



HAL
open science

Etude et optimisation d'oxydes transparents conducteurs (OTC) à base de NPs de ZnO dopé en couches minces nanostructurés destinés à la réalisation de cellules solaires photovoltaïques

Abdoul-Razak Moussa Tankari

► To cite this version:

Abdoul-Razak Moussa Tankari. Etude et optimisation d'oxydes transparents conducteurs (OTC) à base de NPs de ZnO dopé en couches minces nanostructurés destinés à la réalisation de cellules solaires photovoltaïques. Thermique [physics.class-ph]. Université de Perpignan, 2024. Français. NNT : 2024PERP0014 . tel-04850528

HAL Id: tel-04850528

<https://theses.hal.science/tel-04850528v1>

Submitted on 20 Dec 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.

THÈSE DE DOCTORAT

Etude et optimisation d'Oxydes Transparents Conducteurs (OTC) à base de NPs de ZnO dopé en couches minces nanostructurés destinés à la réalisation de cellules solaires photovoltaïque

Présentée en vue de l'obtention grade de docteur
En **Sciences de l'ingénieur** de l'**Université de Perpignan**
Ecole Doctorale n°305 – Energie et Environnement (E2)

Présentée par **Abdoul-Razak MOUSSA TANKARI**

Dirigée par **Pr. Kamal DJESSAS**

Co-dirigée par **Dr. Mourad Nouiri** et Co-encadrée par **Dr. Kahina MEDJNOUN**

Soutenue publiquement **23 SEPTEMBRE 2024** devant le jury composé de

Nicolas BARREAU Maitre de conférences HDR, Institut des Matériaux de Nantes CNRS, Université de Nantes	Rapporteur
Almoustapha ABOUBACAR Professeur des universités, Université Abdou Moumouni de Niamey, Niger	Rapporteur
Olivier BRIOT Directeur de recherche, Laboratoire Charles Coulomb CNRS, Université de Montpellier	Examinateur
Françoise MASSINES Directrice de recherche, Laboratoire PROMES-CNRS Perpignan	Examinatrice
Omar LAKBITA Scientist, Université Polytechnique Mohamed VI, Ben guérir, Maroc	Examinateur
Mohamed BELAQZIZ Maitre de conférences, Ecole Normale Supérieure de Marrakech, Université Cadi Ayyad	Invité
Kahina MEDJNOUN Enseignante chercheuse associée, Laboratoire PROMES-CNRS, Perpignan	Co-encadrante
Mourad NOURI Maitre de conférences HDR, Université de Gabès, Tunisie	Co-directeur de thèse
Kamal DJESSAS Professeur des universités, Université de Perpignan Via Domitia	Directeur de thèse

Comité de suivi individuel

Le **comité de suivi individuel** (CSI) est déterminé par l'article 11 de l'arrêté du 26 août 2022 modifiant l'arrêté du 25 mai 2016 : « *Un comité de suivi individuel du doctorant veille au bon déroulement du cursus en s'appuyant sur la charte du doctorat et de la convention de formation* ».

Le rôle du comité de suivi individuel est d'assurer un accompagnement du doctorant pendant toute la durée du doctorat au regard de la charte de la convention de formation.

Le comité de suivi individuel du doctorant est représenté par :

Ibrahim HALIDOU Maitre de Conférences agrégé, Université Abdou Moumouni de Niamey, Niger	Membre spécialiste de la discipline Président du CSI
Abdesselam BOULOFA Professeur titulaire, Université de Sétif, Algérie	Membre extérieur à l'établissement dans lequel s'est déroulée la thèse
Mohamed BELAQZIZ Maitre de Conférences, Université Cadi Ayyad de Marrakech, Maroc	Membre extérieur à l'établissement dans lequel s'est déroulée la thèse
Laurent THOMAS Professeur titulaire, Université de Perpignan, France	Membre de l'établissement dans lequel s'est déroulée la thèse

Les comités de suivi individuel se sont déroulés :

- **Le 23 novembre 2021,**
- **Le 1er novembre 2022,**
- **Le 10 juillet 2023.**

DEDICACES

Cette thèse est dédiée à la mémoire de mes grands-parents

Tankari ISSA,

Chekari SOBA,

Maïmouna Seydou

REMERCIEMENT

Je suis infiniment reconnaissant envers toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de cette thèse. Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mon directeur de thèse le professeur Kamal DJESSAS de l'université de Perpignan pour son engagement sans faille, ses conseils éclairés et sa patience infinie. Ses précieuses contributions intellectuelles ont été la pierre angulaire de cette thèse. Je tiens à remercier mon encadrante la Docteure Kahina MEDJNOUN pour son soutien inébranlable et son dévouement depuis le premier jour de mon stage de fin d'étude au laboratoire PROMES. Son encadrement attentif et sa passion pour la recherche scientifique ont été une source d'inspiration tout au long de ce parcours. Merci infiniment, Dr MEDJNOUN, pour votre précieuse guidance.

Je suis également reconnaissant envers le Dr Mourad NOURI Maître de conférences–HDR, mon co-directeur, dont les efforts conjoints ont été essentiels à la réussite de ce travail. Les longues heures passées ensemble à réviser et à peaufiner chaque détail de mon travail ont été une expérience enrichissante. Votre expertise et votre engagement ont été d'une valeur inestimable, et je vous suis profondément reconnaissant pour votre collaboration.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Mme Françoise BATAILLE, ancienne directrice du laboratoire PROMES CNRS, ainsi qu'à Mme Françoise MASSINES, directrice actuelle, pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire. J'adresse également mes remerciements à François VERNAY responsable de notre thématique matériaux pour l'énergie et l'espace, pour m'avoir accueillie au sein de leur équipe, pour leur disponibilité et leur écoute.

Je suis également redevable envers les membres de mon comité de thèse, Dr Mohamed BELAQZIZ, Dr Ibrahim HALIDOU, Pr Abdesselam BOULOUFA, Pr Laurent THOMAS, pour leurs précieux commentaires et leur expertise qui ont grandement enrichi ce travail. Leurs perspectives variées ont été cruciales pour élargir mes horizons et perfectionner mes recherches.

Je remercie vivement M. Nicolas BARREAU, Maître de conférences-HDR à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, et M. Almoustapha ABOUBACAR Professeur des universités à l'Université de Niamey, d'avoir accepté d'être rapporteurs de mes travaux. Je tiens aussi à remercier infiniment M. Olivier BRIOT Directeur de recherche CNRS L2C à l'Université de Montpellier et Mme Françoise MASSINES Directrice de recherche au laboratoire CNRS-PROMES d'avoir accepté de participer au Jury de ma thèse.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers plusieurs personnes qui ont contribué de manière significative à ce travail. Tout d'abord, je remercie le Dr Yonko GORAND pour sa disponibilité constante tout au long de ce parcours, notamment pour les caractérisations au MEB. Je tiens également à remercier Hervé GLENAT pour son assistance précieuse sur l'AFM, Emmanuel HERNADES et Jean-Jacques HUE pour leur soutien dans les travaux d'ingénierie, ainsi que Philippe EGEA et Fayçal BAKALI pour leurs conseils informatiques avisés.

Je suis reconnaissant envers Naoual AUTONES, Armelle LEROYER, Romie LOPEZ et Sandrine PUIG pour leur accompagnement administratif et leur soutien constant. Leurs efforts ont grandement facilité la réalisation de ce projet.

En outre, je souhaite exprimer ma reconnaissance mes amis de longue date Mahamadou CHAÏBOU MAÏGA, Abdoul Nasser DJIBO GARBA, Abdoul Nasser SOUMANA HALIDOU, Mahamadou BOUBACAR YA-COUBA, envers mes collègues doctorants du laboratoire, Olivier MASSET, Hasan GHAZALE, Léa CHERRY, Anis IDIR, Issouf Niang, Amine MAHMOU, et tous les autres que je n'ai pas cité ici pour leur collaboration, leur soutien et leurs échanges stimulants. Leur camaraderie et leurs idées ont joué un rôle essentiel dans le développement de mes propres idées et dans la progression de ce projet.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers le projet LABEX SOLSTICE porté par Giles FLAMENT pour son soutien financier via l'Agence Nationale de la Recherche au titre du programme « Investissements d'Avenir » portant la référence ANR-10-LABX-22-01-SOLSTICE. Leur générosité et leur engagement envers l'avancement de la recherche scientifique ont été essentiels pour la réalisation de cette thèse.

Un mot de remerciement à l'ensemble des personnes qui m'ont enseigné tout au long de mon parcours depuis l'école primaire, le collègue Aimé Césaire, le Lycée Technique Dan Kassawa de Maradi, l'Ecole Supérieur de Technologie de Fès et enfin l'Université de Perpignan où j'ai poursuivi jusqu'au doctorat.

Enfin, je tiens à adresser une mention spéciale à mes parents (Papa, Maman, Tata, Elisa, Sabiou, Ibrahim, Doudou, Hanifa, Salim) pour leur amour indéfectible, leur soutien constant et leurs encouragements tout au long de mon parcours académique. Leur foi en moi et leur sacrifice ont été une source d'inspiration inestimable. Je leur suis infiniment reconnaissant pour tout ce qu'ils ont fait.

Je souhaite également exprimer ma profonde gratitude envers ma femme Nadia pour son soutien inconditionnel, sa compréhension et son encouragement inlassable et qui a porté notre fils Ayden Moussa. Sa résilience a été un pilier sur lequel je me suis appuyé tout au long de cette aventure. Merci pour tout, mon amour.

À chacun de vous, je dis un immense merci pour avoir rendu cette aventure possible et pour avoir contribué à sa réussite.

Table des matières

Table des matières	8
Liste des figures	12
Liste des tableaux	16
Liste des abréviations	17
Introduction générale	19
Chapitre 1 : État de l'art sur les nanoparticules (NPs)	23
1.1 Généralités sur les nanomatériaux	24
1.1.1 Historique.....	24
1.1.2 Définition et classification	25
1.1.3 Propriétés physico-chimiques.....	26
1.2 Procédés de synthèse des NPs	27
1.2.1 Procédé solvo-hydrothermal	28
1.2.1.1 Description du procédé solvo-hydrothermal.....	28
1.2.2 Procédé de synthèse sol-gel.....	29
1.2.2.1 Description de la technique.....	30
1.2.2.2 Réactions chimiques dans le procédé sol-gel.....	30
1.2.2.3 Traitement thermique durant le procédé Sol-gel.....	32
1.2.2.4 Avantages et inconvénients du procédé de synthèse sol-gel.....	34
1.3 Applications des NPs	34
1.4 L'oxyde de Zinc (ZnO)	36
1.4.1 Définition	36
1.4.2 Propriétés cristallographiques du ZnO	36
1.4.3 Propriétés électriques du ZnO	37
1.4.4 Propriétés optiques du ZnO	38
1.4.5 Dopage du ZnO	39
1.4.6 Procédés de synthèse des NPs de ZnO	39
1.4.6.1 Procédé mécano-chimique	39
1.4.6.2 Procédé co-précipitation	40
1.4.6.3 Procédé hydrothermal	41
1.4.6.4 Procédé sol-gel	42
1.4.7 Application des NPs de ZnO	45
1.4.7.1 Industrie chimique et pharmaceutique	45
1.4.7.2 Industrie du textile	46
1.4.7.3 Photocatalyse solaire	46
1.4.7.4 Industrie électronique	47
1.5 Conclusion	47
Chapitre 2 : Généralités sur les matériaux en couches minces et les Oxydes Transparents Conducteurs (OTC)	49

2.1	Généralités sur les couches minces	50
2.1.1	Définition	50
2.1.2	Mécanismes de croissance	50
2.2	Procédés d'élaborations des couches minces	52
2.2.1	Procédés de dépôt par voie chimique	53
2.2.1.1	Dépôt chimique en phase vapeur CVD.....	53
2.2.1.2	Dépôt chimique par dip-coating et spin-coating	53
2.2.2	Procédés de dépôt par voie physique	54
2.2.2.1	Procédé de dépôt par évaporation thermique	54
2.2.2.2	Procédé de dépôt par ablation laser	55
2.2.2.3	Procédé de dépôt par pulvérisation cathodique.....	55
2.3	Propriétés physico-chimiques des couches minces.....	56
2.3.1	Propriétés électriques	56
2.3.2	Propriétés optiques	57
2.3.3	Propriétés structurales	57
2.3.4	Propriétés chimiques	58
2.4	Applications des couches minces	58
2.5	Les Oxydes Transparents Conducteurs (OTC).....	59
2.5.1	Historique	59
2.5.2	Propriétés optiques	59
2.5.3	Propriétés électriques	61
2.5.4	Critères de choix des OTC	63
2.6	Applications des OTC.....	63
2.7	Conclusion	68
Chapitre 3 : Synthèse de NPs de ZnO et ZnO dopé Al via le procédé sol-gel aqueux et séchage classique		
: Caractérisations		69
3.1	Procédé expérimental de synthèse des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$	70
3.1.1	Optimisation des protocoles de synthèse.....	70
3.1.2	Synthèse et analyse des NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ sans étape de nettoyage et sans traitement thermique	71
3.1.3	Synthèse et analyse des NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ sans étape de nettoyage et avec traitement thermique	73
3.1.4	Synthèse et analyse des NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ avec étape de lavage par centrifugation et avec traitement thermique.....	75
3.1.5	Synthèse des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ avec étape de nettoyage par filtrage Buchner et avec traitement thermique	79
3.2	Résultats de caractérisation des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ obtenues avec étape de nettoyage par filtrage Buchner et avec traitement thermique	81
3.2.1	Caractérisations structurales et morphologiques : DRX, MEB et MET	81
3.2.2	Caractérisation compositionnelle par spectroscopie : EDS	87
3.2.3	Caractérisation par spectroscopie Raman.....	89
3.2.4	Caractérisation optique : spectrophotométrie UV-Vis-PIR.....	90
3.2.5	Caractérisation optique : photoluminescence (PL).....	91

3.3	Mécanismes chimiques réactionnels : effet de la masse du précurseur de zinc.....	94
3.3.1	Effet sur le pH du milieu réactionnel	94
3.3.2	Effet sur les propriétés structurales et morphologiques des NPs.....	97
3.3.2.1	Caractérisation structurale : DRX.....	97
3.3.2.2	Caractérisation morphologique : MEB	98
3.4	Conclusion	99
Chapitre 4 : Elaboration des OTC ultramines nanostructurés à base de ZnO et ZnO dopé Al par pulvérisation cathodique rf-magnétron sur substrats de verre et polymères flexible PolyEthylène Naphtalate (PEN) : Caractérisations.....		
4.1	Introduction.....	102
4.2	Procédé de dépôt des couches ultramines	104
4.2.1	Dispositif expérimental PVD	104
4.2.1.1	Enceinte à vide.....	104
4.2.1.2	Système de pompage	105
4.2.1.3	Générateur radio fréquence et adaptateur d'impédance	105
4.2.1.4	Système de chauffage de porte-substrats	106
4.2.1.5	Système d'introduction de gaz.....	106
4.2.1.6	Système de refroidissement	106
4.2.2	Protocole d'élaboration des couches ultramines.....	106
4.2.2.1	Préparation de la cible	106
4.2.2.2	Choix des substrats	107
4.2.2.3	Protocole de nettoyage des substrats	107
4.2.2.4	Protocole de dépôt des couches ultramines.....	108
4.3	Résultats de caractérisation des couches ultramines de Zn_{1-x}Al_xO /verre.....	109
4.3.1	Caractérisation structurale : DRX	110
4.3.2	Caractérisation compositionnelle : EDS.....	112
4.3.3	Caractérisation morphologique en tranche : MEB	114
4.3.4	Caractérisation morphologique en surface : AFM	115
4.3.5	Caractérisation électrique : Mesure de résistivité - effet Hall	118
4.3.6	Caractérisation optique : Spectrophotométrie UV-Vis-PIR	119
4.4	Résultats de caractérisation des couches ultramines de Zn_{1-x}Al_xO / PolyEthylène Naphtalate (PEN) 124	
4.4.1	Caractérisation structurale : DRX	124
4.4.2	Caractérisation morphologique : MEB.....	126
4.4.3	Caractérisation électrique : Mesure de résistivité- effet Hall	127
4.4.4	Caractérisation optique : Spectrophotométrie UV-Vis-PIR	129
4.5	Conclusion	130
Conclusion générale		132
ANNEXES 138		
A.	Techniques de caractérisation des NPs	139
1.	Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	139

2.	Diffraction aux Rayons X (DRX)	140
3.	Spectroscopie Raman	143
4.	Microscopie Electronique en Transmission (MET)	144
5.	Photoluminescence (PL)	145
B.	Techniques de caractérisation des couches ultraminces	148
1.	Microscopie à Force Atomique (AFM).....	149
2.	Spectrophotométrie UV-Vis-PIR	150
3.	Caractérisation électrique	151
3.1.	Mesure des résistivités (quatre pointes).....	151
3.2.	Mesure par effet Hall	152
	Références bibliographiques	155
	Publications 172	

Liste des figures

Figure 1.1 Coupe lycurgus contenant des NPs d'or et d'argent [2].	24
Figure 1.2 Classification des nanomatériaux [6].	26
Figure 1.3 Procédés de synthèse des NPs [9].	27
Figure 1.4 Schéma représentatif d'un autoclave utilisé en synthèse hydrothermale [15].	29
Figure 1.5 Etapes de synthèse de NPs par procédé sol-gel [19].	30
Figure 1.6 Evolution de la viscosité et de la constante d'élasticité d'une solution en fonction du temps de synthèse par procédé sol-gel [20].	31
Figure 1.7 Diversité des matériaux synthétisés par sol-gel [22].	32
Figure 1.8 Configurations des structures cristallographiques du ZnO [35].	37
Figure 1.9 Niveaux d'énergies des défauts intrinsèques du ZnO [42].	38
Figure 1.10 Applications des NPs de ZnO dans l'industrie.	45
Figure 1.11 Schéma de principe de la photocatalyse solaire [84].	46
Figure 2.1 Etapes d'élaboration d'une couche mince.	51
Figure 2.2 Différents modes de croissance de couches minces [110].	51
Figure 2.3 Techniques de dépôt de couches minces.	52
Figure 2.4 Schéma de principe des procédés Spin-Coating et Dip-Coating [113].	54
Figure 2.5 Schéma de principe d'une évaporation thermique : par effet Joule et par canon à électrons [114].	54
Figure 2.6 Schéma de principe du procédé de dépôt par ablation laser pulsé PLD [115].	55
Figure 2.7 Schéma conventionnel du principe de la pulvérisation cathodique [116].	56
Figure 2.8 Spectres de transmission d'un OTC à base de $Zn_{0,98}Al_{0,02}O$ en fonction des températures de dépôt [133].	60
Figure 2.9 Spectre caractéristique de transmission optique d'un OTC [135].	60
Figure 2.10 Spectre de propriétés électrique typique d'un OTC à base de ZnO : Al [118].	63
Figure 2.11 Configuration conventionnelle d'une cellule solaire en couches minces.	64
Figure 2.12 Exemple de configuration de cellule solaire en couches minces à base de GaAs [153].	65
Figure 2.13 Exemple de configuration de cellule solaire en couches minces à base de : (a) homojonction a-Si [150] ; (b) hétérojonction bifacial a-Si :H (p et n)/a-Si : H(i) [154].	66
Figure 2.14 Exemple de configuration de cellule solaire en couches minces à base de CdTe [157].	66
Figure 2.15 Exemple de configuration d'une cellule solaire à base de Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) [141].	67
Figure 2.16 Exemple de configuration d'une cellule solaire à base de $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) : Configuration substrate [163] et (b) configuration superstrate.	67
Figure 3.1 Etapes du protocole de synthèse des NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ élaborées sans phase de nettoyage et sans traitement thermique.	72
Figure 3.2 Diffractogramme de rayons X de NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ élaborées sans phase de nettoyage et sans traitement thermique.	72
Figure 3.3 Etapes du protocole de synthèse de NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ élaborées sans phase de nettoyage et avec traitement thermique durant 3h à 180 °C.	73
Figure 3.4 Spectre EDS de NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ élaborées sans étape de nettoyage et avec traitement thermique durant 3h à 180 °C.	74

Figure 3.5 Spectre DRX de NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ élaborées sans étape de nettoyage et avec traitement thermique durant 3h à 180 °C.	74
Figure 3.6 Images MEB des NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ élaborées sans étape de nettoyage et avec traitement thermique durant 3h à 180 °C.	75
Figure 3.7 Spectre ATG des NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ synthétisées avec lavage sans traitement thermique.	76
Figure 3.8 Protocole de synthèse des NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ élaborées avec lavage à l'éthanol par centrifugation et traitement thermique durant 3h à 180 °C et 30 min à 300 °C.	76
Figure 3.9 Spectre EDS des NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ synthétisées avec lavage à l'éthanol par centrifugation et traitement thermique durant 3h à 180 °C et 30 min à 300 °C.	77
Figure 3.10 Images MEB pour différents grossissements des NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ synthétisées avec lavage à l'éthanol par centrifugation et traitement thermique durant 3h à 180 °C et 30 min à 300 °C.	78
Figure 3.11 Spectres DRX de NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ élaborées : (a) sans nettoyage ni traitement thermique; (b) sans nettoyage et avec traitement thermique durant 3h à 180 °C; (c) avec lavage à l'éthanol par centrifugation et traitement thermique durant 3h à 180 °C et 30 min à 300 °C.	78
Figure 3.12 Dispositif expérimental Buchner pour le filtrage des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$	79
Figure 3.13 Spectre d'analyse thermogravimétrique (ATG) réalisée sur des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ élaborées avec filtrage Buchner et sans traitement thermique.	80
Figure 3.14 Protocole de synthèse de NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ avec nettoyage à l'éthanol par filtrage Buchner et traitement thermique durant 3h à 180 °C et 30 min à 300 °C.	81
Figure 3.15 Spectres de DRX des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ pour différentes concentrations de dopage en aluminium, obtenues avec nettoyage à l'éthanol par filtrage Buchner et traitement thermique durant 3h à 180 °C et 30 min à 300 °C.	82
Figure 3.16 Evolution des tailles des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ et microdéformations en fonction de la concentration de dopage en aluminium par la méthode de Williamson Hall.	84
Figure 3.17 Imagerie MEB de la morphologie des NPs de élaborées avec nettoyage à l'éthanol par filtrage Buchner et traitement thermique durant 3h à 180 °C et 30 min à 300 °C : a) $Zn_{0,96}Al_{0,04}O$; b) $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$; c) $Zn_{0,98}Al_{0,02}O$	85
Figure 3.18 : a) HRTEM et b) TEM-SAED images de la morphologie des NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ élaborées avec nettoyage à l'éthanol par filtrage Buchner et traitement thermique durant 3h à 180 °C et 30 min à 300 °C.	86
Figure 3.19 Evolution des tailles des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ et microdéformations en fonction de la concentration de dopage en aluminium, obtenues à partir du raffinement Rietveld à l'aide du progiciel MAUD.	87
Figure 3.20 Analyses EDS des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ élaborées à partir du protocole optimisé pour différentes concentrations de dopage en aluminium	88
Figure 3.21 Déplacements atomiques associés aux modes optiques de vibration des cristaux de structure wurtzite [170].	89
Figure 3.22 Spectres Raman des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ obtenues à partir du protocole optimisé pour différentes concentrations de dopage en aluminium.	90
Figure 3.23 Spectres d'absorption optique des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ obtenues à partir du protocole optimisé pour différentes concentrations de dopage en aluminium.	91
Figure 3.24 Spectre de photoluminescence à 20K des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ obtenues à partir du protocole optimisé pour différentes concentrations de dopage en aluminium avec un large scan.	92
Figure 3.25 Spectre de photoluminescence à 20K des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ obtenues avec un scan proche de la limite de la bande (NBE).	93

Figure 3.26 Spectre de photoluminescence à différentes températures des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ obtenues avec un large scan.	94
Figure 3.27 Mécanisme de synthèse du ZnO à partir de l'acétate de zinc en milieu aqueux sans additif acide.	95
Figure 3.28 Spectres DRX des NPs de $Zn_{0,98}Al_{0,02}O$ synthétisées avec filtrage et traitement thermique en fonction des masses du précurseur d'acétate de zinc.	97
Figure 3.29 Images MEB des NPs de $Zn_{0,98}Al_{0,02}O$ synthétisées avec filtrage et traitement thermique 3h180 °C et 30 min 300 °C à partir d'une masse d'acétate de zinc de : a) 16g; b) 30g et c) 60 g.	98
Figure 4.1 Schéma de principe d'une cellule solaire en couches minces à base de $Cu(In, Ga)Se_2$	103
Figure 4.2 Dispositif expérimental PVD, rf-magnétron sputtering du Laboratoire CNRS PROMES.	104
Figure 4.3 Vue intérieure et extérieure de l'enceinte à vide du réacteur PVD.	105
Figure 4.4 Cible de NPs de ZnO dopé aluminium : (a) En préparations ; (b) Compactées dans la nacelle.	106
Figure 4.5 Emplacement des substrats sur le porte échantillons.	108
Figure 4.6 Schéma de principe d'une cathode magnétron [199].	109
Figure 4.7 Diagrammes de DRX de couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /verre pour 100, 200 et 300 nm d'épaisseur et différentes concentration en aluminium.	110
Figure 4.8 Spectres EDS et compositions chimiques élémentaires obtenus sur les couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /verre pour 300 nm d'épaisseur.	113
Figure 4.9 Images MEB en tranche des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO/Si$ pour 100, 200 et 300 nm d'épaisseur.	114
Figure 4.10 Images AFM 2D de couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ déposées sur verre pour 100 nm d'épaisseur et différentes concentration en aluminium.	115
Figure 4.11 Images AFM 2D de couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ déposées sur verre pour 200 nm d'épaisseur et différentes concentration en aluminium.	116
Figure 4.12 Images AFM 2D de couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ déposées sur verre pour 300 nm d'épaisseur et différentes concentration en aluminium.	117
Figure 4.13 Evolution de la résistivité, la mobilité et la concentration des porteurs de charges en fonction des concentrations en Al des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /verre pour 100, 200 et 300 nm d'épaisseur.	118
Figure 4.14 Spectres de transmission optique UV-Vis-PIR des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /verre pour 100, 200 et 300 nm d'épaisseur et différentes concentrations en aluminium.	120
Figure 4.15 : Évolution du gap optique des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /verre ; pour 100, 200 et 300 nm d'épaisseur et différentes concentrations en aluminium.	123
Figure 4.16 Diagrammes de DRX de couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO/PEN$ pour 100, 200 et 300 nm d'épaisseur et différentes concentration en aluminium.	125
Figure 4.17 Images MEB en tranche des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO/PEN$ pour 100, 200 et 300 nm d'épaisseur.	127
Figure 4.18 Variation de la résistivité, la mobilité et la concentration des porteurs de charge en fonction du taux de dopage des films ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO/PEN$ pour 100, 200 et 300 nm d'épaisseur.	128
Figure 4.19 Spectres de transmission optique UV-Vis-PIR des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO/PEN$ pour 100, 200 et 300 nm d'épaisseur et différentes concentrations en aluminium.	130

Liste des figures annexes

Figure A. 1 Dispositif expérimental MEB Hitachi S4500 (PROMES CNRS) Perpignan.	140
Figure A. 2 Principe de création des rayons X.....	141
Figure A. 3 Schéma de principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices de Miller h, k et l d'un cristal.....	142
Figure A. 4 Schéma de principe de fonctionnement d'un diffractomètre de rayon X.....	142
Figure A. 5 Appareillage de diffraction de rayons X Philip X'PERT (Université de Montpellier).....	143
Figure A. 6 Spectre du principe de diffusion Raman.	144
Figure A. 7 Dispositif expérimental Raman LabRAM ARAMIS Horiba (université de Montpellier).....	144
Figure A. 8 Schéma représentatif d'un MET en configuration image et en configuration diffraction [218].....	145
Figure A. 9 Transitions énergétiques dans un semi-conducteur [116].....	146
Figure A. 10 Appareil AFM (CNRS-PROMES) et illustration du principe de la microscopie à Force Atomique [41].	149
Figure A. 11 Spectrophotomètre UV-Vis (PROMES-CNRS) et illustration du principe de la Spectrophotométrie [41].	151
Figure A. 12 Dispositif expérimental à quatre pointes (CNRS-PROMES) et illustration de son principe [41].....	152
Figure A. 13 Dispositif de mesure effet Hall (Université de Montpellier) et son schéma de principe.....	154

Liste des tableaux

Tableau 1.1 Propriétés de solvants et agents chimiques [26]	33
Tableau 1.2 Applications des nanotechnologies en fonction des secteurs d'activité [29].....	35
Tableau 1.3 Caractéristiques des structures cristallographiques du ZnO [36].	37
Tableau 1.4 Procédés chimiques de synthèse des NPs de ZnO et ZnO :Al.....	43
Tableau 3.1: Masses des précurseurs utilisés dans la synthèse de NPs $Zn_{1-x}Al_xO$ à partir du procédé sol gel aqueux.	71
Tableau 3.2 Paramètres structuraux de NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ obtenues à partir du protocole optimisé pour différentes concentration en aluminium.	83
Tableau 3.3 Evolution du pH en fonction des masses d'acétate de zinc pour 16, 30 et 60 g.	95
Tableau 4.1 : Position des pics et paramètres cristallographiques des couches minces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /verre 100 nm.	111
Tableau 4.2 : Position des pics et paramètres cristallographiques des couches minces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /verre 200 nm.	111
Tableau 4.3 : Position des pics et paramètres cristallographiques des couches minces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /verre 300 nm.	112
Tableau 4.4 : Rugosité moyenne des films ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ pour 100 nm d'épaisseur et différentes concentration en aluminium.	116
Tableau 4.5 Rugosité moyenne des films ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ pour 200 nm d'épaisseur et différentes concentration en aluminium.	117
Tableau 4.6 Rugosité moyenne des films ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ pour 300 nm d'épaisseur et différentes concentration en aluminium.	117
Tableau 4.7 Récapitulatif des propriétés électriques des Couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /verre pour différentes épaisseurs et concentration en aluminium.....	119
Tableau 4.8 Récapitulatif des valeurs moyennes de transmission optique dans le visible des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /verre.....	121
Tableau 4.9 Récapitulatif des valeurs des énergies de gap optique des couches ultraminces $Zn_{1-x}Al_xO$ pour différentes épaisseurs et concentrations en aluminium.	123
Tableau 4.10 Position des pics et paramètres cristallographiques des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /PEN pour 100 nm d'épaisseur et différentes concentration en aluminium.	126
Tableau 4.11 Position des pics et paramètres cristallographiques des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /PEN pour 200 nm d'épaisseur et différentes concentration en aluminium.	126
Tableau 4.12 Position des pics et paramètres cristallographiques des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /PEN pour 300 nm d'épaisseur et différentes concentration en aluminium.	126
Tableau 4.13 Récapitulatif des propriétés électriques des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /PEN pour différentes épaisseurs et concentrations en aluminium.	129
Tableau 4.14 Transitions électroniques dans les semi-conducteurs	148

Liste des abréviations

OTC	Oxyde Transparent Conducteur
ZnO	Oxyde de Zinc
ZnO : Al (x%)	Oxyde de Zinc dopé Aluminium x%
NPs	NPs
BV	Bande de Valence
BC	Bande de Conduction
ITO	Indium Tin Oxide
Si	Silicium
TiO ₂	Dioxyde de Titane
PEN	Poly Ethylène Naphtalène
Ar	Argon
SnO ₂	Dioxyde d'étain
SnO ₂ : F	Dioxyde d'étain dopé Fluor
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MET	Microscope Electronique à Transmission
SAED	Selected area electron diffraction
DRX	Diffraction des Rayons X
EDS	Energie Dispersive à Rayons X
AFM	Microscope à Force Atomique
PL	Photoluminescence
UV	Ultra-Violet
Vis	Visible
PIR	Proche Infra Rouge

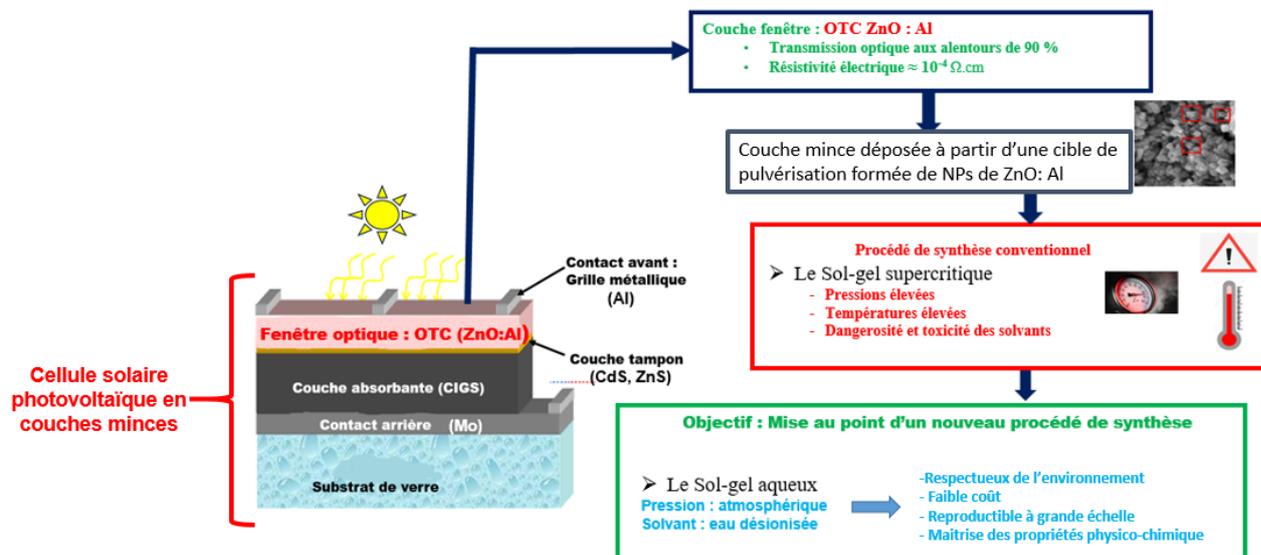
Introduction générale

Au cours des dernières décennies, les procédés de synthèse chimiques des nanomatériaux ont connu une évolution significative, marquée par le développement de diverses techniques visant à améliorer la qualité, la taille, la forme, et la fonctionnalité de ces derniers. En effet, ils suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés physico-chimiques qui diffèrent considérablement de celles des matériaux massifs. Leur synthèse exige des méthodes précises et contrôlées pour optimiser leurs propriétés et assurer leur efficacité dans des applications ciblées. Malgré les avancées notables, plusieurs défis subsistent. En effet ces méthodes de synthèse doivent faire face à des problèmes liés à la présence d'impuretés qui altèrent les propriétés des nanoparticules (NPs) élaborées, d'autant plus que les coûts élevés et les dangers associés à certaines techniques limitent leur application à grande échelle. Enfin, l'impact environnemental des procédés de synthèse pose un défi supplémentaire à surmonter pour le développement de méthodes durables et écoresponsables. Dans l'industrie photovoltaïque, pour certaines cellules, les fenêtres optiques en couches minces nanostructurées à base d'Oxydes Transparents Conducteurs (OTC) sont réalisées à partir de NPs obtenues par procédé sol-gel dans des conditions supercritiques à pression et température très élevées avec des précurseurs complexes ainsi que des solvants toxiques et polluants.

Sur ce sujet, notre équipe de recherche au laboratoire CNRS-PROMES-Perpignan et celle du laboratoire LaPhyMNE de la Faculté des sciences de Gabès possèdent une forte expertise dans l'élaboration et la mise en forme de nanomatériaux en couches minces destinées à la réalisation de cellules solaires de deuxième génération à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS), $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) et ZnO dopé. En plus de l'intérêt porté à l'optimisation des propriétés physico-chimiques des différents éléments de la cellule, les deux équipes s'intéressent énormément à l'amélioration de l'impact environnemental qui constitue aujourd'hui un critère d'évaluation stratégique. Cependant, dans l'élaboration de ces nanomatériaux, une grande majorité de protocoles expérimentaux utilisent encore des produits chimiques toxiques et des conditions thermodynamiques sévères.

Pour répondre à ces exigences et trouver des solutions efficaces, nous avons choisi de travailler sur la synthèse des NPs d'oxydes de zinc (ZnO) intrinsèque et dopé aluminium $\text{ZnO} : \text{Al}$, et sur leur mise en forme en couches minces à partir de procédés à faible coût et non polluant. L'objectif est de fabriquer des OTC ultraminces performants et nanostructurés pour une utilisation en fenêtre optique dans les cellules solaires. Pour se faire, un nouveau protocole de synthèse original a été mis au point au laboratoire CNRS-PROMES pour l'obtention des NPs de ZnO . Il s'agit d'un procédé de synthèse par chimie douce classique à pression atmosphérique en utilisant seulement l'eau comme solvant ainsi que des précurseurs simples et non toxiques. Après avoir analysé les échantillons élaborés, les meilleures nanopoudres ont été sélectionnées pour former des cibles de dépôt. Celles-ci ont été utilisées pour concevoir par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence (rf-magnétron sputtering) des OTC ultraminces nanostructurés sur des substrats de verre et de polymères flexibles à base de PolyÉthylène Naphthalate (PEN). Une étude approfondie a été réalisée dans le but d'optimiser les faibles concentrations de dopage en aluminium et les épaisseurs des dépôts ultraminces. Ceci a permis de définir les meilleures fenêtres optiques pour améliorer à la fois l'efficacité et la durabilité des dispositifs optoélectroniques et en particulier dans le cas de certaines cellules photovoltaïques.

L'objectif de notre travail est illustré dans le diagramme ci-dessous, qui met en avant l'originalité et l'intérêt de la synthèse des nanoparticules de ZnO et ZnO dopé Al dans le but d'élaborer des OTC pour des dispositifs photovoltaïques.



Ce manuscrit est réparti sur quatre chapitres comme suit :

Dans le premier chapitre nous avons présenté dans un premier volet un état de l'art sur les nanomatériaux en rappelant leur définition, leur classification ainsi que leurs propriétés physico-chimiques. Nous avons également passé en revue les divers procédés de synthèse des nanoparticules à savoir le procédé solvo et hydrothermal et nous avons surtout mis l'accent sur le procédé sol-gel qui est le socle et la méthode de synthèse optimisée dans nos travaux de recherche. Nous avons aussi donné les applications des nanomatériaux dans les différents secteurs d'activité. Dans le second volet nous avons développé en détail les propriétés physico-chimiques du matériau ZnO, telles que ses propriétés cristallographiques, électriques et optiques. Par la suite, nous avons présenté certains procédés de synthèses chimiques utilisés pour l'élaboration des nanoparticules de ZnO ou ZnO dopé en portant une attention particulière sur les travaux rapportés dans la littérature concernant les procédés sol gel. Enfin, nous avons exploré leurs domaines d'applications dans l'industrie.

Au second chapitre nous avons abordé des notions générales sur les matériaux en couches minces et les OTC, en insistant sur les avancées clés dans ce domaine. Ensuite nous avons exposé leurs propriétés fondamentales telles que leurs caractéristiques optiques et électriques, ainsi que les méthodes associées pour leur élaboration. Nous avons également cité leurs applications dans les systèmes optoélectroniques.

Le troisième chapitre a été consacré en premier lieu à la synthèse des nanoparticules de ZnO et ZnO : Al que nous avons obtenu de haute pureté et de très bonne qualité cristalline pour différentes concentrations en aluminium. Pour cela, nous avons montré le développement des aspects expérimentaux menés sur la méthode de synthèse que nous avons mis au point à faible coût, reproductible à pression atmosphérique et utilisant uniquement l'eau comme solvant. Suite à cela, les divers protocoles d'obtention des nanoparticules de ZnO : Al ainsi que les moyens employés ont été présentés et discutés. Le meilleur protocole de synthèse a été sélectionné suite aux résultats de divers caractérisations structurales, morphologiques et optiques effectuées sur les nanoparticules

obtenues. Les mécanismes chimiques réactionnels impliqués dans le processus de synthèse ont été largement analysé et discuté.

Dans le dernier chapitre, tout d'abord nous avons présenté le procédé de dépôt rf-magnétron sputtering existant au laboratoire PROMES, employé pour l'obtention de couches ultraminces nanostructurées. Par la suite la conception de la cible de pulvérisation formée de nanoparticules de ZnO : Al, préalablement synthétisées à partir du nouveau protocole sélectionné, a été minutieusement présentée. Les conditions expérimentales d'obtention des OTC à base de ZnO : Al pour plusieurs épaisseurs et différentes concentrations en aluminium ont été décrites. Les résultats détaillés de caractérisation structurale, morphologique, électrique et optique qui ont rendu possible l'optimisation de ces OTC en couches ultraminces nanostructurées sur substrats de verre et de polymères flexible à base de PEN ont été montrés, discutés et analysés. Cette dernière étude a permis de déduire la meilleure fenêtre optique ultramine la plus adaptée aux cellules solaires de deuxième génération en particulier, et aux dispositifs optoélectroniques en générale.

Ces travaux de recherche ont été réalisés pour contribuer à l'avancement des connaissances, dans le respect de l'environnement, pour offrir des perspectives nouvelles et innovantes pour relever les défis technologiques qui se posent.

Chapitre 1 : État de l'art sur les nanoparticules (NPs)

Ce premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique des matériaux nanostructurés et en particulier aux NPs. Dans un premier temps, nous aborderons les notions de base sur les NPs, leurs propriétés physico-chimiques ainsi que les procédés de synthèse qui leur sont associés par voie physique et chimique. Par la suite, nous nous focaliserons sur l'étude du matériau ZnO que nous développerons dans le cadre de nos travaux de recherche. Nous présenterons ses différentes propriétés, ses méthodes de synthèses ainsi que ses différents domaines d'applications.

1.1 Généralités sur les nanomatériaux

1.1.1 Historique

Le concept de « nanotechnologie » rend hommage au physicien américain Richard Feynman qui a incité le comité scientifique à explorer l'échelle nanométrique, une dimension réduite, mais offrant un univers riche en potentialités technologiques inédites. En 1974, c'est-à-dire quinze ans après la fameuse déclaration de Feynman « *There's Plenty of Room at the Bottom* », le Japonais Taniguchi a défini officiellement le terme « nanotechnologie » comme étant la discipline qui étudie les matériaux dont l'une des dimensions ne dépasse pas 100 nanomètres [1].

Historiquement, la présence des NPs date de plus de 4000 ans. En effet, des analyses scientifiques récentes ont révélé que les teintures capillaires à base de plomb utilisées dans l'Égypte ancienne contenaient des nanocristaux de sulfure de plomb [2]. La coupe de Lycurgue, issue de la collection du *British Museum*, représente clairement le remarquable accomplissement de l'industrie de verre antique (figure 1.1).



Figure 1.1 Coupe lycurgus contenant des NPs d'or et d'argent [2].

Il s'agit d'un verre qui change de couleurs (dichroïde) grâce à la présence des NPs d'Argent et Or, dont la taille variant de 50 à 100 nm. Cette découverte a été mentionnée en 1990 à partir des analyses de microscopie électronique à transmission et de diffraction de rayons X. L'absorption optique des NPs d'or explique la présence d'une première couleur rouge. La deuxième couleur (verte) a été attribuée à la présence des NPs d'Argent dispersées dans la matrice hôte du verre. Dans ce même contexte historique, les travaux de recherche ont prouvé que les Italiens ont utilisé des NPs, évidemment sans le savoir, dans la poterie du 16^e siècle. La validation expérimentale de Faraday en 1857 [3] peut être considérée comme le premier pas dans l'investigation scientifique

des NPs. Il a pu produire différentes couleurs en changeant la source lumineuse éclairant une suspension colloïdale de NPs d'or.

L'essor de la potentialité technologique des NPs a été étroitement lié au progrès au niveau des équipements scientifiques. En 1981, l'invention du microscope à effet tunnel (*Scanning Tunneling Microscope STM*) par la compagnie IBM a permis de reconstruire des images à l'échelle atomique. Quelques années plus tard, en 1990 Eigler et al. ont utilisé le STM pour manipuler des atomes et des molécules et concevoir des structures à l'échelle nanométrique [4]. À noter que l'invention du microscope à force atomique (*Atomic Force Microscopy AFM*) a déclenché une immense vague de travaux de recherche visant la découverte des divers matériaux synthétisés à l'échelle nanométrique. D'ailleurs, à la même période (~1991) les travaux de Iijima et al. [5] ont mis en évidence la potentialité des nanotubes de carbone dans le stockage d'énergie, l'électronique et la catalyse. C'est ainsi que, la filière nanoscience s'est développée peu à peu pour envahir tous les domaines sans exception.

1.1.2 Définition et classification

Le préfixe "nano" fait référence à un préfixe grec "nain" qui désigne quelque chose de très petite dimension. D'un point de vue technologique, un nanomatériau est défini comme étant un matériau qui admet au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nm. Cette taille nanométrique engendre des propriétés spécifiques, inexistantes à la taille micro et peut même se manifester par des effets de quantification si la dimension du matériau avoisine le rayon de Bohr. À la taille nanométrique, la surface active du matériau se voit augmenter et chaque atome aura moins d'atomes voisins ce qui diminue les énergies de liaisons offrant de nouvelles propriétés et de nouvelles applications.

La définition technologique des nanomatériaux permet leur classification en fonction du nombre de dimensions nanométriques (figure 1.2) [6]. Ainsi on définit les nanomatériaux comme suit :

- Les matériaux 0-D : dans ce cas toutes les dimensions ont une valeur nanométrique. Par exemple les NPs, les points quantiques et les fullerènes.
- Les matériaux 1-D : ce sont les matériaux admettant une seule dimension nanométrique. Exemple, les nanotubes, les nano-fils, les nano-bâtonnets, les nano-cornes, les nano-objets ...etc.
- Les matériaux 2-D : il s'agit des matériaux nanostructurés admettant deux dimensions de taille nanométrique. Exemple, les nano-feuilles, nano-films et nano-couches.
- Les matériaux 3-D : il s'agit de poudres, de dispersions de NPs, de réseaux de nanofils et de nanotubes.

En plus de cette classification, les nanomatériaux sont répartis en trois catégories :

- La famille organique qui regroupe les protéines, les polymères, etc. Leur application principale est associée au domaine médical, puisque les matériaux organiques sont faiblement résistants aux excitations thermiques et électromagnétiques.
- La famille des matériaux inorganiques qui regroupe les matériaux semi-conducteurs, diélectriques et métaux.
- Le carbone nanométrique qui lui seul définit une famille grâce à sa grande potentialité.

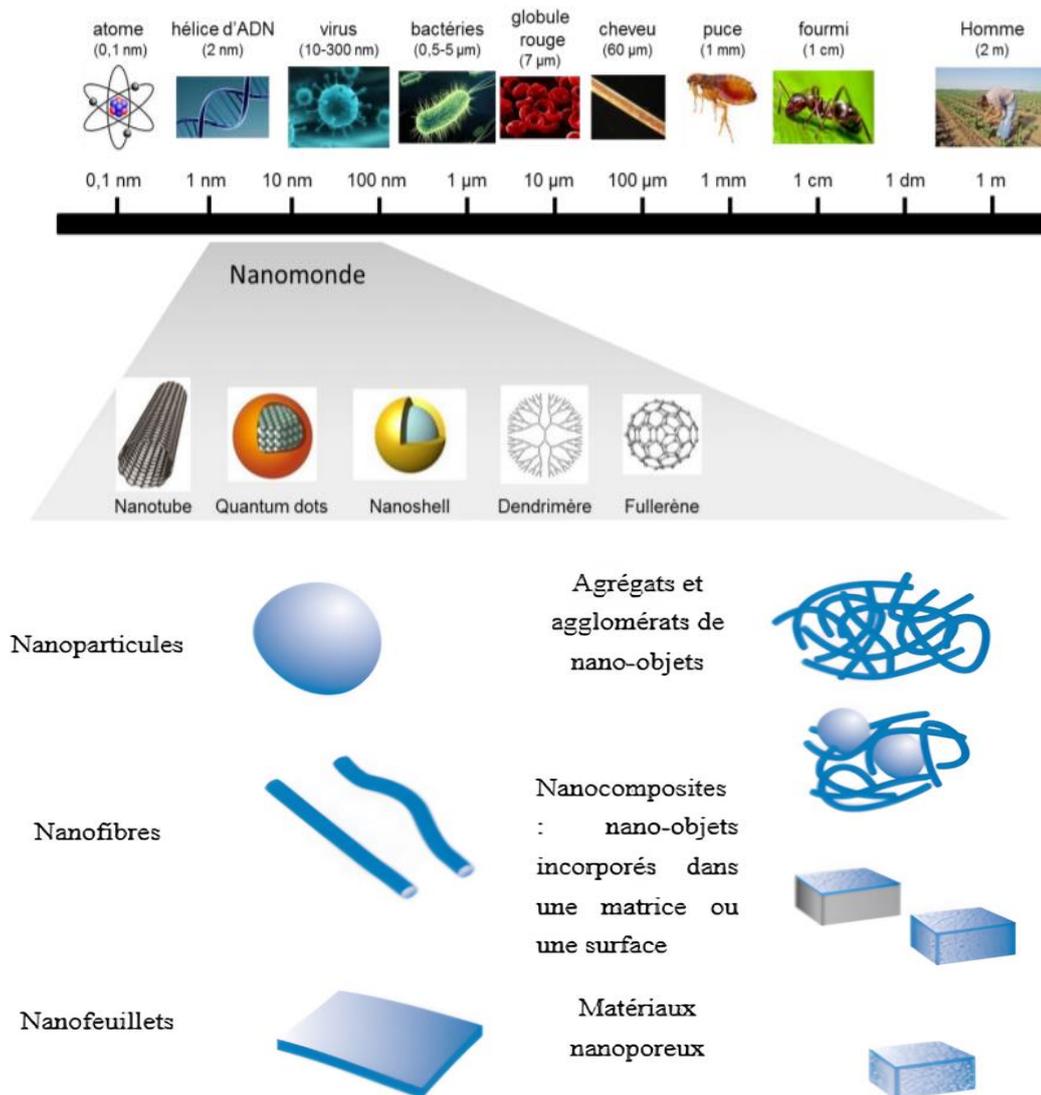


Figure 1.2 Classification des nanomatériaux [6].

1.1.3 Propriétés physico-chimiques

La connaissance et la maîtrise des propriétés physico-chimiques des NPs sont cruciales, que ce soit pour leurs classifications ou l'optimisation de leurs fonctionnalités. Il s'agit principalement des propriétés mécaniques, optoélectroniques, structurales et morphologiques. Concernant les propriétés mécaniques, elles se caractérisent par la capacité de résistance du matériau à une contrainte mécanique appliquée soit par traction, par compression ou par cisaillement [7]. En effet, à l'échelle atomique, la théorie des dislocations est liée au développement de la physique de résistance des nanomatériaux. Il s'avère que la résistance mécanique dépend principalement des dislocations, et que de faibles perturbations dans la disposition des atomes du réseau cristallin peuvent impacter les propriétés structurales [8]. La réalisation des dispositifs nanostructurés nécessite ainsi la maîtrise du comportement mécanique à la dimension nanométrique.

De même, les propriétés optoélectroniques, qui peuvent avoir un aspect quantique, doivent être étudiées avec soin. En effet, la conductivité électrique est directement liée à la densité des porteurs de charges générés au cours d'une absorption optique. Cette dernière est contrôlée via les niveaux d'énergies disponibles. Cela dit, le contrôle de la qualité structurale ainsi que les propriétés morphologiques définissent le spectre d'absorption énergétique

et par conséquent la densité des porteurs photogénérés. A ceci, il est intéressant de mentionner que l'énergie de gap d'un matériau peut être modifiée par ajustement de la dimension nanométrique.

La corrélation entre les différentes propriétés physico-chimiques s'avère la vraie clé technologique. Ainsi, on admet que n'importe quel type de matériau doit être étudié en prenant en considération le procédé et le protocole de synthèse adopté.

1.2 Procédés de synthèse des NPs

Les principaux procédés de synthèse des NPs, qu'on retrouve le plus souvent dans la littérature, sont classés en trois grands groupes : les procédés de synthèse par voie biologique, physique et chimique (figure 1.3) [9].

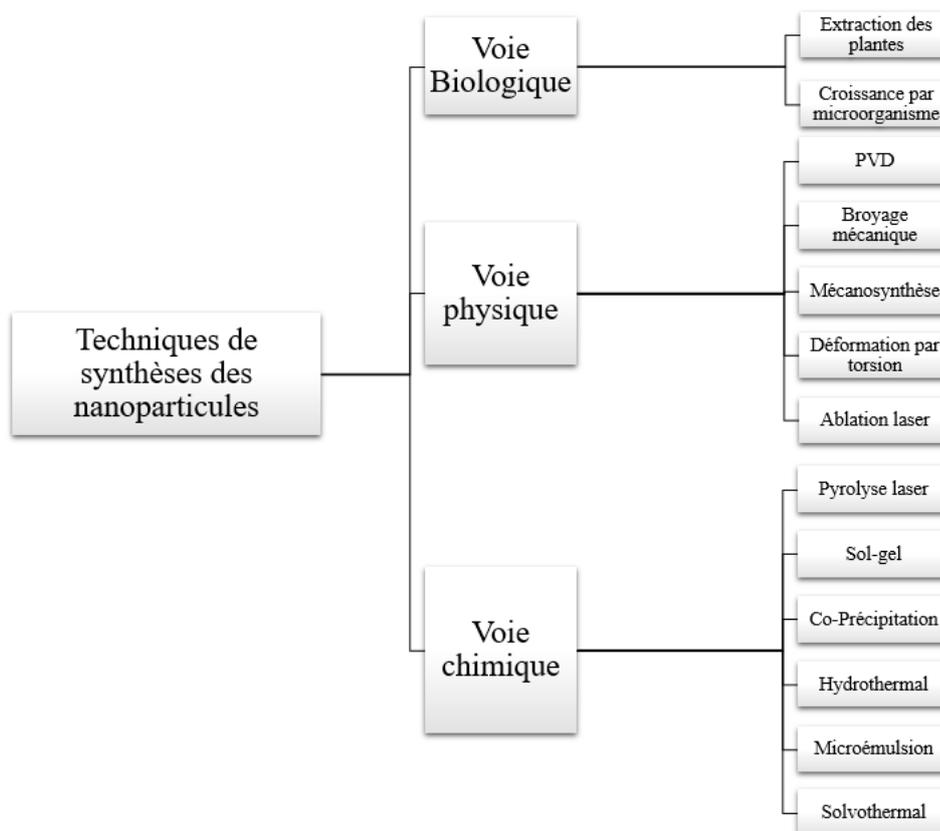


Figure 1.3 Procédés de synthèse des NPs [9].

La synthèse des NPs par voie biologique s'effectue à partir d'extraits de plantes, mais aussi par des méthodes de croissance de micro-organisme. C'est une technique qui est répandue dans la croissance des protéines comme rapportée dans de nombreux travaux et surtout gagne du territoire dans la croissance des nouveaux matériaux semi-conducteurs [9]. La voie physique renferme plusieurs techniques de synthèse qui assurent la préparation des NPs sans mettre en jeu des réactions chimiques. On distingue l'ablation laser, la décharge plasma et la décomposition catalytique qui sont des techniques utilisées pour l'élaboration des nanotubes de carbone [10]. On peut également citer l'irradiation ionique ou électronique qui initialement a été largement utilisée pour la synthèse des polymères nanoporeux, puis élargit à la réalisation des nanofils. Son principe de base consiste à créer des modifications structurales localisées de l'ordre de quelques nanomètres [10]. Parmi les techniques innovantes, la pyrolyse avec assistance laser a prouvé une grande potentialité dans la synthèse des NPs. Son principe de base consiste à mettre en œuvre une interaction entre un faisceau laser énergétique et l'ensemble de

réactifs en solution de façon à garantir un transfert énergétique résonnant induisant l'augmentation de la température. Un flux gazeux est maintenu pour récolter les NPs hors zone de réaction. Cette méthode se distingue par la pureté du produit synthétisé ainsi que son rendement de production qui avoisine 100 g/heure [10,11]. A souligner que la préparation des NPs est possible par l'intermédiaire des procédés purement mécaniques dans une approche *top-down*, tel que le fraisage à bille (*ball milling*). Cette technique est applicable pour tous les matériaux quelques soient leurs duretés. Elle est très utilisée dans l'industrie de ciment, de céramique, de matériaux réfractaires, etc. La taille nanométrique est contrôlée à partir de la dimension des billes utilisées et également par leur nombre. Malgré des avantages industriels, cette technique n'est pas largement étudiée à l'échelle de laboratoire. En effet, les outils de fraisage (billes) peuvent être une source potentielle de contamination en complément aux gaz ambiants, essentiellement l'oxygène et l'azote [10,12]. Il faut savoir également que l'inconvénient majeur de l'approche top-down réside dans l'utilisation d'un appareillage assez sophistiqué et l'obtention d'une grande quantité de nanomatériaux souvent de qualité mal contrôlée avec une composition chimique qui s'écarte de la stœchiométrie.

A l'inverse, la voie chimique est la plus étudiée en laboratoire pour la synthèse des NPs. Elle regroupe les techniques mettant en jeu des réactions chimiques bien contrôlées. Nous allons aborder en détail la technique solvo-hydrothermal et la technique sol-gel. Cette dernière constitue le socle de départ de notre étude en vue de synthétiser des NPs d'oxyde de zinc d'excellente pureté. Le procédé expérimental adopté par la suite dans notre travail de thèse peut être interprété comme étant un générique simple et innovant du procédé sol-gel conventionnel. La production à grande échelle et la grande pureté sont garanties pour toute éventuelle industrialisation du procédé.

1.2.1 Procédé solvo-hydrothermal

L'émergence et le développement du procédé solvo-hydrothermal est étroitement lié au développement des nanomatériaux et remonte au milieu du 19^e siècle [13]. L'utilisation de celui-ci dans la synthèse de nanomatériaux s'est davantage développée à la suite des grandes avancées réalisées dans l'étude de leurs propriétés physicochimiques. Une grande potentialité dans ce type de procédé a été prouvée pour l'obtention de divers matériaux nanostructurés, que ce soit d'un point de vue taille, uniformité, structure, etc.

1.2.1.1 Description du procédé solvo-hydrothermal

Le procédé solvo-hydrothermal permet la synthèse des matériaux nanostructurés sous forme de poudre nanométrique ou de couches minces. Généralement son principe repose sur la mise en solution de précurseurs appropriés dans un solvant bien choisie. La réaction de synthèse se déroule dans une enceinte fermée appelée autoclave. Les conditions thermodynamiques, température et pression, sont les paramètres qui gouvernent le rendement de synthèse. En effet, ce type d'approche expérimentale permet d'atteindre de très hautes pressions et des températures très élevées, ce qui explique la nécessité de l'utilisation d'autoclave adéquat [14]. Les solvants employés sont très variés selon le matériau à synthétiser. Certains sont simples tels que l'eau et l'éthanol et d'autres beaucoup plus toxiques tels que l'éthylène-diamine et l'hydrazine. Ainsi, on parle de l'hydrothermal en utilisant l'eau comme solvant et de la solvothermal dans le cas d'autres solvants.

La synthèse de NPs par le procédé solvothermale s'effectue dans un autoclave en acier inoxydable. La figure 1.4 illustre un schéma représentatif d'un autoclave avec une double paroi en Téflon utilisé généralement dans les laboratoires. Cet autoclave permet de résister aux pressions internes élevées au cours du procédé hydrothermal. Le rôle du revêtement en Téflon est d'apporter une protection à l'enveloppe intérieure contre les réactifs corrosifs utilisés lors de la synthèse des nanomatériaux et surtout d'éviter leurs contaminations par des impuretés métalliques provenant d'éléments constituant l'enceinte de l'autoclave. Dans les conditions solvothermales, la pression à l'intérieur de l'autoclave augmente considérablement avec la température. Ceci affecte fortement un certain nombre de propriétés fondamentales de l'eau [15]. Cependant, la conception de la technique évite toute sorte d'oxydation non contrôlée lors de la réaction de synthèse. Les conditions expérimentales doivent être ajustées soigneusement vu leurs effets sur les propriétés physico-chimiques du solvant. Par exemple, la viscosité de l'eau diminue avec l'augmentation de la température. Ce qui entraîne une mobilité accrue des espèces dissoutes, telles que les ions et les molécules [16]. De même, la constante diélectrique de l'eau est affectée par la pression et la température ce qui peut avoir un impact sur la solubilité des réactifs solides comme rapporté dans les travaux de Belaqziz et al. [15] et aussi bien sur la morphologie des NPs synthétisées [16]. Il est important de maîtriser la pression au sein de l'autoclave en ajustant le volume de la solution utilisée. En effet celle-ci exerce une grande influence sur la réaction de synthèse et c'est un paramètre de suivi et non un paramètre de consigne, qui complique davantage son contrôle instantané lors des différentes phases de synthèse.

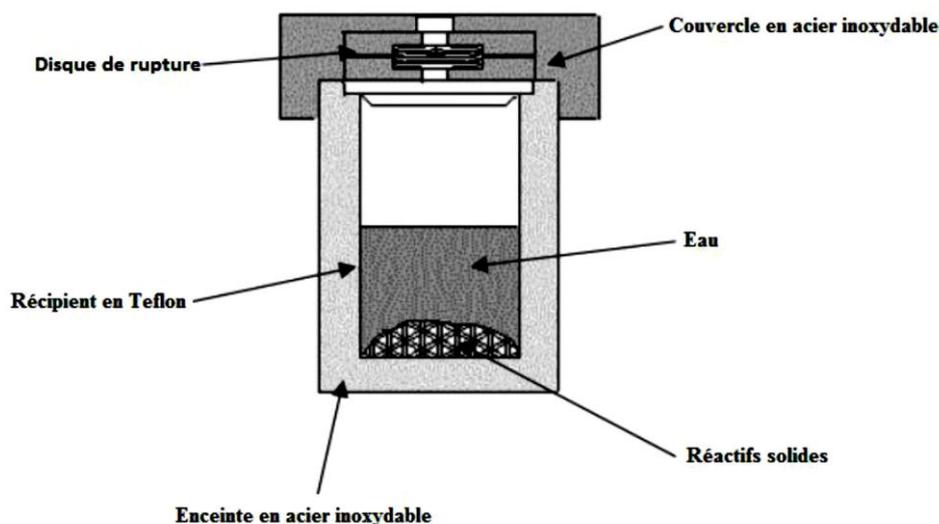


Figure 1.4 Schéma représentatif d'un autoclave utilisé en synthèse hydrothermale [15].

