

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

UNIVERSITE LARBI BEN MHIDI- OUM EL BOUAGHI
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE

N° d'ordre :

Série :

Thèse

En vue de l'obtention du

DOCTORAT LMD en PHYSIQUE

SPECIALITE : PHYSIQUE DES SEMICONDUCTEUR ET MATERIAUX

Thème :

**Etude des propriétés optiques, mécaniques,
antibactériennes et photocatalytiques des
nanostructures à base d'oxyde métalliques
"ZnO"**

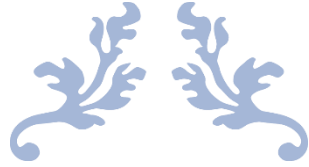
Présenté par :

M^{elle} BENZITOUNI Sara

Soutenu le : 21 / 03 / 2018

Devant le jury composé de :

Pr. Abdelhakim MAHDJOUR	Président	Univ. Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi.
Pr. Mourad ZAABAT	Rapporteur	Univ. Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi.
Pr. Lazhar HADJERIS	Examineur	Univ. Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi.
Pr. Nadir ATTAF	Examineur	Univ. Mentouri Constantine.
Pr. Yasmina SAIDI	Examinatrice	Univ. Mentouri Constantine.



Je dédie la présente thèse :

À ma mère Soria et mon père Saadan pour leur affection et amour, la confiance et le soutien moral dont ils ont fait preuve tout au long de ces années de thèse.

À ma chère sœur Chaïma et mes chers frères Yaakoub, Waïl et Mouhamed pour leurs encouragements et leur soutien.

À mes Chères amies.

À mon Cher oncle Mokhtar Benzitouni Allah yerhmo, pour ses encouragements et aides.

A mon Cher cousin Farid Benzitouni Allah yerhmo.

À tous les membres de ma grande famille : Benzitouni et Ziouche.

A mes chers Françoise et Michelle Vallerie.

A tous ceux que j'aime de près comme de loin.



Benzitouni Sara

Remerciement

Mes remerciements vont en premier lieu et avant tous à Dieu « Allah », le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la volonté, la santé et la patience durant toutes ces années d'études pour accomplir ce modeste travail. « الحمد و الشكر لله »

*Je tiens énormément à remercier mon directeur de thèse, Monsieur **M. ZAABAT** professeur à l'université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi et directeur de laboratoire des composants actifs et matériaux LCAM, d'avoir accepté de diriger et d'encadrer cette thèse, en me faisant bénéficier de ses compétences, ses connaissances variées, ses précieux conseils, ses orientations, sa constante disponibilité et ses qualités humaines.*

*Je remercie également les membres du jury, Monsieur **A. MAHDJOUR**, Professeur à l'université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, Monsieur **L. HADJERIS**, Professeur à l'université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, Monsieur **N. ATTAF**, Professeur à l'université des Frères Mentouri–Constantine et Madame **Y. SAIDI**, Professeur à l'université des Frères Mentouri–Constantine, d'avoir bien voulu examiner mes travaux de thèse en acceptant de faire partie du jury de ma soutenance et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur, **Jean EBOTHE**, Professeur à l'université de Reims Champagne Ardenne, France, pour son accueil dans laboratoire de Nanoscience LRN, son aide, son attention et sa gentillesse tout au long du stage « formation PNE », qui a fait de ces 12 mois un moment très plaisant et intéressant.*

*Je remercie Monsieur **A. MAHDJOUR** professeur à l'université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, pour ses connaissances, ses conseils et ses orientations qui m'a permis de réaliser cette thèse.*

*Un immense merci à Monsieur **Med Salah AIDA**, Professeur à l'université King Abdulaziz, Jeddah, Saudi Arabia, pour les conseils, la confiance, le soutien scientifique et moral qui m'a permis de réaliser une partie de cette thèse.*

*Je tiens aussi à remercier **L. Mansouri** du laboratoire de chimie des matériaux, et **Lamia Laour** du laboratoire de microbiologie pour les applications photocatalytique et antibactérienne, respectivement.*

*Je remercie aussi vivement l'équipe du laboratoire LCAM, département de physique, université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi pour les conseils, la confiance, le soutien scientifique et moral qui m'a permis de réaliser ce travail, en particulier : **A. Khial, A. Benaboud, T. Saidani, T. Ounis, Dikra Halima, Noura, Fairouz, Meriem, Y. Zaidi, N. Boukhalfa et N. Touzari.***

Je souhaite remercier également surtout ma famille, et tout particulièrement mes parents Soria et Saadan, ma sœur Chaïma et mes frères Yaakoub, Waïl et Mouhamed pour leur soutien moral très précieux et inestimable tout au long de ces années et de m'avoir toujours soutenu durant mes études.

