*. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- Plass, R. P. (2002). Quantum dot sensitization of organic- inorganic hybrid solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B* , 106(31), 7578-7580.
- Preetha, K. C. (2013). Optimization of PbS thin films using different metal ion sources for photovoltaic applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* , 24, 489-498.
- Purushothaman, K. K. (2011). Synthesising of ZnO nanopetals for supercapacitor applications. *Micro & Nano Letters* , 6(8), 668-670.
- Rahman, F. (2019). Zinc oxide light-emitting diodes: a review. *Optical Engineering* , 58(1), 010901.
- Rashid, N. M. (2016). Effects of nanostructures on iron oxide based dye sensitized solar cells fabricated on iron foils. *Materials Research Bulletin* , 77, 126-130.
- Reeber, R. R. (1970). Lattice parameters of ZnO from 4.2 to 296 K. *Journal of applied physics* , 41(13), 5063-5066.

- Robel, I. S. (2006). Quantum dot solar cells. Harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO₂ films. *Journal of the American Chemical Society* , 128(7), 2385-2393.
- Rodnyi, P. A. (2011). Optical and luminescence properties of zinc oxide. *Optics and Spectroscopy* , 111(5), 776-785.
- Rosario, S. R. (2020). Ag-doped PbS thin films by nebulizer spray pyrolysis for solar cells. *International Journal of Energy Research* , 44(6), 4505-4515.
- Saah, S. A.-P. (2019). Lead ethyl dithiocarbamates: Efficient single-source precursors to PbS nanocubes. *Royal Society open science* , 6(10), 190943.
- Sadovnikov, S. I. (2013). Structure and properties of PbS films. *Journal of alloys and compounds* , 573, 65-75.
- Sadovnikov., S. I. (2016). Nanostructured lead sulfide: synthesis, structure and properties. *Russian Chemical Reviews* , 85(7), 731.
- Saleem, M. F. (2019). Effect of ZnO nanoparticles coating layers on top of ZnO Nanowires for morphological, optical, and photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells. *Micromachines* , 10(12), 819.
- Samanta, P. K. (2014). Optical properties of surface modified ZnO nanorods. *Journal of Nanoengineering and Nanomanufacturing* , 4(3), 173-176.
- Schneikart, A. S. (2013). Efficiency limitations of thermally evaporated thin-film SnS solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics* , 46(30), 305109.
- Seghaier, S. K. (2006). Structural and optical properties of PbS thin films deposited by chemical bath deposition. *Materials Chemistry and Physics* , 97(1), 71-80.
- Shan, C. Z. (2019). Improved responsivity performance of ZnO film ultraviolet photodetectors by vertical arrays ZnO nanowires with light trapping effect. *Nanotechnology* , 30(30), 305703.
- Sivula, K. L. (2011). Solar water splitting: progress using hematite (α -Fe₂O₃) photoelectrodes. *ChemSusChem* , 4(4), 432-449.
- Smets, A. H. (2015). *Solar Energy: The physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems*. UIT Cambridge.
- Soci, C. Z. (2007). ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain. *Nano letters* , 7(4), 1003-1009.
- Spanhel, L. W. (1987). Photochemistry of semiconductor colloids. 22. Electron ejection from illuminated cadmium sulfide into attached titanium and zinc oxide particles. *Journal of the American Chemical Society* , 109(22), 6632-6635.
- Spitler, M. T. (2020). Practical challenges in the development of photoelectrochemical solar fuels production. *Sustainable Energy & Fuels* , 4(3), 985-995.

- Sultana, J. P. (2020). Optical and electronic properties of chemical bath deposited p-CuO and n-ZnO nanowires on silicon substrates: p-CuO/n-ZnO nanowires solar cells with high open-circuit voltage and short-circuit current. *Thin Solid Films* , 699, 137861.
- Sun., C. X. (2018). Heat-insulating multifunctional semitransparent polymer solar cells. *Joule* , 2(9), 1816-1826.
- Sun., J. Q. (2009). Microwave-assisted synthesis of flower-like PbS crystals. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* , 41(8), 1527-1532.
- Tamang, A. P. (2014). Zinc oxide nanowire arrays for silicon core/shell solar cells. . *Optics Express* , 22(103), A622-A632.
- Tamirat, A. G. (2016). Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges. *Nanoscale horizons* , 1(4), 243-267.
- Theerthagiri, J. S. (2019). A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications. *Nanotechnology* , 30(39), 392001.
- Tiwana, P. D. (2011). Electron mobility and injection dynamics in mesoporous ZnO, SnO₂, and TiO₂ films used in dye-sensitized solar cells. *ACS nano* , 5(6), 5158-5166.
- Unalan, H. E. (2008). Photoelectrochemical cell using dye sensitized zinc oxide nanowires grown on carbon fibers. *Applied Physics Letters* , 93(13), 133116.
- Vayssieres, L. B. (2001). Controlled aqueous chemical growth of oriented three-dimensional crystalline nanorod arrays: Application to iron (III) oxides. *Chemistry of materials* , 13(2), 233-235.
- Verbič, A. G. (2019). Zinc oxide for functional textile coatings: Recent advances. *Coatings* , 9(9), 550.
- Voss, T. B. (2006). Influence of exciton-phonon coupling on the energy position of the near-band-edge photoluminescence of ZnO nanowires. *Applied Physics Letters* , 89(18), 182107.
- Wang, H. K. (2017). Solution-processed short-wave infrared PbS colloidal quantum Dot/ZnO nanowire solar cells giving high open-circuit voltage. *ACS Energy Letters* , 2(9), 2110-2117.
- Wang, G. Y. (2010). Double-sided CdS and CdSe quantum dot co-sensitized ZnO nanowire arrays for photoelectrochemical hydrogen generation. *Nano letters* , 10(3), 1088-1092.
- Wang, W. L. (2007). Growth of PbS microtubes with quadrate cross sections. *Journal of crystal growth* , 299(1), 17-21.
- Wang, Z. Y. (2010). Lateral nanowire/nanobelt based nanogenerators, piezotronics and piezophotonics. *Materials Science and Engineering: R: Reports* , 70(3-6), 320-329.
- Wöhrle, D. M. (1991). Organic solar cells. *Advanced Materials* , 3(3), 129-138.
- Wright, M. &. (2012). Organic—inorganic hybrid solar cells: A comparative review. *Solar energy materials and solar cells* , 107, 87-111.

Wu, W. W. (2013). Taxel-addressable matrix of vertical-nanowire piezotronic transistors for active and adaptive tactile imaging. *Science* , 340(6135), 952-957.

Xi, Y. W. (2012). Integrated ZnO nanotube arrays as efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of alloys and compounds* , 529, 163-168.

Xiao, F. W. (2012). A green and facile self-assembly preparation of gold nanoparticles/ZnO nanocomposite for photocatalytic and photoelectrochemical applications. . *Journal of Materials Chemistry* , 22(7), 2868-2877.

Xu, T. Q. (2011). Conjugated polymer–inorganic semiconductor hybrid solar cells. *Energy & Environmental Science* , 4(8), 2700-2720.

Yacobi, B. G. (2003). *Semiconductor materials: an introduction to basic principles*. Springer Science & Business Media.

Yin, X. Z. (2021). PbS QD-based photodetectors: Future-oriented near-infrared detection technology. *Journal of Materials Chemistry C* , 9(2), 417-438.

Yu, P. Z. (2006). Nanocrystalline TiO₂ solar cells sensitized with InAs quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry B* , 110(50), 25451-25454.

Zaban, A. M. (1998). Photosensitization of nanoporous TiO₂ electrodes with InP quantum dots. *Langmuir* .

Zhang, P. &. (2003). Copper sulfide flakes and nanodisks. *Journal of Materials Chemistry* , 13(8), 2007-2010.

Zhao, S. S. (2019). Complex-surfactant-assisted hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanorods for high-performance ethanol gas sensor. . *Sensors and Actuators B* .

Zhao, P. C. (2007). Preparation of dendritic PbS nanostructures by ultrasonic method. *Journal of crystal growth* , 303(2), 632-637.

Zheng, S. C. (2020). PbS colloidal quantum dot inks for infrared solar cells. *Iscience* , 23(11), 101753.

Zhong, L. W. (2004). Nanostructures of zinc oxide,. *Materials Today* , 26-33.

Zhou, X. L. (2012). Facet-mediated photodegradation of organic dye over hematite architectures by visible light. *Angewandte Chemie International Edition* , 51(1), 178-182.

Zhu, L. W. (2017). Piezo-phototronic effect enhanced flexible solar cells based on n-ZnO/p-SnS core–shell nanowire array. *Advanced Science* , 4(1), 1600185.

Chapitre II :
Méthodes d'élaboration des
nanosstructures et techniques de
caractérisation

Les nanostructures de ZnO peuvent être élaborées par de multiples procédés physiques, chimiques ou électrochimiques (Tableau II.1). Parmi celles-ci, les méthodes dites de chimie douce que sont le sol-gel et la méthode hydrothermale ont démontré leur agilité pour la croissance contrôlée de nanostructures en raison de :

- la réduction des températures de traitement et des durées d'élaboration,
- la maîtrise des exigences de pureté et d'homogénéité de composition des matériaux élaborés,
- le contrôle de la granulométrie et de la morphologie des structures obtenues,
- la diminution des coûts de synthèse et l'extension à l'échelle industrielle.

Tableau II.1. Principales méthodes d'élaboration de nanostructures de ZnO

Procédés physiques	dépôt par laser pulsé (PLD)	(Ilyas, 2011) ; (Venkatachalam, 2009)
	pulvérisation cathodique	(Афанасьев, 2017)
	pulvérisation magnétron	(Besleaga, 2012)
	dépôt physique en phase vapeur	(Lyu, 2003) ; (Hamelmann, 2016), (Kong, 2001)
Procédés chimiques	dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	(Shuang, 2011)
	méthode sol-gel	(Beniwal, 2018); (Ivanova, 2014); (Çopuroğlu, 2009); (O'Brien, 2008), (Zhao, 2016); (Castañeda, 2013); (Salam, 2013); (Jannane, 2017); (Demes, 2016)
	dépôt chimique organique métallique en phase vapeur (MOCVD)	(Chikoidze, 2007)
	méthode de co-précipitation	(Fabbiyola, 2016)
	pyrolyse chimique par pulvérisation ultrasonique	(Al-Jumaili, 2016) ; (Patil, 2010) ; (Benhaliliba, 2010)
	dépôt par bain chimique	(Taunk, 2015)
	voie hydrothermale	(Yilmaz, 2013) ; (Lee., 2009) ; (Rajesh, 2020) ; (Park, 2018) ; (Yu, 2017) ; (Li, 2019) ; (Sun, 2006) ; (Tam, 2006) ; (Baruah, 2009) ; (Suscavage, 1999) ; (Tong, 2006) ; (Liu, 2003)
Procédés électrochimiques	électrodéposition en solution	(Pauporté, 2000) ; (Henni, 2016)

La première section du présent chapitre décrit la méthodologie employée dans ce travail pour la croissance de nanostructures de ZnO à partir d'une solution qui comprend successivement : (1) la méthode sol-gel pour le dépôt de couches minces orientées qui

serviront de couches d'amorce (2) la synthèse par voie hydrothermale pour l'obtention de nanofils (NFs) orientés suivant l'axe c, perpendiculairement au substrat (figure II.1)

La seconde partie présente les caractérisations utiles pour évaluer la qualité structurale, morphologique, optique, thermique et photo-électrochimique des nanostructures obtenues en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la photoluminescence (PL), la spectroscopie UV-Visible et la Calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les résultats concernant la croissance des couches minces et des NFs de ZnO, sont présentés dans les chapitres 3 à 5 de la thèse.

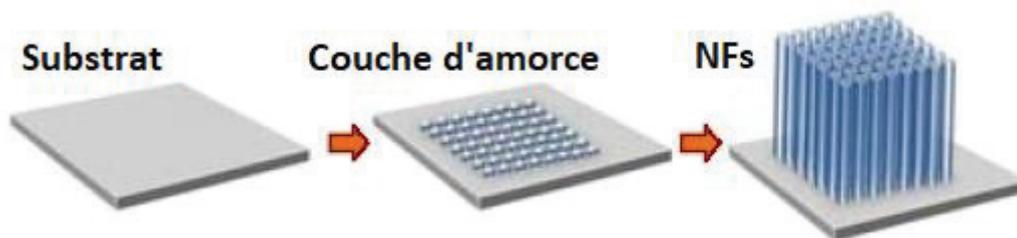


Figure II.1 : Méthodologie d'élaboration des NFs employée dans ce travail – Dépôt d'une couche mince d'amorce par le procédé sol-gel, puis croissance hydrothermale de NFs.

I. Croissance de ZnO en solution :

I.1 Procédé sol-gel :

Le procédé sol-gel est une méthode de la chimie douce humide pour la synthèse de diverses nanostructures, particulièrement des nanoparticules d'oxyde métallique (Ciriminna, 2012).

Dans cette méthode, une suspension colloïdale parfaitement homogène, ou un sol, est formée à partir des réactions d'hydrolyse et de polymérisation de précurseurs chimiques mis en solution, puis transformée en un gel. Le solvant contenu dans le gel est ensuite éliminé de la structure et le gel restant est séché. Les propriétés du gel séché dépendent considérablement de sa mise en forme (en couche mince ou massif) et de la méthode de séchage ((Kajihara, 2013), (Hench, 1990)).

Les techniques les plus utilisées pour le dépôt des films minces avec la méthode sol-gel sont le spin-coating (centrifugation) et le dip-coating (trempage). La figure II.2 résume schématiquement les étapes d'élaboration d'une céramique par le procédé sol-gel et sa mise en forme avant séchage.

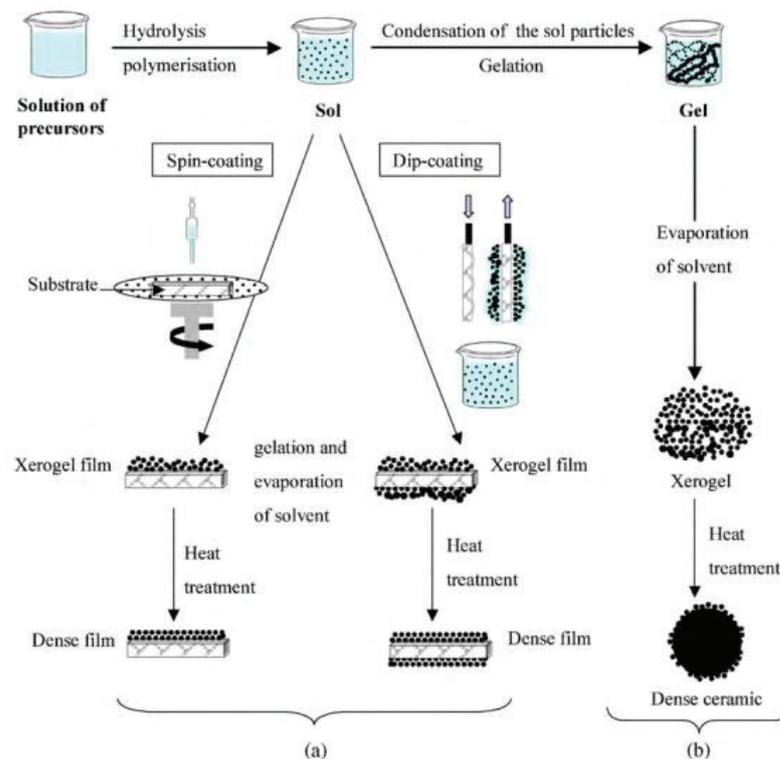


Figure II.2 : Les différentes étapes du processus sol-gel et des types de produits synthétisés (Znaidi, 2010).

Le spin-coating, technique de dépôt disponible au laboratoire, consiste à étaler le sol par centrifugation sur un substrat tournant à une vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Ce procédé commence tout d'abord par le dépôt d'un excès de sol sur le substrat fixe, puis ce dernier est mis en rotation. Le liquide s'étale et l'excédent est éliminé. L'évaporation continue du solvant et la polymérisation du dépôt conduit à une couche xérogel (figure II.3). Les avantages de la méthode de spin-coating sont la capacité de produire des films uniformes de quelques nanomètres à quelques microns d'épaisseur rapidement et facilement. En outre, elle est simple et bon marché par rapport à d'autres méthodes.

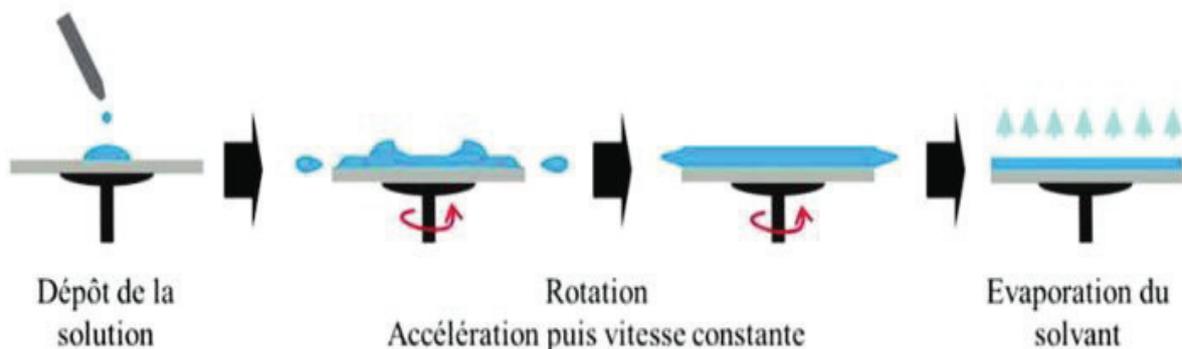
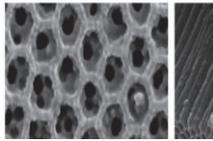
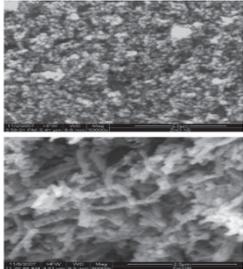


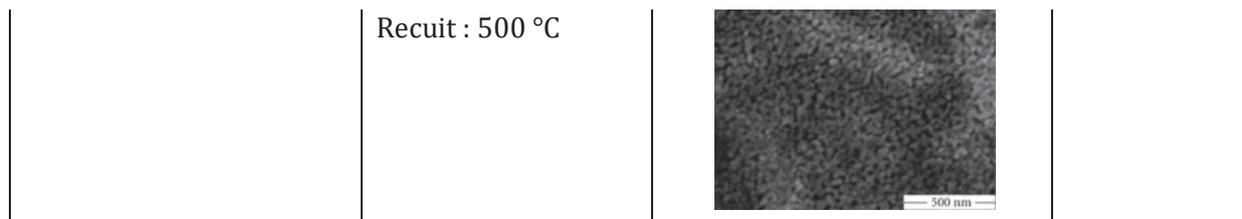
Figure II.3: Schéma de dépôt de couche mince par spin coating (Berthuy, 2015)

Le tableau II.2 présente un résumé des principaux précurseurs employés et des conditions de synthèse de films minces texturés de ZnO. La qualité des films de ZnO préparés par la méthode sol gel est fortement affectée par de nombreux facteurs tels que le temps de vieillissement du sol ((Rozati, 2009) ; (Li,2010)), la concentration du précurseur ((Najma, 2012) ; (Siregar, 2015)), les températures de séchage et de recuit ((Heinonen, 2016) ; (Belkhalifa, 2016) ; (Phan, 2011)), les solvants ((Bekkari, 2019) ; (Baig, 2020)) et la nature des additifs (Wannes, 2018).

Tableau II.2 : Conditions de synthèse des films minces de ZnO par la méthode sol-gel par différents groupes de chercheurs.

Précurseurs / Solvant	Conditions de synthèse	Caractéristiques ZnO obtenu	Références
2-éthylhexanoate de zinc, tetramethylammonium hydroxyde, isopropanol	Agitation : T amb Vieillessement : 30 min-24 h Séchage : 60 °C	Nanoparticules (20-50nm)	(Ristić, 2005)
Acétate de zinc, diéthanolamine (DEA), éthanol	Agitation : T amb Membrane ultra-mince d'oxyde d'aluminium immergée dans le sol pendant 30 min Recuit : 2 h, 500 °C	Nanotubes ZnO diamètre 70nm et épaisseur de 12 nm. 	(Yue, 2013)
Acétate de zinc dihydraté, acide oxalique dihydraté, éthanol	Agitation : 60 °C Séchage : 24 h, 80 °C Calcination : 500 °C	Agrégats de nanoparticules de taille ~100 nm et de nanorods diamètre ~100 nm et de longueur jusqu'à ~500 nm. 	(Mahato, 2009), (Hariharan, 2006)
Acétate de zinc dihydraté, méthanol	Spin coating : 20 s, 3000 rpm Séchage : 10 min, 80 °C Recuit : 20 min, 500-575 °C	Nanofilms d'épaisseur 160-230 nm, orientés suivant l'axe c.	(Natsume, 2000)
Acétate de zinc dihydraté, méthanol et éthanolamine (MEA)	Spin-coating : 30s, 2500 rpm Séchage : 230 °C Recuit : 700°C, 1- 4h	Nanoparticules de 65 à 160 nm selon le temps de recuit.	(Kumar, 2014)

Acétate de zinc dihydraté, 2-propanol, éthanolamine (MEA)	Vieillessement : 24 h Séchage : 200 - 300°C Recuit : 650 °C	Taille des particules augmente avec la température de séchage	(Kim, 2005)
Acétate de zinc dihydraté, éthanol, diéthanolamine (DEA)	Agitation : T amb, 2 h Calcination : 400 °C, 1 h	Films minces nano-structurés	(Islam, 2019)
Acétate de zinc dihydraté 2-méthoxyéthanol, éthanolamine (MEA)	Séchage : 25-600°C, 1h Recuit : 450 °C, 20 min	Taille de grain fine et orientation préférentielle axe c.	(Musat, 2004)
Acétate de zinc dihydraté éthanolamine (MEA), 2-méthoxyéthanol, 2-propanol, éthanol	Agitation : 60 °C, 1h Vieillessement : 48 h Séchage : 300 °C, 10 min Recuit : 500 °C, 1 h	Couches minces plus ou moins lisses	(Tsay, 2010)
Acétate de zinc dihydraté, propanol, isopropanol, éthanol et MEA.	Agitation : 60 °C, 1h MEA/AcZn= 0.5 à 2 Spin coating : 3000 rpm, 30 s Séchage : 200°C, 10 min	Surface lisse et dense avec une taille des grains d'environ 35nm.	(Bekkari, 2019)



Parmi toutes les possibilités envisagées, le milieu composé d'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) dissout en milieu basique (éthanolamine) dans un alcool (éthanol, 2-propanol, 2-méthoxyéthanol) donne les meilleurs résultats. (Znaidi, 2003) a proposé un schéma réactionnel d'hydrolyse et de condensation dans ce milieu (figure II.4) et a montré que les cinétiques de nucléation-croissance sont fortement dépendantes de la température et du temps de vieillissement du sol.

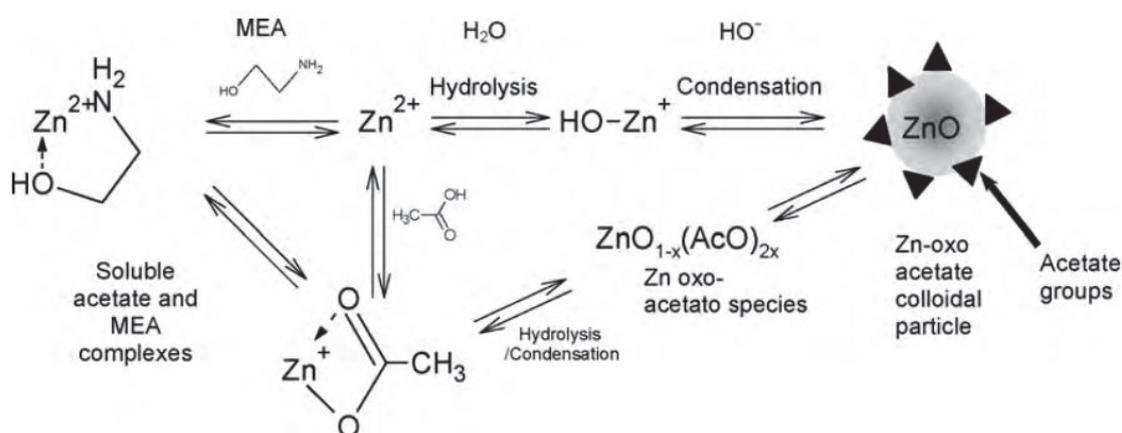


Figure II.4 : Schéma réactionnel d'hydrolyse et condensation dans le milieu Acétate de zinc / MEA / Alcool (Znaidi, 2003)

I.2 Processus de croissance par voie hydrothermale :

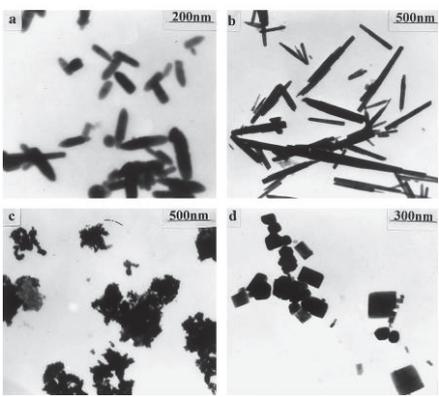
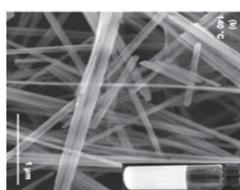
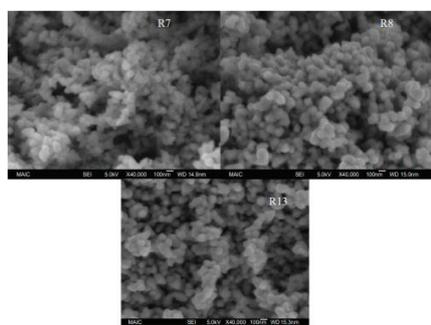
Le processus hydrothermal peut être défini comme une réaction chimique dans un système fermé appelé autoclave, en présence d'une solution aqueuse qui tient lieu de solvant, à une température supérieure au point d'ébullition normal du solvant. Certaines technologies permettent d'atteindre des conditions de synthèse drastiques, aussi bien en température qu'en pression.

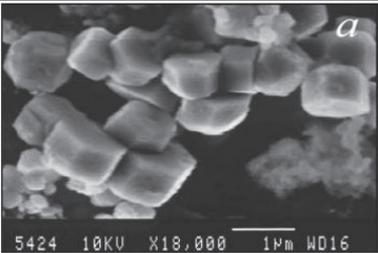
Dans la pratique courante, cette méthode ne nécessite pas de matériel complexe, les coûts et la consommation d'énergie sont faibles. De très nombreuses études montrent que différentes morphologies de nanostructures peuvent être facilement obtenues en ajustant les conditions de croissance hydrothermales ((Wang, 2011) ; (Farbod, 2014)).

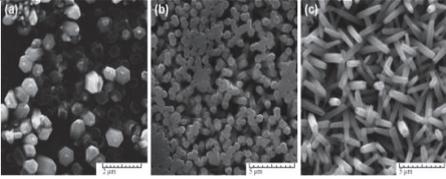
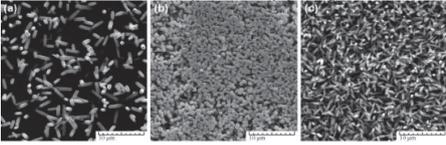
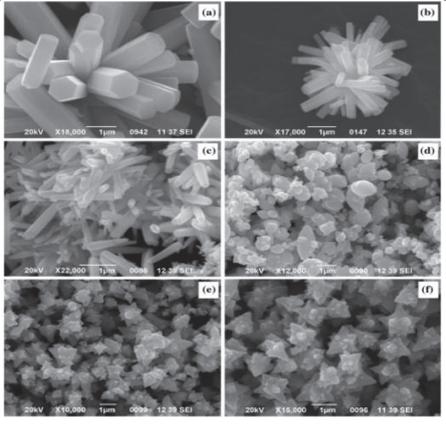
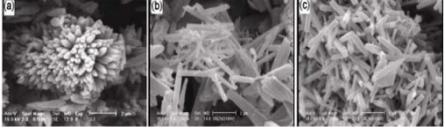
La synthèse hydrothermale de ZnO est possible à basse température avec un rendement élevé ((Akgun, 2012) ; (Baruah, 2009)) et sur une variété de substrats ((Robak, 2016) ; (Wang, 2010) ; (Han, 2013) ; (Bai, 2011) ; (Hamdi, 2022)). Le tableau II.3 récapitule les principales conditions de synthèses conduisant à des morphologies de nanostructures

sphériques, en bâtonnets, fils de diverses longueurs, fleurs etc. Toutes sont basées sur l'hydrolyse de sels de Zn^{2+} en une solution aqueuse plus ou moins basique, en utilisant des bases fortes ou faibles.

Tableau II.3 : Conditions de synthèse de nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale par différents groupes de chercheurs.

Précurseurs	Conditions de synthèse	Morphologie des nanostructures	Références
ZnCl ₂ , NaOH	100-220 °C 5-10h	Grains (100-200 nm), fils (100-200 nm), feuilles (50-200 nm) et polyèdres (200-400 nm) 	(Chen, 1999)
ZnCl ₂ , Na ₂ CO ₃	120° ; 140°C ; 160°C 6h	Nanofils de rapport d'aspect élevé à 140°C. 	(Alshehri, 2018)
Zn(CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O, NaOH, HMTA	100 ; 150 ; 200 °C 5-10h ; [HMTA] = 0-200 ppm	Particules sphériques (55-110 nm) 	(Ismail, 2005)
Zn(OH) ₂ ·nH ₂ O, Zn(CH ₃ COO) ₂ , Zn(NO ₃) ₂ , NH ₄ OH	120–250 °C ; 10–48 h	Microcristallites (100 nm à 20 µm)	(Dem'Yanets, 2006)

			
Zn(CH ₃ COO) ₂ , NH ₃ , 2-éthylhexanoate de zinc, TMAH, éthanol, 2-propanol	120° 15 min, 2h -72 h ; pH = 7-8-10	Agglomération de particules (20 - 60 nm)	(Musić, 2005)
Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O, NaOH	200°C - 24 h ; 80°C - 6 h pH = 8-10-11	Nanofils (longueur 4 μm - diamètre 700 nm) ; nanoparticules (40 - 60 nm pour pH=11)	(Ghoderao, 2018)
Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O, acide citrique monohydraté (C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O), eau désionisée +éthanol, NaOH	150°C - 17h et 19h ; séchage 80°C - 12 h.	À court temps de réaction, des structures en forme de fleur (2 à 3 μm). Les nanorods forment des assemblages floraux (~ 5 μm), pour t=19h, de diamètre 100 à 500 nm et longueur de plusieurs micromètres	(Agarwal, 2019)
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, NH ₄ OH	100 - 150 - 200°C pendant 6h	Nanoparticules semi-sphériques	(ElFaham, 2021)

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, HMTA ($C_6H_{12}N_4$)	90°C ; 0,5h - 3h et 18h		(Gerbreeders, 2020)
	5 -80-105°C ; 3h		
$Zn(NO_3)_2$, HMTA, HCl	90°C-1h pH=5 ; 6 ; 6,8 ; 8 ; 9 ; 10		(Sambath, 2012)
$ZnCl_2$, NH_3	90°C ; 5-10 et 15h		(Motevalizad et al., 2014)

Chevalier-César et al ont démontré que la microstructure et la morphologie des réseaux de nanofils de ZnO sont influencées de manière significative par le pH de la solution aqueuse, le temps de croissance et la température de la solution pendant la croissance (Chevalier, 2014).

(Akgun, 2012) a synthétisé des nanofils de ZnO par voie hydrothermale sur des substrats de silicium (Si orienté 001) dans des solutions aqueuses contenant chacune 0,02 M d'acétate de zinc dihydraté ($Zn(COOCH_3)_2(H_2O)_2$), 0,02 M de chlorure de zinc ($ZnCl_2$) et 0,02 M de nitrate de zinc hexahydraté ($Zn(NO_3)_2(H_2O)_6$) mélangés à 0,02 M d'hexaméthylènetétramine (HMTA). La figure II.5 montre les morphologies de NFs pour chaque type de précurseur de zinc et à différents temps de croissance : leur influence sur le diamètre, la longueur et la densité des nanofils est clairement démontrée.

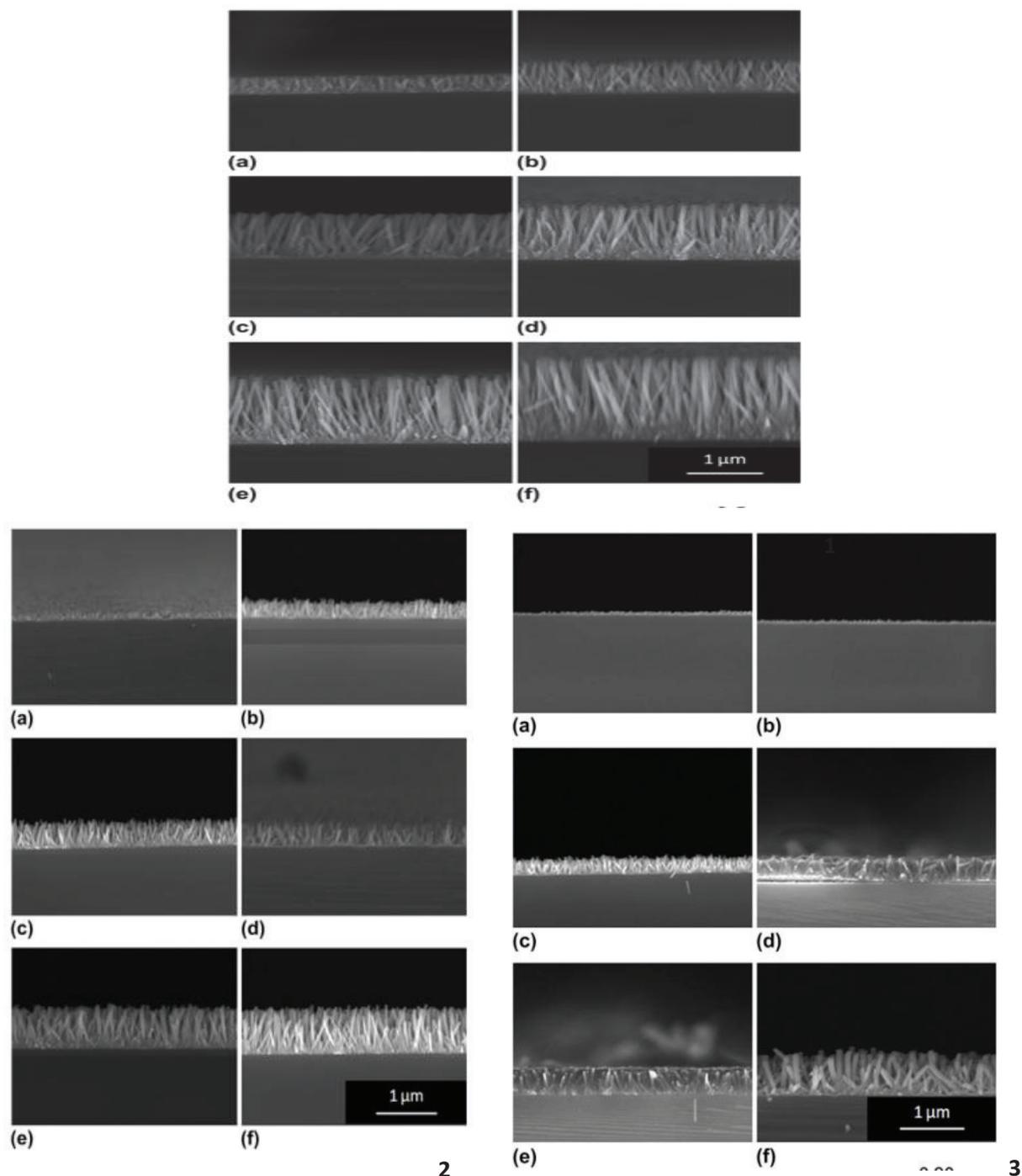


Figure II.5 : Images MEB transversales de nanofils de ZnO synthétisés sur substrat Si pendant (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min, (d) 120 min, (e) 150 min, et (f) 180 min à partir de (1) l'acétate de zinc dihydraté, (2) le nitrate de zinc hexahydraté (3) le chlorure de zinc (Akgun, 2012).

De même, (Rajamanickam, 2020) a élaboré des nanofils de ZnO par voie hydrothermale en étudiant l'effet de la concentration d'acétate de zinc dihydraté sur la morphologie de la couche d'amorce et des nanofils. La solution de concentration 0,01 M en précurseur

donne les meilleurs résultats en termes de rapport d'aspect et densité de NFS comme le montre la (figure II.6).

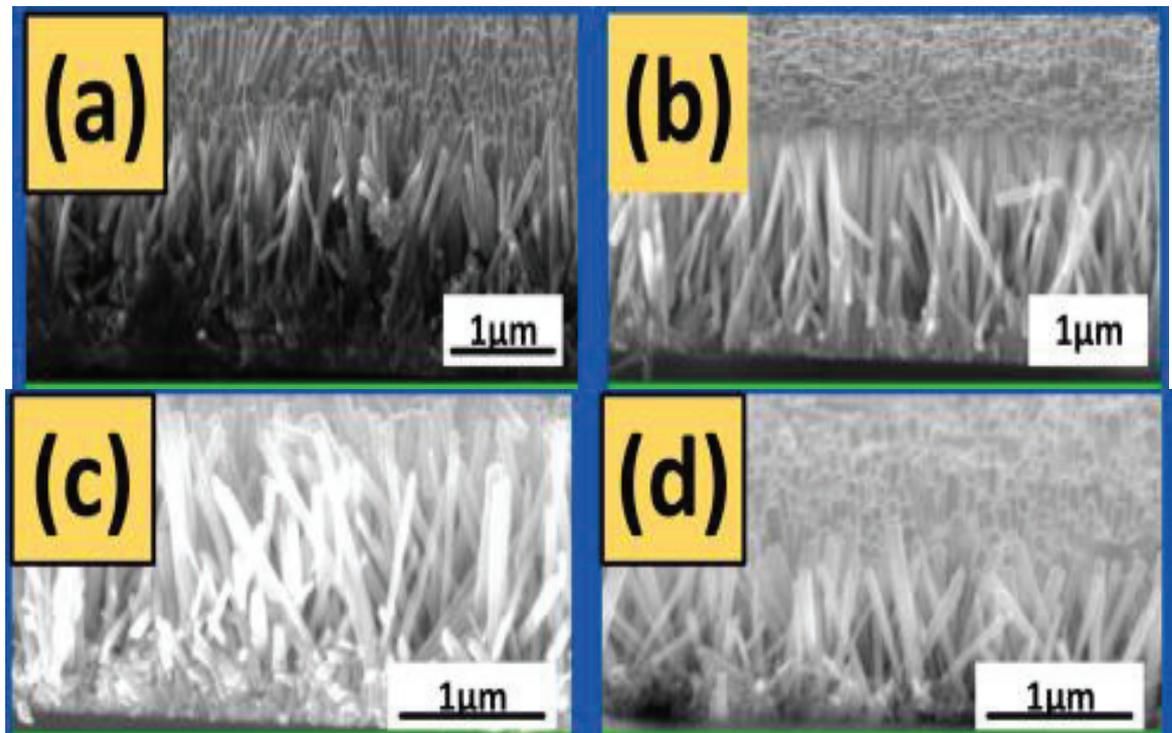


Figure II.6 : Images MEB de NFs de ZnO synthétisés en à partir de solutions d'acétate de zinc (a) 0,001 M, (b) 0,01 M, (c) 0,02 M et (d) 0,04 M (Rajamanickam, 2020).

La synthèse par voie hydrothermale de NFs de ZnO de haute densité débute toujours par la préparation d'une couche tampon constituée de nanocristaux de ZnO polycristallins sur un substrat ((Song, 2007) ; (Wu, 2009)). Les sels de nitrate de zinc ($Zn(NO_3)_2$) et d'hexaméthylènetétramine (HMTA, $C_6H_{12}N_4$) sont les plus couramment utilisés.

En solution aqueuse, la réaction hydrothermale entre ces précurseurs est bien connue et peut être décrite par la succession d'équilibres (Wu, 2006) :



La base HMTA se décompose lentement en ammoniac et en formaldéhyde et agit comme tampon de pH pour contrôler sa valeur à 6-7 et fournir progressivement des anions OH^- . L'avantage de ce procédé est qu'il fournit une voie de nucléation/croissance sans qu'une calcination supplémentaire soit nécessaire ((Rahaman, 2007) ; (Piticescu, 2001)).

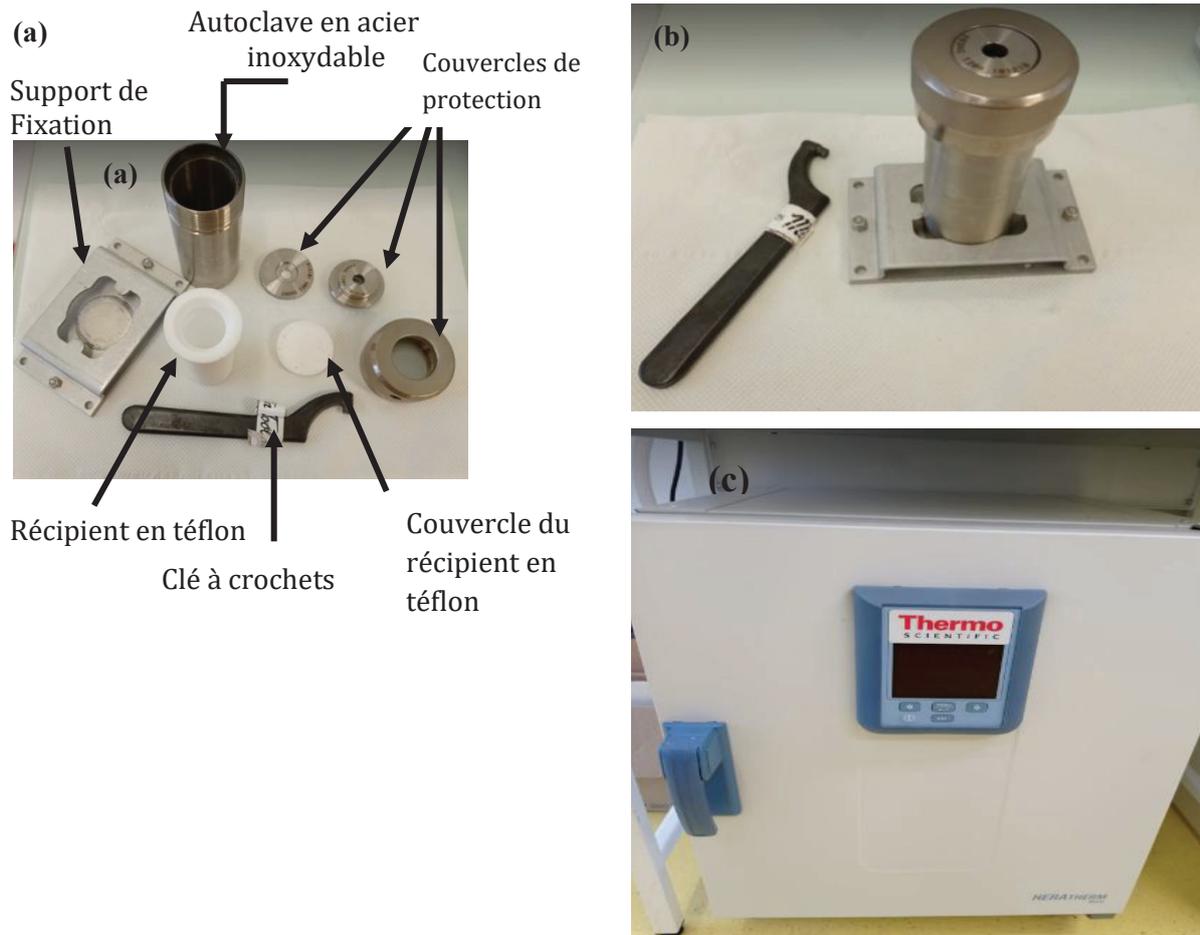


Figure II.7 : Montage expérimental pour la croissance de NFs de ZnO par la méthode hydrothermale : (a) les différentes parties de l'autoclave, (b) autoclave complet (c) étuve de type HERATHERM

La figure II.7 montre l'autoclave et l'étuve disponibles au laboratoire et utilisés pour la croissance des NFs de ZnO pendant tout le travail de thèse. Lors d'un processus de croissance hydrothermale classique utilisant des nanocristaux de ZnO comme couche d'amorce, les substrats sont immergés, face vers le bas, dans un récipient en téflon contenant la solution de croissance afin d'éviter que des contaminations ne se déposent sur les NFs à partir de la solution de croissance. Le flacon est fermé dans l'enceinte de l'autoclave en acier inoxydable et placé dans l'étuve à convection préchauffé durant une durée déterminée. Après la croissance des NFs, les substrats sont retirés de l'autoclave et rincés plusieurs fois avec de l'eau déionisée pour éliminer les intermédiaires de réaction résiduels.

I.3. Produits chimiques utilisés

Le substrat est un film flexible de polyéthylèneterephthalate (PET) de 150 μm d'épaisseur, recouvert d'une couche conductrice d'oxyde d'étain dopé Indium (ITO) d'épaisseur 200 nm, commercialisé par Sigma-Aldrich.

Le tableau II.4 liste l'ensemble des produits chimiques utilisés.