1.2.2 Procédé de synthèse sol-gel

Le procédé sol-gel repose sur la polymérisation des précurseurs moléculaires en solution pour créer un réseau d'oxydes. La première polymérisation par sol-gel a été réalisée par Ebelmen, en 1845 à la suite d'obtention du verre solide à partir de l'acide silicique exposé à l'air humide [16]. Il a fallu attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Durant les années 1930, la firme allemande *Schott Glaswerke* a utilisé pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet pour le procédé sol-gel date de l'année 1939 [17].

1.2.2.1 Description de la technique

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation pour préparer des réseaux d'oxydes. Ces réactions peuvent avoir lieu à des températures relativement basses, même à température ambiante, ce qui confère à la méthode sol-gel l'aspect doux comparé à d'autres procédés chimiques. L'appellation sol-gel est une contraction des termes "solution-gélification" indiquant la transformation d'une solution à un gel. Initialement un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules dispersées uniformément sont créés et évoluent dans le temps pour donner naissance à des chaînes polymériques dans la solution. Le gel s'obtient par cohésion entre les différentes molécules et espèces chimiques [18]. On distingue deux voies de synthèse sol-gel décrites comme suit :

- La voie inorganique ou colloïdale. Elle est obtenue en solution aqueuse à partir de sels métalliques. Celle-ci est moins onéreuse, mais difficile à contrôler, d'où son utilisation limitée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour l'obtention des matériaux céramiques.
- La voie métallo-organique ou polymérique. Elle est obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile sur la granulométrie des échantillons synthétisés.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse, ce qui permet dans un premier temps la formation de groupes M-OH suivie de la condensation dans la formation de liaisons M-O-M où M est un atome métallique. La figure 1.5 illustre les étapes de la synthèse des NPs par voie sol-gel.

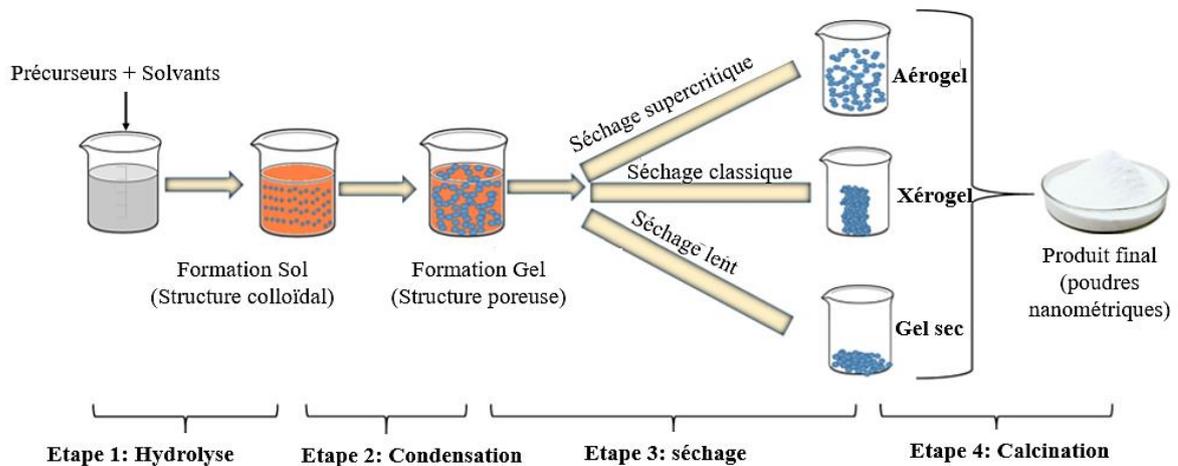
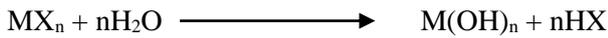
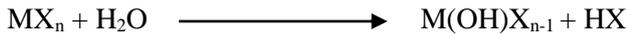


Figure 1.5 Etapes de synthèse de NPs par procédé sol-gel [19].

1.2.2.2 Réactions chimiques dans le procédé sol-gel

L'élaboration de réseaux d'oxydes par le procédé sol-gel se déroule via des précurseurs moléculaires en solution, qui se transforment progressivement en un réseau d'oxydes par des réactions de polymérisation. Généralement on utilise des alcoxydes métalliques ($M(OR)_n$ où M est un atome métallique de valence n et OR est un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotonné ($-C_nH_{2n+1}$) [18]. Ces alcoxydes métalliques présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants, permettant ainsi la synthèse d'une grande variété de matériaux [20].

Dans le cas d'un sel MX, la réaction d'hydrolyse peut être décrite par les réactions chimiques suivantes :



Alors que dans le cas où le précurseur est un alcoxyde M(OR)_n , l'hydrolyse est décrite moyennant les équations chimiques suivantes :



Il s'agit d'une réaction d'hydrolyse continue jusqu'à disparition de tous les groupes OR et l'apparition à leurs places des liaisons OH. L'hydrolyse s'accompagne par le dégagement d'alcool. La formation des chaînes met en jeu deux mécanismes concurrentiels, à savoir l'oxolation et l'alcoxolation. Le premier mécanisme (l'oxolation) se produit avec deux alcoxydes partiellement hydrolysés, ce qui produit des molécules d'eau et des groupes -OH entraînant par la suite la formation des métalloxane M-O-M. Dans le cas où un seul alcoxyde est partiellement hydrolysé, on parle de l'alcoxolation. La taille des chaînes des polymères ainsi formés croît avec le temps. Une fois la taille de l'un de ces amas polymériques occupe la majeure partie de la solution, on parle de la transition sol-gel (figure 1.6) [21]. Le gel ainsi formé, peut être interprété comme étant des chaînes polymériques formant une structure solide contenant du liquide emprisonné. C'est pour cela que dans certains cas, le traitement thermique est indispensable pour éliminer toute trace de liquide. Le pH, la nature des précurseurs et du solvant ainsi que les concentrations des réactifs jouent un rôle important sur la nature de la transition sol-gel, mais aussi sur les propriétés du gel obtenu [18]. La figure 1.6 illustre l'évolution de la viscosité et de la constante d'élasticité en fonction du temps.

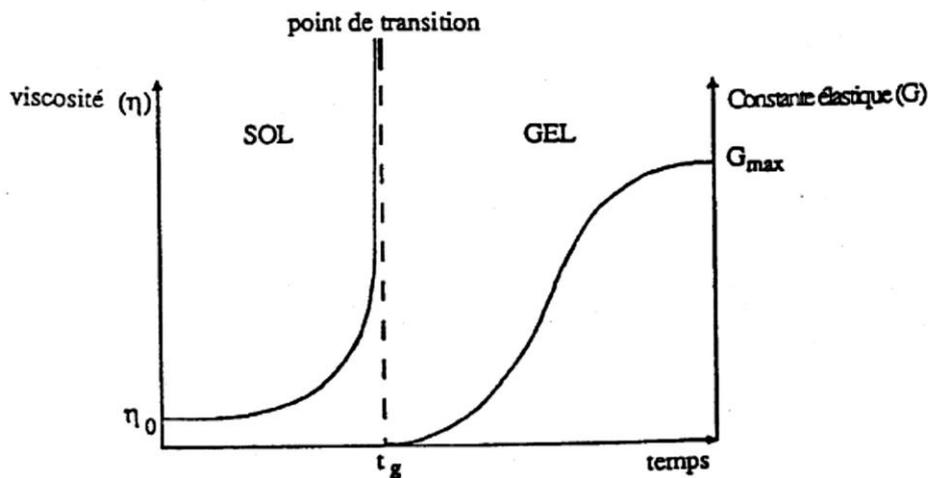


Figure 1.6 Evolution de la viscosité et de la constante d'élasticité d'une solution en fonction du temps de synthèse par procédé sol-gel [20].

L'ensemble de ce processus, dans l'évolution du gel au cours du temps caractérise la phase du vieillissement du gel. Il se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. Trois processus peuvent se produire :

- Le renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons de polymérisation,

- La dissolution et la re-précipitation (le mûrissement),
- La synérèse, traduisant la contraction du gel qui induit la diminution du volume et l'expulsion progressive du liquide.

De la même façon, l'utilisation du procédé sol-gel dans la synthèse des nano-objets nécessite la réalisation d'un traitement thermique bien spécifique pour l'élimination contrôlée du liquide emprisonné dans le gel.

1.2.2.3 Traitement thermique durant le procédé Sol-gel

La formation du matériau, à partir du gel, passe impérativement par une étape de séchage. Celle-ci consiste à éliminer le solvant et les liquides en dehors du réseau gélifié. On distingue le séchage supercritique, le séchage lent et le séchage conventionnel. Le matériau final prend des formes très différentes : matériaux dense ou massif, poudres, aérogels, xérogels, fibres, composites, gel poreux ou membrane et film ou couches minces. La figure 1.7 montre la diversité des nanomatériaux obtenus par Sol-gel [22].

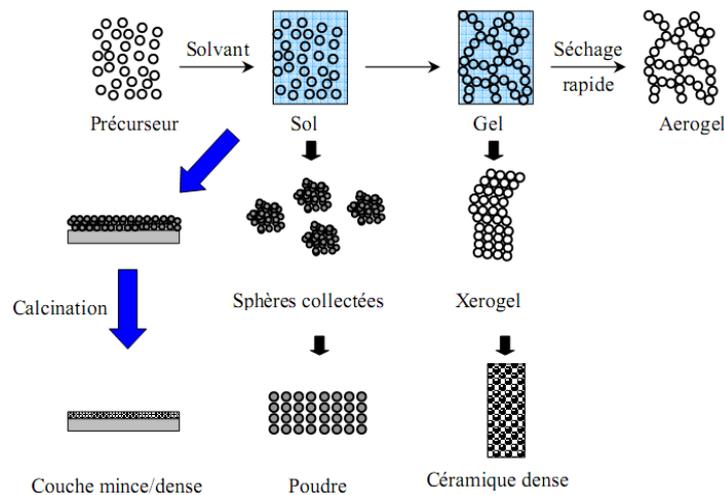


Figure 1.7 Diversité des matériaux synthétisés par sol-gel [22].

Le séchage en condition supercritique du gel permet d'obtenir des aérogels qui sont considérés comme des nanomatériaux très poreux à de faibles densités avec des propriétés physiques intéressantes [27]. Malheureusement, l'inconvénient de celui-ci réside dans l'utilisation des pressions et températures très élevées.

A l'inverse, le séchage conventionnel choisi dans le cadre de nos travaux de recherche consiste à laisser le gel sécher jusqu'à évaporation complète du solvant, ce qui assure la formation d'un xérogel. Ce dernier résulte du rétrécissement et des fractures du gel dus aux forces capillaires qui s'exercent sur les parois des pores à l'interface solide-liquide-gaz [23,24]. Les xérogels sont obtenus sous forme de poudres, ou sous forme de monolithe si les fractures ont été évitées. Les moyens efficaces pour les éviter sont :

- La diminution de la tension superficielle liquide-vapeur en utilisant soit un solvant de plus faible tension superficielle, soit en rajoutant des composés tensioactifs ou des agents chimiques permettant de contrôler le séchage (DCCA : *Drying Control Chemical Agent*) tel que le formamide et le glycérol.
- L'augmentation de la résistance du solide par évaporation très lente du solvant, réalisée éventuellement par un chauffage judicieusement programmé.
- L'augmentation du rayon des capillaires : la pression hydrostatique sur les parois des pores est grande si le diamètre des pores est petit. Ce diamètre des pores dépend des conditions initiales de gélification

: si on prépare des gels en milieu basique, le diamètre des pores est plus grand que pour une gélification en milieu acide.

Le xérogel obtenu après séchage classique entraîne une réduction de volume allant de 5 à 10%. L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin d'éliminer les impuretés du matériau souhaité. Les températures utilisées pour le traitement thermique dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel.

La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau. Le séchage évaporatif conventionnel est très intéressant en raison de son faible investissement et notamment sa faible durée de séchage, sa facilité de mise en œuvre en toute sécurité (température de séchage très basse inférieure à 200°C et pression atmosphérique à 1 bar). En revanche, l'évaporation du solvant emprisonné dans la chaîne polymérique génère des tensions capillaires qui s'exercent sur le réseau solide. Le rétrécissement du diamètre des pores provoque l'augmentation de l'intensité de ces forces capillaires entraînant la déstructuration de la chaîne polymérique. Des fissurations causées par les mécanismes de contraintes mécaniques et de relaxation peuvent également apparaître au niveau de la structure du réseau solide lors du séchage évaporatif [25]. Pour y remédier, lors du séchage conventionnel, les vitesses d'évaporation ainsi que les températures de séchage doivent être baissées [21] ou bien des adjuvants de séchage peuvent être utilisés pour minimiser ces contraintes. Ainsi, l'ajout d'un agent chimique de séchage dans le solvant de départ est un moyen pour réduire les contraintes capillaires lors de l'évaporation du solvant hors des pores du matériau. Un des exemples d'agent chimique de séchage largement utilisé et rapporté dans la littérature et qui présente une tension superficielle faible sur le matériau est celui de formamide HCONH_2 (chaîne de polymérisation en réseau solide). La température d'ébullition des agents chimiques de séchage est généralement élevée. De ce fait, l'agent demeure souvent le dernier produit à évacuer des pores au moment où ces derniers sont les plus petits. Le tableau 1.1 reprend les propriétés de quelques solvants et agents chimiques de séchages classiquement utilisés.

Tableau 1.1 Propriétés de solvants et agents chimiques [26].

Elément	Point d'ébullition (°C)	Tension de surface (10^{-3} Nm^{-1})
Eau	100	72.9
Méthanol	65	22.7
Ethylène Glycol	197	48
Ethanol	78.37	22.1
Formamide (FA)	210	58.2
Diméthylformamide (DMF)	153	37.1

Le traitement thermique et les recuits sont essentiels dans la formation d'un matériau de bonne qualité cristalline. Leurs rôles dans la synthèse sol-gel sont respectivement la densification du matériau, l'élimination des impuretés indésirables tels que les espèces organiques présentes dans la solution de départ ainsi que l'amélioration de la qualité cristalline du matériau obtenu [22]. Les traitements thermiques s'effectuent à des températures inférieures à 300 °C. Les recuits conventionnels sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C alors qu'au-delà de celle-ci, on ne parle plus de recuits, mais de calcination. Afin d'accélérer

l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, les recuits peuvent s'effectuer dans un four sous un flux d'oxygène gazeux ou d'un gaz inerte tels que l'azote ou l'argon.

1.2.2.4 Avantages et inconvénients du procédé de synthèse sol-gel

Le procédé sol-gel est multifonctionnel, car à partir d'une même solution et selon la viscosité des sols et des gels ainsi que le mode de séchage adopté, on peut élaborer directement des matériaux sous diverses formes (couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs). L'avantage majeur de ce procédé réside dans la synthèse de matériaux stœchiométriques de grande pureté et une bonne homogénéité, des tailles uniformes, des morphologies bien ciblées. En effet, ils peuvent être synthétisés en contrôlant les réactions de condensation qui permettent d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée. Le procédé permet également la réalisation de dépôts multicomposants en une seule opération [27,28]. Néanmoins, on rencontre les limites du procédé sol-gel dans le coût élevé des précurseurs alcoxydes, le danger des conditions de séchage supercritique (température et pression très élevée), le temps de processus très longs, la manipulation d'une quantité importante de solvants (méthanol, éthanol...) et la faible quantité du produit élaboré en la comparant à celle obtenue par l'approche top down. Les méthodes d'élaboration des NPs en solution liquide telles que l'hydrothermal et le solvothermal ou le sol gel en condition de séchage classique (température modérée et pression atmosphérique), permettent de s'affranchir de certains de ces obstacles.

1.3 Applications des NPs

Au cours de ces dernières années, grâce à leurs nouvelles caractéristiques physico-chimiques, les structures à taille nanométrique ont été exploitées par les chercheurs dans différents domaines scientifiques (nano-systèmes, nano-biologie, nanotechnologies...). Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : les métaux, les oxydes métalliques, les polymères, les céramiques, les carbones, etc. En effet, leurs propriétés physico-chimiques variées permettent une utilisation dans de nombreux domaines. A titre d'exemple, l'application des nanomatériaux dotés de propriétés magnétiques a permis de développer de nouvelles gammes de produits, exploitant des champs de saturation variables, ce qui n'était pas réalisable avec les matériaux classiques. On peut citer également l'utilisation de nanomatériaux à base d'oxydes métalliques dans plusieurs secteurs comme celui de l'automobile, l'aéronautique, l'aérospatial. Ce sont des matériaux renforcés et plus légers offrant de nouveaux produits innovants, tels que :

- Des peintures extérieures avec des effets de couleur plus brillants, anti-rayures, anticorrosion et antisalissure.
- Des capteurs optimisant les performances des moteurs.
- Des médicaments et agents actifs.
- Des surfaces adhésives médicales anti-allergènes.
- Des médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis.
- Des surfaces biocompatibles pour implants.
- Des vaccins oraux.

Par ailleurs, dans le secteur de l'environnement et de l'écologie, les NPs peuvent être utilisées pour la diminution des émissions de dioxyde de carbone, la production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer, les fertilisants plus efficaces et moins dommageables, les analyseurs chimiques spécifiques, etc. On les retrouve aussi dans le secteur de l'énergie notamment pour la fabrication des cellules photovoltaïques nouvelle génération, nouveaux types de batteries, fenêtres intelligentes, matériaux isolants plus efficaces, entreposage d'hydrogène combustible, etc. Il est essentiel de souligner que l'application des NPs dans le domaine du photovoltaïque permet la conception de cellules de nouvelle génération, caractérisées par des couches ultraminces nanostructurées.

Tableau 1.2 Applications des nanotechnologies en fonction des secteurs d'activité [29].

Secteur d'activité	Exemple d'applications actuelles et potentielles
Automobile, aéronautique et aérospatial	Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillante, anti-rayures, anticorrosion et antisalissure ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclables...
Électronique et communications	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultrarapides ; technologies sans fil ; écrans plats...
Agroalimentaire	Emballages actifs ; additifs : colorants, antiagglomérants, émulsifiants
Chimie et matériaux	Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multifonctionnels ; textiles et revêtements antibactériens et ultrarésistants
Construction	Ciments autonettoyants et antipollution, vitrages autonettoyants et antisalissures ; peintures ; vernis ; colles ; mastics...
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces biocompatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale...
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice abrasives ; maquillage avec une meilleure tenue...

Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; entreposage d'hydrogène combustible...
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; analyseurs chimiques spécifiques...
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers avec réparation autonome ...

1.4 L'oxyde de Zinc (ZnO)

1.4.1 Définition

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur piézoélectrique, diélectrique et transparent, doté d'une bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante. L'énergie de liaison est de 60 meV, qui est 2,4 fois l'énergie thermique effective (25 meV à température ambiante) [30]. C'est l'un des paramètres clés qui fait que le ZnO présente une émission proche dans l'UV, une transparence, une conductivité et une résistance à la dégradation électronique à haute température. En outre, le ZnO est le plus dur des semi-conducteurs II-VI en raison de son point de fusion plus élevé (2248 K). L'oxyde de zinc est doté d'un coefficient piézoélectrique élevé de 12,4 pm/V [31] comparé aux autres matériaux semi-conducteurs se cristallisant selon une maille tétraédrique [32]. Ainsi, il est largement recherché pour des applications en tant que transducteur. D'un point de vue chimique, il est stable, peu coûteux et non polluant. Le ZnO se prête à un traitement en solution à des températures plus basses, car il est presque soluble [33]. Le ZnO est présent sous forme naturelle sous le nom de "Zincite", mais peut également être produit artificiellement sous forme massive.

1.4.2 Propriétés cristallographiques du ZnO

L'oxyde de zinc possède une ionicité qui peut être qualifiée à la fois covalente et ionique (un état limite entre les deux). Ainsi, il possède trois structures cristallographiques possibles, à savoir le wurtzite, zinc blende et Rocksalt (figure 1.8). Du point de vue de la stabilité thermodynamique, seule la structure wurtzite est thermodynamiquement stable à la température ambiante. Cependant, à partir d'un dépôt sur des substrats admettant d'autres structures cristallographiques, on peut avoir une structure cubique thermodynamiquement stable à la température ambiante. La structure roksalt peut être obtenue en travaillant à très basse pression de synthèse [34].

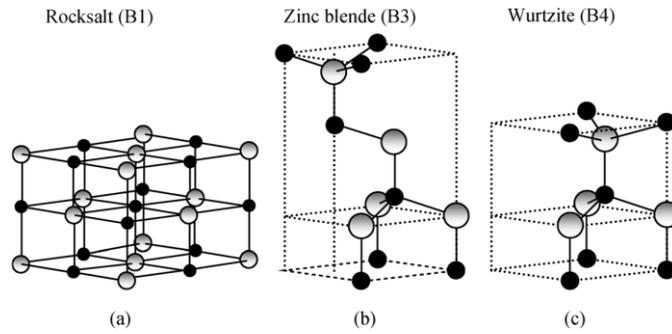


Figure 1.8 Configurations des structures cristallographiques du ZnO [35].

La structure wurtzite est constituée d'un empilement de doubles couches alternées d'atomes de zinc (Zn) et d'atomes d'oxygène (O), compactes le long de l'axe [001]. Ainsi, schématiquement on peut présenter la structure wurtzite par l'interconnexion de deux réseaux hexagonaux constitués d'atomes de zinc et d'atomes d'oxygène, distants de $3/8$ selon l'axe cristallographique c . On se retrouve donc avec des atomes de zinc à la surface du matériau ou des atomes d'oxygènes, ce qui confère le caractère polaire à l'oxyde de zinc. Les caractéristiques de la structure hexagonale du ZnO sont résumés dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3 Caractéristiques des structures cristallographiques du ZnO [36].

Paramètres de maille	<ul style="list-style-type: none"> • $a = b = 3,2495 \text{ \AA}$ • $c = 5,2069 \text{ \AA}$ • $c/a = 1,6023$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+}	Suivant l'axe c $d = 1.96 \text{ \AA}$
Rayon cristallin	$Zn^{2+} = 0.74 \text{ \AA}$

1.4.3 Propriétés électriques du ZnO

Le ZnO intrinsèque est considéré comme un semi-conducteur II-VI faiblement de type n. Ceci indique que les porteurs de charge majoritaires sont des électrons. Sa conductivité trouve son origine dans les défauts intrinsèques tels que les lacunes d'oxygène ou les atomes de zinc interstitiels qui peuvent apparaître dans la bande interdite de ce matériau. Comme dans tous les semi-conducteurs, le transport électronique dans le matériau oxyde de zinc est amorcé par l'agitation thermique, par les trous de la bande de valence et les électrons de la bande de conduction. Ainsi, sa conductivité électrique peut être décrite par une loi de type Arrhenius [37] :

$$\sigma (S.m^{-1}) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (eq. 1. 1)$$

Avec :

- E_a (eV) représente l'énergie d'activation.
- kT (25,7 meV à 300 K) est l'énergie thermique.
- k étant la constante de Boltzmann $1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$.
- T la température absolue en Kelvin.

- σ_0 ($S.m^{-1}$) le facteur pré-exponentiel dépendant de la mobilité des porteurs.

1.4.4 Propriétés optiques du ZnO

La majeure partie des domaines d'applications de ZnO est reliée à ses propriétés optiques, qui se résument essentiellement dans sa transparence qui couvre essentiellement le domaine du visible et qui dépasse parfois le seuil des 90 %. L'oxyde de zinc est doté d'une forte luminescence à environ 380 nm, ce qui le rend un candidat potentiel pour les émetteurs de lumière ultraviolette. En plus la large valeur de l'énergie de liaison (60 meV) permet d'avoir des recombinaisons excitonique au-dessus de la température ambiante. D'ailleurs, des lasers pompés ont été réalisés avec des couches minces de ZnO épitaxiées [38,39]. Les techniques de dépôt et les conditions expérimentales ont une grande influence sur les propriétés optiques de couches de ZnO. Le shift du gap est généralement expliqué par le phénomène de Burstein-Moss [40], qui relie le changement du gap à la variation de la densité des porteurs de charge. Ainsi, le dopage du ZnO qui tend à introduire de nouvelles propriétés, telle que la conductivité électrique, doit être réalisé tout en contrôlant l'évolution des propriétés optiques du ZnO.

L'oxyde de zinc peut présenter deux types de luminescence distincts : Une première correspondant à une émission excitonique, également connue sous le nom de NBE (Near Band Emission). Elle résulte de la recombinaison d'une paire électron-trou formée après l'absorption d'un quantum d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite. L'énergie libérée sous forme de photon UV correspond à l'énergie de la bande interdite diminuée de l'énergie de liaison de l'exciton. Par conséquent, la longueur d'onde mesurée se situe généralement autour de 380 nm à température ambiante. L'apparition de cette émission est également utilisée comme étant une signature de la bonne qualité cristalline du matériau [41]. La deuxième luminescence est corrélée à la présence de défauts intrinsèques. Cette émission, également appelée DLE (*Deep Level Emission*), se produit dans le visible, généralement entre 400 et 800 nm. Les niveaux d'énergie électronique des défauts caractéristiques du ZnO sont illustrés dans la figure 1.9 avec la notation de Kröger [42] suivante :

i = site interstitiel, Zn = zinc, O = oxygène, et V = vacance

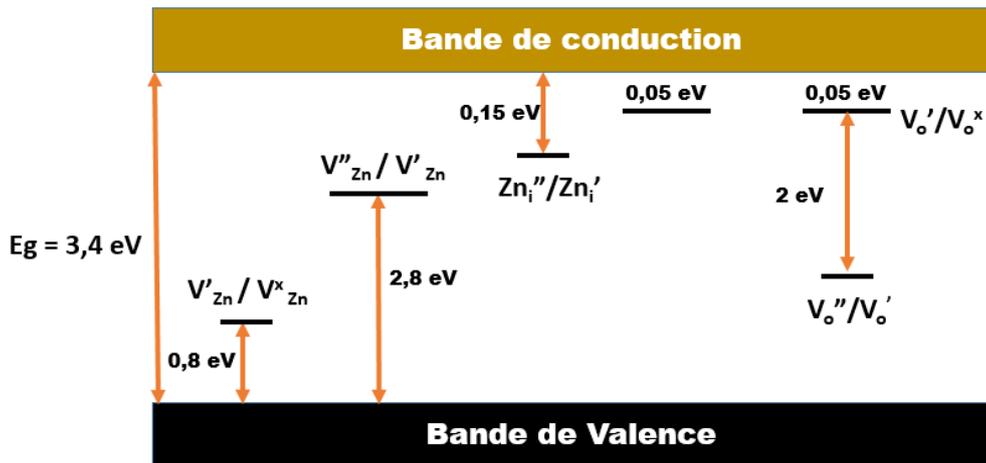


Figure 1.9 Niveaux d'énergies des défauts intrinsèques du ZnO [42].

1.4.5 Dopage du ZnO

L'utilisation du ZnO pour différents domaines d'application passe impérativement par l'introduction des dopants spécifiques selon la propriété recherchée. Selon la nature chimique, la taille et la solubilité du dopant dans la matrice ZnO des emplacements substitutionnels ou interstitiels prennent lieu. A titre d'exemple, des substitutions du Zinc par des atomes d'Aluminium ou Gallium, ou Erbium, ou Ytterbium peuvent être utilisées pour améliorer les propriétés optoélectroniques [43–46]. L'amorce des propriétés magnétiques du ZnO est généralement reliée à l'ajout du Fer [47], du Cuivre [48], du Cobalt [49], du Manganèse [50]. A noter aussi que certains dopants ont une influence simultanée sur des propriétés très variées du ZnO, tel que le Cuivre qui en plus des propriétés magnétiques améliore considérablement le rendement du ZnO dans la photocatalyse solaire associée au traitement des eaux contenant des polluants organiques. Le dopage de ZnO reste encore un domaine vaste qui de jour en jour nous apporte des nouvelles opportunités industrielles. Malgré la grande diversité des dopants, le ZnO garde une conductivité type n assurée par les lacunes d'oxygène. Peu de travaux ont été rapportés pour l'obtention d'une conductivité type p [51]. Shafiqul et al.[52] ont pu synthétiser par voie sol-gel des NPs de ZnO dopé à l'azote, de conductivité p dont l'utilisation a été appliquée pour la réalisation de diodes électroluminescentes.

1.4.6 Procédés de synthèse des NPs de ZnO

Le ZnO est parmi les matériaux très largement étudiés par de nombreux scientifiques en raison de ses propriétés physico-chimiques fascinant le monde des nanotechnologies. De nombreuses méthodes ont été développées pour sa synthèse. Malheureusement, certaines ne fonctionnent qu'en laboratoire et elles ne peuvent pas toujours être appliquées à l'échelle industrielle, d'où l'importance de mettre en œuvre des techniques simples, économiquement rentables et respectueuses de l'environnement.

1.4.6.1 Procédé mécano-chimique

Le procédé mécano-chimique est une méthode simple et bon marché pour obtenir des NPs à grande échelle. Il s'agit d'un broyage à sec à haute énergie, qui déclenche une réaction par des impacts bille-poudre dans un broyeur à billes, à basse température. Un "diluant" est ajouté au système sous la forme d'un solide, généralement du NaCl, qui sert de milieu réactionnel et sépare les NPs en cours de formation. Sur cette méthode, les principales difficultés observées sont le broyage inhomogène de la poudre, la forte réduction de la taille des grains nécessite l'augmentation de la durée et l'énergie de broyage. Malheureusement, un temps de broyage plus long entraîne une plus grande quantité d'impuretés. Les avantages de cette méthode sont liés au faible coût de production, à la petite taille des particules et leur faible tendance à s'agglomérer, ainsi qu'à l'obtention d'une grande quantité de produits finaux. Les matières premières utilisées dans la méthode mécano-chimique sont principalement du ZnCl_2 anhydre et du Na_2CO_3 . Le précurseur d'oxyde de zinc formé ZnCO_3 est calciné à une température allant de 400 à 800 °C.

Ao et al [53], ont réussi à synthétiser du ZnO par la méthode mécano-chimique avec une taille moyenne de cristallite de 21 nm. Le processus de broyage a été effectué pendant 6 heures, formant du ZnCO₃ comme pré-curseur de ZnO. La calcination de celui-ci à 600 °C a produit du ZnO avec une structure hexagonale de type Wurtzite. Les tests ont montré que la taille des grains de ZnO dépend de la durée de broyage et de la température de calcination. D'autre part, un procédé de broyage de ZnCl₂ et de Na₂CO₃ a également été réalisé par Moballegh et al. [54] afin d'étudier l'effet de la température de calcination sur la taille des particules. Une augmentation de la température du processus, de 300 à 450 °C, a entraîné une augmentation de la taille des particules de ZnO de 27 à 56 nm.

1.4.6.2 Procédé co-précipitation

La méthode de précipitation est largement adoptée dans la synthèse de l'oxyde de zinc en raison de sa capacité à produire des résultats reproductibles. Cette méthode implique une réduction rapide et spontanée d'une solution de sel de zinc à l'aide d'un agent réducteur, permettant ainsi de restreindre la croissance des particules à des dimensions spécifiques. Ensuite, un précurseur de ZnO est précipité à partir de cette solution. Il est soumis à un traitement thermique, suivi d'une étape de broyage. Il est très difficile de disperser les agglomérats formés, ce qui se traduit par une présence importante d'agglomération des particules dans les poudres calcinées. Les paramètres expérimentaux influents sur le procédé de synthèse par précipitation sont le pH de la solution, la température de réaction et la durée de précipitation.

Moballegh et al. [55] ont réussi à précipiter des NPs de ZnO à partir de solutions aqueuses de chlorure de zinc et d'acétate de zinc. Lors de la synthèse, un contrôle minutieux des paramètres a été réalisé sur la concentration des réactifs et sur la température de réaction. Le ZnO a été produit avec une distribution granulométrique uniforme et une surface spécifique élevée.

La méthode de précipitation contrôlée a également été utilisée par Hong et al. [56]. La précipitation de l'oxyde de zinc a été opérée en utilisant de l'acétate de zinc (Zn(CH₃COO)₂·H₂O) et du carbonate d'ammonium (NH₄)₂CO₃. Ces solutions ont été dosées dans une solution aqueuse mélangée de polyéthylène glycol ayant une masse moléculaire moyenne de 10 000 g/mol. Le précipité résultant a été calciné à 450 °C durant 3 h et a produit des NPs de ZnO avec une taille de grains de l'ordre de 40 nm.

F. Giovannelli et al.[57] ont synthétisé des NPs de ZnO dopées à l'aluminium en utilisant la méthode de coprecipitation. Avec cette méthode, une solution a été préparée à partir des précurseurs de nitrate de zinc Zn(NO₃)₂·6H₂O et de chlorure d'aluminium AlCl₃. Après l'ajout de NaOH de manière à ajuster le pH de la solution de précurseur, celle-ci a été centrifugée à 4000 rpm. Le gel obtenu est ensuite nettoyé à l'eau déminéralisée pour éliminer les résidus de réactifs puis séché à 80 °C pendant 24 h. Dans le cas du ZnO intrinsèque, la poudre présente une morphologie de rose des sables avec des plaquettes de taille micrométrique. Avec 5 at.% d'Al, la morphologie de la poudre était essentiellement formée de petites particules isotropes de taille proche de 30 nm.

Wang et al. [58] ont élaborés du ZnO nanométrique par précipitation à partir de solutions aqueuses de NH₄HCO₃ et de ZnSO₄·7H₂O. Le matériau obtenu a subi un traitement thermique à 100 °C pendant 12 h suivi d'un recuit. La taille des NPs obtenues varie de 9 à 20 nm. Dans les procédés de synthèse de nanopoudres basés

sur la précipitation, il est de plus en plus courant d'utiliser des surfactants pour contrôler la croissance des particules. La présence de ces composés affecte non seulement la nucléation et la croissance des particules, mais aussi la coagulation et l'agglomération des particules obtenues à la fin du procédé.

1.4.6.3 Procédé hydrothermal

La méthode de synthèse hydrothermale, comme son nom l'indique, permet la synthèse de NPs en solutions aqueuses et s'effectue à des températures et des pressions très élevées dans un autoclave. Cette méthode est particulièrement adaptée à la synthèse de NPs de ZnO, comme en attestent de nombreux travaux rapportés dans la littérature scientifique.

Baruwati et al. [59] ont présenté un protocole de synthèse des NPs de ZnO en utilisant du nitrate de zinc tétrahydraté $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ comme précurseur, le pH de la solution a été ajusté à 7,5 en ajoutant progressivement une solution d'hydroxyde d'ammonium à 25 %. Le mélange réactionnel a été agité pendant une heure à température ambiante, puis transférée dans un autoclave en acier revêtu de téflon, maintenu à 120 °C pendant différentes durées allant de 6 à 24 heures. Après refroidissement de l'autoclave, le produit obtenu a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, filtrée, puis séchée à 80 °C pendant 12h suivie d'un traitement thermique à 400 °C. Les analyses par diffraction des rayons X ont révélé la présence d'une phase hexagonale wurtzite du ZnO, ainsi qu'une taille moyenne de cristallite d'environ 17 nm.

Madathil et al. [60] ont étudié les propriétés de photoluminescence des NPs de ZnO synthétisées à partir du procédé hydrothermal pour diverses températures de croissance et concentrations des précurseurs. Les résultats obtenus révèlent une émission photoluminescente verte (491-575 nm). Cette émission pourrait être attribuée à des lacunes d'oxygène ou à des défauts interstitiels dans la structure du ZnO. Ces NPs ont été obtenues à partir d'une solution contenant de l'acétate de zinc préparée dans 50 ml de méthanol sous agitation combinée avec 25 ml d'une solution de NaOH. La solution finale a été ensuite placée dans un autoclave et maintenue à températures comprises entre 100 et 200 °C pendant 6 et 12 heures sous pression. Après refroidissement naturellement jusqu'à la température ambiante, les particules solides obtenues ont été lavées avec du méthanol, filtrées, puis séchées à l'air à 60 °C pendant 24h.

K. Ramamurthi et al. [61] ont étudié les propriétés photocatalytiques des NPs de ZnO préparées par voie hydrothermale. Dans leur méthode, une solution précurseur de chlorure de zinc est ajoutée goutte à goutte à de l'hydroxyde d'ammonium pour maintenir le pH de la solution. Ensuite, la solution est traitée à l'aide d'un autoclave selon le protocole hydrothermal. Ce processus a été répété en maintenant une plage de pH constante, avec des valeurs de 9, 11 et 13. Les analyses au microscope électronique à balayage révèlent des morphologies différentes en fonction de la valeur du pH. À pH 7, des formes hexagonales avec des nanotiges de ZnO ont été observées. À pH 9, des nanosphères se développent, tandis que des nanotiges poreuses ont également été observées à pH 11. Enfin, à pH 13, des nanotiges en forme de fleur sont présentes. Une capacité photocatalytique élevée a été observée pour un pH de 9. Les études de spectroscopie de réflectance diffuse ont révélé que la bande interdite optique directe des nanostructures de ZnO n'est pas influencée par le pH de la solution.

1.4.6.4 Procédé sol-gel

La synthèse de NPs de ZnO par la méthode sol-gel suscite un intérêt considérable en raison de sa simplicité, de son faible coût, de sa fiabilité et de sa reproductibilité. Les propriétés physico-chimiques surfaciques fascinantes de ce matériau font de lui un sujet de recherche d'actualité, comme en témoignent les nombreuses publications scientifiques rapportées dans la littérature.

Mahato et al. [62] ont synthétisé des NPs de ZnO par sol-gel à partir des précurseurs acétate de zinc dihydraté, acide oxalique dihydraté, dichlorométhane et du méthanol comme solvant. Les nanopoudres obtenues ont été séchées à 80 °C durant 24h puis recuites à 500 °C. Les analyses DRX de cette étude ont révélé la formation de ZnO avec une structure de zincite. La taille moyenne des cristallites du ZnO, estimée à l'aide de la formule de Scherrer, est de 55 nm.

D'autre part, Mahdi et al. [63] ont obtenu par sol-gel des NPs de ZnO dopé calcium avec un protocole de séchage supercritique. La solution a été placée dans un autoclave et séchée dans les conditions supercritiques de l'alcool éthylique ($T_c = 243$ °C, $P_c = 63.3$ bar). Les NPs obtenues ont ensuite été traitées à 500°C pendant 2h. Les analyses menées sur ces échantillons ont indiqué que les NPs d'oxyde de zinc dopé calcium présentent une structure hexagonale wurtzite dont la taille de grains est de l'ordre de 25 nm.

De la même façon El.Mir et al. [64] ont réussi à synthétiser des NPs de ZnO co-dopé (Al, Co) à partir du procédé sol-gel. Les précurseurs employés sont le nitrate de zinc hexahydraté, le nitrate d'aluminium et l'acétylacétonate de cobalt dissous dans un solvant de méthanol en condition de séchage supercritique. Les nanopoudres obtenues ont une structure hexagonale wurtzite avec une taille de grains de l'ordre de 30 nm.

On note également que Chandrasekaran et al. [65] ont rapporté, en synthèse sol-gel, l'utilisation de certains tensioactifs tels que le bromure de tétraéthylammonium ($C_4H_{12}BrN$), l'acide éthylène diamine tétra-acétique ($C_{10}H_{16}N_2O_8$) et la triéthanolamine ($C_6H_{15}NO_3$). Cette étude a mis en évidence l'effet de ces tensions actif sur les propriétés structurales hexagonales des NPs de ZnO sans impact sur la morphologie. D'autres protocoles de synthèse sont énumérés dans le tableau 1.4. D'après ce tableau, on peut noter qu'une grande majorité des méthodes de synthèse de NPs rapportées dans la littérature présentent des protocoles de mise en œuvre complexes avec des produits chimiques dangereux pour l'expérimentateur et pour l'environnement. L'objectif de notre travail de thèse s'articule autour de cette optique. Pour cela, nous focaliserons notre étude sur l'optimisation du procédé sol gel pour l'obtention de NPs de ZnO non dopé et dopé à partir d'un protocole de synthèse utilisant uniquement l'eau comme solvant, sous des conditions de température modérée et à pression atmosphérique. Ce procédé est simple et peu coûteux, non polluant et sans danger pour l'opérateur.

Tableau 1.4 Procédés chimiques de synthèse des NPs de ZnO et ZnO :Al.

Méthode	Précurseurs et solvants	Conditions expérimentales	Propriétés	Réf
Solvo-hydrothermale	Acétate de Zinc $Zn(CH_3COO)_2$, Nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2$, éthanol, liquide ionique tétrafluoroborate d'imidazolium	Température de réaction : 150-180 °C ; Séchage : 4 h à 80 °C ; Calcination : 500 °C,	Structure hexagonale Würtzite Particules multiforme sphérique, bâtonnets, Nanofeuillets	[66]
	Acétate de zinc $Zn(CH_3COO)_2$, Nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2$, LiOH, KOH, NH_4OH ,	Température de réaction : 120-150 °C ; Séchage : 10-48 h à 120-150 °C ;	Structure hexagonale Würtzite en forme de microcrystalites	[67]
	Triméthylamine N-oxide, HCl, Ethylenediamine (EDA), Tetramethylethylenediamine (TMEDA)	Température de réaction : 180 °C ; Séchage : 3 h à 60 °C ; Temps de réaction : 24-100 h à 180 °C,	Structure hexagonale Würtzite Particules multiformes sphérique,	[36]
	Nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2$, Eau désionisée, hexamethylenetetramine (HMT)	Four micro-onde : 2 min 90 °C Séchage 2h à 60 °C	Structure hexagonale Würtzite	[68]
Sol-Gel	Acétate de Zinc $Zn(CH_3COO)_2$, acide oxalique, éthanol et méthanol	Température de réaction : 60 °C ; Séchage : 24 h à 80 °C ; Calcination : 500 °C	Structure zincite ; Particules d'agrégat : ~ 100 nm ; Forme de nanotige ;	[62]
	Nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Eau distillée	Température de réaction : 70 °C ; Séchage : 4 h à 95 °C ; Calcination : 500 °C, 600 °C, 700 °C	Structure hexagonale Würtzite Particules uniforme et de forme sphérique	[69]
	Acétate de Zinc $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 9H_2O$, acide oxalique, éthanol	Température de réaction : 60 °C ; Séchage : 20 h à 80 °C ; Calcination : 4h à 650 °C	Structure hexagonale Würtzite ; Particules uniformes et de forme sphérique	[70]
	Acétate de Zinc $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 9H_2O$, eau distillée, hydroxyde d'ammonium (NH_4OH), éthanol	Température de réaction : 60 °C ; Séchage : 8 h à 80 °C ; Calcination : 500 °C, 700 °C, 900 °C	Structure hexagonale Würtzite Particules uniformes et de forme sphérique	[71]
	NPs de ZnO :Al			
	Nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Acide citrique $C_6H_8O_7$	Température de réaction : 80 °C ; Séchage : 2 h à 120 °C ; Calcination : 700 °C et 800 °C	Structure hexagonale Würtzite Particules de tailles variables en fonction de la température de recuit et de forme sphérique	[72]

Sol-Gel	Acétate de Zinc $Zn(CH_3COO)_2$, nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Acide citrique $C_6H_8O_7$	Température de réaction : 80 °C ; Séchage : 2 h à 100 °C ; Calcination : 4 h à 600 °C	Structure hexagonale Würtzite Particules uniformes et de forme sphérique	[73]
	Nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, alcool polyvinylique (CH_2CHOH), eau désionisée	Température de réaction : 70 °C ; Séchage : 1 h à 150 °C ; Calcination : 600 °C avec une rampe de 2 °C/min	Structure hexagonale Würtzite Diminution de la taille par augmentation de la concentration d'Al	[74]
	Acétate de Zinc $Zn(CH_3COO)_2$, nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Acide citrique $C_6H_8O_7$, eau désionisée	Température de réaction : 300 °C ; Séchage : 2 h à 300 °C ;	Diminution de la taille par augmentation de la concentration d'Al	[75]

1.4.7 Application des NPs de ZnO

Selon la base de données Scopus, environ 300 000 articles liés aux mots-clés "Oxyde de zinc" ont été publiés depuis 2000. Environ 41% de ces articles ont été publiés entre 2020 et 2024. D'autre part, lorsque les mots-clés "Zinc oxide and synthesis" sont utilisés, le nombre de publications liées est supérieur à 167 000. Le nombre croissant de publications sur la recherche liée au ZnO reflète l'attention considérable portée sur ce dernier. Il est largement utilisé dans les agents antibactériens, les capteurs de gaz, les applications biomédicales, les piles à combustible à oxyde solide, les dispositifs électroniques, etc. La figure 1.10 présente quelques domaines d'applications courantes du ZnO.

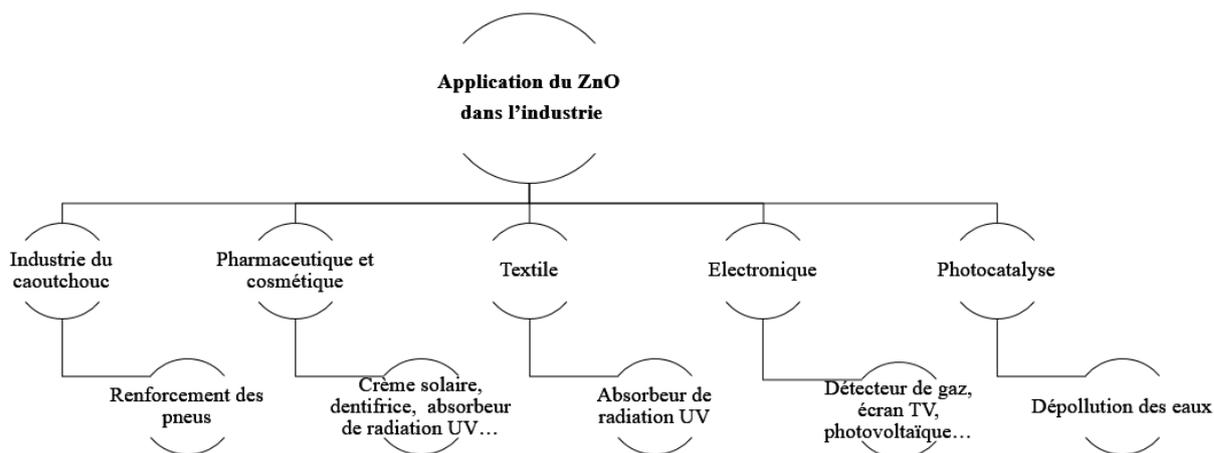


Figure 1.10 Applications des NPs de ZnO dans l'industrie.

1.4.7.1 Industrie chimique et pharmaceutique

Les principales applications de l'oxyde de zinc sont encore aujourd'hui situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique (peintures, crèmes solaires, etc.). En raison de ses propriétés antibactériennes, désinfectantes [69,76,77], l'oxyde de zinc est largement utilisé dans la production de divers types de médicaments. A l'heure actuelle, il est appliqué sous forme de pommades et de crèmes, et plus rarement sous forme de poudres à saupoudrer et sous forme liquides. Le ZnO possède des propriétés qui accélèrent la cicatrisation des plaies, ce qui permet son application dans les substances dermatologiques contre l'inflammation et les démangeaisons. Il existe également dans divers types de produits nutritionnels et de compléments alimentaires, où il sert à fournir du zinc alimentaire essentiel [78]. Pendant de nombreuses années, les crèmes solaires étaient formulées avec des préparations épaisses qui présentaient des défis d'application, ne pénétrant pas facilement dans la peau et étant peu esthétiques. L'introduction de NPs de ZnO ou de TiO₂ dans ces produits a marqué un tournant important. Ces NPs ont la capacité d'absorber les rayons UV, ce qui a conduit à leur inclusion dans les crèmes solaires. Une nouvelle formulation de crème, combinant ZnO et TiO₂, a résolu le problème de l'apparence blanchâtre résiduelle, offrant un écran solaire plus transparent, moins collant et beaucoup plus facile à appliquer sur la peau. De nombreuses études ont démontré que les oxydes de titane et de zinc sont des agents solaires efficaces, non irritants pour la peau et peuvent facilement être absorbés par celle-ci [79,80].

1.4.7.2 Industrie du textile

Dans le domaine du textile, l'activité autonettoyante de tissu de coton enduit de nanofils de ZnO a été étudiée par Ates et al. [81]. Cette dernière a montré une dégradation considérable du bleu de méthylène sous irradiation UV. Ces résultats suggèrent que les nanofils de ZnO pourraient constituer des revêtements multifonctionnels idéaux pour les textiles. Des recherches sur l'utilisation de l'oxyde de zinc dans les fibres de polyester ont également été menées à l'Université de technologie de Poznan et à l'Institut de textile de Lodz [82]. Les résultats obtenus indiquent des propriétés morphologiques intéressantes et une adsorption favorable du produit. L'analyse de la microstructure et des propriétés des produits textiles non modifiés et modifiés avec de l'oxyde de zinc a montré que le produit modifié pouvait être classé comme matériau offrant une protection contre les rayons UV et les bactéries.

1.4.7.3 Photocatalyse solaire

Ces dernières années, la photocatalyse a fait l'objet de travaux scientifiques intensifs. Dans ce procédé, une paire électron-trou est produite sous rayonnement électromagnétique par des réactions d'oxydation ou de réduction qui ont lieu à la surface du catalyseur. En présence d'un photocatalyseur, un polluant organique peut être oxydé directement par un trou photogénéré ou indirectement par une réaction avec des groupes réactifs caractéristiques. Ce phénomène est illustré dans la figure 1.11. Les travaux de Lin et al.[83] ont rapporté la production du radical hydroxyle OH^\cdot en solution grâce à une forte absorption dans le spectre solaire et à une suppression efficace de la recombinaison des paires électron-trou.

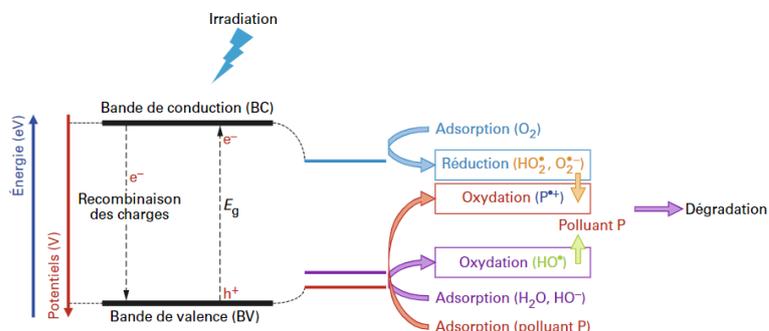


Figure 1.11 Schéma de principe de la photocatalyse solaire [84].

Jain et al. [85] ont mené des travaux sur les propriétés photocatalytiques pour la dégradation du colorant bleu de méthylène sous irradiation UV. Ils ont révélé une activité photocatalytique extrêmement élevée des NPs de ZnO recouvertes de protéines (près de 90 % de dégradation en 30 min) qui ont nettement surpassé les NPs de ZnO commercialisées nues (près de 40 % de dégradation en 30 min) dans les mêmes conditions. En effet, les catalyseurs les plus couramment utilisés sont le TiO_2 et le ZnO. Le ZnO présente une activité similaire ou supérieure à celle du TiO_2 , mais il est moins stable et moins sensible à la photocorrosion [86]. Une meilleure stabilité est toutefois assurée par les nanopoudres d'oxyde de zinc de meilleure qualité cristalline [87].

Les propriétés photocatalytiques de l'oxyde de zinc et du dioxyde de titane ont été investiguées par Guo et al.[88]. Leur étude a porté sur les propriétés et les applications photocatalytiques du ZnO, en examinant notamment l'influence des différentes conditions expérimentales. Les résultats montrent que les nanotiges de

ZnO obtenues présentent des propriétés photocatalytiques similaires à celles des nanotubes de TiO₂ lors de leur exposition aux rayons UV, et légèrement supérieurs en présence de lumière solaire stimulée. Cependant, le revêtement de la surface du ZnO avec une couche de TiO₂ conduit à une diminution des performances photocatalytiques, vraisemblablement due à une augmentation des défauts de surface. En résumé, Guo et al. ont conclu que les propriétés photocatalytiques du ZnO peuvent être influencées par le revêtement des différentes substances et l'épaisseur de celui-ci.

Ma et al. [89] ont démontré que sur les colorants organiques, une grande performance photocatalytique a été obtenue avec les nanotiges de ZnO que sur les particules commercialisées de ZnO. En plus de ces colorants, la dégradation photocatalytique de l'acide stéarique induite par les UV et par des nanofils de ZnO a également été rapportée [90]. L'incorporation de dopants ou la formation d'un composite avec d'autres matériaux permet d'améliorer les propriétés photocatalytiques du ZnO.

Rosset et al. [91] ont synthétisé un catalyseur à base de ZnO dopé calcium par procédé sol-gel en conditions supercritiques à travers différents précurseurs. Les résultats ont montré qu'à partir de deux précurseurs, CaCO₃ et CaCl₂, des rendement photo-catalytiques ont été obtenus, malheureusement limités par la présence de plusieurs impuretés dans les NPs élaborées.

1.4.7.4 Industrie électronique

Le ZnO joue un rôle essentiel dans diverses applications de l'industrie électronique grâce à ses propriétés semi-conductrices et ses caractéristiques uniques. Tout d'abord, il est largement utilisé dans la fabrication de diodes électroluminescentes (LEDs), en particulier pour les LEDs UV [92,93]. D'autre part, le ZnO est un matériau clé dans les transistors à couche mince, utilisé dans les écrans plats et les affichages à cristaux liquides (LCD) [94–96]. De plus, il est employé dans la fabrication de capteurs de gaz [97,98], de pression et d'humidité en raison de sa sensibilité aux variations de l'environnement [99]. Il est le plus souvent utilisé pour détecter le CO et le CO₂ dans les mines et dans les équipements d'alarme, mais il peut également être employé pour la détection d'autres gaz comme le dihydrogène (H₂) [100,101], l'hexafluorure de soufre (SF₆) [102,103] et le butane C₄H₁₀ [104]. Le ZnO est également employé dans de nombreux dispositifs à semi-conducteurs tels que les détecteurs UV [105,106] et les photodiodes [107]. Enfin, comme fenêtre optique dans de nombreuses cellules solaires [108,109] pour faciliter le passage des photons et le transport des charges photo-générées. Cette application fera l'objet du prochain chapitre qui portera sur les films minces nanostructurés à base de ZnO dopé et en particulier sur les Oxydes transparents Conducteurs (OTC).

1.5 Conclusion

Ce chapitre a tout d'abord permis de situer nos travaux dans leur contexte en introduisant la notion de nanomatériaux. Ceci nous a conduit à mettre en avant leurs propriétés physico-chimiques et les procédés classique de synthèse pour leur d'élaboration. Nous avons ensuite approfondi l'étude du matériau ZnO qui est au cœur de nos travaux, en réalisant une revue bibliographique complète sur ses propriétés cristallographiques, électriques et optiques. Dans les techniques de synthèse, nous avons présenté les différentes procédé d'obtention de NPs, notamment les procédés mécano-chimiques, de co-précipitation, hydrothermal et sol-gel, en considérant les défis liés à l'utilisation de solvants potentiellement dangereux. Cette étude bibliographique a révélé

les différents paramètres influant dans la synthèse des NPs de ZnO dopé qui ont un impact considérable sur les propriétés physico-chimiques du produit final. Ces paramètres sont la nature du procédé, la température de réaction et de recuit, la pression durant la synthèse, le solvant choisi, le pH de la solution et la concentration en dopage. De cette étude, il est également apparu que certains procédés de synthèse sont privilégiés par rapport à d'autres en fonction des applications visées. Ainsi, l'importance des NPs dans divers domaines technologiques nécessite la mise en œuvre de procédés de synthèse écologiques, sûrs et reproductibles à grande échelle.

**Chapitre 2 : Généralités sur les matériaux en couches minces et
les Oxydes Transparents Conducteurs (OTC)**

Ce chapitre est consacré essentiellement à l'étude bibliographique des matériaux en couches minces nanostructurés, avec un focus sur les Oxydes Transparents Conducteurs (OTC). Dans un premier temps, nous aborderons la notion de couches minces et ultraminces ainsi que leurs mécanismes de croissance. Par la suite, nous décrirons les différents procédés employés pour leur élaboration ainsi que leurs propriétés fondamentales et les domaines d'application qui leur sont associés. Enfin, nous porterons toute notre attention sur la présentation d'OTC développé dans le cadre de nos travaux à travers les propriétés physico-chimiques, les critères de choix et quelques exemples d'utilisation.

2.1 Généralités sur les couches minces

2.1.1 Définition

Les couches ou les films minces sont des revêtements de matériaux organiques ou inorganiques ayant une très faible épaisseur, généralement comprise entre quelques couches atomiques et plusieurs micromètres (μm). Quant aux couches ultraminces, elles sont généralement caractérisées par des épaisseurs inférieures à 500 nm. Elles sont couramment réalisées à partir de différentes techniques de déposition sur une base matérielle rigide ou flexible appelée substrat. Suivant le procédé utilisé, les films peuvent se présenter sous la forme micro ou nanostructurées.

2.1.2 Mécanismes de croissance

Les mécanismes régissant la croissance d'une couche mince se réalisent généralement à partir de trois étapes :

- **La production des espèces appropriées** : Au cours de cette étape, il y a génération des espèces ioniques, moléculaires ou atomiques nécessaires à la formation du film mince.
- **Le transport vers le substrat** : Une fois les espèces appropriées produites, elles sont transportées vers le substrat. Celles-ci peuvent s'effectuer par diffusion, convection ou d'autres mécanismes de transport, selon la technique de croissance utilisée.
- **La condensation sur le substrat** : Cette dernière étape implique la nucléation des espèces sur la surface du substrat, leur coalescence pour former une couche continue, jusqu'à l'épaisseur désirée. La croissance peut se faire de manière atomique, moléculaire ou en couches, suivant le procédé et les conditions d'élaboration envisagées.

En combinant ces trois étapes de manière contrôlée, il est possible d'élaborer des films minces avec des propriétés adaptées pour une multitude d'applications dans divers domaines technologiques. Ces mécanismes sont illustrés sur la figure 2.1.

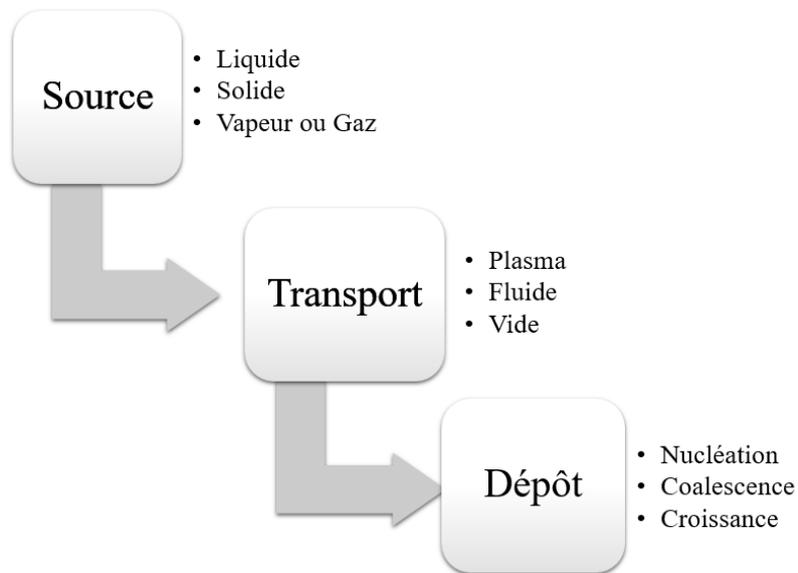


Figure 2.1 Etapes d'élaboration d'une couche mince.

En effet, expérimentalement, trois modes de croissance des couches minces sont observables. Le premier est le mode de croissance bidimensionnelle (2D), où le matériau se dépose couche par couche atomique sur le substrat, connu sous le nom de mode de croissance Frank-Van der Merwe. Le deuxième est le mode de croissance tridimensionnelle (3D), où le matériau forme des îlots tridimensionnels sur le substrat, appelé mode de croissance Volmer-Weber. Le troisième est un mode mixte, généralement appelé mode de croissance Stranski-Krastanov, qui commence par une croissance 2D et devient 3D après avoir atteint une certaine épaisseur critique. Ces modes de croissance sont illustrés dans la figure 2.2.

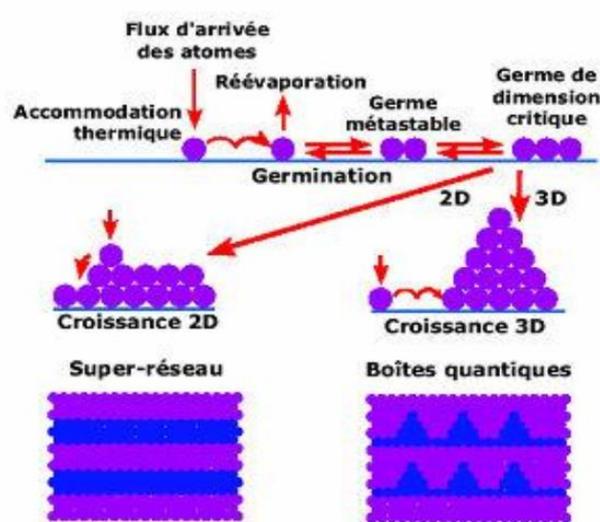


Figure 2.2 Différents modes de croissance de couches minces [110].