Les derniers remerciements vont également à mes amies et collègues pour leur soutien et leurs conseils et tous ceux que j'ai côtoyé de près ou de loin, et qui m'ont aidé à terminer cette thèse.

Sara BENZITOUNI

Table des Matières

Remerciement	
Tables des matières	
Tables des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

I. Oxyde de Zinc – Propriétés et Applications

I.1. Introduction	6
I.2. Propriétés générale du ZnO.....	6
I.2.1. Propriétés cristallines.....	6
I.2.2. Propriétés morphologiques.....	11
I.2.3. Propriétés optoélectroniques.....	12
I.2.4. Propriétés électriques.....	16
I.2.5. Propriétés mécaniques.....	18
I.3. Dopage et défauts dans ZnO.....	19
I.3.1. Origine du dopage résiduel de type n du ZnO.....	19
I.3.2. Essais de dopage de type p du ZnO.....	22
I.3.4. Possibilités d'ingénierie l'intervalle de bande du ZnO.....	23
I.3.3. Co-dopage du ZnO.....	24
I.3.5. Hétérostructure à base de ZnO.....	25
I.3.6. Désactivation, compensation et regroupement des dopants.....	25
I.4. Applications du ZnO.....	26
I.4.1. Cellules solaires.....	27
I.4.2. Catalyseurs, pharmacie, cosmétiques et additifs alimentaires.....	27
I.4.3. Capteurs de gaz.....	27
I.4.4. Dispositifs de surface à ondes acoustiques (SAW).....	28
I.4.5. Diodes émettrices de lumière (LED).....	28
I.4.6. Semiconducteurs magnétiques dilués (DMSs).....	28
I.5. Contexte sur la photocatalyse	29
I.5.1. La pollution des eaux	29
I.5.2. Photocatalyse hétérogène.....	30
I.5.3. Processus sous-jacent à la photocatalyse.....	31
I.5.4. Les approches pour une séparation efficace des charges.....	33
I.5.5. Activité photocatalytique des nanoparticules de ZnO.....	33
I.6. Contexte sur l'activité antibactérienne.....	34
I.6.1. Bactérie.....	34
I.6.2. Forme et taille des bactéries.....	35
I.6.3. Méthode d'évaluation de l'activité antibactérienne.....	36
I.6.4. Activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO.....	38

II. Techniques de préparation et méthodes de caractérisation

II.1. Introduction.....	46
II.2. Procédé Sol-Gel.....	46

II.2.1. Définitions et historique.....	46
II.2.2. Principe.....	47
II.2.3. Mécanismes réactionnels.....	48
II.2.3.1. Hydrolyse.....	48
II.2.3.2. Condensation.....	48
II.2.3.3. Transmissions sol-gel.....	49
II.2.4. Vieillessement.....	49
II.2.5. Séchage et calcination.....	49
II.2.6. Les différentes méthodes de dépositions de couches minces par voie sol-gel.....	50
II.2.6.1. Le spin-coating.....	50
II.2.6.2. Le dip-coating.....	50
i) Éléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions.....	51
ii) Processus réactionnels intervenant dans la formation du ZnO.....	52
iii) Appareillage expérimentale.....	53
II.3. Co-Précipitation.....	53
II.3.1. Généralité.....	53
II.3.2. Solubilité.....	54
II.3.3. Sursaturation.....	55
II.3.4. Force motrice.....	55
II.3.5. Nucléation.....	55
II.3.6. Croissance.....	58
II.3.7. Agglomération.....	58
II.3.8. Porosité.....	58
II.3.9. Appareillage expérimentale de la préparation des poudres.....	59
II.4. Méthodes de caractérisations.....	60
II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	60
II.4.2. Spectroscopie RAMAN et Infrarouge.....	63
II.4.3. Microscope à force atomique (AFM).....	65
II.4.4. Microscope électronique à transmission (TEM).....	68
II.4.5. Microscope électronique à balayage (MEB).....	70
II.4.6. Spectrophotomètre UV-vis.....	72
II.4.7. Mesure par l'effet Hall.....	78