Tableau II.4 : Précurseurs et solvants utilisés

Noms	Formule	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur	Pureté	Numéro CAS
Acétate de zinc dihydraté	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	219.50	Alfa Aesar	98.0-101.0%	5970-45-6
Nitrate de zinc hexahydraté	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297.49	Sigma-Aldrich	$\geq 99.0\%$	10196-18-6
Nitrate de Plomb	$Pb(NO_3)_2$	331.21	Sigma-Aldrich	$\geq 99.0\%$	10099-74-8
Thioacétamide	C_2H_5NS	75.13	Sigma-Aldrich	$\geq 99.0\%$	62-55-5
Hexaméthylène-tétramine (HMTA)	$C_6H_{12}N_4$	140.19	Fisher-scientific	99%	100-97-0
Urée	CH_4N_2O	60.06	Sigma-Aldrich	99.0-100.5%	57-13-6
Éthanolamine (MEA)	C_2H_7NO	61.08	Sigma-Aldrich	$\geq 99.0\%$	141-43-5
Ethylène glycol	$C_2H_6O_2$	62.07	Sigma-Aldrich	$\geq 99.8\%$	107-21-1
Ethanol absolu anhydre	C_2H_5OH	-	Sigma-Aldrich	$\geq 99.9\%$	64-17-5
2-méthoxyéthanol	$C_3H_8O_2$	76.10	Alfa Aesar	99%	109-86-4
Isopropanol	C_3H_8O	60.10	Sigma-Aldrich	$\geq 98\%$	67-63-0

II. Techniques de caractérisation :

Afin d'identifier l'influence de chacun des paramètres de la synthèse des NFs de ZnO sur les propriétés des structures élaborées, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées, incluant les techniques de caractérisation structurale, morphologique, optiques, thermique et photoélectrochimique pour caractériser à la fois la composition et la microstructure aux plus hauts niveaux de résolution possibles afin de comprendre le comportement des nanomatériaux et de faciliter leurs applications.

II.1 Caractérisation structurale et morphologique :

Les propriétés des matériaux sont déterminées par leur structure, qui dépend de la méthode et les conditions de croissance. Il est également nécessaire d'étudier la formation et le développement des défauts de la structure cristalline et leur influence sur les propriétés des matériaux.

II.1.1. Diffractométrie de rayons X (DRX) :

Le diffractomètre – PANalytical X'Pert Pro MPD disponible au laboratoire a permis l'acquisition des diffractogrammes RX en utilisant la radiation $Cu K_{\alpha}$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) dans la gamme 2θ de 10° à 70° . (Figure II.8). Les diffractogrammes obtenus sont ensuite

comparés aux fiches de références de la base de données ICCD (International Center for Diffraction Data). Le logiciel X'Pert HighScore a été utilisé pour le traitement des données.

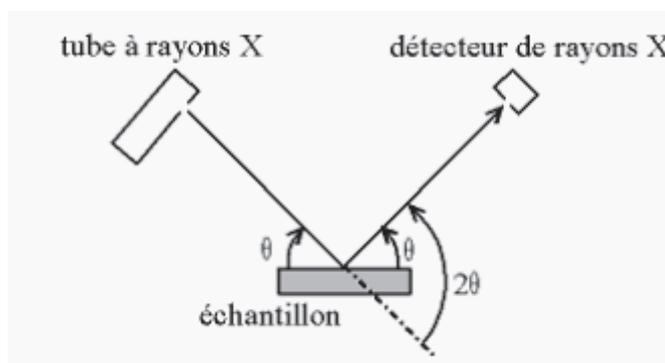


Figure II.8 : Diffractomètre poudre – PANalytical X'Pert Pro MPD disponible au laboratoire et principe de fonctionnement

a) Fiches de référence :

Le tableau II.5 répertorie les pics de diffraction dans le domaine angulaire mesuré pour ZnO et PbS. Le diffractogramme du support flexible PET/ITO est présenté figure II.9. Les pics caractéristiques de In_2O_3 sont localisés aux angles $2\theta = 49,26^\circ$ et $54,37^\circ$ (fiche n° 00-06-0416) et de SnO_2 à l'angle $2\theta = 26,59^\circ$ (fiche n° 01-072-1147).

Tableau II.5 : Liste des principaux pics de diffraction

ZnO (hexagonal)		Fiche n° 00-036-1451			
h	k	l	d (Å)	2Theta (°)	Intensité (%)
1	0	0	2,81430	31,770	57,0
0	0	2	2,60332	34,422	44,0
1	0	1	2,47592	36,253	100,0
1	0	2	1,91114	47,539	23,0
1	1	0	1,62472	56,603	32,0
1	0	3	1,47712	62,864	29,0
2	0	0	1,40715	66,380	4,0
1	1	2	1,37818	67,963	23,0
2	0	1	1,35825	69,100	11,0

PbS (cubique)		Fiche n° 00-005-0592			
h	k	l	d (Å)	2Theta (°)	Intensité (%)
1	1	1	3,42900	25,964	84,0
2	0	0	2,96900	30,075	100,0
2	2	0	2,09900	43,059	57,0

3	1	1	1,79000	50,978	35,0
2	2	2	1,71400	53,413	16,0
4	0	0	1,48400	62,540	10,0
3	3	1	1,36200	68,883	10,0
4	2	0	1,32700	70,969	17,0

In ₂ O ₃			Fiche n°00-06-0416		
h	k	l	d (Å)	2Theta (°)	Intensité (%)
5	2	1	1,84800	49,269	4,0
6	0	0	1,68600	54,372	2,0
SnO ₂			Fiche n°01-72-1147		
h	k	l	d (Å)	2Theta (°)	Intensité (%)
1	1	0	3.34956	26.591	100,0

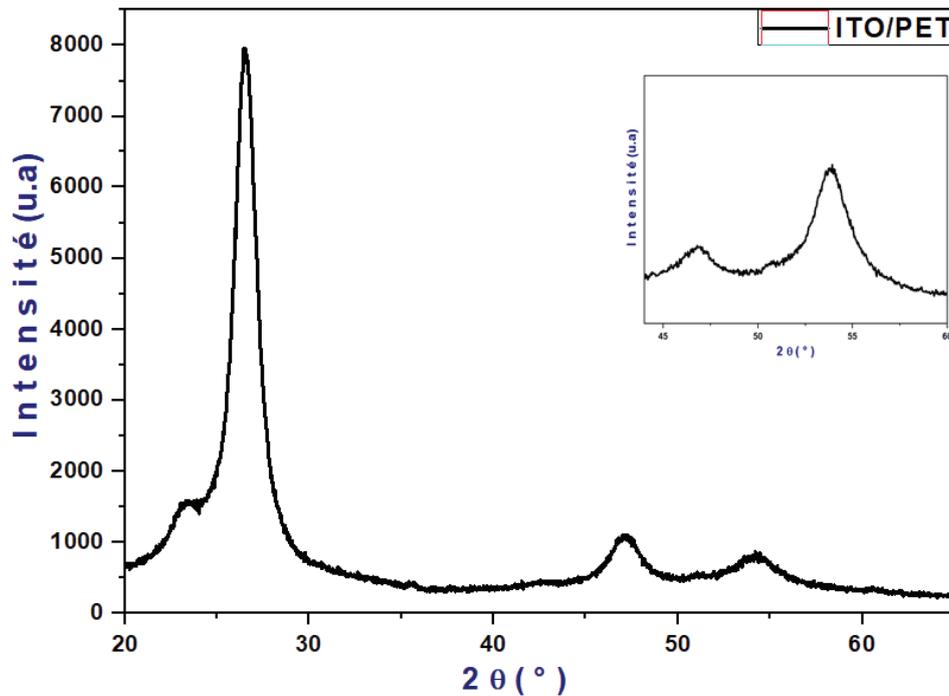


Figure II.9 : Diffractogramme caractéristique du substrat PET/ITO

b) Calcul des constantes de réseau :

Les paramètres « a » et « c » du réseau cristallin de ZnO ont été calculés à l'aide de l'équation de Bragg (1) et de la formule de la distance inter réticulaire pour un système hexagonal (2) par les relations suivantes :

$$2d_{(hkl)} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Eq. II.6})$$

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+hk+k^2)+l^2\frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{Eq. II.7})$$

Dans lesquelles $d_{(hkl)}$ est la distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl)) à partir desquels les rayons X sont diffusés, θ est l'angle d'incidence des rayons X au centre de la raie, n est un nombre entier indiquant l'ordre de la diffraction et λ est la longueur d'onde des rayons X incidents.

c) Taille moyenne des cristallites :

La taille des cristallites d'un nanomatériau peut être estimée approximativement à partir de l'analyse du diffractogramme en utilisant la formule de Debye- Scherrer (Cullity, 1978) :

$$D = \frac{K\lambda}{(\beta \cos \theta)} \quad (\text{Eq. II.8})$$

Où D est la taille des cristallites, λ est la longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 0,15406$ nm), β est l'élargissement de la raie à FWHM (largeur totale du pic à la moitié de l'intensité maximale), θ est l'angle de Bragg au centre de la raie et K est le facteur de forme. Le coefficient K est inconnu et ne peut être déterminé car il dépend de multiples facteurs tels que la géométrie des cristallites. $K = 0,9$ est une bonne estimation, pour des cristallites de forme isotrope ou quasi-isotrope (Langford, 1978).

d) Coefficient de texture des couches :

Le coefficient de texture d'un échantillon selon une orientation cristallographique donne une indication de son orientation préférentielle. Il peut être calculé directement à partir des diffractogrammes expérimentaux, par comparaison de l'intensité des pics avec celles des fiches de référence, selon l'expression :

$$C_{hkl} = \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}}{\frac{1}{N} \sum \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}} \quad (\text{Eq. II.9})$$

Dans laquelle $I_{(hkl)}$ et $I_{0(hkl)}$ sont les intensités expérimentale et théorique du pic (hkl) considéré, N est le nombre total de pics du diffractogramme.

Le degré d'orientation préférentielle de l'échantillon sera alors déduit de la relation :

$$\sigma = \frac{\sqrt{\sum(C_{hkl}-1)^2}}{\sqrt{N}} \quad (\text{Eq. II.10})$$

Si l'échantillon est fortement texturé, le coefficient de texture de l'orientation considérée $C_{(hkl)}$ tendra vers N . Le degré d'orientation préférentielle tendra vers zéro pour un échantillon orienté aléatoirement, et tendra vers $(N - 1)^{1/2}$ dans le cas contraire.

II.1.2. Microscopie électronique à balayage :

La morphologie et la composition chimique des échantillons ont été étudiées à l'aide d'un microscope FEI Quanta-250 FEG fonctionnant à 200 kV et équipé d'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) (figure II.10).

Le MEB donne des informations sur la morphologie de la surface de l'échantillon, ce qui implique qu'il est possible de déterminer si une croissance a eu lieu et nous permettent aussi d'examiner le diamètre, la longueur, la forme et la densité des nanostructures de ZnO.

Les échantillons sont au préalable métallisés avec une fine couche de carbone.

Les images obtenues sont analysées par le logiciel ImageJ pour déterminer la taille des cristallites et la longueur des NFs.

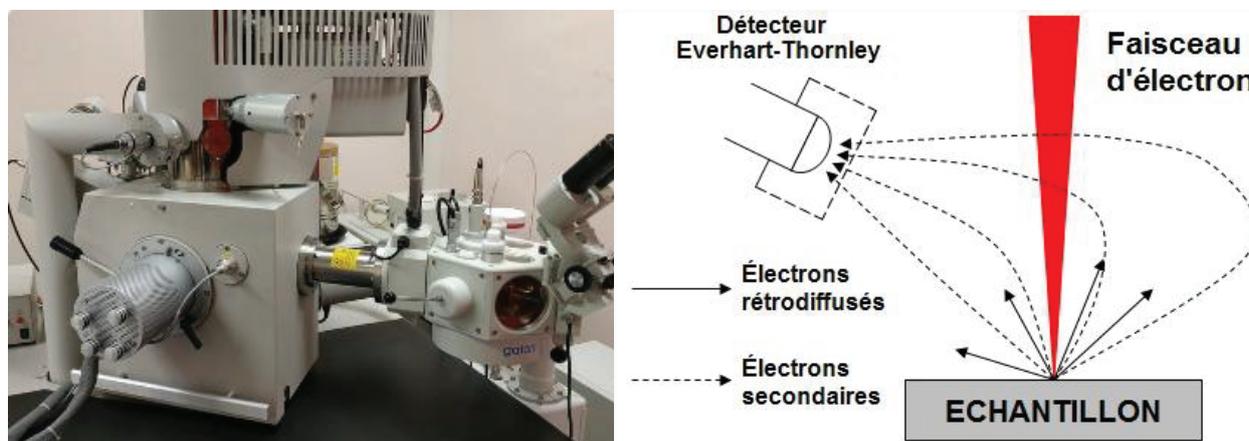


Figure II.10 : Microscope FEI QUANTA 250 FEG disponible au centre technologique des microstructures (CT μ) à l'université Lyon1.

II.3. Caractérisation optique :

II.3.1. Spectroscopie UV-Visible :

Elle est largement utilisée pour caractériser quantitativement les nanomatériaux organiques et inorganiques. Un échantillon est irradié par des ondes électromagnétiques dans les domaines de l'ultraviolet et du visible et la lumière absorbée est analysée à travers le spectre résultant. Elle peut être utilisée pour identifier les constituants d'une substance, déterminer leurs énergies de gap.

La transmission optique (ou transmittance T, exprimée en %) des échantillons élaborés a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible mono-faisceau SAFAS, modèle UV mc² (figure II.11) dans le domaine de longueur d'onde allant de 280 nm à 1000 nm avec un pas de 2 nm. Afin de s'affranchir de la contribution du substrat, la ligne de base a toujours été faite avec le même type de substrat (ITO/PET) que celui utilisé pour la synthèse de tous les échantillons.



Figure II.11 : Spectrophotomètre UV-Visible de marque SAFAS disponible au laboratoire.

II.3.2. Photoluminescence (PL) :

La photoluminescence est l'émission d'un rayonnement optique ultraviolet, visible ou infrarouge caractéristique d'un matériau à la suite d'une excitation optique (figure II.12). Ces mesures ont été effectuées, à température ambiante, avec le spectromètre PL équipé d'un laser He-Cd (longueur d'onde d'excitation 266 nm) au sein du laboratoire LANSER (Centre de Recherche et Technologies de l'Énergie à Tunis).

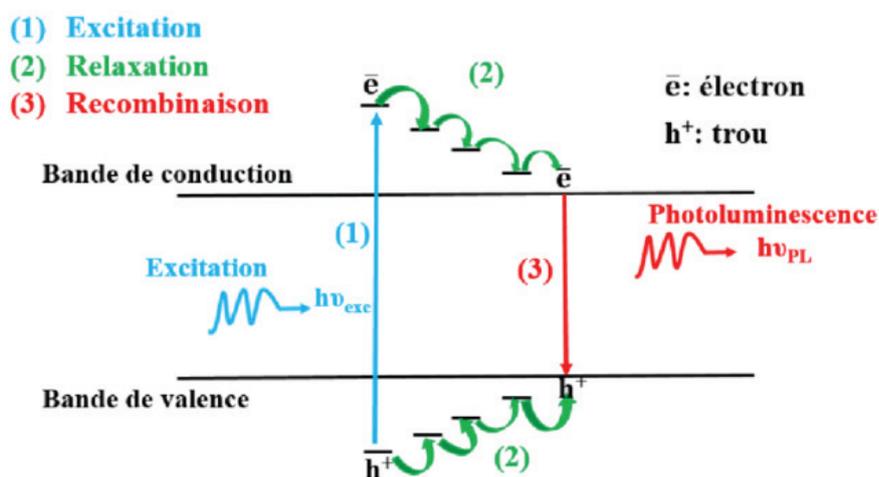


Figure II.12 : Représentation schématique du principe de la photoluminescence (Yangu, 2016)

II.3. Comportement thermique :

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique utilisée pour mesurer les flux thermiques associés aux transitions dans les matériaux en fonction du temps ou de la température. Cette technique fournit des informations à la fois qualitatives et quantitatives sur les changements physiques et chimiques qui

interviennent dans les processus endothermiques (fusion), et exothermiques (cristallisation), ou les changements de capacité thermique, comme à la température de transition vitreuse (T_g).

Les mesures ont été faites sur la plateforme d'analyse thermique PLAT disponible au laboratoire. L'appareillage utilisé est un Calorimètre Calvet C80 (Setaram) avec cellules à retournement, cellules à membrane et cellules sous pression (100 et 350 bars) fonctionnant dans une gamme de température 25 - 300°C (figure II.13).



Figure II.13: Calorimètre Calvet C80 (Setaram) disponible à la plateforme d'analyses thermiques (https://lmi.cnrs.fr/teams/plateforme_plat/).

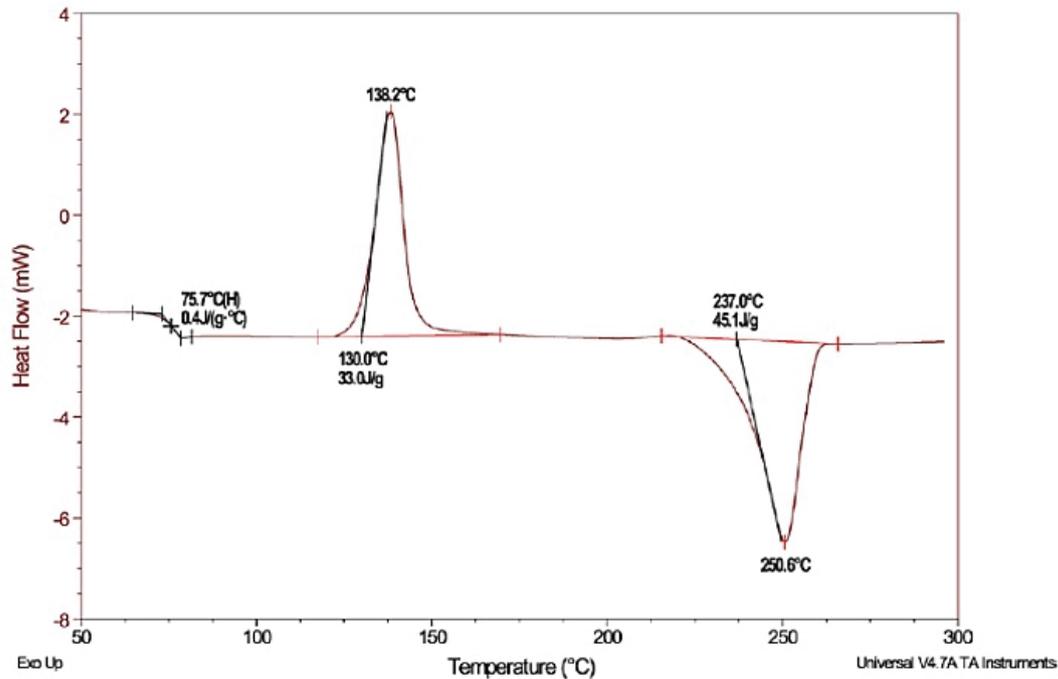


Figure II.14: Thermogramme DSC du polyéthylène téréphtalate (EAG, 2015)

II.4. Caractérisation photo-électrochimique

Les mesures photo-électrochimiques ont été réalisées à l'aide du potentiostat Autolab PGSTAT30/galvanostat PGSTAT 302N connecté à une cellule à trois électrodes (K0269A Faraday Cage, Par) comme illustré dans les figures II.15 et II.16 :

- électrode de travail (WE) : échantillon ZnO/ITO/PET avant et après modification de surface par le PbS,
- contre électrode (CE) : fil de platine Pt,
- électrode de référence (RE) : Ag/AgCl.

La conductivité électrique de la solution est assurée par l'électrolyte Na_2SO_4 à la concentration 0,5 M et pH = 7.

Deux types de mesures ont été enregistrés :

- Les photo-réponses (courbes I-V) des cellules Pt/PbS/(NFs)ZnO/ITO/PET ainsi constituées par la méthode de Voltamétrie à balayage linéaire dans l'obscurité et sous illumination d'une lampe à xénon dans le domaine de potentiel de -1 à 0,8 V (par rapport à Ag/AgCl) avec une vitesse de balayage de 10 mV/s (pour évaluer l'efficacité de séparation des paires électron-trou photo générées).
- L'évolution de la densité de photo-courant (méthode chrono-ampérométrie) en fonction du temps $J = f(t)$ et de découpage d'illumination dans des intervalles du temps fixés (20 s). Le potentiel choisi est de 0,5V.

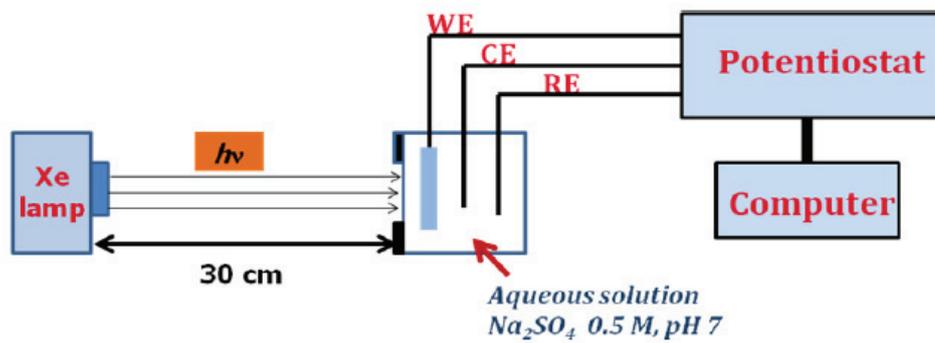
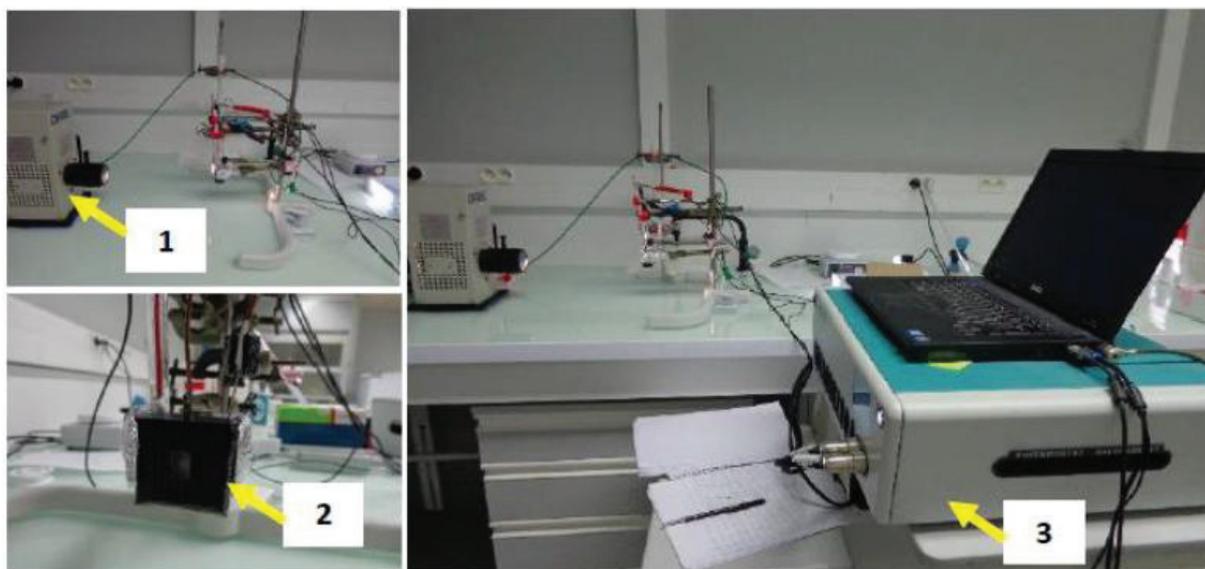


Figure II.15 : Montage photo-électrochimique disponible au laboratoire



1: Lampe Xénon, 2: Cellule PEC de quartz, 3: Potentiostat

Figure II.16 : Photographie du montage photo-électrochimique

Références

- Adam, F. C. (2011). A simple template-free sol-gel synthesis of spherical nanosilica from agricultural biomass. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* , 59, 580-583.
- Agarwal, S. R. (2019). Gas sensing properties of ZnO nanostructures (flowers/rods) synthesized by hydrothermal method. *Sensors and Actuators B: Chemical* , 292, 24-31.
- Akgun, M. C. (2012). Hydrothermal zinc oxide nanowire growth using zinc acetate dihydrate salt. *Journal of Materials Research* , 27(11), 1445-1451.
- Al-Jumaili, H. S. (2016). Structural and Optical Properties of ZnO: Al and ZnO: Cu Nanoparticle Thin Films. *Asian Journal of Applied Sciences* .
- Alshehri, N. A.-P. (2018). Investigation of the growth parameters of hydrothermal ZnO nanowires for scale up applications. *Journal of Saudi Chemical Society* , 22(5), 538-545.
- Bai, S. N. (2011). Synthesis of ZnO nanowires by the hydrothermal method, using sol-gel prepared ZnO seed films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* , 22, 339-344.
- Baig, F. A. (2020). A comparative analysis for effects of solvents on optical properties of Mg doped ZnO thin films for optoelectronic applications. *Optik* , 208, 164534.
- Baruah, S. D. (2009). Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Science and technology of advanced materials*.
- Bekkari, R. J. (2019). Effect of solvents and stabilizer molar ratio on the growth orientation of sol-gel-derived ZnO thin films. *International Journal of Photoenergy* , 2019.
- Belkhalifa, H. A. (2016). Characterization and studying of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis: effect of annealing temperature. *Optik* , 127(4), 2336-2340.
- Benhaliliba, M. B. (2010). ndium and aluminium-doped ZnO thin films deposited onto FTO substrates: nanostructure, optical, photoluminescence and electrical properties. *Journal of sol-gel science and technology* , 55, 335-342.
- Beniwal, A. S. (2018). Sol-gel spin coating assisted room temperature operated nanostructured ZnO ethanol sensor with behavior transformation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* , 88, 322-333.
- Berthuy, O. (2015). *Multiplexed cell chip for the study of parallelized cellular responses*.
- Besleaga, C. S. (2012). Double layer structure of ZnO thin films deposited by RF-magnetron sputtering on glass substrate. *Applied surface science* , 258(22), 8819-8824.
- Castañeda, L. A.-A. (2013). Physical characterization of ruthenium-doped zinc oxide thin solid films deposited by the sol-gel technique: Gas-sensing performance in a propane atmosphere. *Sensor Letters* , 11(2), 286-293.
- Chen, D. J. (1999). Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies. *Solid State Communications* , 113(6), 363-366.

- Chevalier, C. C.-G.-W. (2014). Growth mechanism studies of ZnO nanowire arrays via hydrothermal method. *Applied Physics A* .
- Chikoidze, E. D. (2007). Electrical and optical properties of ZnO: Mn thin films grown by MOCVD. *Thin Solid Films* , 8519-8523.
- Ciriminna., R. F. (2012). The Sol-Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications. *American Chemical Society* , 113(8), 6592-6620.
- Çopuroğlu, M. O. (2009). Sol-gel synthesis, comparative characterisation, and reliability analyses of undoped and Al-doped zinc oxide thin films. *Thin Solid Films* , 517(23), 6323-6326.
- Cuce, E. C. (2014). Toward aerogel based thermal superinsulation in buildings: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy* , 34, 273-299.
- Cullity, B. (1978). Elements of X-ray diffraction. *Addison-Wiley Publishing* , 127-31.
- Demes, T. T. (2016). New insights in the structural and morphological properties of sol-gel deposited ZnO multilayer films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* , 95, 43-55.
- Dem'Yanets, L. N. (2006). Zinc oxide: hydrothermal growth of nano-and bulk crystals and their luminescent properties. *Journal of materials science* , 41, 1439-1444.
- EAG, L. (2015). *DSC Ananalysis of polymer*. Consulté le 05 2013, sur Eurofins: <https://www.eag.com/app-note/characterization-of-polymers-using-differential-scanning-calorimetry-dsc/>
- ElFaham, M. M. (2021). The effect of reaction temperature on structural, optical and electrical properties of tunable ZnO nanoparticles synthesized by hydrothermal method. . *Journal of Physics and Chemistry of Solids* , 154, 110089.
- Fabbiyola, S. K. (2016). Effect of Fe-doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanostructures synthesised by co-precipitation method. *Ceramics International* , 42(1), 1588-1596.
- Farbod, M. J. (2014). Hydrothermal synthesis of different colors and morphologies of ZnO nanostructures and comparison of their photocatalytic properties. *Ceramics International* , 40(5), 6605-6610.
- Gerbreders, V. K. (2020). Hydrothermal synthesis of ZnO nanostructures with controllable morphology change. . *CrystEngComm* , 1346-1358.
- Ghoderao, K. P. (2018). Influence of pH on hydrothermally derived ZnO nanostructures. *Optik* , 156, 758-771.
- Gupta, S. T. (2012). A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route,. *Open Chemistry* , 10, 279-294.
- Hamdi, A. H. (2022). Morphological, structural, electrical, and piezoelectric analysis of hydrothermally grown ZnO nanowires on various substrates. *Surfaces and Interfaces* , 31, 102103.

- Hamelmann, F. U. (2016). In film zinc oxide deposited by CVD and PVD. *In Journal of Physics: Conference Series* , 76 (1), 012001.
- Han, Z. L. (2013). Controlled growth of well-aligned ZnO nanowire arrays using the improved hydrothermal method. *Journal of Semiconductors* , 34(6), 063002.
- Hariharan, C. (2006). Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited. *Applied Catalysis A: General* , 304, 55-61.
- Heinonen, S. N.-S. (2016). Effect of temperature and concentration of precursors on morphology and photocatalytic activity of zinc oxide thin films prepared by hydrothermal route. *In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* , 123(1), 012030.
- Hench, L. L. (1990). The sol-gel process. *Chemical Reviews* , 90(1), 33-72.
- Henni, A. M. (2016). Studies on the structural, morphological, optical and electrical properties of Al-doped ZnO nanorods prepared by electrochemical deposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry* , 763,149-154.
- Hong, S. Y. (2013). Low-temperature rapid fabrication of ZnO nanowire UV sensor array by laser-induced local hydrothermal growth. *Journal of Nanomaterials* , 2013, 2-2.
- Hu, H. H. (2007). Hydrothermal synthesis of ZnO nanowires and nanobelts on a large scale. *Materials Chemistry and Physics* , 106(1), 58-62.
- Ilican, S. C. (2008). Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method. *Journal of optoelectronics and advanced material* , 10(10), 2578-2583.
- Ilyas, U. R. (2011). Quenching of surface traps in Mn doped ZnO thin films for enhanced optical transparency. *Applied surface science* , 258(2), 890-897.
- Islam, M. R. (2019). Structural, optical and photocatalysis properties of sol-gel deposited Al-doped ZnO thin films. *Surfaces and Interfaces* , 16, 120-126.
- Ismail, A. A.-M.-A.-S. (2005). Application of statistical design to optimize the preparation of ZnO nanoparticles via hydrothermal technique. *Materials Letters* , 59(14-15), 1924-1928.
- Ivanova, T. H. (2014). Sol-gel nanocrystalline ZnO: Ag films: Structural and optical properties. *Superlattices and Microstructures* , 70, 1-6.
- Jannane, T. M. (2017). Sol-gel Aluminum-doped ZnO thin films: Synthesis and characterization. *J. Mater. Environ. Sci* , 8(1), 160-168.
- Jeong, Y. S. (2011). Effects of growth duration on the structural and optical properties of ZnO. *Applied Surface Science* , 10358-10362.
- Joo, J. C. (2011). Face-selective electrostatic control of hydrothermal zinc oxide nanowire synthesis. *Nature materials*. *Nature materials* , 10(8), 596-601.
- Kajihara, K. (2013). Recent advances in sol-gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses. *Journal of Asian Ceramic Societies* , 1(2), 121-133.

- Kim, Y. S. (2005). Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol-gel process. *Thin solid films*, , 491(1-2), 153-160.
- Kong, Y. C. (2001). Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach. *Applied physics letters*, 78(4), 407-409.
- Kumar, V. K. (2014). Effect of annealing on the structural, morphological and photoluminescence properties of ZnO thin films prepared by spin coating. *Journal of colloid and interface science*, 428, 8-15.
- Langford, J. I. (1978). Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *ournal of applied crystallography*, 11(2), 102-113.
- Lee, .. J. (2014). Synthesis and photoluminescence properties of hydrothermally-grown ZnO nanowires on the aerosol-deposited AZO seed layer. *Ceramics International*, 10693-10698.
- Lee., Y. Z. (2009). Hydrothermal growth of vertical ZnO nanorods. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(9), 1940-1945.
- Li, J. Z. (2019). Facile Synthesis of ZnO Nanorods/GO Composite and Its Optical Performance. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19(4), 2379-2384.
- Li., Y. X. (2010). ffect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method. *Applied Surface Science*, , 256(14), 4543-4547.
- Liu, B. Z. (2003). Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the diameter regime of 50 nm. *Journal of the American Chemical Society*, 125(15), 4430-4431.
- Lyu, S. C. (2003). Low-temperature growth of ZnO nanowire array by a simple physical vapor-deposition method. *Chemistry of materials*, 15(17), 3294-3299.
- Mahato, T. H. (2009). Nanocrystalline zinc oxide for the decontamination of sarin. *Journal of hazardous materials*, 165(1-3), 928-932.
- Motevalizadeh, L. H. (2014). Facile template-free hydrothermal synthesis and microstrain measurement of ZnO nanorods. *Bulletin of materials science*, 37, 397-405.
- Musat, V. T. (2004). Al-doped ZnO thin films by sol-gel method. *Surface and Coatings technology*, 180, 659-662.
- Musić, S. D. (2005). Precipitation of ZnO particles and their properties. *Materials letters*, 59(19-20), 2388-2393.
- Najma, S. (2012). Effects of induced magnetic field and slip condition on peristaltic transport with heat and mass transfer in a non-uniform channel. *International Journal of Physical Sciences*, 7(2), 191-204.
- Natsume, Y. S. (2000). Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating. *Thin solid films*, , 372(1-2), 30-36.
- O'Brien, S. K. (2008). Zinc Oxide and Related Materials. *Materials Research Society Symposium Proceedings*.

- Park, S. M. (2018). Hydrothermal growth of ZnO nanowires on UV-nanoimprinted polymer structures. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* , 18(5), 3686-3692.
- Patil, L. A. (2010). Ultrasonically prepared nanocrystalline ZnO thin films for highly sensitive LPG sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical* , 149(1), 79-86.
- Pauporté, T. L. (2000). Electrodeposition of semiconductors for optoelectronic devices: results on zinc oxide. *Electrochimica Acta* , 45(20), 3345-3353.
- Phan, D. T. (2011). The effect of post-annealing on surface acoustic wave devices based on ZnO thin films prepared by magnetron sputtering. *Applied Surface Science* , 257(9), 4339-4343.
- Piticescu, R. R. (2001). Hydrothermal synthesis of zirconia nanomaterials. *Journal of the European Ceramic Society* , 21(10-11), 2057-2060.
- Polsongkram, D. C. (2008). Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method. *Physica B: Condensed Matter* , 403(19-20), 3713-3717.
- Qu, Z. F. (2016). High and fast H₂S response of NiO/ZnO nanowire nanogenerator as a self-powered gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* , 78-86.
- Rahaman, M. N. (2007). *Sintering of ceramics*. CRC press.
- Rahman, I. A. (2012). Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites—a review. *Journal of Nanomaterials* , 2012, 8-8.
- Rajamanickam, S. M. (2020). Effect of zinc acetate dihydrate concentration on morphology of ZnO seed layer and ZnO nanorods grown by hydrothermal method. *Colloid and Interface Science Communications* , 38, 100312.
- Rajesh, Y. P. (2020). ZnO thin film-nanowire array homo-structures with tunable photoluminescence and optical band gap. *RSC advances* , 10(43), 25721-25729.
- Ridhuan, N. S. (2012). Structural and morphology of ZnO nanorods synthesized using ZnO seeded growth hydrothermal method and its properties as UV sensing. *PloS one* , 7(11), e50405.
- Ristić, M. M. (2005). Sol-gel synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders. *Journal of Alloys and Compounds* , 397(1-2), L1-L4.
- Robak, E. C. (2016). The effect of Cu doping on the mechanical and optical properties of zinc oxide nanowires synthesized by hydrothermal route. *Nanotechnology* , 27(17), 175706.
- Rozati, S. M. (2009). Electrical, structural and optical properties of fluorine-doped zinc oxide thin films: effect of the solution aging time. *Thin Solid Films* , 518(4), 1279-1282.
- Salam, S. I. (2013). Sol-gel synthesis of intrinsic and aluminum-doped zinc oxide thin films as transparent conducting oxides for thin film solar cells. *Thin Solid Films* , 529, 242-247.
- Sambath, K. S. (2012). Morphology controlled synthesis of ZnO nanostructures by varying pH. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* , 23, 431-436.

- Shuang, D. Z. (2011). The influence of Mn content on luminescence properties in Mn-doped ZnO films deposited by ultrasonic spray assisted chemical vapor deposition. *Applied surface science* , 257(14), 6085-6088.
- Siregar, N. M. (2015). The effect of concentration of structure and optical properties of thin films synthesized by sol-gel methods spin coating. *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research* , 22(1), 428-434.
- Song, J. L. (2007). Effect of seed layer on the growth of ZnO nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C* , 111(2), 596-600.
- Sun, Y. R. (2006). Mechanism of ZnO nanotube growth by hydrothermal methods on ZnO film-coated Si substrates. *The Journal of Physical Chemistry* , 110(31), 15186-15192.
- Suscavage, M. H. (1999). High quality hydrothermal ZnO crystals. *Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research* , 4(S1), 287-292.
- Tam, K. H. (2006). Defects in ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method. *The Journal of Physical Chemistry* , 110(42), 20865-20871.
- Taunk, P. B. (2015). Synthesis and optical properties of chemical bath deposited ZnO thin film. *Karbala international journal of modern science* , 1(3), 159-165.
- Tian, N. Z. (2007). Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity. *science* , 316(5825), 732-735.
- Tong, Y. L. (2006). Growth of ZnO nanostructures with different morphologies by using hydrothermal technique. *The Journal of Physical Chemistry B* , 110(41), 20263-20267.
- Tsay, C. Y. (2010). Transparent semiconductor zinc oxide thin films deposited on glass substrates by sol-gel process. *Ceramics international* , 36(6), 1791-1795.
- Venkatachalam, S. K. (2009). Preparation and characterization of nano and microcrystalline ZnO thin films by PLD. *Current Applied Physics* , 9(6), 1232-1236.
- Wang, H. X. (2011). Growth mechanism of different morphologies of ZnO crystals prepared by hydrothermal method. *Journal of Materials Science & Technology* , 27(2), 153-158.
- Wang, J. L. (2015). Non-fluorinated superhydrophobic and micro/nano hierarchical Al doped ZnO film: the effect of Al doping on morphological and hydrophobic properties. *Rsc Advances* , 5(99), 81024-81029.
- Wannes, H. B. (2018). Study of the stabilizer influence on the structural and optical properties of sol-gel spin coated zinc oxide films. *Materials Science in Semiconductor Processing* , 74, 80-87.
- Wright, J. D. (2018). *Sol-gel materials: chemistry and applications*. CRC press.
- Wu, P. Y. (2006). Low-Temperature Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles. *International journal of applied ceramic technology* , 3(4), 272-278.
- Wu., W. Y. (2009). Effects of seed layer characteristics on the synthesis of ZnO nanowires. *Journal of the American Ceramic Society* , 92(11), 2718-2723.

- Xu, S. L. (2008). Density-controlled growth of aligned ZnO nanowire arrays by seedless chemical approach on smooth surfaces. *Journal of Materials Research* , 23(8), 2072-2077.
- Yang, J. Z. (2010). Oriented growth of ZnO nanostructures on different substrates via a hydrothermal method. *Journal of alloys and compounds* , 489(1), 51-55.
- Yang, D. K. (2015). Focused energy field method for the localized synthesis and direct integration of 1D nanomaterials on microelectronic devices. *Advanced Materials* , 489(1), 51-55.
- Yangui, A. (2016). *Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche*. Université Paris-Saclay (ComUE): Thèse de doctorat.
- Yilmaz, C. U. (2013). Electrochemical deposition of Mn: ZnO films under hydrothermal conditions. *Journal of the Electrochemical Society* , 160(4), D163.
- Yu, Z. L. (2017). Size-controllable growth of ZnO nanorods on Si substrate. *Superlattices and Microstructures* , 101, 469-479.
- Yuan, Z. Y. (2011). Well-aligned ZnO nanorod arrays from diameter-controlled growth and their application in inverted polymer solar cell. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* , 22, 1730-1735.
- Yue, S. Y. (2013). Synthesis of zinc oxide nanotubes within ultrathin anodic aluminum oxide membrane by sol-gel method. *Materials Letters* , 98, 246-249.
- Zhao, X. S. (2016). Preparation of aluminum doped zinc oxide films with low resistivity and outstanding transparency by a sol-gel method for potential applications in perovskite solar cell. *Thin Solid Films* , 605, 208-214.
- Znaidi, L. (2010). Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering B* , 174(1-3), 18-30.
- Znaidi, L. G. (2003). Oriented ZnO thin films synthesis by sol-gel process for laser application. *Thin Solid Films* , 257-262.

Chapitre III :

Optimisation des couches minces de ZnO par voie sol-gel sur différents types de substrats

En préalable à la croissance des nanofils, une couche d'amorce (ou couche tampon) de ZnO est déposée sur le substrat, avec pour rôle de réduire le décalage de réseau entre le substrat et les NFs, fournir des sites de nucléation avec une faible barrière d'activation pour la croissance des NFs, diminuer la rugosité de surface du film conducteur, le cas échéant et obtenir des réseaux de nanofils bien alignés perpendiculairement au substrat.

Des mesures de polarité couplées à la microscopie électronique haute résolution effectuées sur des couches minces de ZnO ont mis en évidence un lien fort entre la texturation des couches d'amorce et la densité des réseaux de nanofils déposés à partir d'une solution (Guillemin, 2013). Les auteurs montrent que l'orientation des NFs par rapport au substrat traduit la mosaïcité de la couche d'amorce utilisée. Deux cas extrêmes sont schématisés sur la figure III.1 :

- dans le cas d'une couche fine faiblement texturée, la mosaïcité de la couche est élevée et les fils obtenus présentent un angle d'inclinaison important ;
- dans le cas d'une couche épaisse et une forte texturation de la couche d'amorce selon l'axe c, la mosaïcité est limitée et les fils sont quasiment perpendiculaires au substrat.

Dans ce contexte, il était primordial dans le cadre de ce travail de thèse d'optimiser les conditions d'élaboration de couches d'amorces épaisses et bien texturées sur substrat flexible ITO/PET. Les travaux de recherche antérieurs réalisés pendant mon master portaient sur la fabrication de couches minces de ZnO sur des substrats en verre, en utilisant la méthode sol-gel associée à la technique de dépôt par spin-coating. Ils ont servi de base de départ et sont rappelés brièvement avant de s'intéresser au dépôt sur substrat flexible.

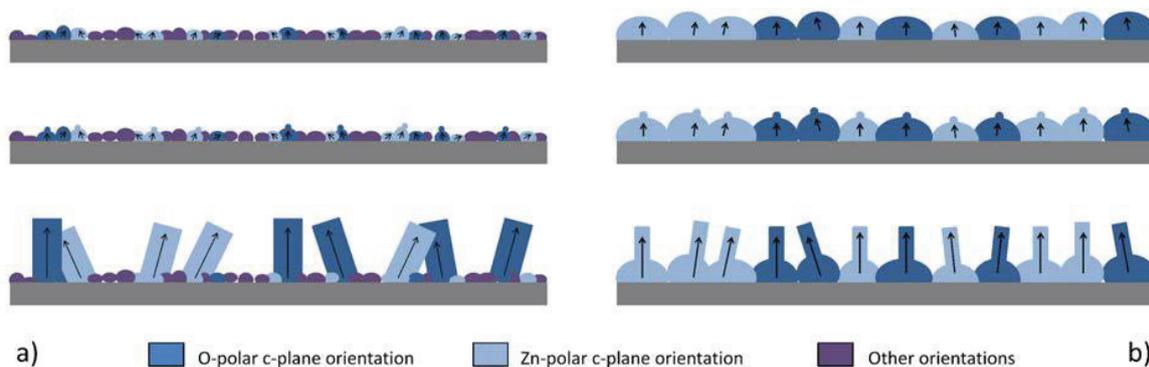


Figure III.1 : Diagramme schématisique des mécanismes de nucléation et de croissance de NFs d'oxyde de zinc élaborés par bain chimique sur couche d'amorce (a) fine, faiblement texturée (b) épaisse, fortement texturée (Guillemin, 2013)

I. Croissance de couches minces de ZnO sur un substrat de verre

Le processus de dépôt sol-gel de films minces par spin-coating nécessite tout d'abord de nettoyer minutieusement le substrat, une étape très importante avec un impact considérable sur les propriétés des films qui seront obtenus par la suite. Ensuite, une solution est préparée pour obtenir le gel, qui sera ensuite déposé sur le substrat tout en le faisant tourner à grande vitesse. Le film mince est ensuite soumis à un traitement thermique pour permettre la cristallisation et la densification du matériau. La figure III.2 illustre l'organigramme des étapes de synthèse de films minces d'oxyde de zinc uniformes et d'épaisseur contrôlée sur un substrat en verre, qui ont fait l'objet de mes travaux de master.