2.2 Procédés d'élaborations des couches minces

Il existe de nombreuses techniques de dépôt de couches minces, qui sont généralement réparties en deux catégories principales : les méthodes chimiques et les méthodes physiques. Concernant les méthodes chimiques, elles comprennent les dépôts en solution qui impliquent la dissolution du matériau à déposer dans un solvant et les dépôts en phase vapeur qui impliquent des réactions chimiques de pré-curseurs en phase gazeuse. Pour le cas des méthodes physiques, elles comprennent des techniques comme la pulvérisation (sous toutes ses formes), l'évaporation thermique et l'ablation laser. Dans le cas de la pulvérisation, le matériau cible est bombardé par des ions ou des électrons qui provoquent son éjection ensuite se déposant sur le substrat. Quant à l'évaporation thermique, elle consiste à chauffer le matériau à déposer jusqu'à ce qu'il passe à l'état gazeux. L'énergie cinétique du matériau évaporé est contrôlée moyennant l'énergie thermique de chauffage. La condensation au niveau du substrat et la formation de la couche sont ajustées moyennant la température du substrat. L'ablation laser quant à elle implique l'utilisation d'un laser pulsé bien adapté pour éroder le matériau cible, formant ainsi un jet de plasma qui est ensuite déposé sur le substrat. Les méthodes de dépôt de couches minces sont classées comme sur la figure 2.3.

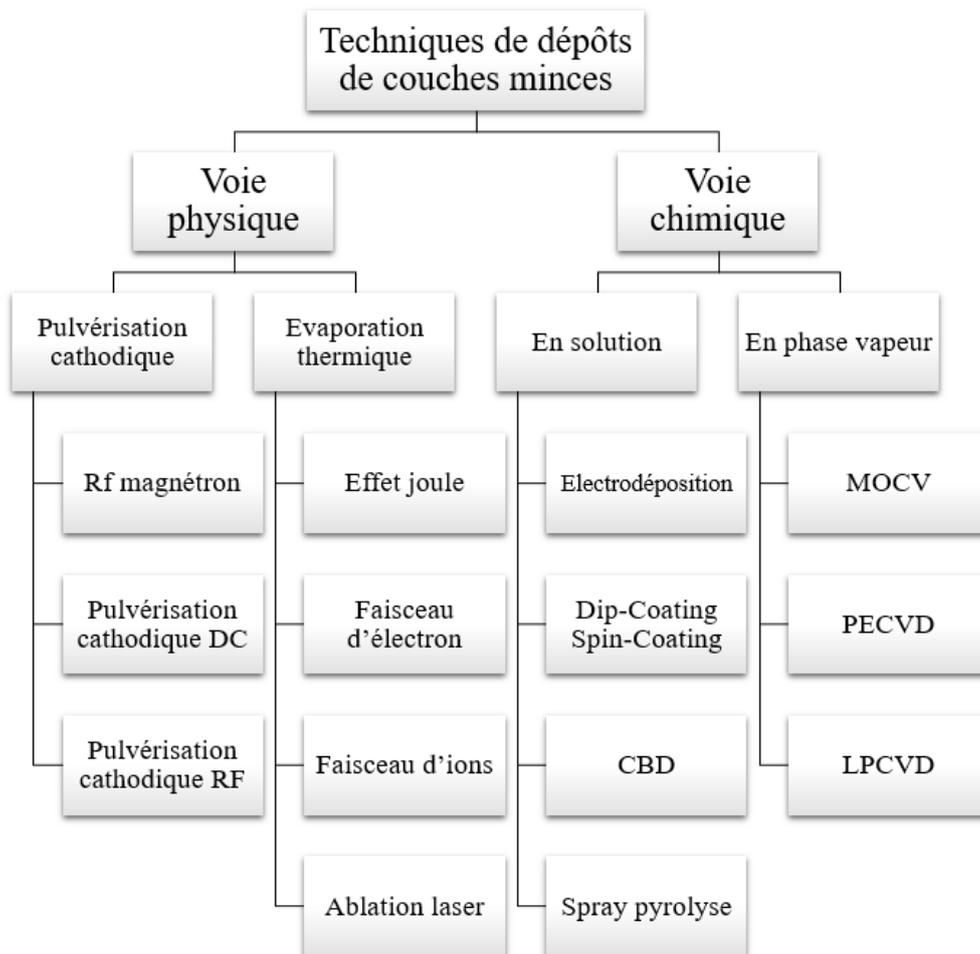


Figure 2.3 Techniques de dépôt de couches minces.

2.2.1 Procédés de dépôt par voie chimique

Elles consistent à élaborer des matériaux soit par réaction chimique, soit par décomposition de molécules. On peut distinguer deux principales méthodes.

2.2.1.1 Dépôt chimique en phase vapeur CVD

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur ("*Chemical Vapor Deposition*" CVD) s'effectue sous vide ou à pression atmosphérique à travers l'utilisation de précurseurs gazeux qui réagissent ou se décomposent à la surface du substrat pour former les couches désirées. La température du substrat assurant l'énergie d'activation nécessaire pour le déclenchement des réactions chimiques varie selon le type de CVD et les matériaux utilisés [111]. En effet, Le CVD à basse température (LPCVD) est typiquement utilisé pour des oxydes et des nitrures de silicium, dans une plage de 300 à 700 °C [112]. Le CVD à température modérée, employé pour une variété de métaux et de semi-conducteurs, opère généralement entre 700 et 1000 °C. Le CVD à haute température est nécessaire pour des matériaux comme le carbure de silicium ou le nitrure de bore, avec des températures allant de 1000 à 1500 °C. Le CVD assisté par plasma (PECVD) permet des dépôts à des températures plus basses, entre 100 et 400 °C, grâce à l'activation plasma des précurseurs. Enfin, le CVD par jet thermique utilise un jet de gaz très chaud, avec une plage de température flexible souvent située entre 200 et 1000 °C, en fonction de l'application spécifique. En résumé, la plage de température pour le CVD varie généralement de 100 à 1500 °C, selon la variante de CVD et les matériaux déposés.

Les avantages de la CVD sont multiples, à savoir une bonne cristallisation des couches minces pouvant parfois nécessiter de recuit, une grande vitesse de dépôt ainsi qu'un contrôle précis de la stœchiométrie et de la morphologie des dépôts réalisés. Cependant, cette méthode est également confrontée à des inconvénients tels que la toxicité et l'agressivité ainsi que l'instabilité au cours du temps des produits utilisés, la nécessité de chauffer le substrat à des températures élevées (jusqu'à 1500 °C), et la potentielle contamination par les résidus des précurseurs employés. De plus, le coût de l'installation n'est pas négligeable.

2.2.1.2 Dépôt chimique par dip-coating et spin-coating

La technique dip-coating repose sur l'immersion d'un substrat dans une solution et de son retrait à vitesse constante et contrôlée pour former dans certaines conditions une couche uniforme en sa surface. La solution contient un solvant et des précurseurs du matériau à déposer. Dans le cas du spin-coating la solution est appliquée sur un substrat fixé sur une tournette en rotation à grande vitesse utilisant la force centrifuge pour répartir uniformément le liquide et former ainsi une fine couche (figure 2.4). Pour les deux méthodes, après le dépôt de la solution, un traitement thermique est nécessaire afin d'évaporer le solvant et éliminer les chaînes organiques résiduelles avant de redéposer une autre couche. Également un recuit des couches minces obtenues est crucial pour s'affranchir des défauts de structure et assurer

une bonne qualité cristalline du matériau déposé. Ces techniques permettent un dépôt contrôlé et uniforme dépendant fortement d'une part des conditions expérimentales de dépôt telles que la vitesse de retrait pour le dip-coating et la vitesse de rotation pour le spin-coating.

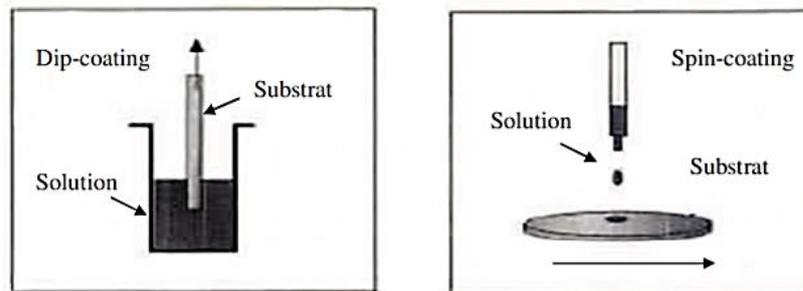


Figure 2.4 Schéma de principe des procédés Spin-Coating et Dip-Coating [113].

2.2.2 Procédés de dépôt par voie physique

Les procédés de dépôt physique en phase vapeur sont regroupés sous le nom "PVD : *Physical Vapor Deposition*" comprenant trois techniques principales : l'évaporation thermique, l'ablation laser et la pulvérisation cathodique. Ces dépôts sont réalisés à partir de trois étapes majeures : la création de la phase vapeur sous forme de molécules, d'atomes ou groupes d'atomes, le transfert des espèces vers le substrat, leur dépôt et enfin la croissance de la couche.

2.2.2.1 Procédé de dépôt par évaporation thermique

Son principe implique l'évaporation ou la sublimation d'un matériau chauffé dans un creuset porté à haute température. Le matériau est évaporé sous vide pour se condenser ensuite sur un substrat formant ainsi une couche mince. Différents modes de chauffages peuvent être employés pour déposer celle-ci, à savoir par effet Joule, par faisceau laser, ou par bombardement d'électrons. L'évaporation se fait généralement sous vide secondaire, pour prévenir la contamination du matériau à déposer, accélérer la croissance et améliorer l'uniformité des films déposés et garantir une épaisseur uniforme. La figure 2.5 montre le principe de fonctionnement de l'évaporation thermique.

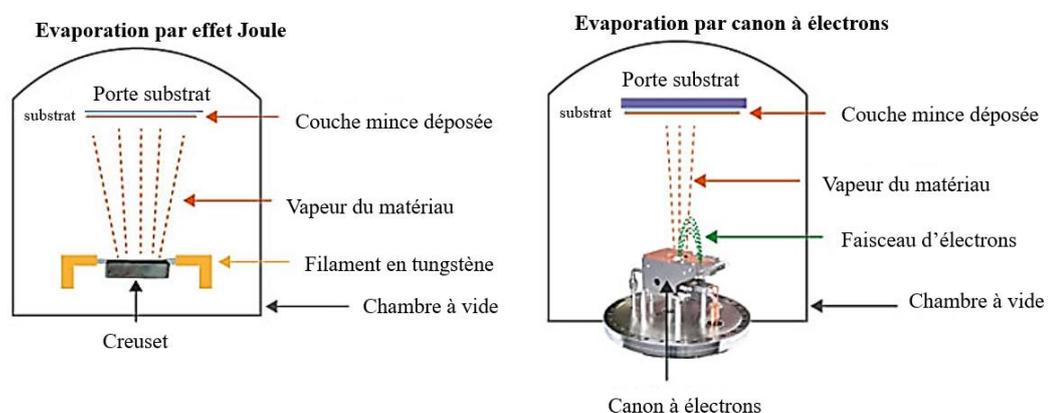


Figure 2.5 Schéma de principe d'une évaporation thermique : par effet Joule et par canon à électrons [114].

2.2.2.2 Procédé de dépôt par ablation laser

L'ablation laser, également connue sous l'abréviation PLD (*Pulsed Laser Deposition*), a connu une émergence significative parmi les techniques de dépôt au cours des dernières années. En effet, elle est largement utilisée aujourd'hui pour élaborer une grande variété de matériaux à base d'oxydes, des métaux et des composés complexes pour des applications électroniques. Le principe repose sur l'utilisation d'un faisceau laser pulsé pour vaporiser un matériau cible et déposer les particules vaporisées sur un substrat. Un faisceau laser pulsé est focalisé sur la surface d'un matériau cible, où l'énergie absorbée provoque une vaporisation rapide de la surface, créant ainsi un plasma de particules ionisées. Ces dernières se déplacent à grande vitesse vers le substrat, où les particules se condensent et se déposent, formant progressivement une couche mince. Ce processus se déroule généralement dans une chambre à vide pour éviter toute contamination et contrôler l'environnement du dépôt. La température du substrat peut être ajustée pour améliorer les propriétés du film. L'ablation laser offre également une bonne maîtrise de la composition et de l'épaisseur des couches [15]. La figure 2.6 illustre le principe de la méthode PLD.

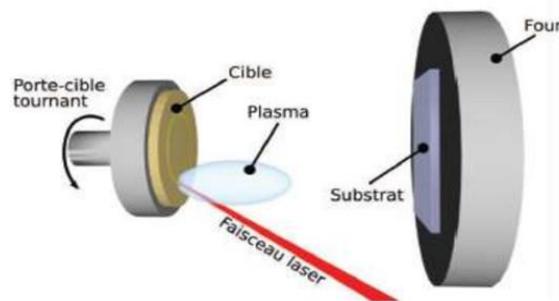


Figure 2.6 Schéma de principe du procédé de dépôt par ablation laser pulsé PLD [115].

2.2.2.3 Procédé de dépôt par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique, également appelée sputtering, est une technique largement utilisée pour le dépôt de couches minces de matériaux sur divers substrats. Ce procédé physique repose sur le bombardement d'une cible par des ions d'un gaz inerte, généralement de l'argon. Lorsque les ions du gaz percutent la cible avec une énergie suffisante, des atomes ou des molécules de la cible sont éjectés et elles se dirigent ensuite vers le substrat, où elles se condensent pour former une couche mince. La pulvérisation cathodique présente plusieurs avantages. En effet elle permet de déposer une grande variété de matériaux, y compris des métaux, des semi-conducteurs et des isolants, sur différents types de substrats (conducteurs, isolants, rigides ou flexibles, cristallin ou amorphe). Le procédé peut être réalisé à des températures relativement basses, ce qui est bénéfique pour les substrats flexibles sensibles à la chaleur. De plus, la technique offre un bon contrôle de l'épaisseur et de la composition des couches déposées.

Il existe plusieurs variantes de la pulvérisation cathodique, notamment la pulvérisation en courant continu (DC), la pulvérisation en radiofréquence (RF) et la pulvérisation magnétron. Concernant la pulvérisation DC, elle utilise une tension continue pour créer un plasma entre deux électrodes. La cathode est soumise à un potentiel négatif qui attire les ions positifs du gaz ionisant. Ces ions percutent la cible,

éjectant des atomes ou des molécules qui se déposent ensuite sur le substrat. Cette méthode est principalement utilisée pour le dépôt de matériaux conducteurs. Cependant, elle n'est pas adaptée aux matériaux isolants, car l'accumulation de charges sur la cible peut interrompre le processus [41].

Pour le cas de la pulvérisation en RF, elle utilise une tension alternative à haute fréquence (généralement 13,56 MHz) pour créer un plasma. La polarité de la cible change rapidement, ce qui évite l'accumulation de charges et permet la pulvérisation de matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs. Afin d'augmenter l'efficacité de l'ionisation du gaz et la densité du plasma, la pulvérisation magnétron utilise des champs magnétiques pour confiner les électrons près de la surface de la cible. Cela permet une éjection plus efficace des atomes de la cible et, par conséquent, des taux de dépôt plus élevés et une meilleure uniformité des films. Cette technique est largement utilisée dans les industries de l'électronique et de l'optique pour le dépôt de films minces de haute qualité.

Enfin, la pulvérisation magnétron RF combine les avantages de la pulvérisation RF et de la pulvérisation magnétron. Elle utilise une tension RF et des champs magnétiques pour améliorer l'efficacité du plasma et permettre le dépôt de matériaux isolants. Cette méthode permet un dépôt rapide et uniforme avec un bon contrôle de la composition chimique élémentaire et de la morphologie des films. La figure 2.7 présente le principe de pulvérisation cathodique.

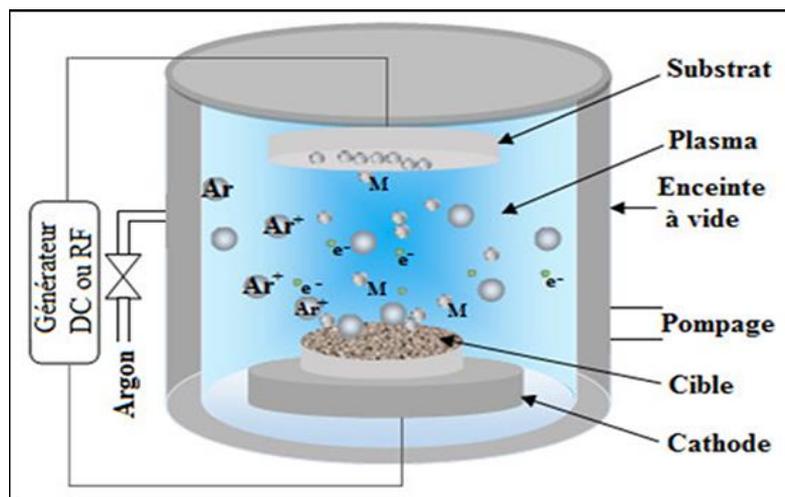


Figure 2.7 Schéma conventionnel du principe de la pulvérisation cathodique [116].

2.3 Propriétés physico-chimiques des couches minces

Les propriétés physico-chimiques des couches minces sont déterminantes pour leur performance et leur application dans divers domaines technologiques. Ces propriétés incluent essentiellement les propriétés électriques, optiques, structurales et chimiques.

2.3.1 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des couches minces sont cruciales pour leur performance dans diverses applications. Parmi les paramètres essentiels, on retrouve la conductivité électrique, la résistivité et la mobilité des porteurs de charge. La conductivité électrique des couches minces dépend fortement de la

structure et de la composition chimique. Par exemple, les couches minces de ZnO dopé à l'aluminium (ZnO) affichent une conductivité élevée grâce à l'incorporation d'aluminium qui introduit des électrons supplémentaires dans le réseau cristallin [117]. La résistivité, inverse de la conductivité, varie en fonction de la pureté, de l'épaisseur et de la méthode de dépôt des couches minces. Des études ont montré que les couches minces de ZnO peuvent atteindre une résistivité aussi basse que $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [117] ce qui est comparable à celle des conducteurs métalliques fins. La mobilité des porteurs de charge est un autre paramètre déterminant, influencé par la qualité cristalline et la présence de défauts dans les couches minces. Une haute mobilité des électrons est souhaitable pour les applications électroniques et photovoltaïques. Par exemple, les couches minces de ZnO peuvent présenter des mobilités électroniques allant jusqu'à $50 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, selon la littérature, ce qui en fait un matériau prometteur pour les dispositifs à haute performance.

2.3.2 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des couches minces jouent un rôle essentiel dans les dispositifs optoélectroniques, tels que les écrans et les cellules solaires. Les paramètres clés incluent la transmission, la réflexion, l'absorption et la transmittance. La transmission optique des couches minces dépend de leur épaisseur, de leur composition chimique et de la longueur d'onde de la lumière incidente. Les couches minces de ZnO sont souvent utilisées comme couches transparentes conductrices en raison de leurs propriétés optiques intéressantes. En effet, la transmission de matériau en couche mince est généralement $>85\%$ dans le domaine visible. La réflexion, quant à elle, doit être minimisée pour maximiser l'efficacité des dispositifs optiques. L'absorption des couches minces constitue un paramètre essentiel pour les applications photovoltaïques, où une absorption élevée dans le spectre solaire est souhaitée. Les couches minces de ZnO montrent une faible absorption dans le visible, ce qui est avantageux pour leur utilisation comme couches fenêtre dans les cellules solaires. Des études rapportent que la transmittance de ces couches peut dépasser 90% pour certaines configurations optimisées [118].

2.3.3 Propriétés structurales

Les propriétés structurales des couches minces, telles que la cristallinité, l'orientation des grains et l'homogénéité de la structure, sont des paramètres clés pour les matériaux en couches minces. En effet, un degré de cristallinité élevé et une orientation préférentielle des grains peuvent améliorer la conductivité électrique et la mobilité des porteurs de charge. Par exemple, des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique peuvent montrer une orientation cristalline préférentielle selon l'axe c [116], ce qui est bénéfique pour leurs propriétés électriques et optiques. S'agissant de l'uniformité et l'homogénéité des couches minces, elles sont essentielles pour assurer des performances fiables et reproductibles.

2.3.4 Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques des couches minces incluent la composition chimique et la pureté du matériau. Concernant la composition chimique, la maîtrise de la pureté des matériaux est cruciale pour leurs propriétés fonctionnelles. Par exemple, des analyses par spectroscopie à rayon X de dispersion d'énergie (EDS) sont souvent utilisées pour déterminer la composition chimique élémentaire des couches minces. En ce qui concerne, la pureté, l'identification des défauts à travers des analyses de photoluminescence sont nécessaires.

En résumé, les couches minces présentent des propriétés physico-chimiques diversifiées et optimisées pour diverses applications. En effet, leurs propriétés électriques liées à une forte conductivité et une faible résistivité sont essentielles pour les applications dans les dispositifs électroniques. En ce qui concerne les propriétés optiques, une transmission élevée et une faible réflexion sont nécessaires pour les applications optoélectroniques. Quant aux aspects structuraux, incluant la cristallinité et l'homogénéité, influencent directement leurs performances électriques et optiques. Enfin, la composition chimique et la stabilité des couches minces assurent leur durabilité et leur efficacité. Les résultats de la littérature confirment l'importance de ces propriétés pour le développement de technologies avancées basées sur les couches minces.

2.4 Applications des couches minces

Les couches minces trouvent des applications dans une multitude de domaines en raison de leurs propriétés physico-chimiques spécifiques. Dans le domaine de l'électronique, elles sont essentielles pour la fabrication de transistors [119], de circuits intégrés [120], de diodes [121] et de condensateurs [122], permettant la miniaturisation et l'amélioration des performances des dispositifs électroniques. En optoélectronique, les couches minces sont utilisées pour la fabrication de filtres optiques, de miroirs, de revêtements antireflets et de dispositifs tels que les cellules solaires [123] et les diodes électroluminescentes (LED). Elles jouent également un rôle crucial dans le domaine des revêtements fonctionnels, offrant des propriétés de protection contre la corrosion, l'usure, et les rayonnements UV [124–126]. Les couches minces sont également utilisées dans le domaine médical pour des applications telles que les revêtements biocompatibles et les dispositifs de diagnostic [127,128]. Ces diverses applications démontrent l'importance des couches minces dans le développement technologique moderne et leur potentiel pour de futures innovations. Dans le cadre de notre étude, nous nous focaliserons sur l'élaboration des films ultraminces destinés aux dispositifs optoélectroniques en particulier à la couche fenêtre souvent désignée sous le nom d'OTC et qu'on retrouve dans les cellules solaires photovoltaïques de deuxième génération. Cette couche joue un rôle crucial dans les photopiles, car elle permet le passage de la lumière tout en étant conducteur électrique servant ainsi à collecter les charges photogénérées par l'absorption de la lumière. L'optimisation des propriétés de l'OTC, telles que sa conductivité électrique et sa transparence optique en fonction de son épaisseur, est essentielle pour améliorer l'efficacité et la performance globale des cellules solaires.

2.5 Les Oxydes Transparents Conducteurs (OTC)

2.5.1 Historique

L'histoire des OTC remonte au début du vingtième siècle (1904) lorsque Bädeker a constaté que l'oxydation du cadmium (Cd) [129] a permis de préserver la conductivité électrique tout en conférant la transparence optique. Il s'agit du premier oxyde qui réunit à la fois la conductivité électrique et la transparence optique. Avant cette découverte, la conductivité était souvent associée à une opacité métallique, tandis que les matériaux transparents étaient considérés comme des isolants électriques. L'oxyde de cadmium a donc bousculé cette conception traditionnelle et ouvert la voie à la nouvelle famille d'OTC. Au fil des années, la recherche sur les OTC s'est intensifiée, menant à la découverte et à l'optimisation d'une variété d'oxydes métalliques, tels que l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) qui a été rapporté pour la première fois en 1954 par Rupperecht [130], le ZnO et le SnO₂ rapportés par G. Haacke [131] en 1977. Cependant l'utilisation de l'indium constitue un handicap à cause de sa rareté, bien que sa commercialisation est encore en pleine croissance suite à la demande croissante du marché des dispositifs optoélectroniques et en particulier celui des écrans plats. Les OTC sont généralement des semi-conducteurs dégénérés de type n mais ils en existent de type p difficile à obtenir comparativement à ceux de type n. En 1992, des travaux rapportés par Hiroshi et al. [132] ont évoqué la réalisation d'un OTC de type p à base de CuAlO₂. De nos jours, les OTC qui présentent les meilleures caractéristiques électriques sont de type n. Propriétés optoélectroniques des OTC

2.5.2 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des matériaux sont connues par trois phénomènes essentiels qui sont la transmission T (transmittance ou facteur de transmission), la réflexion R (réflectance ou facteur de réflexion) et l'absorption A (absorbance ou facteur d'absorption) et α (coefficient d'absorption). Concernant les OTC, le facteur de transmission T est le rapport entre l'intensité de la lumière transmise I_T à travers un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente à sa surface I_0

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (\text{eq. 2.1})$$

La figure 2.8 illustre un exemple de spectre de transmission d'un OTC à base de ZnO :Al pour différentes températures de dépôt. Les auteurs ont relevé une transmission moyenne dans le domaine du visible (350 nm-850 nm) d'environ 90 % pour l'ensemble des spectres. La chute brusque dans le bord de bande a été attribuée à bonne cristallinité des films.

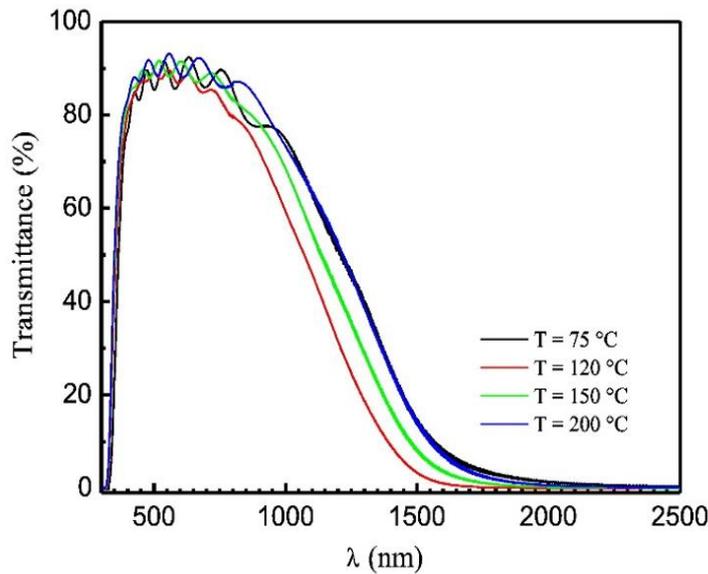


Figure 2.8 Spectres de transmission d'un OTC à base de $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ en fonction des températures de dépôt [133].

La transmission optique d'un OTC est limitée par deux longueurs d'onde (λ_g et λ_p). λ_g est la longueur d'onde correspondant au gap de l'OTC. Les photons incidents portant une énergie égale ou inférieure à celle du gap ($\lambda \leq \lambda_g$) seront absorbés par des électrons de la BV qui passent dans la BC, ce qui explique l'absorption dominée à faible longueur d'onde dans le domaine UV proche du visible. Pour les longueurs d'onde dans le domaine du proche infrarouge (IR), la lumière incidente est réfléchie à partir d'une longueur d'onde λ_p appelée souvent « longueur d'onde plasma ». À cette longueur d'onde, une résonance se produit entre le rayonnement électromagnétique incident et l'oscillation de plasma des électrons libres dans la bande de conduction de l'OTC. Ce phénomène est décrit par la théorie des électrons libres de Drude [134]. La figure 2.9 représente le spectre caractéristique de transmission optique d'un OTC en général.

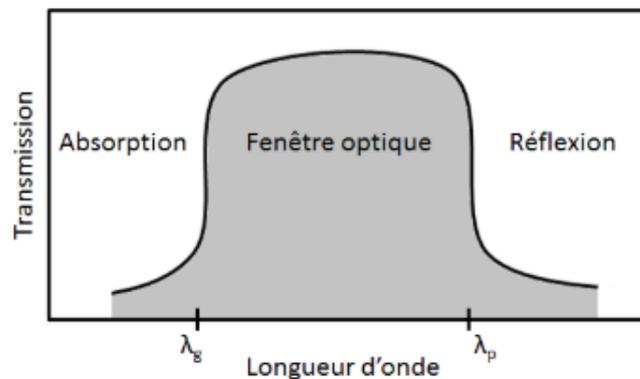


Figure 2.9 Spectre caractéristique de transmission optique d'un OTC [135].

En ce qui concerne le facteur de réflexion R, elle est obtenue à partir du rapport entre l'intensité de la lumière qui est réfléchie au niveau de la surface I_R par rapport à l'intensité lumineuse incidente I_0 .

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (\text{eq. 2.2})$$

Le facteur d'absorption quant à lui est déterminé par le rapport de l'intensité absorbée par rapport à l'intensité lumineuse incidente I_0

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad (\text{eq. 2.3})$$

Ainsi, avec la conservation du flux de donnée nous pouvons déduire la relation suivante :

$$I_0 = I_A + I_R + I_T \quad (\text{eq. 2.4})$$

Où :

- I_0 est l'intensité énergétique incidente,
- I_A est l'intensité énergétique absorbée,
- I_R est l'intensité énergétique réfléchie,
- I_T est l'intensité énergétique transmise.

Enfin, le coefficient d'absorption (α) est déterminé à partir des données de la transmission et de la réflexion en utilisant la relation :

$$T = (1 - R). e^{-\alpha d} \quad (\text{eq. 2.5})$$

Le coefficient d'absorption (α) peut être ainsi calculé en combinant les données de la transmission et de la réflexion est obtenu en utilisant la loi de Beer-Lambert [136] :

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln \left[\frac{(1 - R^2)}{2T} + \left[\frac{(1 - R^2)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{1/2} \right] \quad (\text{eq. 2.6})$$

Avec d qui représente l'épaisseur du film considéré.

Les OTC étant des semi-conducteurs à gap direct, le coefficient d'absorption (α) peut être déduit géométriquement à partir de la relation de Tauc [137] :

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (\text{eq. 2.7})$$

Où

- $h\nu$ est l'énergie de l'irradiation en eV,
- E_g est l'énergie de la bande interdite,
- B est une constante.

La détermination de l'énergie de la bande interdite à l'aide du diagramme de Tauc se fait en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, l'intersection de l'extrapolation linéaire de la tangente la courbe avec l'axe des abscisses ($h\nu$) correspond à l'énergie de gap (E_g) de l'OTC.

2.5.3 Propriétés électriques

Les OTC sont dotés d'une conductivité électrique relativement élevée. Cela les rend appropriés pour une utilisation comme électrodes dans les dispositifs optoélectroniques. En effet, la conductivité des

OTC est due soit aux défauts intrinsèques tels que les lacunes d'oxygène ou les interstitielles métalliques, soit aux dopants extrinsèques. En l'absence de dopage, ces oxydes deviennent pratiquement isolants, avec une résistivité $\rho > 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. Ce phénomène est dû à l'écart énergétique important séparant la bande de valence de la bande de conduction [138]. Par définition, la conductivité électrique dans le cas d'un seul type de porteurs est donnée à partir de la relation :

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (\text{eq. 2.8})$$

Avec :

- σ la conductivité s'exprimant en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,
- n la densité des porteurs de charge (cm^{-3}),
- μ la mobilité des porteurs de charge ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
- q la charge électrique élémentaire de l'électron ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$).

D'autre part, les OTC sont définies également par une grandeur importante qui est la résistance surfacique R_s connue sous le nom de la résistance carrée. Elle s'exprime par le rapport entre la résistivité ρ et l'épaisseur d de la couche d'oxyde selon la relation suivante :

$$R_s(\Omega) = \frac{\rho(\Omega \cdot \text{cm})}{d(\text{cm})} \quad (\text{eq. 2.9})$$

Des études réalisées sur les oxydes semi-conducteurs ont montré que les propriétés de transport des charges électriques dépendent fortement de la sous-stœchiométrie ainsi que de la nature et de la quantité d'impuretés introduites dans le matériau par dopage.

La figure 2.10 illustre un exemple de spectres des propriétés électrique d'un OTC à base de ZnO dopé Aluminium. Cette figure montre que l'épaisseur des couches minces a un impact significatif sur leurs propriétés électriques. En effet, une meilleure conductivité, une plus grande mobilité, et des variations de la concentration des porteurs de charges se profile à mesure que l'épaisseur augmente. Hamrit et al. [118] ont suggéré que l'épaisseur optimale des films de ZnO:Al pour obtenir des propriétés d'OTC élevées s'est avérée être d'environ 500 nm. À cette épaisseur, les films présentent une faible résistivité de $3,5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, une bonne mobilité de Hall de $22 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et une transmittance supérieure à 77 % dans la région visible.

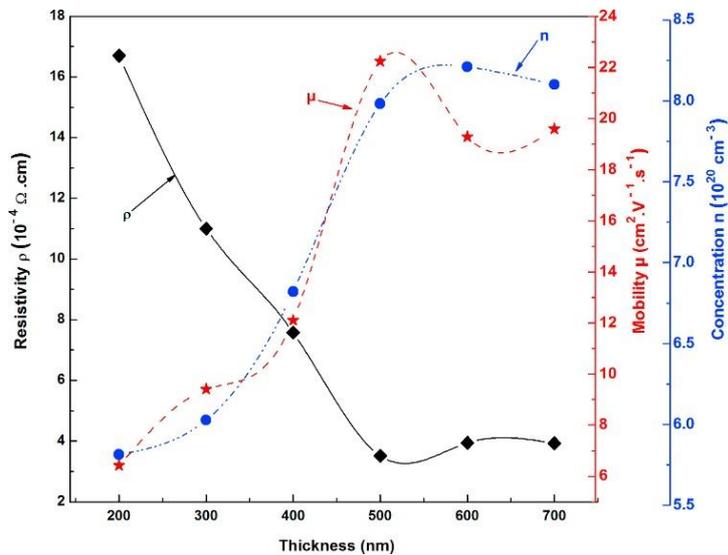


Figure 2.10 Spectre de propriétés électrique typique d'un OTC à base de ZnO : Al [118].

2.5.4 Critères de choix des OTC

Le choix d'un OTC est déterminé par plusieurs critères, en fonction de l'application visée. Les OTC doivent répondre en même temps à deux critères essentiels à savoir une transmission optique supérieure à 80 % principalement dans le visible, et une résistivité proche de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Cependant, étant donné la diversité des OTC et de leurs applications, les critères de choix incluent également d'autres paramètres. Il s'agit notamment des stabilités thermique, chimique et mécanique, de la toxicité du matériau, du faible coût de préparation et des contraintes de mise en œuvre. La sélection optimale d'un OTC prend en compte ces multiples facteurs pour répondre aux exigences spécifiques de chaque application.

2.6 Applications des OTC

Les OTC sont essentiels dans de nombreuses applications technologiques en raison de leur combinaison unique de transparence optique et de conductivité électrique. Ils sont utilisés dans les écrans tactiles [139], les écrans plats, les dispositifs d'affichage à cristaux liquides (LCD) [94], dans les capteurs pour la détection de gaz [140], ainsi que dans les cellules solaires photovoltaïques [141]. En effet, ils jouent un rôle crucial dans les cellules solaires en couches minces. Leur principale fonction dans ces dispositifs est de servir de couche fenêtre, permettant le passage de la lumière solaire tout en assurant la conduction des porteurs de charge photo générés vers le circuit extérieur [133,142,143]. Dans ce travail, notre attention se portera principalement sur l'application des OTC destinés aux cellules solaires de deuxième génération, en raison des nombreux travaux conduits dans l'équipe du professeur Djessas au laboratoire PROMES sur les technologies des cellules solaires en couche mince à base d'absorbeur CIGS. La figure 2.8 illustre une structure classique de l'empilement des couches dans certaines cellules photovoltaïques de deuxième génération.

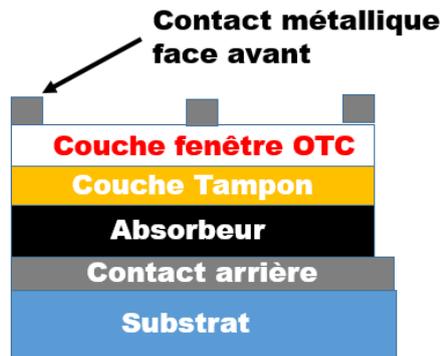


Figure 2.11 Configuration conventionnelle d'une cellule solaire en couches minces.

A partir de cet exemple de configuration, nous pouvons faire une description des différentes parties de la cellule solaire photovoltaïque :

- **Le substrat**

Le substrat sert de base mécanique pour la cellule solaire. Il peut être constitué de verre (SLG : *Soda Lime Glass*), de polymère (exemple PEN : Poly étylène Naphtalate ou ...) ou de métal, rigide ou flexible fournissant une structure stable sur laquelle les autres couches sont déposées.

- **Contact face arrière**

Il sert de contact électrique arrière et recueille les trous photogénérés dans la couche active. Cette couche doit être à la fois conductrice et réfléchissante dans certains cas pour améliorer l'efficacité de la cellule. Les matériaux utilisés sont des métaux comme l'aluminium, l'argent, l'indium, le molybdène, etc.

- **Couche absorbante**

C'est la couche active où se produit la photogénération des porteurs. Elle absorbe les photons de la lumière solaire et génère des paires électron-trou. Les matériaux utilisés peuvent être du silicium amorphe, du CdTe (tellure de cadmium), du CIGS (Cuivre Indium Gallium Sélénure) ou d'autres matériaux semi-conducteurs de type p à gap direct et fort coefficient d'absorption dans le visible.

- **Couche tampon**

La couche tampon associée à la couche absorbante améliore l'interface entre la couche absorbante et la couche transparente conductrice. Elle aide à réduire les recombinaisons de paires électron-trou et optimise le transfert des porteurs de charge. Des matériaux tels que le CdS, ZnS, ZnSe, In₂Se₃, In₂S₃ sont pour certaines photopiles utilisés.

- **Contacts métalliques face avant**

Les contacts métalliques sont déposés sur la couche OTC pour extraire le courant généré par la cellule solaire et le transporter vers un circuit externe. Ils doivent être suffisamment fins pour ne pas bloquer la lumière entrante, mais suffisamment conducteurs pour minimiser les pertes électriques.

- **Couche fenêtre**

La couche fenêtre dans la technologie des cellules en films minces est une couche de matériau qui laisse passer la majeure partie de la lumière solaire jusqu'aux couches actives de la cellule où elle peut être absorbée et convertie en électricité. Elle doit être fortement conductrice pour collecter et

transporter les charges électriques photogénérées par l'absorption de la lumière vers les électrodes de la cellule solaire. Des matériaux comme l'oxyde d'étain dopé au fluor $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO) [144,145], l'oxyde d'indium dopé à l'étain $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ (ITO) [146,147] et le $\text{ZnO}:\text{Al}$ [133] sont couramment utilisés pour cette couche en raison de leurs propriétés à la fois transparentes et conductrices. Cependant, ces dernières années, le $\text{ZnO}:\text{Al}$ est devenu l'OTC le plus utilisé dans les dispositifs photovoltaïques dû à la rareté, au coût élevé et à la toxicité de l'indium. C'est ainsi qu'on retrouve les OTC dans les cellules solaires à base d'homojonction de silicium amorphe [148], d'hétérojonction à base d'arséniure de gallium (GaAs) [149], de tellurure de cadmium (CdTe) [150], de cuivre-zinc-étain-soufre (CZTS) [151] et de cuivre-indium-gallium-sélénium (CIGS) [152]. Concernant l'application comme couche fenêtre dans les cellules solaires en couches minces à base de GaAs, P. Caban et al.[153] ont rapporté des travaux sur la réalisation deux types d'hétérojonctions une première de type AZO/ZnO/GaAs et une deuxième de type AZO/GaAs par la technique ALD. Le dopage de la couche d'AZO a été réalisé par implantation d'une couche d' Al_2O_3 avant chaque 24 couche de ZnO. Les deux architectures sont présentées dans la figure 2.12.

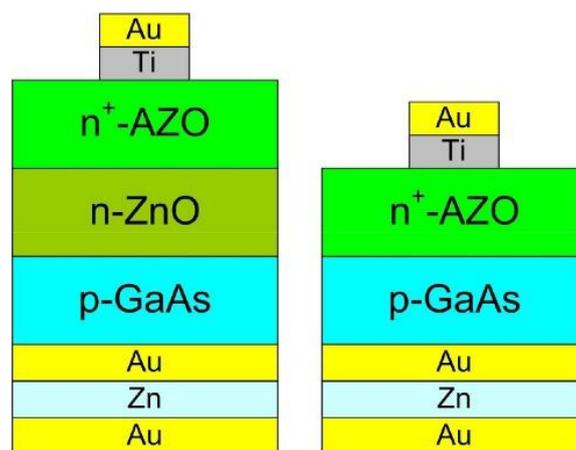


Figure 2.12 Exemple de configuration de cellule solaire en couches minces à base de GaAs [153].

Les résultats obtenus pour ces architectures indiquent en ce qui concerne les propriétés électriques une concentration de porteurs de type n de $1,77 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, une résistivité électrique de l'ordre de $6,6 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ pour la couche de ZnO. En revanche pour la couche de ZnO dopé Al, la concentration a atteint $1,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et la résistivité de $6,7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ce qui résulte principalement du dopage à l'Al.

D'autre part, la croissance significative du marché photovoltaïque a engendré des recherches approfondies sur le silicium en couches minces, visant principalement à réduire les coûts de production par rapport à la filière silicium cristallin et à améliorer le rendement de conversion en renforçant les performances des cellules photovoltaïques. Afin d'atteindre ces objectifs, les recherches se sont tournées vers les technologies à base de silicium amorphe (a-Si), d'hétérojonction à couche mince intrinsèque (HIT) qui sont basées sur une hétérojonction formée la mise en contact de matériaux d'énergie

de gap distinct. Les architectures associées à ces deux technologies sont représentées sur la figure 2.13.

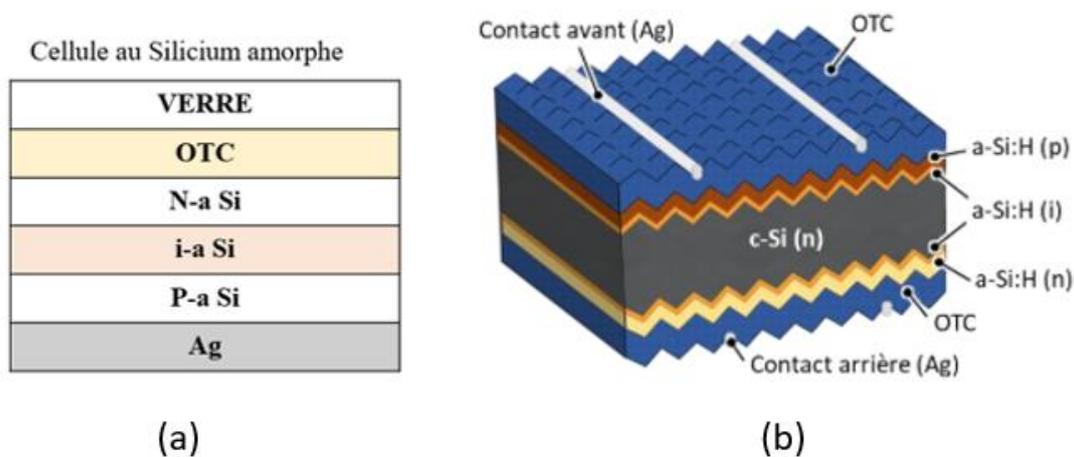


Figure 2.13 Exemple de configuration de cellule solaire en couches minces à base de : (a) homojonction a-Si [150] ; (b) hétérojonction bifacial a-Si :H (p et n)/a-Si : H(i) [154].

Pour les cellules solaires à base de CdTe, *First Solar*, un leader mondial dans la fabrication de panneaux solaires, a réalisé des cellules solaires à base de CdTe avec une architecture constituée de plusieurs couches y compris une couche d’OTC. Le SnO₂ et le Cd₂SnO₄ sont les matériaux utilisés pour l’élaboration de la couche d’OTC dans cette technologie [155,156]. la figure 2.14 illustre un exemple de configuration de cellule solaire en couches minces de CdTe.

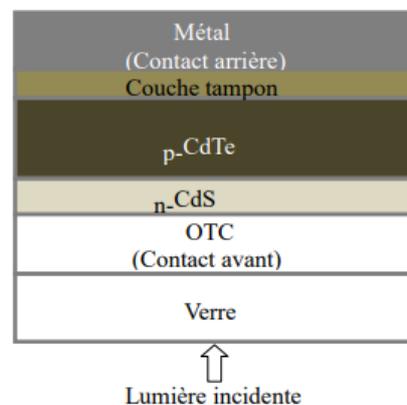


Figure 2.14 Exemple de configuration de cellule solaire en couches minces à base de CdTe [157].

En ce qui concerne les cellules solaires à base de matériaux Cu₂ZnSnS₄ (CZTS), il se présentent comme des matériaux potentiellement prometteurs dans la conception de cellules solaires à couches minces. Ces cellules photovoltaïques comprennent diverses couches superposées y compris la couche OTC. En effet, Suyoung Jang et al. [158] ont réalisé une étude sur les propriétés optoélectroniques d’un OTC à base de ZnO co-dopé Aluminium 2% et Fluor 1.5% pour des applications aux cellules CZTS. Les résultats obtenus indiquent une résistivité de l’ordre de $4.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ avec une mobilité autour de $27.6 \text{ cm}^2/\text{V}$, une concentration des porteurs de $4.95 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ et une transmission optique

maximale dans le visible de 89.3%. La structure fréquemment observée est représentée dans la figure 2.15.

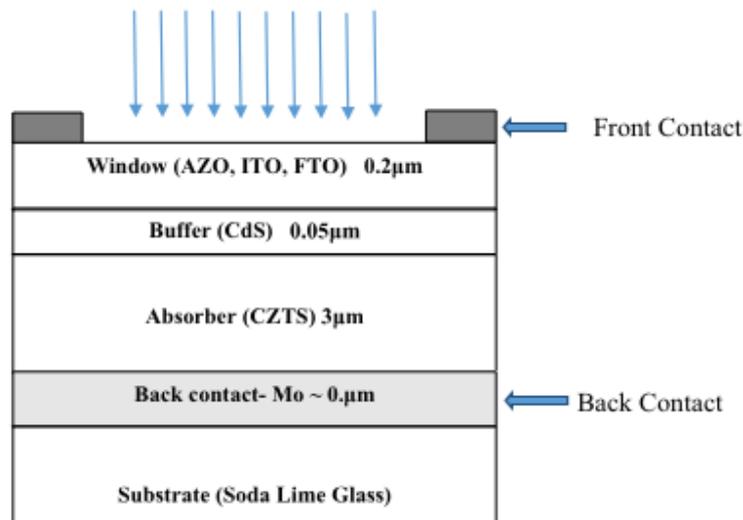


Figure 2.15 Exemple de configuration d'une cellule solaire à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) [141].

On retrouve également l'OTC dans l'architecture des cellules de la filière CIGS en configuration substrate (figure 2.16.a) ou en configuration superstrate (figure 2.16.b). Notons que le CIGS est un matériau absorbeur caractérisé par un gap direct ajustable, associé à un fort coefficient d'absorption optique dans le domaine du visible. Des travaux considérables ont été rapportés à ce sujet [159–161]. S'agissant de l'OTC à base de $\text{ZnO}:\text{Al}$, Jae-Sung et al. [162] ont réalisé une cellule solaire CIGS présentant un OTC avec une transmission optique de l'ordre de 85 % dans le visible. Les auteurs ont constaté une augmentation de la valeur de la transmission optique au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche diminue. Subséquemment, ils notent également une diminution de la résistivité avec l'augmentation de l'épaisseur. La résistivité électrique minimale obtenue sur les films est environ $2.06 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$.

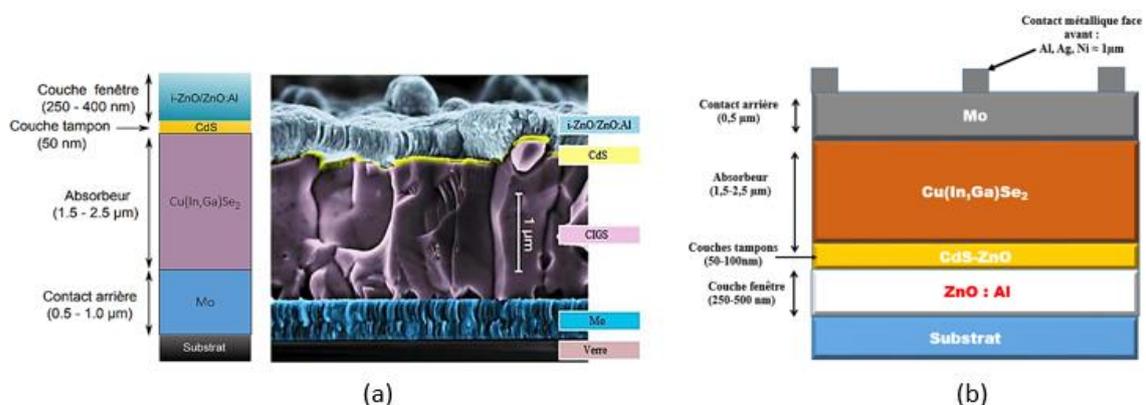


Figure 2.16 Exemple de configuration d'une cellule solaire à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) : Configuration substrate [163] et (b) configuration superstrate.

2.7 Conclusion

Au terme de ce chapitre, nous avons pu introduire dans un premier temps les matériaux en couches minces dans leurs généralités et les OTC en particulier. Les procédés de dépôt par voie chimique et physique pour leur élaboration en couches minces ont été présentés. Plusieurs grandeurs permettent de quantifier les propriétés de conductivité électrique et de transparence optique de ces derniers. En effet, nous avons vu que les propriétés électriques des OTC sont directement liées à la résistivité, la mobilité et la concentration des porteurs de charges. Par contre, du point de vue optique, les paramètres déterminants sont la transmission, la réflexion et l'absorption. Ainsi, nous avons présenté leur application dans divers domaines tels que l'optoélectronique, les revêtements intelligents et dans la protection des personnes et des biens comme détecteur de gaz. De plus, leur utilisation ainsi que leur intérêt comme fenêtre optique a été mis en évidence dans de nombreux cellules solaires photovoltaïques.

Dans les deux prochains chapitres, nous allons présenter les travaux de recherche que nous avons entrepris et développés à travers une démarche purement expérimentale. Celle-ci a permis l'obtention d'un OTC performant ultramince à partir de NPs de ZnO dopé Al synthétisées par un nouveau procédé innovant sol-gel aqueux. Sa mise au point et son étude feront l'objet du prochain chapitre.

Chapitre 3 : Synthèse de NPs de ZnO et ZnO dopé Al via le procédé sol-gel aqueux et séchage classique : Caractérisations

Dans ce chapitre nous présenterons les travaux que nous avons entrepris en vue de synthétiser des NPs de ZnO pur et ZnO dopé Al. Pour se faire un procédé original sol-gel aqueux a été proposé et développé en utilisant uniquement l'eau comme solvant à travers le principe du séchage classique : température modérée et pression atmosphérique. En effet, nous avons décrit minutieusement l'ensemble des dispositifs expérimentaux mis en place et les différents protocoles employés pour élaborer des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ à faibles concentrations en aluminium. Sur les échantillons synthétisés, pour chaque protocole, de nombreuses analyses ont été effectuées de manière à déterminer la méthodologie la plus appropriée permettant l'obtention des NPs de meilleure pureté et qualité cristalline et ainsi valider la faisabilité et la reproductibilité du procédé choisi. Enfin, nous avons proposé et exploité des mécanismes chimiques réactionnels pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu dans la formation des NPs.

3.1 Procédé expérimental de synthèse des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$

Les études antérieures réalisées au laboratoire CNRS-PROMES ont porté sur la synthèse des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ à partir de la méthode sol gel dans des conditions supercritiques. Comme nous l'avons énoncé au premier chapitre, les meilleurs résultats sur la qualité cristalline et la pureté de ces matériaux ont été obtenus avec des conditions opératoires dangereuses en utilisant des solvants souvent très polluants. De ce fait, nous avons choisi d'investir dans la synthèse des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ ($0 \leq x \leq 0.04$). Quatre protocoles de synthèse sol gel aqueux avec séchage classique ont été menés et minutieusement évalués afin d'aboutir à un protocole optimisé. Le but final recherché est la synthèse de nanomatériaux dont les propriétés physico-chimiques répondent aux exigences requises dans la préparation d'une cible de pulvérisation cathodique. Cela implique une haute qualité cristalline et un dopage bien maîtrisé. C'est ainsi que nous avons opté pour la synthèse des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ par voie chimique douce à partir d'un protocole original utilisant seulement l'eau comme solvant sans ajout d'additifs.

3.1.1 Optimisation des protocoles de synthèse

La mise au point d'un protocole optimisé pour la synthèse de NPs de haute pureté et de bonne qualité cristalline constitue une étape minutieuse et laborieuse. En effet, la valorisation des résultats de notre projet de thèse nécessite une validation rigoureuse du protocole expérimental. Ceci sollicite impérativement l'étude de chaque étape ainsi que son apport sur les propriétés des NPs obtenues. Le protocole ne peut être validé que si la reproductibilité de la qualité des NPs est vérifiée, tout en répondant aux exigences définies initialement dans le cahier des charges. Ainsi, plusieurs protocoles de synthèse ont été adoptés.

Au premier protocole, le xérogel obtenu ne comporte aucune étape de nettoyage ni de traitement thermique, alors qu'au second une étape supplémentaire de traitement thermique a été réalisée. Au troisième protocole, en plus du traitement thermique, un nettoyage avec lavage à l'éthanol et récupération des NPs par centrifugation a été effectué. A partir des résultats de caractérisations, une analyse complémentaire thermogravimétrique (ATG) a été menée afin de définir la température de traitement thermique

optimale. L'étape supplémentaire de nettoyage s'est avérée utile, mais malheureusement avec un rendement de récupération des NPs faible. Pour améliorer ce dernier, nous avons opté pour un quatrième protocole très efficace dans l'obtention de NPs à grande échelle. Pour cela, nous avons modifié le dispositif de nettoyage en passant de la centrifugation à un nettoyage et une récupération des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ par filtrage Büchner.

Au cours de ces processus d'optimisation, nous avons étudié différentes synthèses en visant dans un premier temps l'élaboration de NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ avec $x = 0.03$. Les précurseurs de zinc et d'aluminium employés sont respectivement l'acétate de zinc dihydraté $C_4H_6O_4Zn (2H_2O)$ et le nitrate d'aluminium nonahydraté $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Pour les 4 protocoles étudiés, la masse du précurseur de Zinc a été fixée à 30 g. Le tableau 3.1 résume les masses calculées des précurseurs dopants utilisés dans la synthèse des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ respectant la stœchiométrie. Nous avons étudié les proportions 1, 2, 3 et 4% comme taux de dopage en aluminium.

Tableau 3.1: Masses des précurseurs utilisés dans la synthèse de NPs $Zn_{1-x}Al_xO$ à partir du procédé sol gel aqueux.

$Zn_{1-x}Al_xO$	masse : m (g)	masse: m (g)
Proportion [Al/Zn]	$C_4H_6O_4Zn (2H_2O)$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
ZnO	30	0
$Zn_{0,99}Al_{0,01}O$	30	0,5178
$Zn_{0,98}Al_{0,02}O$	30	1,0463
$Zn_{0,97}Al_{0,03}O$	30	1,5856
$Zn_{0,96}Al_{0,04}O$	30	2,1362

3.1.2 Synthèse et analyse des NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ sans étape de nettoyage et sans traitement thermique

Le premier protocole était destiné à effectuer des essais de synthèse de NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ obtenues par le procédé sol-gel aqueux en conditions de séchage classique sous température modérée et à pression atmosphérique. Aucune étape de nettoyage ni de traitement thermique n'a été réalisée.

Les NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ ont été synthétisées suivant un protocole de référence bien défini. Pour se faire, dans un premier temps, 30g d'acétate de zinc dihydraté $C_4H_6O_4Zn (2H_2O)$ sont dissous dans un volume de 100 ml d'eau désionisée contenue dans un bécher placé sur un agitateur magnétique tout en maintenant une température de chauffage de 80°C. Une solution aqueuse et transparente est obtenue au bout de 5 minutes. Tout le long de la manipulation, la température de réaction est surveillée et stabilisée à l'aide d'un thermomètre numérique. Les vapeurs produites au cours des réactions chimiques intervenant lors de la formation de chaînes polymériques sont évacuées par l'intermédiaire d'une hotte aspirante. Après une agitation magnétique de 10 minutes, 1,5856 g de nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ est ajouté pour assurer le dopage envisagé des NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$.

La solution est maintenue aux mêmes conditions de température et de pression sous agitation continue jusqu'à la condensation complète des chaînes polymériques et la formation du gel. Par la suite, un protocole de séchage évaporatif classique est appliqué au gel afin d'expulser les solvants piégés dans sa structure poreuse. Une fois le solvant entièrement évaporé, un xérogel compact est obtenu. Les étapes associées de ce protocole sont illustrées sur la figure 3.1.

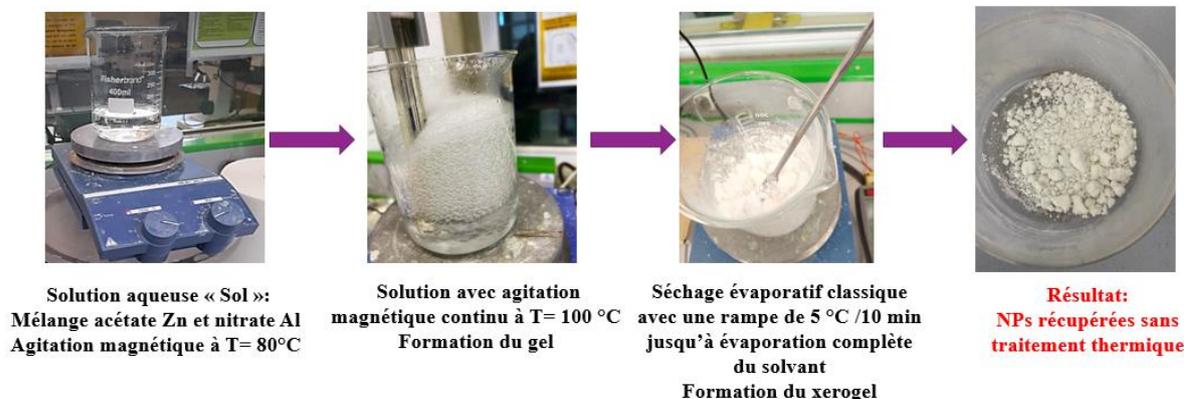


Figure 3.1 Etapes du protocole de synthèse des NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ élaborées sans phase de nettoyage et sans traitement thermique.

Les NPs synthétisées à partir de ce protocole de référence ont été analysées par DRX afin de déterminer les caractéristiques structurales et les différentes phases cristallines associées. Le diffractogramme des rayons X illustré à la figure 3.2 nous a permis d'identifier les phases formées dans l'échantillon. Il ressort de ce résultat que ce dernier était dominé par la présence de phases secondaires, issues du pré-curseur d'acétate de zinc, répertoriées sur les fiches JCPDS n° 00-033-1464. Cependant, nous avons également pu identifier clairement les raies caractéristiques du ZnO conformément à la fiche JCPDS n° 36-1451. Il est important de noter que le diffractogramme nous indique qu'une bonne cristallisation a pris lieu dans les conditions expérimentales adoptées. Il s'agit maintenant d'analyser la procédure la plus simple qui assure l'élimination de la phase secondaire.

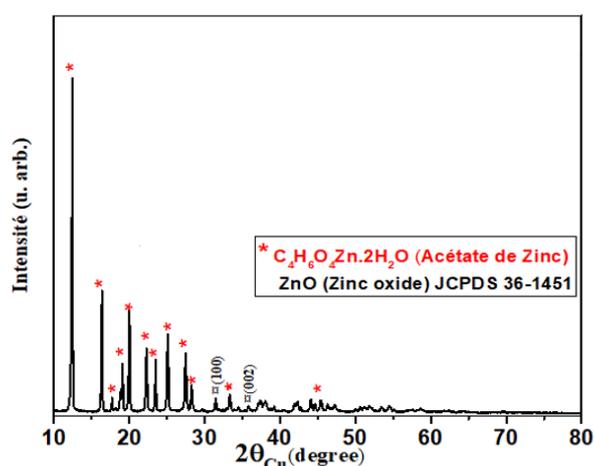


Figure 3.2 Diffractogramme de rayons X de NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ élaborées sans phase de nettoyage et sans traitement thermique.

3.1.3 Synthèse et analyse des NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ sans étape de nettoyage et avec traitement thermique

A l'issue du résultat précédent, pour optimiser la cristallisation des NPs synthétisés et éliminer les résidus organiques présents dans le xérogel, celui-ci est broyé puis soumis à un traitement thermique dans un four à moufle durant 3h à 180 °C. À la fin du traitement thermique, les nanopoudres obtenues sont de couleur blanche et reflètent une assez bonne homogénéité à l'œil nu. L'ensemble des étapes liées à ce protocole sont illustrées sur la figure 3.3.