III. Elaboration des couches minces de ZnO

III.1. Introduction.....	84
III.2. Elaboration des couches minces de ZnO.....	84
III.2.1. Les paramètres modulables.....	84
III.2.2. Couches minces de ZnO séchées à différentes températures.....	86
III.2.3. Couches minces de ZnO fortement dopées In.....	87
III.2.4. Couches minces de ZnO dopées Co.....	88
III.3. Caractérisation des couches minces de ZnO séchées à différentes températures.....	89
III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	90
III.3.2. Analyse par microscope à force atomique (AFM).....	92
III.3.3. Analyse par spectrophotomètre UV-vis.....	95
III.3.4. Conclusion.....	97
III.4. Caractérisation des Couches minces de ZnO fortement dopées In.....	97
III.4.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	98
III.4.2. Analyse par microscope d'AFM et de MEB.....	99
III.4.3. Analyse par spectrophotomètre UV-vis.....	102
III.4.4. Analyse par l'Effet Hall.....	105
III.4.5. Conclusion.....	106

III.5. Elaboration des couches minces de ZnO dopées Co.....	107
III.5.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	109
III.5.2. Analyse par microscope à force atomique (AFM).....	112
III.5.3. Analyse par spectrophotomètre UV-vis.....	114
III.5.4. Analyse quantitative des propriétés nano-mécanique (QNM).....	115
III.5.5. Conclusion.....	121

IV. Préparation des nanopoudres de ZnO

IV.1. Introduction.....	127
IV.2. Préparation des nanopoudres de ZnO	127
IV.2.1. Les paramètres modulables.....	127
IV.2.2. Nanopoudres de ZnO Co-dopés (In, Mg)	129
IV.2.3. Test photocatalytique	131
IV.2.4. Test antibactérienne	132
IV.3. Caractérisation des nanopoudres de ZnO Co-dopés (In, Mg).....	133
IV.3.1. Introduction.....	133
IV.3.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	134
IV.3.3. Analyse par la diffusion Raman	136
IV.3.4. Analyse par le microscope à force atomique (AFM)	137
IV.3.5. Analyse par le microscope électronique à transmission et à balayage (TEM/STEM).....	138
IV.3.6. Analyse par spectrophotomètre EDS.....	141
IV.3.7. Analyse par spectrophotomètre UV-vis.....	142
IV.3.8. Performance photocatalytique.....	144
IV.3.9. Performance antibactérienne.....	150
IV.3.10. Conclusion	152