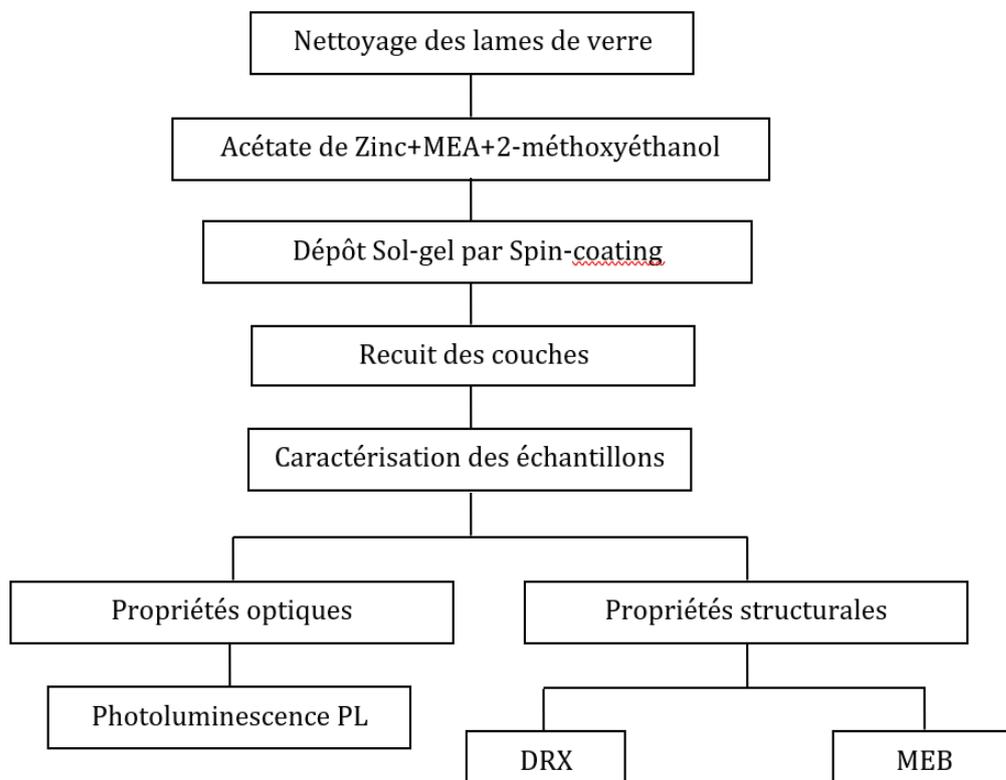


Figure III.2 : Diagramme des étapes du projet de recherche de master

I.1 Préparation des films minces de ZnO sur substrat de verre par la technique sol-gel :

Nettoyage des substrats :

Des lames de verre (Marienfeld Superior) de dimensions (2×2) cm² et d'épaisseur 1 mm ont été utilisées comme substrat. Avant tout dépôt, il est nécessaire de nettoyer soigneusement le substrat pour éliminer toute trace de contaminants susceptibles d'affecter les propriétés du film mince et d'assurer une bonne adhérence. Le cycle de nettoyage du substrat comprend 5 étapes :

- immersion des substrats dans une solution d'acétone pure pendant 20 minutes,
- rinçage à l'eau distillée pour éliminer les résidus d'acétone,
- lavage des substrats dans du méthanol à température ambiante dans un bain à ultrasons pour éliminer les traces de graisse et d'impuretés collées à la surface du substrat,
- immersion des substrats dans un bain d'eau distillée à l'ultrason pendant 15 minutes pour éliminer les résidus de méthanol,
- séchage des substrats à 50 °C pendant 40 minutes pour éliminer toute trace d'humidité. Après le séchage, les lames de verre sont conservées à l'abri de toute sorte d'impuretés avant d'être utilisées pour le dépôt des films minces.

Préparation de la solution de dépôt :

Pour la préparation de la solution de départ destinée au dépôt par spin-coating, nous avons utilisé les produits suivants, en adaptant les protocoles de (Musat, 2004) ; (Zhu, 2008)) :

- La source d'ions (Zn^{2+}) est l'acétate de zinc dihydraté [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$]
- Le 2-méthoxyéthanol [$C_3H_8O_2$] est utilisé comme solvant et agent de polymérisation
- La monoéthanolamine (MEA) [C_2H_7NO] agit comme un agent complexant stabilisateur, retardant la condensation du Zn^{2+} ; cette amine augmente également le pH du milieu et favorise la formation de ZnO (Znaidi, 2010).

Une solution de concentration molaire 0,75 mol/L est préparée par dissolution d'acétate de zinc dans le solvant. Après 15 minutes d'agitation magnétique à température ambiante, l'ajout goutte à goutte de monoéthanolamine dans un rapport molaire ($r = ([MEA])/[Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O] = 1$), augmente la solubilité de l'acétate de zinc. La solution est ensuite chauffée à 80°C sous agitation magnétique pendant 2 heures, jusqu'à ce qu'elle soit claire, homogène et transparente. Enfin, la solution est laissée en vieillissement durant 24 heures.

Dépôt et séchage des couches minces :

Les couches minces ont toutes été synthétisées selon les mêmes conditions de dépôt par spin coating : une vitesse de rotation de 3000 rpm pendant 30 s, suivie d'une phase de séchage à 300 °C pendant 10 min pour éliminer le solvant. Le processus de dépôt-séchage a été répété n fois, avec n = 4, 8 et 12.

Recuit thermique des couches :

Tous les échantillons ont subi un recuit final à 550 °C pendant une durée de 1 heure.

I.2 Caractérisation morphologique et structurale :

I.2.1. Caractérisation structurale :

La figure III.3 représente le diffractogramme des rayons X caractéristique d'un cycle de 4 couches ZnO déposées sur le substrat de verre et après 1h de recuit à 550°C. Il montre un ZnO bien cristallisé avec une raie de diffraction quasiment unique à l'angle $2\theta =$

34,5° correspondant au plan (002) de la structure wurtzite hexagonale (Fiche de référence n° 00-036-1451). Un second pic de très faible intensité ($2\theta = 72,4^\circ$) correspondant au plan homologue (004) laisse penser que le film est quasiment monocristallin.

Tous les diffractogrammes enregistrés sont similaires et confirment que la croissance de ZnO sur substrat de verre est orientée préférentiellement suivant l'axe cristallographique c perpendiculaire au substrat.

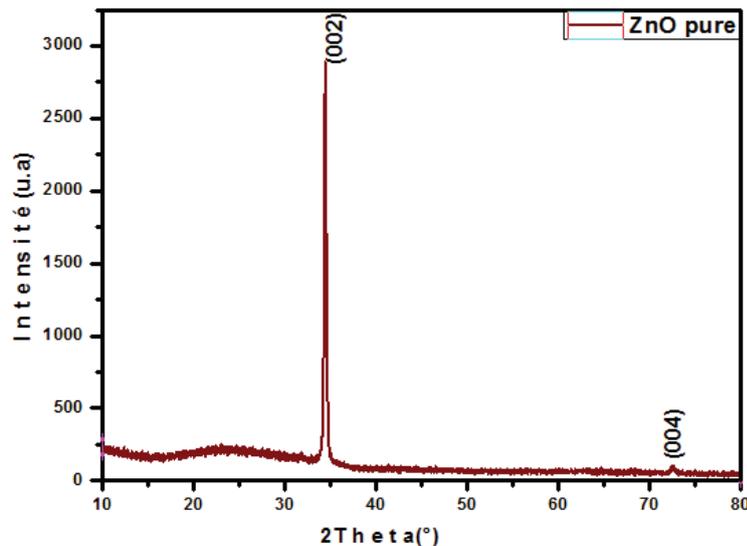


Figure III.3 : Diffractogramme de RX de quatre couches de ZnO déposées sur substrat de verre par voie sol gel.

I.2.2. Influence du nombre de dépôts sur la morphologie des couches :

Les cycles de dépôt-séchage étant répétés plusieurs fois, la morphologie des échantillons a été suivie par microscopie électronique à balayage (figure III.4). Pour cela, des échantillons ont été préparés en déposant respectivement quatre, huit et douze couches par la méthode de dépôt par spin-coating.

Nous remarquons que les différentes couches minces de ZnO sont bien formées et uniformément réparties sur la surface du substrat. Elles sont constituées de nanoparticules dont la taille, estimée par l'analyse des images MEB, varie en fonction du nombre de couches déposées (tableau III.1).

Les échantillons à 4C et 8C sont denses et relativement homogènes, avec une taille moyenne de particule centrée sur 50 nm et 24 nm respectivement. Pour l'échantillon à 8C la dispersion de taille est beaucoup plus resserrée (10 à 40 nm).

Dans l'échantillon à 12C, la distribution de taille est très dispersée (40 à 90 nm) et la taille moyenne nettement supérieure. L'augmentation de taille peut être expliquée par un apport de matière trop important.

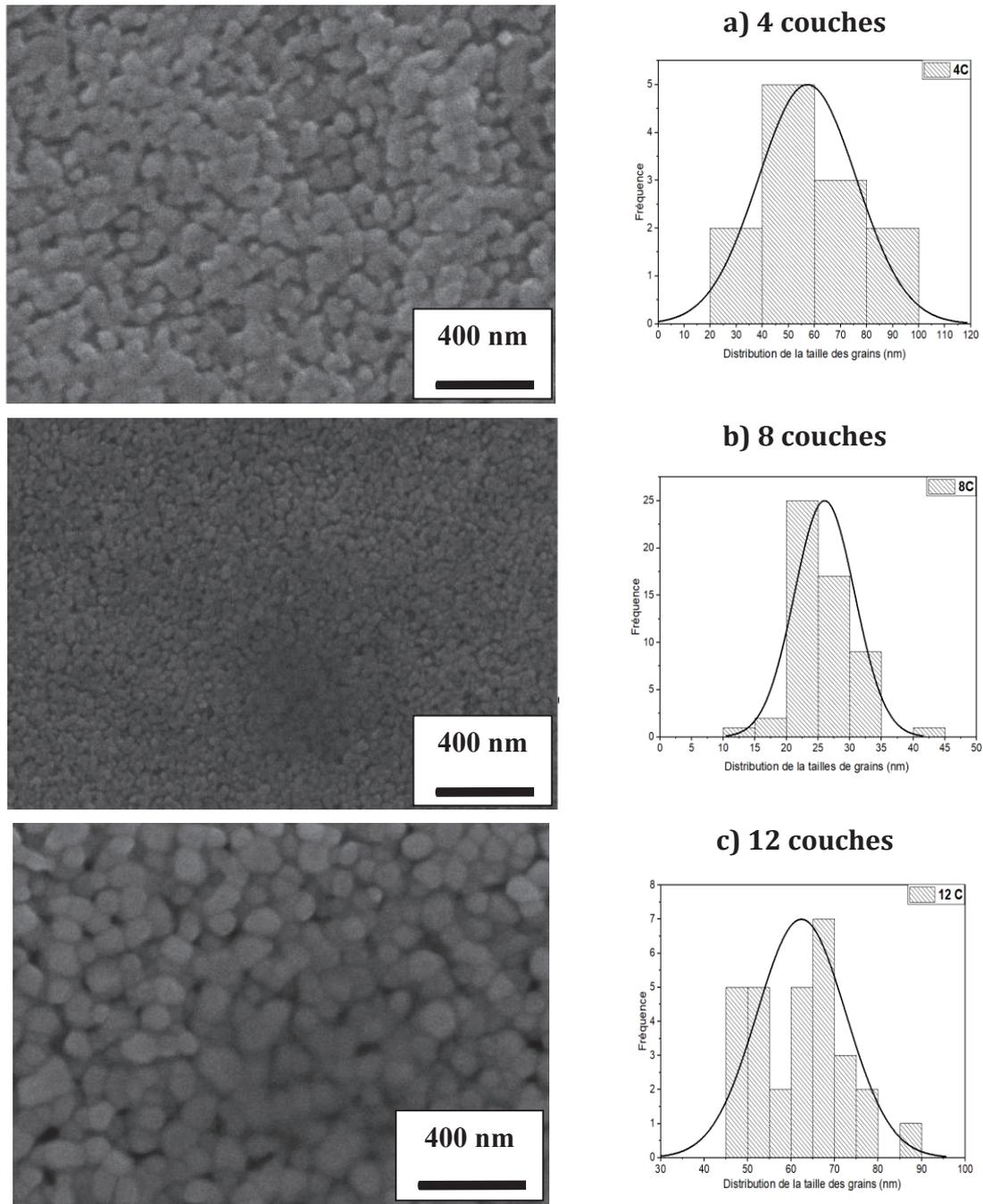


Figure III.4 : Images MEB en vue du dessus et distribution de la taille des grains de couches minces de ZnO déposées sur substrat de verre par processus spin-coating pour différents nombres de couches : (a) 4 (b) 8 et (c) 12 couches

Tableau III.1 : Taille moyenne des nanoparticules estimée par analyse des images MEB pour chaque nombre de couches déposées

Nombre de couches	4C	8C	12C
Taille moyenne des nanoparticules (nm)	50,0	24,4	66,0

I.3 Caractérisation optique par photoluminescence (PL) :

Les spectres PL ont été enregistrés sous excitation UV (266 nm), dans la plage de longueurs d'onde de 300 à 500 nm, à température ambiante. Généralement, le spectre de photoluminescence caractéristique de ZnO présente un pic unique d'émission dans l'UV (environ 380 nm) en raison d'une recombinaison des excitons libres, et un ou plusieurs pics d'émissions dans la gamme spectrale visible (400 à 700 nm). Il est connu que la luminescence visible provient principalement de défauts tels que le zinc ou des impuretés en sites interstitiels et des lacunes d'oxygène ((Jiang, 2007) ; (Baskoutas, 2010) ; (Kshirsagar, 2013)).

La figure III.5 montre le spectre d'émission d'un film mince de 4 couches de ZnO sur substrat en verre. Notre film présente une émission intense dans l'UV à 383 nm (3,23 eV) qui correspond à la transition excitoniques dans la bande interdite du ZnO et un pic de faible intensité dans le visible à 473 nm (2,62 eV) qui correspond à l'émission dans le bleu. Cette émission bleue provient de la transition électronique entre le niveau donneur peu profond de lacunes d'oxygène et la bande de valence. Toutefois, sa très faible intensité laisse penser que ces lacunes sont peu nombreuses. En effet, Bachari et al (Bachari, 1999) ont étudié l'effet de la pression partielle d'oxygène sur la stœchiométrie de films de ZnO déposés par pulvérisation magnétron à haute fréquence. Ils ont constaté que l'augmentation de la pression d'oxygène durant la synthèse entraînait une diminution du nombre de lacunes d'oxygène, ce qui conduisait à une diminution de l'intensité PL dans le bleu. La relation entre l'intensité du pic PL et la pression partielle d'oxygène prouve que le pic PL est lié à la vacance d'oxygène dans le film de ZnO.

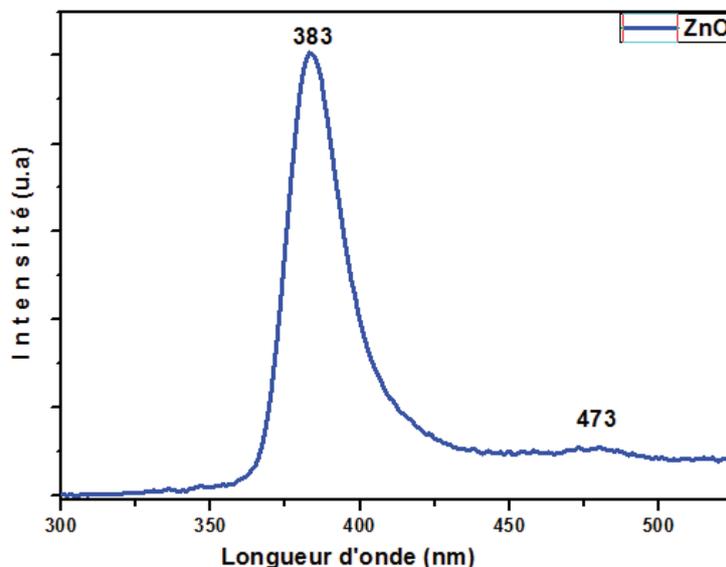


Figure III. 5 : Spectre d'émission de photoluminescence des films minces (4 couches) de ZnO sur le substrat verre

II. Croissance de couches d'amorces de ZnO sur un substrat flexible ITO/PET :

La mouillabilité de la surface de la couche conductrice ITO sur le substrat PET et l'adhérence de la couche tampon sont des points clés qui doivent être résolus pour amorcer les substrats de ZnO en utilisant la technique sol-gel.

Un premier essai de dépôt selon le même protocole que celui employé sur le verre, c'est-à-dire une solution à base d'acétate de zinc+monoéthanolamine+2-méthoxyéthanol est appliquée par centrifugation sur les substrats flexibles ITO/PET. Les couches déposées n'ont adhéré qu'à des endroits aléatoires, formant des motifs en forme d'îlots ne pouvant conduire à la croissance homogène de NFs.

Par ailleurs, le support PET ne peut être chauffé à une température supérieure à 250-265°C. La température de vaporisation du solvant et de l'agent complexant doit être compatible avec cette contrainte. Le tableau III.2 répertorie la température d'ébullition normale des composés chimiques couramment utilisés. Dans le cadre de ce travail, le choix s'est porté sur les solvants 2-méthoxyéthanol ou isopropanol, et le complexant monoéthanolamine.

Tableau III.2 : Caractéristiques des solvants et ligands envisagés

Composés chimiques		Temp. d'ébullition sous Pression atm. (°C)	Constante diélectrique à tp° ambiante
Solvant	Méthanol	64,7	33,0
	Ethanol	78,3	25,3
	2-propanol (isopropanol)	82,3	20,2
	2-méthoxyéthanol	124,1	17,2
Complexant	2-(méthylamino)éthanol	159	-
	Monoéthanolamine	171	31,9
	Diéthanolamine	268,8	25,7

II.1 Dépôt de la couche d'amorce de ZnO

La méthode sol-gel rapportée par (Nazia, 2019) ; (Min, 2005)), est employée pour déposer une couche tampon à base d'acétate de zinc sur le substrat ITO/PET. Deux solutions dans le 2-méthoxyéthanol et isopropanol ont été utilisées pour le dépôt, avec des variations dans la durée de recuit et le nombre de couches déposées, afin d'étudier leurs effets sur les nanofils synthétisés sur le substrat ITO/PET.

II.1.1. Nettoyage de substrat :

Un cycle de nettoyage est systématiquement effectué pour éliminer les particules de poussière ou des traces de produits chimiques. Les substrats en PET (150 µm) recouverts d'une couche d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO, Indium-Tin-Oxide) de dimensions 1 x 2 cm² d'ITO (200 nm) sont découpés et immergés successivement dans

l'acétone, l'isopropanol puis de l'eau ultra-pure, durant 15 minutes dans un bain à ultrasons.

II.1.2. Protocole de dépôt et séchage :

La solution de dépôt est préparée à partir d'acétate de zinc dihydraté (0.75M) dans le 2-méthoxyéthanol (S1) et l'isopropanol (S2). Les mélanges sont chauffés à 65°C sous agitation, puis la monoéthanolamine (MEA) est ajoutée goutte à goutte jusqu'à ce que le mélange soit limpide (environ 3 heures à 65°C). Les solutions sont ensuite laissées à vieillir pendant 36 heures.

Les solutions préparées sont déposées sur le substrat ITO/PET prétraité par spin-coating. Le processus de dépôt est répété plusieurs fois pour assurer une couverture uniforme des nanoparticules de ZnO sur le substrat. Pour varier l'épaisseur du film, le processus de dépôt est répété plusieurs fois par cycles de 4, 8, 12 et 14 couches. Les films sont ensuite recuits dans une étuve à deux durées de recuit différentes :

- t_1 : recuit pendant 4 heures à 180 °C
- t_2 : après chaque dépôt de 4 couches, recuit pendant 2 heures à 180 °C.

L'épaisseur des couches déposées a été estimée par ellipsométrie. Toutefois, les substrats ITO/PET étant relativement rugueux, les mesures n'ont pas été possibles. Une estimation a donc été faite sur un substrat de verre. La valeur moyenne d'une couche est de l'ordre de 32 nm.

La figure III.6 récapitule de façon schématique les étapes de préparation d'une couche tampon d'oxyde de zinc spin-coating.

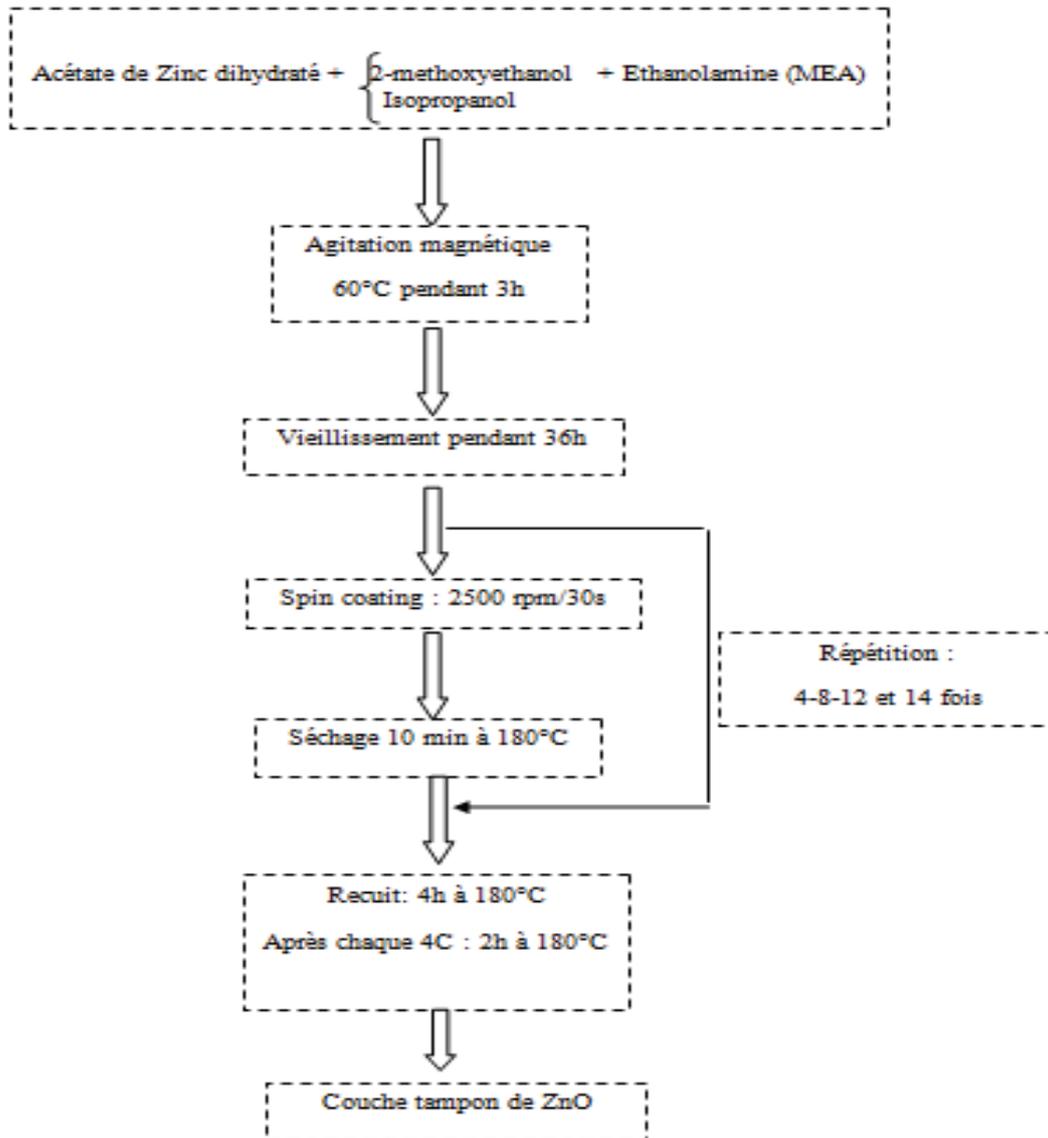


Figure III.6 : Organigramme de procédure dépôt des couches d'amorce sur substrat ITO/PET

II.2. Morphologie des couches

La figure III.7 présente quelques images MEB caractéristiques obtenues à faible grossissement. Les substrats sont bien recouverts et les couches ont un aspect plissé déjà mentionné dans la littérature (Tsay, 2010).

La Figure III.8 enregistré à plus fort grossissement montre que la surface du film de ZnO est uniforme et constituée de nanoparticules avec une forte densité de faible taille. La couche est constituée de nanoparticules de ZnO dont la taille moyenne estimée par analyse de l'image est de 37 ± 1 nm. Cette morphologie est considérée comme idéale pour la croissance des nanofils de ZnO hautement orientés.

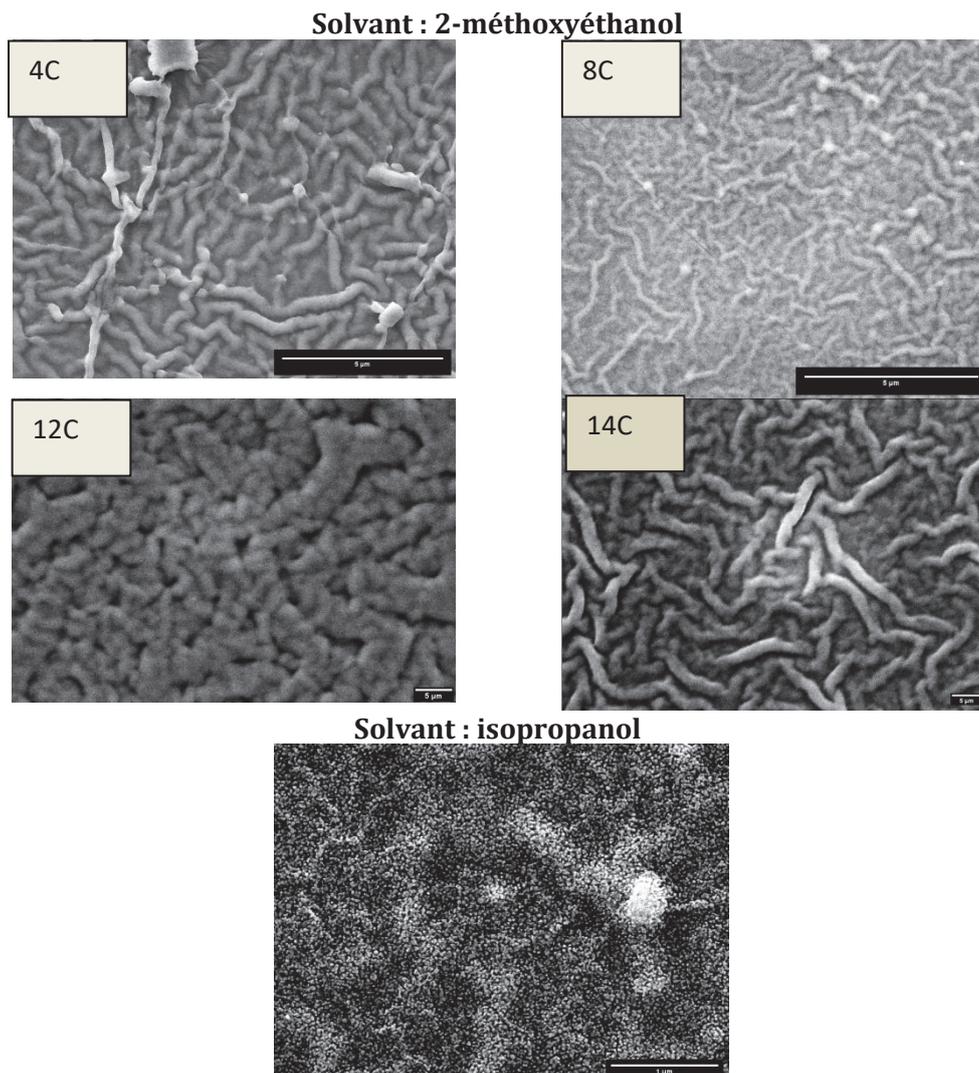


Figure III.7 : Morphologie caractéristique des couches d'amorce déposées à partir d'une solution dans le 2-méthoxyéthanol et l'isopropanol (faible grossissement).

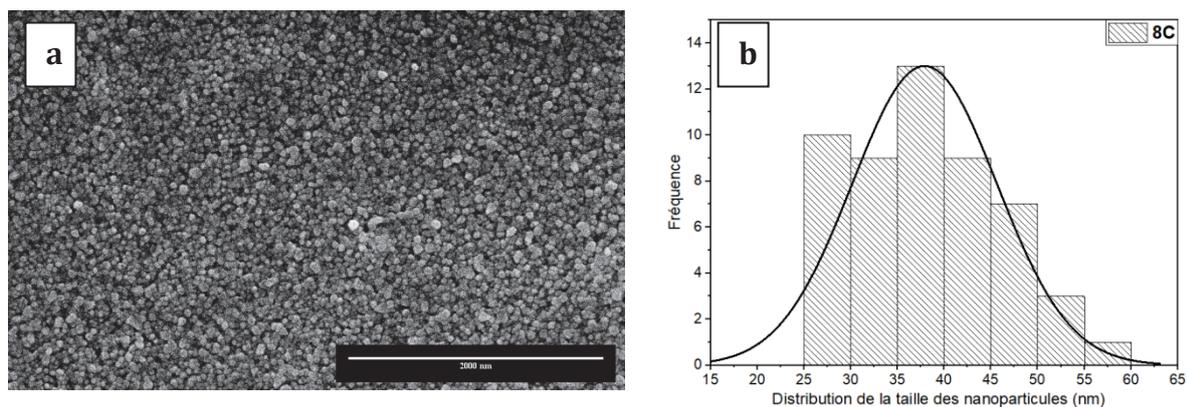


Figure III.8 (a) : Image MEB d'une couche d'amorce ZnO obtenue avec 2-méthoxyéthanol et huit couches (b) : Histogramme de distribution de taille des grains.

II.3. Caractérisation structurale des couches d'amorce :

Ce paragraphe présente de façon systématique l'influence des paramètres de dépôt, la nature du solvant, le nombre de couches et la durée de recuit sur les propriétés structurales des films.

La figure III.9 présente les diffractogrammes de rayons X (DRX) des films de ZnO déposés sur substrat ITO/PET avec différents nombres de couches (4, 8, 12 et 14 couches) dans deux solvants différents (2-méthoxyéthanol et l'isopropanol).

Quatre pics de diffraction caractéristiques sont observés à des angles 2θ de $30,70^\circ$; $34,42^\circ$; $36,39^\circ$ et $45,50^\circ$, correspondant aux plans (100), (002), (101) et (102) respectivement. Ces pics sont entièrement indexés et attribués à la phase unique de ZnO de structure hexagonale de type wurtzite (fiche n°. 036-1451). Les paramètres de maille de la structure cristalline calculés à partir de la relation de Bragg sont d'environ $a = b = 3,00 \text{ \AA}$ et $c = 5,19 \text{ \AA}$.

Les deux pics de diffraction marqués par * correspondent au substrat ITO/PET, sont situés à des valeurs 2θ égales à $49,86^\circ$ et $53,69^\circ$. La présence de ces pics indique que le substrat est également cristallin et peut être utilisé comme un support adéquat pour la croissance des couches minces de ZnO.

Les tableaux III.3 et III.4 récapitulent les données calculées à partir des diffractogrammes : la taille de cristallites (D), les paramètres de maille et la densité de dislocation (δ) inversement proportionnelle au carré de la taille des cristallites $\delta = \frac{1}{D^2}$

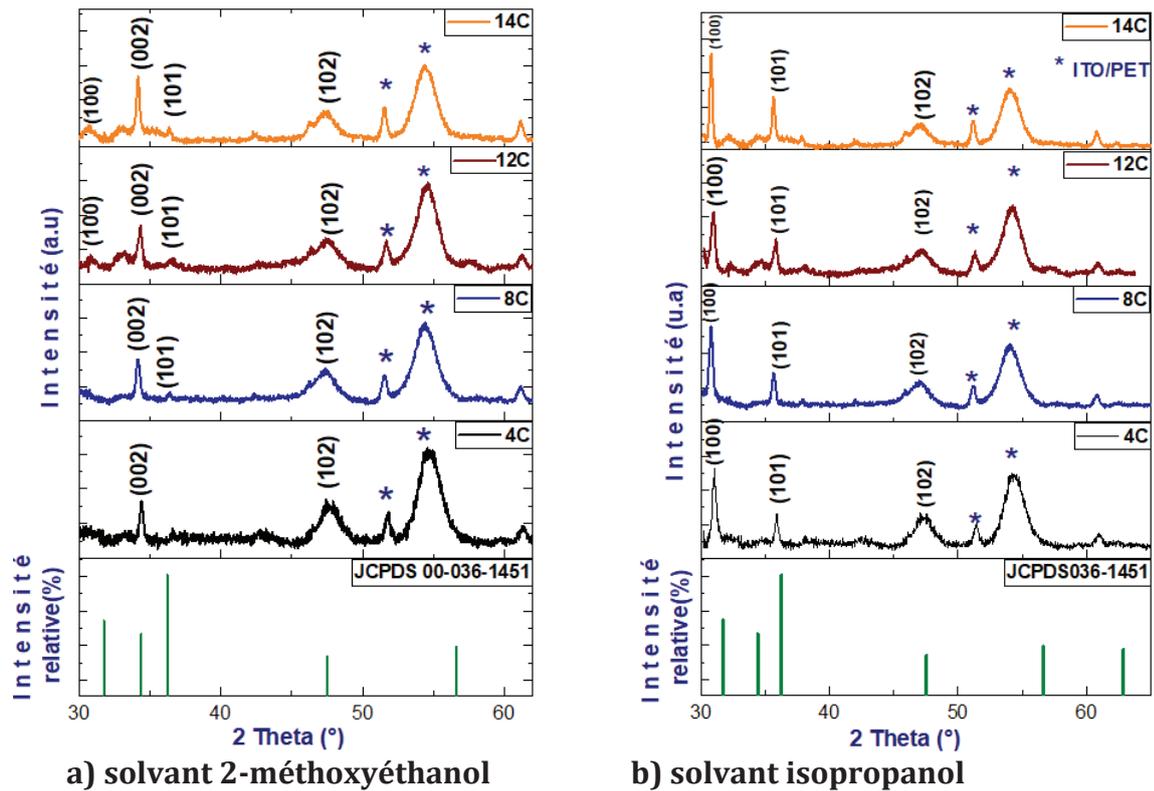


Figure III.9 : Diffractogrammes de RX des couches tampons de ZnO sur substrat ITO/PET avec différents nombres de couches ; 4, 8, 12 et 14C dans deux solvants ; a : 2-méthoxyéthanol, b : isopropanol

Tableau III.3 : Variation des paramètres structuraux des couches tampons de ZnO le long du pic de diffraction (002) en fonction des nombres de couches et de la durée de recuit en utilisant le solvant : 2-méthoxyéthanol

Nombre de couche	Durée de recuit	a (Å)	c (Å)	FWHM(°)	D (nm)	δ (10^{-4} nm $^{-2}$)
4	t ₁	3.006	5.206	0.278	29.916	11.17
	t ₂	3.023	5.236	0.281	29.580	11.42
8	t ₁	2.999	5.195	0.274	30.356	10.84
	t ₂	3.001	5.199	0.319	26.074	14.70
12	t ₁	3.006	5.206	0.378	20.974	22.78
	t ₂	3.007	5.209	0.397	22.001	20.65
14	t ₁	3.013	5.220	0.299	27.808	12.93
	t ₂	3.012	5.217	0.296	28.091	12.67

Tableau III.4 : Variation des paramètres structuraux des couches tampons de ZnO le long du pic de diffraction (100) en fonction des nombres de couches et de la durée de recuit en utilisant le solvant : Isopropanol

Nombre de couche	Durée de recuit	$2\theta(^{\circ})$	FWHM ($^{\circ}$)	a (\AA)	D (nm)	$\delta (10^{-4})$ (nm^{-2})
4	t ₁	30.80	0.294	3.334	28,027	12.72
	t ₂	30.36	0.311	3.396	26,467	14.27
8	t ₁	30.59	0.323	3.371	29,949	11.14
	t ₂	30.60	0.275	3.370	25,498	15.38
12	t ₁	30.25	0.273	3.408	30,144	11.00
	t ₂	30.25	0.267	3.408	30,821	10.52
14	t ₁	30.60	0.247	3.370	33.34	8.99

II.3.1. Influence de la nature du solvant :

Le pic de diffraction correspondant à l'orientation cristalline (0 0 2) a été fréquemment observé comme une orientation préférentielle dans les films minces de ZnO synthétisés par la méthode sol-gel (Banari, 2021) ; (Srinivasan, 2008)).

La comparaison de l'intensité des raies montre que pour le 2-méthoxyéthanol, la raie la plus intense est (002) puis (102), (100) et (101). Dans l'isopropanol, les raies correspondent, par ordre décroissant, aux plans (100), (101) et (102). Dans les deux cas, une inversion est observée par rapport au diffractogramme théorique ($I_{(101)} > I_{(100)} > I_{(002)} > I_{(102)}$ cf. tableau II.5). Les résultats montrent que le 2-méthoxyéthanol favorise une orientation quasi exclusive selon l'axe c, tandis que l'isopropanol favorise une orientation selon le plan (100).

Ces résultats suggèrent que la nature du solvant peut influencer la qualité des films minces de ZnO, en termes de cristallinité et d'orientation préférentielle et par conséquent, le contrôle de la croissance ultérieure des fils. La constante diélectrique et le point d'ébullition du solvant sont les deux paramètres clés : la constante diélectrique affecte la solubilité des espèces donc la taille des particules tandis que le point d'ébullition contrôle l'orientation de la croissance et la morphologie de la surface du film (Znaidi, 2010). La température d'ébullition du 2-méthoxyéthanol est d'environ 124°C, tandis que la température d'ébullition de l'isopropanol est d'environ 82°C. Le solvant ayant le point d'ébullition le plus élevé, et donc la pression de vapeur la plus basse, s'évapore plus lentement à 65 °C pendant l'agitation, ce qui favorise une croissance unidirectionnelle de la couche tampon.

II.3.2. Influence du nombre de couches :

L'analyse de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction principal montre les plus faibles valeurs pour les échantillons à 4 et 8 couches (tableau III.3 et III.4). De même, la densité de dislocation (δ) qui représente les défauts dus au décalage de réseau

entre le substrat et la nanostructure, varie dans le même sens. Ceci suggère une meilleure cristallinité pour ces échantillons par rapport aux films plus épais. Cela peut être dû à la formation d'un film plus uniforme et à une croissance cristalline plus régulière.

Les figures III.10 montrent la variation du coefficient de texture $C_{(hkl)}$ en fonction du nombre de couches déposées pour les deux solvants. L'influence de l'épaisseur des couches sur la texture apparaît immédiatement.

Dans le cas du 2-méthoxyéthanol, les coefficients de texture des plans (102), (101) et (100) sont relativement stables pour tous les nombres de couches. Par contre, le coefficient de texture pour le plan (002) varie significativement avec le nombre de couches, augmentant fortement pour les nombres de couches élevés avec un maximum à 2.60 pour un film d'amorce à 8C. Cette évolution du coefficient de texture peut être due au point d'ébullition du solvant choisi (le 2-méthoxyéthanol 124,1°C). L'échantillon 8C est donc fortement texturé, avec un degré d'orientation préférentielle de 1.09 qui tend vers ($\sqrt{3} = 1.73$) très favorable à la croissance ultérieure de nanofils.

Dans le cas de l'isopropanol, le coefficient de texture est le plus élevé pour le plan (100), mais l'orientation des cristallites est moins marquée, les échantillons sont polycristallins.

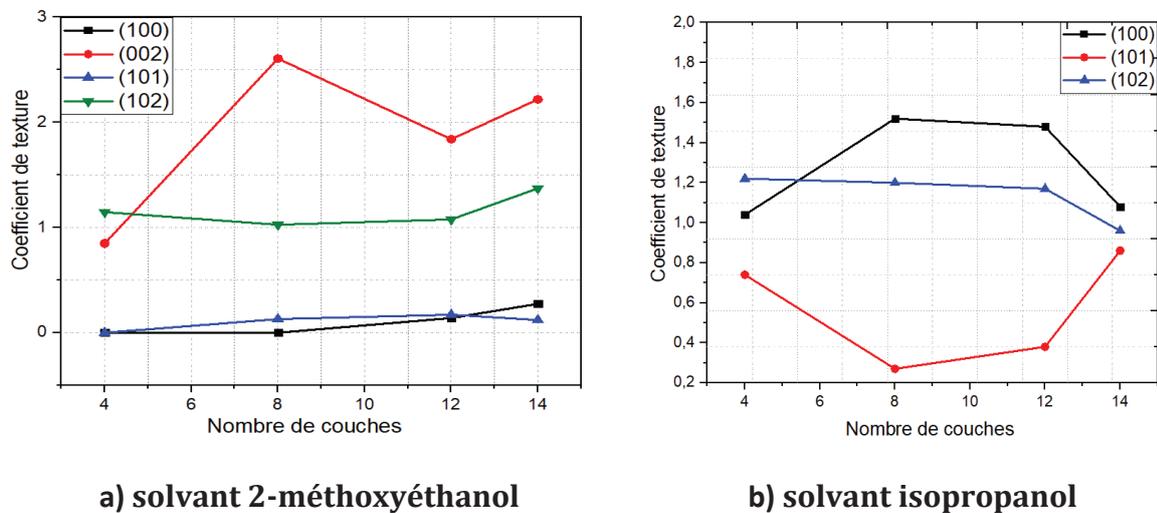


Figure III.10 : Evolution du coefficient de texture des couches d'amorce de ZnO en fonction du nombre de couches déposées avec (a) : le 2-méthoxyethanol (b) l'isopropanol

II.3.3. Influence de la durée de recuit :

a) Solvant : 2-méthoxyéthanol

La Figure III.11 compare les diffractogrammes (DRX) des couches pour différentes durée de recuit : 4 heures à 180 °C (t_1) et recuit supplémentaire pendant 2 heures à 180 °C après chaque cycle de 4 couches (t_2). Quelles que soient les conditions, le pic majoritaire

correspond au plan (002) confirmant l'orientation préférentielle le long de l'axe c pour toutes les couches minces de ZnO. Cependant l'intensité des pics est plus élevée pour une durée de recuit (t_1) : pour le film 8C, le rapport des intensités ($I(002)/I(101)$) décroît de 5,28 à 1,27 lorsque l'on enchaîne les 2 recuits (t_1) et (t_2).

De même les résultats de la Figure III.12 montrent que la taille de cristallites et la densité de dislocations varient de manière inversement proportionnelle avec le nombre de couches, indiquant ainsi que les échantillons à faible nombre de couches présentent des propriétés cristallines améliorées. Cela peut être attribué à la diminution du taux de croissance des cristallites à mesure que le nombre de couches augmente, ce qui conduit à une augmentation de la densité de dislocation et à une diminution de la taille de cristallites.

Nous remarquons que la densité de dislocation est la plus faible pour l'échantillon à 8 couches suggère que la croissance est la plus régulière et la cristallinité du film n'est donc pas améliorée par le second recuit (t_2).

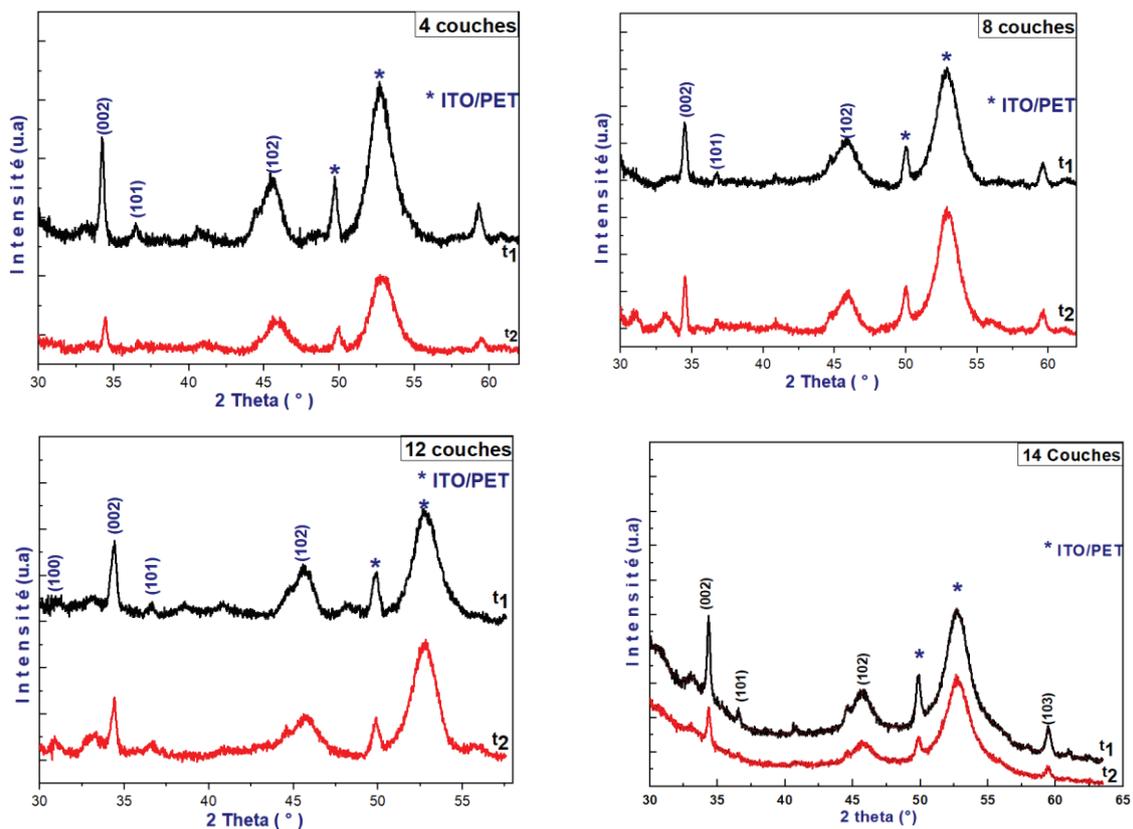


Figure III.11 : Diffractogrammes de RX des couches d'amorce de ZnO déposées avec le 2-méthoxyéthanol pour différents nombres de couches : 4, 8, 12 et 14C et différents temps de recuit ($t_1= 4h$ à une température de 180°C et $t_2=$ après dépôt de 4 couches, recuit supplémentaire 2h à 180°C).