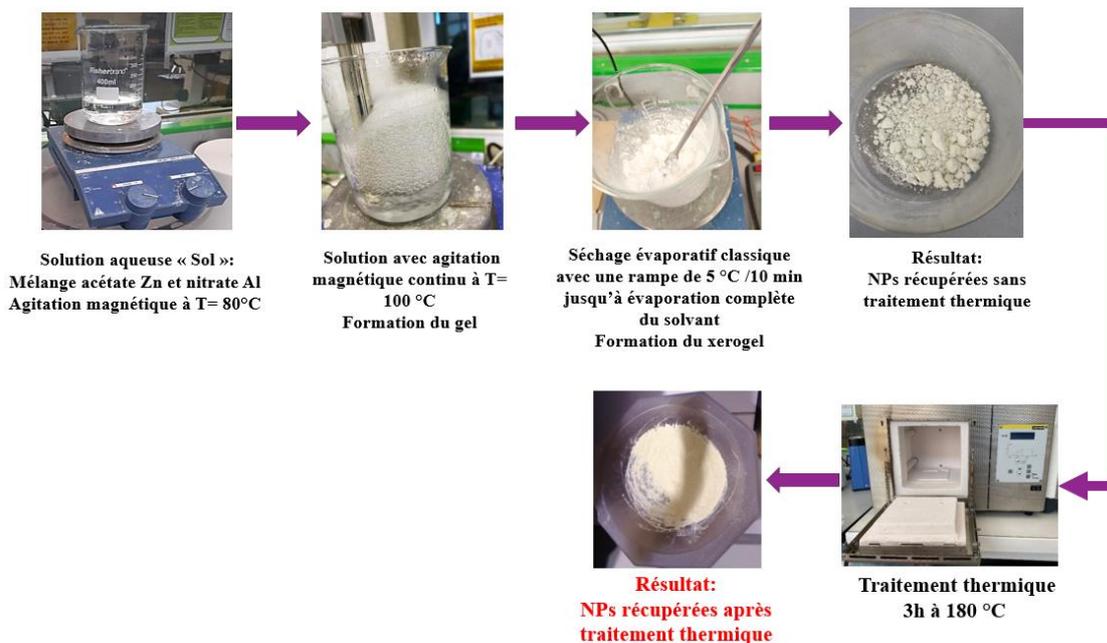


Figure 3.3 Etapes du protocole de synthèse de NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ élaborées sans phase de nettoyage et avec traitement thermique durant 3h à $180^{\circ}C$.

Comme pour toute synthèse par voie chimique, une analyse compositionnelle du matériau élaboré s'avère nécessaire pour vérifier la présence ou non des composés organiques. Compte tenu de la disponibilité de l'appareillage, nous avons opté pour des analyses par EDS. La figure 3.4 montre le spectre typique de la composition chimique élémentaire des NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ obtenues. On remarque la présence d'une forte concentration en carbone, en plus du Zinc, de l'aluminium et de l'oxygène qui prouve que les nanopoudres présentent une phase organique. A noter également une stœchiométrie qui s'éloigne de la valeur ciblée, à savoir 3% comme proportion de dopage.

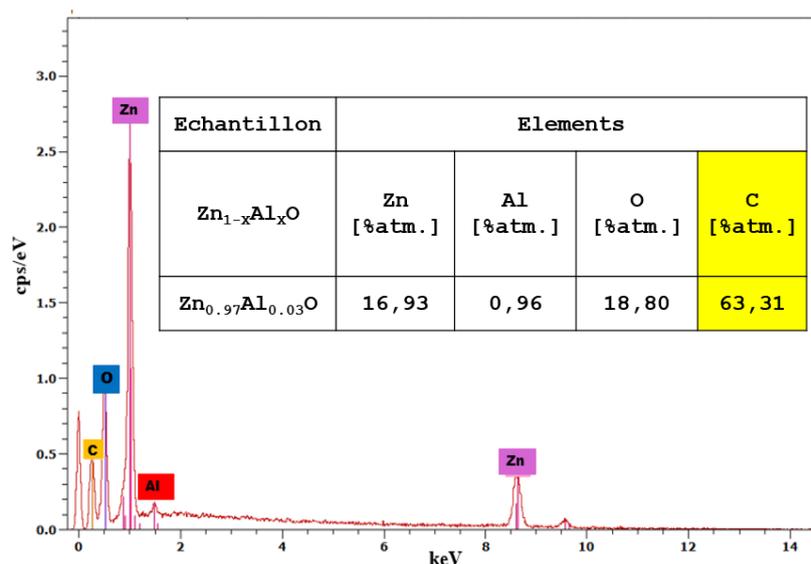


Figure 3.4 Spectre EDS de NPs de Zn_{0,97}Al_{0,03}O élaborées sans étape de nettoyage et avec traitement thermique durant 3h à 180 °C.

D'après la figure 3.5, l'analyse DRX confirme la présence d'une phase organique comme phase secondaire dans les NPs obtenues. Les raies caractéristiques au précurseur de zinc sont bien identifiées conformément à la fiche JCPDS n° 00-033-1464. La présence de l'oxyde de zinc se cristallisant sous la structure wurtzite est bien confirmée par les raies aux positions 2θ à 31,60 °, 34,51 °, 47,60 °, 56,63 °, 62,92 °, 67,95 ° indexés comme étant la diffraction des plans réticulaires (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112), conformément à la fiche JCPDS n° 36-1451 et dû probablement au traitement thermique soumis aux NPs après obtention du xérogel.

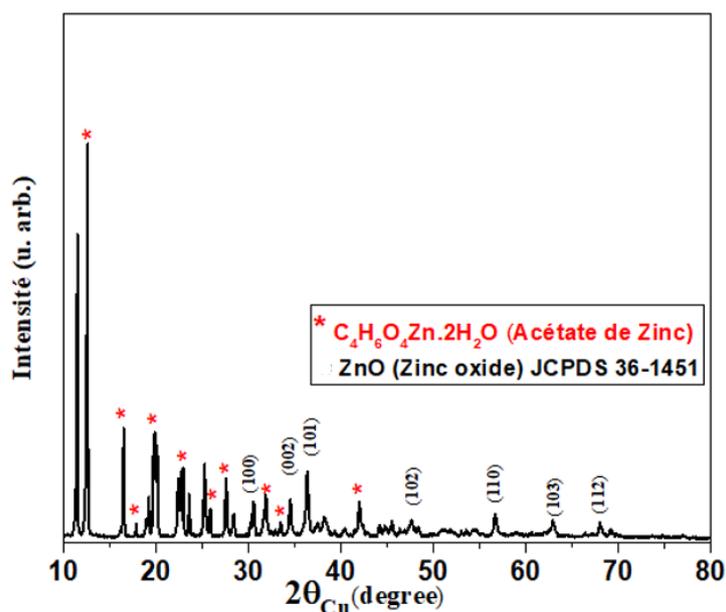


Figure 3.5 Spectre DRX de NPs de Zn_{0,97}Al_{0,03}O élaborées sans étape de nettoyage et avec traitement thermique durant 3h à 180 °C.

L'analyse morphologique par imagerie MEB a été réalisée sur ces NPs. Les images obtenues et illustrées sur la figure 3.6 montrent une morphologie désordonnée et non homogène indiquant une agglomération de différent type de NPs, liée à la présence de deux phases dans la poudre analysée. Cette situation nous laisse prendre avec précaution les résultats des analyses EDS. En effet, il est possible que l'écart à la stoechiométrie rencontré parmi les résultats d'analyses précédents soit probablement dû à la non-homogénéité de la poudre analysée et non pas aux mécanismes réactionnels. Ainsi, nous nous proposons d'analyser l'effet d'une étape supplémentaire de nettoyage de la poudre avant d'aborder le traitement thermique de celle-ci durant 3h à 180 °C.

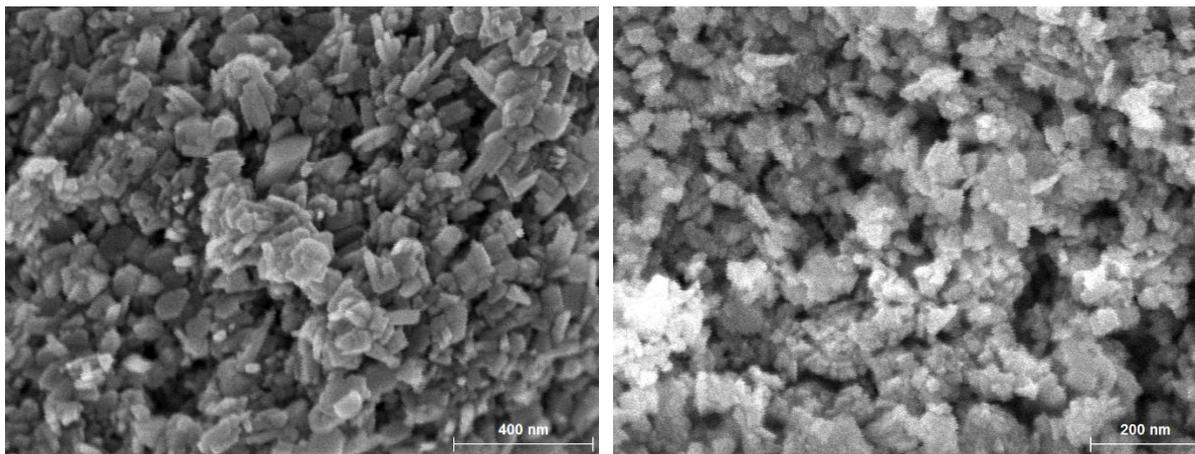


Figure 3.6 Images MEB des NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ élaborées sans étape de nettoyage et avec traitement thermique durant 3h à 180 °C.

3.1.4 Synthèse et analyse des NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ avec étape de lavage par centrifugation et avec traitement thermique

Suite aux résultats précédents, les NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ récupérées en fin de synthèse ont subi tout d'abord un lavage à l'éthanol. Cette étape s'est avérée cruciale pour éliminer tout résidu organique potentiel présent au sein des structures poreuses des nanopoudres [164]. Le processus de lavage a été réalisé par décantation à l'aide d'une centrifugeuse en plusieurs étapes. Initialement, les NPs ont été mélangées dans un volume d'éthanol via un agitateur magnétique durant 10 minutes sans chauffage, puis transférées dans les tubes de la centrifugeuse. Celle-ci a été programmée pour fonctionner pendant 15 minutes à 3000 tours/minute. La poudre ainsi obtenue a été analysée par thermogravimétrie (ATG) afin de déterminer la température du traitement thermique optimale conduisant à l'élimination complète des résidus organiques contenus dans les nanopoudres. La figure 3.7 illustre le spectre ATG des NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ synthétisées avec l'étape de lavage. Le résultat obtenu indique l'élimination des résiduels à partir d'une température de 180 °C. La perte de masse est de l'ordre de 85 % à 280 °C.

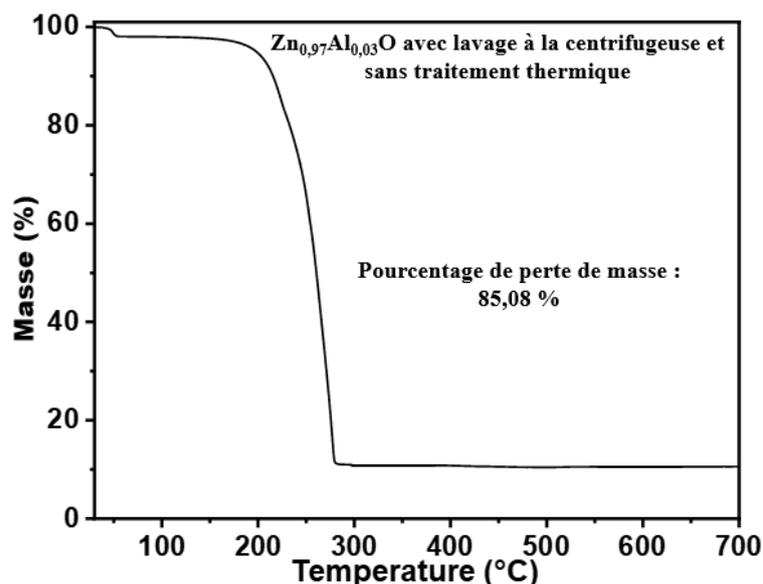


Figure 3.7 Spectre ATG des NPs de Zn_{0,97}Al_{0,03}O synthétisées avec lavage sans traitement thermique.

Ainsi, nous avons choisi de traiter thermiquement les nanopoudres obtenues à 180 °C dans un four à moufle durant 3 heures avec un complément de 30 minutes à 300 °C. La figure 3.8 résume les différentes étapes du protocole expérimental de synthèse des NPs de Zn_{0,97}Al_{0,03}O élaborées avec lavage à l'éthanol et récupération de celles-ci par centrifugation, suivis d'un traitement thermique durant 3h à 180 °C et 30 min à 300 °C.

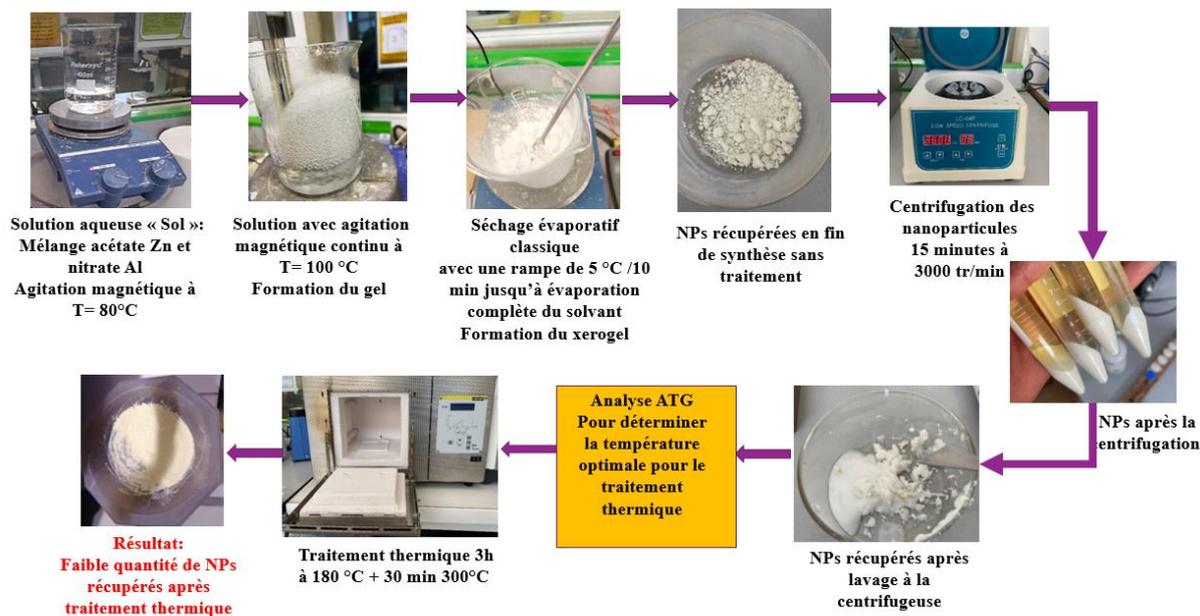


Figure 3.8 Protocole de synthèse des NPs de Zn_{0,97}Al_{0,03}O élaborées avec lavage à l'éthanol par centrifugation et traitement thermique durant 3h à 180 °C et 30 min à 300 °C.

L'intérêt de l'étape de lavage est nettement dévoilé en analysant les résultats EDS de la figure 3.9. On observe l'absence totale de la matière organique qui prouve le bénéfice de celle-ci. Le spectre EDS indique uniquement la présence des trois éléments souhaités à savoir le Zn, l'O et l'Al qui reflète la pureté de la poudre obtenue. Le pourcentage atomique de ces éléments présents dans les NPs sont résumés dans le tableau inséré à la figure 3.9. Nous remarquons la quasi-stœchiométrie des nanopoudres synthétisées.

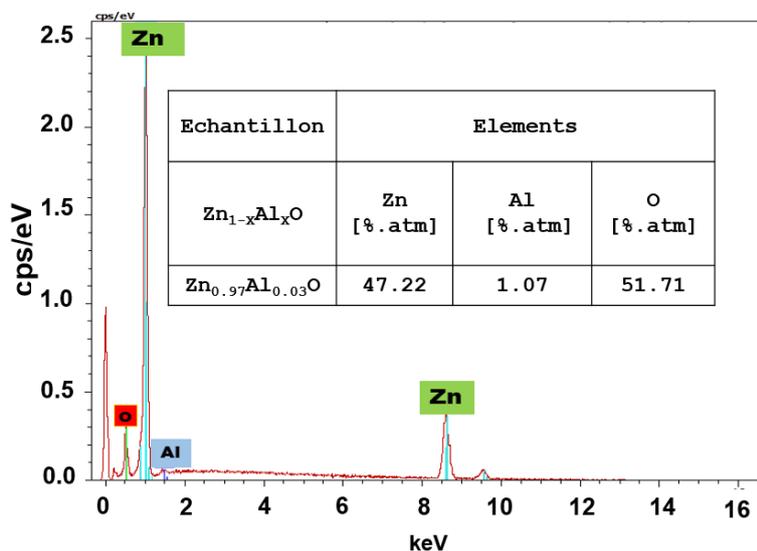


Figure 3.9 Spectre EDS des NPs de $Zn_{0.97}Al_{0.03}O$ synthétisées avec lavage à l'éthanol par centrifugation et traitement thermique durant 3h à 180 °C et 30 min à 300 °C.

Les résultats par imagerie MEB obtenus sur les NPs de $Zn_{0.97}Al_{0.03}O$ synthétisées à partir du protocole avec lavage à l'éthanol et récupération par centrifugation et traitement thermique durant 3h à 180 °C et 30 min à 300 °C sont illustrés dans la figure 3.10. Nous observons une nette amélioration sur la clarté et la qualité morphologique des NPs élaborées en comparant avec celles montrées précédemment dans le cas du protocole de synthèse sans étape de nettoyage et avec traitement thermique seulement de 3h à 180 °C. Le lavage du composé à l'éthanol permet l'élimination de la matière organique libre, tandis que sa calcination à 300 °C pendant 30 minutes décompose la matière organique liée à la matrice pour former de l'oxyde de zinc ZnO pur ou dopé, du dioxyde de carbone (CO_2), NO_y de l'eau (H_2O). Ce processus thermique est crucial pour obtenir du ZnO avec une morphologie plus homogène, produisant des structures de meilleure qualité pour des applications avancées. Lors de cette décomposition, une perte de masse de 85 % a été observée par analyse thermogravimétrique (ATG) due à l'élimination de CO_2 et H_2O (Figure 3.7).

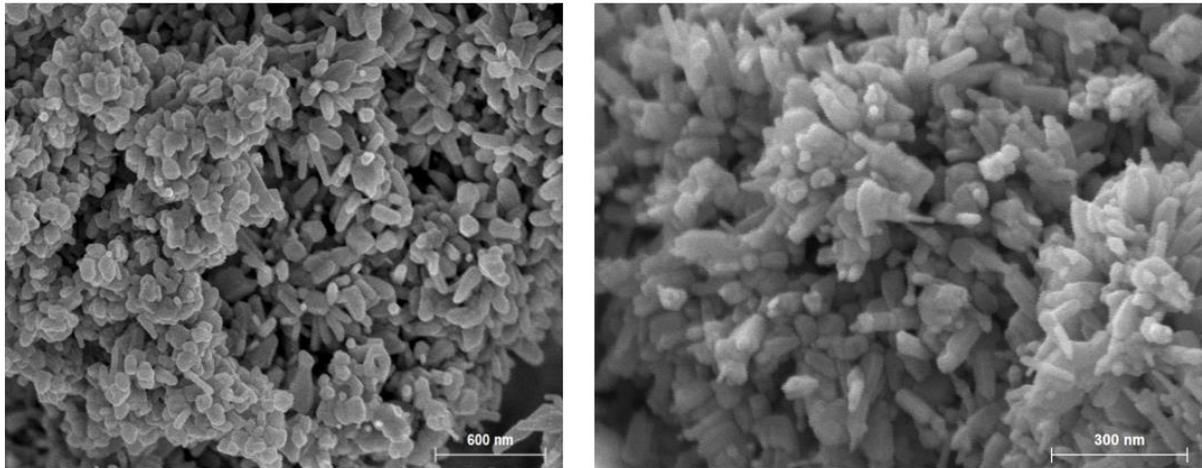


Figure 3.10 Images MEB pour différents grossissements des NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ synthétisées avec lavage à l'éthanol par centrifugation et traitement thermique durant 3h à 180 °C et 30 min à 300 °C.

La pureté de la phase obtenue est confirmée par l'analyse de la diffraction des rayons X, toutes les raies du diffractogramme correspondant à la figure 3.11 sont indexées à la structure wurtzite de l'oxyde de zinc. Aucune trace d'impureté n'est détectée, ce qui valorise l'effet du lavage de la poudre par l'éthanol et le traitement thermique à 300°C pendant 30 min.

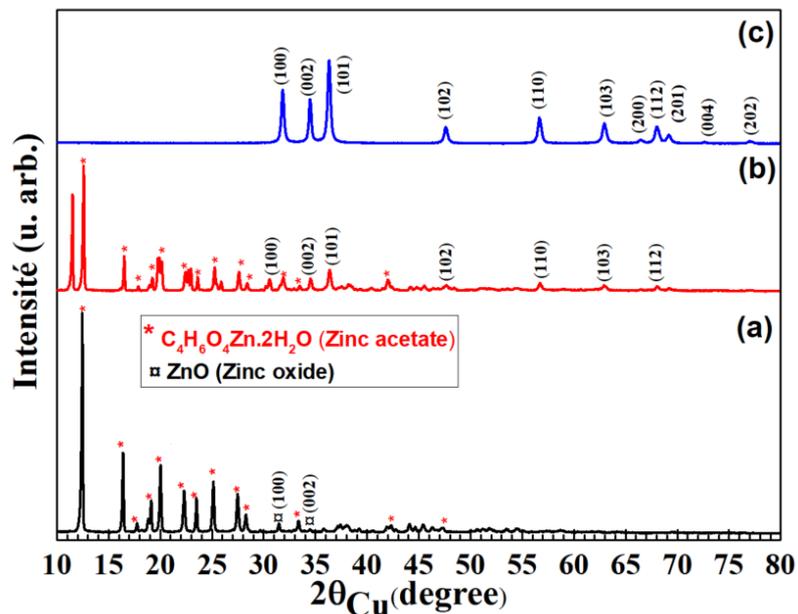


Figure 3.11 Spectres DRX de NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ élaborées : (a) sans nettoyage ni traitement thermique; (b) sans nettoyage et avec traitement thermique durant 3h à 180 °C; (c) avec lavage à l'éthanol par centrifugation et traitement thermique durant 3h à 180 °C et 30 min à 300 °C.

A partir du bilan ressorti de l'étude des résultats DRX sur les trois protocoles de synthèse, nous pouvons constater l'évolution de l'élimination des phases secondaires issues des précurseurs utilisés. En effet, lorsque les NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ sont initialement synthétisées à partir d'un protocole sans nettoyage et sans traitement thermique, la majorité des raies de diffraction observées sont attribuées aux précurseurs. En appliquant un traitement thermique au cours du protocole de synthèse, nous constatons que, bien que la phase ZnO soit discernable, de nombreuses phases secondaires issues des précurseurs demeurent présentes. Cependant dans le cas de l'étape de lavage à l'éthanol, suivie d'un traitement thermique, les analyses obtenues indiquent uniquement la structure hexagonale wurtzite de ZnO exempte de toutes autres phases secondaires. Cependant, face à la problématique du faible rendement expérimental et dans le souci d'augmenter la quantité de poudre récupérée en fin de protocole, l'étape de lavage initial et récupération des NPs par centrifugation a été remplacée par une étape de filtration de celles-ci à travers un dispositif de filtrage Büchner avant de procéder au traitement thermique. Le protocole détaillé de cette méthode alternative est présenté au prochain paragraphe.

3.1.5 Synthèse des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ avec étape de nettoyage par filtrage Buchner et avec traitement thermique

Suite à la faible masse de poudre récupérée, nous avons opté pour un nettoyage par filtrage Buchner. En effet, la filtration Büchner, ou filtration sous vide, permet de séparer rapidement un solide d'un liquide. Elle permet par ailleurs de sécher partiellement le solide. Elle est appliquée en fin de synthèse. La figure 3.12 représente le dispositif expérimental Buchner utilisé pour la synthèse des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$.

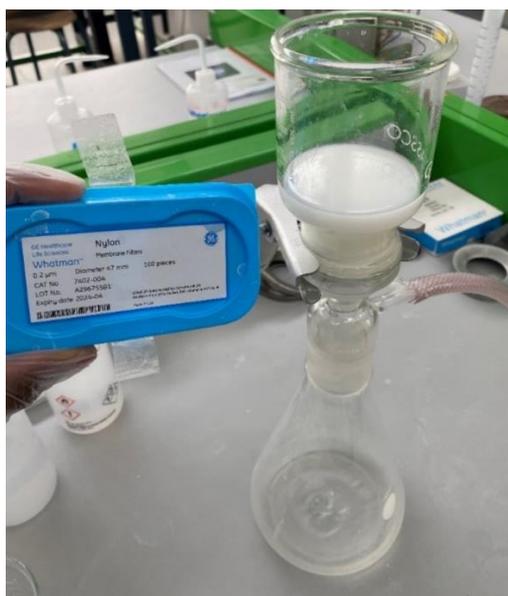


Figure 3.12 Dispositif expérimental Buchner pour le filtrage des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$.

Les NPs récupérées en fin de synthèse subissent au cours de ce protocole une étape de lavage à l'éthanol et par la suite une filtration à travers un Büchner. Les procédures de lavage et filtration sont détaillées comme suit. Un volume de 100 ml d'éthanol est introduit dans le bécher contenant les nanopoudres préalablement synthétisées. L'ensemble étant placé dans un bain à ultrasons opéré par un appareil Elma D-78224 Singen/Htw à une fréquence de 35 kHz pendant 10 minutes. Les NPs sont ensuite récupérées de la solution par filtration, en utilisant un filtre à membrane en nylon de 0,2 μm . Ce processus répété trois fois avant le séchage. À la suite de ces opérations, les NPs subissent un traitement thermique dans un four de marque Nabertherm LE 6/11/B150 durant 3 h à 180 °C et 30 minutes 300 °C sous air. Le choix de cette température pour le traitement thermique est justifié en raison des analyses thermogravimétriques qui ont été réalisées sur les NPs de $\text{Zn}_{0,97}\text{Al}_{0,03}\text{O}$. Le spectre de l'analyse thermogravimétrique (ATG) réalisée sur les NPs de $\text{Zn}_{0,97}\text{Al}_{0,03}\text{O}$ avec filtrage Buchner, sans traitement thermique est illustrée sur la figure 3.13. On remarque que la température optimale pour le traitement thermique des NPs est identique à celle obtenue par centrifugation. En revanche, une amélioration du pourcentage de perte de masse a été constatée. En effet, pour les NPs obtenues par filtrage Buchner le pourcentage de perte de la masse s'élève à 79,05% contre 85,08 % pour ceux obtenus par centrifugation, soit une amélioration de 6,03 %. Ce résultat remarquable met en évidence l'efficacité accrue de la méthode de filtrage Buchner vis-à-vis l'élimination d'impuretés libres, optimisant ainsi leur pureté et qualité.

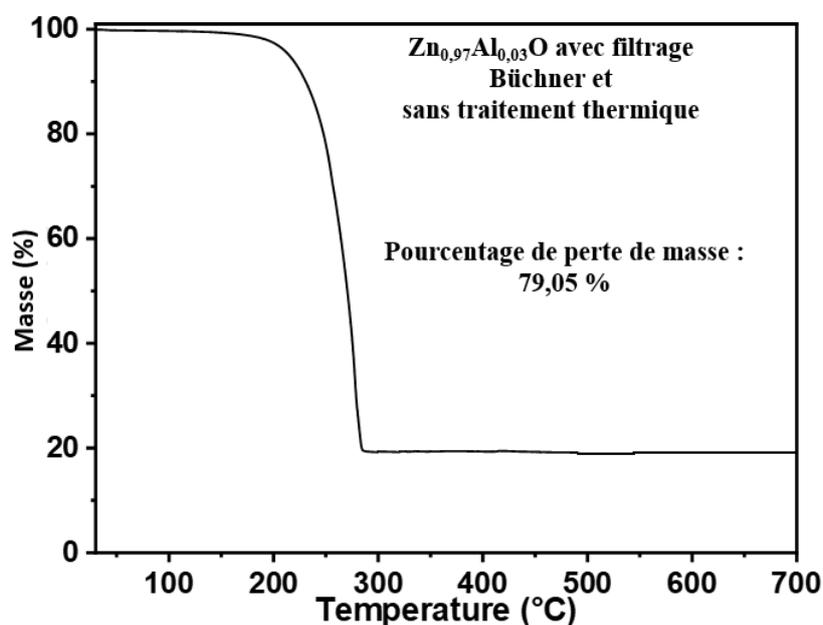


Figure 3.13 Spectre d'analyse thermogravimétrique (ATG) réalisée sur des NPs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ élaborées avec filtrage Buchner et sans traitement thermique.

Les différentes étapes associées au protocole de synthèse de NPs de $\text{Zn}_{0,97}\text{Al}_{0,03}\text{O}$ avec filtrage Buchner et traitement thermique est représenté sur la figure 3.14.

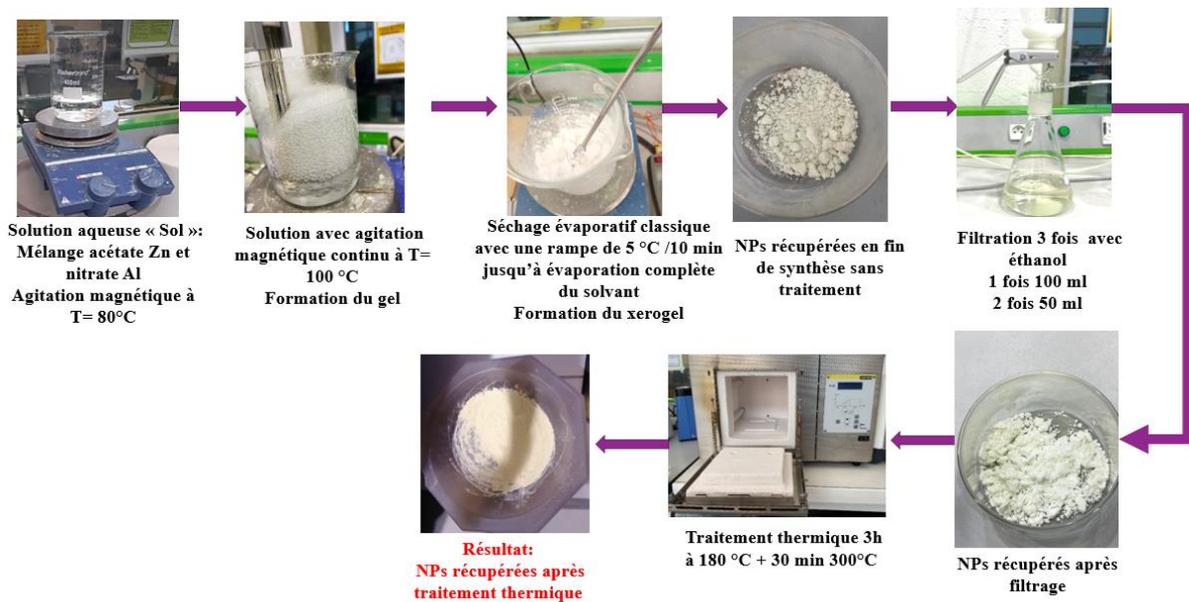


Figure 3.14 Protocole de synthèse de NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ avec nettoyage à l'éthanol par filtrage Buchner et traitement thermique durant 3h à 180 °C et 30 min à 300 °C.

Au terme de ce protocole, les NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ synthétisées seront caractérisées au paragraphe suivant dont le but est de déterminer leurs propriétés physico-chimiques et concevoir à partir de celles-ci une cible de pulvérisation.

3.2 Résultats de caractérisation des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ obtenues avec étape de nettoyage par filtrage Buchner et avec traitement thermique

3.2.1 Caractérisations structurales et morphologiques : DRX, MEB et MET

Les propriétés structurales des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ obtenues à partir du dernier protocole optimisé ont été analysées par la diffraction des rayons X. La figure 3.15 indique les diffractogrammes obtenus à différentes concentrations $[Al]/[Zn]$ (0, 1, 2, 3 et 4 %). Les raies de DRX relevées sur les diffractogrammes associés à chaque échantillon sont typiquement celles de la structure hexagonale wurtzite du ZnO. Dans la limite de la détection de diffraction des rayons X, aucune présence de phases secondaires dans les NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ n'a été observée.

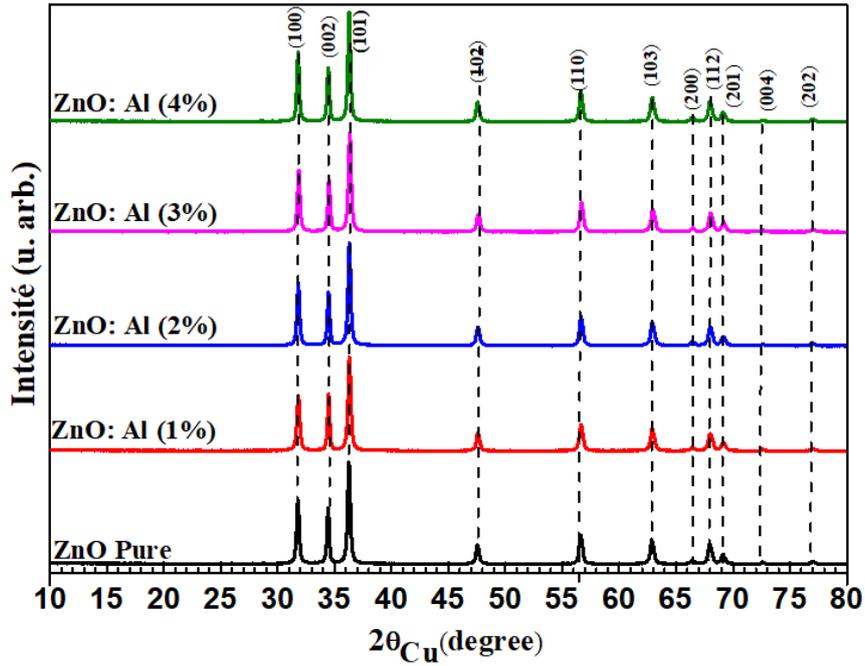


Figure 3.15 Spectres de DRX des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ pour différentes concentrations de dopage en aluminium, obtenues avec nettoyage à l'éthanol par filtrage Buchner et traitement thermique durant 3h à 180 °C et 30 min à 300 °C.

Les angles de diffraction 2θ , où les pics sont observés, sont localisés aux positions angulaires 2θ : 31.76°, 34.42°, 36.26°, 47.55°, 56.61°, 62.89°, 66.41°, 67.98°, et 69.15°. Ces positions de pics de diffraction concordent parfaitement avec les données référencées sur la fiche JCPDS N° 36-1451, spécifique à la structure wurtzite du ZnO. Par ailleurs, l'élargissement de la largeur des pics de diffraction sur les diffractogrammes suggère une taille nanométrique des cristallites. La bonne résolution des pics des diffractogrammes DRX des NPs confirme la bonne qualité cristalline de l'ensemble de nos échantillons confirmant ainsi la fiabilité du procédé de synthèse choisi.

Selon la loi de Bragg [165], la diffraction constructive des rayons X se présente quand l'angle de diffraction satisfait la relation (eq.3.1).

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\theta \quad (eq. 3.1)$$

Où n est l'ordre de diffraction ($n=1$), λ la longueur d'onde de rayon X et d est l'espacement entre les plans réticulaires (hkl).

Pour la structure hexagonale wurtzite de ZnO la distance inter-réticulaire peut être exprimée en fonction des paramètres de maille a et c suivant la relation [166] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (eq. 3.2)$$

Ainsi, en exprimant les distances inter-réticulaires pour les plans (100) et (002) on peut aisément déduire les paramètres de maille a et c :

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

Et

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

A partir de ces deux paramètres, on déduit le volume de la maille V donné par la formule suivante :

$$V(\text{\AA}) = a^2 c \quad (eq. 3.5)$$

La taille des cristallites le long de la direction (101) (le pic le plus intense) peut être déterminée à l'aide de la formule de Scherrer [167]

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta_{(101)} \cos \theta} \quad (eq. 3.6)$$

Où D est la taille des cristallites le long de la direction (101), λ la longueur d'onde des rayons X incidents, β_{hkl} la largeur du pic à mi-hauteur (FWHM) en radians et θ l'angle de Bragg.

La quantification et l'analyse des dislocations $\delta(nm)^{-2}$ en diffraction des rayons X sont donnés par la relation [168] :

$$\delta(nm)^{-2} = \frac{1}{D^2} \quad (eq. 3.7)$$

Le paramètre de microdéformation epsilon (ε) est déduit à partir de la relation suivante [168] :

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (eq. 3.8)$$

Les résultats obtenus à partir des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ que nous avons élaborées sont énumérés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 Paramètres structuraux de NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ obtenues à partir du protocole optimisé pour différentes concentration en aluminium.

$Zn_{1-x}Al_xO$	a (\AA)	c (\AA)	c/a	d (\AA)	V (\AA ³)	FWHM (°)	D (nm)	δ (*10 ⁻³ nm ⁻²)	ε *10 ⁻⁴
ZnO	3.2482	5.2051	1.6024	2.813	54.92	0.32347	25.8430	1.4973	0.4310
Zn _{0,99} Al _{0,01} O	3.2443	5.1981	1.6022	2.809	54.71	0.32982	25.3486	1.5562	0.4388
Zn _{0,98} Al _{0,02} O	3.2442	5.1977	1.6021	2.809	54.70	0.32151	26.0038	1.4788	0.4278
Zn _{0,97} Al _{0,03} O	3.2413	5.1971	1.6033	2.807	54.60	0.32025	26.1084	1.4670	0.4257
Zn _{0,96} Al _{0,04} O	3.2363	5.1861	1.6024	2.802	54.31	0.2595	27.1348	1.3581	0.4091

D'après le tableau 3.2, nous remarquons que la taille des cristallites est approximativement de 25 nm, et ne semble pas être influencée par la concentration de dopage. Afin de sonder l'irrégularité structurelle au sein des cristallites de NPs, il est pertinent de considérer la présence et la distribution des dislocations. En effet, les dislocations dans un cristal réfèrent à des défauts linéaires où l'arrangement atomique ordonné est perturbé. L'irrégularité de la structure cristalline, souvent exprimée par la densité de dislocation, est un paramètre crucial, car elle peut influencer significativement les propriétés physiques et mécaniques des NPs. Dans notre cas, la densité des lignes de dislocation au sein des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ subit

une décroissance quantitative, oscillant de $1,5562 \cdot 10^{-3}$ à $1,358110^{-3}$ lignes/nm². En parallèle, nous remarquons que le paramètre de microdéformation epsilon est de l'ordre de $4,310^{-5}$ pour les NPs de ZnO intrinsèque, et passe à une valeur de $4,110^{-5}$ pour le Zn_{0,96}Al_{0,04}O. La microdéformation est quasi-négligeable, ce qui peut expliquer la bonne incorporation de l'atome d'Al par substitution des sites de Zn dans la matrice du ZnO. En revanche, pour la taille des cristallites, l'approche simple utilisant l'équation de Debye-Scherrer ne peut pas être utilisée ici pour analyser les largeurs de raies, puisqu'elles évoluent avec l'angle de diffraction. L'approche Williamson-Hall [169] est donc plus appropriée. Cette approche explique que la largeur de raie comprend deux contributions majeures, provenant de la taille des NPs et d'une microcontrainte interne, due à l'incorporation de l'aluminium.

La relation de Williamson-Hall est décrite par l'équation suivante :

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (\text{eq. 3.9})$$

β est la largeur à mi-hauteur de la raie du pic (rad), θ l'angle de Bragg (rad), λ la longueur d'onde de la source de rayons X (ici 0,15406 nm), ϵ la microdéformation, k une constante géométrique prise égale à 0,9 et D (nm) la taille des cristallites. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la figure 3.16. Il est à noter que la taille des NPs et la microdéformation augmentent avec l'augmentation du dopage à l'Al.

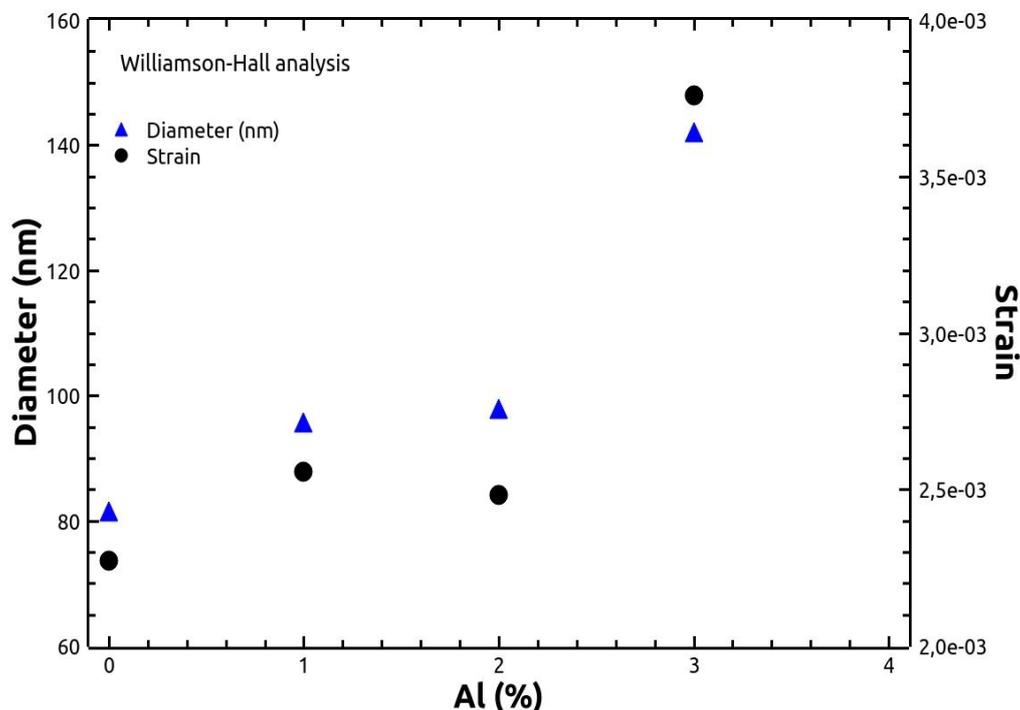


Figure 3.16 Evolution des tailles des NPs de Zn_{1-x}Al_xO et microdéformations en fonction de la concentration de dopage en aluminium par la méthode de Williamson Hall.

On remarque que la taille de cristallite obtenue à partir de la formule de Scherrer (25 nm) ne correspond pas à celle obtenue avec la méthode de Williamson-Hall qui varie de 80 nm pour le ZnO à 140 nm pour

le ZnO dopé Al. De ce fait, des analyses plus approfondies des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ par MEB et MET ont été nécessaires pour confirmer la taille exacte des NPs obtenues. La figure 3.17 indique les résultats observés au MEB pour les NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$. On observe des particules avec une mixité de morphologie sphérique et en forme de nanotiges avec une distribution de taille relativement faible. Par ailleurs, une morphologie similaire a été obtenue sur les NPs élaborées pour différentes concentrations en aluminium.

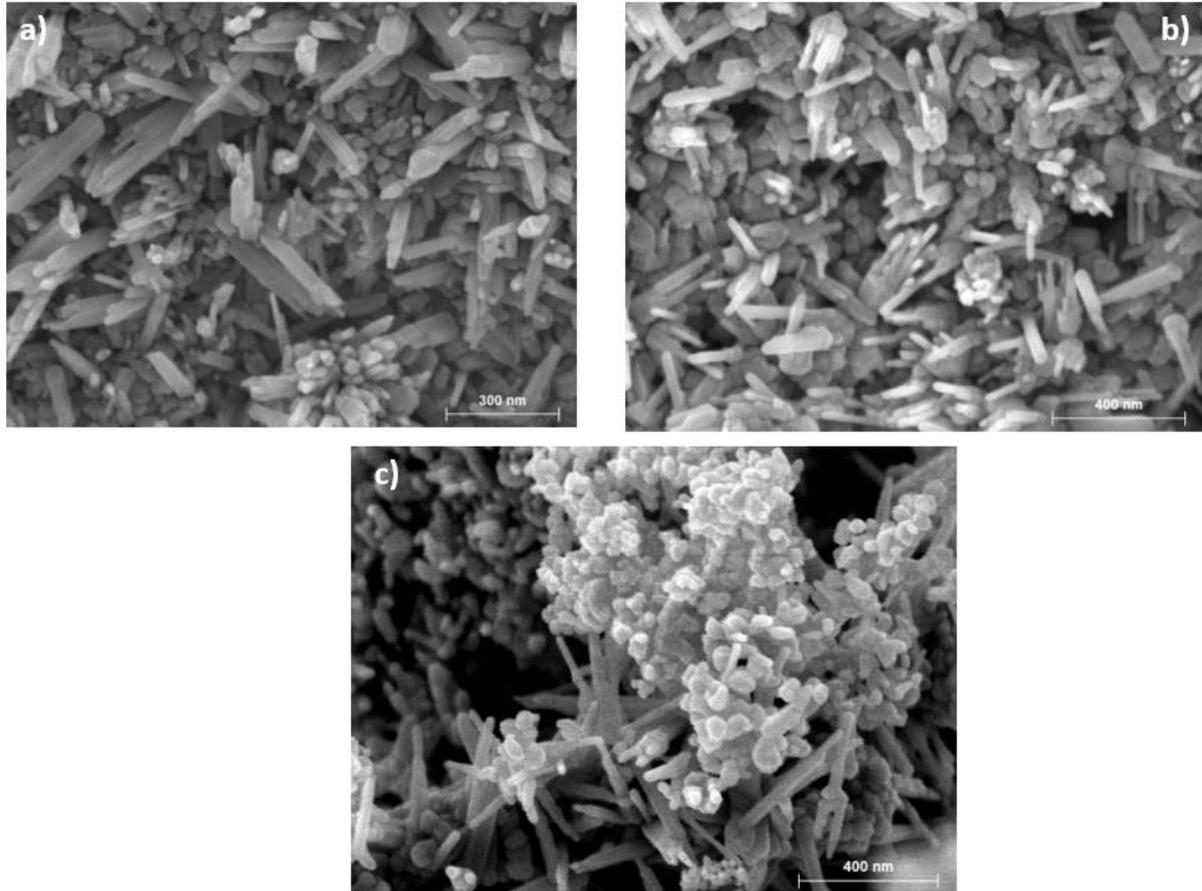


Figure 3.17 Imagerie MEB de la morphologie des NPs de élaborées avec nettoyage à l'éthanol par filtrage Buchner et traitement thermique durant 3h à 180 °C et 30 min à 300 °C : a) $Zn_{0,96}Al_{0,04}O$; b) $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$;c) $Zn_{0,98}Al_{0,02}O$.

L'une des caractéristiques distinctives observées dans la morphologie de ces NPs est la structure hexagonale wurtzite. Ce résultat est en accord avec les analyses de diffraction des rayons X, validant ainsi la structure du ZnO. Ce constat renforce l'idée que le protocole de synthèse adopté a permis de conserver la structure intrinsèque du matériau de départ. Afin d'affiner cette analyse sur la forme et la taille des particules, des analyses supplémentaires par MET ont été réalisées. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.18.

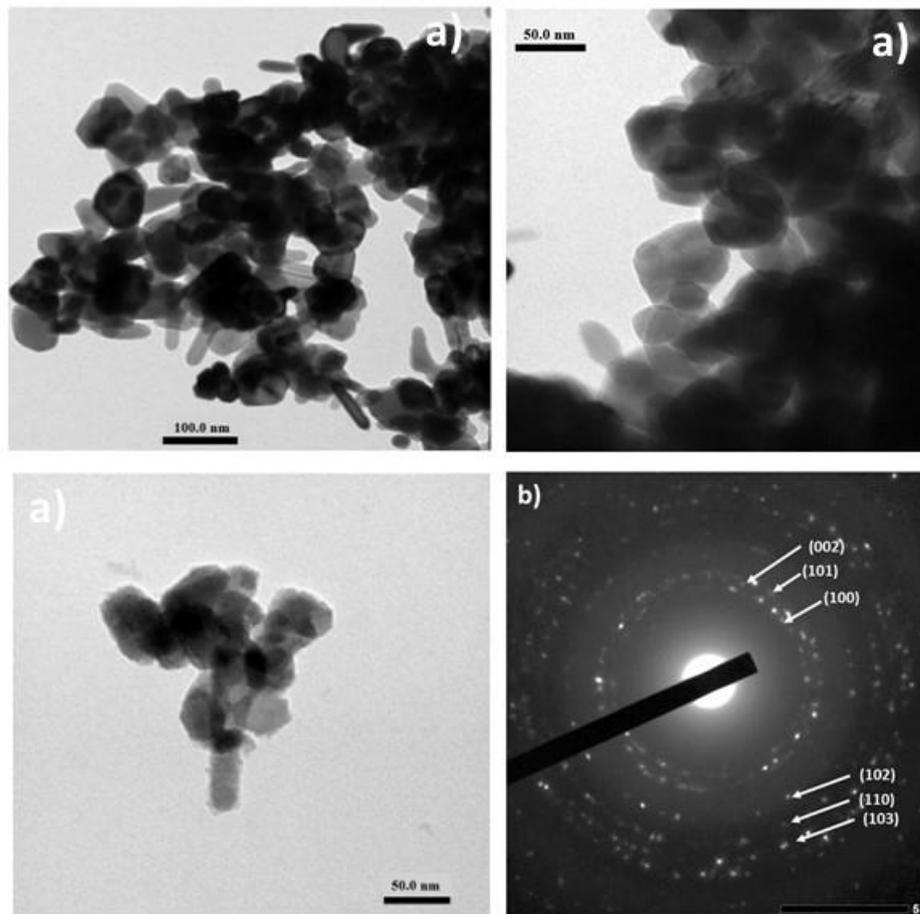


Figure 3.18 : a) HRTEM et b) TEM-SAED images de la morphologie des NPs de $Zn_{0,97}Al_{0,03}O$ élaborées avec nettoyage à l'éthanol par filtrage Buchner et traitement thermique durant 3h à 180 °C et 30 min à 300 °C.

Les images MET fournissent une perspective complète et détaillée sur la morphologie et la structure des NPs, complétant ainsi les analyses de diffraction des rayons X et offrant une meilleure compréhension des mécanismes de croissance et de leurs propriétés résultantes. Cette analyse offre un regard plus approfondi sur la structure, la morphologie et la taille des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$. En effet, l'écart entre les tailles des cristallites estimées par la méthode Williamson-Hall (WH) et celles observées par microscopie MEB et MET montre les limites potentielles de l'approche WH, en particulier lorsqu'elle est appliquée à des systèmes complexes comme les NPs dopées. Cette méthode, basée sur la diffraction des rayons X, estime la taille d'un seul arrangement de plan (101), ce qui peut entraîner des estimations erronées.

L'utilisation de la méthode d'affinage Rietveld à l'aide du logiciel MAUD offre une solution pour surmonter ces limites, il tient compte de tous les plans réticulaires représentant la NPs. Ce logiciel sophistiqué est spécialement conçu pour l'analyse des diffractogrammes de diffraction des rayons X, permettant une caractérisation plus précise des échantillons. Les résultats déduits à partir de cette méthode sont représentés sur la figure 3.19.

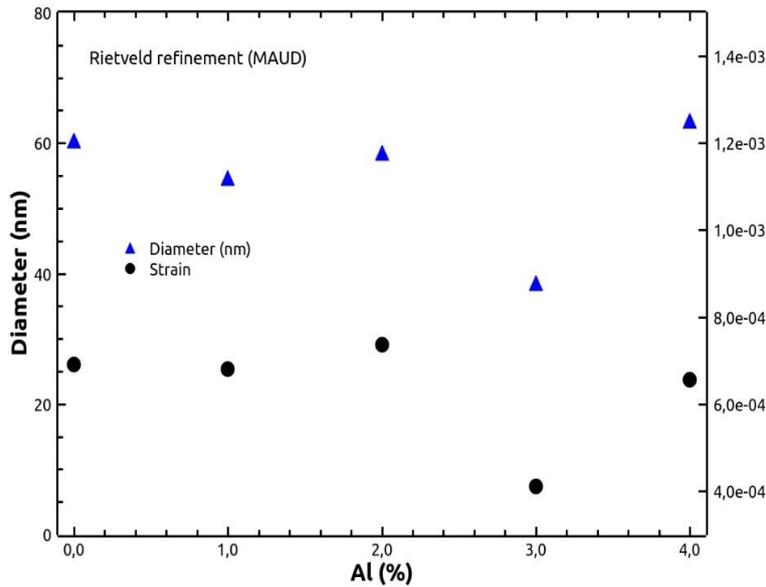


Figure 3.19 Evolution des tailles des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ et microdéformations en fonction de la concentration de dopage en aluminium, obtenues à partir du raffinement Rietveld à l'aide du logiciel MAUD.

Les résultats de cette nouvelle analyse sont beaucoup plus cohérents avec les résultats morphologiques. Une taille de nanoparticule constante d'environ 60 nm est obtenue, en adéquation avec les images de microscopie MEB et MET. De plus, les déformations déduites sont quasiment plus faibles, avec une indication de légère microdéformation. Cette observation est intéressante, car elle confirme une faible contrainte interne dans les NPs. En effet, l'atome d'Al, avec son rayon ionique de 0,54 Å inférieur à celui du zinc 0,74 Å, est capable de remplacer l'atome de Zn dans la matrice de ZnO sans perturber significativement sa structure. Cette substitution est probablement responsable de la faible microdéformation observée, où le réseau cristallin est légèrement étiré en raison de la différence de taille entre les ions aluminium et zinc. En plus, l'image SAED des NPs de ZnO dopées à 3 % d'Al montre clairement les indices de Miller pour une structure hexagonale wurtzite, cohérente avec les pics de diffraction XRD, confirmant ainsi la conservation de la structure hexagonale wurtzite malgré l'ajout d'aluminium.

En résumé, cette analyse approfondie offre une meilleure compréhension des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$, révélant une structure stable avec une déformation minimale, même après dopage à l'aluminium.

3.2.2 Caractérisation compositionnelle par spectroscopie : EDS

L'analyse par EDS a été utilisée pour déterminer la composition chimique élémentaire des échantillons de NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ synthétisées pour différentes concentrations en aluminium à partir du nouveau protocole sol-gel optimisé. Cependant, la présence de raies spécifiques dans un spectre EDS est indicative des éléments présents dans un échantillon. S'agissant des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$, on observe uniquement la présence de pics correspondant aux éléments Zinc (Zn), Oxygène (O) et Aluminium (Al) pour l'ensemble des échantillons. Ce résultat confirme ainsi la pureté des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ synthétisées, ce qui est déterminant pour de nombreuses applications. Les pourcentages atomiques obtenus des éléments présents confirment la bonne stœchiométrie, indiquant que le processus de synthèse a été bien maîtrisé.

Il est important de noter que, comme toute technique de caractérisation, l'EDS a une certaine marge d'erreur. Cependant, en tenant compte de cette marge d'erreur, il est clair que les NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ ont été synthétisées avec succès et avec une pureté élevée. Les pourcentages atomiques des éléments de Zn, O et Al sont résumés dans les tableaux insérés dans les spectres de la figure 3.20 qui illustre les résultats d'analyses EDS obtenus pour l'ensemble des échantillons.

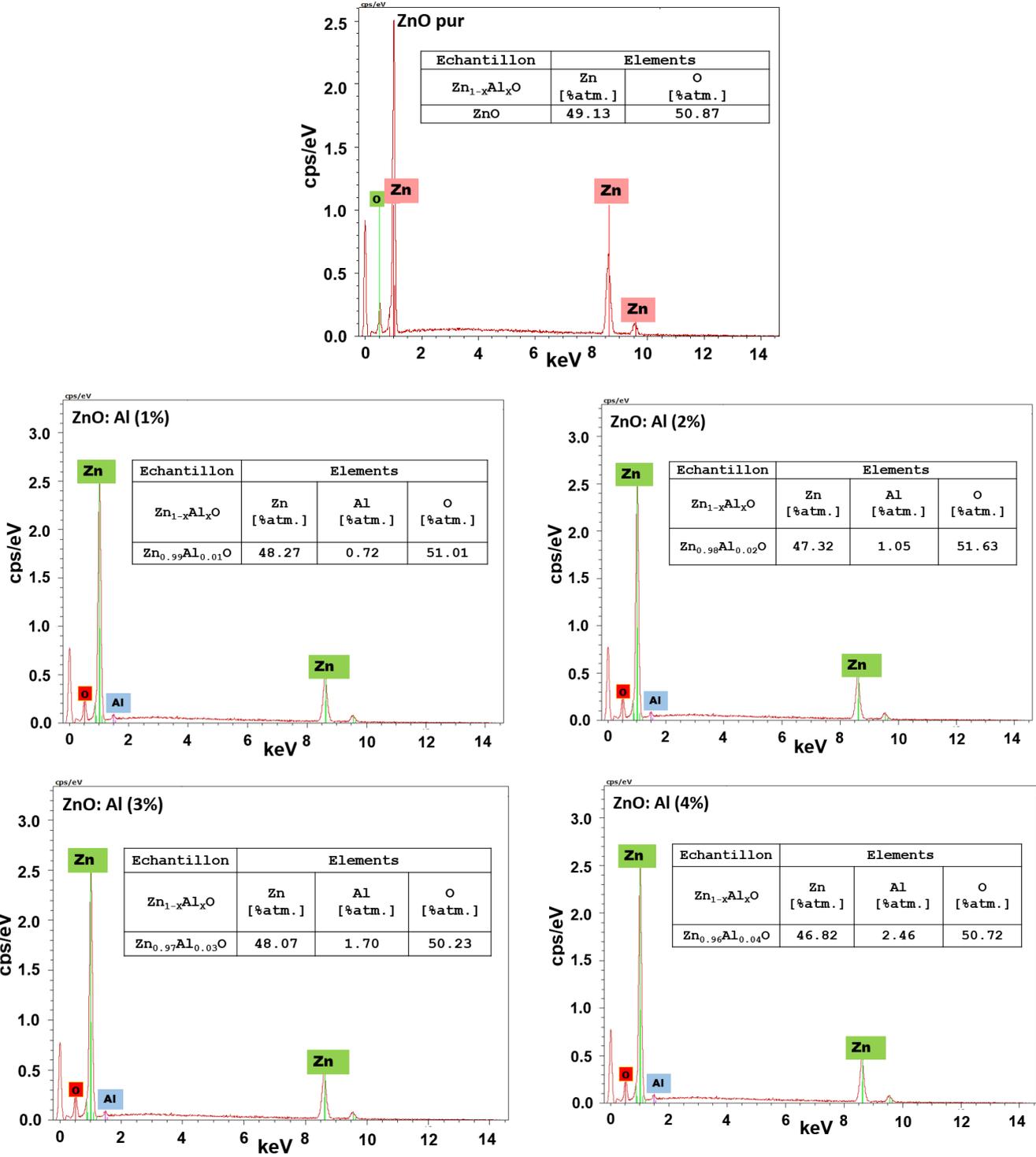


Figure 3.20 Analyses EDS des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ élaborées à partir du protocole optimisé pour différentes concentrations de dopage en aluminium

3.2.3 Caractérisation par spectroscopie Raman

Afin de consolider les résultats d'analyses DRX et confirmer la formation d'une phase unique ZnO à travers les NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$, des analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées. Le ZnO appartient à un groupe d'espace C_{6v}^4 (P63mc) et se compose de quatre atomes par maille unitaire. Dans cette configuration, il présente douze modes de phonons actifs pour le Raman. Cela correspond à trois modes acoustiques - un longitudinal (LA) et deux transversaux (TA) ainsi que neuf modes optiques, subdivisés en trois longitudinaux (LO) et six transversaux (TO). Ces modes et les déplacements atomiques qui leur sont associés sont illustrés dans la figure 3.21.

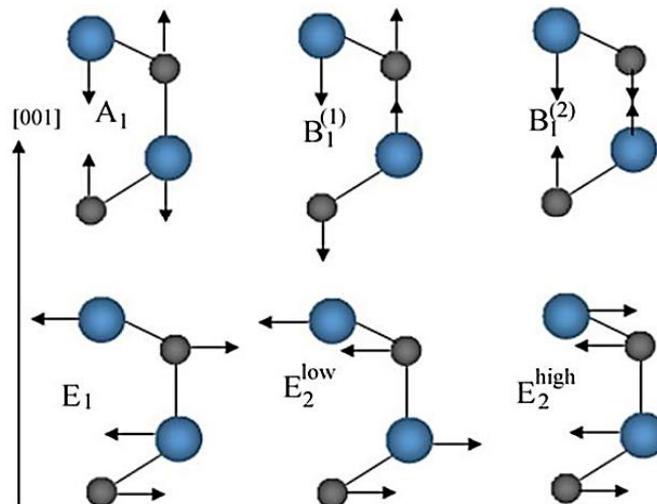


Figure 3.21 Déplacements atomiques associés aux modes optiques de vibration des cristaux de structure wurtzite [170].