Conclusion générale.....	155
---------------------------------	------------

Publications et conférences

Résumé

Table des figures

Figure I.1. Les structures cristallines possibles de ZnO : (B4) wurtzite ; (B1) rock Salt ; (B3) zinc blende.....	7
Figure I.2. (a) : La cellule unitaire contenant 2 atomes de zinc et 2 atomes d'oxygène, (b) : Illustration des surfaces typiques de wurtzite définies dans une base à quatre vecteurs (1, 2, 3 et 4) présente les facettes non polaires parallèles à la direction c. (c) : les surfaces polaires (0001) et (000 $\bar{1}$)	8
Figure I.3. Déplacements atomiques associés aux modes optiques de ZnO.....	11
Figure I.4. Nanostructures de ZnO comprennent les : (a) Tubes, (b, c) Tiges, (d) Files, (e) Hélices, (f) Hiérarchique, (j) Crêtes, (h) Fleurs, (i) Sphères, (g) Vis, (k) Feuilles, (l) Disques, (m) Crayons, (n) Anneaux et (e) les pyramides.....	12
Figure I.5. Structure de bande de ZnO calculée par : (a) LDA standard, (b) SIC-PP.....	13
Figure I.6. Structure de bande de ZnO calculée à l'aide d'un hamiltonien à contrainte empirique.....	14
Figure I.7. (a) : Spectres PL des NRs de ZnO à différentes épaisseurs. (b) : Spectres de transmission optique des films minces de ZnO dopés Al déposés sur des substrats de verre.....	15
Figure I.8. Évolution du gap par rapport au paramètre de maille pour les alliages ZnMgO, ZnCdO et ZnBeO.....	23
Figure I.9. Schéma récapitulatif des applications de ZnO.....	26
Figure I.10. Schéma synoptique du processus de photocatalyse et les différentes évolutions des charges photo-générées.....	32
Figure I.11. Différentes formes et types des bactéries.....	36
Figure I.12. Micrographies SEM de (a) : E. coli, (b) Pseudomonas, (c) Bacillus, (d) : S. aureus, (e) Enterobacter et (f) : Klebsiella.....	36
Figure I. 13. Mécanisme d'activité antibactérienne des NPs de ZnO.....	39
<hr/>	
Figure II.1. Représentation schématique des approches "Botton-up" et "Top-down" des nanomatériaux.....	46
Figure II.2. Synthèse d'un matériau par voie sol-gel.....	47
Figure II.3. Dépôt de couches minces par centrifugation.....	50
Figure II.4. Dépôt de couches minces par dip-coating.....	50
Figure II.5. Schéma de formation de la couche par la méthode du dip-coating (trempage- tirage).....	51
Figure II.6. Photographie du dispositif dip-coater : <i>KSV – DCx2</i> de laboratoire LCAM, université d'Oum El Bouaghi.....	53
Figure II.7. Représentation schématique des étapes de nucléation, de croissance et d'agrégation mises en jeu lors de la synthèse de poudre par précipitation.....	54
Figure II.8. Courbe de solubilité.....	55
Figure II.9. Différentes catégories de nucléations.....	56
Figure II.10. Les effets énergétiques de nucléation homogène en fonction de la taille de nucléo.....	57
Figure II.11. Structure des pores ouverts et fermés.....	59
Figure II.12. Images expérimentales montrent les équipements de la préparation des nanoparticules de ZnO.....	60
Figure II.13. Principe de la diffraction des rayons X (DRX)	61
Figure II.14. (a) : Photographie du diffractomètre de Philips PANanalytical X'Pert MRD/PRO et (b) : du diffractomètre de Bruker AXS-8D Discover.....	63
Figure II.15. (a) : Illustration énergétique de la diffusion de la lumière.....	64
Figure II.16. Photographie du spectromètre de transformation de Fourier infrarouge Vertex 70 avec le module RAM II Bruker et ces accessoires.....	65
Figure II.17. Schéma du principe de base de l'AFM.....	66
Figure II. 18. Les 3 différents modes d'AFM : a) contact b) sans contact et c) intermittent (tapping).....	66

Figure II.19 (a) : Photographie du microscope à force atomique de type A.P.E. Reasearch–A100. (b) : Photographie du microscope à force atomique de type Bruker AXS-Multimode 8, et (c) : Photographie du microscope à force atomique de type Nanosurf easyScan 2.....	67
Figure II.20. (a) : Schéma du principe de fonctionnement de microscope électronique à transmission. (b) : Interactions électrons-matière dans une cible mince.....	69
Figure II.21. (a) : microscope électronique à transmission (TEM) JEOL JEM2100F, (b) : Cuve à haute tension, (c) : pompes primaire et secondaire et (d) : spectroscopie de rayons X à dispersion énergie EDS.....	70
Figure II.22. Principe du microscope électronique à balayage.....	71
Figure II.23. Photographie du microscope électronique à balayage.....	71
Figure II.24. Diagramme schématique du spectrophotomètre UV-visible à double faisceau.....	73
Figure II.25. Détermination de gap optique à partir des spectres de transmittance, d'absorbance et de réflectance de certains matériaux : NiO, SnO2 et ZnTiO3, en utilisant la méthode de Tauc, différentielle et de Kubelka-Munk.....	73
Figure II.26. Transmittance de CdS déposé sur deux cotés du substrat. Temps de dépôt : 15 et 30 min permettent de faire varier l'épaisseur.....	77
Figure II.27. (a) : Photographie du spectrophotomètre UV-Vis (Jasko V-630). (b) : Photographie du spectrophotomètre UV-Vis (Jasko V-750).....	78
Figure II.28. (a) Trajectoire d'une particule chargée en présence d'un champ magnétique. (b) Principe de l'expérience de Hall sur un échantillon massif.....	79
Figure II.29. (a) : Montage expérimental de l'effet Hall se compose de : (b) Ensemble d'aimants et cryostat avec densité de flux magnétique de 0.55T et 1.0T, (c) La carte à clipser Spring SPCB-1 comme un support d'échantillon, et (d) : logiciel.....	80