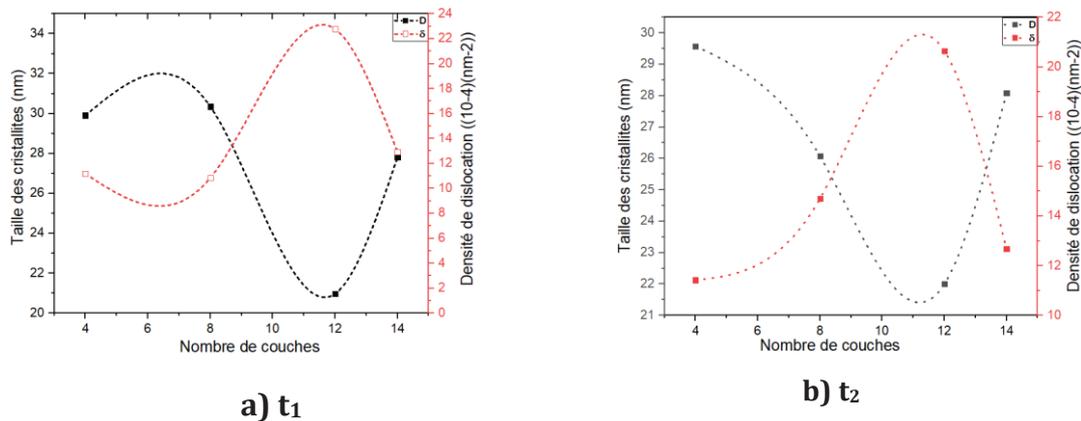


Figure III.12 : La taille cristalline et la densité de dislocation en fonction du nombre de couches de ZnO déposés avec le 2-méthoxyéthanol le long du pic de diffraction (002) pour une durée de recuit : (a) : t_1 et (b) : t_2 .

b) Solvant : isopropanol

Les diffractogrammes sont présentés dans la figure III.13. Quelles que soient les conditions de recuit, les couches ont une structure polycristalline hexagonale avec la présence des pics majoritaires correspondant aux plans (100), (101) et (102). De plus, nous constatons une faible intensité du pic (101) par rapport au pic (100).

Les résultats montrent que la durée de recuit n'a pas d'influence significative sur les propriétés structurales des couches élaborées dans l'isopropanol.

Les échantillons élaborés dans l'isopropanol et avec un nombre élevé de couches présentent des propriétés cristallines améliorées, telles qu'une taille de cristallites plus élevée et une faible densité de dislocations, spécifiquement pour les 12 couches comme le montre la figure III.14. Cela souligne que le choix du solvant et le nombre de couches peuvent influencer de manière significative les propriétés structurales des échantillons obtenus.

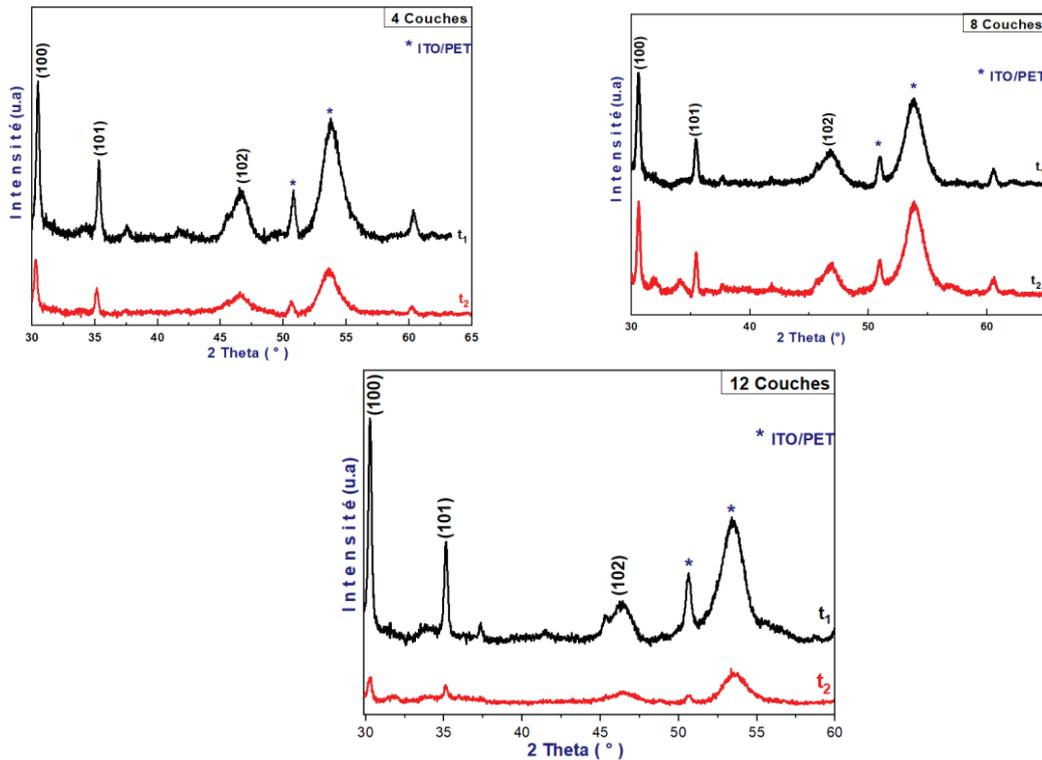


Figure III.13 : Diffractogrammes de RX des couches d'amorce de ZnO déposées avec l'isopropanol pour différents nombres de couches : 4, 8 et 12C pour différents temps de recuit ($t_1= 4h$ à une température de $180^\circ C$ et $t_2=$ après dépôt de 4 couches, recuit supplémentaire 2h à $180^\circ C$).

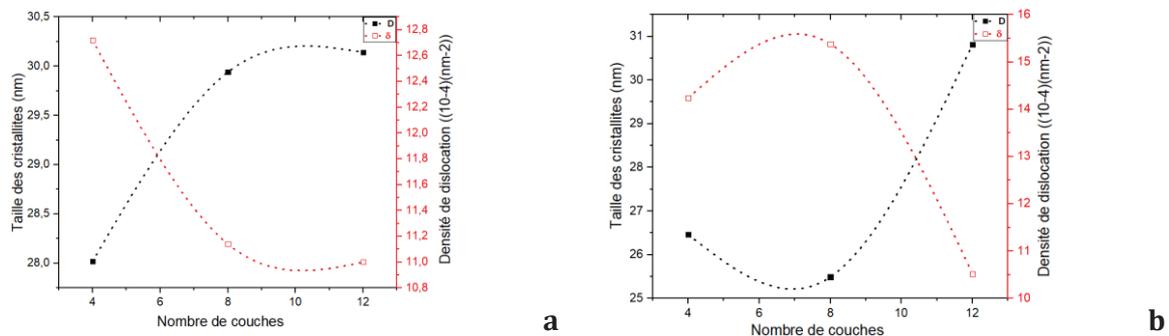


Figure III.14 : La taille cristalline et la densité de dislocation en fonction le nombre de couches de ZnO déposés avec l'isopropanol le long du pic de diffraction (100) pour une durée de recuit : (a) : t_1 et (b) : t_2 .

Les résultats de caractérisation structurale indiquent qu'il est possible d'obtenir la structure hexagonale polycristalline des couches minces de ZnO indépendamment du solvant utilisé (isopropanol ou 2-méthoxyéthanol). On constate qu'avec le 2-méthoxyéthanol, le pic (002) présente un coefficient de texture très élevé par rapport aux autres pics, autrement dit, c'est l'orientation préférentielle suivant l'axe c que l'on cherche pour la croissance ultérieure des nanofils. Par conséquent, nous avons choisi d'utiliser les échantillons élaborés avec ce solvant pour la croissance des nanofils de ZnO, car les recherches antérieures de (Song, 2007) ont démontré que la croissance des germes d'oxyde de zinc suivant le plan (002) parallèlement à la surface du substrat est idéale pour permettre une croissance de nanofils perpendiculaire au substrat. Cette orientation favorise la croissance des nanofils à partir des plans (002) des germes, qui constituent les bases des NFs.

II.3. Propriétés optiques :

II.3.1. Spectroscopie UV-Visible :

a) Influence du nombre de couches

La figure III.15(a) illustre les spectres de transmission dans un domaine de longueurs d'onde 350-1000nm, pour les couches d'amorce de ZnO déposées avec le 2-méthoxyéthanol. Les films élaborés avec 4 et 8 couches présentent une transmission optique élevée de l'ordre de 90% pour $\lambda \geq 400$ nm, ce qui indique une bonne transparence dans le visible.

Pour $\lambda \leq 400$ nm, la transmission optique est considérablement réduite, en particulier pour les échantillons avec 12 et 14 couches, où la transmission est proche de 0%. Cette absorption peut être utilisée pour la détermination du seuil d'absorption optique.

D'autre part, ce spectre présente des franges d'interférence dues à la différence d'indice de réfraction entre le substrat PET (1.56-1.61) et le film ITO (1.78-2.09) (Yeong, 2012). Cette différence d'indice de réfraction provoque des interférences constructives et destructives de la lumière qui est réfléchi par ces deux couches.

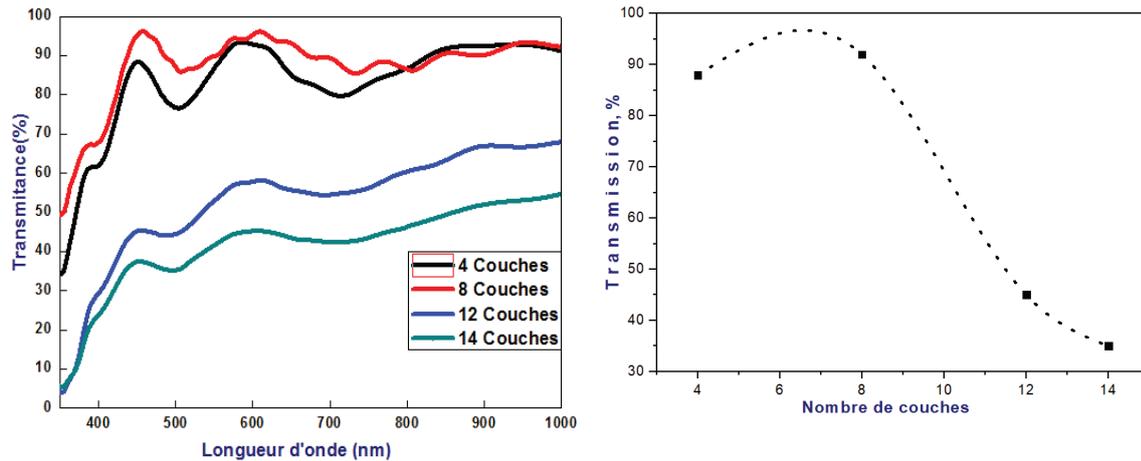


Figure III.15 : a) Spectres de transmission optique des couches d'amorce de ZnO déposées avec le 2-méthoxyéthanol pour différents nombres de couches ; b) Evolution de la transmission optique à la longueur d'onde 450nm en fonction du nombre de couches (courbe de tendance).

La figure III.15(b) présente la transmission optique pour les différents nombres de couches à une longueur d'onde fixée à 450nm, la couche tampon 8C a la plus grande transmission à cette longueur d'onde, avec une valeur de 92%. Puis elle décroît drastiquement à 36% pour 14C.

Les films d'amorce de ZnO avec un nombre de couches élevé sont moins transparents, ce qui peut être dû à l'augmentation de la densité de défauts et de la rugosité de surface associée à l'augmentation de l'épaisseur de la couche et par conséquent, peut entraîner une diminution de la transparence. En effet, plus il y a de matière, plus la quantité de lumière absorbée ou dispersée augmente, ce qui peut réduire la transparence de la couche. De plus, une augmentation du nombre de couches peut entraîner la formation de défauts dans la structure de la couche, qui peuvent également contribuer à une réduction de la transparence. Cette tendance a été observée par d'autres chercheurs dans des études similaires sur le ZnO (Boukhari, 2021).

b) Influence de la durée de recuit

La figure III.16 montre l'effet de la durée de recuit sur la transmission optique des couches tampon de ZnO préparés avec une solution de 2-méthoxyéthanol.

Nous remarquons que la valeur de la transmission pour une courte durée de recuit de 4h (t_1) est légèrement supérieure à celle d'une durée de recuit plus longue (t_2), ce qui est cohérent avec les résultats DRX (pics de diffraction plus intenses et plus étroits, indiquant une meilleure cristallinité et une meilleure orientation cristalline des couches). La durée de recuit a donc un impact léger sur les propriétés optiques des couches tampon de ZnO et cela peut être dû au fait que le recuit supplémentaire favorise la formation de défauts dans la structure cristalline, tels que des lacunes d'oxygène ou des interstitiels de zinc, qui peuvent absorber la lumière et réduire la transmission optique.

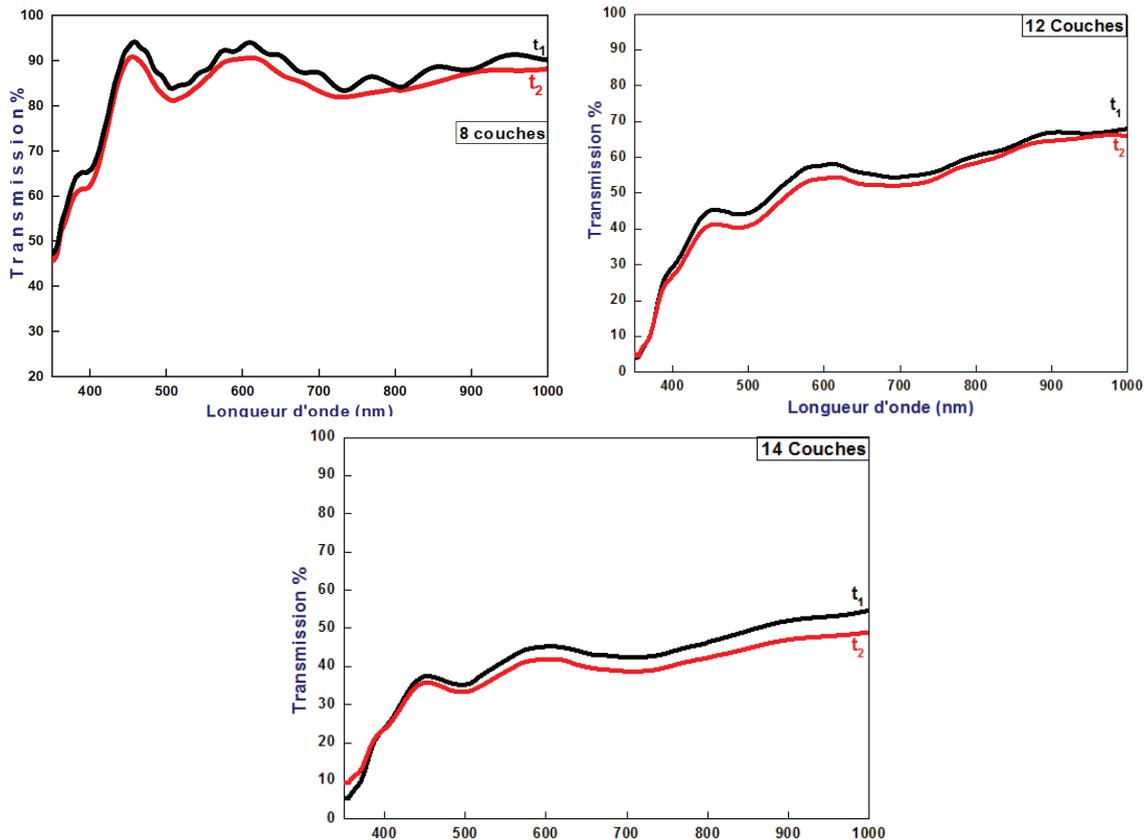


Figure III.16 : Spectres de transmission optique des couches d'amorce de ZnO déposées avec le 2-méthoxyéthanol en fonction du nombre de couches et du temps de recuit $t_1=4h$ à $180^\circ C$, $t_2=$ recuit supplémentaire $2h$ à $180^\circ C$ après dépôt de 4 couches.

II.3.2. Photoluminescence :

Les spectres PL ont été obtenus par excitation laser He-Cd à 266 nm et sont illustrés sur la figure III.17 dans la plage de longueurs d'onde 300 à 500 nm. Les spectres obtenus présentent deux émissions principales. La première émission observée à une longueur d'onde de 377 nm correspond à la transition excitoniques dans la bande interdite (ou bande de gap) du ZnO (You, 2019). La seconde émission dans le domaine du visible est observée à 460nm qui correspond à l'émission bleue.

Cette émission bleue faible et large centrée autour de 2.69 eV provient de la transition électronique entre le niveau donneur peu profond de lacunes d'oxygène et la bande de valence (Bachari, 1999). Toutefois, sa faible intensité laisse penser que ces lacunes sont peu nombreuses.

L'intensité d'émission UV dépend de plusieurs facteurs, notamment de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO. Les positions des pics sont présentées sur la figure III.17.

Nous observons une variation de la longueur d'onde d'émission UV avec le nombre de couches déposées de ZnO. Cela suggère que l'émission UV est sensible à l'épaisseur du matériau. A partir d'un dépôt de huit couches, nous pouvons observer un décalage vers le bleu avec l'augmentation du nombre de couches de ZnO.

Ce comportement peut s'expliquer par l'amélioration des processus de recombinaison non radiatifs liés à la création de défauts. Il est assez courant que les défauts de surface et/ou les défauts natifs dans le volume (vacances d'oxygène, vacance de zinc...) produisent des centres de recombinaison non radiatifs (Bekkari, 2017).

Le rapport d'intensité d'émission ($\frac{I_{UV}}{I_{bleu}}$) observé à 8 couches est le plus élevé, atteignant environ 6,57. Cela suggère une recombinaison électron-trou importante, ce qui signifie que les porteurs de charge sont capturés et recombinés de manière efficace, ce qui entraîne une intensité d'émission plus élevée.

En revanche, le rapport d'intensité d'émission à 14 couches est plus faible, environ 0,75. Cette diminution peut être attribuée à plusieurs facteurs. L'une des raisons possibles est la présence d'une couche tampon trop épaisse qui ne peut pas absorber suffisamment de lumière UV, réduisant ainsi l'intensité d'émission. De plus, une densité de défaut élevée dans cette couche tampon peut également contribuer à une faible intensité d'émission.

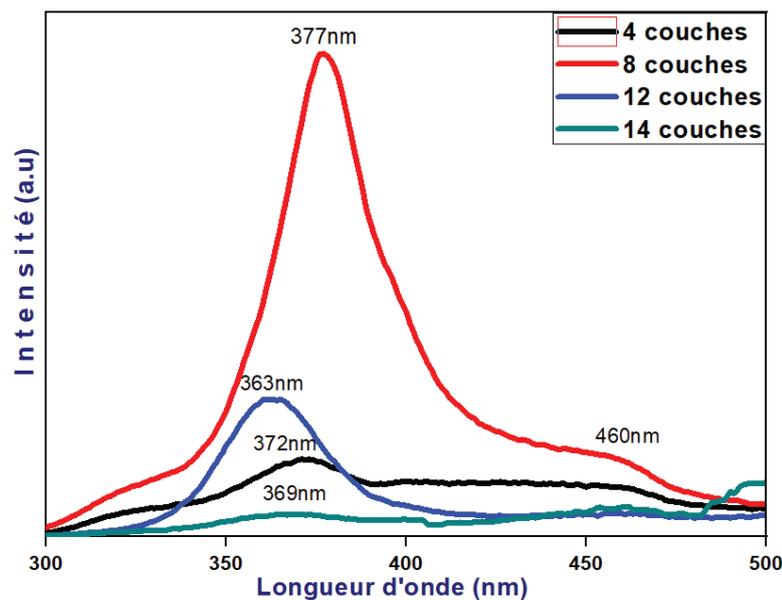


Figure III.17 : Spectres de Photoluminescence des couches tampons de ZnO pour différentes couches 4, 8, 12 et 14C avec le 2-methoxyethanol

III. Conclusion :

Avant la croissance des nanofils, une couche tampon de ZnO est déposée sur le substrat ITO/PET, ayant pour rôle de fournir des sites de nucléation. Par la suite, les nanofils de ZnO seront synthétisés en utilisant la méthode de croissance par voie hydrothermale.

Cette couche tampon est considérée comme réduisant le décalage de réseau, fournissant une faible barrière d'activation pour la croissance des nanofils, et diminuant la rugosité de surface du film conducteur et pour avoir ensuite des réseaux de nanofils bien alignés qui sont développés à partir de ces sites de nucléation de ZnO (Wei, 2019).

Des tentatives sont faites pour améliorer la mouillabilité de la surface de l'ITO en utilisant un autre type de solvant le 2-méthoxyethanol, ce qui nous a permis de résoudre le problème.

Par conséquent, le nombre des couches et le temps de recuit sont toutes les deux modifiées pour améliorer la couverture de ZnO sur les substrats. Une solution aqueuse avec le 2-méthoxyethanol à base de nanoparticules de ZnO est développée, qui, comparée à la solution d'amorce dissous dans l'isopropanol, a de meilleures propriétés d'adhérence avec le substrat.

Ensuite, des couches tampons de ZnO sont obtenues par voie sol-gel associé au dépôt par spin coating à partir d'une solution aqueuse d'acétate de zinc sur des substrats de verre et de PET recouvert d'une couche d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO/PET). Le dépôt d'une fine couche tampon de ZnO sur les substrats avant la croissance des nanofils de ZnO orientés selon l'axe c avec des dimensions contrôlables est nécessaire avec les paramètres d'optimisation suivante qui se présentent par une solution d'acétate de zinc avec le 2-méthoxyéthanol et le MEA, un dépôt de huit couches d'oxydes de zinc avec une courte durée de recuit égale à 4 heures pour permettre une couverture maximale et parfaite du substrat et qui améliore aussi l'orientation des germes formant cette couche tampon.

Références

- Bachari, E. M. (1999). Structural and optical properties of sputtered ZnO films. *Thin solid films* , 348(1-2), 165-172.
- Banari, M. &. (2021). Effect of the seed layer on the UV photodetection properties of ZnO nanorods. *Materials Science and Engineering: B* , 272, 115332.
- Baskoutas, S. &. (2010). Conventional optics from unconventional electronics in ZnO quantum dots. *he Journal of Physical Chemistry C* , 114(20), 9301-9307.
- Bekkari, R. B. (2017). Influence of the sol gel synthesis parameters on the photoluminescence properties of ZnO nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing* , 71, 181-187.
- Boukhari, A. D. (2021). Thickness effect on the properties of Mn-doped ZnO thin films synthesis by sol-gel and comparison to first-principles calculations. *Ceramics International* , 47(12), 17276-17285.
- Guillemin, S. R. (2013). Formation mechanisms of ZnO nanowires: the crucial role of crystal orientation and polarity. *The Journal of Physical Chemistry C* , 117(40), 20738-20745.
- Jiang, P. Z. (2007). Hierarchical shelled ZnO structures made of bunched nanowire arrays. *Advanced Functional Materials* , 17(8), 1303-1310.
- Kim, D. &. (2019). Improving of the Rise and Decay Rates of an Ultraviolet Photodetector Using Stepwise Annealed ZnO Nanorods. *physica status solidi(a)* , 216(9), 1800929.
- Kshirsagar, S. D. (2013). Photoluminescence study of ZnO nanowires with Zn residue. *Journal of luminescence* , 26-31.
- Min, G. P. (2005). Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions. *Journal of Solid State Chemistry* , 1864-1873.
- Musat, V. T. (2004). Al-doped ZnO thin films by sol-gel method. *Surface and Coatings technology* , 180, 659-662.
- Nazia, F. N. (2019). Growth and characterization of ZnO nanocones on flexible substrate by hydrothermal method. *Materials Today: Proceedings* , 247-255.
- Song, J. L. (2007). Effect of Seed Layer on the Growth of ZnO Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C* , 111(2), 596-600.
- Srinivasan, G. G. (2008). Influence of post-deposition annealing on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel and spin-coating method. *Superlattices and Microstructures* , 43(2), 112-119.
- Wei, Y. F. (2019). Using different ions in the hydrothermal method to enhance the photoluminescence properties of synthesized ZnO-based nanowires. *Electronics* , 446.
- Yeong, H. K. (2012). Controllable electrochemical synthesis of ZnO nanorod arrays on flexible ITO/PET substrate and their structural and optical properties. *Applied Surface Science* , 99-104.

Chapitre III : Optimisation des couches minces de ZnO par voie sol-gel sur différents types de substrats

You, S. P. (2019). Tuning ZnO nanorods photoluminescence through atmospheric plasma treatments. *APL Materials*, 7(8), 081111.

Zhu, M. W. (2008). Investigation of correlation between the microstructure and electrical properties of sol-gel derived ZnO based thin films. *Journal of Applied Physics*, 104(7), 073113.

Znaidi, L. (2010). Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering: B*, 174 (1-3), 174(1-3), 18-30.

Chapitre IV :
Elaboration par voie hydrothermale et
caractérisation des nanofils de ZnO

L'objectif principal de ce chapitre est de faire une étude systématique de l'influence des paramètres de croissance des nanofils (NFs) de ZnO afin d'optimiser l'élaboration de NFs parfaitement alignés perpendiculairement au substrat, en vue de leur application dans les cellules photoélectrochimiques. Un objectif spécifique est de contrôler la morphologie et les dimensions des nanofils de ZnO, notamment leur diamètre et leur longueur. La méthode de synthèse utilisée est la voie hydrothermale. Sur la base de ce qui précède dans le chapitre 3, les essais de croissance des NFs seront effectués sur les deux types de couche d'amorce déposées sur substrat ITO/PET par le procédé sol-gel associé au spin-coating en utilisant deux solvants différents, à savoir le 2-méthoxyethanol (S1) et l'isopropanol (S2). Ce chapitre se concentre sur l'étude de l'influence des concentrations de précurseurs et du taux de remplissage de l'autoclave sur la structure cristalline et l'orientation des nanofils de ZnO, ainsi que sur les propriétés morphologiques et optiques des NFs pour les deux séries d'échantillons de couches tampons (S1) et (S2).

I. Protocole de croissance des NFs

I.1. Les différentes conditions expérimentales :

Le protocole de la synthèse des nanofils de ZnO par la méthode hydrothermale s'est inspiré d'un protocole utilisé par (Jeong, 2011). La solution aqueuse de précurseur est un mélange de quantités équimolaires de nitrate de zinc hexahydraté $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ et d'hexaméthylènetétramine [HMTA, $(CH_2)_6N_4$]. Cette solution est ensuite agitée à l'aide d'un agitateur magnétique à température ambiante pendant trois heures pour assurer une dissolution suffisante des produits. La solution homogène obtenue est versée dans un récipient en téflon dans un autoclave en acier inoxydable. Les substrats sont immergés verticalement dans la solution de précurseur. L'autoclave en acier inoxydable est ensuite placé dans une étuve et chauffé à une température constante de 90 °C pendant 5h. Une fois la réaction terminée, l'autoclave est refroidi à température ambiante et les substrats sont retirés du téflon, rincés avec de l'eau ultra-purifiée (18 M Ω .cm) pour éliminer les résidus intermédiaires de réaction, puis séchés à 80 °C pendant 15 min.

Dans une première série d'expériences seront étudiés l'effet de la concentration de précurseur (25-50-75-100 mmol/L) et le taux de remplissage de l'autoclave (20-50-70-90%).

Dans une seconde série, la concentration de précurseur et le taux de remplissage étant optimisés, seront étudiés l'influence du temps (2-5-10h) et de la température (70-90-110°C) de croissance des NFs. Le tableau IV.1 récapitule les paramètres expérimentaux de la 1^{ère} série utilisés pour optimiser la croissance des nanofils de ZnO sur les couches tampons préparées avec les deux solvants. Il est important de noter que les films de couche d'amorce employés sont constitués de 8 couches (cf. chapitre 3).

Tableau IV.1: Conditions expérimentales de la 1^{ère} série d'expériences pour chaque type de couche d'amorce (S1) solvant 2-méthoxyéthanol (S2) solvant isopropanol

Taux de remplissage (%)	Concentrations des précurseurs (mM) [Zn] / [HMTA] = 1	Temps de dépôt (h)	Température de croissance (°C)	Couches d'amorce
20	25	5	90	8C (S1) 8C (S2)
	50			
	75			
	100			
50	25	5	90	8C (S1) 8C (S2)
	50			
	75			
	100			
70	25	5	90	8C (S1) 8C (S2)
	50			
	75			
	100			
90	25	5	90	8C (S1) 8C (S2)
	50			
	75			
	100			

I.2. Comportement thermique lors de la croissance en autoclave – suivi par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

L'objectif de cette partie originale est de rationaliser les paramètres de croissance des NFs en associant les informations fournies par le calorimètre de type Calvet C80 et la synthèse hydrothermale. Pour collecter un maximum d'informations, deux séries d'expériences ont été menées dans les mêmes conditions que les synthèses en autoclave. Dans un premier temps, l'influence de la concentration des précurseurs puis dans un deuxième temps, l'influence du taux de remplissage ont été examinées.

Le nitrate de zinc hexahydraté est aisément solubilisé dans l'eau (environ 55w% à 25°C). Le HMTA solide est un peu hygroscopique et largement soluble (environ 600g/L à 25°C). La figure IV.1 présente les thermogrammes de solutions aqueuses de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ à 75mM et HMTA à 75 mM. Outre un petit pic endothermique vers 30°C qui peut correspondre à la solubilisation, le HMTA est stable jusqu'à plus de 120°C donc bien au-delà des conditions de synthèse hydrothermale des NFs.

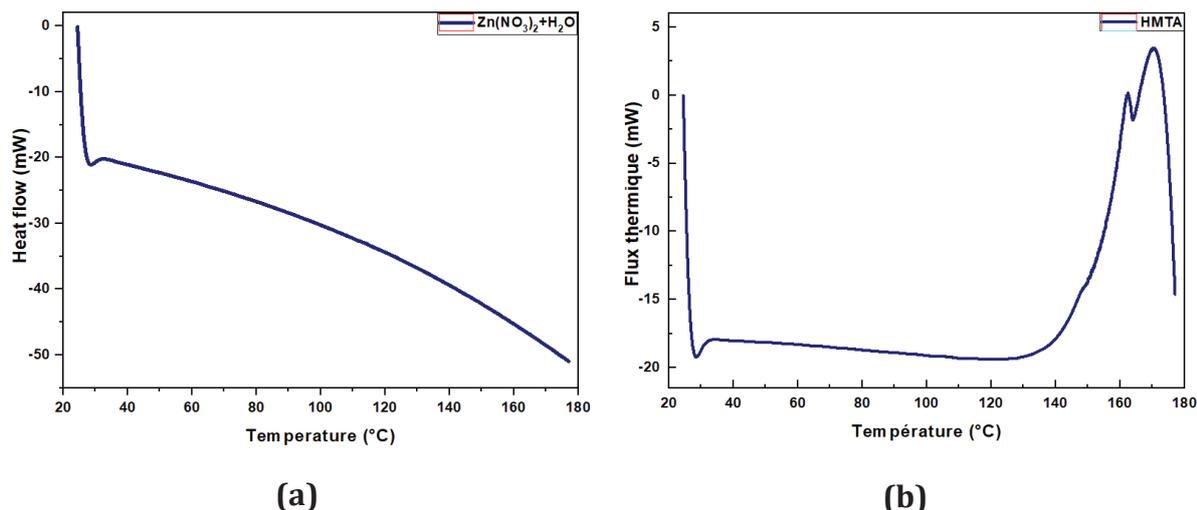


Figure IV.1 : Thermogramme (a) d'une solution aqueuse de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ à 75mM (b) d'une solution aqueuse de HMTA à 75mM.

I.2.1. Influence de la concentration des précurseurs :

Les courbes DSC présentées dans la figure IV.2 montrent les caractéristiques thermiques de mélanges $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) + HMTA$ en solution aqueuse à différentes concentrations (25 mM, 50 mM, 75mM et 100mM). La mesure a été effectuée à un taux de remplissage de 50%, soit 3 mL de la solution, en utilisant des vitesses de chauffage de 0.1°C/min et de refroidissement de 0.5°C/min, avec une température maximale de 180°C. Les courbes montrent la présence de deux pics endothermiques et un pic exothermique :

- le premier pic endothermique est observé à environ 30°C comme sur la courbe du HMTA seul ;
- le deuxième pic endothermique s'étale entre 60°C et 110°C et la température du sommet décroît lorsque la concentration des solutions augmente. La surface du pic (donc l'énergie mise en jeu) est proportionnelle à la concentration des solutions et nulle lorsque qu'il n'y a pas d'ions Zn^{2+} , ce qui est caractéristique d'un phénomène thermodynamique ;
- le dernier pic, exothermique, très large et mal défini est observé à des températures comprises entre 134 et 150°C et est lié au HMTA.

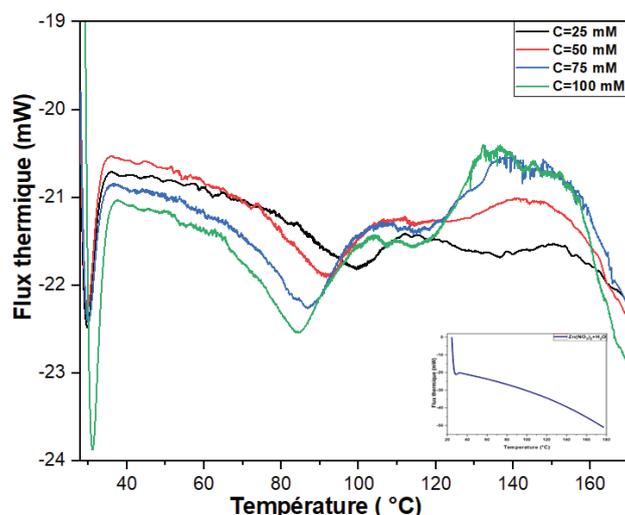


Figure IV.2 : Thermogrammes de la réaction $Zn(NO_3)_2$ hexahydraté + HMTA (1:1) en solution aqueuse à différentes concentrations 25mM, 50mM, 75mM et 100mM et un taux de remplissage de 50%.

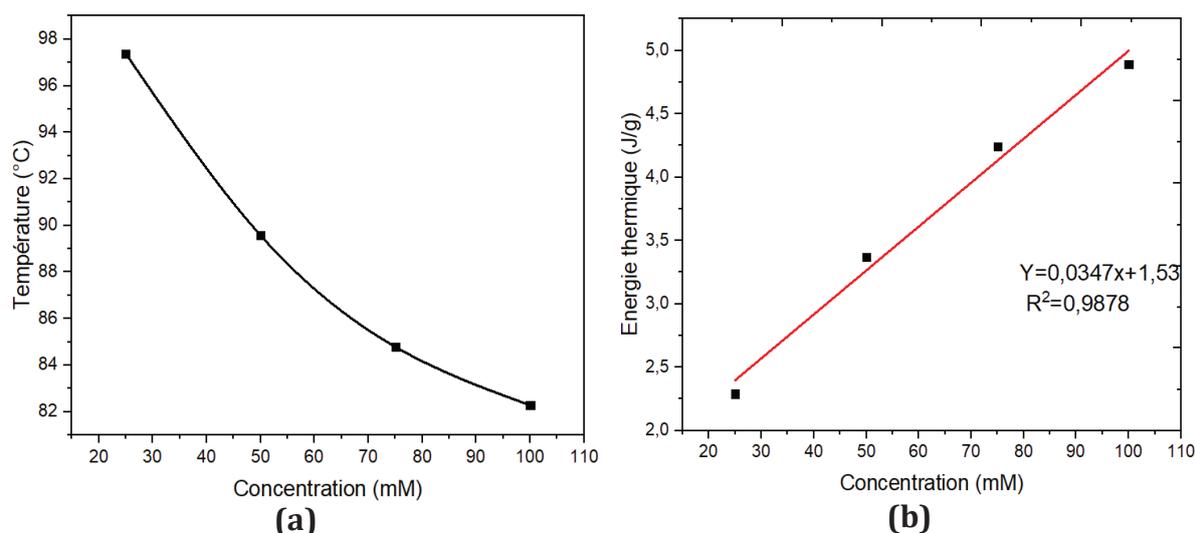


Figure IV.3 : (a) Variation de la température du sommet du second pic endothermique en fonction de la concentration de précurseurs (b) Variation de l'énergie du second pic endothermique en fonction de la concentration de précurseurs

I.2.2. Influence du taux de remplissage :

La superposition des courbes d'analyse thermique enregistrées sur une solution de précurseur 75mM et différents taux de remplissage de la cellule est présentée figure IV.4. L'allure des courbes est parfaitement similaire avec 3 pics, mais le sommet du deuxième pic endothermique reste quasiment constant : de 83,7 à 85,0°C pour les taux de remplissage variant de 16,7%, 33,3%, 50,0% et 66,7%. Ceci indique que le taux de remplissage affecte peu la pression au sein de l'enceinte fermée, et donc que l'autoclave permet simplement de limiter l'évaporation du solvant.

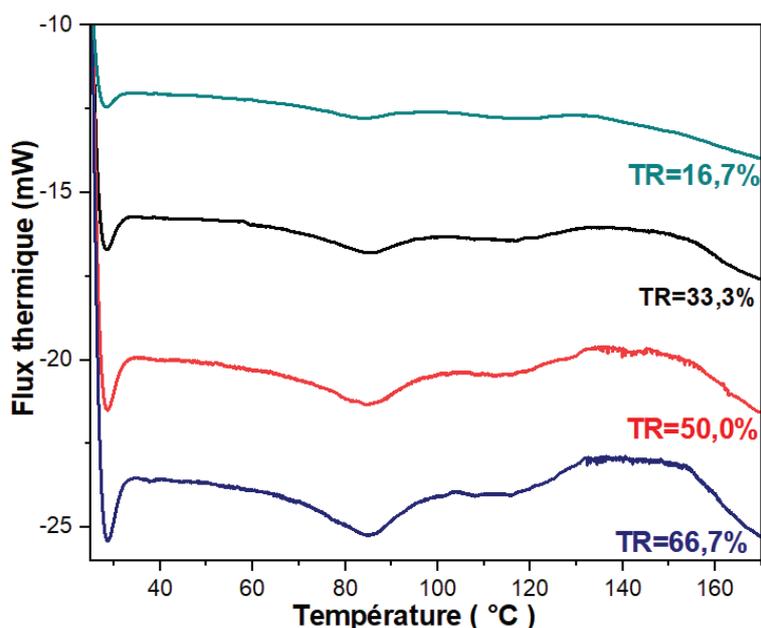


Figure IV.4 : Thermogrammes de la réaction $Zn(NO_3)_2$ hexahydraté + HMTA (1:1) à différents taux de remplissage 16.7%, 33.3%, 50.0% et 66.7% et concentration 75mM.

I.2.3. Interprétation des phénomènes calorimétriques :

Liang et al. (Liang, 2014) ont proposé un mécanisme de croissance anisotrope de ZnO à partir du mélange $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ + HMTA, en suivant la cinétique de consommation de Zn^{2+} dans la solution et en caractérisant les précipités formés par DRX et spectroscopie infrarouge :

- à 20°C, la quantité de Zn^{2+} en solution ne varie pas ;
- à partir de 65°C, Zn^{2+} est rapidement consommé et une phase « gel-like » intermédiaire se forme, de formule $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ appelé LBZN (layered basic zinc nitrate) ;
- aucun processus de dissolution / reprécipitation n'étant observé par la suite, la croissance de ZnO résulte d'une transformation à l'état solide à partir de l'intermédiaire LBZN selon le processus $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow LBZN \rightarrow ZnO$. Cette transformation s'accompagne d'un relargage progressif des ions nitrates au fur et à mesure de la croissance de ZnO.

La formation de cet intermédiaire peut correspondre en température au 2^{ème} pic endothermique. Pour confirmer cette hypothèse, le DRX de la poudre récupérée après avoir stoppé un thermogramme à 110°C identifie clairement ZnO polycristallin, parfaitement cristallisé et pur (figure IV.5).

L'énergie associée à la formation de l'intermédiaire LBZN est estimée, figure IV.6, en rapportant l'énergie du pic endothermique à la quantité d'ions Zn^{2+} . Malgré la dispersion des points due aux très faibles quantités de produit utilisées, la courbe de tendance linéaire conclue à une énergie de 53 kJ/mol Zn^{2+} . Nous confirmons par cette étude le mécanisme de

croissance de ZnO à partir d'une solution $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ + HMTA, et l'importance de la concentration de la solution de précurseur, la phase de croissance ayant lieu vers 90°C. Utérieurement nous étudierons l'influence de la température et du temps de croissance sur les NFs élaborés.

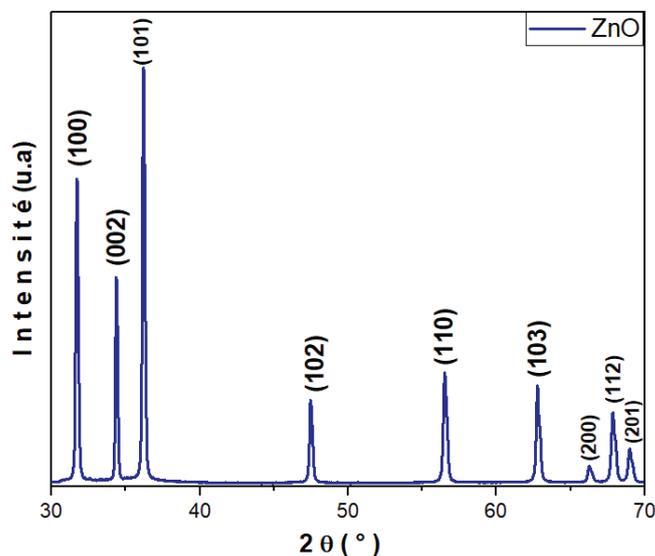


Figure IV.5 : Diffractogramme RX de la poudre récupérée après thermogramme stoppé à 110°C (solution 75 mM, taux remplissage 50%, Vitesse chauffe 0.1°C/min)

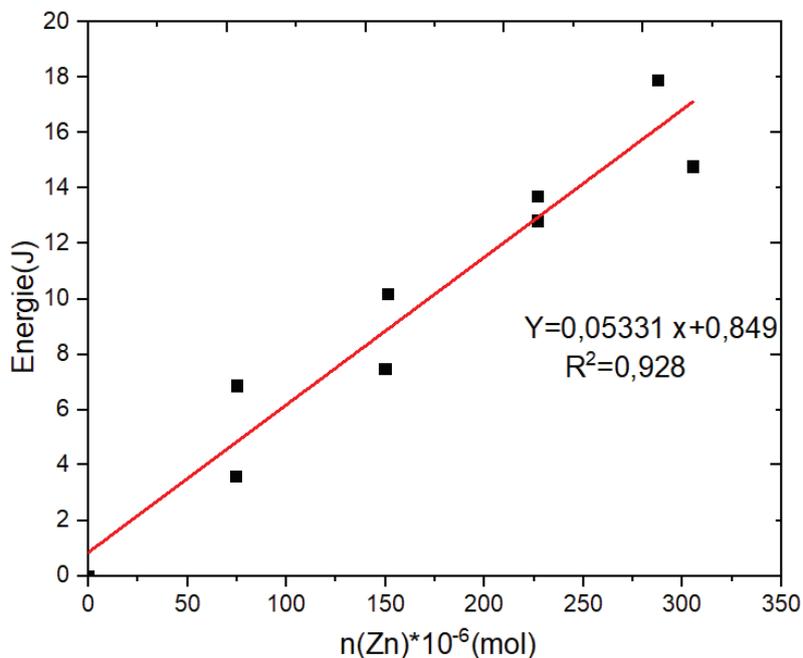


Figure IV.6 : Variation de l'énergie de formation de l'intermédiaire LBZN (second pic endothermique) en fonction de la quantité de Zn^{2+}

II. Caractérisation morphologique et structurale des NFS de ZnO :

II.1. Influence de la couche d'amorce

Dans le but de mettre en évidence le rôle de la couche tampon déposée au préalable sur le substrat ITO/PET, la figure IV.7 illustre des images MEB des nanostructures de ZnO obtenues par voie hydrothermale, sans couche d'amorce et avec les 2 types de couches déposées au chapitre 3.