En effet, la spectroscopie Raman exploite la théorie des groupes pour identifier les modes vibratoires d'une structure cristalline. Dans le cas du ZnO, il existe plusieurs modes, issus des représentations irréductibles A_1 , B_1 , E_1 et E_2 . Les modes A_1 et B_1 , étant unidimensionnels, correspondent à des vibrations le long de l'axe cristallographique $[001]$, tandis que les modes E_1 et E_2 , bidimensionnels, décrivent des vibrations dans le plan perpendiculaire à cet axe. La distinction entre ces modes réside aussi dans leur activité optique. Tandis que les modes B_1 restent optiquement silencieux, les modes E_2 sont spécifiquement actifs en Raman, mais inactifs en infrarouge. Les modes A_1 et E_1 , quant à eux, sont visibles à la fois en Raman et en infrarouge, marquant leur nature polaire où les sous-réseaux anionique et cationique vibrent en opposition de phase. À l'inverse, les modes E_2 et B_1 ne sont pas polaires, avec des vibrations opposées entre ions identiques, rendant ces modes invisibles en infrarouge. Parmi tous ces différents modes, le plus significatif à considérer est celui de $E_2(\text{high})$, car il est le plus souvent identifié dans les spectres Raman du ZnO. La figure 3.22 illustre les spectres Raman des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$. L'analyse des spectres Raman des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ révèle plusieurs caractéristiques clés, en accord avec la littérature existante [171]. Les pics observés à 331 cm^{-1} , 431 cm^{-1} et 584 cm^{-1} sont typiques des modes vibratoires

du ZnO. Le pic le plus intense, situé à 436 cm^{-1} , correspond au mode E_2 (high), caractéristique des vibrations du réseau de ZnO hexagonal wurtzite, et est souvent associé à la qualité cristalline du matériau [172,173]. Ce mode est connu pour être sensible à la présence de défauts et d'impuretés [174]. Par ailleurs, l'excellente résolution du pic révèle une très bonne qualité cristalline des NPs. D'autre part, il est sans shift notable par rapport à la position de son mode vibratoire (environ 1 cm^{-1} par rapport à sa position théorique) pour toutes les concentrations en aluminium. Ceci signifie que l'augmentation du dopage n'altère pas la structure cristalline et par conséquent la matrice du ZnO est quasiment libre de stress. Ceci est en bon accord avec la faible valeur de microdéformation déduite de nos raffinements de Rietveld obtenu à l'aide des résultats de diffraction des rayons X, en tenant compte de la déformation des phonons potentiels publiés par Callsen et al. [175]. Le pic à 331 cm^{-1} est attribué au second ordre des phonons E_2 (low), tandis que le pic à 584 cm^{-1} est généralement associé au mode E_1 (LO), souvent indicatif de la présence de défauts structuraux (lacunes d'oxygène et interstitiels de zinc) [175] et de dopage à travers l'introduction de porteurs de charge supplémentaires. Ces résultats confirment la présence et l'incorporation d'aluminium dans la matrice de ZnO. Ces interprétations sont en accord avec de nombreux travaux rapportés dans la littérature [176–178].

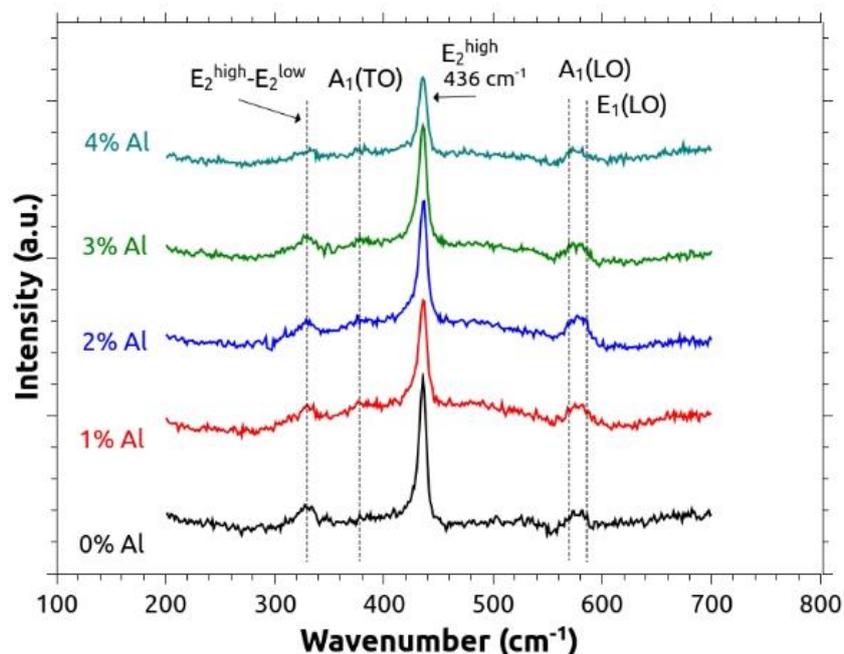


Figure 3.22 Spectres Raman des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ obtenues à partir du protocole optimisé pour différentes concentrations de dopage en aluminium.

3.2.4 Caractérisation optique : spectrophotométrie UV-Vis-PIR

Les NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ ont été analysées par spectroscopie optique UV-Vis après leur dispersion dans de l'éthanol à l'aide d'un bain à ultrasons. Les spectres d'absorption enregistrés sur les échantillons obtenus, dans la plage de longueurs d'onde allant de 200 nm à 800 nm, sont illustrés dans la figure 3.23. Ils montrent un seul pic caractéristique à 370 nm. Celui-ci est typiquement associé à l'absorption optique du ZnO dans le proche visible résultant ainsi des transitions électroniques entre la bande de valence

(O_{2p}) et la bande de conduction (Zn_{3d}) [179]. Nous n'avons pas observé la présence d'autres pics dans les différents spectres des échantillons. Ces résultats sont en corrélation avec ceux de DRX, Raman et EDS qui montrent respectivement la très bonne qualité cristalline sans phases secondaires et la haute pureté des NPs synthétisés. La détermination de valeur de la bande interdite optique pour ces NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ peut être effectuée en utilisant la relation ci-dessous [180] :

$$E_g(eV) = \frac{1240}{\lambda_0} \quad (eq. 3.10)$$

Avec,

- E_g l'énergie de gap de la bande interdite en eV,
- λ_0 la longueur d'onde en nm.

L'évaluation de la bande interdite optique des NPs peut être déduite à partir du spectre UV-Vis, notamment en identifiant le point λ_0 où la zone linéaire du spectre d'absorbance croise la zone où l'absorbance reste constante, comme illustrée dans la figure 3.23. Pour les NPs $Zn_{1-x}Al_xO$, cette bande interdite a été estimée à 3,35 eV. Ces résultats sont en accord avec le gap théorique confirmant la potentialité de notre procédé original sol gel aqueux pour la synthèse des nanoparticules.

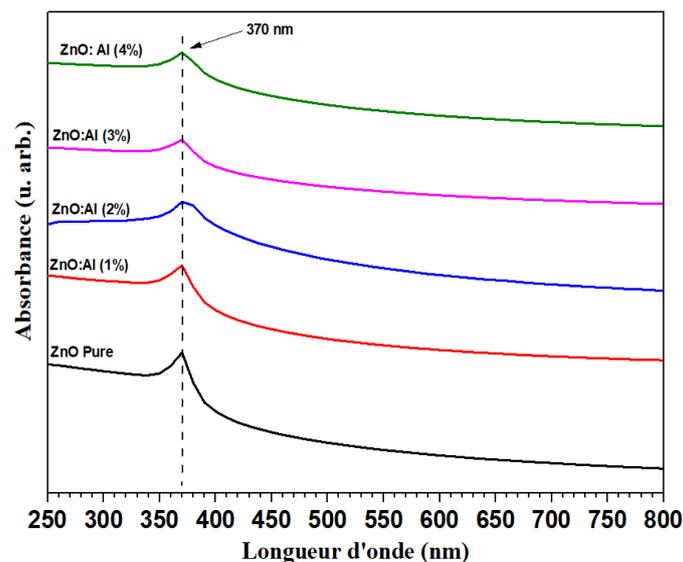


Figure 3.23 Spectres d'absorption optique des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ obtenues à partir du protocole optimisé pour différentes concentrations de dopage en aluminium.

3.2.5 Caractérisation optique : photoluminescence (PL)

La photoluminescence (PL) est classée parmi les techniques les plus puissantes pour étudier les propriétés intrinsèques et les défauts donnant lieu à des niveaux d'énergie dans le gap des semi-conducteurs. Elle peut qualifier également la qualité et la pureté des matériaux étudiés. Comme c'est déjà rapporté dans la bibliographie du chapitre 1, les bandes d'émissions pouvant ressortir d'une analyse des spectres de photoluminescence de l'oxyde de zinc sont : l'émission excitonique (NBE) *Near Bande Emission* qui est due à la recombinaison d'une paire électron-trou créée après l'absorption d'un quantum d'énergie

supérieure au gap et l'émission DLE (*Deep Level Emission*) corrélée aux défauts intrinsèques ou extrinsèques dans le ZnO. Ces défauts peuvent être attribués respectivement aux lacunes d'oxygène (V_O), lacune de zinc (V_{Zn}), les interstitiels d'oxygène (O_i) et de zinc (Zn_i) ou aux impuretés extrinsèques telles que les dopages [51].

Il faut savoir également que la qualité cristalline d'un matériau semi-conducteur est jugée à partir du rapport d'intensité de l'émission (NBE) et celle de la (DLE). La détermination de cette caractéristique est donc associée à l'importance de ce rapport.

Sur les NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ synthétisés à partir du procédé optimisé, des analyses de (PL) ont été effectuées à une température de 20K afin de remonter à la nature des défauts structuraux présents dans les échantillons. Dans un premier temps, les spectres de (PL) de ces NPs ont été enregistrés dans la gamme de longueurs d'onde de 300-700 nm et les résultats obtenus sont montrés sur la figure 3.24. Le balayage réalisé couvre à la fois la région du proche du bord de bande (NBE) et celle d'émission profonde (DLE). Dans la zone proche du bord de bande, nous observons deux pics (3.346 eV) et (3.303 eV) dominants, attribués respectivement à l'exciton lié aux donneurs (D_0X) et à la recombinaison de paires donneur-accepteur (DAP). Cependant, le phénomène le plus marquant de cette analyse est associé au fait que même avec une augmentation du niveau de dopage dans les NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$, les bandes d'émissions profondes liées aux défauts structuraux n'existent pas. Ceci affirme la haute qualité du matériau étudié, quelle que soit la teneur en dopage utilisée.

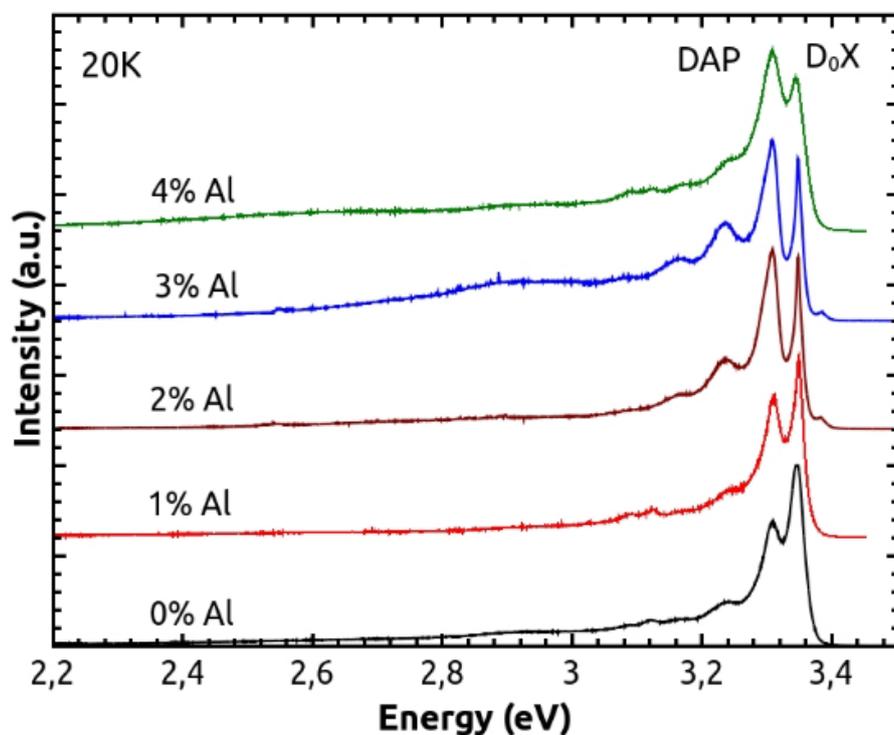


Figure 3.24 Spectre de photoluminescence à 20K des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ obtenues à partir du protocole optimisé pour différentes concentrations de dopage en aluminium avec un large scan.

Dans un second temps, une analyse (PL) avec un pas de balayage plus étroit est effectuée sur les différents échantillons afin d'étudier minutieusement la région proche du bord de bande. Les spectres

(PL) obtenus sont illustrés sur la figure 3.25. On distingue l'exciton libre à une énergie de 3,384 eV, sa position est légèrement inférieure de 1 à 2 meV par rapport à certains résultats rapportés dans la littérature [181]. Cette très faible variation est probablement due à l'effet d'une insignifiante contrainte de traction localiser dans nos échantillons, en bonne corrélation avec les résultats obtenus par DRX. L'exciton lié au D_0X à 3,348 eV, suivi de la raie DAP à 3,308 eV et associé à sa réplique de phonon LO à 3,238 eV ont été identifiés.

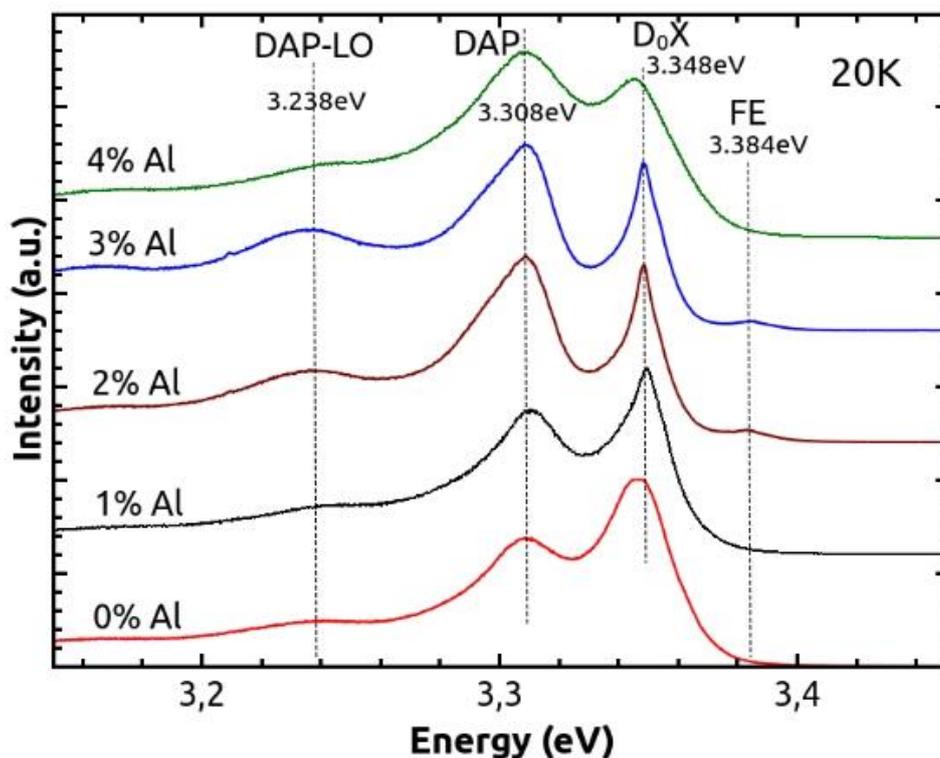


Figure 3.25 Spectre de photoluminescence à 20K des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ obtenues avec un scan proche de la limite de la bande (NBE).

En effet, nous remarquons également que le rapport d'intensité entre les raies D_0X et DAP s'inverse progressivement avec l'augmentation de la concentration de dopage en Aluminium dans la matrice ZnO nos. En revanche, face à l'absence d'émissions profondes, on peut s'interroger de l'effet de la température sur ces résultats, car les émissions liées aux défauts structuraux sont généralement favorisées à haute température. Pour étudier cet aspect, des analyses de PL ont été menées sur tous les échantillons à différentes températures de 20 à 300 K. Les résultats illustrés dans la figure 3.26 ne montrent aucune apparition de ces défauts. Par ailleurs, à des températures élevées, il est seulement possible de constater l'élargissement et la diminution de l'intensité des raies (PL) proches du bord de bande.

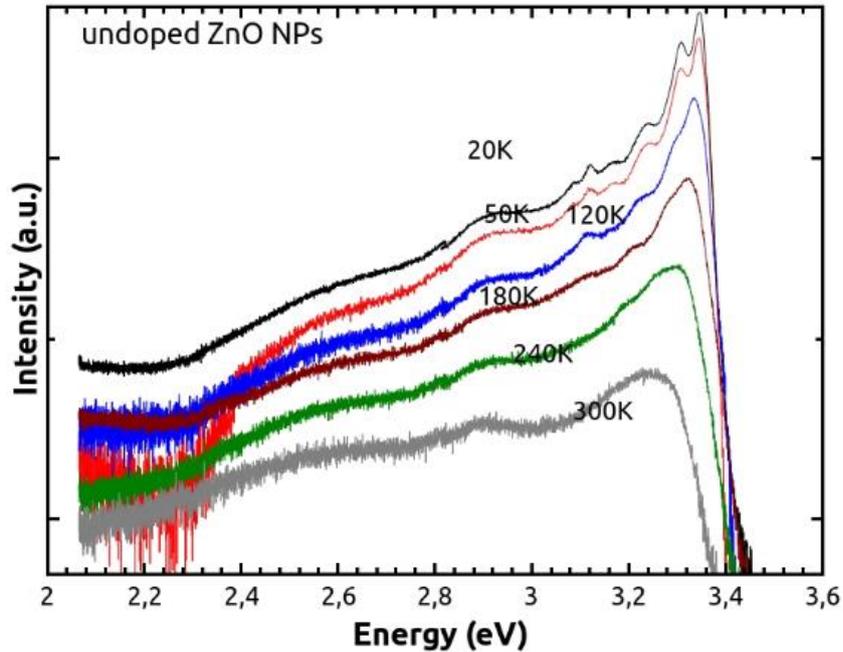


Figure 3.26 Spectre de photoluminescence à différentes températures des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ obtenues avec un large scan.

En conclusion, l'étude approfondie menée à partir des mesures de photoluminescence montre clairement la potentialité du nouveau protocole sol-gel aqueux que nous avons optimisé pour synthétiser des NPs de ZnO dopé Aluminium de haute qualité et sans défauts structuraux.

3.3 Mécanismes chimiques réactionnels : effet de la masse du précurseur de zinc

3.3.1 Effet sur le pH du milieu réactionnel

La synthèse de NPs de ZnO à partir de l'acétate de zinc est un processus minutieux où le pH du milieu réactionnel exerce une influence prédominante. Lors de la synthèse par la méthode sol-gel, le pH régule les mécanismes d'hydrolyse et de condensation pendant la formation du gel, affectant conséquemment la morphologie des nanoparticules de ZnO. Des études menées par Li et al [182] indiquent que le pH peut modifier substantiellement la taille des particules ainsi que la quantité de noyaux et d'unités de croissance du ZnO [183]. Cependant, en présence de nitrate d'aluminium, des réactions complexes peuvent se produire conduisant à la formation d'oxydes mixtes ou dopés. La nature exacte de ces réactions dépendra des conditions expérimentales, des concentrations des précurseurs et du pH de la solution. Il convient de noter que la compréhension précise des mécanismes chimiques réactionnels impliqués dans la synthèse de $Zn_{1-x}Al_xO$ est essentielle pour contrôler les propriétés finales des NPs.

La synthèse des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ à partir d'acétate de zinc dihydraté et de nitrate d'aluminium dans un milieu aqueux optimisé sol-gel, nous a permis d'ouvrir des perspectives intéressantes sur les propriétés structurales, morphologiques et optoélectroniques des échantillons obtenus. Cette étude approfondie révèle l'importance cruciale dans la compréhension des mécanismes chimiques réactionnels pour contrôler les caractéristiques finales des NPs. Ceci a motivé une investigation détaillée que nous avons menée sur l'évolution du pH au cours des réactions chimiques de synthèse. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 Evolution du pH en fonction des masses d'acétate de zinc pour 16, 30 et 60 g.

Temps (min)	0	5	10	12	15	20	30	40	45	50	55	60	65	75
pH (60 g)	6,52	-	5,18	-	5,02	5	-	4,71	4,66	-	4,52	4,5	4,66	-
pH (30 g)	7,1	5,31	-	5,2	5,07	-	-	4,8	-	4,78	-	4,66	-	4,66
pH (16 g)	6,4	-	5,44	-	5,35	-	5,13	5,1	-	-	4,78	4,7	-	-

Durant la synthèse de NPs, les variations de pH peuvent avoir une influence importante sur la morphologie, la taille et la cristallinité des particules formées. En effet, le pH peut influencer la germination, la nucléation et la croissance des particules [184]. Dans notre cas, la synthèse des NPs de ZnO : Al s'effectue dans un milieu dont le pH devient progressivement acide. Cette acidification pourrait résulter de la libération de protons (H^+) au fur et à mesure de la progression de la réaction. En conséquence, il est fortement probable que le mécanisme réactionnel de formation sol en milieu légèrement acide soit prédominant. La figure 3.27 illustre les étapes décrivant le mécanisme de synthèse de l'oxyde de zinc (ZnO) à partir de l'acétate de zinc en milieu aqueux sans additif acide. Pour simplifier, le dopage avec l'Aluminium n'est pas considéré dans ce mécanisme.

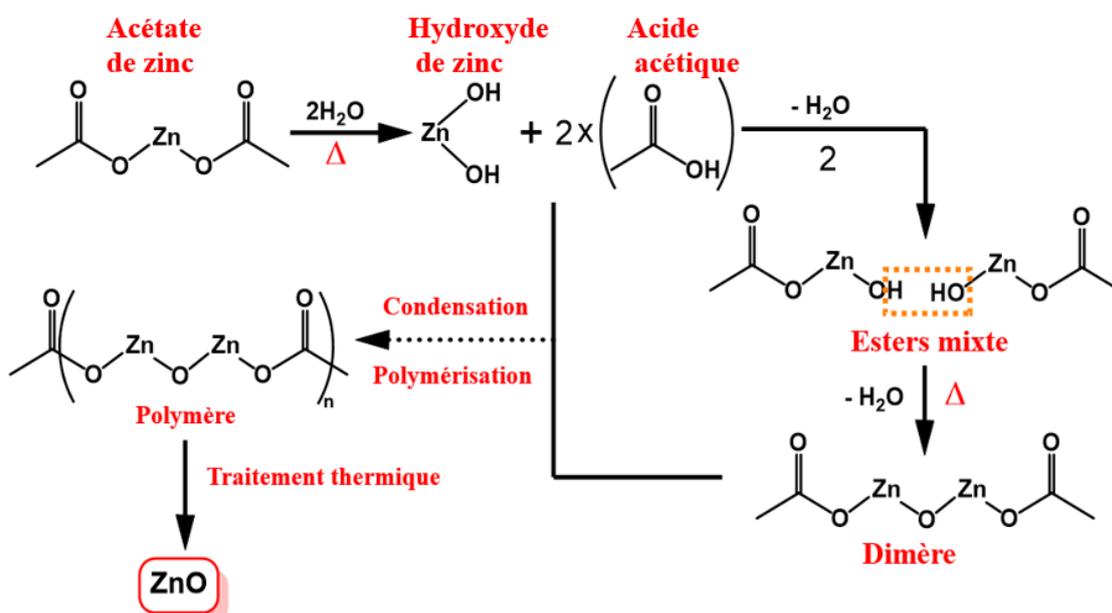
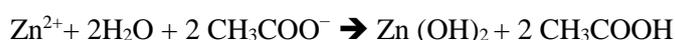


Figure 3.27 Mécanisme de synthèse du ZnO à partir de l'acétate de zinc en milieu aqueux sans additif acide.

A partir de ce mécanisme de synthèse, dans un premier temps une dissociation de l'acétate de zinc dans l'eau se produit sous l'effet de température pour former des espèces ioniques de zinc (Zn^{2+}) et d'acétate (CH_3COO^-) dans l'eau d'après la réaction :



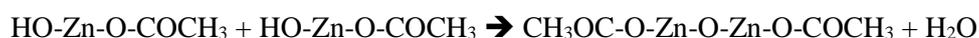
Par la suite, en présence d'eau, les ions zinc (Zn^{2+}) réagissent avec les molécules d'eau pour former des complexes hydroxydes ($Zn(OH)_2$) et de l'acide acétique (CH_3COOH), responsable du pH acide, selon la réaction d'hydrolyse suivante :



A l'étape suivante, en présence de l'acide acétique et de l'hydroxyde de zinc dans le milieu réactionnel, à la même température, une première condensation se produit. En effet, l'hydroxyde de zinc ($Zn(OH)_2$) réagit avec l'acide acétique (CH_3COOH) pour former un ester mixte $HO-Zn-O-COCH_3$. Cette réaction élimine une molécule d'eau au cours de ce processus. L'ester mixte formé est un composé dans lequel un groupe hydroxyle est remplacé par un groupe acétate comme indiqué dans la réaction ci-après :



Par ailleurs, les deux molécules d'ester mixte de zinc réagissent entre elles pour former un dimère ($CH_3OC-O-Zn-O-Zn-O-COCH_3$) en éliminant une molécule d'eau par évaporation. Ce processus crée une liaison entre deux atomes de zinc via un pont OXO ($-O-Zn-O-$), formant ainsi un composé plus complexe d'après la réaction suivante :



Enfin, le mécanisme réactionnel de synthèse se poursuit par une condensation successive des unités monomériques, formant ainsi un polymère ($(-Zn-O-Zn-O-COCH_3-)_n$). Chaque réaction de condensation libère une molécule d'eau et crée une liaison OXO entre les unités de zinc. Le processus se termine naturellement lorsque toutes les molécules d'eau ont été consommées.

En absence d'additif acide, cette réaction se produit lentement du fait que le milieu n'est pas fortement acide. Ceci conduit à la formation de sol et non pas un précipité rapide, qui laisse place à une croissance progressive des chaînes polymériques (xérogels).

Un traitement thermique doit être réalisé pour éliminer toute la matière organique dans le xerogel et former ainsi les NPs de ZnO.

Cette étude a ainsi permis d'approfondir la compréhension des mécanismes réactionnels sous-jacents lors de la synthèse de NPs, et prépare la suite aux investigations subséquentes qui pourraient éventuellement conduire à une optimisation du processus de synthèse.

3.3.2 Effet sur les propriétés structurales et morphologiques des NPs

L'étude de l'influence de la masse du précurseur de zinc sur la morphologie et la structure cristalline du ZnO est cruciale pour optimiser notre protocole de synthèse. Pour approfondir notre compréhension de la relation masse-structure-morphologie, nous avons effectué des caractérisations par DRX et MEB. Cette analyse détaillée est fondamentale pour évaluer la reproductibilité et la qualité des NPs en vue d'une future mise à l'échelle industrielle de notre procédé.

3.3.2.1 Caractérisation structurale : DRX

Pour évaluer, l'effet induit par la variation de la masse du précurseur de zinc, nous avons analysé les propriétés structurales des échantillons synthétisés selon les conditions du protocole de synthèse à savoir avec filtrage Büchner et traitement thermique. Les résultats ont révélé la présence d'une phase unique celle du ZnO avec la structure hexagonale wurtzite comme indiqué sur la figure 3.28. En effet ces observations soulignent l'importance du choix du protocole de synthèse que nous avons optimisé pour l'obtention de NPs à partir de masses de précurseur de zinc plus élevées. Ce qui démontrent le potentiel d'adaptation de notre protocole de synthèse pour une production à grande échelle.

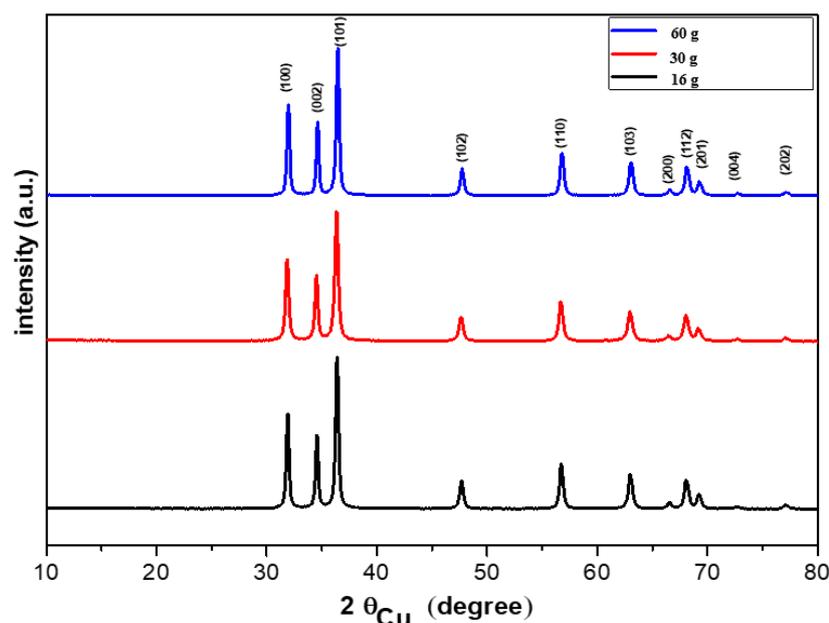


Figure 3.28 Spectres DRX des NPs de $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ synthétisées avec filtrage et traitement thermique en fonction des masses du précurseur d'acétate de zinc.

3.3.2.2 Caractérisation morphologique : MEB

L'analyse de la morphologie des NPs synthétisées à partir de différentes concentrations de solution révèle une évolution morphologique et mérite une discussion approfondie. La figure 3.29 indique respectivement les images MEB des NPs de $Zn_{0,98}Al_{0,02}O$ synthétisées à partir de 16g, 30 g et 60 g d'acétate de Zinc.

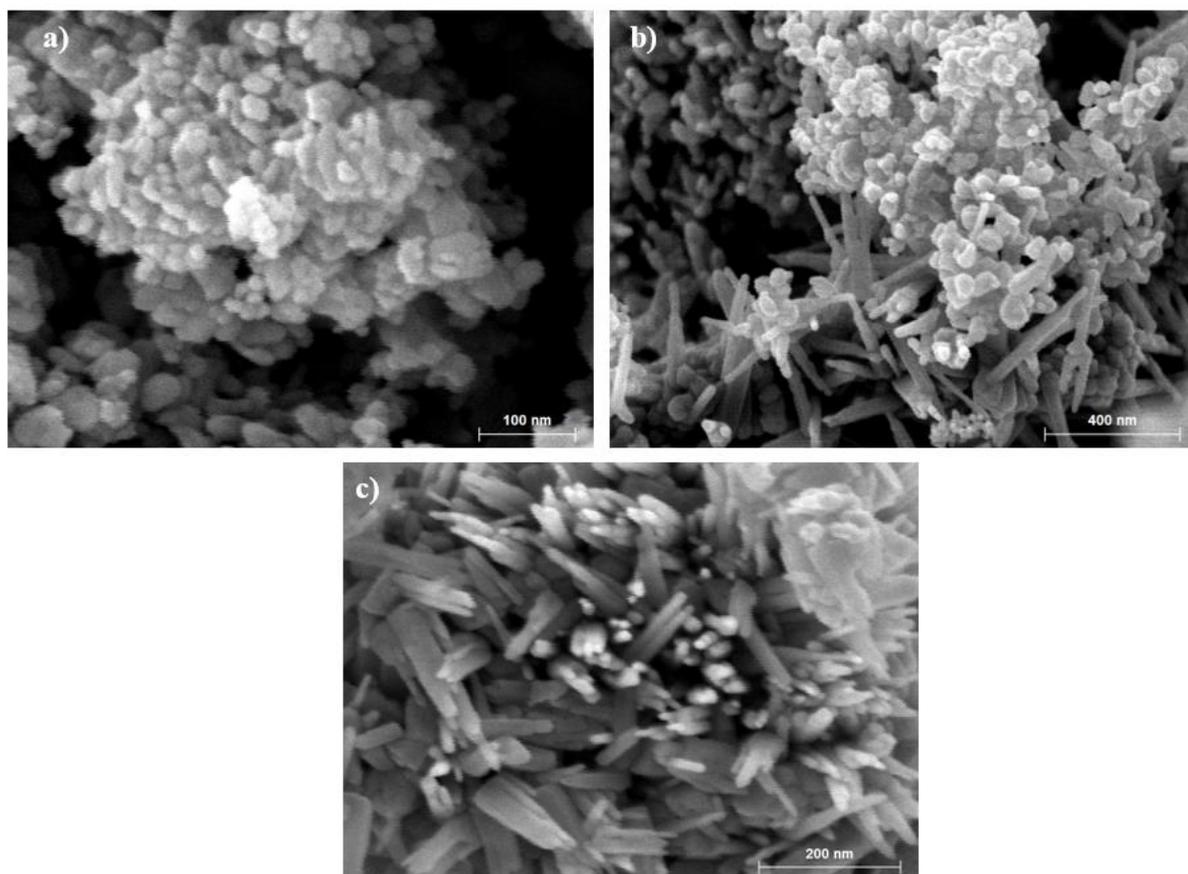


Figure 3.29 Images MEB des NPs de $Zn_{0,98}Al_{0,02}O$ synthétisées avec filtrage et traitement thermique 3h180 °C et 30 min 300 °C à partir d'une masse d'acétate de zinc de : a) 16g; b) 30g et c) 60 g.

D'après la figure 3.29, on observe une évolution dans la morphologie des NPs, à savoir de forme sphérique pour une faible masse de précurseur de zinc (16 g), à des formes en nanotiges pour des masses plus élevées (60 g). Ceci dit, une morphologie mixte intermédiaire apparaît pour une masse moyenne de 30 g. Ce résultat est caractéristique d'une modification du mécanisme de croissance prédominant à mesure que l'acidité de la solution augmente. Dans des milieux plus dilués, l'étape de la nucléation des NPs pourrait être plus favorisée que celle de la germination. Ceci conduit à la formation des particules plus petites et sphériques. En revanche, pour les masses de précurseur de zinc élevées, une fois que la nucléation a eu lieu, la croissance prolongée peut conduire à des structures en forme de nanotiges [185]. En effet, dans ce cas le précurseur de zinc peut être disponibles en abondance, favorisant une croissance dirigée le long de certaines directions cristallographiques des NPs. L'évolution observée vers une mor-

phologie en nanotiges indique que les conditions de synthèse et la dynamique de croissance sont propices à la formation de ces structures. Les nanotiges présentent des propriétés uniques, notamment une grande surface spécifique et des propriétés optiques et électroniques directionnelles, qui peuvent être exploitées dans diverses applications, telles que les capteurs, les photocatalyseurs et les dispositifs électroniques.

3.4 Conclusion

Au terme de ce chapitre, nous avons détaillé les différentes étapes associées à la mise en œuvre d'un nouveau procédé sol-gel aqueux optimisé pour la synthèse de NPs de ZnO pur et ZnO dopé Al avec différentes concentrations de dopage. Les analyses des propriétés physico-chimiques au cours des différentes étapes de synthèse nous ont permis d'arriver à un protocole optimal. En effet, pour le premier protocole sans nettoyage et sans traitement thermique, les résultats DRX obtenus sur ces NPs étaient dominés par une proportion élevée de phases secondaires issues des précurseurs. Pour remédier à cela, nous avons ajouté une étape de traitement thermique de 3h à 180 °C au cours du deuxième protocole. Les résultats obtenus avec ce protocole ont montré à travers les analyses EDS une proportion élevée de carbone à 63,31 % dans la composition chimique des NPs tandis que l'analyse DRX sur ces NPs synthétisées sans nettoyage et avec traitement thermique a révélé la présence de phases correspondant bien aux pics de diffraction du matériau ZnO, conformément à la fiche JCPDS 36-1451. En revanche, celles-ci restent immergées dans les phases secondaires attribuées au précurseur d'acétate de zinc. Pour s'affranchir de cet obstacle, une étape de nettoyage à l'éthanol via un processus de lavage par centrifugation a été ajoutée dans le troisième protocole. Les NPs récupérées après centrifugation ont été soumises à une analyse thermogravimétrique afin de déterminer la température optimale pour l'étape de traitement thermique. Les résultats après cette étape ont démontré l'efficacité de ce nettoyage, avec la formation du matériau recherché après un lavage et traitement thermique 3h à 180 °C et 30 minutes à 300°C. Malheureusement, le rendement de la synthèse était faible avec un pourcentage de perte de masse estimé à plus de 85%. Pour optimiser ce paramètre, un quatrième protocole a été élaboré, modifiant le dispositif de nettoyage. La centrifugation a été remplacée par une filtration Büchner, permettant une récupération plus efficace des NPs. Ce protocole optimisé représente désormais la méthode standard dans nos travaux de synthèse des NPs de ZnO pur et ZnO dopé Al. Afin de confirmer la reproductibilité de notre nouveau procédé, nous avons synthétisé des NPs de ZnO dopé Al à différentes concentrations d'Al. Les NPs obtenues ont été analysées par MEB, MET et EDS pour évaluer leurs propriétés morphologiques, leur taille et leur composition chimique. Les résultats ont révélé une morphologie mixte constituée de nanophasés et de nanotiges de très bonne qualité cristalline, une taille des cristallites d'environ 60 nm sans variation notable avec l'augmentation de la concentration de dopage en Al, et une composition chimique exempte d'impuretés. De plus, la spectroscopie Raman, combinée à la caractérisation optique par UV-Vis et photoluminescence, a fourni un panorama complet des propriétés optoélectroniques des NPs, validant ainsi notre protocole. D'un point de vue réactionnel, l'importance de la masse des précurseurs

dans la régulation du pH, de l'état initial à la finalité, a été étudiée. L'évolution du pH, influencée par la nature chimique des réactions, a eu un impact sur la formation et les propriétés des NPs. Une analyse approfondie de ces évolutions a mis en évidence la sensibilité du processus de synthèse aux variations des conditions expérimentales.

En résumé, ce travail a abouti à l'élaboration d'un protocole innovant pour la synthèse des NPs de ZnO pur et ZnO dopé Al en milieu aqueux, sans nécessité d'additifs, et avec la capacité de varier les concentrations en aluminium. L'absence d'additifs, souvent utilisés pour moduler la croissance et les propriétés des NPs, représente une avancée significative vers une chimie plus verte et plus respectueuse de l'environnement. L'importance de ce développement ne réside pas uniquement dans la maîtrise de la synthèse, mais aussi dans l'application potentielle de ces NPs. Elles sont envisagées comme cibles pour la pulvérisation cathodique, ouvrant la voie à l'élaboration de couches ultraminces transparentes et conductrices (OTC). Ces OTC offrent un potentiel considérable pour améliorer l'efficacité des cellules solaires, en maximisant la transmission de la lumière tout en assurant une conductivité électrique adéquate. Ce travail, à la croisée de la chimie des matériaux et de la technologie solaire, constitue une étape clé vers la réalisation de dispositifs solaires plus performants et plus durables. C'est précisément l'objet de notre prochain chapitre, qui promet d'approfondir encore plus notre compréhension et d'explorer les horizons futurs de cette technologie.

Chapitre 4 : Elaboration des OTC ultramines nanostructurés à base de ZnO et ZnO dopé Al par pulvérisation cathodique rf-magnétron sur substrats de verre et polymères flexible PolyEthylène Naphtalate (PEN) : Caractérisations

4.1 Introduction

La recherche et le développement sur les couches ultraminces nanostructurées dans le domaine de l'optoélectronique et en particulier dans les structures photovoltaïques ont pris ces dernières années une ampleur significative. La focalisation sur les nanostructures de ZnO dopé aluminium s'inscrit dans cette dynamique. Ces matériaux en couches ultraminces offrent un compromis intéressant entre conductivité électrique et transparence optique, ce qui leur donne la caractéristique d'un OTC et les rend idéales comme fenêtre optique. En effet, ces caractéristiques sont essentielles pour une variété d'applications notamment dans les écrans flexibles de grande surface [186], les dispositifs médicaux portables [187], les cellules solaires [188], les diodes électroluminescentes [189]. Comme indiqué dans le paragraphe 5 du chapitre 2, l'ITO a été le plus couramment utilisé parmi les OTC en raison de ses excellentes propriétés électriques et optiques [190]. Ses inconvénients majeurs résident dans la rareté et le coût de l'élément indium. De nombreuses techniques de dépôt ont été utilisées pour l'élaboration des couches minces d'OTC à base de ZnO dopé. A titre d'exemple on cite le dépôt par couche atomique (*Atomic Layer Deposition* ALD) rapportée par Yong June Choi et al. [191], le dépôt chimique en phase vapeur organométallique (MOCVD) [192], le dépôt par laser pulsé (PLD) [193] et par pulvérisation cathodique (PVD) [117,194]. La méthode la plus utilisée actuellement pour déposer des films minces nanostructurés d'OTC de bonne qualité est la pulvérisation cathodique PVD rf-magnétron. En effet, cette méthode offre plusieurs avantages, elle permet un contrôle précis de l'épaisseur des films déposés, de plus une distribution uniforme avec une bonne adhérence du matériau sur toute la surface du substrat. En outre, cette méthode est souvent plus économique que d'autres techniques de dépôt de films minces. Les films obtenus sont généralement de haute pureté, car la technique permet de travailler sous basse pression permettant d'éviter une potentielle contamination par des impuretés. Enfin, cette technique est très appropriée pour une large gamme de températures de substrats rigide et flexible [195], ce qui la rend particulièrement utile pour les applications dans les domaines de l'électronique flexible. Pour ces raisons, nous avons fait le choix d'employer cette technique de dépôt afin d'élaborer des OTC en couches ultraminces à base de ZnO dopé Al. Toutefois, le principal défi reste l'approvisionnement des cibles adaptées à la pulvérisation. Dans l'industrie, la fabrication de ces cibles à partir de NPs nécessite des procédés soit physiques ou chimiques, souvent coûteux et dangereux et parfois même très polluants pour l'environnement. D'autre part, la fabrication des cibles de pulvérisation cathodique peut parfois poser certains problèmes, notamment lorsqu'il s'agit de préparer des oxydes métalliques dopés. Pour élaborer une cible de ZnO dopé aluminium, il est couramment utilisé deux poudres distinctes : une contenant du ZnO et l'autre de l'alumine (Al_2O_3) [196,197]. Cela nécessite des procédures de pulvérisation spécifiques afin d'assurer un dépôt contrôlé et homogène du matériau en question. La préparation de ces cibles peut également être plus complexe, car il faut veiller à maintenir la bonne proportion stœchiométrique des éléments dopants dans le matériau cible. Malgré ces défis, la pulvérisation cathodique reste une méthode polyvalente et efficace pour déposer des films minces de ZnO dopé, offrant ainsi des solutions pour diverses applications industrielles et technologiques.

Cela dit, un OTC d'excellente qualité à base d'oxyde métallique repose sur sa capacité à combiner une très faible résistivité électrique aux alentours de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ avec une transmission optique très élevée supérieure à 90 % dans le visible. Pour son obtention, il est nécessaire de réduire l'épaisseur et d'introduire un élément dopant approprié de faible concentration. Dans le domaine photovoltaïque, en particulier, cette combinaison est essentielle pour maximiser l'efficacité de la conversion de l'énergie solaire des photopiles. De plus, sur des dispositifs flexibles, la couche doit être ultramince afin de garantir la flexibilité du dispositif tout en maintenant ses performances électriques et optiques.

Ainsi, notre étude vise à optimiser à la fois la concentration de dopage en aluminium ainsi que l'épaisseur de l'OTC à base de $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ afin de garantir leur application dans des dispositifs optoélectronique. La figure 4.1 illustre parfaitement un exemple d'application d'une des technologies photovoltaïques très prometteuses. Elle montre l'utilisation d'une fenêtre optique de ZnO et $\text{ZnO}:\text{Al}$ dans une cellule solaire en couches minces à base d'un absorbeur photosensible $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ [198].

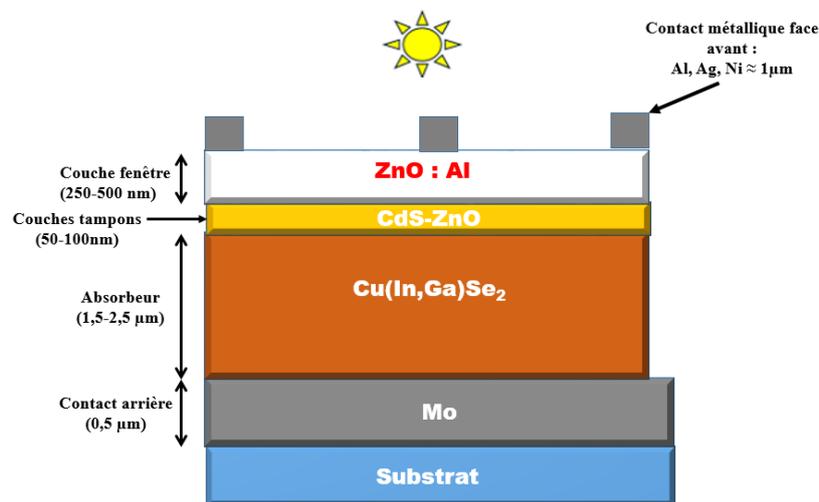


Figure 4.1 Schéma de principe d'une cellule solaire en couches minces à base de $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$.

Ce chapitre comporte une partie expérimentale et une autre dédiée aux résultats et discussions. La première décrit en détail le dispositif de dépôt par pulvérisation cathodique Rf-magnétron ainsi que les conditions expérimentales employées dans la réalisation des couches ultraminces d'OTC. La conception de la cible de pulvérisation est décrite à partir de l'utilisation des NPs de ZnO dopé Al synthétisées préalablement par la méthode sol-gel aqueuse, à pression atmosphérique et température modérée, déjà présentée au chapitre 3. Les dépôts pour différentes épaisseurs et concentrations en aluminium ont été réalisés sur des substrats rigides en verre (SLG) et flexibles en polyéthylène naphthalène (PEN). La seconde partie est réservée à une présentation exhaustive des résultats d'analyses structurale, morphologique, optique et électrique des échantillons obtenus pour déduire les meilleurs OTC en films ultraminces.

4.2 Procédé de dépôt des couches ultraminces

4.2.1 Dispositif expérimental PVD

Pour réaliser des OTC ultraminces de ZnO dopé Al à différentes concentrations de dopage et différentes épaisseurs, nous avons fait le choix d'utiliser le dispositif de pulvérisation cathodique rf-magnétron existant au laboratoire CNRS-PROMES à Perpignan [41]. Les cibles ont été fabriquées à partir de NPs obtenues par le protocole optimisé dans le précédent chapitre à savoir avec filtrage Büchner et traitement thermique durant 3h à 180 °C et 30 minutes à 300 °C. Les éléments constituant ce dispositif sont illustrés sur la figure 4.2.

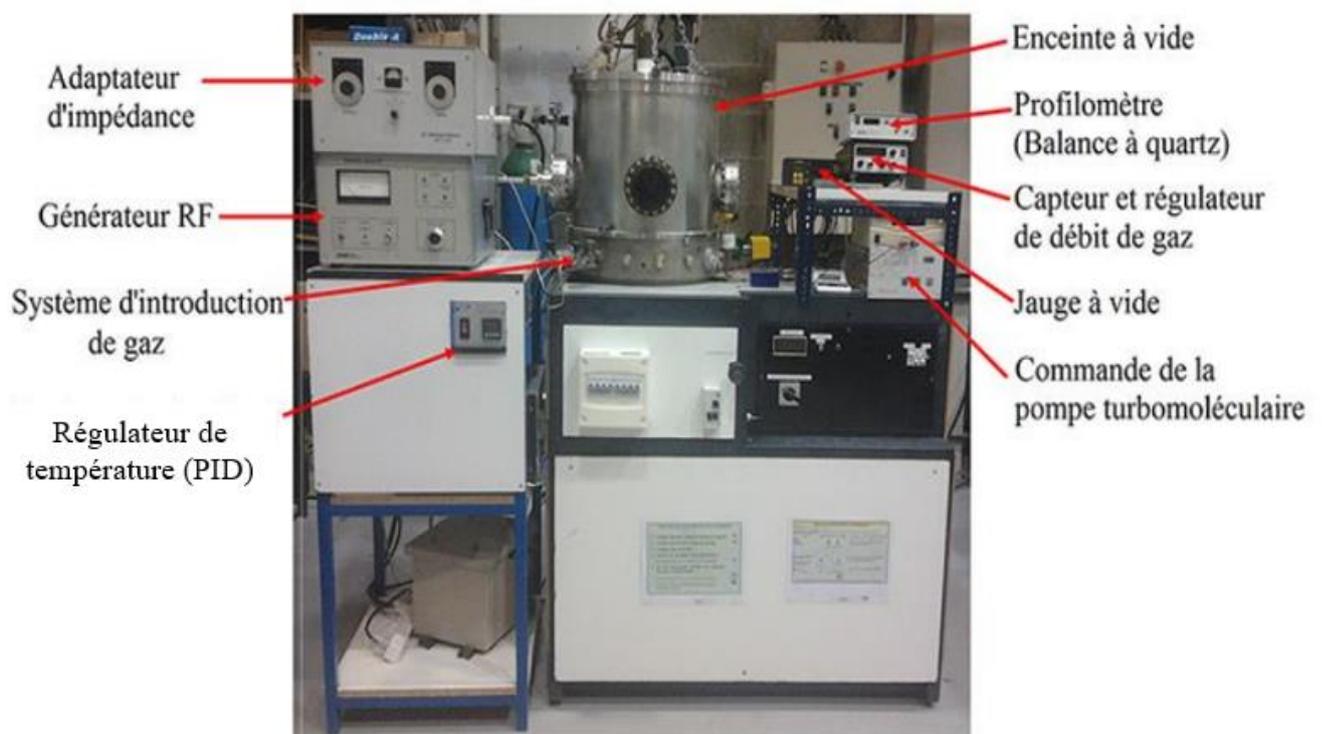


Figure 4.2 Dispositif expérimental PVD, rf-magnétron sputtering du Laboratoire CNRS PROMES.

Ce dispositif est constitué des éléments suivants :

4.2.1.1 Enceinte à vide

L'enceinte à vide (figure 4.3), en acier inoxydable, a une forme cylindrique de 50 cm de diamètre et 80 cm de hauteur. Sa base inférieure est scellée, alors que sa base supérieure est un couvercle qui permet un accès direct à l'intérieur de l'enceinte. Deux passages latéraux d'un diamètre de 20 mm facilitent l'installation de la jauge de pression ainsi que l'introduction des gaz d'argon et d'oxygène. Un passage, sur le couvercle, permet d'alimenter et de contrôler le chauffage du substrat via un régulateur de température. Un autre passage est réservé au système de refroidissement du porte-substrat et au réglage de la distance entre le substrat et la cible. Un hublot central, sur la paroi de l'enceinte, offre une vision du

plasma pendant le processus de dépôt. L'ouverture et la fermeture du couvercle sont automatisées grâce à un treuil électrique. En fin de dépôt, l'entrée d'air dans l'enceinte se fait via une vanne mécanique.

À l'intérieur de la chambre de pulvérisation se trouvent plusieurs composants :

- Deux types de porte-substrats, chauffés ou non chauffés.
- Un shutter mobile placé entre le porte-substrat et la cathode, permettant une pré-pulvérisation de la surface de la cible avant dépôt.
- Une cible montée sur la cathode.
- Un magnétron.
- Un oscillateur à quartz pour mesurer l'épaisseur du dépôt.
- Un thermocouple pour mesurer la température du dépôt.

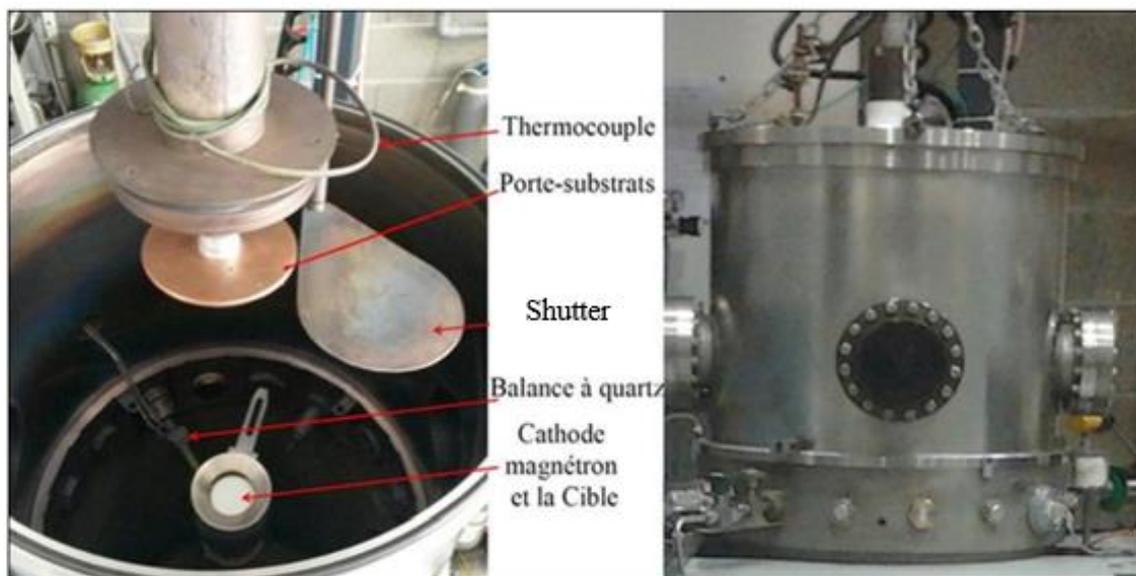


Figure 4.3 Vue intérieure et extérieure de l'enceinte à vide du réacteur PVD.

4.2.1.2 Système de pompage

Le système de pompage est équipé de deux pompes à vide. Une pompe primaire à palette de type AL-CATEL en complément, une pompe secondaire turbo moléculaire assure un vide secondaire de l'ordre de 10^{-5} mbar. La pression à l'intérieur de l'enceinte pendant les phases de pompage primaire et secondaire est mesurée à l'aide d'une jauge GRANVILLE de la marque PHILIPS de type B-Rax 3100.

4.2.1.3 Générateur radio fréquence et adaptateur d'impédance

L'alimentation électrique est fournie par un générateur radiofréquence de 13,56 MHz (modèle ACG-10 d'ENI Power Systems). Sa plage de puissance s'étend de 0 à 1,2 kilowatts. Il est connecté à une impédance de 50 ohms pour minimiser la puissance réfléchie vers le générateur.

L'adaptateur d'impédance permet de filtrer le signal réfléchi au niveau du générateur RF. Ce système sert à corriger les dérives d'impédance au cours de pulvérisation à travers un filtre LC constitué d'une inductance fixe et de deux condensateurs variables.

4.2.1.4 Système de chauffage de porte-substrats

Le système de chauffage de marque TEC-TRA-HC3500 est hautement compatible avec le vide et offre une plage de température étendue allant jusqu'à 400°C, avec une rampe de chauffage réglable.

4.2.1.5 Système d'introduction de gaz

Le système d'introduction de gaz est composé de deux raccords fournissant un gaz inerte, non polluant et pur (l'argon scientifique) et un mélange gazeux (argon et oxygène dans le cas de la pulvérisation réactive). Les deux sources sont connectées à une seule entrée de l'enceinte. Le débit du gaz introduit est régulé par un débitmètre numérique de type BROOKS MODEL 5867.

4.2.1.6 Système de refroidissement

Pour prévenir toute surchauffe du système de pulvérisation, un circuit de refroidissement à eau est mis en place pour le magnétron (porte-cible), la pompe turbo moléculaire, la microbalance ainsi que le porte substrat.

4.2.2 Protocole d'élaboration des couches ultraminces

4.2.2.1 Préparation de la cible

La préparation d'une cible de pulvérisation nécessite un travail minutieux et indispensable. Pour ce faire, nous avons placé la poudre nanométrique dans une nacelle en acier de 5 cm de diamètre et 3 mm d'épaisseur. À l'aide d'une presse hydraulique les NPs de ZnO dopé Al, préalablement synthétisées à 300 kg/cm², sont pressées pour former une cible plane et compacte afin d'éviter toute fissuration lors d'une pulvérisation. Les outils utilisés lors de sa préparation sont préalablement nettoyés pour éviter toute contamination. Celle-ci est ensuite directement installée sur la cathode (magnétron).

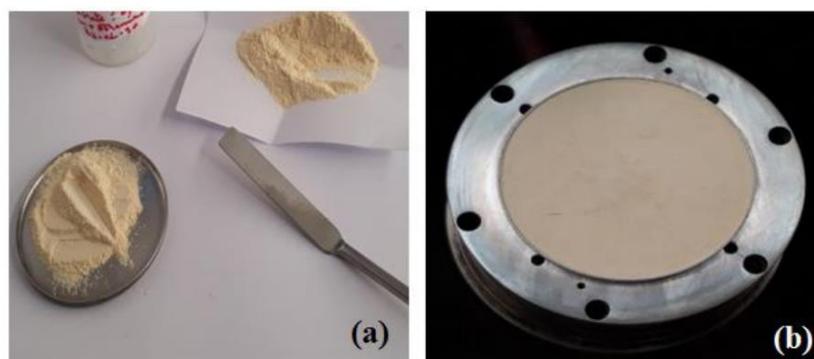


Figure 4.4 Cible de NPs de ZnO dopé aluminium : (a) En préparations ; (b) Compactées dans la nacelle.

4.2.2.2 Choix des substrats

Le choix des substrats pour la déposition des films minces par PVD est crucial pour assurer la qualité et les propriétés des OTC envisagées. Plusieurs critères sont à considérer lors de cette sélection. Dans notre cas, les dépôts ont été réalisés sur trois types de substrats. Il s'agit de lamelles de verre (Soda Lime Glass : SLG) de 3 cm² de surface et 1mm d'épaisseur, de substrats flexibles de PEN de 75 µm, et de wafers de silicium monocristallin Si (100) 2 pouces x 279 µm de type p (dopé bore et 2 faces polies). Le choix du substrat de verre et du PEN est justifié par sa très bonne transparence dans le domaine du visible adapté aux caractérisations optoélectroniques. Cependant, pour écarter les erreurs de stœchiométrie induites par le substrat de verre, la caractérisation EDS se fait à travers des échantillons obtenus sur wafers de silicium.

4.2.2.3 Protocole de nettoyage des substrats

Le nettoyage des substrats est une étape très importante, car la qualité du dépôt d'une couche mince dépend non seulement des conditions expérimentales choisies, mais aussi de leur état de propreté. Deux protocoles de nettoyage ont été utilisés, l'un pour les substrats de verre et de PEN et l'autre pour le silicium.

a) La procédure de nettoyage des substrats de PEN est la suivante :

- Nettoyage à l'éthanol dans un bain à ultrason pendant 15 minutes pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées en sa surface,
- Rinçage à l'eau distillée pendant 15 min,
- Séchage avec l'azote gazeux à l'aide d'un pistolet.

b) Pour nettoyer les substrats de verre :

- Tremper dans de l'acide chlorhydrique dilué à 15% pendant 10 min.
- Rincer avec l'éthanol 15 min dans un bain ultrason puis sécher avec l'azote gazeux (N₂).
- Rincer avec l'eau désionisée 5 min dans un bain ultrason et séchage avec le N₂.
- Les étapes de nettoyage pour les wafers de silicium sont :
 1. Tremper le wafer de Si dans l'acide fluorhydrique 10% (HF) pendant 30 secondes pour éliminer l'oxyde natif.
 2. Rincer avec l'eau désionisée (H₂O) et sécher avec le N₂.
 3. Tremper dans l'acide nitrique (HNO₃) pendant 30 secondes pour faire croître un oxyde.
 4. Rincer avec l'eau désionisée (H₂O) et sécher avec le N₂.
 5. Tremper dans l'acide fluorhydrique (HF) pendant 30 secondes pour éliminer l'oxyde.
 6. Rincer avec l'eau désionisée (H₂O) 10 min dans un bain ultrason chauffé à 80 °C pour éliminer les résidus organiques.

7. Tremper dans un mélange de H_2O (6 mol) + HCl (1 mol) + H_2O_2 (1 mol) 5 min dans un bain ultrason chauffé à 80°C pour éliminer les résidus métalliques.
8. Rincer avec l'eau désionisée (H_2O) et sécher avec le N_2 .

Après le protocole de nettoyage et de séchage, les substrats sont fixés sur le porte-échantillons comme indiqué sur la figure 4.5.

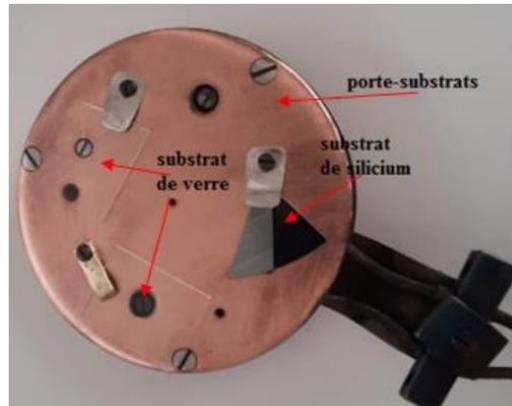


Figure 4.5 Emplacement des substrats sur le porte échantillons.

4.2.2.4 Protocole de dépôt des couches ultraminces

Le protocole expérimental pour élaborer des films ultraminces de ZnO pur et de ZnO dopés Al par rf-magnétron sputtering se déroule en plusieurs étapes. Initialement, la cible et les substrats sont respectivement fixés sur la cathode (magnétron) et l'anode (porte-substrat). Ensuite, l'enceinte à vide est fermée pour établir un vide primaire ($\approx 10^{-2}$ mbar) à l'aide de la pompe à palette, suivi d'un vide secondaire ($\approx 10^{-5}$ mbar) grâce à la pompe turbo moléculaire. Une fois le vide secondaire atteint, le gaz d'argon inerte est injecté dans la chambre de dépôt. Une tension alternative radiofréquence est appliquée entre les deux électrodes pour générer un plasma. Dans cette configuration, un champ électrique est généré dans le sens des potentiels décroissants. Ce dernier permet le bombardement de la cible par un flux de particules très énergétiques (atomes d'argon ionisés positivement) qui déclenchent le phénomène de pulvérisation cathodique, où des particules sont éjectées de la surface du matériau ciblé. Celles-ci électriquement neutres, diffusent dans toutes les directions dans la chambre de dépôt, formant ainsi des couches minces sur les substrats. Par ailleurs la présence du champ magnétique dû au magnétron sous la cible, conjointement avec le champ électrique, ont pour effet d'amplifier la pulvérisation en confinant les électrons énergétiques du plasma le long des lignes du champ magnétique. Cela a pour résultat d'augmenter leur énergie, en les rendant plus efficaces pour localiser le plasma en contact avec la cible. Le champ magnétique modifie la trajectoire des électrons, les faisant suivre une spirale, comme illustrée sur la figure 4.6.