Figure III.1. Schéma synoptique présente la préparation des couches minces de ZnO par la méthode dip-coating.....	87
Figure III.2. Schéma synoptique présente la préparation des couches minces de ZnO dopées In ou Co par la méthode dip-coating.....	89
Figures III.3. Motifs de diffraction des rayons X des films minces de ZnO séchés à différentes températures.....	91
Figures III.4. Une partie de diagrammes de diffraction des rayons X agrandie dans la plage de changement de positions des pics (30 – 38 °).....	91
Figures III.5. Images d'AFM en 2D des couches minces de ZnO séchées à différentes températures : (a) 150 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C et (d) 400 °C.....	93
Figures III.6. Images d'AFM en 3D des couches minces de ZnO séchées à différentes températures : (a) 150 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C et (d) 400 °C.....	93
Figures III.7. Vue schématique proposé présente l'effet de séchage sur un film mince ZnO.....	94
Figures III.8. Variation de la taille des grains et le facteur de la rugosité (RMS) en fonction de la température de séchage.....	94
Figure III.9. Spectres de transmission optique des films minces de ZnO séchés à différentes températures : 150 °C, 200 °C, 300 °C et 400 °C.....	95
Figure III.10. Dépendance spectrale de $(\alpha h\nu)^2$ et l'énergie de photon ($h\nu$), utilisée pour estimer les valeurs d'écart de bande interdite de ZnO en fonction de la température de séchage.....	96
Figure III.11. Variation de l'énergie de la bande interdite des films minces de ZnO séchées à des différentes températures : 150 °C, 200 °C, 300 °C et 400 °C.....	96
Figures III.12. Motifs de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO dopées In avec différents rapports atomiques x.....	98
Figure III.13. Micrographes d'AFM des couches minces de IZO avec différent rapports atomiques x d'In : (a) 0.00, (b) 0.11, (c) 0.16 et (d) 0.33. Les images 3D et 2D sont affichées en parallèle.....	100
Figure III.14. Micrographes de MEB (FEG-SEM) des couches minces : (a) ZnO, (b) IZO11 et (c, d) sont les coupes transversales de ZO et IZO11, respectivement.....	101

Figure III.15. Spectres de transmission optique des couches minces de IZO avec différents rapports atomiques x d'In.....	102
Figure III.16. Vue schématique proposé affichant le flux optique à travers les films minces de IZO.....	103
Figure III.17. Dépendance spectrale de $(\alpha h\nu)^2$ et l'énergie de photon ($h\nu$), utilisée pour estimer les valeurs d'écart de bande optique des couches minces d'IZO en fonction de rapports atomiques x d'In.....	104
Figure III.18. Variation de l'énergie de la bande interdite (E_g), énergie d'Urbach (E_u) et l'épaisseur des couches minces d'IZO en fonction de rapports atomique x d'In.....	104
Figure III.19. La résistivité (ρ), la concentration du porteur (n) et la mobilité (μ) des films minces de IZO avec différents rapports atomiques x d'In.....	106
Figure III.20. Principe du microscope à force atomique (PF-QNM).....	108
Figures III.21. Motifs de diffraction des rayons X des films minces de ZnO dopés Co (0, 3, 5 at%).....	110
Figures III.22. Une partie de diagrammes de diffraction des rayons X agrandie dans la plage de changement de positions des pics ($30 - 37^\circ$).....	110
Figures III.23. Coefficient de texture (TC) de (002) et (103) des films minces de ZnO dopés Co (0, 3, 5 at%).....	111
Figure III.24. Micrographes d'AFM des couches minces de ZnO dopées Co (a) 0 % Co, (b) 3 % Co et (c) 5 % Co. Les images 3D et 2D sont affichées en parallèle.....	112
Figure III.25. Distribution granulométrique des films minces de ZnO dopés Co (0, 3, 5 at%).....	113
Figure III.26. Variation de la taille des grains et le facteur de la rugosité (RMS) en fonction de la concentration atomique de Co (0, 3, 5 at%), des films minces de ZnO.....	113
Figure III.27. Spectres de transmission optique des films minces de ZnO dopés Co (0, 3, 5 at%).....	114
Figure III.28. Dépendance spectrale de $(\alpha h\nu)^2$ et l'énergie de photon ($h\nu$), utilisée pour estimer les valeurs d'écart de bande optique de ZnO dopés Co (0, 3, 5 at%).....	115
Figure III.29. Force appliquée sur la surface des films minces de ZnO en fonction de la séparation, dopés Co (0, 3, 5 at%)...	116
Figure III.30. Les cartes DMT du module d'Young et leurs profils dans une section de $1\mu\text{m}$ des films minces de ZnO dopés Co, (a) 0% Co, (b) 3% Co et (c) 5% Co. Les couleurs brillantes indiquent des valeurs les plus élevées. L'échelle est donnée ci-dessous de chaque image.....	117
Figure III.31. Cartes de déformation, adhésion et la dissipation des films minces ZnO dopés Co déterminés simultanément via la microscopie PF-QNM ^(TM) , (a) 0% Co, (b) 3% Co et (c) 5% Co. Les couleurs brillantes indiquent des valeurs les plus élevées. L'échelle est donnée ci-dessous de chaque image.....	118
Figure III.32. Évaluation statistique des propriétés quantitatives nano-mécaniques : Module d'Young (DMT), déformation, adhérence et énergie dissipée en fonction de la concentration de Co (0, 3, 5 at%).....	119
Figure III.33. (a) Structure de la cellule unitaire avec une présentation polyédrique de l'hexagone ZnO et leurs plans, dessinée avec VESTA 2.x, (b) : Vue schématique proposée présente la différence entre le peak-force appliqué au centre du grain, selon l'axe (002) (1) et joint du grain, selon l'axe (103) (2). L'intensité des axes (002) et (103) a été choisie selon les valeurs de coefficients de textures TC (002) et TC (103).....	119