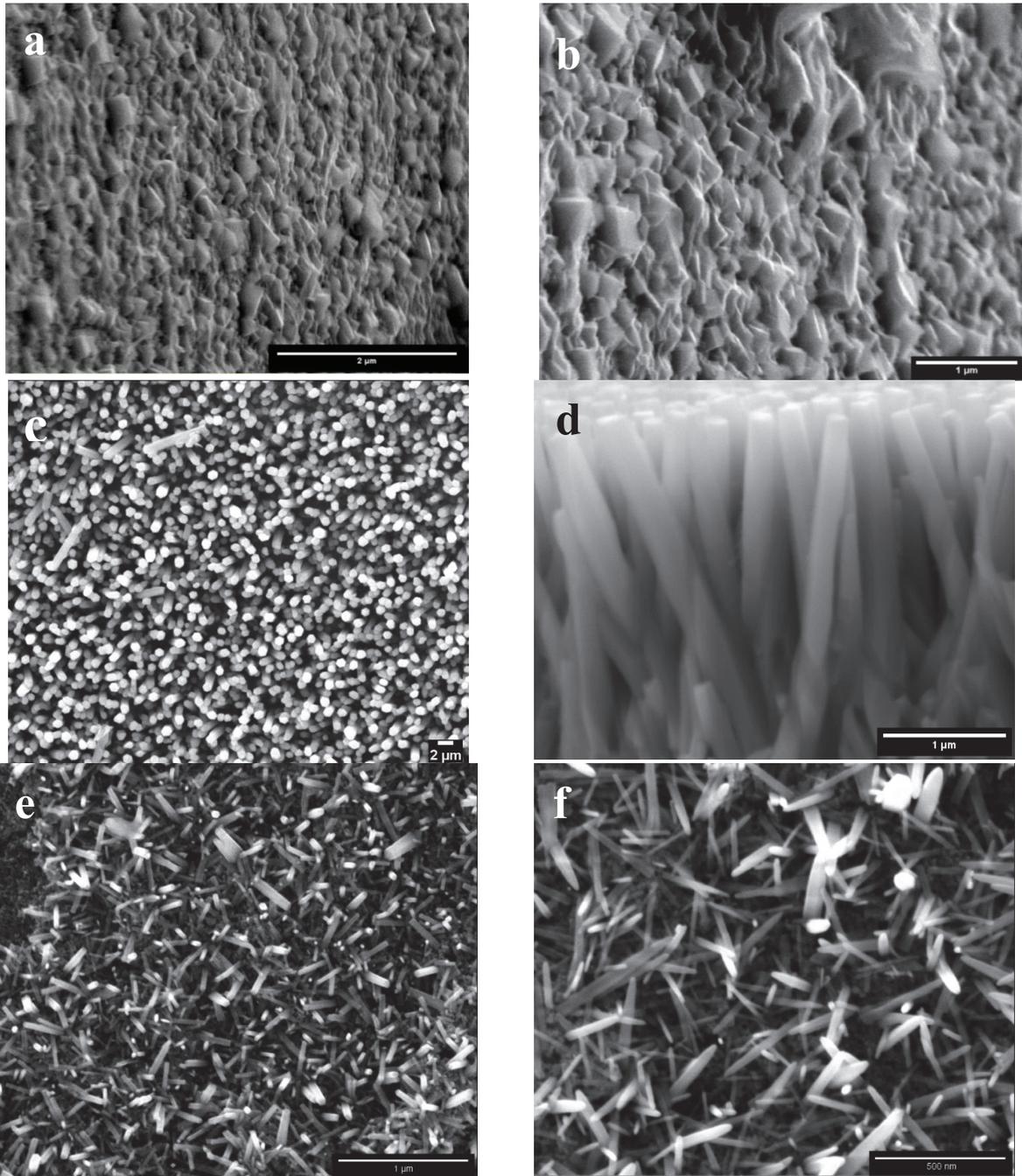


Figure IV.7 : Images MEB de nanostructures de ZnO déposées par voie hydrothermale à partir d'une solution de précurseur à 75mM et taux de remplissage 50% ; (a) et (b) sur le substrat ITO/PET sans la couche tampon ; (c) en vue de dessus et (d) en vue transversale sur la couche tampon S1 ZnO/ITO/PET ; (e) et (f) sur la couche tampon S2 ZnO/ITO/PET.

Sans couche d'amorce : les figures IV.7 (a) et (b) montrent une surface recouverte de particules de ZnO cubiques et inhomogènes, reflétant une croissance incontrôlée des cristaux dans toutes les directions. Une telle variation de morphologie est causée par le décalage élevé du réseau entre l'ITO ($a = b = c = 10,22 \text{ \AA}$) et le ZnO ($a = b = 3,25 \text{ \AA}$, $c = 5,21 \text{ \AA}$) (Lee, 2005) et rend impossible la croissance directe de nanofils de ZnO.

Avec couche d'amorce S1 ZnO/ITO/PET (solvant 2-méthoxyéthanol) : les images MEB figures IV.7 (c) et (d) montrent une surface bien recouverte de nanofils de section hexagonale, uniformes en termes de diamètre et de longueur, avec un diamètre moyen d'environ 80 nm et une longueur moyenne 2.5 μm . De plus, ils sont perpendiculaires au substrat, ce qui confirme leur croissance verticale le long de la couche tampon de ZnO.

Avec couche d'amorce S1 ZnO/ITO/PET (solvant isopropanol) : les images MEB figures IV.7 (e) et (f) montrent des nanofils de ZnO de morphologies et dimensions variées : extrémités effilées, formes conique ou hexagonale, mais surtout qui ne sont pas bien alignés verticalement sur toute la surface de l'échantillon. Ils sont souvent inclinés et moins denses qu'avec le 2-méthoxyethanol.

Ces observations sont cohérentes avec les diffractogrammes RX (figure IV.8) : si les 3 orientations principales sont présentes (100), (002) et (101), l'intensité $I(002)$ est exacerbée pour la couche d'amorce S1 (124 000 coups) par comparaison à S2 (68 400).

Ces résultats confirment que la surface du substrat est décisive pour l'élaboration de NFs ZnO et que le dépôt préalable d'une couche d'amorce est indispensable pour maîtriser les sites de germination. La couche tampon très fortement texturée obtenue avec le 2-méthoxyéthanol (cf chap3-paragraphe II.3.2) fournit une surface de croissance favorable aux nanofils de ZnO perpendiculairement alignés au substrat.

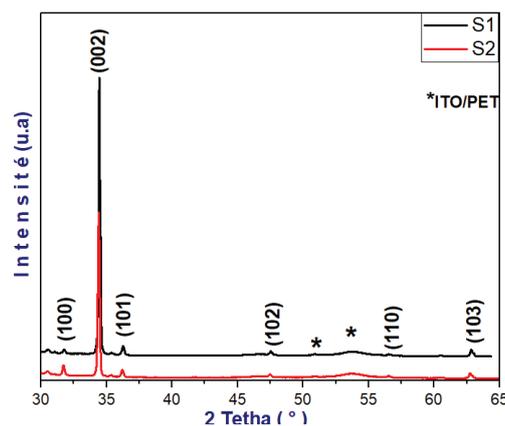


Figure IV.8 : Diffractogrammes de rayons X des nanofils de ZnO déposés sur deux différentes couches d'amorce (S1 : 2-méthoxyéthanol) et (S2 : isopropanol) pour une concentration de 75mM et un taux de remplissage de 50%

II.2. Influence de la concentration des précurseurs :

II.2.1. A partir de la couche d'amorce S1 (2-méthoxyéthanol)

La figure IV.9 montre en vue de dessus l'évolution de la morphologie de nanofils de ZnO en fonction de la concentration des précurseurs (25-50-75-100 mM pour un taux de remplissage de l'autoclave 50%). Nous pouvons observer que la densité du réseau de nanofils augmente progressivement à mesure que la concentration augmente :

- A faible concentration (figure IV.9 (a)) la distribution des NFs est aléatoire et ne recouvre pas la totalité du substrat, l'apport de quantité de matière est insuffisant.
- A forte concentration (figure IV.9 (d)), les nanofils de ZnO s'agrègent pour former des particules en forme de fleur, peut être le résultat d'un processus de croissance causé par une concentration de précurseur trop élevée. Cette morphologie peut réduire la surface active des nanofils et augmenter la densité de défauts de surface.
- Les concentrations moyennes (figure IV.9 (b) et (c)) conduisent à un troisième type de morphologie, constitué de nanofils denses, de section hexagonale et alignés perpendiculairement au substrat (ITO/PET).

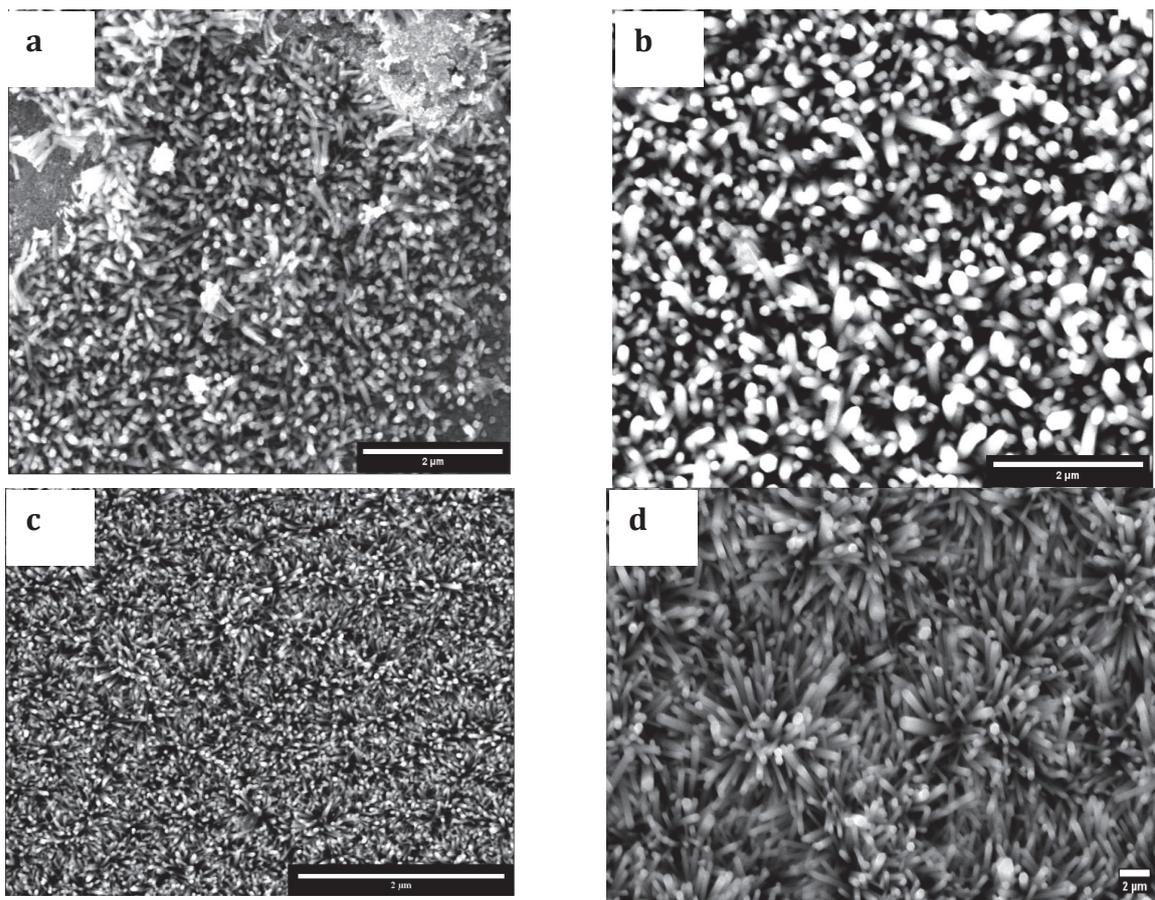


Figure IV.9 : Images MEB (vue de dessus) des nanofils de ZnO en fonction de différentes concentrations de précurseurs (a): 25mM (b): 50mM, (c) :75mM et (d) :100mM avec un taux de remplissage de 50% - couche tampon S1

La figure IV.10 récapitule tous les diffractogrammes de rayons X des NFs élaborés sur des couches tampons (S1) pour des concentrations des précurseurs $C_1=25$ mM, $C_2=50$ mM, $C_3=75$ mM et $C_4=100$ mM et différents taux de remplissage TR= 20 %, 50 %, 70 % et 90 %. Tous correspondent à la structure polycristalline hexagonale wurtzite de ZnO avec les pics situés autour de 31.78° , 34.54° , 36.33° , 47.59° , 56.61° et 62.88° respectivement attribués aux plans (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0) et (1 0 3) d'après la fiche JCPDS n° 00-36-1451.

Pour chaque diffractogramme, on remarque bien la présence majoritaire du pic (002) fin et intense qui confirme la bonne cristallinité des nanofils : les pics fins indiquent une distribution de taille uniforme des nanofils, tandis que les pics intenses indiquent une densité élevée de nanofils dans l'échantillon. Ces deux caractéristiques sont essentielles pour obtenir une structure cristalline homogène avec une bonne qualité cristalline.

Pour chaque taux de remplissage, les intensités $I_{(002)}$ sont plus importantes pour les concentrations élevées en précurseurs (75 et 100 mM). Une concentration plus élevée de précurseurs permet une croissance plus rapide et plus efficace des nanofils dans la direction voulue. Cela conduit à une cristallisation plus homogène des nanofils, qui deviennent plus denses et plus fins, ce qui est reflété par l'amincissement des pics dans les diffractogrammes. Par contre à fort taux de remplissage (90%), l'apport de matière est trop important et les orientations indésirables (100), (101) et (110) croissent aussi.

Les indices de Miller de position, la largeur à mi-hauteur (FWHM), les constantes de réseau (a et c), la distance inter-réticulaire (d), la taille des cristallites (D) et la densité de dislocation pour le pic (002) le plus intense sont résumés dans le tableau IV.3. En considérant seulement la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (002), le diamètre moyen des cristallites est de l'ordre de 41.8 nm. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une concentration égale à 75 mM et un taux de remplissage 50% avec une plus grande homogénéité (FWHM = 0.156°) et une diminution de la densité de défauts cristallins.

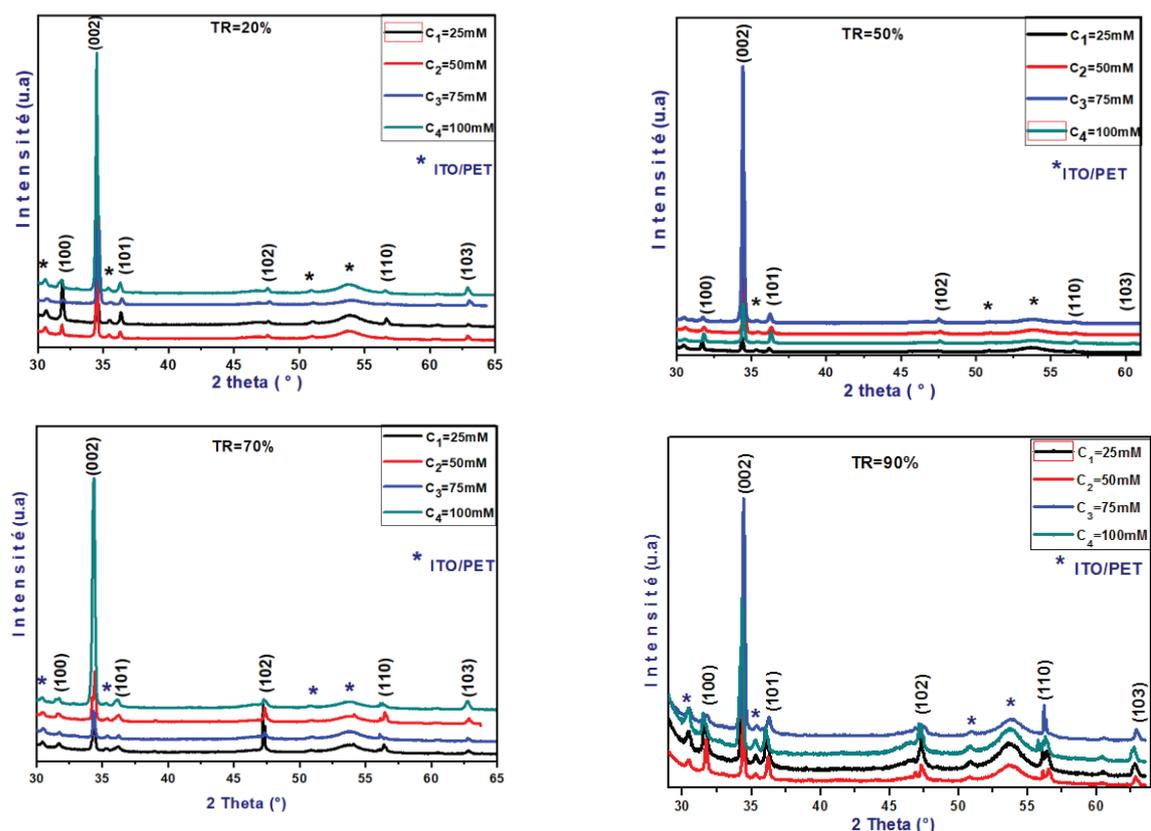


Figure IV.10 : Diffractogrammes de rayons X des nanofils de ZnO en fonction des concentrations de précurseurs (25m, 50mM, 75mM et 100mM) pour différents taux de remplissage 20%, 50%, 70% et 90% - Couche tampon S1

Tableau IV.2 : Caractéristiques structurales des NFs de ZnO calculées à partir pic (002) le plus intense pour chaque taux de remplissage – Couche tampon S1

TR (%)	C (mM)	2 θ (°)	(hkl)	FWHM (°)	d (nm)	a (nm)	c (nm)	D (nm)	δ (10 ⁻⁴) (nm ⁻²)
20	100	34.46	(002)	0.173	0.260	0.300	0.520	43.65	5.246
50	75	34.41	(002)	0.156	0.260	0.300	0.520	48.55	4.242
70	100	34.32	(002)	0.216	0.261	0.301	0.522	35.14	8.097
90	75	34.41	(002)	0.190	0.260	0.300	0.520	39.96	6.260

L'estimation des dimensions des NFs effectuée par l'analyse d'images MEB à plus forts grossissement est récapitulée dans le tableau IV.3. La concentration des précurseurs utilisés pour synthétiser les NFs de ZnO a un effet significatif sur la longueur des nanofils obtenus, jusqu'à 2,4 microns en moyenne. Plus précisément, les nanofils synthétisés avec une concentration de 75 mM ont présenté le rapport d'aspect le plus élevé (L/D = 31), ce qui signifie qu'ils ont la forme la plus allongée parmi toutes les concentrations testées.

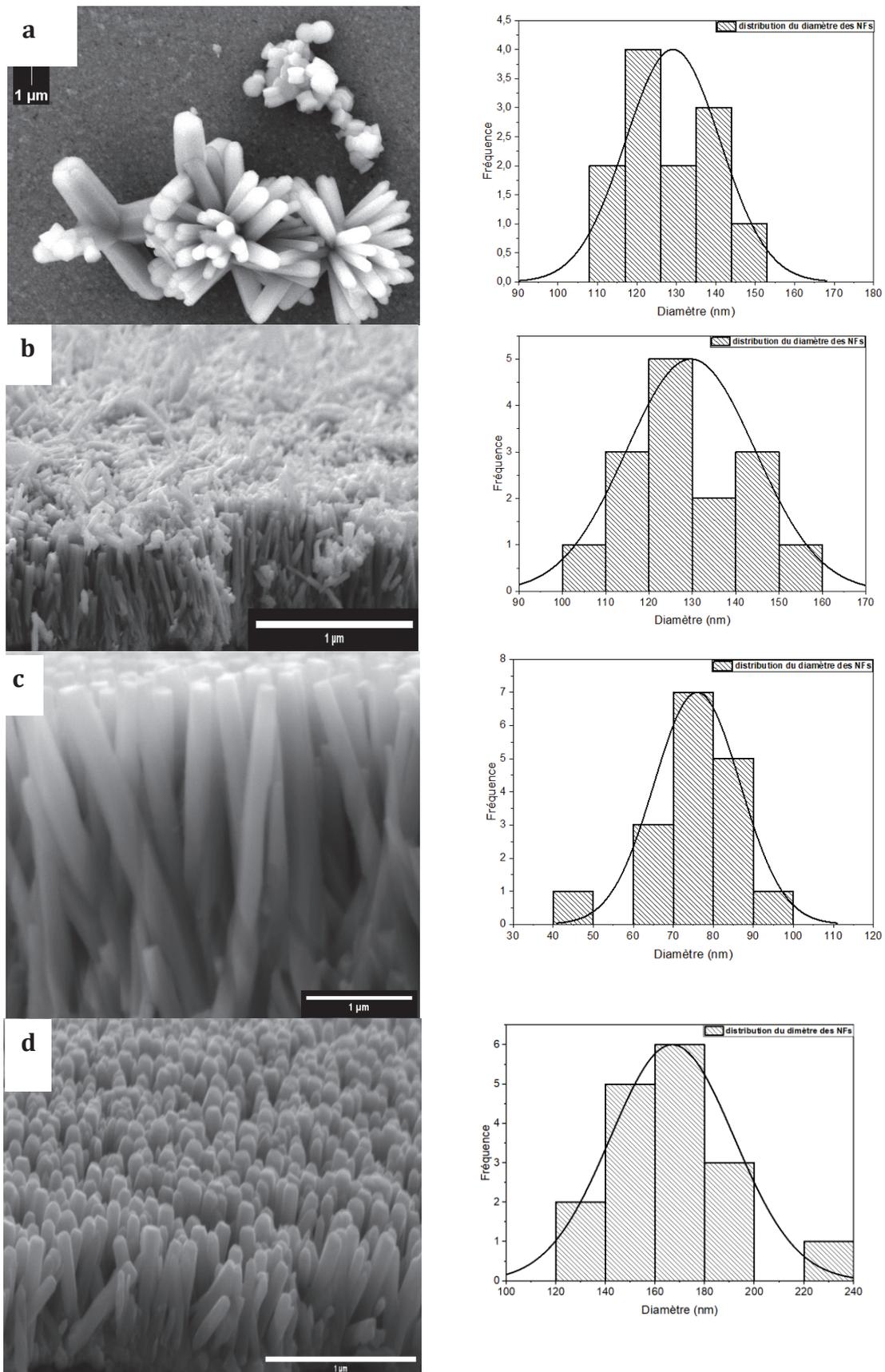


Figure IV.11 : Images MEB (vue en coupe) de la morphologie du ZnO, et la distribution des diamètres pour différentes concentrations (a) 25mM (b) 50mM, (c) 75mM et (d) 100mM à un taux de remplissage de 50% - Couche tampon S1

Tableau IV.3 : Influence de la concentration des précurseurs sur la longueur, le diamètre et le rapport d'aspect de nanofils de ZnO – taux de remplissage 50% - couche tampon S1

Concentrations (mM)	Longueur (nm)	Diamètre (nm)	Rapport d'aspect (L/D)
25	815 ± 3	121 ± 3	7
50	1101 ± 1	123 ± 3	9
75	2370 ± 1	77 ± 1	31
100	767 ± 3	163 ± 2	5

II.2.2. A partir de la couche d'amorce S2 (isopropanol)

Les diffractogrammes des rayons X présentés dans la figure IV.12 des nanostructures de ZnO sur un substrat flexible ITO/PET avec la deuxième série des couches tampons (S2) de ZnO en étudiant l'influence des concentrations des précurseurs $C_1=25$ mM, $C_2=50$ mM, $C_3=75$ mM et $C_4=100$ mM pour différents taux de remplissage TR= 20%, 50%, 70% et 90%, confirment la nature polycristalline hexagonale wurtzite de ZnO des nanostructures étudiées.

La comparaison de l'intensité des pics montre que la concentration des précurseurs a une influence sur l'orientation des NFs de ZnO. En effet, pour des concentrations supérieures à 50 mM, les nanostructures présentent une orientation préférentielle selon le plan (002) donc le long de l'axe c, alors que pour une concentration de 25 mM, l'orientation préférentielle est le plan (100).

Comme pour la couche S1, l'apport trop important de matière favorise la croissance simultanée de plusieurs orientations. En ce qui concerne le taux de remplissage, il n'a pas d'effet significatif sur l'orientation cristalline des nanostructures. Cependant, il a un effet sur l'intensité des pics de diffraction, qui augmente avec l'augmentation du taux de remplissage autrement dit il y a une amélioration de la cristallinité (tableau IV.5).

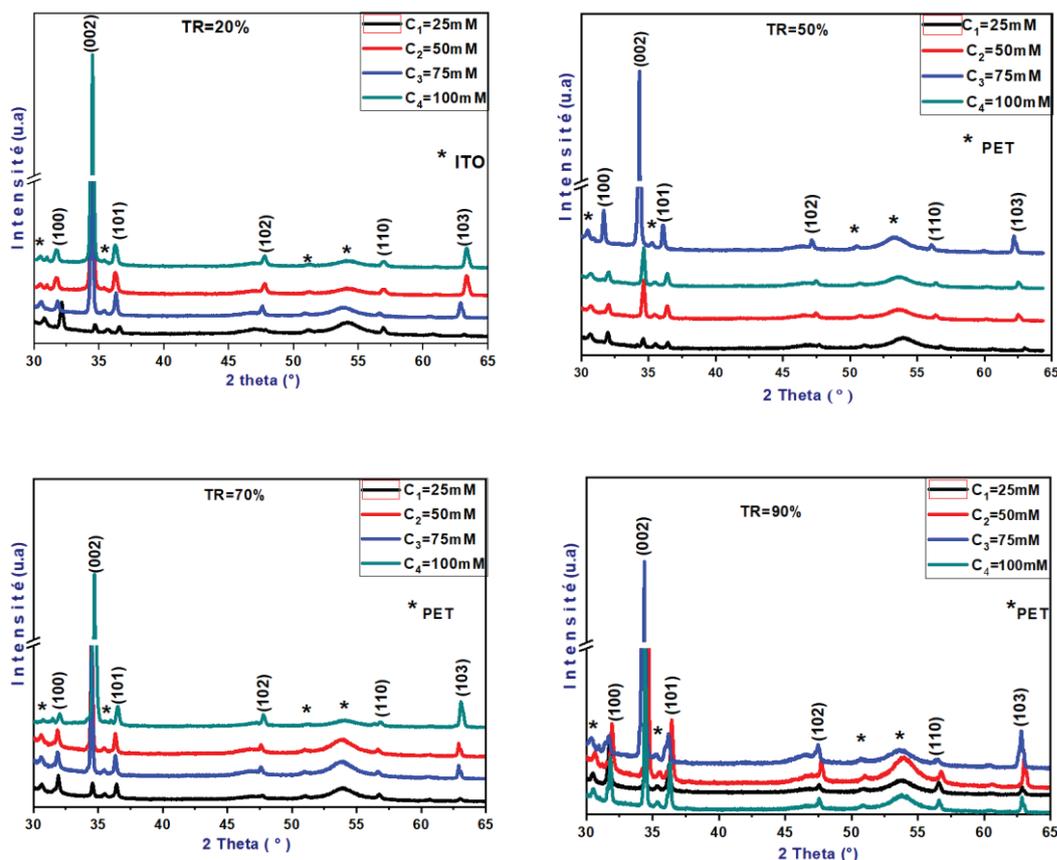


Figure IV.12 : Diffractogrammes de rayons X des nanofils de ZnO en fonction des concentrations de précurseurs (25m, 50mM, 75mM et 100mM) pour différents taux de remplissage 20%, 50%, 70% et 90% - Couche tampon S2

Tableau IV.4 : Caractéristiques structurales des NFs de ZnO calculées à partir du pic (002) le plus intense pour chaque taux de remplissage – Couche tampon S2

TR(%)	C (mM)	(hkl)	2 θ(°)	FWHM(°)	d (nm)	a (nm)	c (nm)	D (nm)	δ (10 ⁻⁴) (nm ⁻²)
20	100	(002)	34.41	0.203	0.260	0.300	0.520	37.21	7.219
50	75	(002)	34.40	0.196	0.260	0.300	0.521	38.54	6.731
70	100	(002)	34.29	0.230	0.258	0.298	0.516	32.89	9.240
90	75	(002)	34.70	0.214	0.260	0.301	0.521	35.43	7.964

Tableau IV.5 : Variation de l'intensité du pic (002) en fonction des concentrations pour chaque taux de remplissage – Couche tampon S2

Taux de remplissage (%)	20(100mM)	50(75mM)	70(100mM)	90(75mM)
2 Thêta (°)	34.46	34.37	34.71	34,35
Intensité du pic (002)	51301	66961	47250	31262

II.3. Influence du taux de remplissage de l'autoclave :

II.3.1. A partir de la couche d'amorce S1 (2-méthoxyéthanol)

La figure IV.13 présente la superposition des diffractogrammes DRX des nanofils de ZnO synthétisés sur les couches tampons S1 en étudiant l'effet du taux de remplissage de l'autoclave. Tous les pics de diffraction indexés correspondent bien à la structure hexagonale wurtzite de ZnO (Fiche JCPDS n°: 00-036-1451), sans aucune impureté.

A faible taux de remplissage, les échantillons sont clairement polycristallins, avec la présence d'orientations multiples (100), (002) et (101) en proportions variables. L'apport de quantité de matière est trop faible et permet la croissance à partir de tous les germes.

En revanche, lorsque le taux de remplissage et la concentration de précurseur augmentent, l'orientation préférentielle suivant le plan (002) prend le dessus dans tous les cas : l'intensité du pic (002) augmente et la largeur à mi-hauteur diminue, confirmant que les nanofils de ZnO s'alignent le long de l'axe c, avec un diamètre et densité de dislocation plus faibles.

Pour comparaison, le tableau IV.6 donne les caractéristiques structurales du pic (002) le plus intense dans chaque cas, même si l'orientation n'est pas majoritaire (faible taux de remplissage et faible concentration).

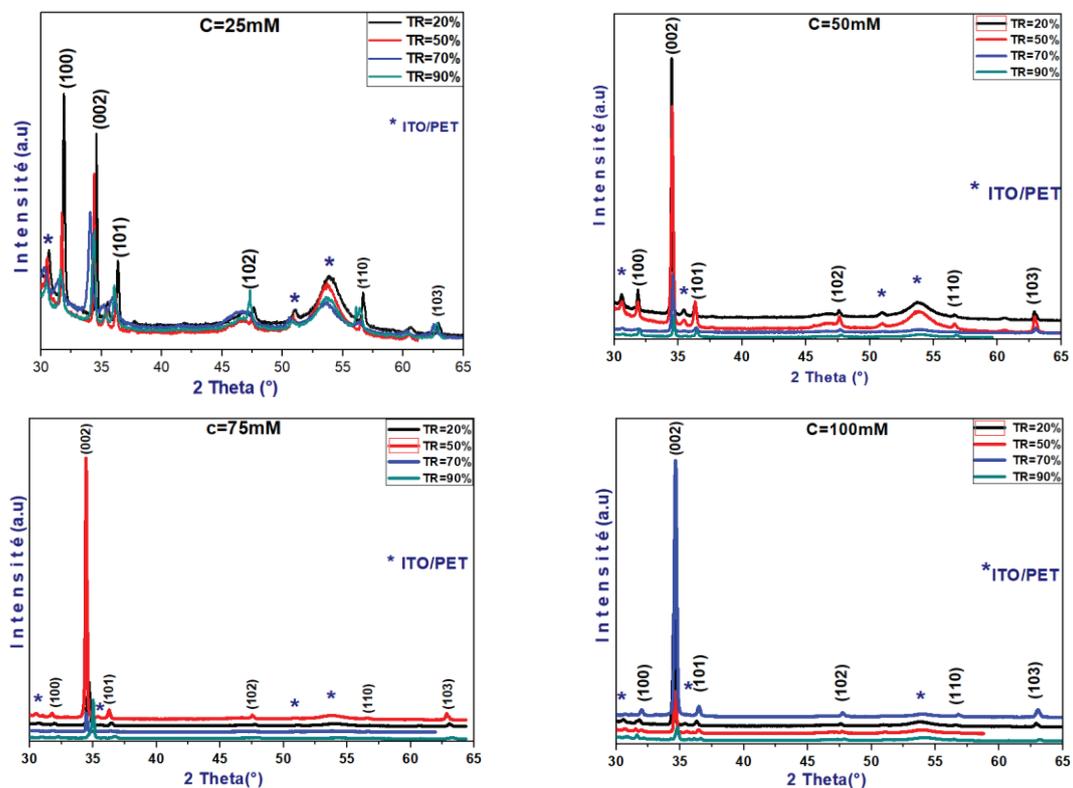


Figure IV.13 : Diffractogrammes de rayons X des nanofils de ZnO en fonction des taux de remplissage de l'autoclave (20%, 50%, 70% et 90%) pour différentes concentrations de précurseurs (25m, 50mM, 75mM et 100mM) - Couche tampon S1

Tableau IV.6 : Caractéristiques structurales des NFs de ZnO calculées à partir du pic (002) le plus intense pour chaque concentration de précurseur – Couche tampon S1

C (mM)	TR(%)	(hkl)	2 θ (°)	FWHM (°)	d(nm)	a (nm)	c (nm)	D (nm)	δ (10 ⁻⁴) (nm ⁻²)
25	20	(002)	34.57	0.173	0.259	0.299	0.518	43.64	5.249
50	20	(002)	34.48	0.197	0.259	0.300	0.519	38.51	6.741
75	50	(002)	34.44	0.156	0.260	0.300	0.520	45.68	4.791
100	70	(002)	34.64	0.216	0.258	0.298	0.517	35.09	8.585

II.3.2. A partir de la couche d'amorce S2 (isopropanol)

La figure IV.14 montre les diffractogrammes enregistrés pour la deuxième série de couches tampons (S2), en étudiant l'effet des taux de remplissage TR=30%, 50%, 70% et 90% sur les différentes concentrations C₁=25mM, C₂=50mM, C₃=75mM et C₄=100mM.

On constate de façon plus évidente la présence systématique des 3 orientations selon les plans (100), (002) et (101) de ZnO, avec des intensités variables selon la concentration de précurseur et le taux de remplissage, indiquant que dans les cas, il y a compétition entre les sites de germination de ces couches faiblement texturées. L'intensité du pic (002) est la plus élevée pour une concentration égale à 75mM et un taux de remplissage de 50% ce qui montre un plus haut degré de cristallinité et c'est confirmé par la largeur à mi-hauteur (FWHM) qui est de 0,169° (tableau IV.7).

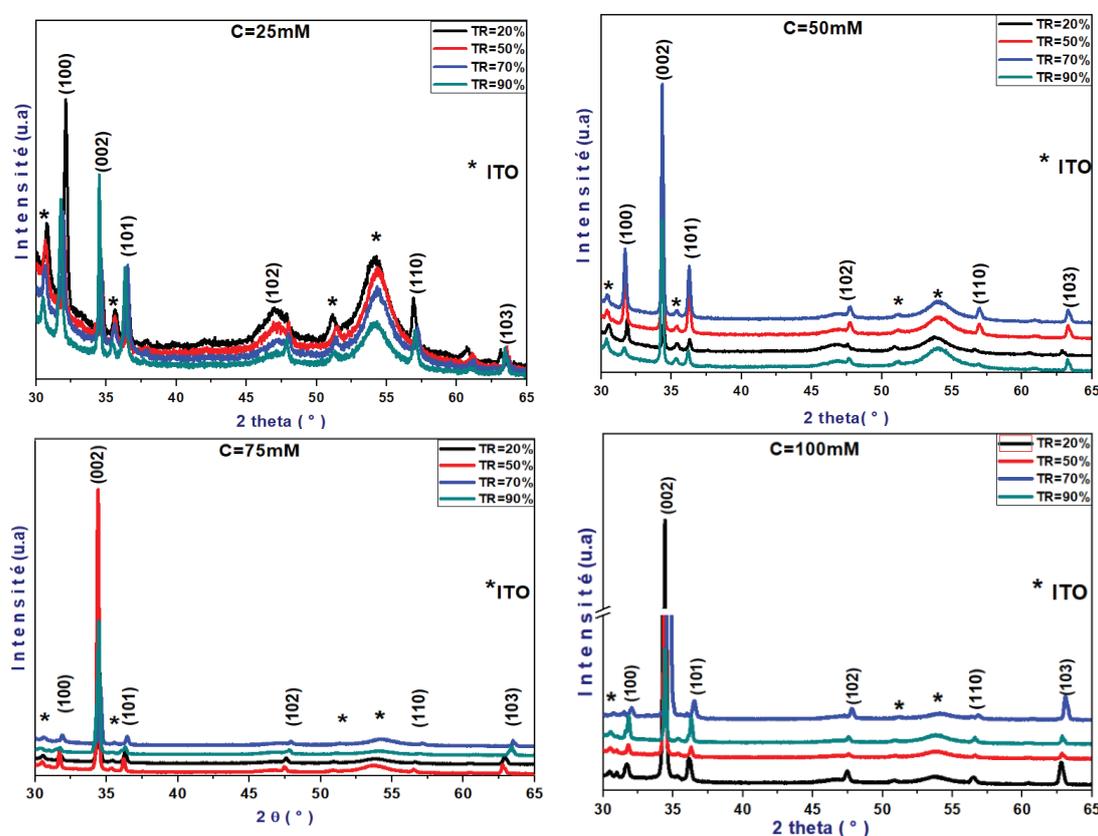


Figure IV.14 : Diffractogrammes de rayons X des nanofils de ZnO en fonction des taux de remplissage de l'autoclave (20%, 50%, 70% et 90%) pour différentes concentrations de précurseurs (25m, 50mM, 75mM et 100mM) - Couche tampon S2

Tableau IV.7 : Caractéristiques structurales des NFs de ZnO calculées à partir du pic (002) le plus intense pour chaque taux de remplissage – Couche tampon S2

C (mM)	TR (%)	(hkl)	2 Thêta (°)	FWHM(°)	d(nm)	a (nm)	c (nm)	D (nm)	δ (10^{-4}) (nm ⁻²)
100	20	(002)	34.41	0.203	0.260	0.300	0.520	37.21	7.219
75	50	(002)	34.40	0.169	0.260	0.300	0.521	38.54	6.731
50	70	(002)	34.71	0.230	0.258	0.298	0.516	32.89	9.240
25	90	(002)	34.36	0.214	0.260	0.301	0.521	35.43	7.964

II.4. Influence de la température de dépôt :

L'analyse calorimétrique a confirmé le mécanisme de formation d'un intermédiaire LBZN entre 60 et 110°C selon la concentration de précurseur et le taux de remplissage de la cellule (cf paragraphe I.2.). Nous avons donc mené des essais de croissance de NFs à différentes températures 70°C, 90°C et 110°C sur substrat S1, solution de précurseurs à 75mM et 50% de remplissage et une durée identique de croissance (5h).

Les images MEB des réseaux des nanofils de ZnO synthétisés sont présentées dans la figure IV.15 et l'estimation de leurs dimensions dans le tableau IV. 8.

A basse température (70°C), les fils sont hexagonaux, denses mais relativement courts et la distribution de taille est inhomogène qui peut signifier une compétition entre la cinétique de croissance latérale et longitudinale. A 90°C la morphologie est identique, mais beaucoup plus homogène et la longueur moyenne est plus importante, avec un rapport d'aspect très favorable (env. 30). Pour une température plus élevée (>90°C) les NFs perdent leur morphologie caractéristique d'une croissance le long de l'axe c, ils ont une forme conique, sont plus courts et ont tendance à s'incliner. Cela peut s'expliquer par une augmentation de la vitesse de croissance latérale par rapport à la croissance longitudinale, ce qui entraîne une réduction de la longueur des nanofils.

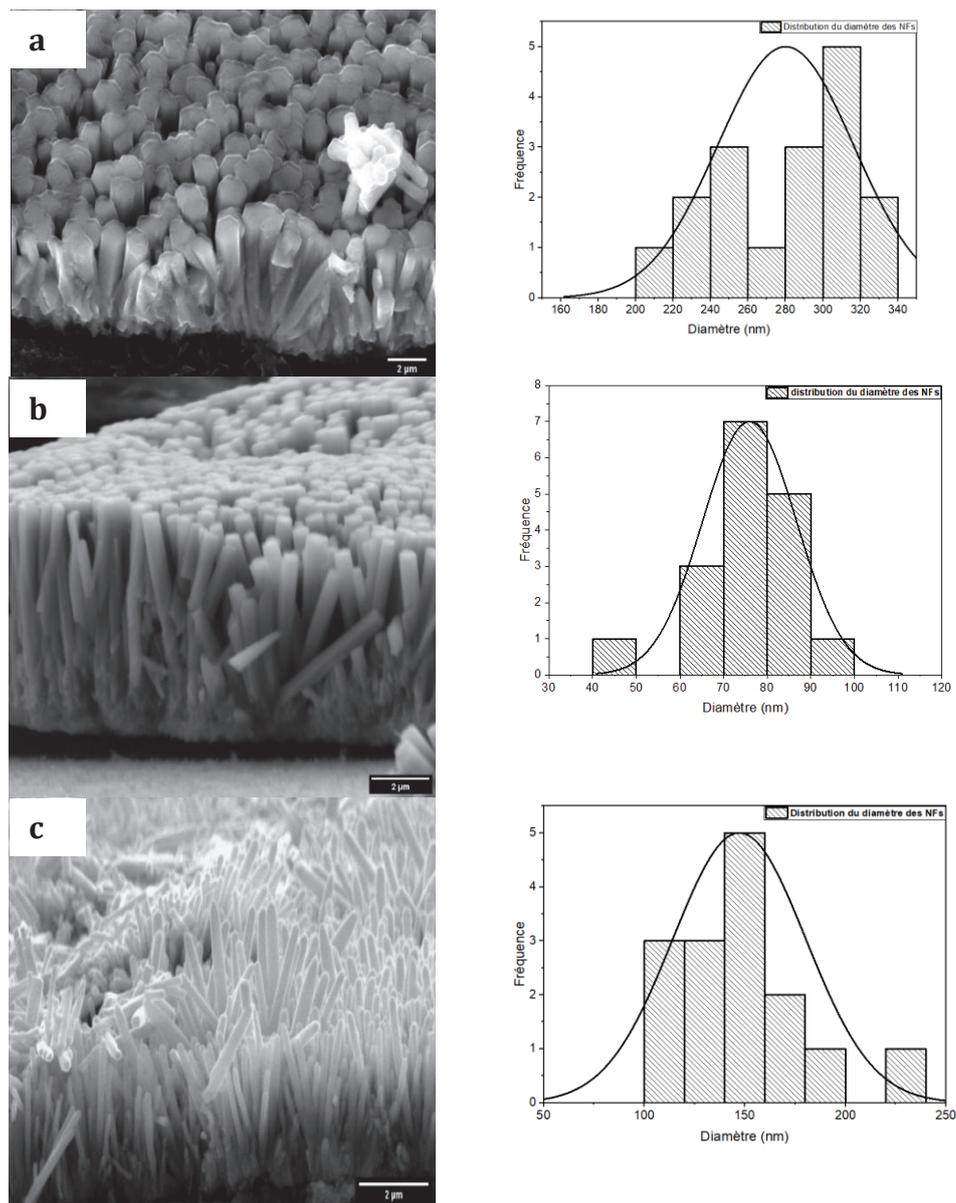


Figure IV.15 : Images MEB (vue en coupe) des nanofils de ZnO et distribution des diamètres à différentes température de dépôt (a) 70°C ; (b) 90°C et (c) 110°C - substrat S1, solution de précurseurs à 75mM et 50% de remplissage, une durée de croissance 5h

Tableau IV.8 : Influence de la température de croissance sur la longueur, le diamètre et le rapport d'aspect de nanofils de ZnO (estimation à partir des images MEB)

Température de croissance (°C)	Longueur (nm)	Diamètre (nm)	Rapport d'aspect (L/D)
70	797±1	315±1	3
90	2370±1	77±1	31
110	1112±1	141±1	8

Les diffractogrammes correspondants présentés sur la figure IV.12 montrent clairement que les NFs de ZnO sont hautement cristallins avec une structure hexagonale, et fortement orientés avec l'axe c pour toutes les températures de dépôt étudiées.

L'intensité du pic (002) est plus élevée et la FWHM est plus faible à la température de croissance de 90°C, indiquant une meilleure cristallinité et une plus grande régularité dans la taille et la forme des nanofils.

Les pics (100) et (101) du ZnO sont également présents, mais leur intensité reste très faible comparée à celle du pic (002), ce qui confirme la prédominance de la direction de croissance le long de l'axe c.

En conséquence la température de 90°C est optimale pour la croissance le long de l'axe c de NFs parfaitement alignés perpendiculairement au substrat. Ces résultats sont cohérents avec ceux de la littérature pour la synthèse de nanofils de ZnO par voie hydrothermale.

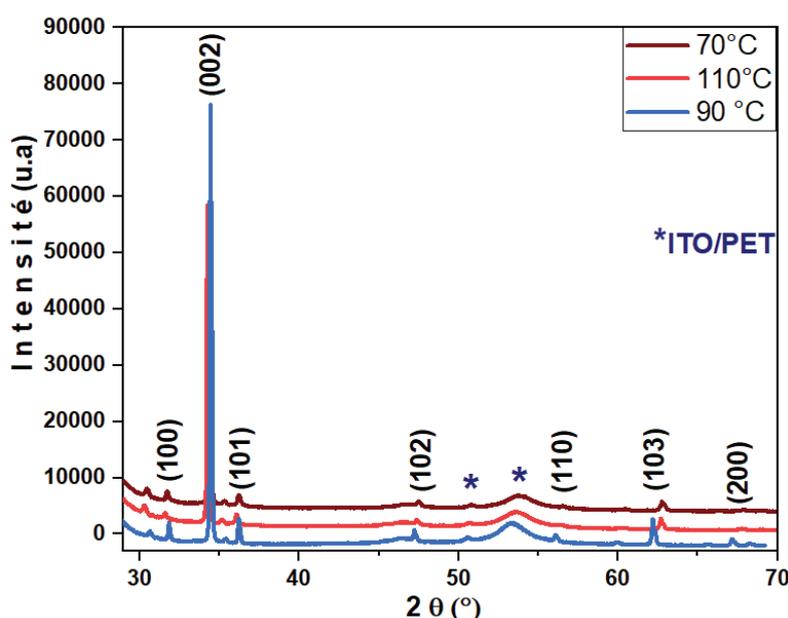


Figure IV.16: Diffractogrammes de rayons X des réseaux de nanofils de ZnO obtenus en faisant varier la température de croissance : 70, 90 et 110°C - substrat S1, solution de précurseurs à 75mM et 50% de remplissage, une durée de croissance 5h

Tableau IV.9: Caractérisation structurale des NFs de ZnO en fonction de la température de croissance

Température de croissance (°C)	(hkl)	Intensité	FWHM (°)	D (nm)	δ (10^{-4}) (nm ⁻²)
70	(100)	1529			
	(002)	41380	0.172	44.12	5.31
	(101)	1583			
90	(100)	2335			
	(002)	77413	0.142	53.44	3.50
	(101)	4353			
110	(100)	2335			
	(002)	56278	0.149	50.95	3.85
	(101)	2185			

II.5. Influence du temps de croissance :

Enfin pour optimiser la longueur des nanofils de ZnO, le temps de croissance à 90°C a varié de 2H-5H-10H en utilisant une concentration de précurseurs de 75 mM et un taux de remplissage de 50% sur un substrat S1.