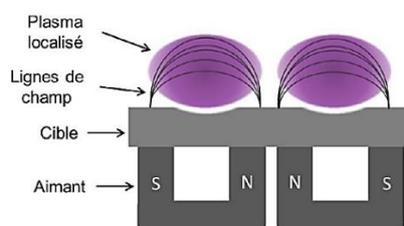


Figure 4.6 Schéma de principe d'une cathode magnétron [199].

4.2.2.4.1 Paramètres expérimentaux de dépôt

La variation des paramètres expérimentaux de dépôt joue un rôle décisif dans l'étude des propriétés des dépôts réalisés pour une application donnée. Dans le cas du procédé de dépôt par pulvérisation cathodique, il s'agit de la température du substrat, la puissance de pulvérisation, le débit du gaz ionisant, la pression dans l'enceinte, la distance cible-substrat ainsi que la nature du substrat. Concernant l'élaboration des échantillons de couches ultraminces de ZnO pur et ZnO dopé Al, l'optimisation des paramètres de dépôt a été réalisée au cours des travaux antérieurs effectués par l'équipe du Prof. Djessas [41,118] au laboratoire CNRS-PROMES. Il s'avère que les premiers dépôts d'OTC sont réalisés sans chauffer le substrat. De la même façon, l'ensemble des couches ultraminces ont été déposées avec une puissance de pulvérisation fixe de 45 W/cm^2 , un débit d'argon de 2 litres/h et à basse pression $\approx 10^{-3}$ mbar. La distance qui sépare la cible du substrat est de 70 mm. Des substrats rigides de verre (Soda Lime Glass) et de Silicium monocristallin, ainsi que des flexibles en PEN ont été utilisés.

Sur cette étude, nous avons réalisé une série d'échantillons de couches ultraminces de ZnO pur et ZnO dopé Al. Cette gamme d'échantillons nous a permis d'explorer différentes combinaisons dans l'optimisation de la couche ultramine d'OTC à savoir des concentrations de dopage en aluminium de 0, 1, 2, 3, 4 % pour des épaisseurs de 100, 200 et 300 nm. Les propriétés physico-chimiques déduites de ces échantillons ont été déterminées en utilisant plusieurs techniques de caractérisation qui seront abordées dans la prochaine partie.

4.3 Résultats de caractérisation des couches ultraminces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ /verre

Sur cette partie, nous présenterons une étude détaillée des analyses menées pour sélectionner les meilleurs OTC en couches ultraminces sur des substrats de verre. Les propriétés structurales ont été exploitées à travers des analyses par diffraction des rayons X (DRX) pour définir la structure et la qualité cristalline des films. Les analyses morphologiques en tranche, réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB), ont été effectuées pour monter la nature de la croissance des couches. La morphologie de surface a été également étudiée par microscopie à force atomique (AFM) pour évaluer la rugosité et l'uniformité des dépôts. Les propriétés électriques, incluant la résistivité, la mobilité et la concentration des porteurs de charges, seront déterminées à l'aide de mesures de conductivité et par effet Hall. Enfin,

les propriétés optiques seront analysées à partir de mesures spectroscopiques UV-Vis-IR. Ces caractérisations permettront d'évaluer l'impact de l'épaisseur des films et la concentration de dopage d'aluminium sur les performances des OTC déposés sur verre.

4.3.1 Caractérisation structurale : DRX

Une analyse par DRX a été effectuée afin d'étudier l'effet de l'épaisseur et de la concentration en Al sur les propriétés structurales des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ ($0 \leq x \leq 0.04$) de 100, 200, 300 nm d'épaisseur. Un diffractomètre X-Pert PHILIPS a été utilisé dans la géométrie de Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ à partir d'une source de radiations K_α de cuivre de longueur d'onde 1.5418 Å. Les diagrammes de DRX enregistrés pour les différents échantillons sont représentés dans la figure 4.7. Pour l'ensemble des échantillons, les résultats obtenus montrent une seule phase cristalline correspondant à la structure hexagonale wurtzite du ZnO. Tous les spectres indiquent une orientation préférentielle associée aux plans réticulaires atomiques (002) suivant l'axe c perpendiculaire au substrat, rapporté dans les travaux de Deng et al. [200]. Cette croissance préférentielle est généralement une caractéristique typique des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [19].

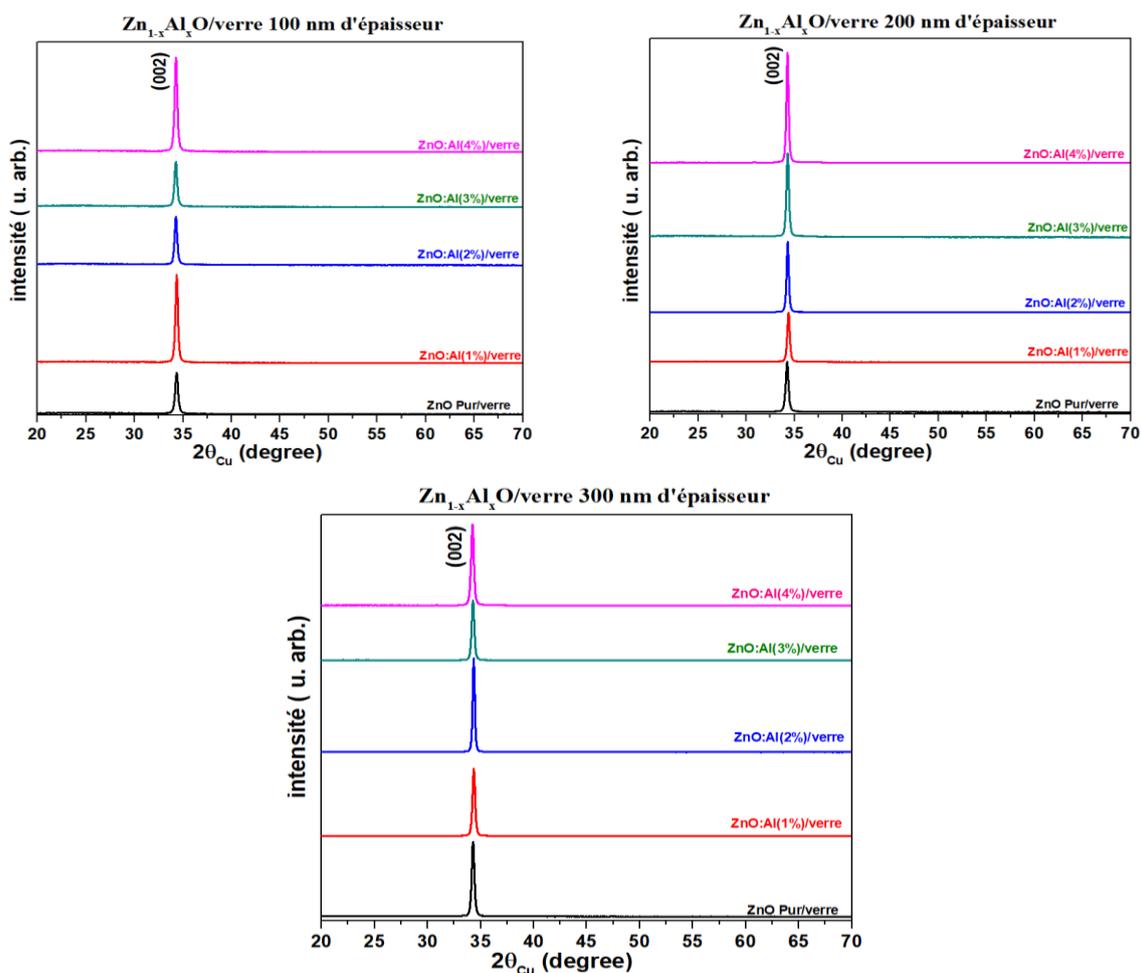


Figure 4.7 Diagrammes de DRX de couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /verre pour 100, 200 et 300 nm d'épaisseur et différentes concentration en aluminium.

Dans la limite de détection du diffractomètre de rayons X, aucune autre phase secondaire n'est identifiée. La conservation de la phase wurtzite dans les couches élaborées à partir des NPs confirme la potentialité d'associer la technique sol gel aqueux à celle de pulvérisation cathodique rf-magnétron sputtering. L'absence de phases secondaires dans le matériau s'exprime soit par la substitution des ions de Zn par ceux d'Al dans la structure cristalline du ZnO ou par le logement de celui-ci entre les joints de grains. L'analyse de l'évolution du pic (002) (position, largeur à mi-hauteur...) peut nous expliquer l'influence de la variation du dopage en aluminium et des épaisseurs de dépôt sur la qualité cristalline des couches ultramines obtenues. La bonne résolution des pics (002) de la phase ZnO obtenue révèle une très haute qualité cristalline du matériau élaboré. L'effet de l'augmentation du dopage en aluminium et de l'épaisseur montre également un très léger shift des pic (002). Ce phénomène s'explique par l'insignifiante distorsion du réseau de la matrice de ZnO, due aux contraintes internes développées dans le film. Celles-ci sont provoquées par la différence de rayon ionique entre l'aluminium Al^{3+} (0.54 Å) et le zinc Zn^{2+} (0.74 Å) comme c'est rapporté dans la littérature [20].

À partir des diagrammes de diffraction des rayons X, il est possible de remonter au paramètre de maille c ainsi qu'à la taille moyenne des grains en utilisant la relation de Scherrer. Les résultats de ces analyses sont récapitulés dans les tableaux 4. (1, 2, 3).

Tableau 4.1 : Position des pics et paramètres cristallographiques des couches minces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /verre 100 nm.

100 nm	$2\theta_{(002)}$ (°)	$d_{(002)}$ (Å)	FWHM (rad)	c (Å)	D (nm)
ZnO pur	34,3461	2,6088	0,0067	5,2178	21
ZnO:Al(1%)	34,3493	2,6086	0,0060	5,2173	24
ZnO:Al(2%)	34,2698	2,6146	0,0061	5,2290	23
ZnO:Al(3%)	34,2635	2,6150	0,0063	5,2291	23
ZnO:Al(4%)	34,2784	2,6139	0,0061	5,2277	23

Tableau 4.2 : Position des pics et paramètres cristallographiques des couches minces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /verre 200 nm.

200 nm	$2\theta_{(002)}$ (°)	$d_{(002)}$ (Å)	FWHM (rad)	c (Å)	D (nm)
ZnO pur	34,3178	2,611	0,0066	5,2219	22
ZnO:Al(1%)	34,3978	2,6051	0,0058	5,2101	25
ZnO:Al(2%)	34,3135	2,6112	0,0052	5,2225	28
ZnO:Al(3%)	34,3108	2,6114	0,0058	5,2230	25
ZnO:Al(4%)	34,3501	2,6086	0,0044	5,2172	33

Tableau 4.3 : Position des pics et paramètres cristallographiques des couches minces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /verre 300 nm.

300 nm	$2\theta_{(002)}$ (°)	$d_{(002)}$ (Å)	FWHM (rad)	c (Å)	D (nm)
ZnO pur	34,28535	2,61338224	0,00557022	5,2219	26,0492953
ZnO:Al(1%)	34,35664	2,60812244	0,00548505	5,2101	26,4588725
ZnO:Al(2%)	34,35015	2,60860036	0,00438723	5,2172	33,0790639
ZnO:Al(3%)	34,27875	2,61387032	0,00546148	5,2277	26,5674451
ZnO:Al(4%)	34,23177	2,61735005	0,00582504	5,2347	24,9061712

L'analyse détaillée de ce bilan révèle clairement que l'augmentation de la teneur de dopage en aluminium dans les échantillons ainsi que la variation de l'épaisseur n'a quasiment pas d'impact sur la valeur du paramètre de maille c approximativement de 5,22 Å. Cette dernière est également proche de la valeur 5,20 Å déterminée au chapitre 3 au tableau 3.3 sur les NPs de la cible de pulvérisation. Ces résultats sont en corrélation avec ceux obtenus théoriquement sur les couches minces [201,202]. Ils confirment encore davantage l'intérêt du couplage du procédé sol gel aqueux avec la technique de pulvérisation cathodique et celui du choix approprié envisagé sur les conditions expérimentales dans l'élaboration des échantillons.

On observe également une légère décroissance de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie de diffraction (002) induite en fonction de l'augmentation de la teneur en Aluminium et de l'épaisseur des dépôts. Le même phénomène a déjà été observé dans les travaux antérieurs obtenus à partir des cibles synthétisées par sol gel en condition de séchage supercritique [118]. L'affinement du pic (002) dans ce cas engendre une légère croissance de la taille des cristallites qui conduit à une faible amélioration de la cristallinité des films ultraminces obtenus. La taille de ces dernières est de l'ordre 25 nm.

Ces observations offrent des informations très importantes pour ajuster les propriétés des films en fonction des applications visées.

4.3.2 Caractérisation compositionnelle : EDS

Afin de déterminer la teneur en aluminium intégrée dans les films ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ ($0 \leq x \leq 0.04$), nous avons fait le choix de montrer seulement les analyses de composition chimique élémentaires réalisées sur les échantillons de 300 nm d'épaisseur déposés sur les substrats de silicium monocristallin de type p. Ces mesures ont été effectuées par spectroscopie EDS à partir du microscope électronique à balayage. Les résultats d'analyses, avec une marge d'erreur instrumentale d'environ $\pm 1\%$, révèlent la quasi-stœchiométrie des films obtenus pour l'ensemble des échantillons comme indiqué sur les spectres EDS représentés sur la figure 4.8. En effet, pour les films de ZnO pure, seuls les pics correspondants au zinc et à l'oxygène sont observés, sans présence d'autres impuretés. S'agissant des films de ZnO dopé Al, on observe également la présence du pic d'aluminium sur les spectres EDS qui indique l'incorporation de l'aluminium dans les nanopoudres de $Zn_{1-x}Al_xO$. Il est intéressant de noter que l'absence d'autres

impuretés confirme la pureté du matériau. D'autre part, la détection du pic de silicium sur les spectres EDS est attribuable à la profondeur de pénétration des électrons dans les échantillons analysés.

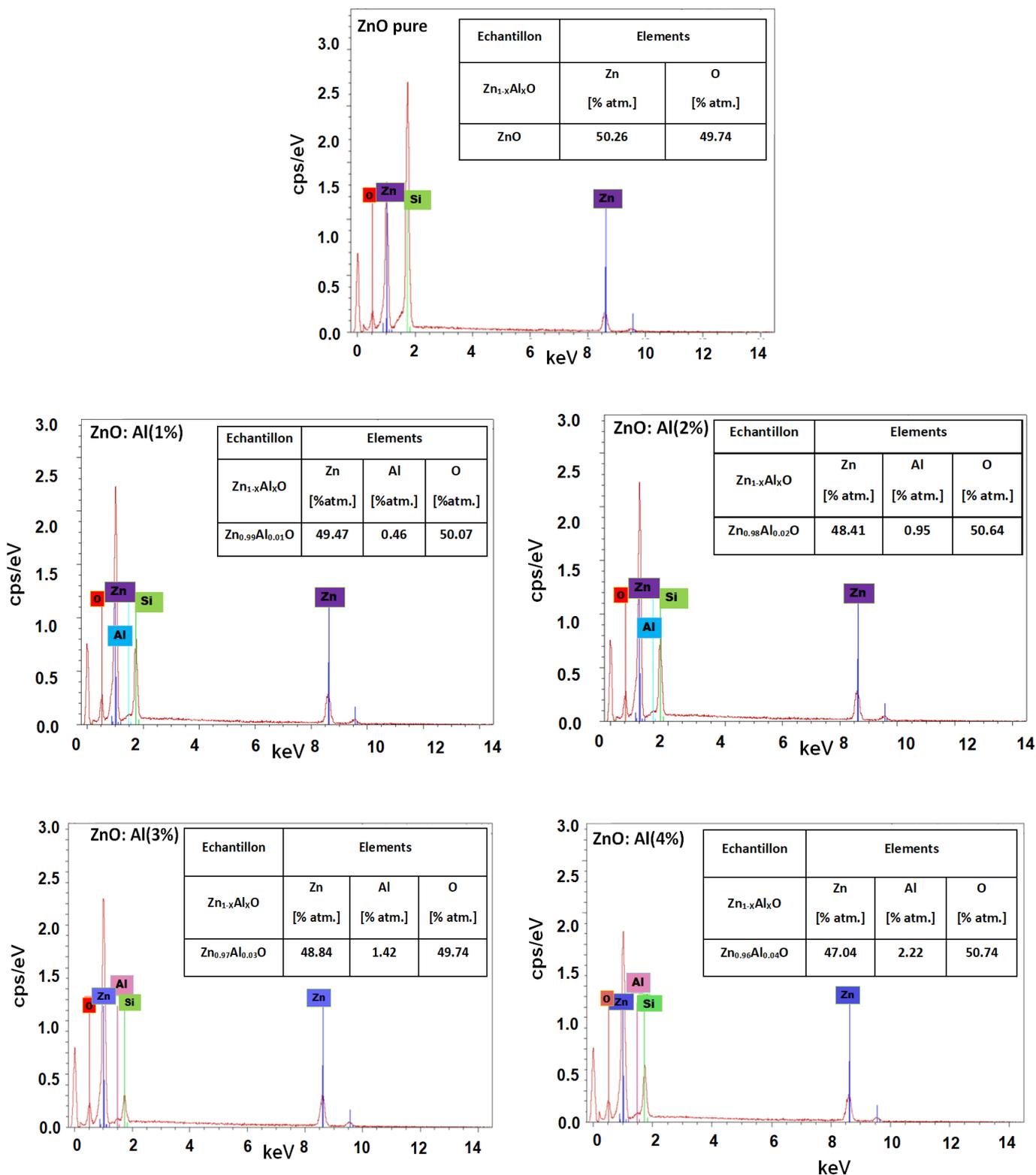


Figure 4.8 Spectres EDS et compositions chimiques élémentaires obtenus sur les couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /verre pour 300 nm d'épaisseur.

4.3.3 Caractérisation morphologique en tranche : MEB

L'analyse des morphologies en section transversale observées au MEB, sur les films ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO/Si$, nous ont permis de visualiser la structure complète de l'épaisseur de la couche ainsi que son interface avec le substrat pour différentes épaisseurs de dépôts et concentrations de dopage en aluminium. Cette analyse en tranche a été effectuée sur des substrats de Si pour éviter l'étape de métallisation sur les dépôts réalisés sur verre. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 4.9. On observe une morphologie des dépôts ultraminces parfaitement colonnaire pour l'ensemble des échantillons avec une excellente adhérence sur le substrat. On note que l'augmentation de la concentration en Al n'influe pas sur la morphologie obtenue pour toutes les épaisseurs envisagées.

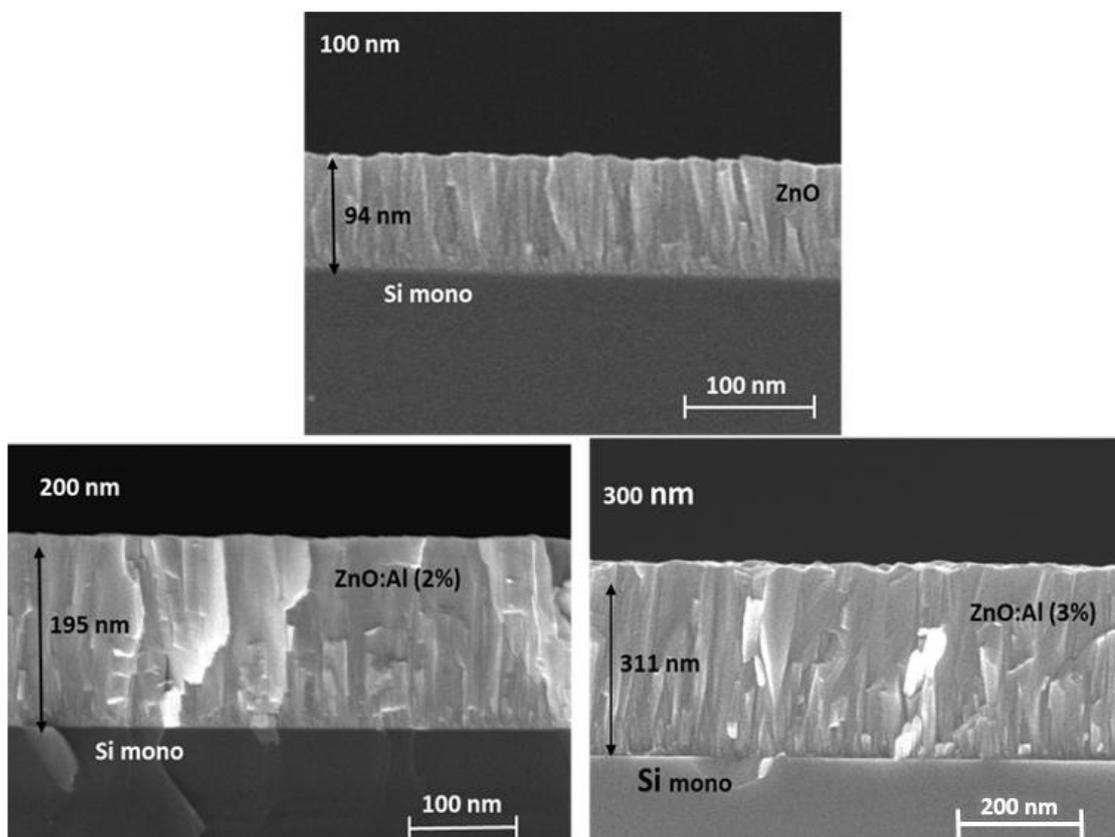


Figure 4.9 Images MEB en tranche des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO/Si$ pour 100, 200 et 300 nm d'épaisseur.

Ces analyses mettent en évidence une belle croissance cristalline nanocolonnaire des couches ultraminces, où les nanocolonnes sont pratiquement alignées de manière perpendiculaire à la surface du substrat. Cette configuration correspond en toute cohérence aux résultats obtenus à partir de l'analyse de diffraction des rayons X qui montre une orientation préférentielle suivant l'axe c des plans cristallographiques (002). Ces constatations soulignent la pertinence et la fiabilité des moyens d'élaborations employées.

4.3.4 Caractérisation morphologique en surface : AFM

L'application des couches ultraminces de ZnO dopé Al tels que les OTC pour les cellules solaires, requièrent une surface lisse afin d'assurer une interface de haute qualité et d'optimiser l'extraction ainsi que le transport des charges collectées. La caractérisation de ces surfaces est réalisée à l'aide de la microscopie à force atomique (AFM). Cette technique nous permet de définir la région de la surface à examiner et de générer une image topographique de l'échantillon, offrant ainsi des informations détaillées sur la texture et la rugosité de la surface, des aspects cruciaux pour garantir les performances optimales des dispositifs optoélectroniques. Les mesures pour l'ensemble des échantillons ont été effectuées sur $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$. D'après la figure 4.10, les images AFM en 2D des films que nous avons étudiés montrent une structure très homogène avec des grains assez denses et une rugosité très faible pour l'ensemble des films, de l'ordre de quelque nanomètre.

En effet, en analysant les résultats obtenus pour les couches ultraminces de 100 nm, la rugosité moyenne RMS varie considérablement en fonction du dopage en aluminium. Les valeurs RMS (voir tableau 4.4) montrent que le ZnO pur a une rugosité de 5,49 nm, tandis que le dopage à 1% Al augmente la rugosité à 9,5 nm. Un dopage supplémentaire à 2% réduit légèrement la rugosité à 6,89 nm, tandis que des dopages à 3% et 4% montrent des rugosités respectivement de 7,69 nm et 4,55 nm. La diminution de la rugosité avec une concentration en Al de 4% pourrait indiquer une meilleure cristallinité et un agencement plus uniforme des grains à des niveaux de dopage plus élevés, ce qui est cohérent avec les observations de Kabir et al. [203], où une faible rugosité a été associée à une meilleure cristallinité dans les films de ZnO dopé Al.

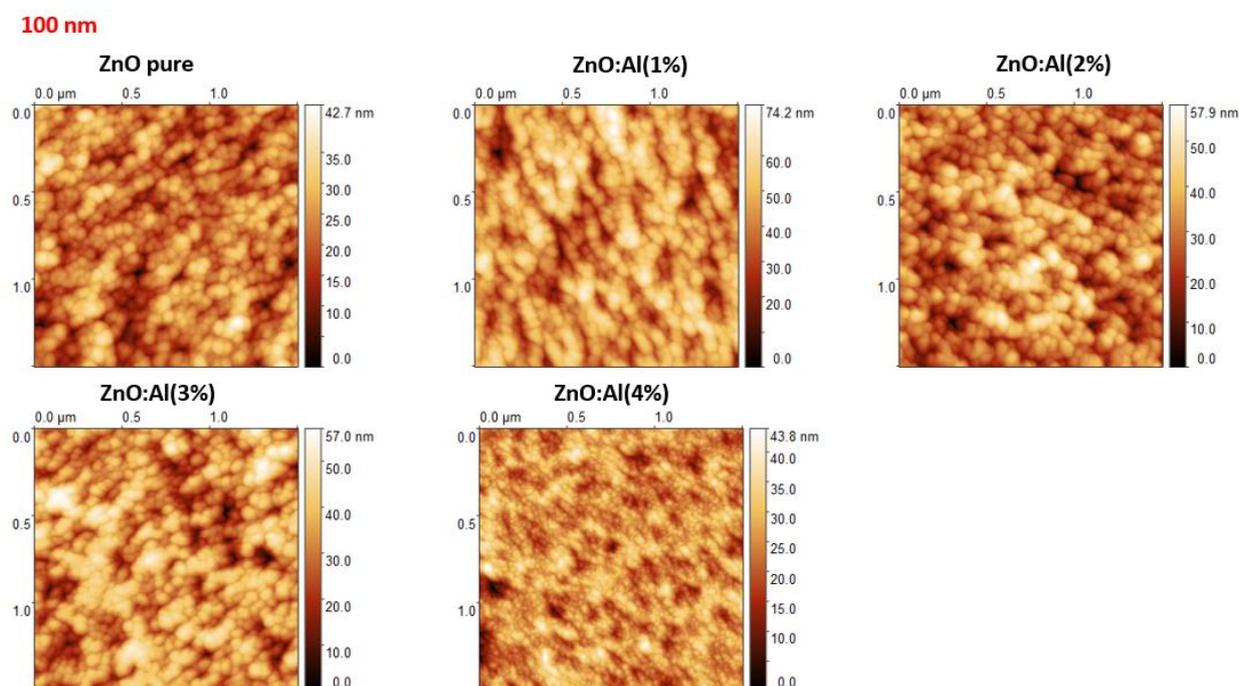


Figure 4.10 Images AFM 2D de couches ultraminces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ déposées sur verre pour 100 nm d'épaisseur et différentes concentration en aluminium.

Le tableau 4.4 présente la rugosité moyenne RMS des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ suivie d'une figure qui nous montre l'évolution de cette rugosité en fonction des concentrations pour une épaisseur de 100 nm.

Tableau 4.4 : Rugosité moyenne des films ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ pour 100 nm d'épaisseur et différentes concentration en aluminium.

100 nm	Rugosité moyenne des échantillons RMS (nm)
ZnO pure	5,49
ZnO:Al(1%)	9,5
ZnO:Al(2%)	6,89
ZnO:Al(3%)	7,69
ZnO:Al(4%)	4,55

Pour les couches ultraminces de 200 nm d'épaisseur (figure 4.11), la rugosité moyenne RMS pour le ZnO pur est de 7,15 nm. Le dopage en Al à 1% et 2% ne montre qu'une légère augmentation de la rugosité respectivement à 8,51 nm et 8,57 nm. À 3% de dopage, la rugosité diminue légèrement à 8,41 nm, mais augmente de manière significative à 9,45 nm pour un dopage à 4% (cf- tableau 4.5). Comme pour les échantillons de 100 nm d'épaisseur, la diminution de la rugosité avec une concentration en Al de 4% pourrait indiquer une meilleure cristallinité et un agencement plus uniforme des grains à des niveaux de dopage plus élevés. En revanche, une autre hypothèse émise à ce sujet par Zhai et al. [204] indique que la différence de rayon ionique effectif des ions Al^{+3} (0,54 Å) et Zn^{+2} (0,74 Å) peut également réduire la taille des grains du film de ZnO dopé à l'Al. Ce résultat montre l'effet significatif du dopage à l'Al sur la surface des films ultraminces.

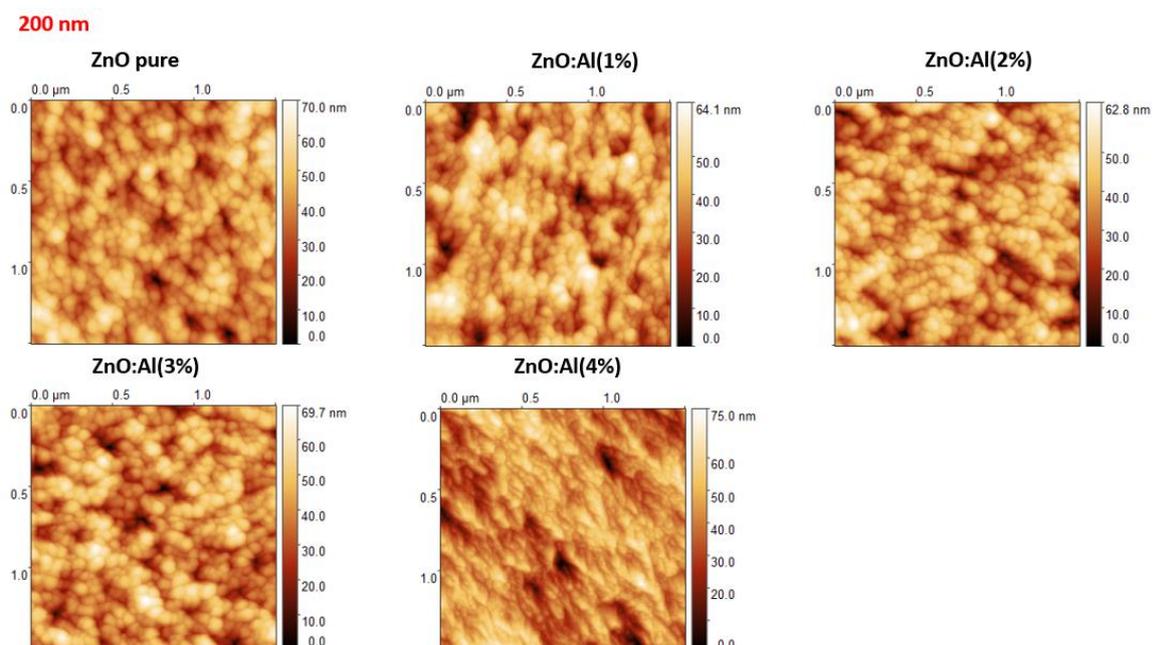


Figure 4.11 images AFM 2D de couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ déposées sur verre pour 200 nm d'épaisseur et différentes concentration en aluminium.

Tableau 4.5 Rugosité moyenne des films ultramines de $Zn_{1-x}Al_xO$ pour 200 nm d'épaisseur et différentes concentration en aluminium.

200 nm	Rugosité moyenne des échantillons RMS (nm)
ZnO pure	7,15
ZnO:Al(1%)	8,51
ZnO:Al(2%)	8,57
ZnO:Al(3%)	8,41
ZnO:Al(4%)	9,45

En ce qui concerne les échantillons à 300 nm d'épaisseur (figure 4.12), la rugosité moyenne RMS du ZnO pur est de 6,42 nm. Le dopage à 1% Al entraîne une augmentation notable de la rugosité à 14,11 nm. En augmentant le dopage à 2% et 3%, la rugosité diminue respectivement à 9,68 nm et 11,77 nm. À 4% de dopage, la rugosité est de 7,9 nm. Ainsi, en comparant l'ensemble des données, il est clair que l'effet du dopage en Al sur la rugosité de surface dépend fortement de l'épaisseur des échantillons étudiés. Ces observations sont en accord avec les travaux de Pereira et al. [205], qui ont montré que le dopage en Al peut influencer la microstructure et la rugosité des films ultramines de ZnO

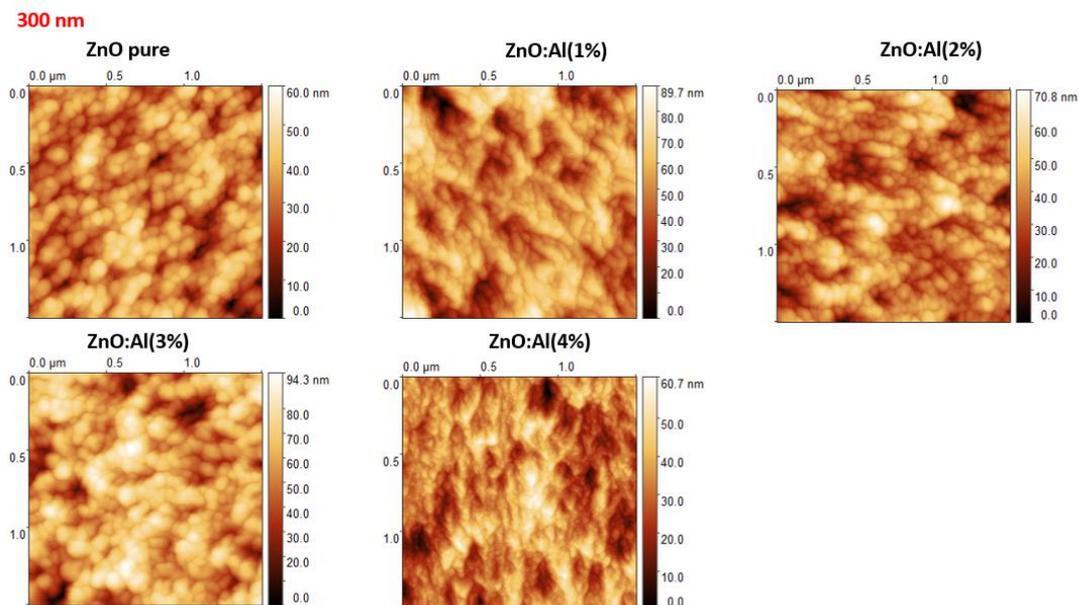


Figure 4.12 images AFM 2D de couches ultramines de $Zn_{1-x}Al_xO$ déposées sur verre pour 300 nm d'épaisseur et différentes concentration en aluminium.

Tableau 4.6 Rugosité moyenne des films ultramines de $Zn_{1-x}Al_xO$ pour 300 nm d'épaisseur et différentes concentration en aluminium.

300 nm	Rugosité moyenne des échantillons RMS (nm)
ZnO pure	6,42
ZnO:Al(1%)	14,11
ZnO:Al(2%)	9,68
ZnO:Al(3%)	11,77
ZnO:Al(4%)	7,9

4.3.5 Caractérisation électrique : Mesure de résistivité - effet Hall

La caractérisation électrique des couches ultraminces a été réalisée sur nos échantillons de $Zn_{1-x}Al_xO$ ($0 \leq x \leq 0.04$) à partir des mesures par effet Hall à température ambiante. Nous savons que la conduction dans le ZnO non dopé provient principalement des électrons générés par les lacunes d'oxygène et les interstitiels de zinc. Cependant, la conductivité électrique dans les couches de ZnO dopé à l'aluminium surpasse celle des couches de ZnO non dopé, en raison de la contribution des ions Al^{+3} occupant les sites substitutionnels des ions Zn^{+2} . Toutes les données de mesure obtenues par effet Hall indiquent de manière concluante que les couches de $Zn_{1-x}Al_xO$ présentent un comportement de semi-conducteur de type n dégénéré. Cette augmentation de la conductivité, attribuable à la présence d'ions Al^{+3} , ouvre des perspectives prometteuses pour l'amélioration des propriétés électriques des couches ultraminces de ZnO dans diverses applications optoélectroniques. Cette création de niveaux donneurs extrinsèques peu profonds résulte de la substitution des ions Zn^{+2} par des ions Al^{+3} dans la structure du ZnO. Ces substitutions génèrent des électrons libres qui contribuent à la conduction, conférant ainsi aux $Zn_{1-x}Al_xO$ des propriétés de semi-conducteurs de type n. Les valeurs de la résistivité (ρ), de la mobilité (μ), et la concentration des porteurs de charges (n) obtenus pour les différents échantillons sont illustrées dans les figure 4.13 pour des épaisseurs de 100, 200 et 300 nm.

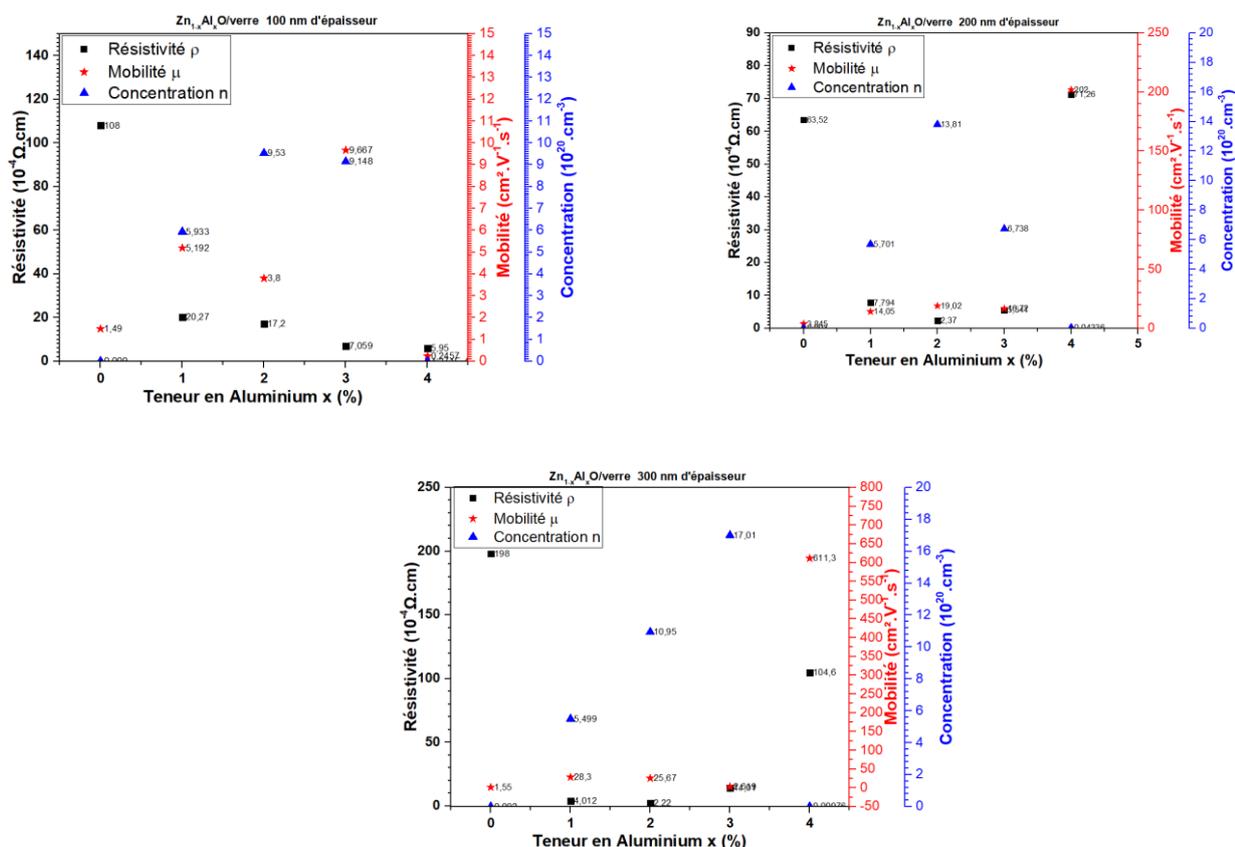


Figure 4.13 Evolution de la résistivité, la mobilité et la concentration des porteurs de charges en fonction des concentrations en Al des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /verre pour 100, 200 et 300 nm d'épaisseur.

Tableau 4.7 Récapitulatif des propriétés électriques des Couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /verre pour différentes épaisseurs et concentration en aluminium.

Couche ultramince de $Zn_{1-x}Al_xO$	Résistivité ($\Omega.cm$) $\times 10^{-4}$			Mobilité ($cm^2/V.s$)			Concentration ($10^{20}.cm^{-3}$)		
	100 nm	200 nm	300 nm	100 nm	200 nm	300 nm	100 nm	200 nm	300 nm
ZnO	108	63,52	198	1,49	3,845	1,55	0,009	0,003	0,002
ZnO:Al (1%)	20,27	7,794	4,012	5,192	14,05	28,3	5,933	5,701	5,499
ZnO:Al (2%)	17,2	2,37	2,22	3,8	19,02	25,67	9,53	13,81	10,95
ZnO:Al (3%)	7,059	5,541	14,01	9,667	16,72	2,619	9,148	6,738	17,01
ZnO:Al (4%)	5,95	71,26	104,6	0,2457	202	611,3	0,000427	0,04336	0,01

4.3.6 Caractérisation optique : Spectrophotométrie UV-Vis-PIR

La caractérisation optique des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ ($0 \leq x \leq 0.04$) a été réalisée par spectrophotométrie UV-Visible-NIR. Cette méthode est cruciale pour l'étude des propriétés optiques des OTC. Les mesures ont été effectuées à température ambiante sur une plage spectrale de 300 à 1300 nm, englobant les domaines ultraviolet, visible et proche infrarouge. Un substrat de verre sans dépôt a servi de référence pour calibrer les mesures et isoler les propriétés optiques spécifiques des couches minces de $Zn_{1-x}Al_xO$.

La figure 4.14 présente les spectres de transmission optique des films minces de ZnO dopé à l'aluminium, déposés à différentes épaisseurs (100 nm, 200 nm et 300 nm) et pour différentes concentrations de dopage en aluminium (de 0% à 4%). Chaque spectre représente la transmission optique en fonction de la longueur d'onde pour une épaisseur donnée. Le tableau 4.8 résume les valeurs moyennes des transmissions optiques dans le visible, obtenues pour les différents échantillons étudiés.

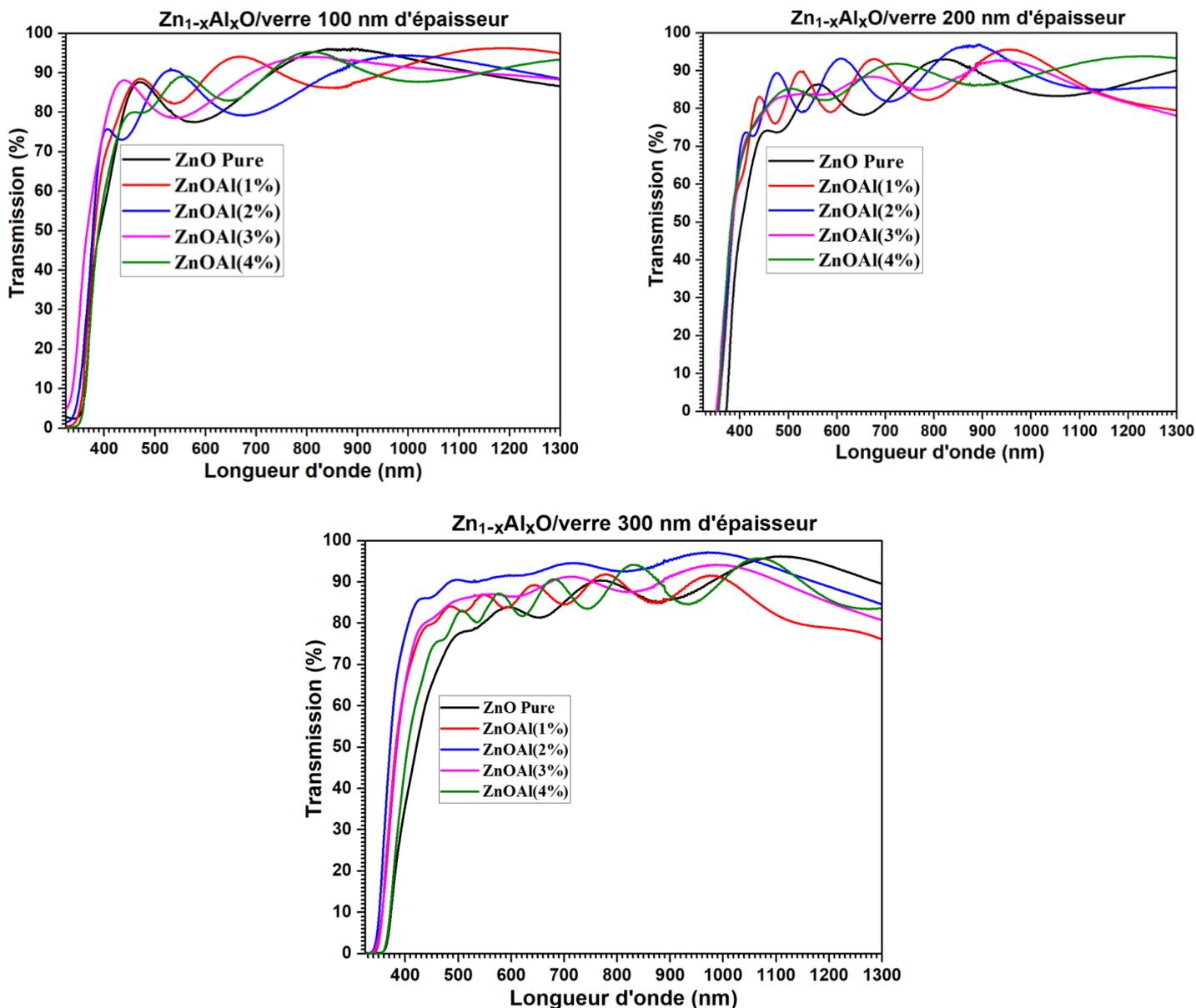


Figure 4.14 Spectres de transmission optique UV-Vis-PIR des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /verre pour 100, 200 et 300 nm d'épaisseur et différentes concentrations en aluminium.

L'analyse de ces résultats révèle plusieurs caractéristiques importantes. Les valeurs de transmission optique dans le domaine visible restent élevées, autour de 90 % pour l'ensemble des échantillons, ce qui démontre leur potentiel en tant qu'oxydes transparents conducteurs (OTC). Ce résultat remarquable s'étend également au domaine du proche infrarouge et de l'infrarouge, où les films maintiennent des niveaux de transmission très élevés.

L'un des aspects clés de ces résultats est la démonstration que la qualité des nanoparticules de ZnO et de ZnO dopé Al, élaborées par notre protocole de synthèse sol-gel aqueux, joue un rôle crucial, car les travaux antérieurs avec des nanoparticules synthétisées par procédé sol-gel supercritique de Ayadi

et al.[133] ont rapporté un phénomène de chute des transmissions dans le domaine PIR pour différentes concentrations de dopage en aluminium.

En revanche, une forte absorption est observée en dessous de 380 nm, correspondant à la transition électronique inter-bande du ZnO [206].

On remarque également que l'augmentation de l'épaisseur des couches de 100 à 300 nm entraîne une légère diminution de la transmission globale, particulièrement dans le domaine visible. Ce phénomène s'explique par la loi de Beer-Lambert, où une augmentation de l'épaisseur implique une augmentation du chemin optique et donc de l'absorption [136].

L'augmentation du pourcentage de dopage en aluminium pour différentes épaisseurs provoque un faible décalage du seuil d'absorption. Ce phénomène est probablement dû à l'augmentation de la concentration des porteurs de charge dans les couches minces déposées, un effet connu sous le nom de décalage de Burstein-Moss [40]. De plus, l'incorporation d'aluminium peut entraîner la formation de niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite, modifiant ainsi les propriétés d'absorption du matériau [35].

Enfin, on peut noter la présence d'oscillations sur tous les spectres de transmittance. Ces oscillations résultent d'un phénomène d'interférences optiques dû à des réflexions multiples aux interfaces air/ZnO et ZnO/substrat. On observe également que l'amplitude et la fréquence de ces oscillations varient d'un échantillon à l'autre. Cela est dû à la variation des indices de réfraction des échantillons élaborés. En effet, l'indice de réfraction peut être modifié par plusieurs facteurs, tels que la composition de la couche, l'épaisseur de dépôt, et la qualité de la surface et des interfaces des couches déposées

Tableau 4.8 Récapitulatif des valeurs moyennes de transmission optique dans le visible des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ /verre.

Couche ultramine de $Zn_{1-x}Al_xO$	Transmission moyenne dans le visible (%)		
	100 nm	200 nm	300 nm
ZnO pure	92	91	88
ZnO:Al(1%)	91	91	87
ZnO:Al(2%)	90	90	87
ZnO:Al(3%)	89	88	86
ZnO:Al(4%)	88	87	88

Les gaps optiques des couches minces élaborées peuvent être extrapolés à partir de l'évolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ comme l'indique la figure 4.15. Celle-ci présente trois graphiques illustrant l'évolution du gap optique pour des couches minces de ZnO pur et dopé à l'aluminium avec des épaisseurs de 100 nm, 200 nm et 300 nm et des taux de dopage allant de 0% à 4%. Les résultats des valeurs de gaps optiques obtenus sont résumés dans le tableau 4.9.

À partir de ces résultats, dans un premier temps on peut observer que pour les trois épaisseurs de dépôt, les couches minces de ZnO pur ont un gap optique compris entre 3,2 et 3,5 eV. Ceci est en excellent accord avec les valeurs théoriques et expérimentales rapportées dans la littérature [207–209]

A faible épaisseur à 100 nm, on observe clairement une augmentation quasi-linéaire du gap optique en fonction de la concentration de dopage d'aluminium. Ce phénomène, connu sous le nom d'effet Burstein-Moss, indique que l'augmentation du dopage accroît la concentration de porteurs charges libres [40]. Ce qui suggère en d'autres termes une bonne incorporation de l'aluminium dans la matrice du ZnO. Ce résultat est également cohérent avec les mesures électriques précédentes qui montrent l'augmentation de la concentration de porteurs de charges en fonction de la concentration de dopage en aluminium.

À 200 nm, l'évolution du gap avec le dopage est moins régulière. En effet, on peut remarquer une augmentation initiale du gap entre 0% et 1%, puis une stabilisation entre 1% et 3%, suivie d'une nouvelle augmentation à 4%. Cette évolution non monotone nous laisse supposer qu'une compétition entre différents mécanismes est mise en évidence. L'effet Burstein-Moss qui tend à augmenter le gap contre la possibilité d'avoir des effets de relaxation structurale ou de formation de défauts qui pourraient contrebalancer partiellement cet effet pour les dopages intermédiaires [210–212]. À 4%, l'effet Burstein-Moss redevient prédominant. Electriquement parlant, cette tendance est en corrélation avec l'évolution des concentrations de porteurs de charges présentée dans la partie précédente.

Pour une épaisseur de 300 nm, on observe une augmentation plus prononcée du gap optique entre 1% et 3% contre une légère diminution à 4%. L'effet Burstein-Moss semble être plus efficace pour cette épaisseur, car on arrive à atteindre un gap optique de 3,56 eV à 3% de dopage. Ceci est peut-être dû à une meilleure incorporation du dopant liée à une structure cristalline plus favorable. Cette interprétation rejoint les résultats obtenus où la concentration des porteurs de charges est la plus élevée par rapport aux autres échantillons élaborés. Cependant, la légère diminution à 4% pourrait indiquer un début de saturation du dopage. Ceci peut être expliqué par la forte augmentation de la résistivité et la chute de la concentration de porteurs de charge observée à partir des analyses électriques précédentes, dû à une possible ségrégation de l'aluminium aux joints de grains [213].

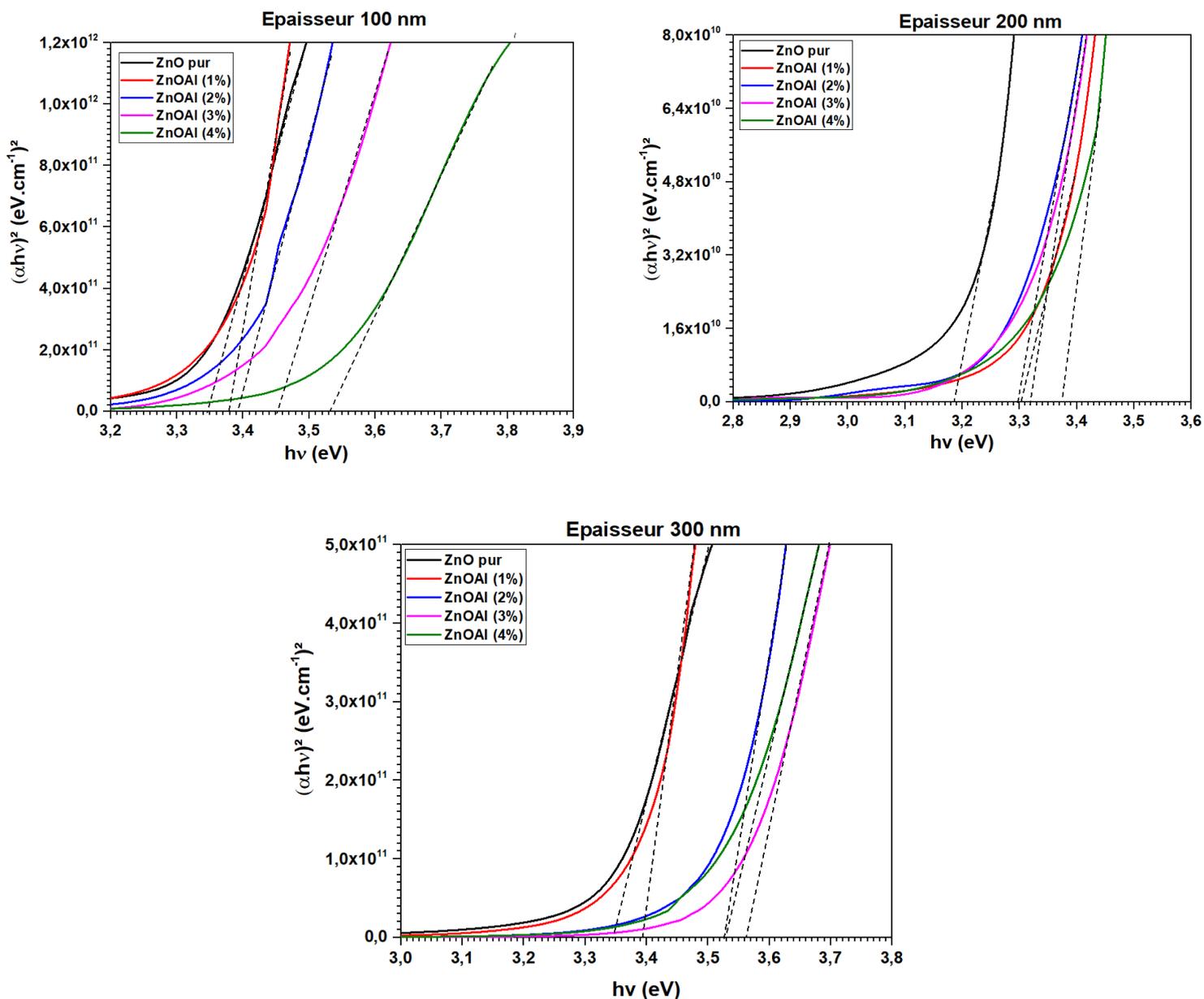


Figure 4.15 : Évolution du gap optique des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ / verre ; pour 100, 200 et 300 nm d'épaisseur et différentes concentrations en aluminium.

Tableau 4.9 Récapitulatif des valeurs des énergies de gap optique des couches ultraminces $Zn_{1-x}Al_xO$ pour différentes épaisseurs et concentrations en aluminium.

Couche ultramine de $Zn_{1-x}Al_xO$	Gap (eV)		
	100 nm	200 nm	300 nm
ZnO pure	3.34	3.19	3.35
ZnO:Al(1%)	3.38	3.31	3.39
ZnO:Al(2%)	3.39	3.30	3.51
ZnO:Al(3%)	3.45	3.30	3.56
ZnO:Al(4%)	3.53	3.38	3.51

En conclusion, en tenant compte de l'ensemble des résultats obtenus à partir des analyses effectuées sur les couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ élaborées sur verre pour différentes épaisseurs (100, 200 et 300 nm), il est clair que le dopage en aluminium améliore significativement les propriétés électriques du ZnO jusqu'à une certaine concentration. Un dopage modéré (1% à 2%) semble offrir le meilleur compromis, avec une faible résistivité, une mobilité accrue et une concentration élevée de porteurs de charge, sans les effets négatifs du sur-dopage observés à des concentrations plus élevées (4%). D'autre part, le film ultramine 200 nm d'épaisseur et 2% Al semble particulièrement plus prometteur, car il maintient une haute transmission optique tout en offrant un gap énergétique substantiellement large, ce qui est favorable pour des applications dans les dispositifs optoélectroniques. Ces résultats sont cohérents avec les observations dans la littérature, où un dopage modéré en Al est souvent rapporté pour améliorer les propriétés optiques et électroniques du ZnO sans compromettre sa transparence.

4.4 Résultats de caractérisation des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ / Polyéthylène Naphtalate (PEN)

Dans cette section, nous présentons une analyse approfondie des résultats de caractérisation des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ déposées sur des substrats en polyéthylène naphtalate (PEN). Le choix de ce substrat est justifié par ses nombreuses applications potentielles dans les dispositifs optoélectroniques flexibles [214,215]. Contrairement au verre, le PEN offre une flexibilité mécanique exceptionnelle, une légèreté accrue, et une résistance aux chocs, ce qui le rend particulièrement adapté pour les dispositifs portables et les écrans flexibles. De plus, le PEN présente une stabilité thermique et chimique satisfaisante, supportant des processus de dépôt à des températures modérées sans déformation ni dégradation.

Notre objectif est de démontrer que les cibles de pulvérisation cathodique, élaborées grâce au nouveau protocole de synthèse sol-gel aqueux, permettent de réaliser des oxydes transparents conducteurs (OTC) de très haute qualité, comparables à ceux obtenus sur des substrats en verre. L'étude se concentre sur les propriétés structurales, électriques, et optiques des échantillons, mettant en évidence la polyvalence et l'efficacité de notre protocole de synthèse sous des conditions de dépôt constantes. Les résultats obtenus sur les couches ultraminces confirment que ce nouveau protocole de synthèse est capable de produire des OTC avec des performances remarquables, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour des applications sur des substrats flexibles. La combinaison de la flexibilité du PEN et des excellentes propriétés optoélectronique des OTC de ZnO dopé Al souligne le potentiel de ces matériaux pour des innovations dans les technologies flexibles et portables.

4.4.1 Caractérisation structurale : DRX

Les résultats de caractérisation DRX des films ultraminces de ZnO et de ZnO dopé Al déposés sur des substrats en PEN sont représentés dans la figure 4.16 pour les couches de 100, 200 et 300 nm d'épaisseurs. Comme pour les films déposés sur le verre (cf. 4.3.1), ceux déposés sur le PEN présentent

également une seule phase cristalline et un seul pic correspond au plan atomique (002) de la structure hexagonale würtzite de ZnO. Les pics larges situés à $2\theta = 26,79^\circ$ et $55,72^\circ$ sont attribuables au substrat PEN [216]. Aucun pic supplémentaire n'est observé (dans la limite de détection du diffractomètre de rayons X), ce qui indique que la bonne incorporation des ions Al au niveau de sites Zn dans la structure cristalline ZnO.

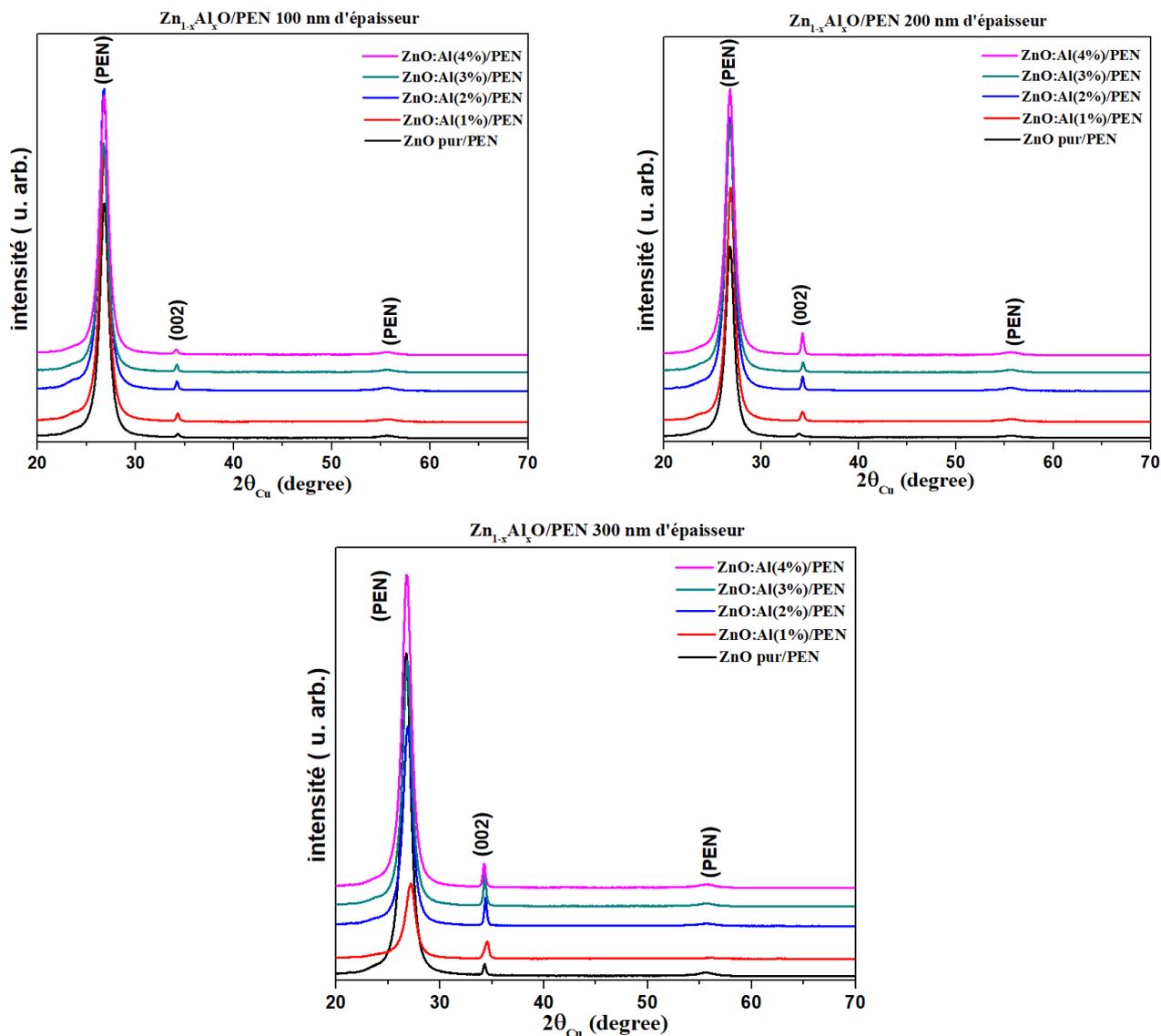


Figure 4.16 Diagrammes de DRX de couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO/PEN$ pour 100, 200 et 300 nm d'épaisseur et différentes concentration en aluminium.

Les données relatives aux propriétés structurales déterminées à partir de la formule de Scherer à travers le pic (002) sont résumées dans les tableaux ci-dessous. L'introduction d'Al améliore la cristallinité et la taille des cristallites jusqu'à une certaine concentration. Cependant, une concentration excessive de dopage (4%) peut entraîner une diminution de ces améliorations. Ces observations sont cohérentes

avec les résultats obtenus sur les couches déposées sur le verre, où le dopage modéré optimise la structure cristalline tandis que le sur-dopage introduit des défauts et des tensions dans le réseau.

Tableau 4.10 Position des pics et paramètres cristallographiques des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO/PEN$ pour 100 nm d'épaisseur et différentes concentration en aluminium.

100 nm/PEN	$2\theta_{(002)}$ (°)	$\beta_{(002)}$ (rad)	c (Å)	$d_{(002)}$ (Å)	D (nm)
ZnO pure	33,9211	0,0137	5,2812	2,6406	10
ZnO:Al(1%)	34,2869	0,0065	5,2265	2,6132	22
ZnO:Al(2%)	34,2158	0,0060	5,2370	2,6185	24
ZnO:Al(3%)	34,2	0,0065	5,2394	2,6197	22
ZnO:Al(4%)	34,1556	0,00801	5,2460	2,6230	18

Tableau 4.11 Position des pics et paramètres cristallographiques des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO/PEN$ pour 200 nm d'épaisseur et différentes concentration en aluminium.

200 nm/PEN	$2\theta_{(002)}$ (°)	$\beta_{(002)}$ (rad)	c (Å)	$d_{(002)}$ (Å)	D (nm)
ZnO pure	34,3206	0,0086	5,2216	2,6108	16
ZnO:Al(1%)	34,2575	0,0075	5,2309	2,6154	19
ZnO:Al(2%)	34,2335	0,0054	5,2344	2,6174	27
ZnO:Al(3%)	34,2865	0,0056	5,2266	2,6133	26
ZnO:Al(4%)	34,248	0,0055	5,2323	2,6161	26

Tableau 4.12 Position des pics et paramètres cristallographiques des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO/PEN$ pour 300 nm d'épaisseur et différentes concentration en aluminium.

300 nm/PEN	$2\theta_{(002)}$ (°)	$\beta_{(002)}$ (rad)	c (Å)	$d_{(002)}$ (Å)	D (nm)
ZnO pure	34,2878	0,0059	5,2264	2,6132	24
ZnO:Al(1%)	34,5559	0,0087	5,1871	2,5935	16
ZnO:Al(2%)	34,3871	0,0050	5,2118	2,6059	28
ZnO:Al(3%)	34,3165	0,0053	5,2221	2,6111	27
ZnO:Al(4%)	34,2572	0,0056	5,2310	2,6155	25

4.4.2 Caractérisation morphologique : MEB

La figure 4.17 représente des images MEB en coupe transversale des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ déposée sur substrat flexible en PEN pour des épaisseurs de 100 nm, 200nm et 300 nm. On observe sur l'ensemble des échantillons une morphologie en structures colonnaires compactes, présentant une excellente adhérence au substrat et une orientation perpendiculaire à la surface. Ces observations concordent avec les résultats de diffraction des rayons X, qui indiquent une orientation préférentielle le long de l'axe c des plans cristallographiques (002). Ceux-ci soulignent la reproductibilité des propriétés

indépendamment du substrat, qu'il soit en verre ou en PEN flexible. De plus, le dopage en aluminium n'affecte pas la morphologie des couches pour toutes les épaisseurs étudiées.

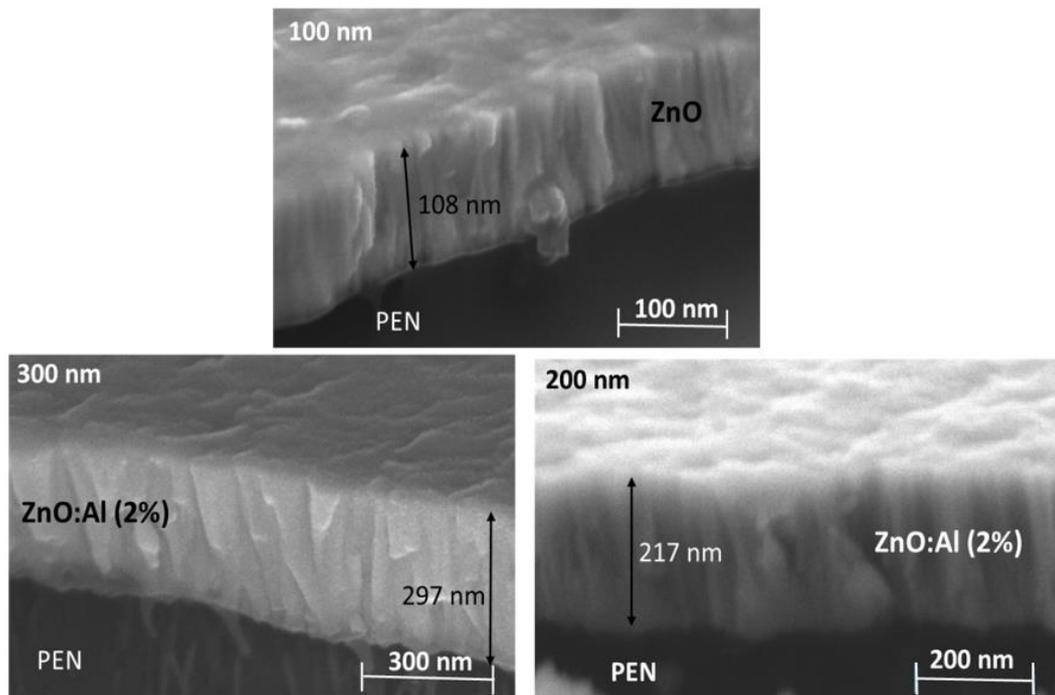


Figure 4.17 Images MEB en tranche des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO/PEN$ pour 100, 200 et 300 nm d'épaisseur.

4.4.3 Caractérisation électrique : Mesure de résistivité- effet Hall

Les résultats de caractérisation électrique des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ déposées sur substrat flexible en PEN par pulvérisation cathodique RF-magnétron pour différentes épaisseurs sont illustrés sur la figure 4.18. Les résultats montrent l'évolution de la résistivité électrique, de la mobilité et de la concentration des porteurs de charge des échantillons en fonction de la concentration de dopage en Al et de l'épaisseur des couches. Le dopage avec l'aluminium a un effet significatif sur les propriétés électriques des couches ultraminces. La résistivité des films de ZnO non dopé est relativement élevée, particulièrement pour les épaisseurs de 200 nm et 300 nm. En revanche, les films dopés montrent une réduction significative de la résistivité, indiquant une amélioration de la conductivité. Concernant la mobilité des porteurs de charge, on observe des tendances variées en fonction de la concentration en Al et de l'épaisseur des films. La mobilité tend à diminuer avec l'augmentation de la concentration en Al, probablement en raison de la création de centres de diffusion supplémentaires dans les films plus fortement dopés, ce qui limite la mobilité des porteurs de charge. Cependant, à des concentrations optimales (2% d'Al), la mobilité reste relativement élevée pour les films de 100 nm et 300 nm, suggérant un équilibre entre la création de porteurs de charge et la diffusion réduite. La concentration en porteurs de charge augmente avec l'ajout d'Al jusqu'à une certaine concentration optimale. Pour les films dopés à 2% d'Al, on observe une augmentation notable de la concentration en porteurs de charge, cohérente avec une meilleure conductivité à cette concentration. Toutefois, à des concentrations de 4% d'Al, bien que la concentration en porteurs de charge puisse encore être élevée, la résistivité augmente de manière

significative. Cela est probablement dû à la formation de clusters d'aluminium ou de défauts structurels excessifs, augmentant la diffusion des porteurs de charge et réduisant leur mobilité.

En conclusion, les résultats démontrent que le dopage en Al améliore considérablement les propriétés électriques des couches ultraminces de ZnO. Des concentrations optimales autour de 2% d'Al offrent un bon compromis entre la réduction de la résistivité et le maintien d'une mobilité et d'une concentration en porteurs de charge élevées. Ces films dopés à 2% d'Al, en particulier pour des épaisseurs de 100 nm et 300 nm, se révèlent être les plus prometteurs pour des applications nécessitant des conducteurs transparents et efficaces.

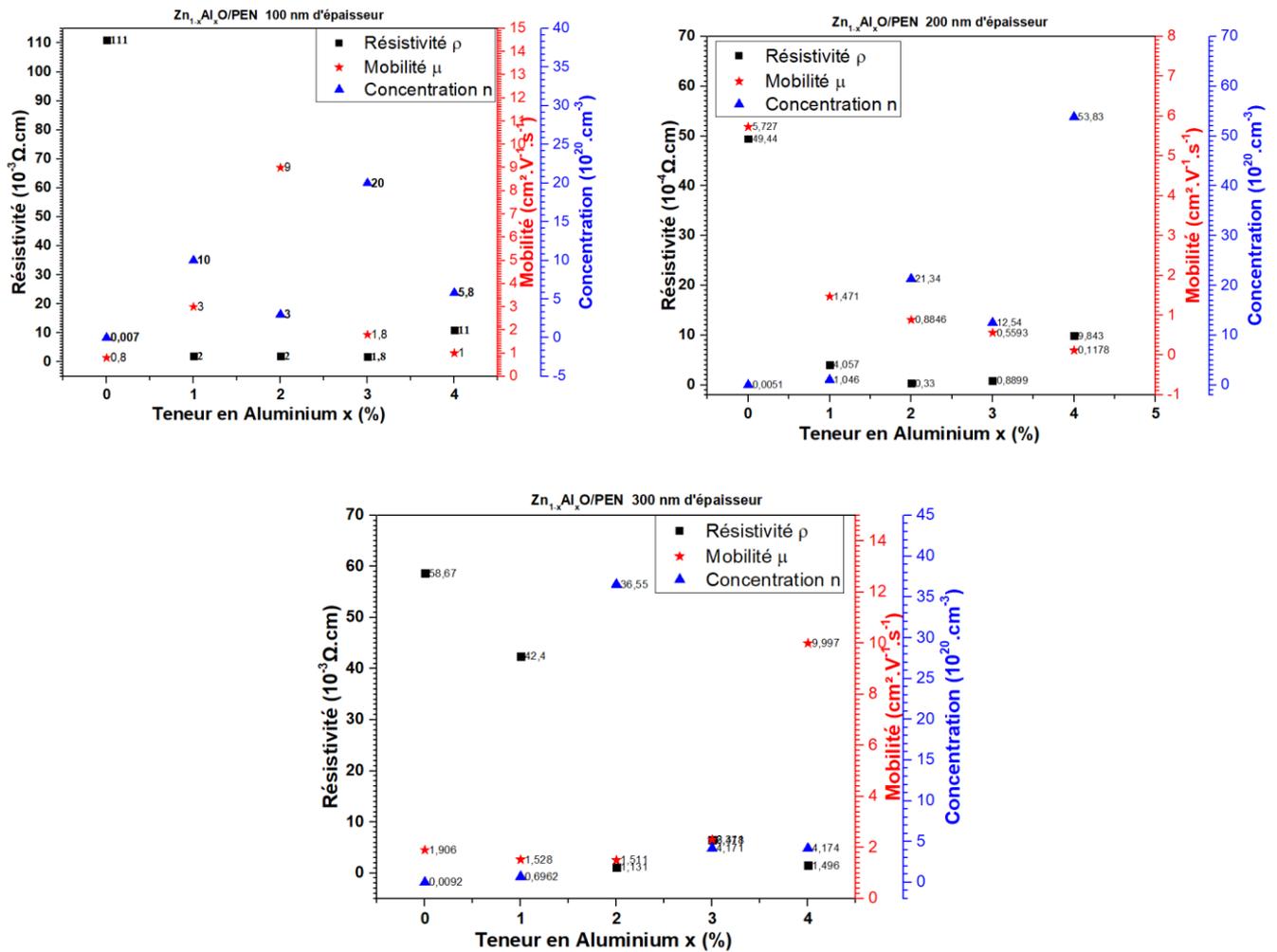


Figure 4.18 Variation de la résistivité, la mobilité et la concentration des porteurs de charge en fonction du taux de dopage des films ultraminces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O/PEN}$ pour 100, 200 et 300 nm d'épaisseur.

Tableau 4.13 Récapitulatif des propriétés électriques des couches ultraminces de Zn_{1-x}Al_xO/PEN pour différentes épaisseurs et concentrations en aluminium.

Couche ultramince de Zn _{1-x} Al _x O	Résistivité ($\Omega.cm$) $\times 10^{-3}$			Mobilité ($cm^2/V.s$)			Concentration ($10^{20}.cm^{-3}$)		
	100 nm	200 nm	300 nm	100 nm	200 nm	300 nm	100 nm	200 nm	300 nm
ZnO	111	383	137	0.8	0.13	0.49	0.007	0,001	0,009
ZnO:Al (1%)	2	41	42	3	1,4	1,5	10	1	0,7
ZnO:Al (2%)	2	3,3	1	9	0,9	1,5	3	21	37
ZnO:Al (3%)	1,8	9	6.5	1,8	0,6	2,3	20	13	4
ZnO:Al (4%)	11	98	1,5	1	0,12	10	5,8	54	4

4.4.4 Caractérisation optique : Spectrophotométrie UV-Vis-PIR

Les résultats de transmission optique des films ultraminces de Zn_{1-x}Al_xO déposés sur des substrats en PolyEthylène Naphtalate (PEN) représenté sur la figure indiquent des performances tout aussi importantes que celles obtenues sur substrat de verre, avoisinant 90 % pour tous les échantillons dans le domaine visible. Cette transparence élevée démontre que les films ultraminces de ZnO dopé Al peuvent fonctionner efficacement en tant qu'oxydes transparents conducteurs (OTC). De plus, la transmission optique reste élevée non seulement dans le domaine visible mais également dans le proche infrarouge et l'infrarouge, attestant de la qualité exceptionnelle des films.

Ces résultats soulignent que la performance optique des films ne dépend pas uniquement du type de substrat utilisé mais surtout de la qualité des nanoparticules de ZnO et de ZnO dopé Al élaborées par notre protocole optimisé de synthèse sol-gel aqueux.

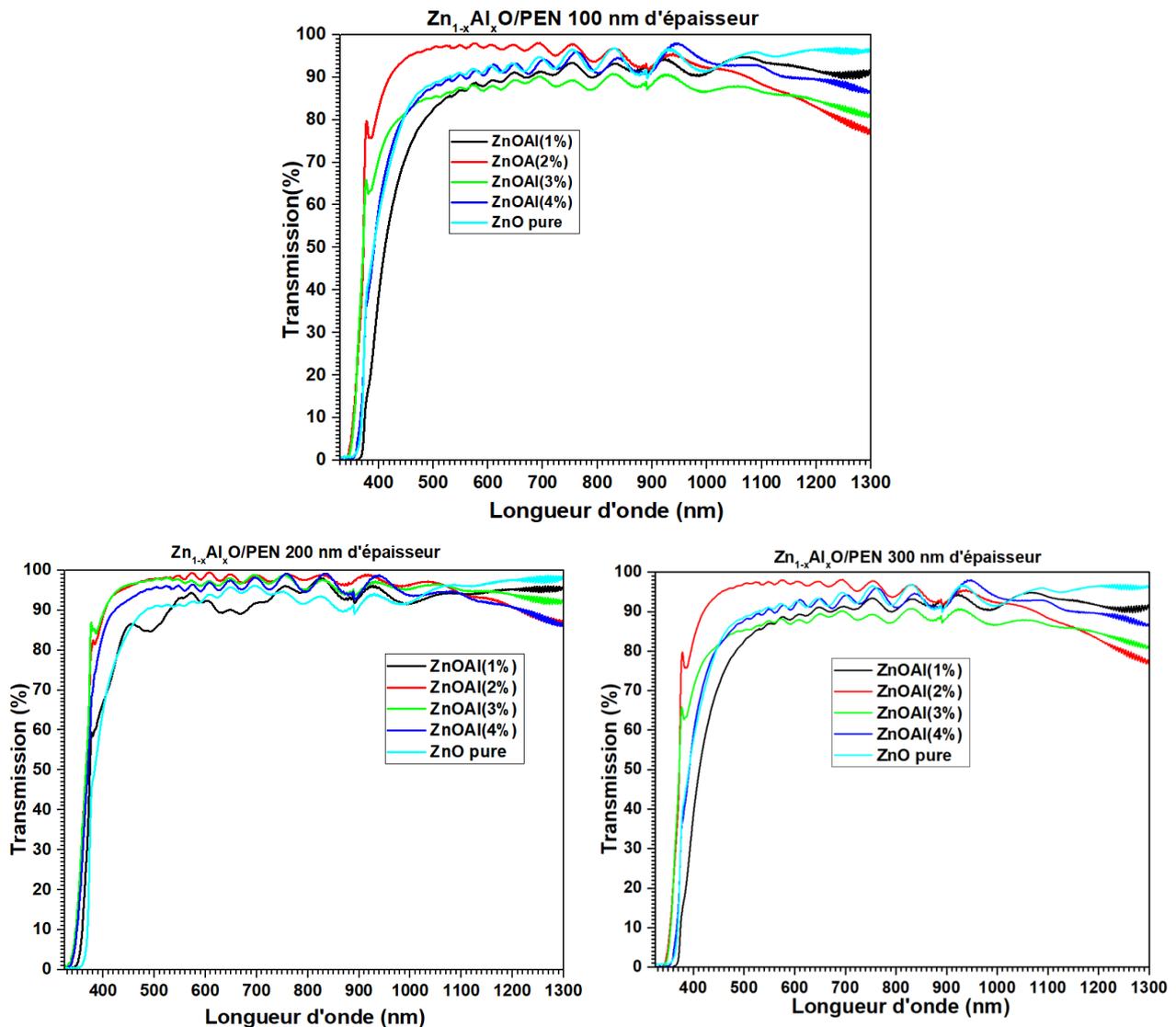


Figure 4.19 Spectres de transmission optique UV-Vis-PIR des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO/PEN$ pour 100, 200 et 300 nm d'épaisseur et différentes concentrations en aluminium.

4.5 Conclusion

En conclusion, ce chapitre nous a permis de présenter dans un premier temps le procédé expérimental d'élaboration des couches ultraminces de ZnO pur et ZnO dopé Al pour différentes concentrations et épaisseurs notamment, par PVD rf-magnétron en utilisant les NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ ($0 \leq x \leq 4$) synthétisées par un nouveau procédé sol-gel aqueux à pression atmosphérique et séchage classique. Par la suite, à travers une méthodologie rigoureuse et des techniques de caractérisation avancées, nous avons pu déterminer les propriétés physico-chimiques des couches ultraminces élaborées. Ainsi, les résultats de caractérisations structurales ont révélé une structure cristalline unique, avec une orientation préférentielle suivant le plan (002) qui correspond à la phase de ZnO pour l'ensemble des échantillons sans variation du paramètre de maille c. Les analyses EDS ont montré la quasi-stœchiométrie des échantillons indiquant une très grande pureté des couches ultraminces élaborées. Ce résultat concorde parfaitement avec

les résultats DRX. La morphologie quant à elle, a été étudiée en détail à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la microscopie à force atomique (AFM), révélant une surface homogène et une nanostructuration en forme colonnaire. Les caractérisations électriques ont montré des propriétés conductrices typiques des matériaux dopés, avec une conductivité ajustable en fonction de la concentration d'aluminium. En outre, les caractérisations optiques ont mis en évidence une transmission élevée dans le domaine visible du spectre, indiquant le potentiel de ces couches ultraminces pour des applications comme OTC dans les cellules solaires photovoltaïques. Ainsi, la constance des performances optiques à travers différents substrats et méthodes de dépôt souligne l'excellence de notre méthode de synthèse, garantissant des nanoparticules de haute qualité. Cette uniformité indique que les films obtenus sont exempts de défauts majeurs et possèdent des propriétés optiques intrinsèques remarquables, indépendamment du support ou de la technique de dépôt. Ainsi, ces films ultraminces de ZnO dopé Al, grâce à leur transmission optique élevée dans plusieurs domaines spectraux, se révèlent être des candidats de choix pour des applications avancées dans les dispositifs optoélectroniques flexibles et transparents. Leur polyvalence et efficacité, dues à la qualité exceptionnelle des nanoparticules, ouvrent de nouvelles perspectives pour le développement de technologies innovantes et performantes. En rassemblant ces résultats, nous pouvons conclure que le procédé d'élaboration des couches ultraminces nanostructurées de ZnO : Al a été couronné de succès, fournissant des matériaux présentant des caractéristiques prometteuses. Ces résultats constituent une contribution importante à la recherche sur les matériaux en couches ultraminces pour les cellules solaires, ouvrant la voie à de nouvelles avenues de recherche et de développement dans ce domaine.

Conclusion générale

Cette étude se distingue par son approche novatrice et son objectif ambitieux d'associer une méthode de synthèse de nanoparticules (NPs) économique et respectueuse de l'environnement à la fabrication de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (OTC) de haute performance. L'originalité de ce travail réside dans le développement d'un nouveau protocole sol-gel aqueux pour la synthèse de NPs de ZnO dopé à l'aluminium ($Zn_{1-x}Al_xO$), utilisées ensuite comme cibles de dépôt pour l'élaboration de couches minces d'OTC par pulvérisation cathodique rf-magnétron.

L'objectif principal de cette recherche expérimentale était de démontrer la faisabilité et l'efficacité de cette nouvelle approche, en vue d'applications dans les domaines de l'optoélectronique en général et du photovoltaïque en particulier. Cette démarche visait à répondre aux défis actuels de l'industrie en proposant une méthode de production d'OTC à la fois économique, écologique et performante. Pour atteindre cet objectif, notre travail s'est articulé autour de deux axes principaux : l'optimisation du processus de synthèse des NPs et la caractérisation approfondie des couches minces d'OTC obtenues.

Le développement d'un nouveau protocole de synthèse sol-gel aqueux pour les nanoparticules de $Zn_{1-x}Al_xO$ constitue un aspect clé de cette étude. Néanmoins, l'optimisation d'un tel protocole s'est révélée être un processus complexe et itératif. L'introduction d'étapes de nettoyage et d'un traitement thermique en deux étapes (3h à 180°C puis 30 min à 300°C) a pu considérablement améliorer la pureté et la qualité cristalline des NPs obtenues. De plus, le remplacement de la centrifugation par une filtration Büchner a permis d'augmenter significativement le rendement des NPs synthétisées. Cette amélioration souligne l'importance cruciale de l'optimisation des processus de récupération dans la synthèse de nanomatériaux.

Pour évaluer la qualité des nanoparticules synthétisées, nous avons mené une série de caractérisations structurales, compositionnelles, morphologiques et optiques. En premier temps, les analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont révélé une phase unique correspondant à la structure hexagonale wurtzite du ZnO pour tous les échantillons de $Zn_{1-x}Al_xO$ ($0 \leq x \leq 0.04$). Les pics observés étaient bien définis, indiquant une bonne cristallinité. Aucune phase secondaire n'a été détectée, suggérant une incorporation réussie de l'aluminium dans la matrice de ZnO. Ces résultats ont été également confirmés à travers les analyses Raman. Par ailleurs, la taille des cristallites, estimée à environ 60 nm par la méthode de Rietveld, est restée relativement constante malgré l'augmentation de la concentration en aluminium.

La pureté et la quasi-stœchiométrie des NPs ont été confirmées par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). Les spectres obtenus pour l'ensemble des échantillons élaborés ont confirmé la présence des éléments Zn, O et Al, sans impuretés détectables. Les pourcentages atomiques obtenus étaient proches des valeurs stœchiométriques visées, indiquant un bon contrôle de la composition chimique lors de la synthèse. Cette analyse a démontré l'efficacité de doper à l'aluminium les NPs de ZnO par notre protocole optimisé en l'intégrant dans la matrice de ZnO avec une reproductibilité démontrée.

Pour explorer la morphologie des NPs $Zn_{1-x}Al_xO$, nous avons réalisé une série de caractérisations par microscope électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET). D'une part, les analyses par MEB

ont montré une mixité de morphologie sphérique et de nanotiges avec une distribution de taille relativement faible. D'autre part, les images MET à haute résolution ont confirmé la structure cristalline hexagonale wurtzite et ont permis d'observer en détail la morphologie des nanoparticules. La taille des particules observée était cohérente avec les estimations obtenues par DRX. Les images de diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) ont montré la structure cristalline hexagonale wurtzite, avec des anneaux de diffraction bien définis correspondant aux plans cristallographiques du ZnO.

Ces analyses complémentaires ont démontré la réussite de notre protocole de synthèse de NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$ de haute qualité, conférant à celles-ci une bonne cristallinité, une pureté élevée, et un contrôle précis de la composition et de la morphologie. La simplicité, l'efficacité et le caractère écologique de cette méthode ouvrent des perspectives prometteuses dans la production à plus grande échelle de NPs pour diverses applications.

Afin de pousser encore l'étude des propriétés physicochimique des NPs de $Zn_{1-x}Al_xO$, il était crucial d'évaluer leurs propriétés optiques. Les analyses par spectroscopie UV-Visible et photoluminescence ont révélé des propriétés remarquables, essentielles pour leurs applications dans le domaine optoélectronique. Les analyses par spectroscopie UV-Visible ont montré un pic d'absorption caractéristique à 370 nm, avec une énergie de gap optique d'environ 3,35 eV. Les mesures de photoluminescence à basse température ont montré deux pics dominants près du bord de bande, attribués à l'exciton lié aux donneurs (D_0X) et à la recombinaison de paires donneur-accepteur (DAP). Remarquablement, aucune bande d'émission profonde liée aux défauts structuraux n'a été observée, même avec l'augmentation du dopage en aluminium et de la température jusqu'à 300K. Cette absence de défauts profonds, combinée à la modulation des propriétés optiques par le dopage, démontre le potentiel exceptionnel de ces nanoparticules pour des applications optoélectroniques avancées.

Pour approfondir notre étude et explorer la potentialité du protocole optimisé, en vue d'une production à grande échelle, nous avons choisi d'examiner l'effet de la variation de la masse du précurseur sur le pH du milieu réactionnel ainsi que sur les propriétés structurales et morphologiques des NPs de ZnO. Cette approche était entreprise pour élucider les mécanismes réactionnels impliqués dans la synthèse des NPs et à évaluer la robustesse du protocole face à des changements d'échelle. L'analyse du pH a montré une acidification progressive du milieu au cours de la synthèse, suggérant un mécanisme réactionnel prédominant en milieu légèrement acide. Un mécanisme détaillé de la formation des nanoparticules a été proposé, impliquant des étapes de dissociation, d'hydrolyse et de condensation. Les caractérisations par DRX ont confirmé l'obtention d'une phase unique de ZnO avec une structure hexagonale wurtzite, démontrant la robustesse du protocole de synthèse optimisé, même pour des masses de précurseur plus élevées. Les analyses MEB ont mis en évidence une évolution morphologique remarquable : des nanoparticules sphériques ont été observées pour de faibles masses de précurseur, évoluant vers des nanotiges pour des masses plus élevées. Cette transition morphologique a été attribuée à des modifications dans les mécanismes de nucléation et de croissance en fonction de la concentration du précurseur.

Ces résultats ouvrent des perspectives intéressantes pour le contrôle précis de la morphologie des nanoparticules de $Zn_{1-x}Al_xO$ et suggèrent la possibilité d'adapter le protocole de synthèse pour une production à plus grande échelle, tout en maintenant un bon contrôle sur les propriétés des nanoparticules.

Fort de ces résultats prometteurs sur les nanoparticules, nous avons ensuite exploré leur utilisation pour la fabrication de couches ultraminces d'OTC. Les couches minces obtenues présentent une structure cristalline unique, une morphologie homogène et des propriétés optiques et électriques ajustables en fonction de la concentration de dopage et de l'épaisseur.

En effet, les analyses DRX sur l'ensemble des couches ultraminces ont confirmé la conservation de la structure wurtzite, avec une orientation préférentielle selon le plan (002), démontrant la stabilité de la structure cristalline lors du processus de dépôt. En complément à ces résultats, les images MEB en tranche ont révélé une croissance colonnaire parfaite, cohérente avec l'orientation cristallographique observée en DRX. Cette corrélation entre les différentes analyses renforce la fiabilité de nos observations et la qualité de nos échantillons.

L'analyse approfondie des propriétés électriques et optiques des couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ sur verre a révélé que les échantillons de 200 nm d'épaisseur avec 2% de dopage en aluminium présentaient le meilleur compromis en termes de performances. Sur le plan électrique, ces échantillons ont démontré une résistivité remarquablement faible de $2,37 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, associée à une mobilité élevée de $19,02 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ et une concentration de porteurs de charge optimale de $13,81 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Cette combinaison de propriétés électriques indique une incorporation efficace de l'aluminium dans la structure du ZnO, améliorant significativement la conductivité sans compromettre la mobilité des porteurs. Optiquement, ces couches ont maintenu une transmission élevée d'environ 90% dans le domaine visible, mais également dans le domaine PIR et IR démontrant leur qualité en tant qu'OTC. A notre connaissance, il est à noter que ce dernier résultat important n'a pas été observé dans la littérature sur l'élaboration des OTC. Le gap optique mesuré à 3,30 eV pour ces échantillons indique un équilibre optimal entre le dopage et les propriétés optoélectroniques. Cette combinaison unique d'excellente conductivité électrique, de mobilité élevée des porteurs de charge et de transparence optique fait des couches de 200 nm avec 2% d'aluminium des candidats prometteurs pour des applications optoélectronique.

Un aspect particulièrement innovant de notre travail a été la démonstration de la possibilité de déposer ces OTC sur des substrats flexibles en polyéthylène naphthalate (PEN). Les performances optiques et électriques obtenues sur PEN sont comparables à celles obtenues sur verre, soulignant la versatilité de notre approche et ouvrant la voie à des applications dans l'électronique flexible, un domaine en pleine expansion.

En conclusion, cette étude a permis de développer une approche intégrée et innovante pour la production d'OTC, allant de la synthèse de nanoparticules par une méthode économique et écologique à la réalisation de couches minces performantes. Les résultats obtenus ouvrent des perspectives prometteuses pour le développement de technologies optoélectroniques et photovoltaïques plus efficaces et durables.

Pour l'avenir, d'importantes pistes de recherche se dégagent :

1. Elaboration des nanoparticules de ZnO dopé à partir du protocole sol-gel aqueux optimisé en testant de nouveaux éléments chimiques tels que Mg, Ca, Mn, Ga, Co, Eu etc. Leur exploitation serait importante pour d'autres domaines d'applications, à savoir la photocatalyse solaire, l'électromagnétisme, le cosmétique, le pharmaceutique etc.
2. Exploration du co-dopages sur les NPs et les OTC à base de ZnO :
 - Investiguer l'effet du co-dopage avec d'autres éléments (comme le gallium ou l'indium) pour affiner les propriétés optoélectroniques.
 - Étudier l'impact du co-dopages sur la stabilité à long terme des dispositifs.
3. Intégration et optimisation des OTC $Zn_{1-x}Al_xO$ dans des cellules solaires en couches minces et mener une étude approfondie des interfaces et des phénomènes de transport :
 - Réaliser et caractériser des cellules solaires intégrant les couches ultraminces de $Zn_{1-x}Al_xO$ optimisées.
 - Etudier l'emploi de la structure ZnO:Al/PEN optimisée comme électrode transparente dans la réalisation de photopiles flexibles en configuration superstrate ou tandem, à travers lesquelles l'éclairement incident traverse le substrat.
 - Étudier l'impact des OTC sur les performances globales des cellules, notamment l'efficacité de conversion et la stabilité à long terme.
 - Utiliser des techniques avancées de caractérisation (comme la microscopie à sonde locale ou la spectroscopie de photoémission) pour comprendre les mécanismes de transport de charge aux interfaces OTC/absorbeur.
 - Utiliser la spectrométrie de masse ionique secondaire (SIMS) pour analyser finement la composition et la distribution des dopants dans les couches de $Zn_{1-x}Al_xO$. Cette technique permettrait d'étudier la répartition de l'aluminium à l'échelle nanométrique, d'examiner les profils de concentration en profondeur pour comprendre les phénomènes d'interdiffusions, et de détecter les impuretés à l'état de traces pouvant influencer les propriétés optoélectroniques des couches.
 - Modéliser et optimiser ces interfaces pour améliorer les performances des dispositifs.
4. Exploration d'applications optoélectroniques des OTC au-delà du photovoltaïque :
 - Évaluer le potentiel des couches minces de $Zn_{1-x}Al_xO$ pour des applications telles que les diodes électroluminescentes ou les capteurs de gaz
 - Étudier l'utilisation des OTC optimisés dans des dispositifs électroniques flexibles portables.

Ces perspectives ouvrent la voie à de nouvelles recherches passionnantes dans le domaine des nanomatériaux en particulier celui des OTC, avec le potentiel de contribuer significativement au développement des technologies plus efficaces et durables. L'approche développée dans cette étude, combinant une synthèse chimique innovante et une technique de dépôt avancée, offre une voie prometteuse pour la création de matériaux fonctionnels à haute performance, en particulier, pour les cellules solaires photovoltaïques de deuxième et probablement de troisième génération.

ANNEXES

A. Techniques de caractérisation des NPs

Il existe de nos jours une multitude de techniques nous permettant l'analyse des propriétés physico-chimiques des matériaux. Dans ce travail, nous allons nous intéresser aux différentes techniques que nous avons utilisées dans le cadre de cette thèse. C'est ainsi que, les analyses des propriétés structurales ont été conduites en utilisant la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman, en ce qui concerne les propriétés morphologiques les investigations ont été menées à l'aide la microscopie électronique à balayage (MEB), de la microscopie en transmission (MET). L'analyse élémentaire de la composition chimique des échantillons a été effectuée par la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) couplée au MEB. Pour finir, les propriétés optoélectroniques ont été déterminées à l'aide de la photoluminescence (PL) et de la spectrophotométrie (UV-Vis-PIR).

1. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Afin d'étudier la stœchiométrie et la morphologie des NPs et de nos couches minces de $Zn_{1-x}Al_xO$, des analyses ont été effectuées à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) de type Hitachi S-4500 *Scanning Electron Microscope-Field Emission Gun* (SEM-FEG) installé au laboratoire CNRS-PROMES de l'Université de Perpignan. En effet, le principe de cette technique est basé sur l'interaction entre les électrons et la matière. L'échantillon à analyser est placé sur un porte-échantillon en laiton, qui permet de le déplacer dans trois directions. Si l'échantillon n'est pas conducteur, il peut être rendu conducteur en utilisant la technique de métallisation, qui consiste à déposer une fine couche d'or ou de carbone sur sa surface. L'échantillon est ensuite monté dans une colonne maintenue sous vide. Le processus commence par la génération d'un faisceau d'électrons primaires de hautes énergies à partir d'un canon à électrons, qui peut être un filament de tungstène chauffé ou une source à émission de champ. Ces électrons sont ensuite accélérés par une tension élevée, généralement de 1 à 30 kV, et focalisés en un faisceau étroit à l'aide de lentilles électromagnétiques. Ce faisceau est balayé systématiquement sur la surface de l'échantillon. Lors de l'interaction des électrons avec l'échantillon, divers types d'électrons sont générés, notamment les électrons rétrodiffusés (*back scattered electrons*) et les électrons secondaires. Les électrons rétrodiffusés résultent de l'interaction quasi élastique des électrons du faisceau primaire avec les noyaux des atomes de l'échantillon des électrons primaires et fournissent des informations sur le contraste de composition, les régions contenant des éléments de numéro atomique élevé apparaissant plus brillantes. Les électrons secondaires, résultant de l'interaction inélastique des électrons primaires avec les atomes de l'échantillon, éjectent des électrons de faible énergie des couches atomiques superficielles et sont principalement utilisés pour former des images topographiques détaillées de la surface. En outre, l'interaction des électrons primaires peut générer des électrons Auger et des rayons X caractéristiques. Les électrons Auger, bien que moins courants dans le MEB classique, sont utilisés pour les analyses chimiques de surface, tandis que les rayons X caractéristiques, générés par les transitions électroniques internes des atomes excités, sont utilisés en spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS)

pour analyser la composition chimique élémentaire de l'échantillon. Les détecteurs spécifiques collectent ces électrons et rayons X, convertissant les signaux en images ou spectres, permettant ainsi une analyse approfondie de la topographie et de la composition des surfaces étudiées. Pour nos mesures, le détecteur couplé au MEB est de type EDS KEVEX Si [Li], avec le logiciel Bruker. L'appareil utilisé est représenté sur la figure A.1.



Figure A. 1 Dispositif expérimental MEB Hitachi S4500 (PROMES CNRS) Perpignan.

2. Diffraction aux Rayons X (DRX)

La diffraction aux rayons X représente l'une des techniques prédominantes pour l'analyse structurale non destructive de matériaux cristallins. Le principe fondamental de cette méthode implique l'exposition d'un échantillon, qu'il s'agisse d'une couche mince ou d'une poudre, à un faisceau monochromatique de rayons X, sous un angle θ spécifique par rapport au plan de la surface de l'échantillon. Les rayons X sont produits par un processus de bombardement de la surface d'une anode ou d'une anticathode, souvent constituée de cuivre, à l'aide d'un faisceau d'électrons à haute tension, généralement compris entre 10^3 et 10^6 Volts. Ces électrons sont générés grâce à un filament comme illustré dans la figure A.2.

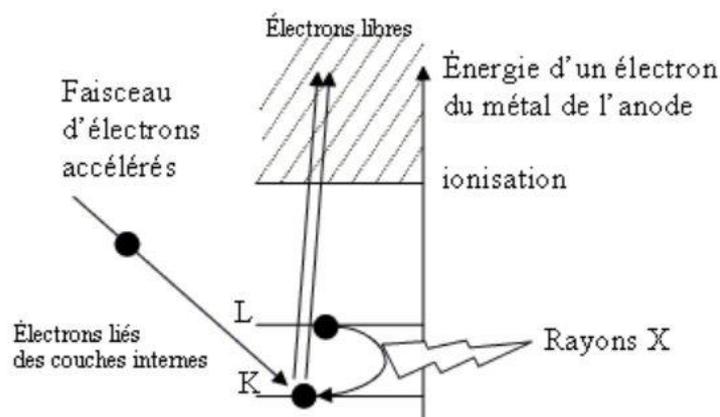


Figure A. 2 Principe de création des rayons X

En effet, les deux métaux couramment employés en tant qu'anode sont le cuivre, qui génère des rayons X avec une longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, et le molybdène, avec $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$. Le choix du matériau dépend de l'application spécifique. Pour obtenir une diffraction optimale, il est essentiel d'utiliser un rayonnement dont la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur de la taille du réseau cristallin, c'est-à-dire de l'espace interatomique. En conséquence, les sources de rayons X basées sur le molybdène sont idéales pour la résolution de la structure des monocristaux de petites molécules. En revanche, le cuivre est privilégié dans le cas des macromolécules comme les poudres ou les couches minces. Cela s'explique par le fait que le cuivre permet une meilleure séparation des taches de diffraction, ce qui facilite l'analyse des échantillons de plus grande taille. Il convient de noter que lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé vers un matériau polycristallin, une partie de celui-ci est réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. En effet, pour que la diffraction des photons X puisse être mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit se produire à un angle spécifique. Ainsi, il est nécessaire que les ondes réfléchies soient en phase de manière à s'interférer de manière constructive avant d'être détectées par le dispositif de mesure. Les conditions requises pour cette interférence constructive sont définies par la relation de Bragg [217] :

$$2d_{(hkl)} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{eq. 4.1})$$

Où :

- $d_{(hkl)}$: représente la distance interréticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices de Miller (hkl)).
- θ est l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans.
- λ la longueur d'onde du faisceau des photons X.

Cette relation permet de prédire les directions de diffraction des rayons X lorsque ces derniers interagissent avec un matériau cristallin en fonction de la distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance entre les plans atomiques du cristal comme indiqué sur la figure A.3.

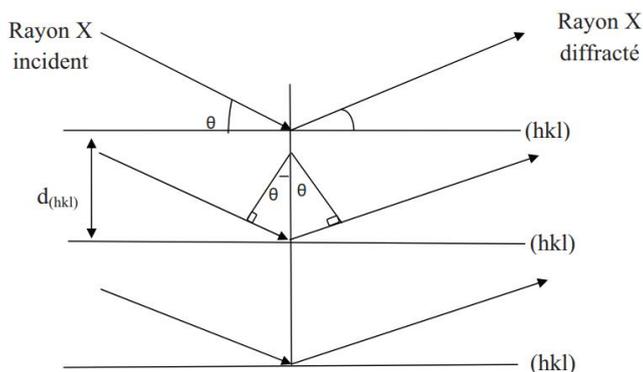


Figure A. 3 Schéma de principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices de Miller h, k et l d'un cristal.

Il existe plusieurs types de montage avec différentes configurations géométriques. La méthode de Bragg-Brentano est la plus couramment utilisée, et c'est sous cette configuration que nos échantillons ont été analysés. Le schéma du dispositif expérimental est présenté dans la figure A.4 :

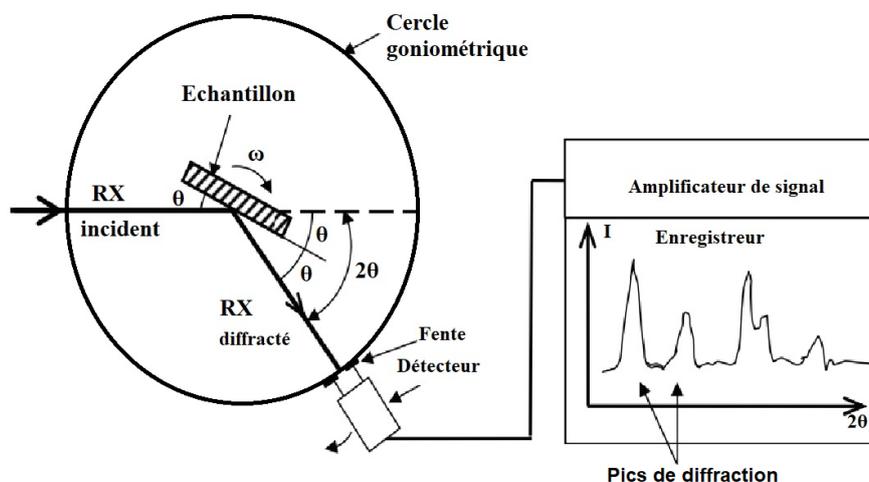


Figure A. 4 Schéma de principe de fonctionnement d'un diffractomètre de rayon X.

Ce montage expérimental comprend les éléments suivants : un tube générant des rayons X monochromatiques, un porte-échantillon, un détecteur de rayons X, et un goniomètre permettant le déplacement du détecteur. Les rayons X incidents émis par l'anticathode sont diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X mesure l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle 2θ qu'il forme par rapport au faisceau de rayons X incidents. En conséquence, des diagrammes de diffraction, appelés diffractogrammes, sont obtenus. Ces diffractogrammes représentent l'intensité des photons diffractés en fonction de l'angle 2θ . En utilisant des tables de données disponibles dans des bases de données telles que les fiches ASTM (*American Society for Testing Materials*), il est possible d'identifier la phase du matériau ainsi que les paramètres de maille correspondants à partir de ces diffractogrammes.

Nos mesures de DRX ont été menées en utilisant un diffractomètre Philips X'pert PRO MPD sur une plage 2θ de 10° à 80° avec un pas de $0,02^\circ$, utilisant une configuration θ - θ avec une géométrie Bragg-Brentano, particulièrement adaptée pour l'analyse structurale des matériaux. Les rayons X, sont générés par un tube à rayons X Cu- $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) à 45 kV et 20 mA, ils sont dirigés vers l'échantillon à un angle d'incidence θ . Dans cette configuration, l'échantillon reste fixe tandis que le détecteur se déplace symétriquement pour collecter les rayons X diffractés à un angle 2θ par rapport au faisceau incident. La géométrie Bragg-Brentano assure que le faisceau incident et le faisceau diffracté sont symétriques par rapport à la surface de l'échantillon. Le détecteur mesure l'intensité des rayons X diffractés à différents angles 2θ , formant un spectre de diffraction qui révèle les distances interréticulaires, les orientations cristallines et les phases présentes dans l'échantillon. L'appareil expérimental utilisé pour l'analyse DRX de nos échantillons est illustré sur la figure A.5



Figure A. 5 Appareillage de diffraction de rayons X Philip X'PERT (Université de Montpellier).

3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une puissante technique, permettant d'examiner les vibrations atomiques au sein des matériaux. Sa nature non destructive et l'absence de préparation spéciale requise pour les échantillons en font une méthode particulièrement attrayante pour la caractérisation des matériaux. Grâce à cette technique, il est possible d'obtenir des informations qualitatives précieuses sur la composition et la structure des matériaux à partir de l'analyse détaillée des pics dans un spectre Raman. Son principe est basé sur la diffusion inélastique de la lumière, également connue sous le nom de diffusion Raman. En effet, lorsqu'on illumine un échantillon avec une lumière monochromatique de type laser de fréquence ω_0 , une fraction de cette lumière est diffusée par l'échantillon à la même fréquence ω_0 que la lumière incidente, c'est la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh. Une autre partie des photons incidents est diffusée avec un changement de fréquence, ce qui correspond au phénomène de diffusion inélastique ou diffusion Raman. Si la fréquence du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident, il y a gain

d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) : on parle de raie Stokes. En parallèle, si le photon incident est diffusé avec une fréquence supérieure de sa fréquence ω_0 , il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon) : on parle de raie anti-Stokes. Le spectre lié à l'ensemble de ces phénomènes de diffusion Raman est illustré sur la figure A.6.

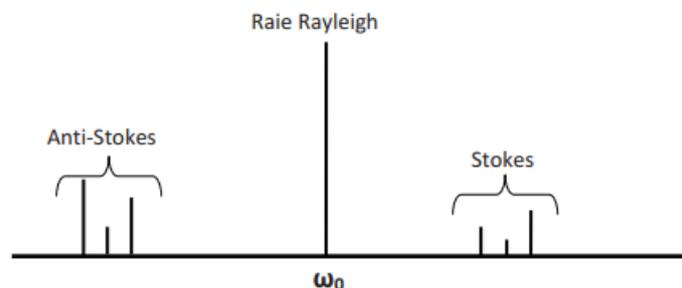


Figure A. 6 Spectre du principe de diffusion Raman.

En effet, l'analyse par spectroscopie Raman des NPs a été conduite pour corrélérer les résultats de diffraction des rayons X. C'est une technique permettant la détermination de la nature des phases obtenues. Nos mesures ont été réalisées avec un spectrophotomètre Horiba Jobin-Yvon LabRAM ARAMIS équipé d'un laser à diode ($\lambda = 473 \text{ nm}$) à une puissance fixe de 16 Mw. L'appareillage est illustré sur la figure A.7.



Figure A. 7 Dispositif expérimental Raman LabRAM ARAMIS Horiba (université de Montpellier).

4. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique d'analyse de pointe, essentielle pour l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique. Elle fonctionne généralement soit en mode image soit en mode diffraction. En mode image, le MET utilise un faisceau d'électrons généré par une source haute tension, typiquement de 100 à 300 kV, focalisé à travers une série de lentilles électromagnétiques. Les électrons interagissent avec les atomes de l'échantillon, et ceux qui sont transmis sont collectés pour

former une image agrandie sur un écran fluorescent ou un détecteur CCD. Ce mode image permet de visualiser avec une résolution atomique les détails structuraux internes, les défauts cristallins, les interfaces de phase, et les dislocations. En mode diffraction, le même faisceau d'électrons est utilisé, mais l'accent est mis sur l'analyse des motifs de diffraction résultant de l'interaction des électrons avec les plans atomiques de l'échantillon. Le motif de diffraction, constitué de points ou d'anneaux, est capturé sur un écran de diffraction ou un détecteur. Ce mode fournit des informations essentielles sur la structure cristalline, les distances interréticulaires, les orientations des grains et les défauts cristallins. L'analyse de ces motifs permet d'identifier les phases cristallines, de déterminer la symétrie des cristaux et de comprendre les contraintes internes dans les matériaux. La figure A.8 illustre le schéma représentatif d'un MET en configuration image et en configuration diffraction.

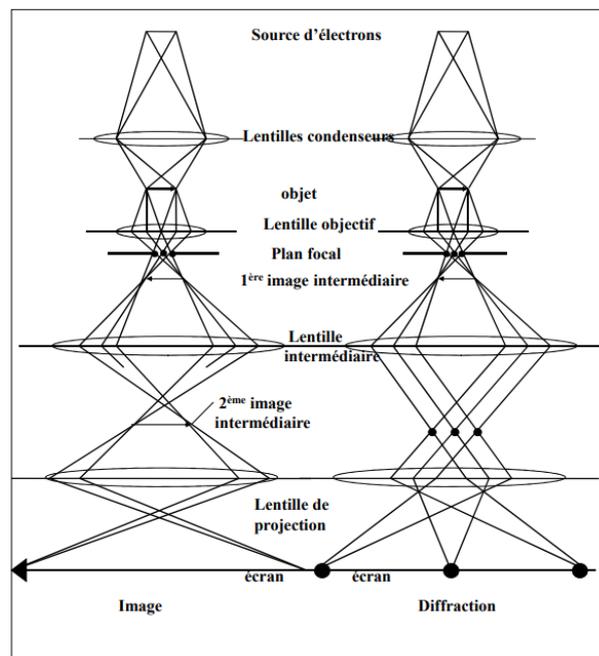


Figure A. 8 Schéma représentatif d'un MET en configuration image et en configuration diffraction [218].

La MET offre une résolution très élevée, atteignant l'échelle atomique. Elle propose une large gamme de grossissements, allant de 2000 à 1.5 million de fois. Le contraste provient principalement de la diffraction des électrons. Cependant, la préparation des échantillons peut être longue et complexe. Cette technique est souvent destructive et permet d'analyser des petits volumes, de l'ordre de quelques micromètres carrés, à une épaisseur donnée.

5. Photoluminescence (PL)

La photoluminescence est une technique optique puissante utilisée pour caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Cette méthode non destructive permet d'explorer les propriétés physiques et électroniques des matériaux, ainsi que d'évaluer la qualité cristalline. Son principe est simple : les électrons du matériau sont excités par un rayonnement, généralement monochromatique, et la lumière émise

par le matériau est détectée. La photoluminescence est particulièrement utile pour étudier la configuration des bandes d'énergie des solides, ainsi que les niveaux d'impuretés, permettant la mise en évidence des niveaux quantiques des semi-conducteurs ayant des écarts d'énergie différents. Cette méthode repose sur l'excitation d'un échantillon à l'aide d'un faisceau laser dont l'énergie des photons est supérieure à celle de la bande interdite du matériau étudié. Les photons génèrent des paires électron-trou qui reviennent à l'état d'équilibre thermodynamique après l'excitation, par le biais de différents processus de transition. Ces transitions peuvent être radiatives, conduisant à l'émission d'un photon, ou non radiative. Au sein d'un semi-conducteur, on peut identifier trois types de transitions, comme illustré dans la figure A.9. On distingue les transitions inter-bandes ou via des défauts et impuretés, qui sont radiatifs, des transitions intra-bandes, qui sont non radiatives [219,220]. La compréhension de ces transitions permet d'analyser les propriétés du matériau et d'obtenir des informations sur sa structure électronique.

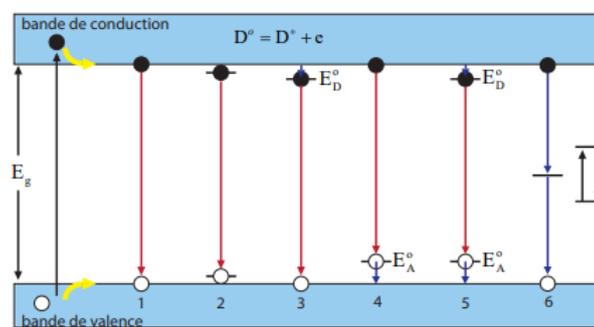


Figure A. 9 Transitions énergétiques dans un semi-conducteur [116].

Les transitions radiatives inter-bandes, également appelées bande à bande, sont classées en transitions directes et indirectes en fonction de la configuration des bandes du semi-conducteur. Dans le cas des semi-conducteurs à gap direct, la recombinaison radiative de la paire électron-trou s'effectue à travers des états proches du minimum de la bande de conduction (BC) et du maximum de la bande de valence (BV) qui ont la même valeur de k . En revanche, pour les semi-conducteurs à gap indirect, la recombinaison se fait par un processus intermédiaire, notamment un phonon, afin de conserver le vecteur d'onde k total de la transition. Ces distinctions sont importantes pour comprendre les propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs. La photoluminescence consiste donc en l'observation et l'étude des recombinaisons radiatives. Dans un spectre de photoluminescence, on observe un ensemble de raies caractéristiques des différents processus de recombinaisons radiatives qui se produisent dans un échantillon. La variation spectrale de l'intensité de luminescence émise par les différents processus de recombinaison dépend de la concentration des porteurs et des défauts dans le réseau. Ces spectres offrent des informations sur les propriétés électroniques et structurales des matériaux semi-conducteurs.

Le dispositif expérimental comprend un laser pulsé dont la longueur d'onde d'émission peut être modifiée. Le laser permet d'effectuer des mesures avec une excitation variant de 410 nm à 710 nm, et sa fréquence de répétition est de 10 Hz. Le faisceau laser est acheminé vers l'échantillon par des jeux de

miroirs. L'échantillon est placé sur un porte-échantillon pouvant être refroidi dans un cryostat pour des études à basse température. La lumière émise converge ensuite via des lentilles vers un monochromateur puis un photomultiplicateur. Le signal du photomultiplicateur peut ensuite être analysé via un ordinateur ou un oscilloscope. Le coefficient d'absorption $\alpha(h\nu)$ est un paramètre clé pour décrire la variation de l'intensité lumineuse $L(h\nu)$ à mesure que la lumière excitatrice traverse l'échantillon. Il offre des insights précieux sur la manière dont le matériau absorbe l'énergie lumineuse incidente, déclenchant ainsi l'excitation des électrons. Ces électrons peuvent ensuite participer à des recombinaisons, qu'elles soient radiatives ou non radiatives, conduisant à la manifestation de la photoluminescence. Ces propriétés optiques révèlent les caractéristiques structurelles et le comportement des matériaux à un niveau quantique.

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{d[L(h\nu)]}{dx} \quad (\text{eq. 4.2})$$

En mesure PL les principaux mécanismes d'émission dans les semi-conducteurs se subdivisent en deux grandes familles.

Les transitions intrinsèques et les transitions sur les niveaux d'impuretés.

a. La transition bande à bande

Les recombinaisons bande à bande sont principalement observées à haute température. Leur calcul est basé sur le coefficient d'absorption et est limité aux transitions directes, ainsi qu'à une faible concentration de porteurs en excès. Il peut être étendu aux transitions indirectes si les énergies des phonons impliqués sont faibles par rapport à l'énergie de transition [221].

b. La recombinaison d'exciton

- Excitons libres : Un exciton est un état excité d'un cristal formé par un électron et un trou en interaction coulombienne. Les raies d'émission attribuables aux excitons sont généralement fines et situées près de la limite d'absorption. Ces raies sont principalement observées à basse température, où la dissociation thermique de l'exciton est moins probable, et dans des matériaux relativement purs, présentant une concentration d'impuretés faible par rapport au taux de création d'excitons.
- Excitons piégés : Il peut y avoir une interaction entre un exciton et une impureté. L'exciton se localise au voisinage de l'impureté et forme avec celle-ci un complexe. La recombinaison des excitons piégés est très significative à très basse température, produisant des raies fines (demi-largeur inférieure à kT) dont la largeur n'augmente pas avec la température. La position de ces raies est déplacée vers des énergies plus faibles par rapport à la raie d'exciton libre en raison de l'énergie de liaison de l'exciton à l'impureté. L'émission disparaît lorsque l'énergie thermique kT est supérieure à l'énergie de dissociation du complexe. Les excitons piégés peuvent également se recombiner avec l'intervention de phonons.

c. Transition sur les niveaux d'impuretés

Deux processus de recombinaison sur les niveaux d'impuretés peuvent être considérés :

Les transitions libres liées, qui impliquent la bande de conduction et un niveau accepteur.

Les transitions liées-liées, qui impliquent un niveau donneur et un niveau accepteur.

Tableau 4.14 Transitions électroniques dans les semi-conducteurs

Type de transition	Symbole	Energie de transition
Bande à bande	(e, h)	E_g
Excitonique	FX-exciton libre	$E_g - E_x$
	(A° , X) exciton lié A°	$E_g - E_{A^\circ X}$
	(A^- , X) exciton lié A^-	$E_g - E_{A^- X}$
	(D° , X) exciton lié D°	$E_g - E_{D^\circ X}$
	(D^- , X) exciton lié D^-	$E_g - E_{D^- X}$
Donneur- Bande de valence		$E_g - E_D$
Bande de conduction-Accepteur		$E_g - E_A$
Donneur-Accepteur		$E_g - E_A - E_D - q^2/(4\pi\epsilon R)$
Excitation atomique interne de divers types de défauts (dits profonds)		Généralement dans l'IR

Les mesures expérimentales de photoluminescence (PL) ont été menées sur nos échantillons au laboratoire Charles Coulomb de l'université de Montpellier avec un dispositif utilisant un cryostat à hélium en circuit fermé et un laser UV pulsé Crylas de 213 nm. La détection de PL a été effectuée avec un spectromètre Jobin-Yvon Triax 550, couplé à une caméra UV CCD 3000.

B. Techniques de caractérisation des couches ultraminces

Les techniques de caractérisation sont essentielles pour analyser les propriétés physico-chimiques des couches minces élaborées. Ainsi, les propriétés structurales ont été examinées par diffraction des rayons

X (DRX), tandis que les propriétés morphologiques ont été étudiées en utilisant le microscope électronique à balayage (MEB) pour les coupes transversales et la microscopie à force atomique (AFM) pour les surfaces. L'analyse de la composition chimique élémentaire des échantillons a été effectuée par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) couplée au MEB. Les propriétés optoélectroniques ont été déterminées par spectrophotométrie UV-Vis-NIR pour les propriétés optiques et par des mesures à quatre pointes et par effet Hall pour les propriétés électriques. Le MEB, l'EDS, la DRX et la photoluminescence (PL) ont été abordés dans le troisième chapitre. Dans la prochaine section, nous détaillerons les autres techniques utilisées.

1. Microscopie à Force Atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (AFM) offre la possibilité de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe extrêmement fine, montée à l'extrémité d'un micro-levier flexible, capable de se déplacer dans toutes les directions grâce à un tube piézoélectrique comme représenté sur la figure A.10. L'analyse des déformations du micro-levier permet de déterminer avec précision le trajet de la pointe, ainsi que de mesurer les forces d'interaction entre la pointe et l'échantillon. En définissant la topographie de la surface, l'AFM peut être assimilé à un profilomètre dans ce contexte.

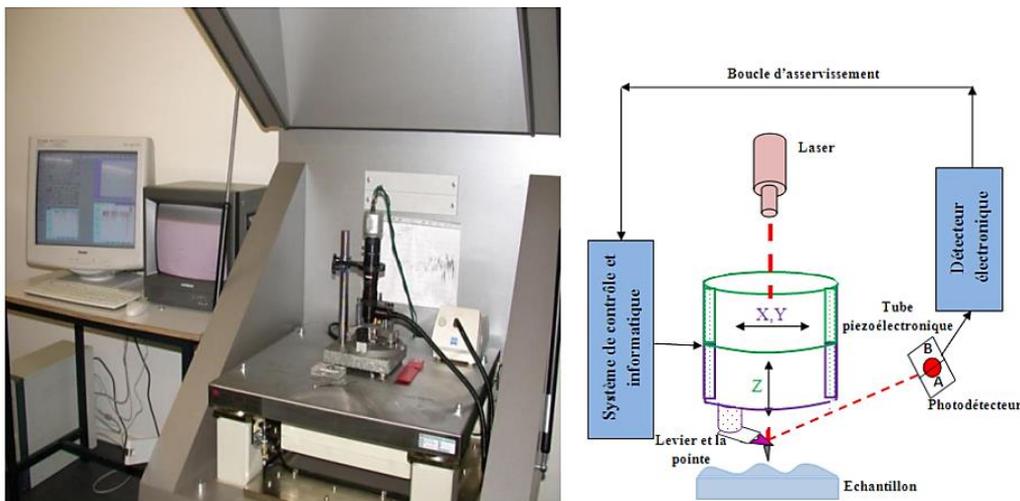


Figure A. 10 Appareil AFM (CNRS-PROMES) et illustration du principe de la microscopie à Force Atomique [41].

L'AFM se décline en trois modes principaux : le mode contact, le mode contact intermittent ou mode Tapping, et le mode non-contact. Les types de forces mesurées dépendent de la variation de la distance entre la pointe et la surface analysée, conduisant ainsi à différentes applications en fonction de ces modes.