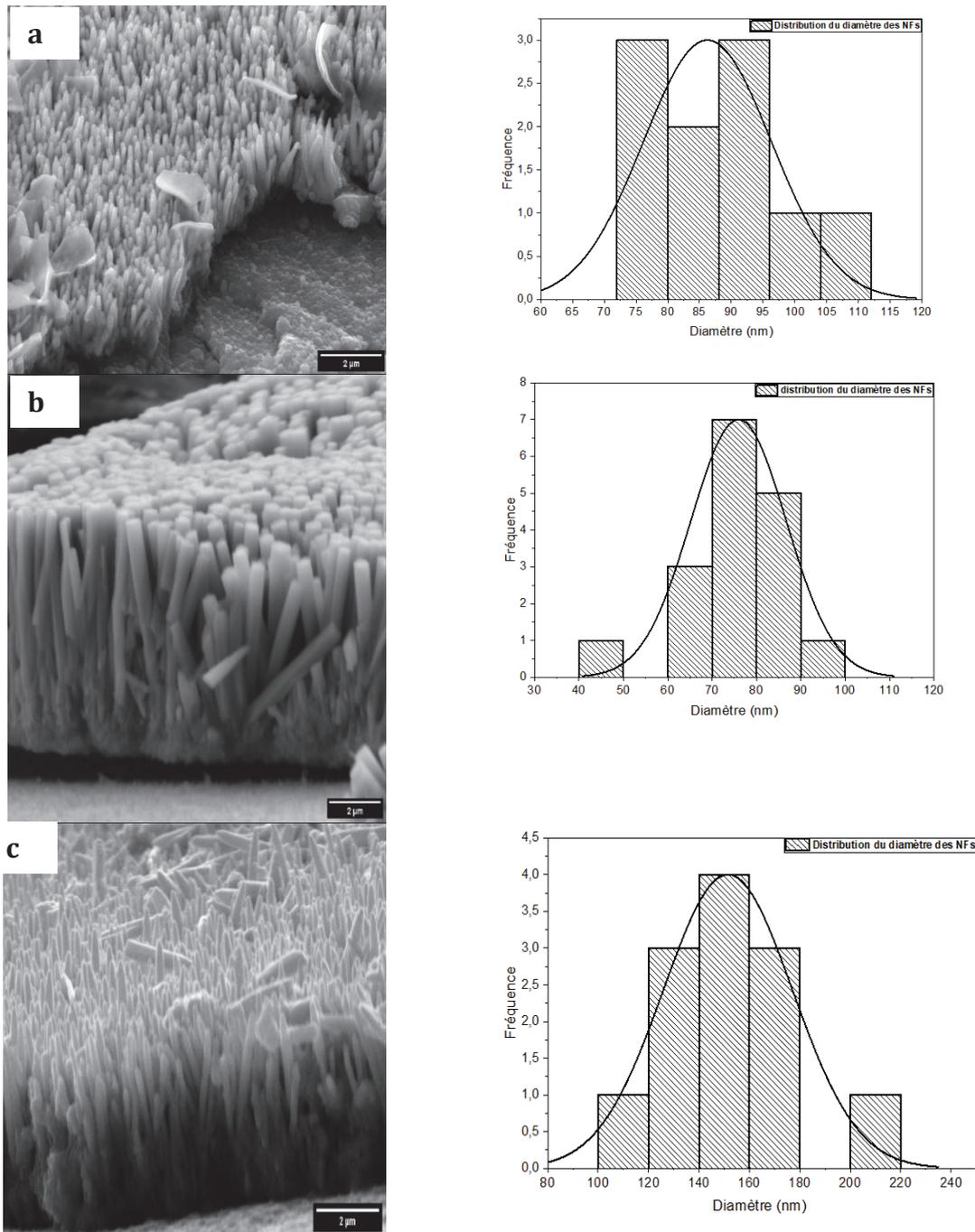


Figure IV.17: Images MEB (vue en coupe) de la morphologie du ZnO et distribution des diamètres pour différents temps de dépôt (a) 2h ; (b) 5h et (c) :10h - substrat S1, solution de précurseurs à 75mM et 50% de remplissage, température de croissance 90°C

Les images MEB (figure IV.17) montrent des nanofils répartis uniformément sur toute la surface du substrat. La morphologie de surface des nanofils de ZnO dépend fortement de

la durée de croissance. En particulier, on observe que pour une durée de croissance de 2 heures, des plaquettes de ZnO sont présentes, et pour une durée de 10h, des NFs sont déposés en surface. Après 5 heures de croissance, les nanofils ont une surface très uniforme et lisse.

On note que les nanofils de ZnO déposé pendant 5h présentent une structure de forme typiquement hexagonale avec un diamètre moyen de 77 nm, une longueur moyenne de 2,37 μm , un rapport d'aspect égal à 31. A 10h de croissance, des nanofils de ZnO bien alignés et de forme conique sont obtenus, ils mesurent environ 1308 nm de long et un diamètre double de ceux obtenus à 5h (tableau IV.10)

Tableau IV.10: Influence du temps de croissance sur la longueur, le diamètre et le rapport d'aspect de nanofils de ZnO (estimation à partir des images MEB)

Temps de croissance (h)	Longueur (nm)	Diamètre (nm)	Rapport d'aspect (L/D)
2	500 \pm 1	92 \pm 1	5
5	2370 \pm 1	77 \pm 1	31
10	1308 \pm 1	148 \pm 1	9

Les résultats de DRX correspondants présentés dans la figure IV.18 correspondent à la phase hexagonale wurtzite du ZnO, avec une orientation très majoritaire selon (002) Cependant, l'intensité du pic (002) augmente jusqu'à 5 h de croissance, puis diminue, indiquant une amélioration de la qualité du cristal jusqu'à cette durée de croissance, suivi d'une détérioration. La largeur à mi-hauteur (FWHM) confirme également cette tendance, en cohérence avec les images MEB. Il est possible que la croissance continue des nanofils pendant des durées plus longues conduise à une déformation des nanofils et à une perte progressive de leur orientation cristalline.

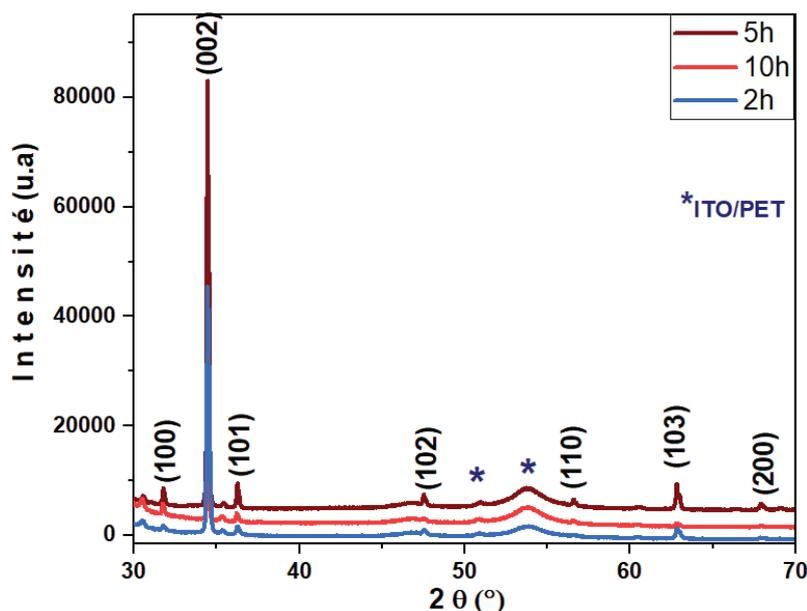


Figure IV.18 : Diffractogrammes de rayons X des réseaux de nanofils de ZnO obtenus en faisant varier le temps de croissance 2h, 5h et 10h - substrat S1, solution de précurseurs à 75mM et 50% de remplissage, température de croissance 90°C

Tableau IV.11: Caractérisation structurale des NFs de ZnO en fonction du temps de croissance

Temps de croissance (h)	(hkl)	Intensité	FWHM (°)	D (nm)	δ (10^{-4}) (nm ⁻²)
2	(100)	3851			
	(002)	44530	0.189	40.15	6.20
	(101)	3004			
5	(100)	2646			
	(002)	77544	0.142	53.44	3.50
	(101)	5003			
10	(100)	3566			
	(002)	11373	0.168	45.16	4.90
	(101)	1823			

II.6. Conclusions partielles sur les paramètres de croissance :

Ce paragraphe important a consisté en l'étude systématique des paramètres pouvant influencer la croissance de nanofils de ZnO par voie hydrothermale sur des films d'amorce élaborées par voie sol-gel selon 2 protocoles (S1) et (S2). L'analyse de l'ensemble des résultats morphologiques et structuraux convergent vers la série (S1) élaborée avec le solvant « 2-méthoxyéthanol » et qui a montré les meilleures caractéristiques en termes d'orientation cristalline perpendiculaire au substrat, une FWHM étroite et un taux de défauts faible. Par ailleurs, le solvant « 2-méthoxyéthanol » est connu pour avoir une viscosité élevée et une bonne stabilité thermique, ce qui permet de déposer des couches tampons fortement texturées, uniformes avec une épaisseur contrôlée et une bonne adhérence sur le substrat.

Nous avons montré que la croissance des nanofils de ZnO est favorisée selon la direction (002) pour des concentrations de précurseurs au moins égales à 50mM, indépendamment du taux de remplissage.

D'autres orientations cristallines peuvent être observées cependant, l'intensité relative du pic (002) par rapport au pic (100) ou (101) varie en fonction de la concentration des précurseurs et du taux de remplissage. Cela peut s'expliquer par des effets de compétition entre les différentes directions de croissance possibles, ainsi que par des phénomènes de diffusion et de transport de la matière dans l'autoclave.

Le temps et la température de croissance des nanofils ont également été optimisés : 5h et 90°C sont cohérents avec la formation d'un intermédiaire LBZN confirmé par les mesures d'analyse thermique.

L'excellente cristallinité des NFs de ZnO obtenus peut améliorer l'efficacité des cellules photoélectrochimiques à base de ZnO en améliorant les propriétés de transfert de charge électronique et en augmentant la surface spécifique. En effet, la haute qualité cristalline des nanofils de ZnO permet une meilleure séparation des charges et une meilleure efficacité de conversion d'énergie solaire en énergie électrique, ce qui est essentiel pour les applications photoélectrochimiques. Par conséquent, les nanofils de ZnO obtenus dans cette étude pourraient être prometteurs pour la production de cellules photoélectrochimiques à haute performance.

III. Caractérisation optique

III.1.Spectroscopie de photoluminescence :

L'une des techniques de caractérisation optique est la spectroscopie de photoluminescence (PL) qui permet de sonder les mécanismes d'absorption et d'émission de la lumière à la suite d'une excitation optique dont l'énergie est supérieure à celle l'énergie gap du semi-conducteur. Pour le cas de notre étude, les mesures de PL ont été menées à la température ambiante et sous une excitation laser de longueur d'onde 266 nm. Compte tenu de la forte absorption du matériau ZnO à cette longueur d'onde et par conséquent la faible pénétration du faisceau laser dans le matériau, alors la réponse de l'émission de PL de la structure sera principalement l'émission de la couche périphérique des nanofils de ZnO.

III.1.1.Effet du taux de remplissage :

Sur la figure IV.18, nous avons porté les spectres de PL mesurés à température ambiante pour les nanofils de ZnO pour les différentes concentrations de précurseurs 25 mM, 50 mM, 75 mM et 100 mM en fonction de différents taux de remplissage : 20%, 50%, 70% et 90%. L'ensemble des spectres obtenus sont principalement caractérisés par trois bandes de PL distinctes : (i) la première bande située autour de 325 nm, la deuxième à 375 nm et la troisième bande relativement large est située à plus au moins 450 nm. Les intensités de première bande (325 nm) pour les différents échantillons varient selon le

protocole de synthèse. Selon la littérature, cette bande est le résultat de l'émission entre les états fondamental et excité du radical OH (Vilches, 2020).

Le deuxième pic situé plus au moins à 375 nm pour les différents échantillons est attribué à la transition bande à bande de ZnO (Dai, 2003), tandis que la troisième bande située aux alentours de 465 nm est principalement associée à l'émission radiative par les niveaux de défauts générés par la présence des sites vacants et interstitiels d'oxygène et de zinc et d'impuretés. Ces défauts génèrent des niveaux d'énergie dans la bande interdite, qui peuvent piéger des électrons et des trous et donner lieu à des recombinaisons radiatives et par conséquent, des émissions de lumière dans le domaine visible. La largeur de la bande peut refléter la densité de défauts dans le matériau, ainsi que la distribution spatiale des défauts.

Ces résultats montrent que les structures obtenues ont un comportement d'un semi-conducteur et cela par l'observation de l'émission bande à bande par le ZnO. En plus, il est à noter que l'intensité et la largeur à mi-hauteur de l'émission de la transition bande à bande de ZnO sont directement liées à la probabilité de recombinaison des électrons et des trous et par conséquent de la qualité de la structure cristalline du matériau. Si la structure cristalline est de haute qualité, les électrons et les trous peuvent se recombiner facilement, entraînant une forte émission de PL dans la région de l'émission du bord de bande.

Comme il a été discuté précédemment, la troisième bande située à 465 nm est la signature de la présence des états de défauts dans la structure étudiés. Mais malheureusement, la longueur d'onde d'excitation utilisée (266 nm) au cours des mesures de PL ne permet pas de sonder en profondeur la totalité des défauts existants compte tenu du fait la profondeur de pénétration du faisceau laser est limitée par la forte absorption du ZnO à cette longueur d'onde.

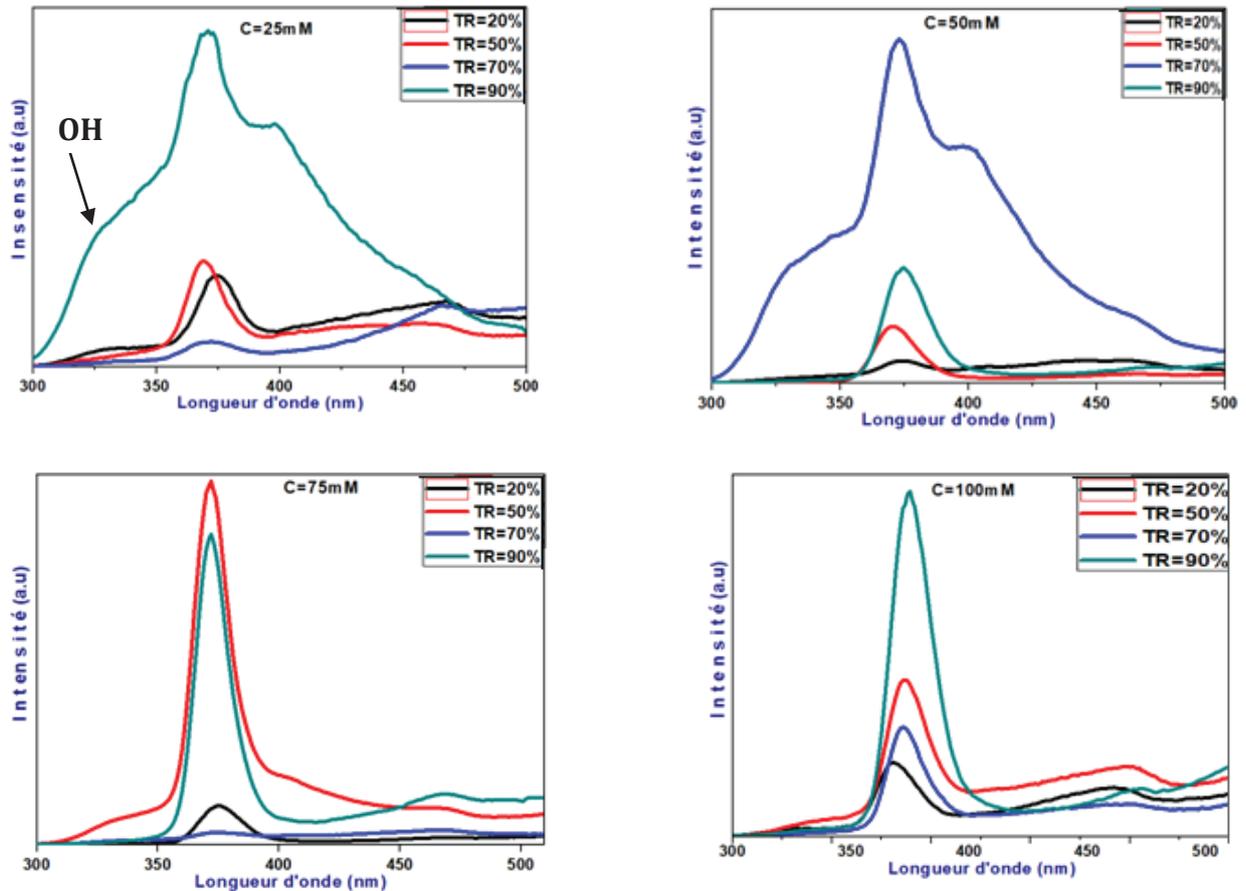


Figure IV.19 : Spectre PL à température ambiante pour les nanofils de ZnO par voie hydrothermale pour différentes concentrations de précurseurs étudiant l'effet des taux de remplissage différents : 20%, 50%, 70% et 90%

III.1.2.Effet de la concentration des précurseurs :

La figure IV.20 présente les spectres de photoluminescence des nanofils de ZnO en utilisant différentes concentrations de précurseurs (25 mM, 50 mM, 75 mM, 100 mM) pour différent TR (20 %, 50%, 75% et 100%).

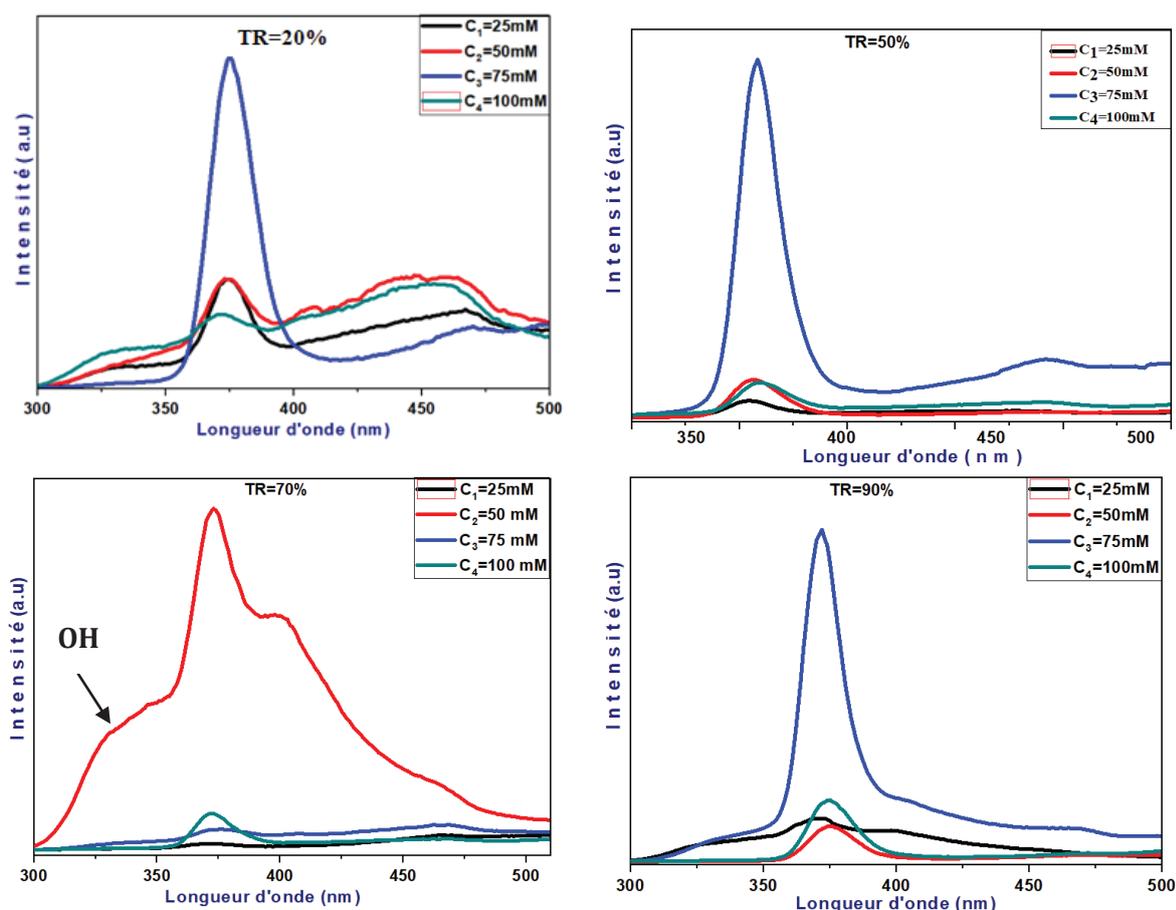


Figure IV.20 : Effet des concentrations de précurseurs (25 mM, 50 mM, 75 mM et 100 mM) sur le spectre de photoluminescence à température ambiante des nanofils de ZnO synthétisés par voie hydrothermale pour différents taux de remplissage.

Tableau IV.12 : Influence de la concentration des précurseurs pour un taux de remplissage de 20% sur les propriétés optiques des NFs de ZnO

Concentrations (mM)	λ de l'émission UV (nm)	E_g (eV)	λ de l'émission visible (nm)	E_g (eV)
25	375	3.30	466	2.66
50	375	3.30	463	2.67
75	375	3.30	469	2.64
100	371	3.34	461	2.68

Le tableau IV.12 indique que l'augmentation de la concentration de précurseurs peut affecter la position de l'émission UV dans le spectre de photoluminescence. Pour une concentration de 100 mM peut entraîner des changements dans la structure cristalline ou la présence de défauts spécifiques, ce qui pourrait influencer la position de l'émission UV. Au fur et à mesure que la concentration des précurseurs augmente la position du pic de l'émission UV du NBE était légèrement et progressivement décalée vers le bleu. La largeur réduite des NFs de ZnO peut permettre une transition énergétique plus élevée des excitons, entraînant ainsi un décalage vers le bleu. (Ko, 2012). L'augmentation du

taux de remplissage entraîne la disparition de l'émission visible des nanofils de ZnO, ce qui suggère une relation entre ces défauts et le taux de remplissage.

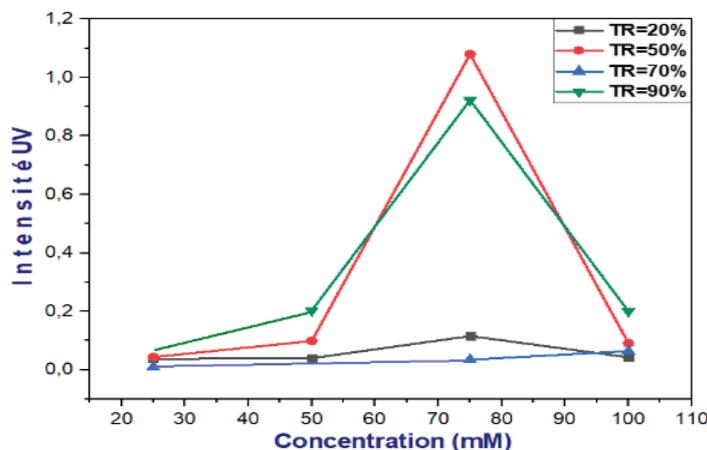


Figure IV.21 : Effet de la concentration des précurseurs sur l'intensité UV

Les résultats obtenus sur la figure IV.21 mettent en évidence une corrélation entre l'intensité d'émission UV, la concentration de la solution et le taux de remplissage. Nous remarquons notamment que l'intensité d'émission UV atteint un maximum pour une concentration de 75 mM et un taux de remplissage de 50%.

III.2.Spectroscopie UV-Visible

III.2.1.Effet de la concentration des précurseurs :

La spectroscopie UV-visible permet de contrôler les propriétés optiques des nanofils de ZnO, qui dépendent principalement des conditions d'optimisation du dépôt, comme l'effet de la concentration des précurseurs. Les spectres UV-visible obtenus dans la gamme de longueurs d'onde de 300 nm à 1000 nm sont très utiles pour identifier la bande interdite du ZnO préparé par la méthode hydrothermale sur une couche tampon de ZnO (S1). La figure IV.20 présente l'effet des concentrations des précurseurs (25 mM, 50 mM, 75 mM et 100 mM) avec un taux de remplissage de 50% sur les propriétés des nanofils de ZnO.

Les spectres de transmission (Figure IV.22) indiquent que les longueurs d'onde d'absorption se situent uniquement dans la région UV ($\lambda < 400$ nm), en accord avec ZnO (Ranjith, 2018) et les NFs de ZnO (Yang, 2016) préparés par d'autres méthodes de synthèse. La transmittance élevée pour un échantillon ayant une concentration égale à 75mM indique que les nanofils obtenus ont moins d'impuretés et ne présentent qu'un peu de défauts de réseau.

Il est remarquable sur la figure IV.20 que l'échantillon ayant une concentration de 75 mM présente une transmittance élevée à une large gamme de grandes longueurs d'onde (300-1000) atteignant (70%) dans la région visible comparativement aux autres échantillons, ce qui a été rapporté par divers auteurs (Louër, 1999) ; (Ko, 2012) ;

(Marouf, 2016)). Ce comportement peut s'expliquer par l'augmentation de la densité des nanofils et la réduction de la formation de défauts.

Ce résultat est en bon accord avec les caractérisations morphologiques et structurales des NFs de ZnO trouvées.

Le spectre de transmission a permis d'obtenir la bande interdite d'énergie de chaque échantillon.

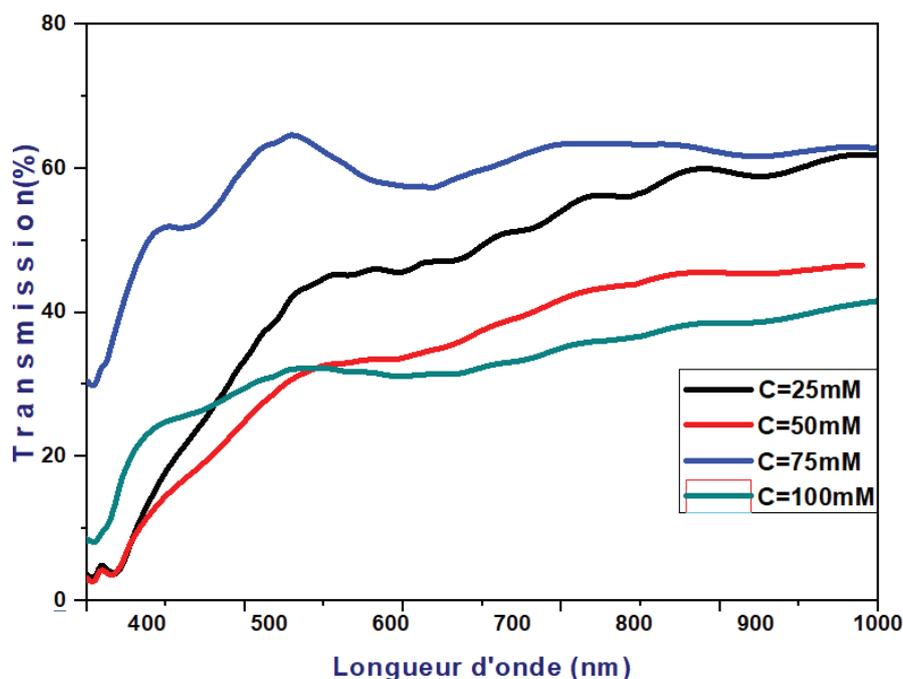


Figure IV.22: Spectres de transmittance des nanofils de ZnO avec différentes concentrations des précurseurs : 25mM, 50mM, 75mM et 100mM à un taux de remplissage de 50%

La figure IV.23 montre les tracés de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour des nanofils de ZnO synthétisé avec différentes concentrations des précurseurs pour un taux de remplissage de 50%. La bande interdite optique (E_g) peut être déterminée par une extrapolation linéaire du tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ sur l'axe de l'énergie. Les résultats montrent que l'énergie optique de la bande interdite augmente de 2,99 à $\sim 3,3$ eV lorsque la concentration varie de 25 mM à 100 mM. Cette augmentation peut être attribuée à l'effet de la concentration des précurseurs sur la structure et la taille des nanofils de ZnO. En effet, à des concentrations plus élevées, les précurseurs peuvent interagir plus fortement avec les nanofils, conduisant à une croissance plus rapide et à une taille de cristallite plus grande, ce qui peut affecter la bande interdite d'énergie.

Effectivement, une légère variation de l'énergie de la bande interdite est observée dans mais celle-ci n'est pas significative. En d'autres termes, on peut conclure que l'énergie de la bande interdite varie légèrement en fonction des concentrations des précurseurs utilisées. Il est possible que l'augmentation de l'énergie de la bande interdite avec les concentrations des précurseurs soit attribuée à une amélioration de la qualité cristalline

des nanofils, comme cela est démontré par les résultats obtenus par DRX et MEB pour l'échantillon ayant une concentration de 75mM.

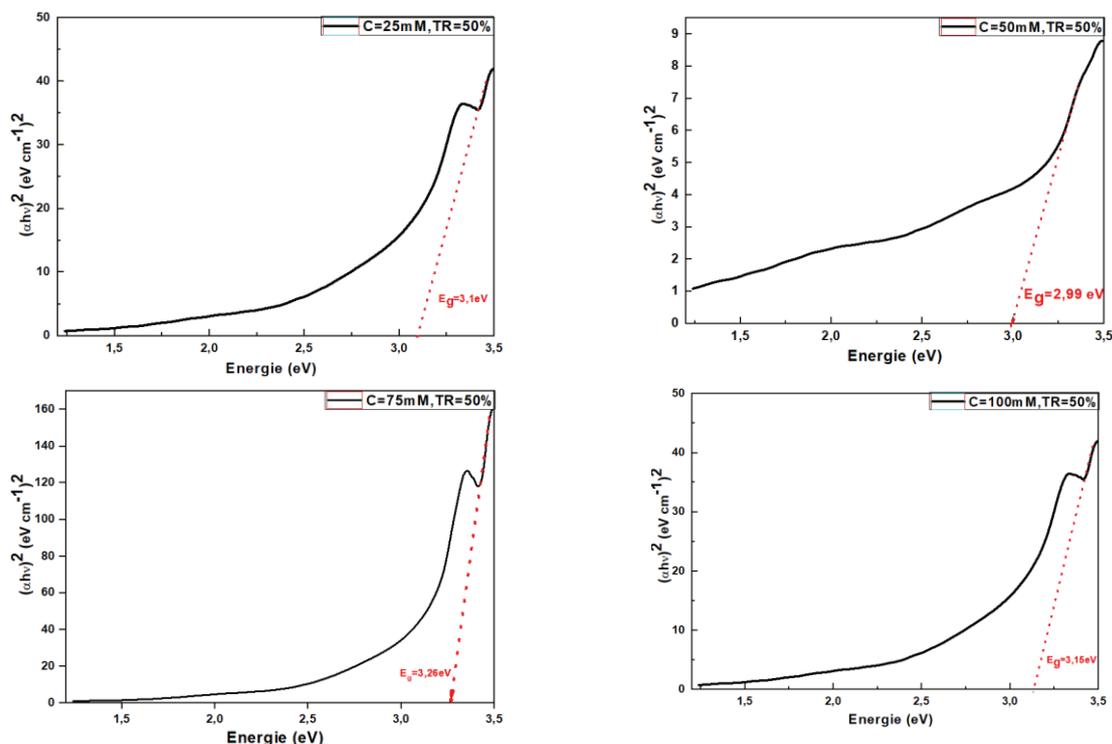


Figure IV.23: Graphiques de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie des photons (hv) des nanofils de ZnO synthétisés avec différentes concentrations des précurseurs pour un taux de remplissage de 50%.

IV. Conclusion :

Des nanofils de ZnO de haute qualité ont été synthétisés par voie hydrothermale avec succès sur des substrats ITO/PET conducteurs, transparents et flexibles, en utilisant le 2-méthoxyéthanol (S1) comme solvant pour la couche d'amorce. La croissance des nanofils a été contrôlée par différents paramètres de croissance, permettant ainsi une croissance optimale sur des couches tampons ZnO/ITO/PET.

Les nanofils préparés ont une structure hexagonale avec une orientation préférentielle selon l'axe (002) et sont de nature polycristalline. De plus, un FWHM étroit, une faible déformation et une petite taille cristalline sont obtenus pour une concentration et un taux de remplissage bien défini.

Les nanofils ont montré une morphologie perpendiculaire avec une forte absorption dans la région UV-visible et une énergie de bande interdite élevée de 3,1 eV avec un décalage vers le bleu de la longueur d'onde. Les paramètres optimaux pour la croissance des nanofils ont été trouvés à une température de 90°C pendant 5 heures avec une concentration finale équimolaire de 75 mM de solution de précurseur sur des couches tampons élaborés avec le 2-méthoxyéthanol. Les résultats ont été confirmés par

imagerie MEB et ont montré des nanofils de 2,5 μm de longueur et de 80 nm de largeur avec un rapport d'aspect de 30,69 sur la couche tampon ZnO/ITO/PET.

La concentration optimale de 75mM permet d'obtenir une couverture uniforme et maximale des NFs sur la couche tampon, sans présence de lacunes. Cette propriété est souhaitable pour la fabrication de dispositifs.

Références

- Bekkari, R. J. (2019). Effect of solvents and stabilizer molar ratio on the growth orientation of sol-gel-derived ZnO thin films. *International Journal of Photoenergy* , 2019.
- Cao, B. C. (2005). Ultraviolet-light-emitting ZnO nanosheets prepared by a chemical bath deposition method. *Nanotechnology* , 16(9), 1734.
- Cheng, W. W. (2006). Study on synthesis and blue emission mechanism of ZnO tetrapodlike nanostructures. *Journal of applied physics* , 100(5), 054311.
- Chevalier-César, C. C.-G.-W. (2014). Growth mechanism studies of ZnO nanowire arrays via hydrothermal method. *Applied Physics A* , 115(3), 953-960.
- Dai, L. C. (2003). Growth and luminescence characterization of large-scale zinc oxide nanowires. *Journal of Physics: Condensed Matter* , 15(13), 2221.
- Demes, T. T. (2016). New insights in the structural and morphological properties of sol-gel deposited ZnO multilayer films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* , 95, 43-55.
- Ghoderao, K. P. (2017). PEG—assisted morphological transformation of 3D flower-like ZnO to 1D micro-/nanorods and nanoparticles for enhanced photocatalytic activity. *Materials Research Express* , 4(10), 105009.
- Jean, J. C. (2013). ZnO nanowire arrays for enhanced photocurrent in PbS quantum dot solar cells. *Advanced materials* , 2790-2796.
- Jeong, Y. I. (2011). Effects of growth duration on the structural and optical properties of ZnO nanorods grown on seed-layer ZnO/polyethylene terephthalate substrates. *Applied surface science* , 257(24), 10358-10362.
- Ko, Y. H. (2012). Controllable electrochemical synthesis of ZnO nanorod arrays on flexible ITO/PET substrate and their structural and optical properties. *Applied surface science* , 259, 99-104.
- Ko., Y. H. (2011). Controllable synthesis of periodic flower-like ZnO nanostructures on Si subwavelength grating structures. *Nanotechnology* , 22(20), 205604.
- Lee, C. Y. (2005). ZnO nanowires hydrothermally grown on PET polymer substrates and their characteristics. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* , 5(7), 1088-1094.
- Li, H. W. (2004). Sol-gel preparation of transparent zinc oxide films with highly preferential crystal orientation. *Vacuum* , 77(1), 57-62.
- Liang, M. K.-R. (2014). New insights into the mechanism of ZnO formation from aqueous solutions of zinc acetate and zinc nitrate. *Chemistry of Materials* , 26(14), 4119-4129.
- Lima, S. A. (2001). Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide. *International Journal of Inorganic Materials* , 3(7), 749-754.
- Louër, D. A. (1999). Profile fitting and diffraction line broadening analysis. *Advances in x-ray analysis* , 41, 556-565.

- Małecka, B. G. (2003). Mass spectral studies on the mechanism of thermal decomposition of Zn (NO₃)₂·nH₂O. *Thermochimica acta* , 404(1-2), 125-132.
- Marouf, S. B. (2016). Morphological, structural and optical properties of ZnO thin films deposited by dip coating method. *Materials Research* , 20, 88-95.
- Mihaiu, S. M. (2013). Thermal behavior of ZnO precursor powders obtained from aqueous solutions. *Rev Roum Chim* , 58(4-5), 335-345.
- Podrezova, L. V. (2013). Comparison between ZnO nanowires grown by chemical vapor deposition and hydrothermal synthesis. *Applied Physics A* , 113(3), 623-632.
- Ranjith, K. S. (2018). Effective shell wall thickness of vertically aligned ZnO-ZnS core-shell nanorod arrays on visible photocatalytic and photo sensing properties. *Applied Catalysis B: Environmental* , 237, 128-139.
- Schulur, L. (2012). *Elaboration de cellules photovoltaïques hybrides solides à base d'oxyde de zinc nanostructuré*. STRASBOURG: Thèse de doctorat.
- Song, J. L. (2007). Effect of Seed Layer on the Growth of ZnO Nanorods. *Le Journal of Physical Chemistry C* , 596-600.
- Vilches, T. B. (2020). Shedding light on the governing mechanisms for insufficient CO and H₂ burnout in the presence of potassium, chlorine and sulfur. *Fuel* , 273, 117762.
- Wang, D. F. (2009). Study on the defects of ZnO nanowire. *Solid state communications* , 149(43-44), 1947-1949.
- Yang, Y. Q. (2016). Facile synthesis of ZnO/CuInS₂ nanorod arrays for photocatalytic pollutants degradation. *Journal of hazardous materials* , 317, 430-439.

Chapitre V :
Synthèse et caractérisation de
l'hétérojonction ZnO/PbS

Ce dernier chapitre est relatif à la 3^{ème} étape d'élaboration des dispositifs photo-électrochimiques à base de réseaux des nanofils de ZnO recouverts d'une couche PbS avec une structure cœur/coquille. Dans un premier temps, le dépôt de PbS seul est étudié en fonction de la concentration des précurseurs $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et urée. Dans un second temps, la synthèse de l'hétérojonction sera réalisée sur les NFs de ZnO et l'effet des quantités de précurseurs sera analysé en comparaison avec le réseau de nanofils ZnO nus.

I. Réalisation des dépôts de PbS

Le sulfure de plomb PbS est déposé par voie hydrothermale selon un protocole adapté de (Rao, 2015), à partir des réactifs :

- Source du plomb: Nitrate de Plomb [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$] de pureté 99%.
- Source du soufre : Thioacétamide [$\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$], de pureté 99%.
- Agent complexant: Urée [$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$], de pureté 99% ;
- Solvant : eau ultra-purifiée (18 M Ω .cm)

Au cours de cette synthèse, l'urée joue un rôle clé dans le contrôle de la vitesse de réaction entre les ions métalliques et les ions chalcogénures pour obtenir un dépôt de haute qualité.

I.1. Synthèse de films de PbS :

Au préalable, les substrats ITO/PET sont nettoyés successivement avec de l'acétone, de l'éthanol et de l'eau ultra-pure pendant 15 minutes pour chaque étape de nettoyage puis séchés avec de l'air. Afin de bien identifier les facteurs influençant la synthèse de PbS, nous avons réalisé plusieurs séries d'échantillons, en maintenant constants certains paramètres et en faisant varier d'autres. Les conditions expérimentales fixes pour tous les dépôts de films PbS sont :

- Volume de solution de précurseurs $V=20$ mL,
- Température de dépôt $T_d= 90^\circ\text{C}$,
- Temps de dépôt $t=90$ min,
- Solvant : Eau ultra-purifiée (18 M Ω .cm).

I.1.1. Série 1 : Effet de la concentration d'urée

A 10 mL d'une solution 0.1 M de nitrate de plomb + différentes concentrations d'urée (0M ; 0.2M ; 0.3M et 0.4M) dans l'eau ultrapure sont ajoutés goutte à goutte et sous agitation magnétique 10 mL d'une solution 0,4 M de thioacétamide. La solution obtenue est transférée dans un autoclave de 60 mL en acier inoxydable revêtu de téflon, dans lequel les substrats ITO/PET déjà nettoyés sont immergés verticalement. Ensuite, l'autoclave fermé est maintenu à une température de dépôt de 90 °C pendant 90 min, puis refroidi jusqu'à température ambiante. Ensuite, l'autoclave fermé est maintenu à

une température de dépôt de 90 °C pendant 90 min, puis refroidi jusqu'à température ambiante.

I.1.2.Série 2 : Effet de la concentration de nitrate de plomb

Suivant le même protocole, une solution 0,3 M d'urée et différentes concentrations de Pb(NO₃)₂ (25 mM, 50 mM, 75 mM et 100 mM) est mélangée avec un volume équivalent d'une solution de thioacétamide. Le tableau V.1. récapitule les différentes conditions expérimentales.

Tableau V.1 : Variation des paramètres expérimentaux lors des dépôts de PbS sur substrat ITO/PET.

	Concentration initiale Pb(NO ₃) ₂ (mM)	Concentration initiale C ₂ H ₅ NS (M)	Concentration initiale Urée (M)	S/Pb	Urée/Pb	S/Urée
Série 1	100	0.4	0	4	0	-
			0.2		2	2
			0.3		3	1.33
			0.4		4	1
Série 2	25	0.1	0.3	4	12	0.33
	50	0.2			6	0.67
	75	0.3			4	1
	100	0.4			3	1.33

I.2. Synthèse de l'hétérojonction ZnO@PbS par voie hydrothermale :

Dans les mêmes conditions, des dépôts de PbS sont réalisés sur les échantillons de réseaux de nanofils de ZnO élaborés selon le protocole détaillé chapitre 4. La solution de précurseurs est transférée dans l'autoclave en acier inoxydable revêtu de téflon, dans lequel les échantillons sont immergés verticalement pour une température de dépôt de 90 °C pendant 90 min, puis refroidi jusqu'à température ambiante. Trois séries d'expériences sont réalisées (tableau V.2).

La figure V.1 confirme visuellement le dépôt de PbS sur les nanofils.

Tableau V.2 : Variation des paramètres expérimentaux lors des dépôts de PbS sur le réseaux de NFs de ZnO

	Concentration initiale Pb(NO ₃) ₂ (mM)	Concentration initiale C ₂ H ₅ NS (M)	Concentration initiale Urée (M)	S/Pb	Urée/Pb	S/Urée
Série 1	25	0.1	0	4	0	-
			0.2		2	0.5
			0.3		3	0.33
			0.4		4	0.25
Série 2	10	0.04	0.3	4	30	0.13
	25	0.1			12	0.33
	50	0.2			6	0.67
	75	0.3			4	1
Série 3	10	0.04	0.4	4	40	0.1
	25	0.1			16	0.25
	50	0.2			8	0.5
	75	0.3			5.33	0.75

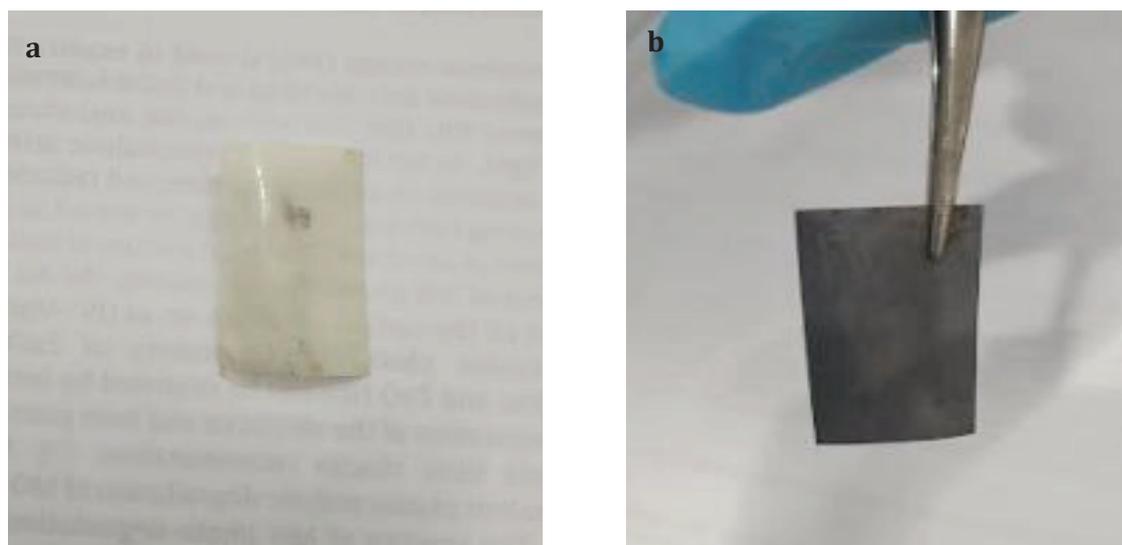


Figure V.1 : Aspect de l'échantillon (a) : des NFs de ZnO (b) : après le dépôt du NPs de PbS par voie hydrothermale

II. Caractérisation structurale et morphologique

II.1. Caractérisation des films de PbS sur substrat ITO/PET :

II.1.1. Série1 : Effet de la concentration d'urée

Les diffractogrammes des rayons X (DRX) enregistrés pour les films minces de PbS déposés par voie hydrothermale (figure V.2) avec différentes concentrations molaires d'urée 0M, 0.2M, 0.3M et 0.4M sont parfaitement indexés dans la structure cubique de PbS. Les pics de diffractions situés autour des angles $2\theta = 30.11^\circ$; 43.03° ; 50.95° ; 62.53° ; 68.88° correspondent aux plans (200), (220), (311), (400) et (331) confirmant

la formation du matériau PbS. Les films sont polycristallins et possèdent une structure cubique de type NaCl correspondant à la fiche n° 005-0592. De plus, aucun autre pic d'impureté n'a été détecté, ce qui indique que les films du PbS déposés ont une bonne cristallinité.