- Le mode contact utilise les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, repoussée par le principe de Pauli, et le levier est dévié. La rétroaction se base sur la mesure de la direction de la déviation.
- Le mode Tapping ou contact intermittent, le plus couramment utilisé, implique la vibration du levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz) avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude diminue en raison du changement de fréquence de résonance. La rétroaction s'opère sur l'amplitude d'oscillation du levier.
- Le mode modulation de fréquence, initialement utilisé avec des forces attractives en moyenne, offre une résolution atomique. Bien qu'il soit plus délicat à gérer, il permet de séparer directement l'effet des forces conservatives et dissipatives. Il est principalement utilisé sous vide, avec la rétroaction basée soit sur la déviation, soit sur la fréquence de résonance.

2. Spectrophotométrie UV-Vis-PIR

L'étude des propriétés optiques des matériaux se réalise à l'aide d'un spectrophotomètre. Son principe repose sur l'émission d'un rayonnement dans le domaine des longueurs d'onde UV-Vis-PIR sur le matériau examiné. Cela engendre le phénomène d'absorption de photons par le matériau en fonction de la longueur d'onde émise. Cette absorption est une caractéristique d'une transition électronique entre deux niveaux énergétiques distincts. L'analyse au moyen d'un spectrophotomètre permet d'enregistrer un spectre d'absorption, de transmission ou de réflexion optique spécifique à l'échantillon étudié. À partir de ces spectres, on peut remonter à d'autres propriétés optiques des matériaux, telles que leur coefficient d'absorption et leur énergie de gap optique. Le rapport I/I_0 obtenu pour chaque longueur d'onde explorée permet de déduire la transmission T (en %) des échantillons étudiés. L'acquisition du spectre de transmission nous permet également d'extrapoler la valeur du coefficient d'absorption α (en cm^{-1}) grâce à la loi de Beer-Lambert.

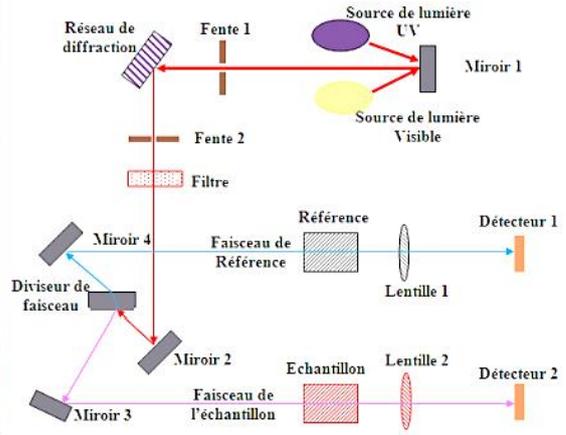


Figure A. 11 Spectrophotomètre UV-Vis (PROMES-CNRS) et illustration du principe de la Spectrophotométrie [41].

3. Caractérisation électrique

3.1. Mesure des résistivités (quatre pointes)

La méthode de quatre pointes permet de manière très efficace la mesure de la résistivité électrique des films minces semi-conducteurs ou conducteurs son principe est basé sur l'application d'une sonde dotée de quatre pointes métalliques en tungstène, alignée et équidistante ($s = 1 \text{ mm}$) sur la surface de l'échantillon comme illustré sur la figure A.12 [41]. Les deux électrodes extérieures servent à injecter le courant I généré par une source de courant dans la couche à analyser. Les deux électrodes intérieures permettent la collecte de la différence de potentiel U induite par la résistance de la couche. Dans le cas où la distance a entre les bornes des pointes est très supérieure à l'épaisseur du film mince ($e \ll a$), les dimensions latérales peuvent être considérées infinies et la résistivité de la couche à analyser est déduite par la relation suivante :

$$\rho = R_a \cdot d \tag{eq. 4.3}$$

Avec

- ρ est la résistivité de la couche en ($\Omega \cdot \text{cm}$)
- d est l'épaisseur de la couche.

R_a est la résistance par carrée donnée par U/I multiplié par un facteur de correction qui permet de prendre en compte les dimensions finies de l'échantillon. Sa formule est définie par la relation suivante.

$$R_a = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} \tag{eq. 4.4}$$

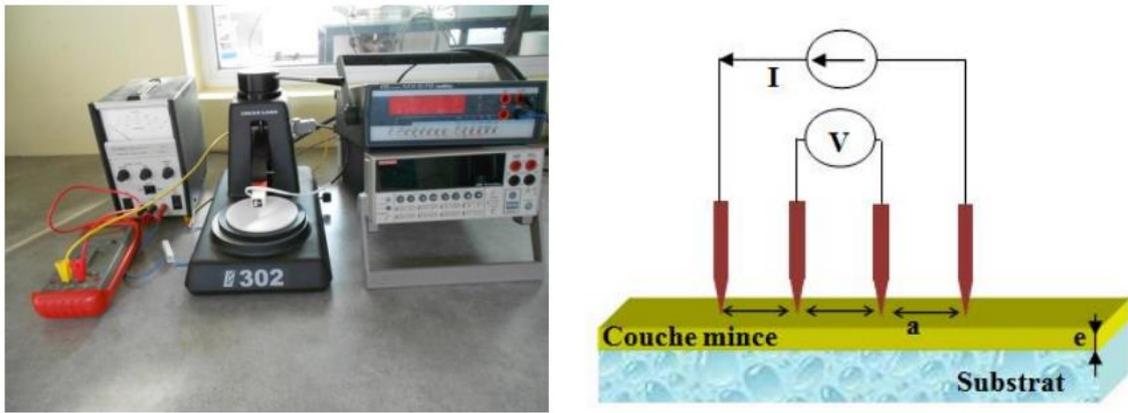


Figure A. 12 Dispositif expérimental à quatre pointes (CNRS-PROMES) et illustration de son principe [41].

3.2. Mesure par effet Hall

L'effet Hall est une méthode de mesure importante pour déterminer la résistivité, la concentration des porteurs de charge et leur mobilité dans un matériau. Le principe de la mesure par effet Hall implique l'application d'un champ magnétique H perpendiculaire à l'échantillon analysé, à travers lequel passe un courant électrique I . Sous l'effet de ce champ magnétique, les particules chargées sont soumises à une force de Lorentz qui les déplace dans une direction perpendiculaire au plan formé par le courant et le champ magnétique. Ces charges accumulées ne peuvent pas s'échapper dans cette direction et se rassemblent sur les parois de l'échantillon. Cette répartition de charge sur les faces avant et arrière de l'échantillon crée une différence de potentiel, appelée tension de Hall V_H , qui compense précisément la force due au champ magnétique.

La tension de Hall est donnée par la relation suivante :

$$V_H = \frac{I \cdot H}{n \cdot q \cdot d} \quad (\text{eq. 4.5})$$

Avec

- I le courant (A).
- H la densité du flux magnétique induit (teslas).
- n la densité de porteurs de charge (m^{-3}).
- q est la charge élémentaire des porteurs (coulombs).
- d est l'épaisseur de la couche de matière (m)

A partir de cette équation, nous pouvons déduire la constante de Hall donnée par l'expression $(\frac{1}{n \cdot q})$. Cette constante nous renseigne sur la typologie (n ou p) d'un échantillon. En effet, un signe négatif pour cette constante est synonyme d'un matériau semi-conducteur de type n tandis qu'un signe positif indique qu'il est de type p. l'équation peut se réécrire de la sorte :

$$V_H = R_H \cdot \frac{I \cdot H}{d} \Rightarrow R_H = \frac{I \cdot H}{q \cdot V_H \cdot d} \quad (\text{eq. 4.6})$$

La densité de porteurs de charge est donnée par la relation qui suit :

$$n = \frac{1}{q \cdot R_H} \quad (\text{eq. 4.7})$$

La mobilité des porteurs est calculée à partir de la formule suivante :

$$\mu = \frac{\sigma}{n \cdot q} = \frac{R_H}{\rho} \quad (\text{eq. 4.8})$$

Avec :

- μ la mobilité en $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
- σ la conductivité électrique en S/cm ou $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

S'agissant de nos mesures, elles ont été effectuées à température ambiante afin de déterminer la résistivité électrique, la mobilité Hall et de la concentration de porteurs de charge. Le montage expérimental utilisé est un appareil de type Ecopia HMS-3000 équipé de quatre pointes 1, 2, 3 et 4 permettant le passage du courant ou la mesure de la tension. Le dispositif est équipé d'un aimant permanent qui produit un champ de l'ordre de 0.56 tesla dans lequel l'échantillon est placé au cours des mesures de la mobilité et de la concentration des porteurs. La mesure a été conduites avec la méthode de van der Pauw. Initialement, la résistivité est déterminée à travers la mesure de la résistance $R_{12,34}$ qui est la résistance mesurée entre les contacts 1 et 2 lorsque le courant est appliqué entre 3 et 4. Ensuite, huit permutations ont lieu automatiquement pour obtenir une valeur moyenne de résistivité ($R_{12,34}$; $R_{34,12}$; $R_{23,41}$; $R_{14,32}$; $R_{32,14}$; $R_{21,43}$; $R_{41,23}$ et $R_{43,21}$). Par la suite, afin de mesurer la tension de Hall, il faut appliquer un champ magnétique de 0.56 tesla perpendiculairement à l'échantillon. Dans ce cas, si on applique un courant entre les contacts 2 et 4, on mesure une tension de Hall entre les contacts 1 et 3. À partir des valeurs de résistivité et de tension de Hall, la mobilité et la concentration peuvent être calculées. En outre, les contacts doivent être ohmiques et bien fixés pour éviter les erreurs de mesure. L'équipement utilisé dans le cadre de nos mesures est illustré sur la figure A.13.

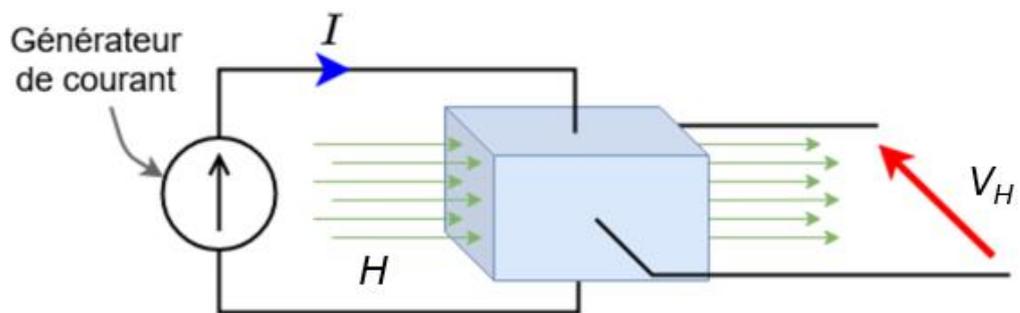


Figure A. 13 Dispositif de mesure effet Hall (Université de Montpellier) et son schéma de principe.

Références bibliographiques

- [1] N. Taniguchi, On the basic concept of nano-technology', in: Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, 1974, Japan Society of Precision Engineering, 1974.
- [2] Historique des nanomatériaux et des nanotechnologies - ECHA, (n.d.). <https://europa.eu/fr/url> (accessed May 21, 2024).
- [3] M. Faraday, X. The Bakerian Lecture. —Experimental relations of gold (and other metals) to light, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 147 (1997) 145–181. <https://doi.org/10.1098/rstl.1857.0011>.
- [4] P. Zeppenfeld, C.P. Lutz, D.M. Eigler, Manipulating atoms and molecules with a scanning tunneling microscope, *Ultramicroscopy* 42–44 (1992) 128–133. [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(92\)90256-J](https://doi.org/10.1016/0304-3991(92)90256-J).
- [5] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
- [6] L. Daragnes, Les nanoparticules de dioxyde de titane, leur place dans l'industrie cosmétique et ses dangers, (2018).
- [7] F. Dominique, Propriétés mécaniques des matériaux nanostructurés, *Techniques de l'Ingénieur* (n.d.). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/surfaces-et-structures-fonctionnelles-42534210/proprietes-mecaniques-des-materiaux-nanostructures-m4029/> (accessed May 20, 2024).
- [8] W. Bardsley, D.T.J. Hurle, J.B. Mullin, International Organization of Crystal Growth, International Union of Crystallography, eds., *Crystal growth: a tutorial approach: proceedings of the third International Summer School on Crystal Growth, 1977*, North-Holland Pub. Co., ; sole distributors for USA and Canada, Elsevier North-Holland Pub. Co, Amsterdam ; New York : New York, 1979.
- [9] B.H. Shinde, P.B. Shinde, A.K. Inamdar, S.P. Patole, S.N. Inamdar, S.B. Chaudhari, Recent trends in biosynthesis of metal nanoparticles for the environmental applications, *Materials Today: Proceedings* 92 (2023) 1001–1004. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.611>.
- [10] R. Philippe, Synthèse de nanotubes de carbone multi-parois par dépôt chimique en phase vapeur catalytique en lit fluidisé. Nouvelle classe de catalyseurs, étude cinétique et modélisation, 2006.
- [11] H. Mehlem, Nouvelles électrodes poreuses de TiO₂ à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide, These de doctorat, Limoges, 2011. <https://theses.fr/2011LIMO4036> (accessed June 24, 2024).
- [12] J.F. de Carvalho, S.N. de Medeiros, M.A. Morales, A.L. Dantas, A.S. Carriço, Synthesis of magnetite nanoparticles by high energy ball milling, *Applied Surface Science* 275 (2013) 84–87. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.118>.
- [13] M. Khalil, J. Yu, N. Liu, R.L. Lee, Hydrothermal synthesis, characterization, and growth mechanism of hematite nanoparticles, *J Nanopart Res* 16 (2014) 2362. <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2362-x>.

- [14] S.-H. Feng, G.-H. Li, Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, in: *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier, 2017: pp. 73–104. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63591-4.00004-5>.
- [15] M. Belaqziz, Association des procédés hydrothermal et CVD à courte distance pour l'élaboration de couches minces photovoltaïques à partir d'une source nanostructurée du composé Cu_2SnS_3 , phdthesis, Université de Perpignan, 2018. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01968048> (accessed June 19, 2022).
- [16] E. Verdon, La synthèse solvothermale de fines particules de dioxyde de cérium, *Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I*, 1991.
- [17] L.L. Hench, J.K. West, The sol-gel process, *Chemical Reviews* 90 (1990) 33–72.
- [18] K. Mouhli, K. Taraft, élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel, (2010).
- [19] S. Thiagarajan, A.S. and D. Vikraman, Facile Methodology of Sol-Gel Synthesis for Metal Oxide Nanostructures, *IntechOpen*, 2017. <https://doi.org/10.5772/intechopen.68708>.
- [20] Attallah Mourad, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel, (2010).
- [21] CERTECH, centre de ressources technologiques en chimie, cahier technologique sol-gel., (n.d.).
- [22] Ghazzal Mohamed Nawfal, développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO_2 , (2008).
- [23] R. Deshpande, D.-W. Hua, D.M. Smith, C.J. Brinker, Pore structure evolution in silica gel during aging/drying. III. Effects of surface tension, *Journal of Non-Crystalline Solids* 144 (1992) 32–44. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80380-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80380-1).
- [24] G.M. Pajonk, A. Venkateswara Rao, B.M. Sawant, N.N. Parvathy, Dependence of monolithicity and physical properties of TMOS silica aerogels on gel aging and drying conditions1, *Journal of Non-Crystalline Solids* 209 (1997) 40–50. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(96\)00560-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00560-1).
- [25] B.G. Rao, D. Mukherjee, B.M. Reddy, Novel approaches for preparation of nanoparticles, (2017).
- [26] Knowledge Hub - DataPhysics Instruments, (n.d.). <https://www.dataphysics-instruments.com/knowledge-hub/> (accessed May 22, 2024).
- [27] J. EL GHOUL, élaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vanadium, (2007).
- [28] P. Audebert, F. Miomandre, Procédé sol-gel de polymérisation, (2005) 15.
- [29] Nanomatériaux. Terminologie et définitions - Risques - INRS, (n.d.). <https://www.inrs.fr/risques/nanomateriaux/terminologie-definition.html> (accessed June 25, 2024).
- [30] D.G. Thomas, The exciton spectrum of zinc oxide, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 15 (1960) 86–96. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(60\)90104-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(60)90104-9).
- [31] D.F. Crisler, J.J. Cupal, A.R. Moore, Dielectric, piezoelectric, and electromechanical coupling constants of zinc oxide crystals, *Proceedings of the IEEE* 56 (1968) 225–226. <https://doi.org/10.1109/PROC.1968.6246>.

- [32] Y. Lu, N.W. Emanetoglu, Y. Chen, Chapter 13 - ZnO Piezoelectric Devices, in: C. Jagadish, S. Pearton (Eds.), *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevier Science Ltd, Oxford, 2006: pp. 443–489. <https://doi.org/10.1016/B978-008044722-3/50013-0>.
- [33] A. Tatangelo, *Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes: application aux effluents de traitement de surfaces*, (n.d.).
- [34] Ümit Özgür, Hadis Morkoç, General Properties of ZnO, in: *Zinc Oxide*, John Wiley & Sons, Ltd, 2009: pp. 1–76. <https://doi.org/10.1002/9783527623945.ch1>.
- [35] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics* 98 (2005) 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- [36] S.-J. Chen, L.-H. Li, X.-T. Chen, Z. Xue, J.-M. Hong, X.-Z. You, Preparation and characterization of nanocrystalline zinc oxide by a novel solvothermal oxidation route, *Journal of Crystal Growth* 252 (2003) 184–189. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)02495-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)02495-8).
- [37] Stéphane Brochen, *Propriétés électriques du ZnO monocristallin*, Université de Grenoble, 2012.
- [38] A. Ohtomo, M. Kawasaki, Y. Sakurai, Y. Yoshida, H. Koinuma, P. Yu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, Y. Segawa, Room temperature ultraviolet laser emission from ZnO nanocrystal thin films grown by laser MBE, *Materials Science and Engineering: B* 54 (1998) 24–28. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(98\)00120-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(98)00120-2).
- [39] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen, T. Goto, Optically pumped lasing of ZnO at room temperature, *Applied Physics Letters* 70 (1997) 2230–2232. <https://doi.org/10.1063/1.118824>.
- [40] E. Burstein, Anomalous Optical Absorption Limit in InSb, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632–633. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.632>.
- [41] K. Medjnoun, *Etude et réalisation de semi conducteurs transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour des applications photovoltaïques*, 2015.
- [42] F.A. Kroger, The chemistry of imperfect crystals, *Imperfection. Chemistry of Crystalline Solids* 2 (1974) 14.
- [43] W.T. Seeber, M.O. Abou-Helal, S. Barth, D. Beil, T. Höche, H.H. Afify, S.E. Demian, Transparent semiconducting ZnO:Al thin films prepared by spray pyrolysis, *Materials Science in Semiconductor Processing* 2 (1999) 45–55. [https://doi.org/10.1016/S1369-8001\(99\)00007-4](https://doi.org/10.1016/S1369-8001(99)00007-4).
- [44] V. Bhosle, A. Tiwari, J. Narayan, Metallic conductivity and metal-semiconductor transition in Ga-doped ZnO, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 032106. <https://doi.org/10.1063/1.2165281>.
- [45] S.Y. Li, P. Lin, C.Y. Lee, T.Y. Tseng, C.J. Huang, Effect of Sn dopant on the properties of ZnO nanowires, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 2274. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/16/009>.
- [46] R. Zamiri, A.F. Lemos, A. Reblo, H.A. Ahangar, J.M.F. Ferreira, Effects of rare-earth (Er, La and Yb) doping on morphology and structure properties of ZnO nanostructures prepared by wet chemical method, *Ceramics International* 40 (2014) 523–529. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.034>.

- [47] B.P. Kafle, S. Acharya, S. Thapa, S. Poudel, Structural and optical properties of Fe-doped ZnO transparent thin films, *Ceramics International* 42 (2016) 1133–1139. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.042>.
- [48] N. Gopalakrishnan, L. Balakrishnan, A. Brindha, G. Jayalakshmi, Thickness and substrate orientation dependence of ferromagnetism in Mn doped ZnO thin films, *Crystal Research and Technology* 47 (2012) null. <https://doi.org/10.1002/CRAT.201100425>.
- [49] A.C. Reber, S.N. Khanna, J.S. Hunjan, M.R. Beltrán, Cobalt doped rings and cages of ZnO clusters: Motifs for magnetic cluster-assembled materials, *Chemical Physics Letters* 428 (2006) 376–380. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.07.045>.
- [50] R. Viswanatha, S. Sapra, S. Sen Gupta, B. Satpati, P.V. Satyam, B.N. Dev, D.D. Sarma, Synthesis and Characterization of Mn-Doped ZnO Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 6303–6310. <https://doi.org/10.1021/jp049960o>.
- [51] A. Kobayashi, O.F. Sankey, J.D. Dow, Deep energy levels of defects in the wurtzite semiconductors AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 946–956. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.946>.
- [52] I.M. Shafiqul, R. Deep, J. Lin, T. Yoshida, Y. Fujita, The Role of Nitrogen Dopants in ZnO Nanoparticle-Based Light Emitting Diodes, *Nanomaterials* 12 (2022) 358. <https://doi.org/10.3390/nano12030358>.
- [53] W. Ao, J. Li, H. Yang, X. Zeng, X. Ma, Mechanochemical synthesis of zinc oxide nanocrystalline, *Powder Technology* 168 (2006) 148–151. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.07.014>.
- [54] A. Moballegh, H.R. Shahverdi, R. Aghababazadeh, A.R. Mirhabibi, ZnO nanoparticles obtained by mechanochemical technique and the optical properties, *Surface Science* 601 (2007) 2850–2854. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.12.012>.
- [55] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, A. Krysztafkiewicz, Obtaining zinc oxide from aqueous solutions of KOH and Zn(CH₃COO)₂, *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 44 (2010) 93–102.
- [56] R. Hong, T. Pan, J. Qian, H. Li, Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles, *Chemical Engineering Journal* 119 (2006) 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.03.003>.
- [57] F. Giovannelli, A. Ngo Ndimba, P. Diaz-Chao, M. Motelica-Heino, P.I. Raynal, C. Autret, F. Delorme, Synthesis of Al doped ZnO nanoparticles by aqueous coprecipitation, *Powder Technology* 262 (2014) 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.04.065>.
- [58] Y. Wang, C. Zhang, S. Bi, G. Luo, Preparation of ZnO nanoparticles using the direct precipitation method in a membrane dispersion micro-structured reactor, *Powder Technology* 202 (2010) 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.04.027>.
- [59] B. Baruwati, D.K. Kumar, S.V. Manorama, Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanoparticles: A competitive sensor for LPG and EtOH, *Sensors and Actuators B: Chemical* 119 (2006) 676–682. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.01.028>.

- [60] A.N.P. Madathil, K.A. Vanaja, M.K. Jayaraj, Synthesis of ZnO nanoparticles by hydrothermal method, in: *Nanophotonic Materials IV*, SPIE, 2007: pp. 47–55.
- [61] N. Kumaresan, K. Ramamurthi, R. Ramesh Babu, K. Sethuraman, S. Moorthy Babu, Hydrothermally grown ZnO nanoparticles for effective photocatalytic activity, *Applied Surface Science* 418 (2017) 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.231>.
- [62] T.H. Mahato, G.K. Prasad, B. Singh, J. Acharya, A.R. Srivastava, R. Vijayaraghavan, Nanocrystalline zinc oxide for the decontamination of sarin, *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 928–932. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.126>.
- [63] H. Mahdhi, K. Djessas, Z. Ben Ayadi, Synthesis and characteristics of Ca-doped ZnO thin films by rf magnetron sputtering at low temperature, *Materials Letters* 214 (2018) 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.11.108>.
- [64] L. Mir, Z. Ayadi, M. Saadoun, K. Djessas, H. Bardeleben, S. Alaya, Preparation and characterization of n-type conductive (Al, Co) co-doped ZnO thin films deposited by sputtering from aerogel nanopowders, *Applied Surface Science* 254 (2007) 570–573. <https://doi.org/10.1016/J.AP-SUSC.2007.06.028>.
- [65] P. Chandrasekaran, G. Viruthagiri, N. Srinivasan, The effect of various capping agents on the surface modifications of sol–gel synthesised ZnO nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds* 540 (2012) 89–93. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.032>.
- [66] J. Zhang, J. Wang, S. Zhou, K. Duan, B. Feng, J. Weng, H. Tang, P. Wu, Ionic liquid-controlled synthesis of ZnO microspheres, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9798–9804. <https://doi.org/10.1039/C0JM01970D>.
- [67] L.N. Dem'yanets, L.E. Li, T.G. Uvarova, Zinc oxide: hydrothermal growth of nano- and bulk crystals and their luminescent properties, *J Mater Sci* 41 (2006) 1439–1444. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-7457-z>.
- [68] X.-L. Hu, Y.-J. Zhu, S.-W. Wang, Sonochemical and microwave-assisted synthesis of linked single-crystalline ZnO rods, *Materials Chemistry and Physics* 88 (2004) 421–426. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.08.010>.
- [69] M. Shayani Rad, A. Kompany, A. Khorsand Zak, M. Javidi, S.M. Mortazavi, Microleakage and antibacterial properties of ZnO and ZnO:Ag nanopowders prepared via a sol–gel method for endodontic sealer application, *J Nanopart Res* 15 (2013) 1925. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1925-6>.
- [70] H. Benhebal, M. Chaib, T. Salmon, J. Geens, A. Leonard, S.D. Lambert, M. Crine, B. Heinrichs, Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by the sol–gel process, *Alexandria Engineering Journal* 52 (2013) 517–523. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2013.04.005>.
- [71] M. Singh, D. Vadher, V. Dixit, C. Jariwala, Synthesis, optimization and characterization of zinc oxide nanoparticles prepared by sol–gel technique, *Materials Today: Proceedings* 48 (2022) 690–692. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.08.145>.

- [72] K.J. Chen, T.H. Fang, F.Y. Hung, L.W. Ji, S.J. Chang, S.J. Young, Y.J. Hsiao, The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles, *Applied Surface Science* 254 (2008) 5791–5795. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.03.080>.
- [73] W. Khan, Z.A. Khan, A.A. Saad, S. Shervani, A. Saleem, A.H. Naqvi, Synthesis and characterization of Al doped ZnO nanoparticles, in: *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, World Scientific, 2013: pp. 630–636.
- [74] A.N. Mallika, A. RamachandraReddy, K. SowriBabu, K.V. Reddy, Synthesis and optical characterization of aluminum doped ZnO nanoparticles, *Ceramics International* 40 (2014) 12171–12177.
- [75] X. Zhang, Y. Chen, S. Zhang, C. Qiu, High photocatalytic performance of high concentration Al-doped ZnO nanoparticles, *Separation and Purification Technology* 172 (2017) 236–241.
- [76] A. Awasthi, P. Sharma, L. Jangir, Kamakshi, G. Awasthi, K.K. Awasthi, K. Awasthi, Dose dependent enhanced antibacterial effects and reduced biofilm activity against *Bacillus subtilis* in presence of ZnO nanoparticles, *Materials Science and Engineering: C* 113 (2020) 111021. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111021>.
- [77] R. Sumalatha, M. Sivakumar, G. Parthasarathy, Characterization and Antibacterial Activity of Cu doped ZnO Thin Film Prepared by Sol-Gel Dip Coating Method and Phytosynthesized Zinc Oxide Nanoparticles from *Senna alata* and *Euphorbia hirta*, *Asian Journal of Chemistry* null (2022) null. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2022.23870>.
- [78] P. Mason, Physiological and medicinal zinc, *Pharmaceutical Journal* 276 (2006) 271–274.
- [79] M.D. Newman, M. Stotland, J.I. Ellis, The safety of nanosized particles in titanium dioxide– and zinc oxide–based sunscreens, *Journal of the American Academy of Dermatology* 61 (2009) 685–692. <https://doi.org/10.1016/j.jaad.2009.02.051>.
- [80] Y. Dan, H. Shi, C. Stephan, X. Liang, Rapid analysis of titanium dioxide nanoparticles in sunscreens using single particle inductively coupled plasma–mass spectrometry, *Microchemical Journal* 122 (2015) 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.04.018>.
- [81] E.S. Ates, H.E. Unalan, Zinc oxide nanowire enhanced multifunctional coatings for cotton fabrics, *Thin Solid Films* 520 (2012) 4658–4661.
- [82] T. Jesionowski, A. Kołodziejczak-Radzimska, F. Ciesielczyk, J. Sojka-Ledakowicz, J. Olczyk, J. Sielski, Synthesis of zinc oxide in an emulsion system and its deposition on PES nonwoven fabrics, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* (2011) 70–75.
- [83] C.-J. Lin, Y.-T. Lu, C.-H. Hsieh, S.-H. Chien, Surface modification of highly ordered TiO₂ nanotube arrays for efficient photoelectrocatalytic water splitting, *Applied Physics Letters* 94 (2009).
- [84] Ayral André, Xuanze Wang, Synthèse et caractérisation des propriétés d’usage de l’oxyde de zinc (ZnO) pour la photodégradation de polluants et la chimisorption réversible de H₂S, (2016). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.27007.64163>.
- [85] N. Jain, A. Bhargava, J. Panwar, Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using biologically synthesized “protein-capped” ZnO nanoparticles, *Chemical Engineering Journal* 243 (2014) 549–555.

- [86] C. Hariharan, Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited, *Applied Catalysis A: General* 304 (2006) 55–61.
- [87] Q. Xiao, L. Ouyang, Photocatalytic photodegradation of xanthate over Zn_{1-x}Mn_xO under visible light irradiation, *Journal of Alloys and Compounds* 479 (2009) L4–L7.
- [88] M.Y. Guo, M.K. Fung, F. Fang, X.Y. Chen, A.M.C. Ng, A.B. Djurišić, W.K. Chan, ZnO and TiO₂ 1D nanostructures for photocatalytic applications, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 1328–1332. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.028>.
- [89] S. Ma, R. Li, C. Lv, W. Xu, X. Gou, Facile synthesis of ZnO nanorod arrays and hierarchical nanostructures for photocatalysis and gas sensor applications, *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011) 730–740.
- [90] G. Kenanakis, N. Katsarakis, Light-induced photocatalytic degradation of stearic acid by c-axis oriented ZnO nanowires, *Applied Catalysis A: General* 378 (2010) 227–233.
- [91] A. Rosset, Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire, phdthesis, Université de Perpignan, 2017. <https://theses.hal.science/tel-01566139> (accessed May 21, 2024).
- [92] Y. Nakanishi, A. Miyake, H. Kominami, T. Aoki, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, Preparation of ZnO thin films for high-resolution field emission display by electron beam evaporation, *Applied Surface Science* 142 (1999) 233–236.
- [93] Z. Zulkifli, M. Subramanian, T. Tsuchiya, M.S. Rosmi, P. Ghosh, G. Kalita, M. Tanemura, Highly transparent and conducting C: ZnO thin film for field emission displays, *RSC Advances* 4 (2014) 64763–64770.
- [94] N. Yamamoto, H. Makino, K. Morisawa, T. Yamamoto, ZnO-based transparent electrodes for LCD TVs, *ECS Transactions* 41 (2012) 29.
- [95] N. Yamamoto, H. Makino, S. Osone, A. Ujihara, T. Ito, H. Hokari, T. Maruyama, T. Yamamoto, Development of Ga-doped ZnO transparent electrodes for liquid crystal display panels, *Thin Solid Films* 520 (2012) 4131–4138.
- [96] Y.Z. Yuan, H. Wang, Co-Doped ZnO Transparent Conductive Films for LCD and UV Detectors, *Key Engineering Materials* 500 (2012) 226–230.
- [97] Y. Kang, F. Yu, L. Zhang, W. Wang, L. Chen, Y. Li, Review of ZnO-based nanomaterials in gas sensors, *Solid State Ionics* 360 (2021) 115544.
- [98] C. Chevalier César, Élaboration et caractérisation de capteurs de gaz à base de nanofils de ZnO, Paris Est, 2013.
- [99] L. Zhu, W. Zeng, Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review, *Sensors and Actuators A: Physical* 267 (2017) 242–261.
- [100] D. Sett, D. Basak, Highly enhanced H₂ gas sensing characteristics of Co: ZnO nanorods and its mechanism, *Sensors and Actuators B: Chemical* 243 (2017) 475–483.
- [101] N. Al-Hardan, M.J. Abdullah, A.A. Aziz, The gas response enhancement from ZnO film for H₂ gas detection, *Applied Surface Science* 255 (2009) 7794–7797.

- [102] S. Peng, G. Wu, W. Song, Q. Wang, Application of flower-like ZnO nanorods gas sensor detecting SF₆ decomposition products, *Journal of Nanomaterials* 2013 (2013) 1–1.
- [103] H. Liu, Q. Zhou, Q. Zhang, C. Hong, L. Xu, L. Jin, W. Chen, Synthesis, characterization and enhanced sensing properties of a NiO/ZnO p–n junctions sensor for the SF₆ decomposition byproducts SO₂, SO₂F₂, and SOF₂, *Sensors* 17 (2017) 913.
- [104] B. Seddik, B. Salima, G. Houda, Fe doped ZnO nanostructures prepared via sol-gel dip-coating technique for iso-butane (i-C₄H₁₀) sensing, *Materials Today Communications* 29 (2021) 102805.
- [105] W. Ouyang, J. Chen, Z. Shi, X. Fang, Self-powered UV photodetectors based on ZnO nanomaterials, *Applied Physics Reviews* 8 (2021).
- [106] K. Liu, M. Sakurai, M. Aono, ZnO-based ultraviolet photodetectors, *Sensors* 10 (2010) 8604–8634.
- [107] D.G. Georgiadou, J. Semple, A.A. Sagade, H. Forstén, P. Rantakari, Y.-H. Lin, F. Alkhalil, A. Seitkhan, K. Loganathan, H. Faber, T.D. Anthopoulos, 100 GHz zinc oxide Schottky diodes processed from solution on a wafer scale, *Nat Electron* 3 (2020) 718–725. <https://doi.org/10.1038/s41928-020-00484-7>.
- [108] J. Huang, Z. Yin, Q. Zheng, Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells, *Energy & Environmental Science* 4 (2011) 3861–3877.
- [109] V. Consonni, J. Briscoe, E. Kärber, X. Li, T. Cossuet, ZnO nanowires for solar cells: A comprehensive review, *Nanotechnology* 30 (2019) 362001.
- [110] R. Achour, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, 2013.
- [111] L. Nougaret, ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES PYROELECTRIQUES DE LiTaO₃ PAR PULVERISATION CATHODIQUE RF MAGNETRON POUR DES APPLICATIONS DETECTEURS IR, phdthesis, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2007. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00327688> (accessed June 19, 2022).
- [112] R. Ishihara, H. Kanoh, Y. Uchida, O. Sugiura, M. Matsumura, Low-Temperature Chemical-Vapor-Deposition of Silicon-Nitride from Tetra-Silane and Hydrogen Azide, *MRS Online Proceedings Library* 284 (1992) 3–8. <https://doi.org/10.1557/PROC-284-3>.
- [113] R. Madon, M. Fawzi, K.I. Sarwani, S.A. Osman, M. Razali, A. Mohammad, Effect of reaction temperature on steam methane reforming's yield over coated nickel aluminide (Ni₃Al) catalyst in micro reactor, in: 2018. <https://www.semanticscholar.org/paper/Effect-of-reaction-temperature-on-steam-methane-in-Madon-Fawzi/93c443037d6f2027ce7737e58e50008a7ddb891f> (accessed May 17, 2024).
- [114] L. Herissi, Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt, 2008. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.22422.70728>.
- [115] Croissance par ablation laser pulsée femto-seconde d'hétérostructures à base d'oxydes pour la SPINtronique (CALPHOSPIN), IRAMIS (n.d.). https://iramis.cea.fr/Phocea/Vie_des_labs/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=2525&voir=images (accessed May 17, 2024).

- [116] S. Hamrit, Optimisation des dépôts sur des substrats flexibles d'oxydes transparents conducteurs nanostructurés à base de ZnO, Université de Perpignan, 2017.
- [117] T. Minami, H. Nanto, S. Takata, Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering, *Jpn. J. Appl. Phys.* 23 (1984) L280. <https://doi.org/10.1143/JJAP.23.L280>.
- [118] S. Hamrit, K. Djessas, N. Brihi, B. Viallet, K. Medjnoun, S.E. Grillo, The effect of thickness on the physico-chemical properties of nanostructured ZnO:Al TCO thin films deposited on flexible PEN substrates by RF-magnetron sputtering from a nanopowder target, *Ceramics International* 42 (2016) 16212–16219. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.143>.
- [119] W. Yu, D. Han, J. Dong, Y. Cong, S. Zhang, X. Zhang, Y. Wang, P-11: Effects of Calcium Doping on Zinc Oxide Thin Film Transistors, (2017). <https://doi.org/10.1002/SDTP.11862>.
- [120] K. Myny, The development of flexible integrated circuits based on thin-film transistors, *Nat Electron* 1 (2018) 30–39. <https://doi.org/10.1038/s41928-017-0008-6>.
- [121] O.B. Shchekin, J.E. Epler, T.A. Trottier, T. Margalith, D.A. Steigerwald, M.O. Holcomb, P.S. Martin, M.R. Krames, High performance thin-film flip-chip InGaN–GaN light-emitting diodes, *Applied Physics Letters* 89 (2006) 071109. <https://doi.org/10.1063/1.2337007>.
- [122] G.L. Brennecka, J.F. Ihlefeld, J.-P. Maria, B.A. Tuttle, P.G. Clem, Processing Technologies for High-Permittivity Thin Films in Capacitor Applications, *Journal of the American Ceramic Society* 93 (2010) 3935–3954. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04211.x>.
- [123] D. Das, L. Karmakar, Optimization of Si doping in ZnO thin films and fabrication of n-ZnO:Si/p-Si heterojunction solar cells, *Journal of Alloys and Compounds* 824 (2020) 153902. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153902>.
- [124] J. Xu, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, UV-Protective TiO₂ Thin Films with High Transparency in Visible Light Region Fabricated via Atmospheric-Pressure Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 42657–42665. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15572>.
- [125] J.F. de Lima, R.F. Martins, O.A. Serra, Transparent UV-absorbers thin films of zinc oxide: ceria system synthesized via sol–gel process, *Optical Materials* 35 (2012) 56–60.
- [126] P.G. Parejo, M. Zayat, D. Levy, Highly efficient UV-absorbing thin-film coatings for protection of organic materials against photodegradation, *Journal of Materials Chemistry* 16 (2006) 2165–2169.
- [127] G. Urban, A. Jachimowicz, F. Kohl, H. Kuttner, F. Olcaytug, H. Kamper, F. Pittner, E. Mann-Buxbaum, T. Schalkhammer, O. Prohaska, M. Schönauer, High-resolution thin-film temperature sensor arrays for medical applications, *Sensors and Actuators A: Physical* 22 (1990) 650–654. [https://doi.org/10.1016/0924-4247\(89\)80051-2](https://doi.org/10.1016/0924-4247(89)80051-2).
- [128] R.J. Narayan, Nanostructured diamondlike carbon thin films for medical applications, *Materials Science and Engineering: C* 25 (2005) 405–416.
- [129] K. Bädeker, Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds, *Ann. Phys.* 327 (1907) 749–766. <https://doi.org/10.1002/andp.19073270409>.

- [130] G. Rupprecht, Untersuchungen der elektrischen und lichtelektrischen Leitfähigkeit dünner Indiumoxydschichten, *Zeitschrift Für Physik* 139 (1954) 504–517.
- [131] G. Haacke, Transparent conducting coatings, In: *Annual Review of Materials Science*. Volume 7.(A77-44701 21-23) Palo Alto 7 (1977) 73–93.
- [132] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, Transparent p-Type Conducting Oxides: Design and Fabrication of p-n Heterojunctions, *MRS Bulletin* 25 (2000) 28–36. <https://doi.org/10.1557/mrs2000.148>.
- [133] Z.B. Ayadi, L. El Mir, K. Djessas, S. Alaya, Effect of substrate temperature on the properties of Al-doped ZnO films sputtered from aerogel nanopowders for solar cells applications, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7572–7574. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.120>.
- [134] P. Drude, Zur Elektronentheorie der Metalle, *Annalen Der Physik* 306 (1900) 566–613. <https://doi.org/10.1002/andp.19003060312>.
- [135] A. El Hajj, Elaboration et caractérisation d'électrodes tri-couches sans indium appliquées aux dispositifs photovoltaïques organiques, These de doctorat, Limoges, 2013. <https://theses.fr/2013LIMO4011> (accessed June 4, 2024).
- [136] D.F. Swinehart, *The Beer-Lambert Law*, ACS Publications (1962). <https://doi.org/10.1021/ed039p333>.
- [137] L. Meng, A. Maçarico, R. Martins, Study of annealed indium tin oxide films prepared by rf reactive magnetron sputtering, *Vacuum* 46 (1995) 673–680. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(94\)00150-2](https://doi.org/10.1016/0042-207X(94)00150-2).
- [138] P.P. Edwards, A. Porch, M.O. Jones, D.V. Morgan, R.M. Perks, Basic materials physics of transparent conducting oxides, *Dalton Trans.* (2004) 2995–3002. <https://doi.org/10.1039/B408864F>.
- [139] Comparison study of ZnO-based quaternary TCO materials for photovoltaic application, *Journal of Alloys and Compounds* 793 (2019) 499–504. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.042>.
- [140] Y. Nakamura, Y. Yoshida, Y. Honaga, S. Fujitsu, Design of a gas sensitive transparent heterojunction—The system SrCu₂O₂–ZnO, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 2167–2170. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.024>.
- [141] A.D. Adewoyin, M.A. Olopade, M.A.C. Chendo, A comparative study of the effect of transparent conducting oxides on the performance of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell, *J Comput Electron* 17 (2018) 361–372. <https://doi.org/10.1007/s10825-017-1106-4>.
- [142] Z. Ayadi, L. Mir, K. Djessas, S. Alaya, The properties of aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by rf-magnetron sputtering from nanopowder targets, *Materials Science and Engineering: C* 28 (2008) 613–617. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2007.10.006>.
- [143] H. Belaid, M. Nouri, Z. Ayadi, K. Djessas, L.E. Mir, Fabrication and electrical properties of Si/PS/ZnO:In solar cell deposited by rf-magnetron sputtering based on nanopowder target material, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 26 (2015) 8272–8276. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3491-4>.

- [144] K. Sato, Y. Goto, Y. Wakayama, Y. Hayashi, K. Adachi, H. Nishimura, Highly textured SnO₂: F TCO films for a-Si solar cells, *Asahi Garasu Kenkyu Hokoku (Reports of the Research Lab., Asahi Glass Co.);(Japan)* 42 (1993).
- [145] H.M. Yates, P. Evans, D.W. Sheel, S. Nicolay, L. Ding, C. Ballif, The development of high performance SnO₂: F as TCOs for thin film silicon solar cells, *Surface and Coatings Technology* 213 (2012) 167–174.
- [146] R. Riveros, E. Romero, G. Gordillo, Synthesis and characterization of highly transparent and conductive SnO₂: F and In₂O₃: Sn thin films deposited by spray pyrolysis, *Brazilian Journal of Physics* 36 (2006) 1042–1045.
- [147] N. Al-Dahoudi, M.A. Aegerter, Comparative study of transparent conductive In₂O₃: Sn (ITO) coatings made using a sol and a nanoparticle suspension, *Thin Solid Films* 502 (2006) 193–197.
- [148] S. Bose, S. Mandal, A.K. Barua, S. Mukhopadhyay, Properties of boron doped ZnO films prepared by reactive sputtering method: Application to amorphous silicon thin film solar cells, *Journal of Materials Science & Technology* 55 (2020) 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.12.004>.
- [149] J. h. Yun, J. h. Lim, S. j. Park, J. h. Jang, Deposition and Characterization of TCO Films for the Application in GaAs Solar Cells, in: *2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference, 2006*: pp. 823–825. <https://doi.org/10.1109/WCPEC.2006.279583>.
- [150] D.E. Carlson, C.R. Wronski, Amorphous silicon solar cell, *Applied Physics Letters* 28 (1976) 671–673. <https://doi.org/10.1063/1.88617>.
- [151] S. Prabhu, S.K. Pandey, S. Chakrabarti, Theoretical investigations of band alignments and SnSe BSF layer for low-cost, non-toxic, high-efficiency CZTSSe solar cell, *Solar Energy* 226 (2021) 288–296. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.08.050>.
- [152] M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, Solar cell efficiency tables (version 57), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 29 (2021) 3–15. <https://doi.org/10.1002/pip.3371>.
- [153] P. Caban, R. Pietruszka, K. Kopalko, B.S. Witkowski, K. Gwozdz, E. Placzek-Popko, M. Godlewski, ZnO/GaAs heterojunction solar cells fabricated by the ALD method, *Optik* 157 (2018) 743–749. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.11.063>.
- [154] Elise Bruhat, Développement de cellules photovoltaïques silicium à homojonction industrialisables à contacts passivés., Université de Lyon, 2019. <https://theses.hal.science/tel-02902091>.
- [155] X. Wu, High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells, *Solar Energy* 77 (2004) 803–814. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.06.006>.
- [156] J.A. Stoke, J.D. Beach, W.C. Bradford, T.R. Ohno, Electrical and optical properties of magnetron sputtered Cd₂SnO₄ transparent conducting oxide thin films for use in CdTe solar devices, *Thin Solid Films* 562 (2014) 254–259. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.04.076>.
- [157] A. Sagna, Etude et élaboration par Close-Spaced Vapor Transport (CSVT), d'absorbours Cu₂ZnSnS₄ en couches minces polycristallines destinées à la réalisation de photopiles à faible coût,

- phdthesis, Université de Perpignan ; Université Cheikh Anta Diop (Dakar), 2016. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01482920> (accessed June 19, 2022).
- [158] S. Jang, J.S. Jang, V. Karade, E. Jo, J. Kim, M.P. Suryawanshi, M. He, J. Park, J.H. Kim, Evolution of structural and optoelectronic properties in fluorine–aluminum co-doped zinc oxide (FAZO) thin films and their application in CZTSSe thin-film solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 232 (2021) 111342. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111342>.
- [159] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C. -H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Björkman, S. Spiering, A.N. Tiwari, T. Törndahl, Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)₂ based thin film photovoltaics: present status and current developments, *Progress in Photovoltaics* 18 (2010) 411–433. <https://doi.org/10.1002/pip.955>.
- [160] C. Iatosti, M. Moret, A. Tiberj, O. Briot, Analysis of the gallium gradient in Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ absorbers by X-ray diffraction, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 220 (2021) 110847. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110847>.
- [161] A. Mouhoub, A. Bouloufa, K. Djessas, A. Messous, Analytical modeling and optimization of original bifacial solar cells based on Cu(In,Ga)Se₂ thin films absorbers, *Superlattices and Microstructures* 122 (2018) 434–443. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.06.068>.
- [162] J.-S. Hur, J.-B. Song, J. Kim, D. Byun, C.-S. Son, J.H. Yun, K.H. Yoon, Efficiencies of CIGS Solar Cells Using Transparent Conducting Al-Doped ZnO Window Layers as a Function of Thickness, *Journal of the Korean Physical Society* 53 (2008) 437–441. <https://doi.org/10.3938/jkps.53.437>.
- [163] M. Powalla, S. Paetel, D. Hariskos, R. Wuerz, F. Kessler, P. Lechner, W. Wischmann, T.M. Friedlmeier, Advances in Cost-Efficient Thin-Film Photovoltaics Based on Cu(In,Ga)Se₂, *Engineering* 3 (2017) 445–451. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.04.015>.
- [164] E.A. Meulenkamp, Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 5566–5572. <https://doi.org/10.1021/jp980730h>.
- [165] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing, 1956.
- [166] P. Bindu, S. Thomas, Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis, *J Theor Appl Phys* 8 (2014) 123–134. <https://doi.org/10.1007/s40094-014-0141-9>.
- [167] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- [168] P. Paufler, C. S. Barrett, T. B. Massalski. *Structure of Metals*. 3rd revised edition. Pergamon Press Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris Frankfurt/M 1980 654 Seiten, 113 Abbildungen, 19 Tabellen und über 1400 Literaturhinweise. Preis US \$ 20.–, *Kristall Und Technik* 16 (1981). <https://doi.org/10.1002/crat.19810160904>.
- [169] G.K. Williamson, W.H. Hall, X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram, *Acta Metallurgica* 1 (1953) 22–31. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6).

- [170] D. Hapiuk, ZnO nanostructuré: étude expérimentale de l'auto-organisation de nanoparticules et simulations numériques du dopage dans des phases expansées, Université Claude Bernard - Lyon I, 2013.
- [171] F.J. Manjón, B. Marí, J. Serrano, A.H. Romero, Silent Raman modes in zinc oxide and related nitrides, *Journal of Applied Physics* 97 (2005) 053516. <https://doi.org/10.1063/1.1856222>.
- [172] L. Duan, X. Zhao, Z. Zheng, Y. Wang, W. Geng, F. Zhang, Structural, optical and photocatalytic properties of (Mg,Al)-codoped ZnO powders prepared by sol-gel method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 76 (2015) 88–93. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.07.003>.
- [173] J.B. Wang, G.J. Huang, X.L. Zhong, L.Z. Sun, Y.C. Zhou, E.H. Liu, Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 252502. <https://doi.org/10.1063/1.2208564>.
- [174] R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang, M.J. Callahan, Temperature dependence of Raman scattering in ZnO, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 165202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.165202>.
- [175] G. Callsen, J.S. Reparaz, M.R. Wagner, R. Kirste, C. Nenstiel, A. Hoffmann, M.R. Phillips, Phonon deformation potentials in wurtzite GaN and ZnO determined by uniaxial pressure dependent Raman measurements, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 061906. <https://doi.org/10.1063/1.3554434>.
- [176] M. Rajalakshmi, A.K. Arora, B.S. Bendre, S. Mahamuni, Optical phonon confinement in zinc oxide nanoparticles, *Journal of Applied Physics* 87 (2000) 2445–2448. <https://doi.org/10.1063/1.372199>.
- [177] Y.J. Xing, Z.H. Xi, Z.Q. Xue, X.D. Zhang, J.H. Song, R.M. Wang, J. Xu, Y. Song, S.L. Zhang, D.P. Yu, Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth, *Applied Physics Letters* 83 (2003) 1689–1691. <https://doi.org/10.1063/1.1605808>.
- [178] D. Messerschmidt, K. Bratz, W.-M. Gnehr, H. Romanus, J. Eberhardt, S. Nicolay, C. Ballif, Optical properties of anodically degraded ZnO, *Journal of Applied Physics* 115 (2014) 094902. <https://doi.org/10.1063/1.4867178>.
- [179] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, A. Haidoux, J.C. Tedenac, Structural and optical properties of undoped and aluminium doped zinc oxide nanoparticles via precipitation method at low temperature, *Journal of Alloys and Compounds* 462 (2008) 335–339. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.08.048>.
- [180] N.R. Yogamalar, A.C. Bose, Absorption–emission study of hydrothermally grown Al:ZnO nanostructures, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 8493–8500. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2011.06.012>.
- [181] Park, Hyeong-Gil, 남기웅, Yun, Hyeon-Sik, Kim, Jong Soo, 김진수, Son, Jeong-Sik, Lee, Sang-Heon, 임재영, Temperature-dependent Photoluminescence of Boron-doped ZnO Nanorods, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 34 (2013) 3335–3339. <https://doi.org/10.5012/BKCS.2013.34.11.3335>.
- [182] W.-J. Li, E.-W. Shi, T. Fukuda, Particle size of powders under hydrothermal conditions, *Crystal Research and Technology* 38 (2003) 847–858. <https://doi.org/10.1002/crat.200310103>.

- [183] S. Alias, A. Ismail, A.A. Mohamad, Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol-gel centrifugation, *Journal of Alloys and Compounds* 499 (2010) 231–237. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.174>.
- [184] G. Amin, M.H. Asif, A. Zainelabdin, S. Zaman, O. Nur, M. Willander, Influence of pH, Precursor Concentration, Growth Time, and Temperature on the Morphology of ZnO Nanostructures Grown by the Hydrothermal Method, *Journal of Nanomaterials* 2011 (2011) 1–9. <https://doi.org/10.1155/2011/269692>.
- [185] Z.L. Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) R829. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/R01>.
- [186] U. Betz, M.K. Olsson, J. Marthy, M.F. Escolá, F. Atamny, Thin films engineering of indium tin oxide: Large area flat panel displays application, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 5751–5759.
- [187] K. Sim, Z. Rao, Z. Zou, F. Ershad, J. Lei, A. Thukral, J. Chen, Q.-A. Huang, J. Xiao, C. Yu, Metal oxide semiconductor nanomembrane-based soft unnoticeable multifunctional electronics for wearable human-machine interfaces, *Science Advances* 5 (2019) eaav9653.
- [188] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, Transparent conductive zinc oxide: basics and applications in thin film solar cells, (2007).
- [189] P.-H. Lei, C.-M. Hsu, Y.-S. Fan, Flexible organic light-emitting diodes on a polyestersulfone (PES) substrate using Al-doped ZnO anode grown by dual-plasma-enhanced metalorganic deposition system, *Organic Electronics* 14 (2013) 236–249.
- [190] T. Minami, Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes, *Thin Solid Films* 516 (2008) 5822–5828.
- [191] Y.J. Choi, S.C. Gong, D.C. Johnson, S. Golledge, G.Y. Yeom, H.H. Park, Characteristics of the electromagnetic interference shielding effectiveness of Al-doped ZnO thin films deposited by atomic layer deposition, *Applied Surface Science* 269 (2013) 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.ap-susc.2012.09.159>.
- [192] A. Limmanee, P. Krudtad, S. Songtraai, C. Piromjit, J. Sritharathikhun, K. Sriprapha, ZnO back reflector prepared by MOCVD technique for flexible solar cell applications, *Current Applied Physics* 11 (2011) S206–S209. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.11.041>.
- [193] J.-P. Mosnier, R.J. O’Haire, E. McGlynn, M.O. Henry, S.J. McDonnell, M.A. Boyle, K.G. McGuigan, ZnO films grown by pulsed-laser deposition on soda lime glass substrates for the ultraviolet inactivation of *Staphylococcus epidermidis* biofilms, *Sci Technol Adv Mater* 10 (2009) 045003. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/10/4/045003>.
- [194] K.C. Park, D.Y. Ma, K.H. Kim, The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 305 (1997) 201–209.

- [195] S. Hamrit, K. Djessas, K. Medjnoun, I. Bouchama, M.A. Saeed, Realization of high transparent conductive vanadium-doped zinc oxide thin films onto flexible PEN substrates by RF-magnetron sputtering using nanopowders targets, *Ceramics International* 47 (2021) 22881–22888. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.308>.
- [196] N. Boonyopakorn, R. Rangkupan, T. Osotchan, Preparation of aluminum doped zinc oxide targets and RF magnetron sputter thin films with various aluminum doping concentrations., *Songklanakarin Journal of Science & Technology* 40 (2018).
- [197] T. Sumiyama, T. Fukumoto, Y. Ohtsu, T. Tabaru, Spatial structure of radio frequency ring-shaped magnetized discharge sputtering plasma using two facing ZnO/Al₂O₃ cylindrical targets for Al-doped ZnO thin film preparation, *AIP Advances* 7 (2017).
- [198] T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, H.M. Upadhyaya, Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects, *Solar Energy* 85 (2011) 1580–1608. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2010.12.002>.
- [199] J.T. Gudmundsson, D. Lundin, 1 - Introduction to magnetron sputtering, in: D. Lundin, T. Minea, J.T. Gudmundsson (Eds.), *High Power Impulse Magnetron Sputtering*, Elsevier, 2020: pp. 1–48. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812454-3.00006-1>.
- [200] H. Deng, J.J. Russell, R.N. Lamb, B. Jiang, Y. Li, X.Y. Zhou, Microstructure control of ZnO thin films prepared by single source chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 458 (2004) 43–46. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.288>.
- [201] G. Regmi, S. Rijal, S. Velumani, Aluminum-doped zinc oxide (AZO) ultra-thin films deposited by radio frequency sputtering for flexible Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Memories - Materials, Devices, Circuits and Systems* 5 (2023) 100064. <https://doi.org/10.1016/j.memori.2023.100064>.
- [202] A. Amri, L. Arab, A. Meftah, A. Latif, Effect of aluminum doping on the structural, optical and electrical properties of ZnO thin films processed under thermal shock conditions, *Results in Optics* 11 (2023) 100426. <https://doi.org/10.1016/j.rio.2023.100426>.
- [203] M. Humayan Kabir, M. Al amin, M.S. Rahman, M.K.R. Khan, Influence of Al doping on microstructure, morphology, optical and photoluminescence properties of pyrolytic ZnO thin films prepared in an ambient atmosphere, *Chinese Journal of Physics* 56 (2018) 2275–2284. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.07.004>.
- [204] C.-H. Zhai, R.-J. Zhang, X. Chen, Y.-X. Zheng, S.-Y. Wang, J. Liu, N. Dai, L.-Y. Chen, Effects of Al Doping on the Properties of ZnO Thin Films Deposited by Atomic Layer Deposition, *Nanoscale Res Lett* 11 (2016) 407. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1625-0>.
- [205] P. da S. Erica, C. Michel, J. da S. Gilvan, B. de A. Larissa, L.-F. Paulo Noronha, D. Steven Frederick, B. José Roberto Ribeiro, Al-Doping Effect on the Surface Morphology of ZnO Films Grown by Reactive RF Magnetron Sputtering, *Materials Sciences and Applications* 2013 (2013). <https://doi.org/10.4236/msa.2013.412096>.
- [206] V. Srikant, D.R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, *Journal of Applied Physics* 83 (1998) 5447–5451. <https://doi.org/10.1063/1.367375>.

- [207] M.H. Mamat, M.Z. Sahdan, S. Amizam, H.A. Rafeie, Z. Khusaimi, M. Rusop, Optical and electrical properties of aluminum doped zinc oxide thin films at various doping concentrations, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 117 (2009) 1263–1267. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.117.1263>.
- [208] M.H. Mamat, M.Z. Sahdan, Z. Khusaimi, A.Z. Ahmed, S. Abdullah, M. Rusop, Influence of doping concentrations on the aluminum doped zinc oxide thin films properties for ultraviolet photoconductive sensor applications, *Optical Materials* 32 (2010) 696–699. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.12.005>.
- [209] M. Sucheá, S. Christoulakis, N. Katsarakis, T. Kitsopoulos, G. Kiriakidis, Comparative study of zinc oxide and aluminum doped zinc oxide transparent thin films grown by direct current magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6562–6566. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.11.151>.
- [210] A.P. Roth, J.B. Webb, D.F. Williams, Band-gap narrowing in heavily defect-doped ZnO, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 7836–7839. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.7836>.
- [211] J.G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, Z.Z. Ye, Y.J. Zeng, Y.Z. Zhang, L.P. Zhu, H.P. He, B.H. Zhao, Carrier concentration dependence of band gap shift in n-type ZnO:Al films, *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 083705–083705–7. <https://doi.org/10.1063/1.2721374>.
- [212] J. Steinhauser, S. Fay, N. Oliveira, E. Vallat-Sauvain, C. Ballif, Transition between grain boundary and intragrain scattering transport mechanisms in boron-doped zinc oxide thin films, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 142107. <https://doi.org/10.1063/1.2719158>.
- [213] S. Venkatachalam, Y. Iida, Y. Kanno, Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by PLD, *Superlattices and Microstructures* 44 (2008) 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2008.03.006>.
- [214] M. Fonrodona, J. Escarré, F. Villar, D. Soler, J.M. Asensi, J. Bertomeu, J. Andreu, PEN as substrate for new solar cell technologies, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 89 (2005) 37–47. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.12.006>.
- [215] C. Guillén, J. Herrero, TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics, *Thin Solid Films* 520 (2011) 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.06.091>.
- [216] K. Foroutani, B. Pourabbas, M. Sharif, M. Mohammadzadeh, M. Fallahian, S. Khademi, Preparation of conductive flexible films by *in situ* deposition of polythiophene nanoparticles on polyethylene naphthalate, *Materials Science in Semiconductor Processing* 18 (2014) 6–14. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.10.015>.
- [217] G.E.M. Jauncey, The Scattering of X-Rays and Bragg's Law, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 10 (1924) 57–60. <https://doi.org/10.1073/pnas.10.2.57>.
- [218] A. Spiesser, Epitaxial growth and magnetic properties of Mn₅Ge₃/Ge heterostructures for spintronic applications., 2011.
- [219] S.M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, 2nd ed, Wiley, New York, 1981.
- [220] J.I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Unabridged republ. with slight corr, Dover, New York, 1975.

[221] W. van Roosbroeck, W. Shockley, Photon-Radiative Recombination of Electrons and Holes in Germanium, *Phys. Rev.* 94 (1954) 1558–1560. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.1558>.

Publications

A. Moussa Tankari, K. Medjnoun, M. Nouiri, O. Briot, S. Juillaguet, H. Peyre, M. Belaqziz, K. Djessas, Synthesis and characterization of aluminum doped zinc oxide nanoparticles via a novel and low cost aqueous chemical process, *Materials Letters* (2023), doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135230>

A. Moussa Tankari, M. Nouiri, K. Medjnoun, M. Belaqziz – I. HALIDOU, K. Djessas "Structural, Electrical and Optical Properties of Transparent Conductive Oxides Thin films (TCOs) based on Al doped ZnO nanoparticles for CIGS solar cells" 4th International Conference on Nanomaterials, Nanofabrication and Nanocharacterization (NANOMACH) April 13-19, 2023, Muğla, Turkey

K. Medjnoun, **A. Moussa Tankari**, K. Djessas, and M. Nouiri "Highly TCO-Zn_{0.99}B_{0.01}O nanostructured thin films achieved by coupling rf magnetron sputtering and sol-gel process" *Nanotech* June 28-30, 2023, Paris France

A. Moussa Tankari et al., " Realization and characterization of TCO based on Al doped ZnO nanoparticles to design a high-performance nanostructured optical window intended for photovoltaic applications " 11th Doctoral Congress, Nov. 2022, Perpignan, France