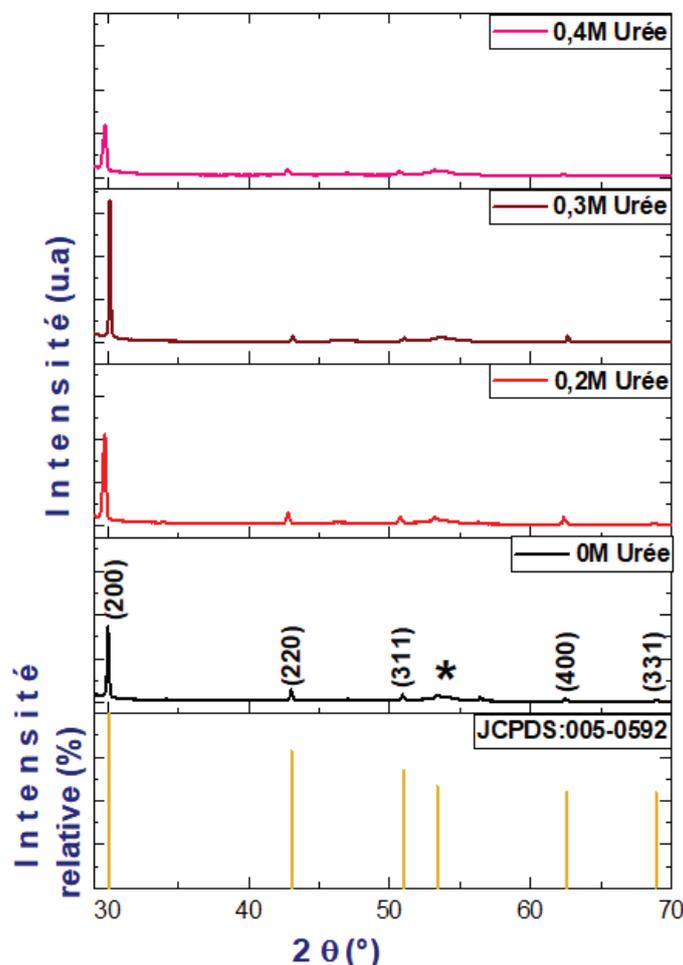


Figure V.2: Diffractogrammes de RX des films de PbS avec différentes concentrations d'urée

Nous observons une intensité de diffraction maximale pour le plan cristallin (200), lors de la préparation du film avec une concentration de 0.3M d'urée. Ce comportement suggère que les nanoparticules de PbS dans les films ont une orientation préférentielle alignée suivant ce plan, comme déjà rapporté par Touati et al. (Touati, 2015).

Le tableau V.3 répertorie la position du pic (200), sa largeur à mi-hauteur, le paramètre de maille et la taille des cristallites pour chaque concentration d'urée étudiée. La valeur de la FWHM la plus faible indique une meilleure cristallinité et une plus grande taille de cristallites pour une concentration d'urée de 0,3M. L'urée semble avoir un effet sur la taille des cristallites jusqu'à une concentration de 0.3M, où une taille maximale est atteinte. Cependant, une concentration plus élevée d'urée (0.4M) entraîne une diminution de la taille des cristallites. La taille moyenne des cristallites est de l'ordre de

56 nm pour tous les films avec les différentes concentrations d'urée sur la base du plan de diffraction (200).

Tableau V.3 : Caractéristiques structurales des nanoparticules de PbS avec différentes concentrations d'urée

C (urée) (M)	2 θ (°)	FWHM (°)	a (Å)	D (nm)
0	30,02	0,151	5,948	54,46
0,2	29,77	0,229	5,997	35,89
0,3	30,11	0,094	5,925	87,52
0,4	29,9	0,178	5,971	46,19

II.1.2. Série 2 : Effet de la concentration de Nitrate de Plomb :

La figure V.3 illustre les diffractogrammes des rayons X des films PbS synthétisés avec différentes concentrations de nitrate de plomb (25, 50, 75 et 100 mM) et une concentration d'urée de 0.3M. Tous les films sont polycristallins et ont une structure cristalline cubique de PbS conforme à la fiche n° 05-0592. Nous notons également que le pic observé à 30.12° et attribué au plan (200) est relativement beaucoup plus intense. La taille moyenne des cristallites des films préparées a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du plan de diffraction (200) en utilisant la formule de Debye-Scherrer. La taille moyenne est de l'ordre de 45 nm. La taille des cristallites diminue à mesure que la concentration de précurseur augmente de 25 mM à 100 mM. Cela suggère que l'augmentation de la concentration du précurseur peut inhiber la croissance des cristallites de PbS et conduire à des tailles plus petites. Par ailleurs nous constatons une augmentation de la FWHM avec l'augmentation de la concentration de Pb(NO₃)₂. Cela suggère une diminution de leur cristallinité à des concentrations plus élevées de précurseur.

Les résultats montrent qu'il existe une corrélation entre la concentration de nitrate de plomb et la taille des cristallites de PbS. Une concentration plus élevée de précurseur conduit généralement à une diminution de la taille des cristallites jusqu'à une concentration de 75mM dans notre cas. Cependant, au-delà de cette concentration la taille des cristallites commence à augmenter de nouveau. C'est-à-dire à partir de cette concentration de précurseur, la solution peut devenir sursaturée en ions de plomb et de soufre nécessaires à la croissance des cristallites de PbS. Lorsque la solution est sursaturée, les ions en excès peuvent précipiter et former des particules de plus grande taille.

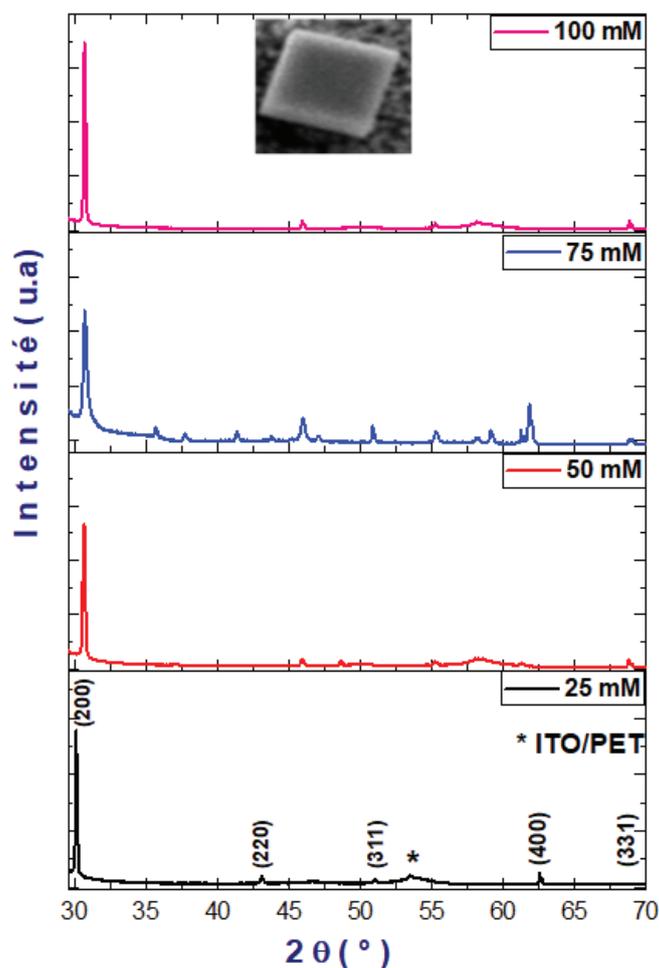


Figure V.3: Diffractogrammes de RX de PbS avec différentes concentration de nitrate de plomb ($Pb(NO_3)_2$)

Tableau V.4: Caractéristiques structurale des nanoparticules de PbS avec différentes concentrations de ($Pb(NO_3)_2$)

C ($Pb(NO_3)_2$)(mM)	2θ (°)	FWHM (°)	a (Å)	D (nm)
25	30,09	0,141	5,93	58,34
50	30,62	0,188	5,83	43,81
75	30,70	0,285	5,81	28,90
100	30,67	0,163	5,82	50,53

II.2. Caractérisation de l'hétérojonction ZnO/PbS :

Dans un premier temps, la composition chimique d'un film composé de ZnO/PbS a été vérifiée par microanalyse RX à dispersion d'énergie (EDX). La figure V.4 montre un spectre EDX de l'hétérojonction ZnO@PbS. Quatre pics principaux sont clairement observés à partir du spectre, qui sont liés au zinc (Zn), à l'oxygène (O), au plomb (Pb) et au soufre (S). Aucun résidu de synthèse n'est détecté.

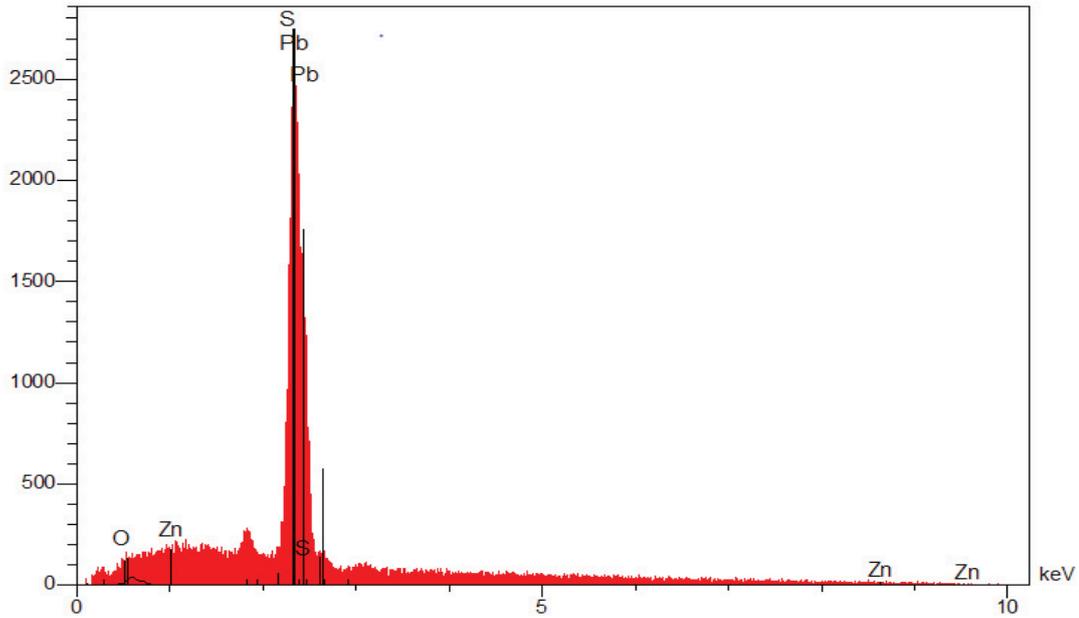


Figure V.4: Spectre EDX de l'hétérojonction ZnO/PbS, indiquant la présence de Zn, O, Pb et S.

II.2.1. Série1 : Effet de la concentration de l'urée

La figure V.5 représente les diffractogrammes de diffraction des RX de l'hétérojonction ZnO@PbS préparés avec la même concentration de Nitrate de plomb (C=25mM) tout en utilisant deux concentrations d'urée (soit 0.3M ou soit 0.4M).

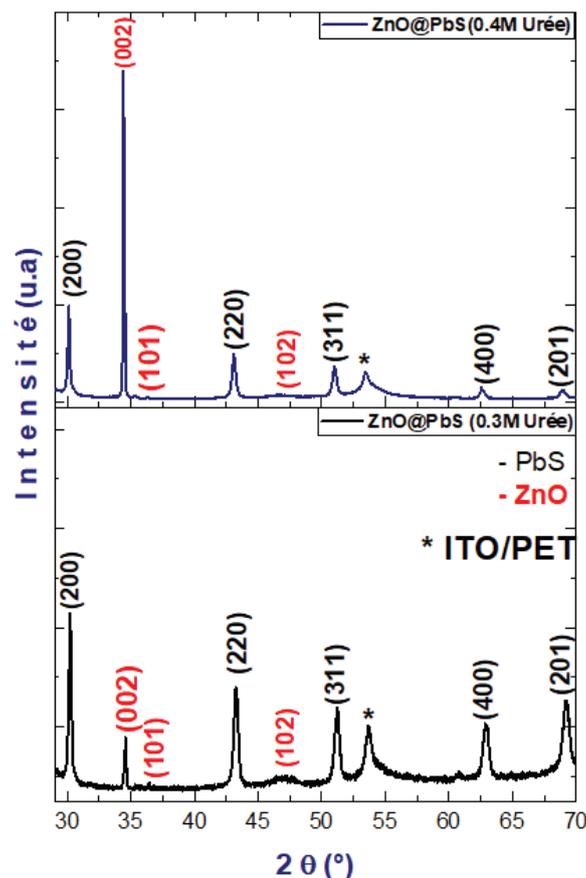


Figure V.5: Diffractogrammes des rayons X de l'hétérojonction ZnO/PbS en fonction de la concentration d'urée (0.3 M ; 0.4M) et nitrate de plomb 25mM

Le diffractogramme du ZnO@PbS couplé présente des raies caractéristiques de ZnO et de PbS. Les raies caractéristiques de ZnO (002), (101) et (102) apparaissent aux angles $2\theta = 34,43^\circ$, $36,29^\circ$ et $47,12^\circ$ respectivement. De même, les pics de diffraction du PbS (200), (220), (311), (400) et (201) sont observés aux angles $2\theta = 30,12^\circ$, $43,05^\circ$, $50,97^\circ$, $62,54^\circ$ et $68,83^\circ$ respectivement. Les raies caractéristiques de ZnO persistent sur les deux diagrammes, indépendamment de la concentration d'urée. Cela démontre la stabilité des nanofils de ZnO tout au long du processus de synthèse de PbS par voie hydrothermale. La présence de pics intenses et bien définis dans le diffractogramme indique que l'hétérostructure présente une bonne cristallinité.

Pour une concentration d'urée de 0.3M, le PbS présente une intensité élevée suivant le plan (200) par comparaison avec le pic (002) de ZnO en raison de la forte diffraction des rayons X par le PbS, ce qui indique une épaisseur importante de nanoparticules de PbS déposées sur les NFs ZnO.

En revanche, pour une concentration d'urée de 0.4M, le pic majoritaire correspond au plan (002) de ZnO. Cela peut être dû à l'effet de l'urée comme agent complexant, qui favorise une croissance plus contrôlée de l'hétérojonction, c'est-à-dire des interactions spécifiques entre l'urée et ZnO.

L'observation MEB à fort grossissement montre, figure V.6, que la morphologie de la surface est fortement affectée par les différentes concentrations d'urée lors du dépôt PbS. Sans urée (0 M), les particules ont une forme de cubes de différentes tailles, signe d'une croissance non uniforme. L'ajout d'urée harmonise la taille des cubes (0.3M) et jusqu'à aboutir à une forme sphérique très homogène d'environ 50 nm qui enrobe les NFs de ZnO (0.4M).

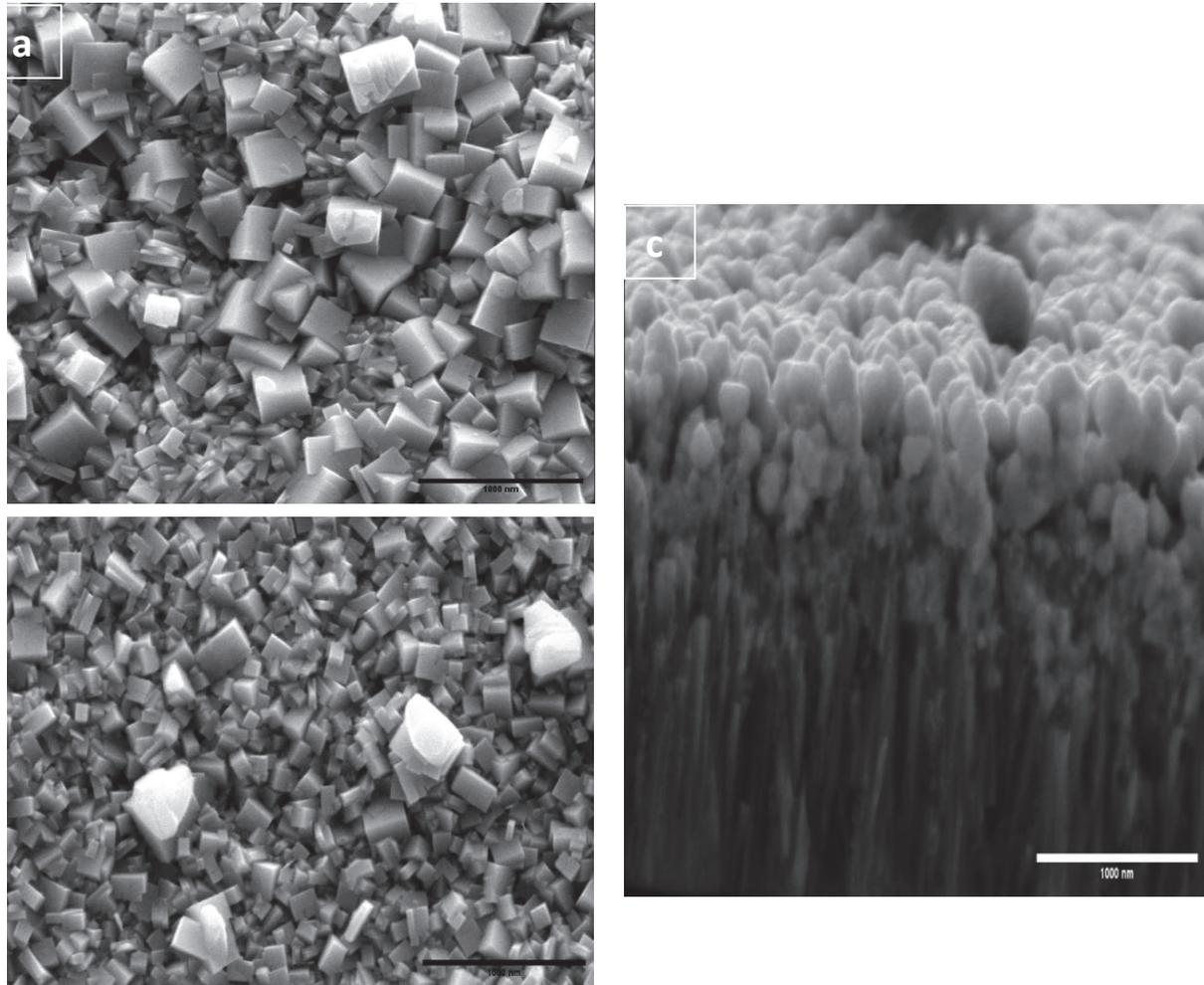


Figure V.6 : Images MEB des hétérojonctions avec (a) 0 M urée, (b) 0.3 M, (c) 0.4 M et une $C (Pb(NO_3)_2)$ de 25mM

La largeur des raies de diffraction (tableau V.5) diminue légèrement pour les deux plans avec une concentration d'urée de 0.4M par rapport à 0.3M, suggérant une amélioration de la cristallinité de l'hétérojonction ZnO/PbS à une concentration d'urée de 0.4M.

Tableau V.5 : Étude structurale de l'hétérojonction ZnO/PbS avec différentes concentrations d'urée

$C_{(Urée)} (M)$	$2\theta (^\circ)$	Plan	FWHM ($^\circ$)	a(Å)	c (Å)
0.3	30,22	(200)	0,250	2,99	5,91
	34,57	(002)	0,191		
0.4	30,12	(200)	0.204	3,00	5,92
	34,44	(002)	0,143		

Ces résultats DRX et MEB sont très cohérents et prouvent que l'urée favorise la croissance contrôlée et uniforme des particules de PbS, conduisant à des nanoparticules de taille sensiblement égale.

II.2.2. Série 2 : Effet des concentrations de Nitrate de plomb pour $C_{urée}=0.3M$ sur l'hétérojonction :

Les hétérostructures ZnO@PbS sont obtenues avec différentes concentrations de nitrate de Plomb (10mM, 25mM, 50mM et 75mM) et une concentration d'urée égale à 0.3M. L'analyse des diffractogrammes du ZnO@PbS montre l'apparition des plans cristallins de ZnO et de PbS et l'absence d'impuretés cristallines. Comme le montre la figure V.7, les pics caractéristiques de ZnO sont systématiquement effacés par ceux de PbS.

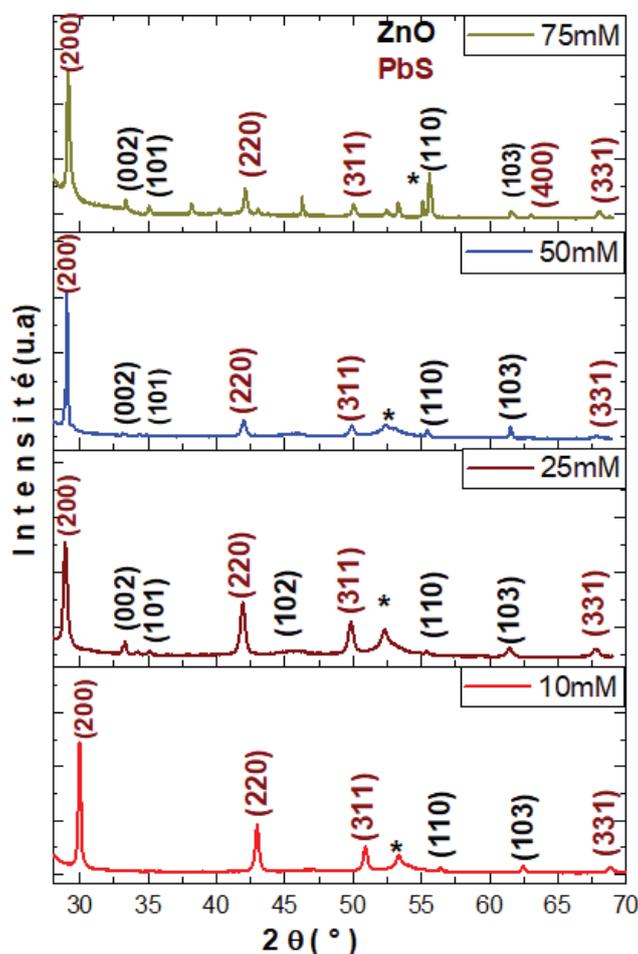


Figure V.7: Diffractogrammes de RX de l'hétérojonction ZnO/PbS avec différents concentrations de $Pb(NO_3)_2$ pour une concentration d'urée de 0.3M et un volume de 20mL

Les pics fins et nets indiquent que le matériau a une bonne cristallinité orientée préférentiellement le long de plan (200). Lorsque les nanofils de ZnO sont recouverts par des quantités croissantes de PbS, nous observons un léger décalage de la raie principale (200) vers des angles 2θ plus faibles. Cet effet peut être associé à un désaccord de maille entre ZnO et PbS. Lorsque PbS, de paramètre de maille ($a=b=c=5,936 \text{ \AA}$), est déposé sur la surface des nanofils de ZnO, ($a = 3,24 \text{ \AA}$, $c = 5,20 \text{ \AA}$), un effet

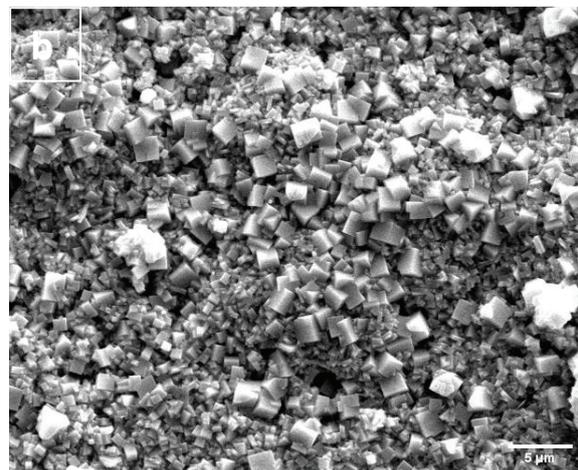
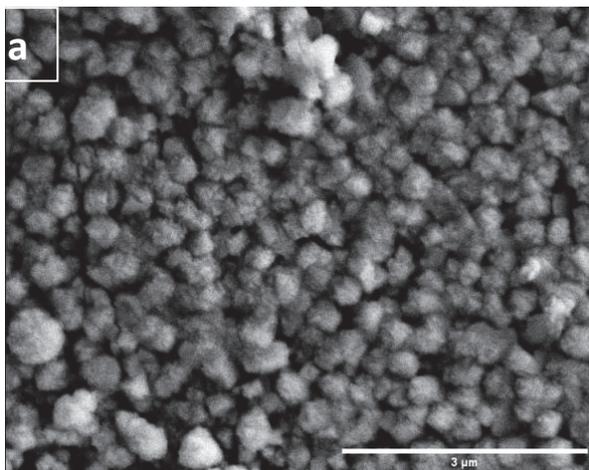
de contrainte sur la structure sera induit pour réduire le paramètre de maille (a et b) de PbS et augmenter le paramètre (c) de PbS.

Tableau V.6 : Caractéristiques structurale de l'hétérojonction ZnO/PbS avec différentes concentrations de nitrates de plomb et $C_{curée} = 0.3M$

$C_{(Pb(NO_3)_2)}$ (mM)	2θ (°)	Plan	FWHM (°)	a (Å)	c (Å)
10	29.97	(200)	0.222		5,95
25	29.11	(200)	0.312		6,16
	34.2	(002)	0.279	3,02	5,23
50	29.05	(200)	0.159		6,14
	34.36	(002)	0.244	3,01	5,21
75	29.15	(200)	0.248		6,12
	33.37	(002)	0.146	3,09	5,36

L'effet des différentes quantités de nitrate de plomb pour Curée de 0.3M est visualisé dans les figures V.8 et V.9 à différents grossissements. Nous pouvons observer que le dépôt de PbS se produit sur la surface des nanofils de ZnO, les particules de forme cubique sont interconnectées de manière compacte et bien adhérentes les unes aux autres sur la surface dès la concentration de 25mM.

Avec les concentrations de nitrate de plomb plus élevées (50 mM et 75 mM), la distance entre les particules et leur taille ont été réduites, et des structures minuscules en forme de tige se sont interpénétrées entre elles, semblant couvrir toute la surface des NFs de ZnO et donnant un aspect beaucoup plus rugueux.



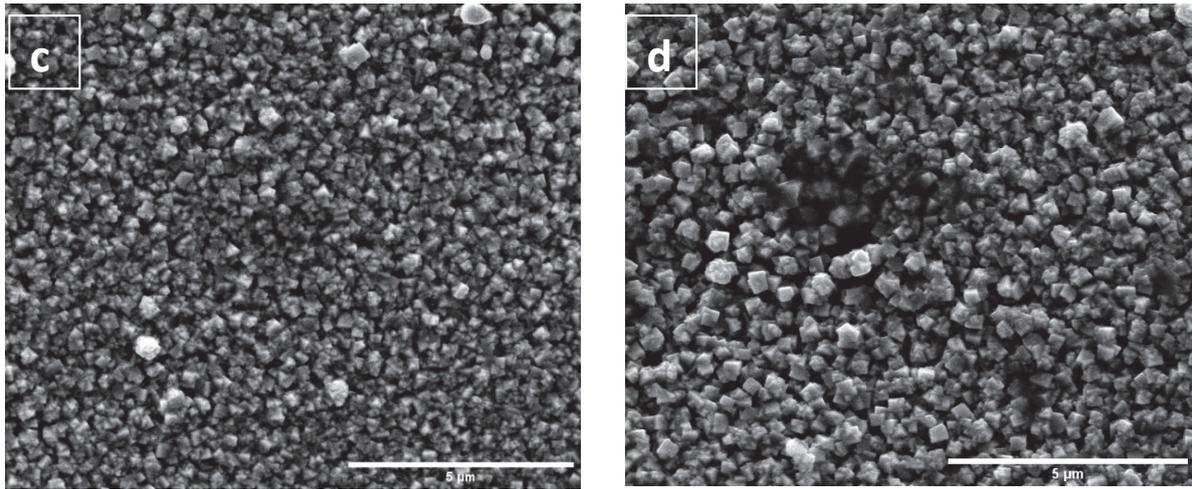


Figure V.8 : Images MEB des hétéro-structures de ZnO/PbS (a) 10mM, (b) 25mM, (c) 50mM et (d) 75mM avec $C_{urée}=0.3M$ déposés sur ZnO/ITO/PET à faible grossissement.

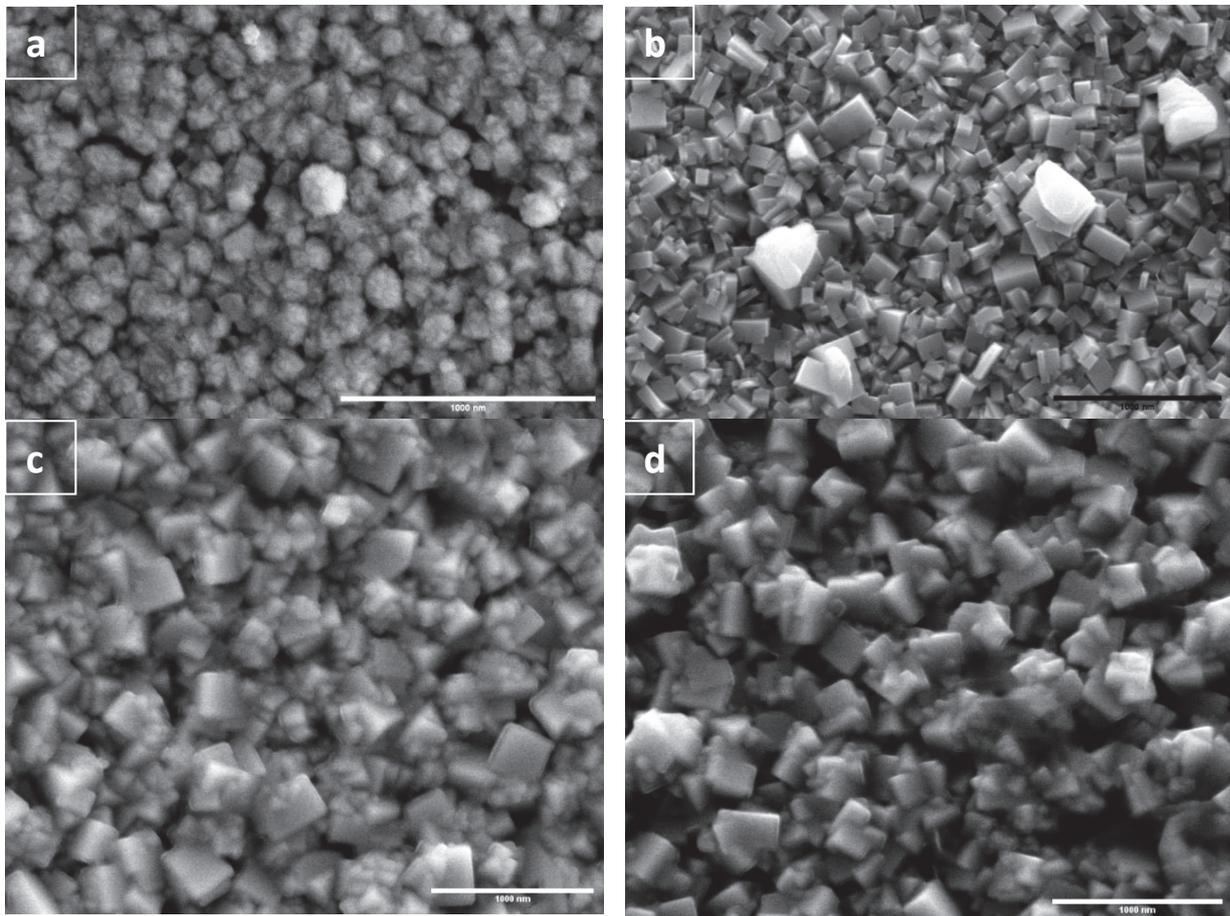


Figure V.9 : Images MEB des hétéro-structures de ZnO/PbS (a) 10mM, (b) 25mM, (c) 50mM et (d) 75mM avec $C_{urée}=0.3M$ déposés sur ZnO/ITO/PET à fort grossissement.

Un dépôt à partir d'une concentration en nitrate de plomb égale à 100mM montre, en vue inclinée figure V.10, la surépaisseur du film de PbS, les nanoparticules de PbS ont

tendance à s'agglomérer avec l'augmentation de la taille des particules. La structure en réseau des nanofils est cependant toujours visible.

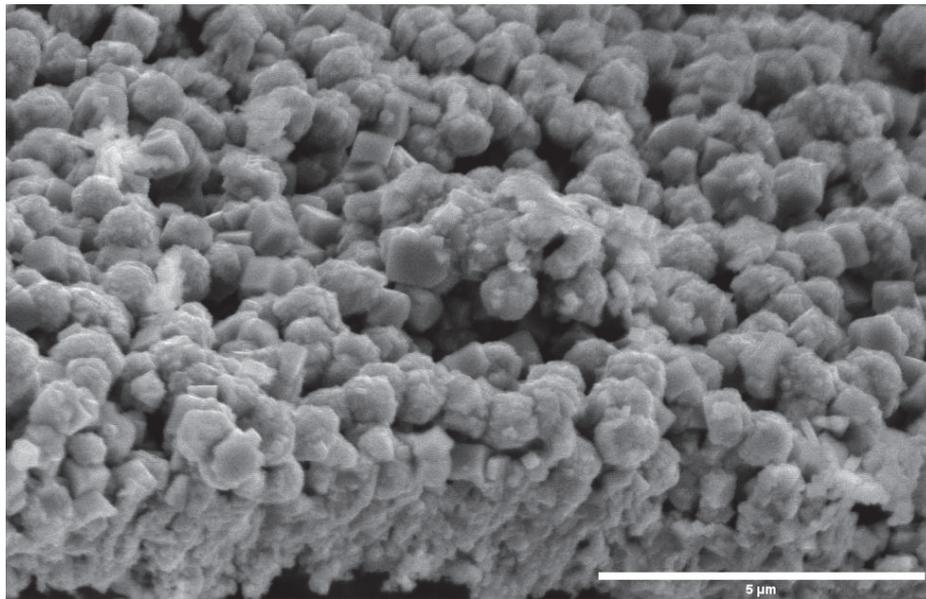


Figure V.10 : Images MEB en vue inclinée des hétérostructures de ZnO/PbS pour une concentration de Nitrate de Plomb 100mM ($C_{urée} = 0.3M$)

II.2.3. Série 3 : Effet des concentrations de $(Pb(NO_3)_2)$ pour $C_{urée}=0.4M$ sur l'hétérojonction :

L'hétérojonction ZnO/PbS est étudiée avec différentes concentrations de nitrate de plomb (10mM, 25mM, 50mM et 75mM) et une concentration d'urée de 0,4 M. Les diffractogrammes présentés dans la figure V.11 montrent que les raies fines de ZnO et PbS sont bien présentes, sans autre impureté.

Les diffractogrammes sont dominés par le plan (002) de ZnO jusqu' à la concentration 50mM, ce qui indique que les nanostructures ZnO sont recouvertes d'une fine couche de PbS. Pour une concentration de 75mM, le plan (200) du PbS devient le plus intense dans le diffractogramme, remplaçant le plan (002). Cela indique un changement dans la cinétique de croissance : la quantité de Pb est trop élevée.

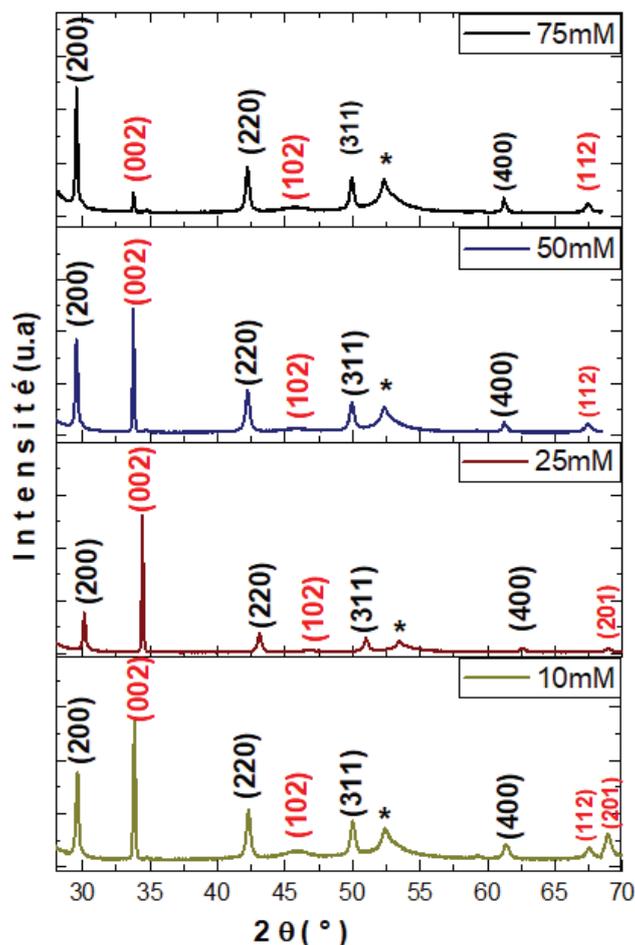


Figure V.11: Diffractogrammes de RX de l'hétérojonction ZnO/PbS avec différentes concentrations de $Pb(NO_3)_2$ pour une concentration d'urée de 0.4 M

Tableau V.7: Caractéristiques structurales de l'hétérojonction ZnO/PbS avec différentes concentrations de nitrate de plomb et Curée = 0.4M.

C ($Pb(NO_3)_2$) (mM)	2θ (°)	Plan	FWHM (°)	a(Å)	c (Å)
10mM	29,61	(200)	0,237		6,02
	33,91	(002)	0,160	3,05	5,28
25mM	30,12	(200)	0,205		5,92
	34,36	(002)	0,146	3,01	5,21
50mM	29,55	(200)	0,174		6,04
	33,80	(002)	0,146	3,05	5,29
75mM	29,55	(200)	0,152		6,04
	33,80	(002)	0,154	3,05	5,29

D'après le tableau V.7, il est remarquable que la concentration de nitrate de plomb de 25mM présente la plus faible largeur à mi-hauteur (FWHM) pour le pic du plan (002), ce qui suggère une meilleure cristallinité des dépôts. La combinaison d'une faible FWHM et de valeurs de paramètres de maille proches des valeurs théoriques du ZnO suggère une

bonne correspondance cristalline entre le ZnO et le PbS dans l'hétérostructure. Cela confirme la formation d'une interface de haute qualité entre les deux matériaux.

Les images MEB (Fig. V.12) montrent que les nanofils de ZnO sont enrobés de PbS et l'alignement vertical des nanofils hexagonaux n'est pas modifié. Toute la surface des NFs de ZnO a été recouverte par le PbS d'une manière uniforme, formant une structure cœur-coquille ZnO@PbS.

Il est important de noter que la quantité de PbS déposée donne lieu à une couche presque compacte en gardant l'aspect des réseaux des nanofils, même pour les concentrations élevées de nitrate de plomb.

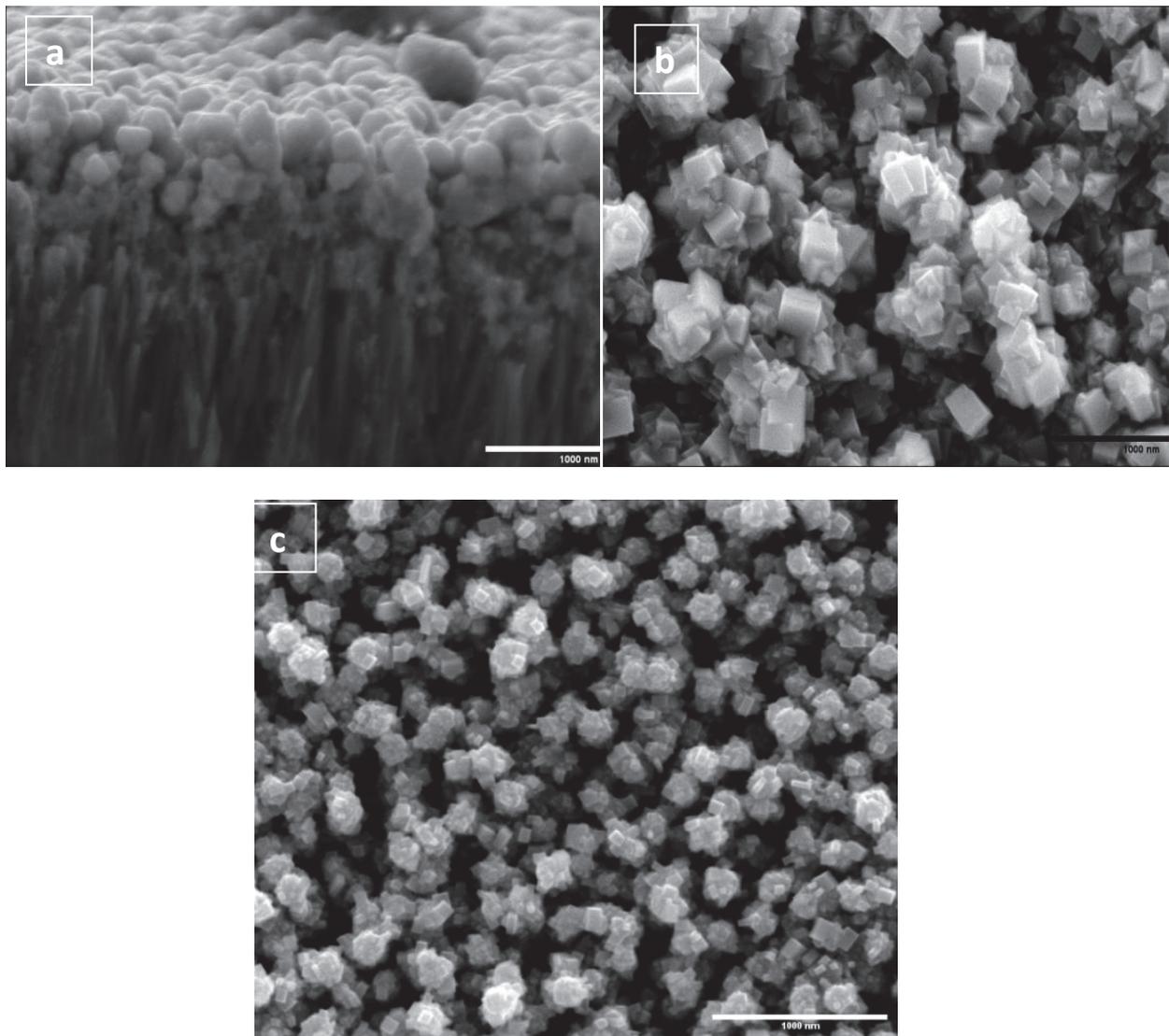


Figure V.12 : Images MEB des hétérostructures de ZnO/PbS (a) 25mM, (b) 50mM et (c) 75mM avec $C_{urée}=0,4M$

La figure V.13 montre une image à fort grossissement en vue de coupe et présente la morphologie d'un film nano-composite ZnO@PbS préparé par la méthode hydrothermale avec une concentration de nitrate de plomb de 100 mM et une

concentration d'urée de 0.4M. En regardant de près, on peut remarquer que les nanofils de ZnO sont bien recouverts par des nanoparticules de PbS de manière homogène sur toute la surface des NFs ZnO et, malgré la concentration élevée, leur morphologie est préservée.

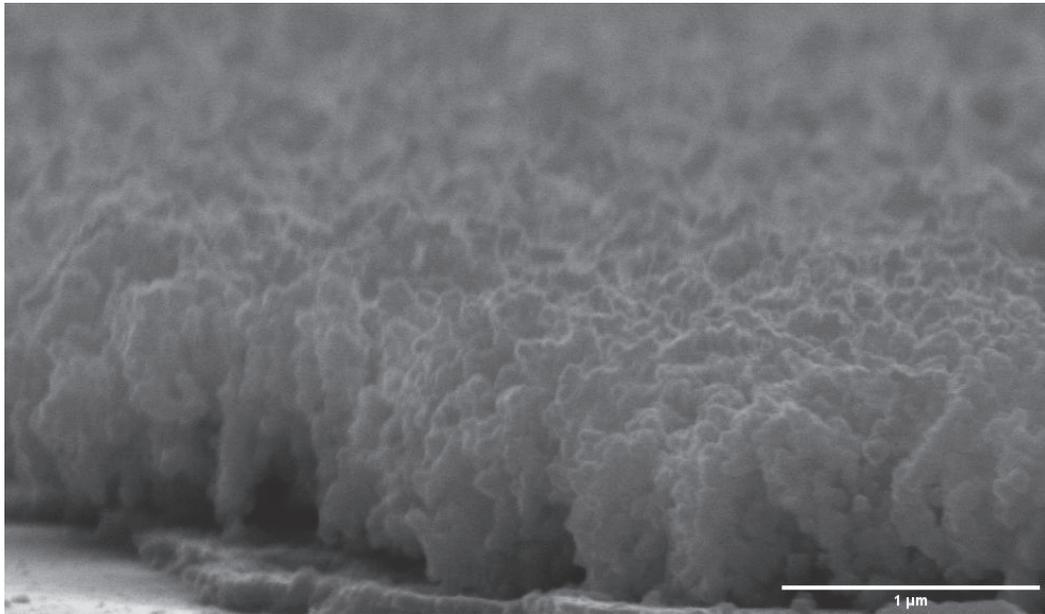


Figure V.13 : Image MEB de l'hétérojonction ZnO/PbS déposée avec 100 mM de nitrate de plomb ($C_{urée} = 0.4M$)

III. Propriétés optiques :

III.1. Absorption UV-visible

III.1.1. Influence de la concentration d'urée :

Pour caractériser davantage les échantillons préparés, les spectres d'absorption des hétérojonctions ZnO@PbS élaborés avec différentes concentrations d'urée ont été étudiés. Comme on peut l'observer sur la figure V.14, les NFs de ZnO nus n'absorbent que les longueurs d'onde dans la gamme UV à environ 378 nm, similaire à celui rapporté dans la littérature (Wang, 2012). Avec le dépôt de PbS nous remarquons que la gamme spectrale d'absorption s'élargit vers la zone visible jusqu'à même 525 nm et cela en augmentant progressivement la concentration d'urée.

Ce résultat suggère que la croissance d'une couche de PbS autour de ces nanofils affecte considérablement les propriétés d'absorption. L'absorption dans la région visible est la signature de la présence des NPs de PbS (Wang, 2012).

Il est aussi à noter que le déplacement des bords d'absorption de 560, 590 et à 615 nm pour les hétérojonctions ZnO-PbS en fonction de la concentration d'urée suggère que la

concentration d'urée influence fortement l'offset des bandes de conduction et de valence de l'hétérostructure ZnO@PbS. L'énergie de la bande interdite de ZnO et de ZnO@PbS a été calculée à partir des spectres d'absorbance UV en utilisant la méthode de tracé de Tauc (Nwanya, 2015).

Les valeurs de bande interdite mesurées sont de 3,28 eV; 2,21eV ; 2,10eV et 2.01 eV pour ZnO, ZnO@PbS à 0M, 0.3M et 0.4M respectivement. En outre, l'augmentation de l'absorbance et le décalage dans les spectres d'absorption peut être attribué à l'interaction entre les NFs de ZnO et le PbS (Misra, 2015).

L'utilisation de précurseurs d'urée augmente la vitesse de dépôt de PbS et par conséquent la quantité de matériau déposé. En plus, il est clair que l'augmentation de la concentration d'urée améliore l'absorption de la lumière de l'hétérojonction lorsque les autres paramètres de croissance sont maintenus constants.

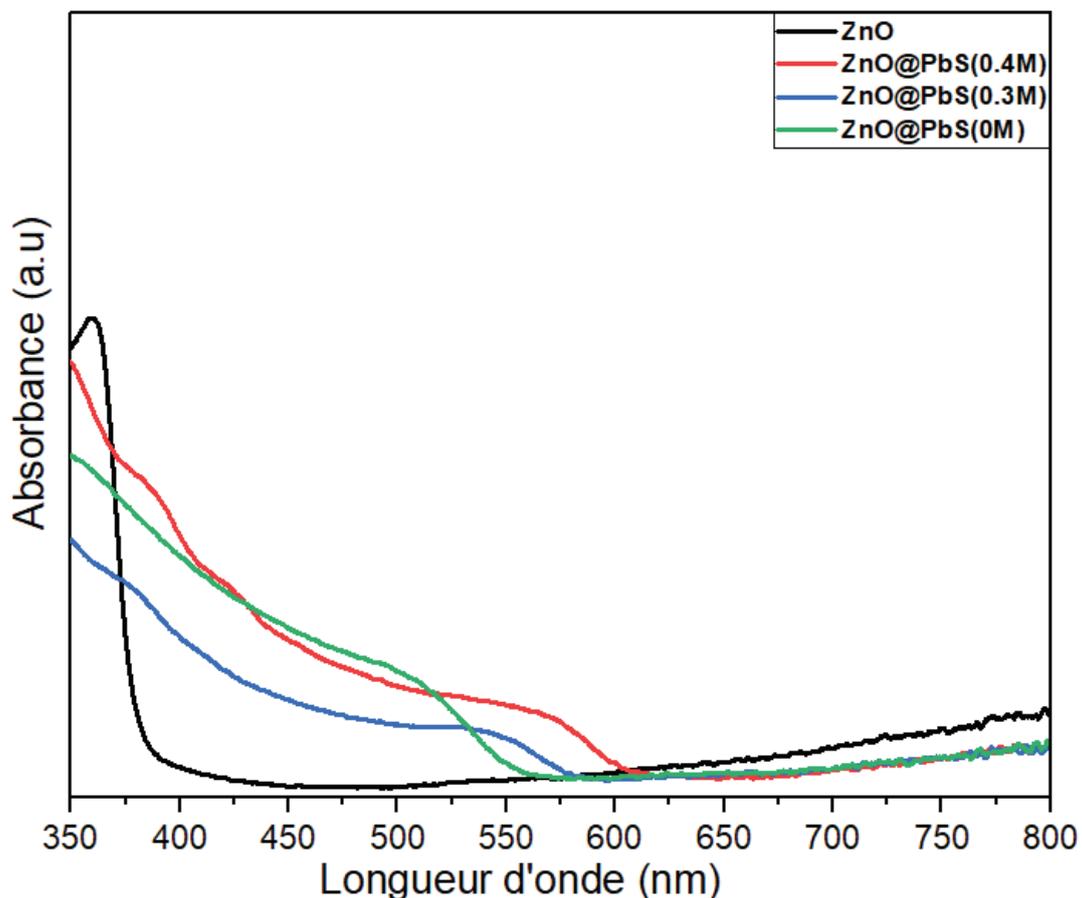


Figure V.14 : Spectres d'absorption de NFs de ZnO et de l'hétérojonction ZnO@PbS avec différentes concentrations d'urée (0M, 0.3M, 0.4M)

III.1.2. Influence de la concentration de nitrate de plomb :

La figure V.15 montre les spectres d'absorption UV-Vis des nanofils de ZnO et des hétérojonctions de ZnO@PbS avec différentes concentrations de nitrate de plomb et une concentration d'urée égale à 0.4M. Les nanofils de ZnO ont montré un bord d'absorption à 378 nm, similaire à celui rapporté dans la littérature (Marlinda, 2012).

Pour l'échantillon avec 75 mM de nitrate de plomb a montré un pic d'absorption à 560 nm et l'échantillon avec 50 mM a montré un pic à 590 nm. L'échantillon avec 25 mM a montré un pic d'absorption à 610 nm qui peut être lié aux transitions d'exciton.

Le pic d'absorption à 560 nm est attribué aux transitions entre les bandes d'énergie plus élevées plutôt qu'aux transitions exciton. L'absorption de la couche de PbS à 590 nm peut être liée aux transitions d'exciton.

La présence d'un pic d'absorbance à 610 nm indique la réponse de l'hétérojonction ZnO-PbS à la lumière visible. De même, le décalage de l'absorption vers le rouge est observé pour l'hétérojonction à 25 mM peut être liés à la modification de la taille des nanocubes et à l'augmentation de la surface de leurs facettes.

Les valeurs de bande interdite mesurées sont de 3,28 eV; 2,21 eV ; 2,10 eV et 2.03 eV pour ZnO, ZnO@PbS à 75 mM, 50 mM et 25 mM respectivement.

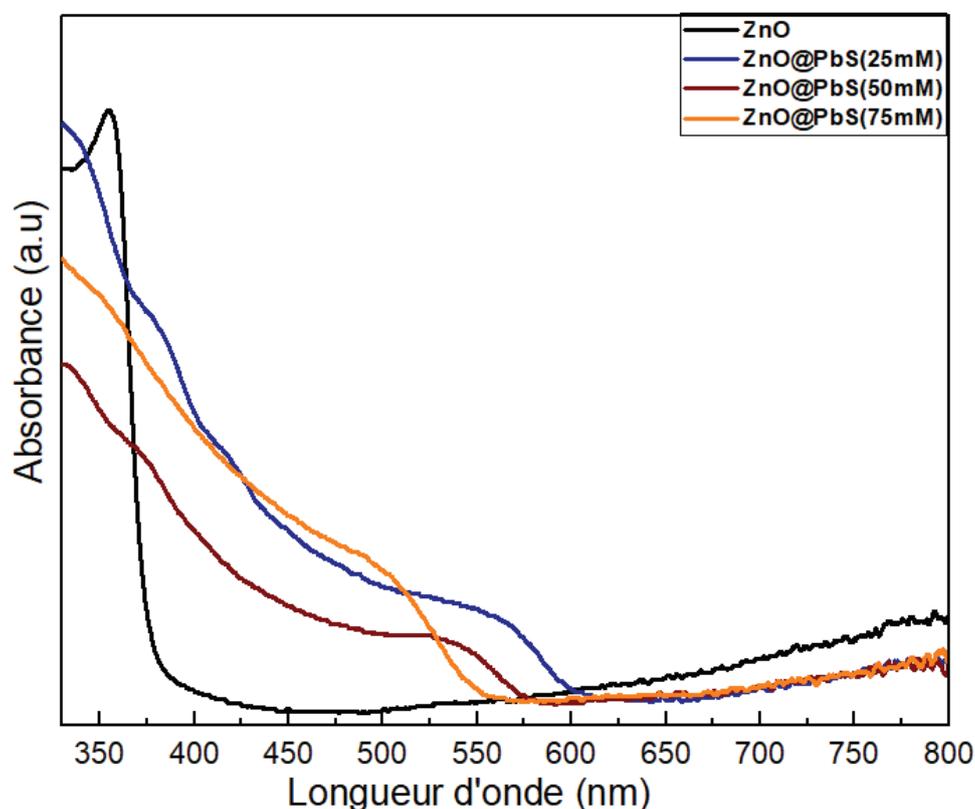


Figure V.15 : Spectres d'absorption de NFs de ZnO et de l'hétérojonction ZnO@PbS avec différentes concentrations de nitrate de plomb (25mM, 50mM et 75mM) et une concentration d'urée de 0.4M

III.2. Photoluminescence :

L'étude des propriétés de photoluminescence permet de fournir plusieurs informations sur l'alignement des bandes de conduction et de valence des deux systèmes ZnO et PbS et même sur la présence des défauts.

Nous présentons sur la figure V.16 montre les spectres de photoluminescence des réseaux de nanostructures ZnO et ZnO@PbS, respectivement à température ambiante et une excitation laser de 266 nm. Pour l'échantillon de ZnO, le spectre de PL est composé d'un seul pic dont le maximum d'intensité est situé à 375 nm ce qui en parfait accord avec l'émission de ZnO. Pour l'échantillon (ZnO/PbS) qui a été enregistré pour une longueur d'onde d'excitation de 325nm. Sous cette énergie d'excitation, les pics d'émission observés sont à 375, 420, 445 et 560 nm.

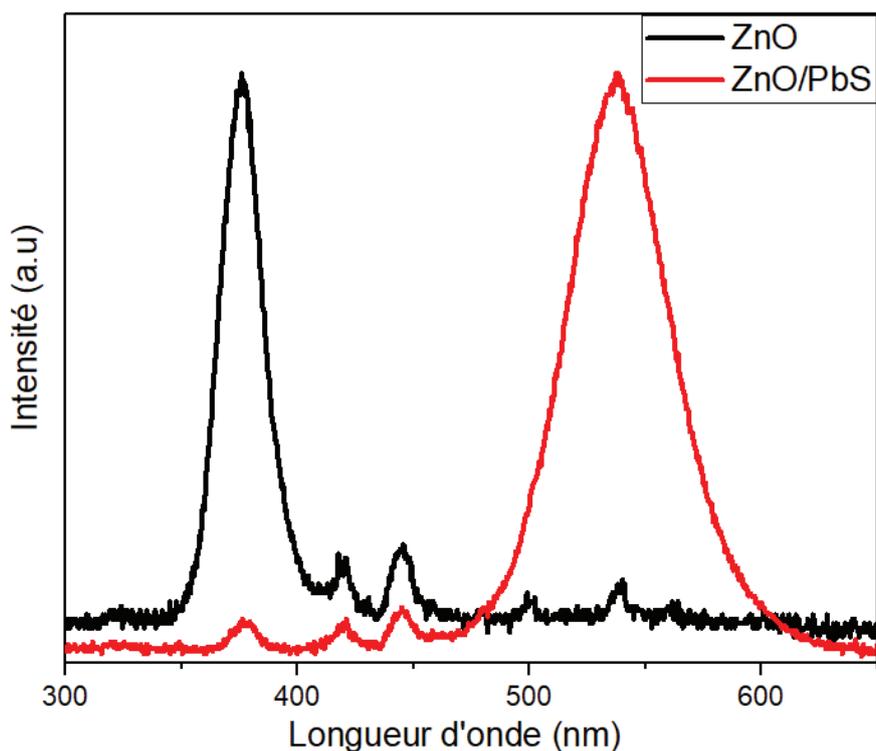


Figure V.16 : Spectres de photoluminescence de ZnO et de ZnO@PbS

Il est rapporté que la forte émission UV proche de la limite de bande (NBE) provient de la recombinaison d'excitons libres dans le bord proche de la bande interdite du ZnO, a été observée pour tous les échantillons et l'intense luminescence visible a été généralement attribuée aux vacances d'oxygène du ZnO ((Yan, 2003) ; (Choi, 2005)).

La modification de la surface avec la coquille de PbS par rapport aux NFs de ZnO nus conduit à la diminution de l'émission UV avec une forte intensité d'émission visible autour de 2,2 eV.

Par rapport aux structures conventionnelles de ZnO en massif, les nanofils peuvent fournir une surface d'adsorption beaucoup plus efficace. Nous proposons que le mécanisme de formation possible de la structure noyau/coquille à base des NFs de ZnO/PbS repose sur la méthode d'échange d'ions. Au début de la réaction de sulfuration des nanofils de ZnO dans une solution de C₂H₅NS, le S²⁻ libéré par la décomposition du C₂H₅NS réagit avec le Zn²⁺ qui s'est lentement dissous de la surface des nanofils de ZnO

(Shuai, 2011) pour produire des nanoparticules de ZnS autour des nanofils de ZnO, car la constante de solubilité (K_{sp}) de ZnO ($6,8 \times 10^{-17}$) (Xu, 2011) est beaucoup plus grande que celles de ZnS (3×10^{-25}) et de PbS (10^{-28}).

Le premier pic PL autour de 445 nm est associé à la transition des électrons du bord de la bande de conduction au bord de la bande de valence, qui est piégée dans les sites interstitiels Pb^{2+} (Tohidi, 2015).

Le pic d'émission PL observé à environ 560 nm dans la Fig. V.16 correspond à l'énergie de 2,2 eV, qui est associée à l'émission lumineuse caractéristique de la recombinaison des porteurs de charge dans l'hétérojonction ZnO/PbS. Elle est légèrement supérieure à la bande interdite calculée à partir de la spectrophotométrie UV-Vis qui a été rapportée par Rajathi et al (Rajathi, 2017).

Le pic d'émission situé à 560 nm peut être dû à l'interaction entre les matériaux ZnO et PbS dans l'hétérojonction qui peut également jouer un rôle dans la création de cette émission.

L'apparition d'une large bande PL visible indique la présence de lacunes d'oxygène dans les réseaux de nanofils de ZnO synthétisés. Les résultats théoriques et expérimentaux ont prouvé que les lacunes d'oxygène peuvent augmenter remarquablement la conductivité électrique en induisant des états de défaut dans la bande interdite ((Look, 2005) ; (Xiao-Bo, 2008)).

Dans ce cas, les vacances d'oxygène peuvent améliorer les propriétés de transport électrique du ZnO en tant que semi conducteur de type n dans l'hétérojonction. Après la croissance de la coquille PbS, les réseaux de nanofils cœur/coquille ZnO@PbS présentent essentiellement le comportement PL des cœurs ZnO sans aucun décalage dans le domaine visible et une forte augmentation de l'intensité de la luminescence. Les deux spectres PL montrent trois bandes visible, ce qui implique que les nanostructures ZnO et ZnO@PbS préparées devraient avoir des propriétés de transport électronique préférables.

Par conséquent, les nanostructures cœur/coquille à base des réseaux des nanofils ZnO@PbS synthétisés ici peuvent être utilisées comme photo-électrodes pour la fabrication des cellules photo-électrochimiques.

Les noyaux de ZnO fournissent des voies de conduction directes pour les électrons photo-générés en raison de leurs remarquables propriétés de transport électronique. Les réseaux continus de nanostructures de ZnO recouverts par des coquilles de PbS utilisés comme photo-électrode devraient avoir des performances photo-électrochimiques améliorées par rapport à un PbS standard en raison de la meilleure couverture de surface.

III.2.1. Influence de la concentration de nitrate de plomb :

Le spectre de la figure V.17 présente les spectres de photoluminescence des réseaux de nanostructures ZnO et ZnO@PbS avec différentes concentrations de nitrate de plomb (25mM, 50mM et 75mM) avec une concentration d'urée de 0.4M.

Toutes les positions des pics d'émission PL étaient presque identiques, sans déplacement du pic avec l'ajout du PbS pour tous les échantillons synthétisés.

L'intensité de l'émission visible est la même avec l'augmentation de la concentration de nitrate de plomb. Pendant le processus de croissance de la couche de PbS, comme c'est expliqué au dessus, les anions S^{2-} présents dans la solution sont facilement absorbés par les lacunes d'oxygène car les atomes d'oxygène et de soufre ont des propriétés chimiques similaires ((Gao, 2005) ; (Shuai, 2011)).

Les ions Pb^{2+} en solution occupent les lacunes de Zn. Les ions Pb^{2+} et S^{2-} sont absorbés par les défauts de surface des nanofils de ZnO et fournissent le site de nucléation initial pour la croissance superficielle de la couche de PbS, ce qui réduit les défauts de surface des nanofils de ZnO. Par conséquent, l'absorption dans la région visible est également beaucoup plus importante, ce qui s'explique par la bande interdite étroite des PbS (Wang, 2012).

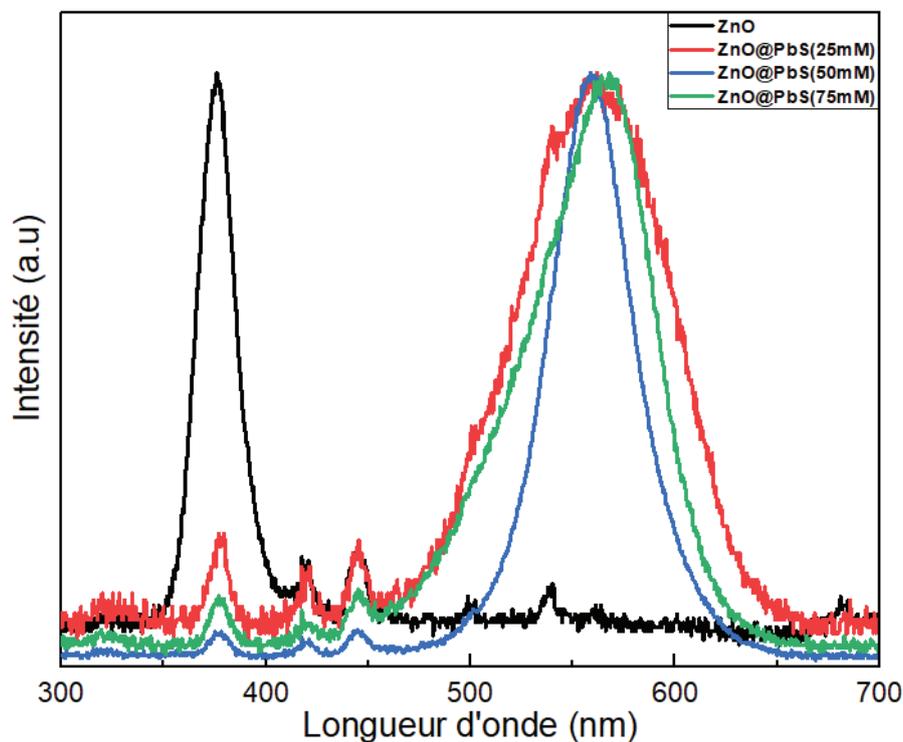


Figure V.17 : Spectres de photoluminescence de ZnO et de ZnO@PbS avec différentes concentrations de Nitrate de Plomb (25mM ; 50mM et 75mM) et une concentration d'urée de 0.4M

III.3. Etude photo-électrochimique :

L'un des objections du travail de cette thèse, est d'étudier les performances des hétérostructures ZnO(NFs)/PbS, sur un substrat conducteur, transparent et flexible et

cela pour des applications photoélectrochimiques et particulièrement pour la production d'hydrogène. Le principe de cette technique consiste plonger l'électrode semiconductrice ZnO(NFs)/PbS/ITO/PET dans une solution électrolytique et l'éclairer par une source lumineuse et la soumettre à un potentiel par rapport à une contre électrode (Pt) et une électrode de référence. Nous avons ensuite évalué les performances photoélectrochimiques des réseaux de nanofils ZnO/PbS, (cœur/coquille) dans un système PEC. Dans ce système PEC, un couple redox approprié dans la solution électrolytique est utilisé comme accepteur d'électrons ou de trous à la place d'un contact métallique ou semi-conducteur (Chen, 1985), (Ye, 2011)). L'utilisation d'un contact électrique liquide plutôt que solide pour former une jonction avec le semi-conducteur présente plusieurs avantages pour l'étude de son comportement photo-électrochimique et la détermination de ses paramètres optoélectroniques (Ye, 2011). Comme la bande interdite de PbS est relativement faible ($\approx 0,41$ eV) il est essentiel d'étudier les propriétés photo-électrochimiques de PbS, en les couplant à un matériau semi-conducteur à large bande interdite (c'est-à-dire des nanofils de ZnO). Le ZnO est un matériau semi-conducteur à large bande interdite et n'absorbe qu'une très petite fraction de la lumière visible. Par conséquent, les électrodes fabriquées à partir de ce matériau présentent un photocourant négligeable sous la lumière visible.

III.3.1. Voltammétrie à balayage linéaire :

Les propriétés photoélectrochimiques (PEC) des nanofils de ZnO et de l'hétérostructure PbS@ZnO élaborés à partir des différentes concentrations d'urée (0M ; 0.3M et 0.4M) pour une concentration de nitrate de plomb de 25mM ont été évaluées par voltamétrie cyclique à l'obscurité et sous une lumière solaire simulée dans le domaine de potentiel de -1 à 0,8 V (figure V.18).

Nous remarquons qu'à l'obscurité (Figure V.18-a) toutes les électrodes présentent un courant cathodique négatif, ceci peut s'expliquer par la suite d'une accumulation d'électrons provenant du circuit externe dans les particules. Notre résultat démontre la stabilité des nanofils de ZnO déposés par voie hydrothermale, ainsi que l'hétérostructure PbS@ZnO/ITO/PET dans la solution électrolytique (Na_2SO_4 0.5M). Les densités de courant d'obscurité de ces photo-électrodes sont inférieures à $0,03 \text{ mA cm}^2$.

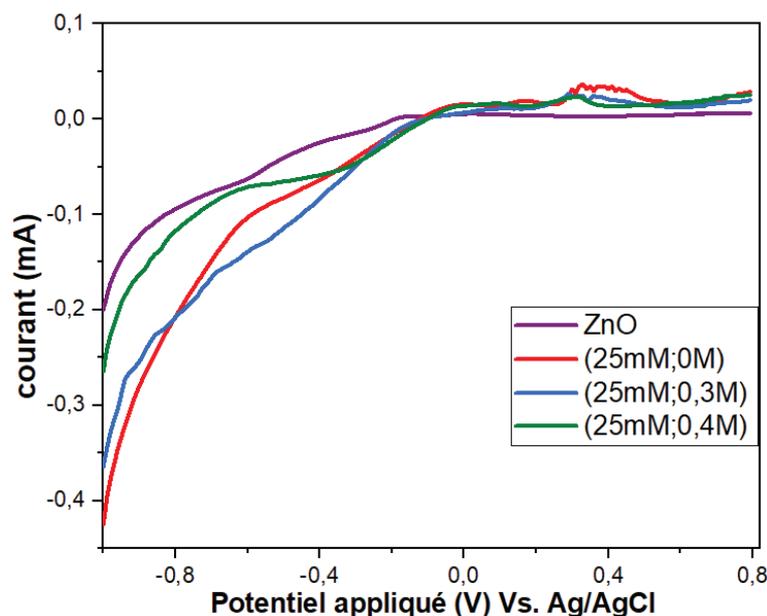


Figure V.18.a : Voltammogrammes à balayage linéaire des nanofils de ZnO et des hétérostructures ZnO@PbS dans l'obscurité avec une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} et dans une solution aqueuse de Na_2SO_4 .

À la suite d'une illumination de la surface d'électrode de travail par une lampe Xénon, la voltammétrie cyclique affiche un accroissement de courant avec une augmentation du potentiel anodique dans le domaine de potentiel allant de -0,35 à 0,8V (Figure V.18.b). En plus, on note l'apparition d'un pic au domaine du potentiel allant de 0,2 à 0,4V. Ce pic est vrai semblablement lié à l'oxydation des nanoparticules de PbS.

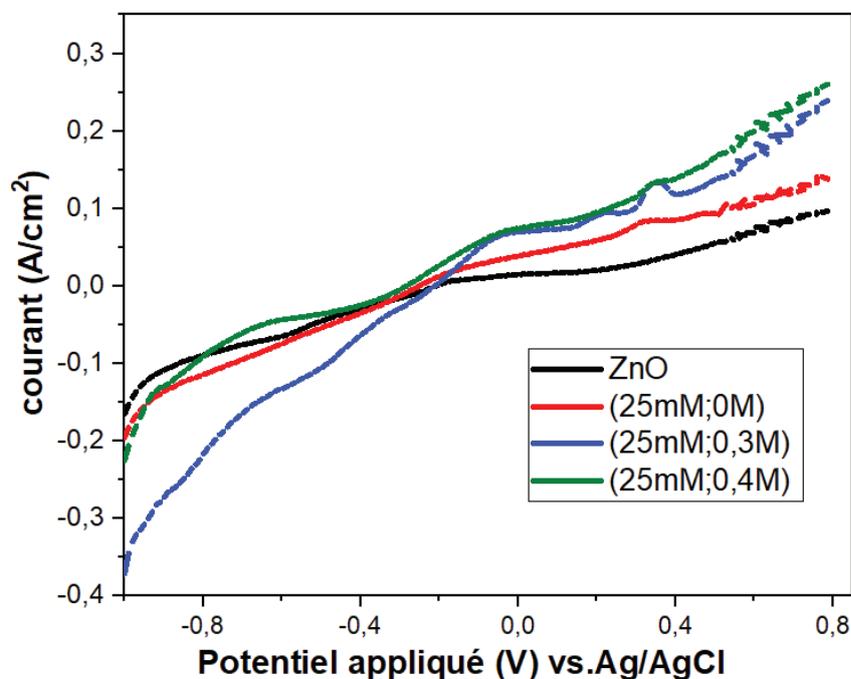


Figure V.19.b : Voltammogrammes à balayage linéaire des nanofils de ZnO (désignés par NFs ZnO) et des hétérostructures ZnO/PbS sous illumination dans une solution aqueuse de Na_2SO_4 et avec une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} .

La présence d'un photocourant anodique observé dans la figure V.18.b. pour tous les échantillons suggère que les électrodes ZnO et les électrodes hybrides ZnO@PbS/ITO/PET ont un comportement de semi-conducteur de type n.

En comparant les quatre courbes, il est évident que l'hétérostructure présente une densité de courant plus élevée que les nanofils de ZnO seuls. De plus, l'échantillon avec une concentration de nitrate de plomb de 25mM et 0.4M d'urée présente une densité de courant relativement la plus élevée que celles observées avec les autres électrodes. Cela s'explique par le fait que le taux de réduction est plus élevé sur cet électrode ZnO/PbS par rapport aux autres CEs et tend donc à avoir une densité de courant plus élevée (Radich, 2011), (Raj, 2013)).

Par ailleurs, bien qu'une couche de charge d'espace ne puisse se former dans les nanofils, les caractéristiques J-E observées suggèrent clairement que les électrons sont transportés efficacement vers la surface anodique, tandis que les trous se déplacent vers l'interface électrode/électrolyte.

La figure V.18.c montre le changement de la densité de courant sous une illumination et dans l'obscurité (sans illumination). Le courant d'obscurité est utilisé à titre de référence et pour montrer la différence dans la réponse photo-électrochimique. Il montre clairement que le photo-courant sous illumination est de **0.267 mA/cm²**. Le photo-courant obtenu pour le ZnO pur dans des conditions d'obscurité est de 0.006 mA/cm². Il est clair que la réponse photo-électrochimique est plus élevée sous illumination que dans l'obscurité.

Tableau V.8 : Les valeurs de la densité de courant à l'obscurité et sous éclairage

J_{ph} Echantillons	J_{ph} obscurité (mA/cm ²)	J_{ph} illum (mA/cm ²)	ΔJ_{sc} (mA/cm ²)
ZnO	0.006	0.097	0.091
ZnO/PbS (0M, 25mM)	0.027	0.137	0.110
ZnO/PbS (0.3M, 25mM)	0.019	0.239	0.220
ZnO/PbS (0.4M, 25mM)	0.025	0.267	0.242

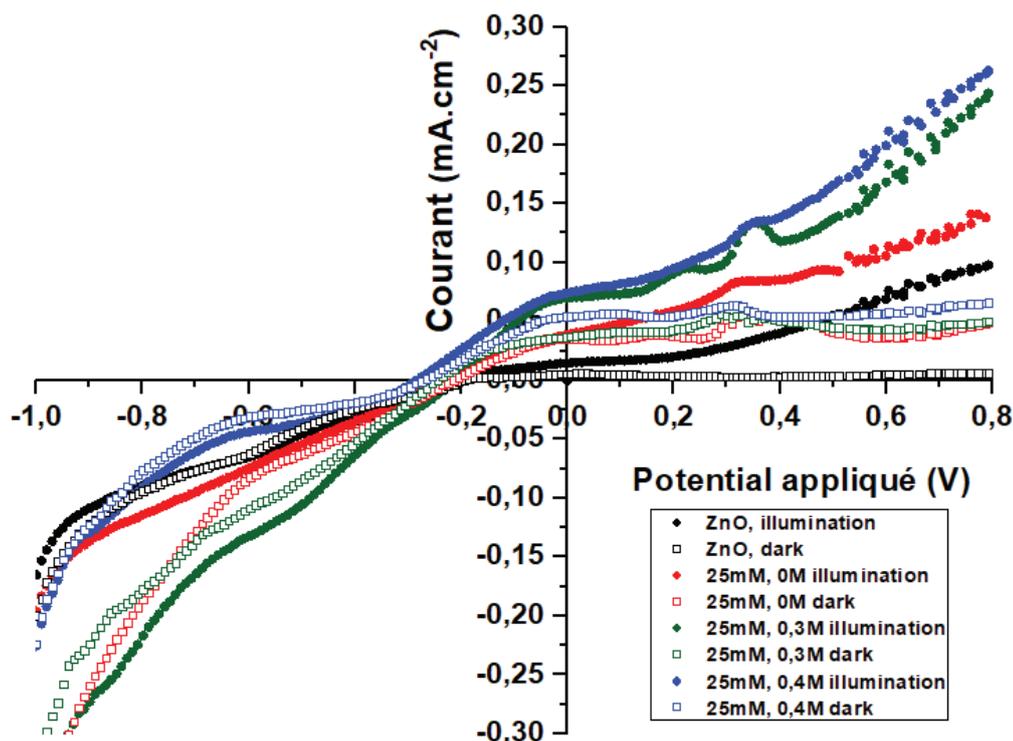


Figure V.18.c: Voltammogrammes à balayage linéaire des nanofils de ZnO (désignés par NFs ZnO) et des hétérostructures ZnO/PbS sous illumination et en obscurité dans une solution aqueuse de Na_2SO_4 et avec une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} .

De manière comparable, les NFs ZnO/PbS montrent une densité de photocourant plus élevée de $0,266 \text{ mA cm}^{-2}$ à un potentiel appliqué de $0,8 \text{ V}$ vs Ag/AgCl que les NFs de ZnO. Cette amélioration est principalement attribuée à la séparation efficace des charges et à l'amélioration de l'absorption de la lumière visible. Parallèlement, l'augmentation des sites actifs générés par la structure cœur/coquille peut également favoriser l'amélioration des performances PEC. En particulier, l'échantillon avec (25mM ; 0,4M) obtenu présente la densité de photo-courant la plus élevée de $0,267 \text{ mA cm}^{-2}$ à $0,8 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl), ce qui est presque trois fois plus élevé que la photo électrode ZnO NFs seuls. L'amélioration de la densité du photo-courant provient de l'augmentation significative de l'absorption de la lumière visible et de l'accélération du transfert et de la séparation des porteurs de charge causés par le recouvrement des nanoparticules de PbS. Cette amélioration indique que la décoration des nanofils de ZnO par le PbS améliore la capacité de transfert des porteurs de charge photo- générés. Ces résultats sont cohérents avec les résultats de la photoluminescence.

III.3.2. Méthode Chrono-ampérométrique $J_{ph} = f(t)$

Afin de mieux voir l'influence du recouvrement des nanofils de ZnO par les nanoparticules de PbS sur la réponse photo-électrochimique, nous avons fait appel à la chrono-ampérométrie. Les courbes de photo-courant transitoire des photo-électrodes à base de ZnO mesurées dans les conditions répétées de photopériode marche/arrêt à 0,5 V (par rapport à Ag/AgCl) sont présentées à la figure V.19.

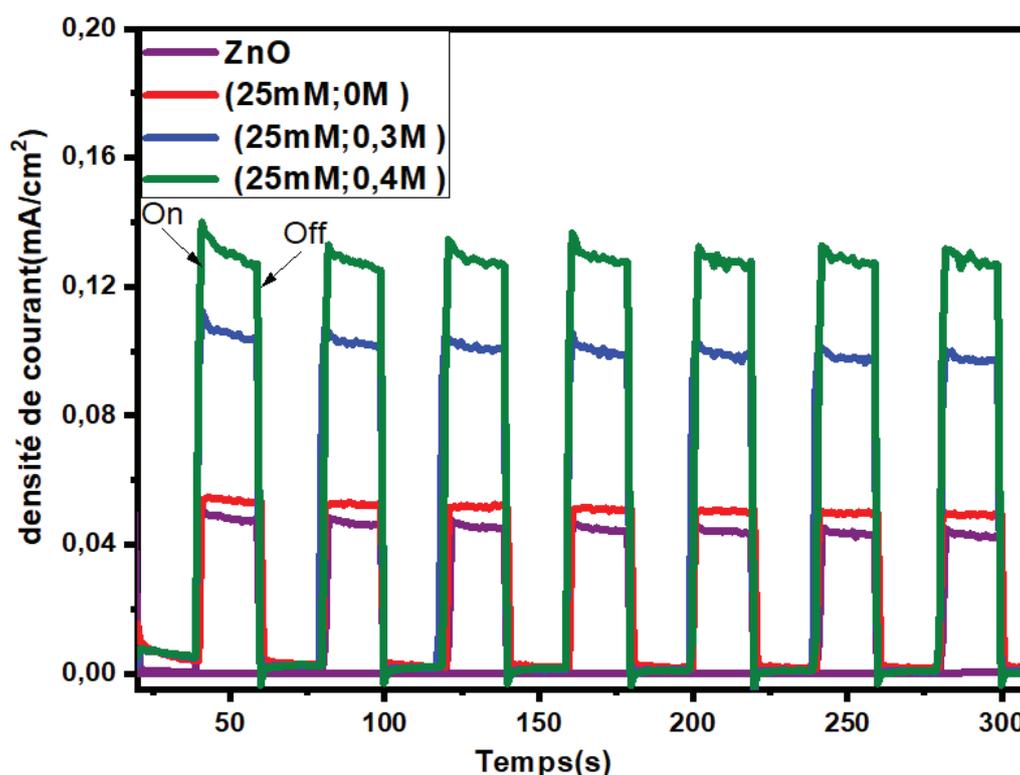


Figure V.19: Les réponses photocourant dans la solution aqueuse de Na_2SO_4 (0,5 M, pH = 7) des échantillons étudiés (les nanofils de ZnO et les hétérostructures (ZnO/PbS) à différentes concentrations d'urée) à une tension appliquée de 0.5V pendant 20 secondes de cycles illumination/obscurité.

La réponse photo-statique de NFs de ZnO, ZnO/PbS est enregistrée pour une durée totale de test de 300s par des mesures potentiostatiques sous une polarisation de +0.5 V contre l'électrode de référence Ag/AgCl.

Nos résultats PEC indiquent également que pour l'échantillon avec (25mM ; 0,4M) est l'hétérojonction (ZnO/PbS) optimale pour maximiser le J_{illum} en raison de l'absorption maximale et de la recombinaison réduite possible (en raison de la réduction des défauts à l'interface) des porteurs de charge photogénèses. Pour l'échantillon avec (25mM ; 0,4M), la diminution de J_{illum} peut être corrélée à l'augmentation de la perte par recombinaison des porteurs photogénèses due à l'augmentation de l'épaisseur de la couche.

On peut voir que la densité du photo-courant est réduite à presque zéro lorsque l'éclairage est éteint et revient à sa valeur initiale lorsque la lumière est ré-éclairé. Ce comportement observé indique la photo-réponse rapide et la bonne stabilité de nos échantillons ZnO/PbS d'une part et d'autre part, la bonne séparation et transfert de charge photo-générées lors de l'excitation autrement dit la suppression de la recombinaison des porteurs de charge photogénèses dans les noyau/coquille de ZnO/PbS en raison de la voie de transfert direct des électrons fournie par le réseau de structures 1D noyau /coquille.

Le résultat indique que la formation de l'hétérojonction ZnO/PbS et la décoration des PbS accélèrent la séparation des électrons et des trous photogénèses (figure.V.19).

IV. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons préparé avec succès une hétérojonction ZnO@PbS par voie hydrothermale en étudiant l'effet d'un nouveau précurseur ; l'urée et en étudiant l'effet de la concentration de nitrate de plomb. L'hétérojonction ZnO@PbS a amélioré la réponse à la lumière visible et réduit le taux de recombinaison des porteurs de charge. La faible résistance au transfert d'électrons de l'hétérojonction ZnO-PbS améliore le transport des porteurs de charge entre l'interface des semi-conducteurs.

En résumé, nous avons démontré l'existence d'une photo-électrode PbS à faible coût, pouvant être traitée à basse température et très efficace, déposée sur un substrat flexible, conducteur et souple ITO/PET. Un film mince PbS efficace peut être formé en contrôlant la concentration d'urée et du nitrate de plomb. La comparaison entre les hétérojonctions ZnO/PbS avec différentes concentrations d'urée a montré que l'urée 0,4 M présente la meilleure réponse photo-électrochimique.

Les couches de coquille PbS améliorent les performances photo-électrochimiques et photoconductrices de l'hétérojonction à base de nanofils du ZnO@PbS.

Références

- Chen, Y. W. (1985). Photoelectrochemical test for photovoltaic activity of p-CuInSe₂ films. *Solar cells*, 14(2), 109-121.
- Choi, S. H. (2005). Large-Scale Synthesis of Hexagonal Pyramid-Shaped ZnO Nanocrystals from Thermolysis of Zn- Oleate Complex. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(31), 14792-14794.
- Gao, T. L. (2005). Sonochemical synthesis, optical properties, and electrical properties of core/shell-type ZnO nanorod/CdS nanoparticle composites. *Chemistry of materials*, 17(4), 887-892.
- Look, D. C. (2005). Evidence for native-defect donors in n-type ZnO. *Physical review letters*, 95(22), 225502.
- Mano, G. H. (2020). Microwave assisted synthesis of ZnO-PbS heterojunction for degradation of organic pollutants under visible light. *Scientific Reports*, 10(1), 1-14.
- Marlinda, A. R. (2012). Highly efficient preparation of ZnO nanorods decorated reduced graphene oxide nanocomposites. *Materials Letters*, 80, 9-12.
- Misra, M. S. (2015). Influence of a PbS layer on the optical and electronic properties of ZnO@ PbS core-shell nanorod thin films. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(23), 6086-6093.
- Nwanya, A. C. (2015). Synthesis, characterization and gas-sensing properties of SILAR deposited ZnO-CdO nano-composite thin film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 206, 671-678.
- Radich, E. J. (2011). Cu₂S reduced graphene oxide composite for high-efficiency quantum dot solar cells. Overcoming the redox limitations of S₂/S²⁻ at the counter electrode. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(19), 2453-2460.
- Raj, C. J. (2013). Surface reinforced platinum counter electrode for quantum dots sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 103, 231-236.
- Rajathi, S. K. (2017). Preparation of nanocrystalline Cd-doped PbS thin films and their structural and optical properties. *Journal of Taibah University for Science*, 11(6), 1296-1305.
- Rao, S. S.-V. (2015). The synthesis and characterization of lead sulfide with cube-like structure as a counter electrode in the presence of urea using a hydrothermal method. *New Journal Of Chemistry*, 39(9), 7379-7388.
- Shuai, X. M. (2011). A facile chemical conversion synthesis of ZnO/ZnS core/shell nanorods and diverse metal sulfide nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(14), 6415-6422.
- Tohidi, T. J.-G. (2015). Effect of TEA on photoluminescence properties of PbS nanocrystalline thin films. *Applied Physics A*, 118, 1247-1258.
- Touati, B. G.-T. (2015). Optical, morphological and electrical studies of Zn: PbS thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 34, 82-87.
- Wang, L. Z. (2012). Hybrid polymer/ZnO solar cells sensitized by PbS quantum dots. *Nanoscale research letters*, 7, 1-6.

Xiao-Bo, H. T.-Z.-M.-D.-M.-X.-J. (2008). Cathodoluminescent and electrical properties of an individual ZnO nanowire with oxygen vacancies. *Chinese Physics B* , 17(9), 3444.

Yan, H. Q. (2003). Morphogenesis of One-Dimensional ZnO Nano-and Microcrystals. *Advanced Materials* , 15(5), 402-405.

Ye, H. P. (2011). Photoelectrochemical Characterization of CuInSe₂ and Cu (In_{1-x}Ga_x) Se₂ Thin Films for Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C* , 115(1), 234-240.

Conclusion générale :

Cette thèse est dédiée à la synthèse et l'étude d'hétérostructures ZnO/PbS déposées sur un substrat flexible, conducteur et transparent (ITO/PET) en utilisant des réseaux de nanofils unidimensionnels de ZnO pour des applications photoélectrochimiques. La production à faible coût est un avantage clé pour assurer la compétitivité d'un produit sur le marché, et les nanoparticules de ZnO, qui peuvent être élaborées en solution, présentent un potentiel considérable pour devenir le matériau privilégié des dispositifs bon marché.

Après une analyse approfondie de la littérature, l'élaboration de ces hétérostructures ont été réalisées à l'aide de méthodes de synthèse simples et reproductibles, en solution à basse température en trois étapes : (i) dépôt d'une couche d'amorce sur le substrat flexible, (ii) synthèse des NFs de ZnO orientés selon l'axe c perpendiculairement au substrat et (iii) création de l'hétérojonction ZnO/PbS. Chacune des 3 étapes a été optimisée par l'étude systématique des paramètres de synthèse influençant la morphologie et la structure cristalline des nanoobjets.

- **Dépôt d'une couche d'amorce** : le chapitre 3 était consacré à l'élaboration et la caractérisation de couches tampons de ZnO déposées par la méthode sol-gel associée au procédé de spin-coating. L'effet de la nature du solvant, le nombre de couches déposées et la durée de recuit sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches ont été étudiés dans le but d'améliorer la couverture ZnO sur les substrats ITO/PET et de favoriser la germination de sites orientés selon le plan (002). Les films composés de huit couches successives possèdent des propriétés intéressantes lorsqu'elles sont élaborées à partir d'une solution dans le 2-méthoxyéthanol, puis soumises à un court traitement thermique de 4h. L'optimisation conduit à des couches épaisses et fortement texturées de valeur 2.60 du taux d'orientation préférentielle (002) favorable à la croissance de NFs de ZnO bien alignés perpendiculairement au substrat.
- **Croissance des nanofils de ZnO** : le chapitre 4 a porté sur l'optimisation des conditions de croissance des nanofils de ZnO en conditions hydrothermales afin d'obtenir une croissance contrôlée en termes d'orientation et de morphologie. La mise en œuvre d'analyses thermiques en cellules étanches a permis de confirmer le mécanisme de formation des NFs via un intermédiaire LBZN entre 60 et 110°C qui se transforme à l'état solide, sans processus de dissolution / recristallisation. A partir de là, l'objectif était d'ajuster dans l'autoclave les paramètres influençant la croissance tels que la concentration des précurseurs, le taux de remplissage, la température et le temps de croissance, pour obtenir des nanofils de ZnO de grande qualité cristalline, une morphologie spécifique et uniforme. Les paramètres optimaux pour la croissance des nanofils ont été identifiés, avec une température de 90°C pendant 5 heures et une concentration

finale équimolaire de 75 mM de solution de précurseur sur les couches tampons élaborées avec le 2-méthoxyéthanol. Les résultats ont été confirmés par imagerie MEB, révélant des nanofils denses et parfaitement alignés, mesurant 2,5 μm de longueur et 80 nm de largeur, avec un rapport d'aspect de 30,7. Nous notons également que les couches sont transparentes avec une transmittance dans le domaine visible variant de 50 à 70%. Les réseaux de nanofils absorbent fortement dans la région UV-visible et une largeur de bande interdite élevée de 3,1 eV, montrant un décalage vers le bleu de la longueur d'onde.

La mesure de la photoluminescence des couches déposées par voie hydrothermale montre deux bandes : la première est une émission UV relativement intense et étroite qui atteint un maximum à environ 3.3 eV et elle correspond à l'émission bande à bande. La seconde est une bande d'émission faible et large dans la zone bleue qui est attribué aux effets profonds comme par exemple des lacunes d'oxygène.

- **Création de l'hétérojonction ZnO/PbS** : le dernier chapitre se concentre sur la synthèse de sulfure de plomb en utilisant un nouveau précurseur, l'urée. L'hétérostructure ZnO/PbS de structure cœur-coquille présente une efficacité d'absorption nettement supérieure dans la région visible par rapport aux réseaux de nanofils ZnO seuls. Pour des valeurs d'absorption qui passent de 378 nm pour les nanofils seuls à 615 nm pour l'hétérojonction ZnO/PbS synthétisée avec 0.4M d'urée.

Les performances photovoltaïques de ces réseaux ont été évaluées dans une configuration de cellule solaire PEC avec un électrolyte Na_2SO_4 (pH=7) sous une lumière solaire simulée.

Il ressort de ce travail de thèse que dans la conception de cette hétérostructure, les réseaux de nanofils de ZnO ont une influence majeure, soulignant l'importance d'un contrôle précis de la morphologie des nanofils ainsi que de leurs propriétés optiques et structurales. La structure cœur-coquille à base de ZnO/PbS offre des performances améliorées en raison d'un contact interfacial plus efficace, d'un nombre réduit de défauts et d'une meilleure capacité d'absorption.