Figure IV.1. Schéma synoptique présente la préparation des NPs de IMZO par la méthode de co-précipitation chimique.....	130
Figure IV.2. Vue schématique présente la procédure de fabrication des NPs de IMZO par la méthode de co-précipitation chimique.....	130
Figure IV.3. Images photographiques montrent le montage expérimental d'évaluation photocatalytique des NPs de ZnO, sous irradiation d'UV.....	132
Figure IV.4. Images photographiques montrent : (a) la préparation de la suspension bactérienne, (b) mesure de la densité optique des suspensions, (d) coulis les boîtes de pétri contenant le Muller-Hinton par la suspension et (c) incubation dans une tuve à 37°C . La procédure a été effectué au sein de laboratoire de microbiologie, université Larbi Ben M'Hidi.....	133
Figure IV.5. Diagrammes de diffraction des rayons X des NPs de IMZO.....	134

Figure IV.6. Une partie de diagrammes de diffraction des rayons X agrandie dans la plage de changement des positions de pics (30–37 °).....	135
Figure IV.7. Spectres de dispersion Raman des NPs de IMZO, effectués à température ambiante dans la plage de 50-1100 cm ⁻¹	136
Figure IV.8. Topographies d'AFM en 2D des NPs de IMZO à l'échelle 10 µm. (a) ZO, (b) IZO, (c) IMZO-7 et (d) IMZO-15.....	137
Figure IV.9. Variation de la taille moyenne des grains des NPs de IMZO.....	138
Figure IV.10. Images du microscope électronique à transmission (TEM) des NPs de IMZO, dans les échelles : (1 ou 2 µm, 200 nm). (a) ZO, (b) IZO, (c) IMZO-7 et (d) IMZO-15.....	139
Figure IV.11. Images du microscope électronique à balayage et à transmission (STEM) des NPs de IMZO : (a) ZO, (b) IZO, (c) IMZO-7 et (d) IMZO-15.....	140
Figure IV.12. Images du microscope électronique à transmission affichent : les franges réticulaires à haute résolution (HRTEM) et la transformation de Fourier (FFT) des NPs de IMZO : (a) ZO, (b) IZO, (c) IMZO-7 et (d) IMZO-15.....	140
Figure IV.13. Spectres EDS des NPs de IMZO : (a) ZO, (b) IZO, (c) IMZO-7 et (d) IMZO-15.....	141
Figure IV.14. Spectres d'absorbance UV-vis des NPs de IMZO synthétisées par la méthode de co-précipitation chimique...	142
Figure IV.15. Dépendance spectrale du coefficient d'absorption ($\alpha h\nu$) ² et l'énergie de photon ($h\nu$) des NPs de IMZO.....	143
Figure IV.16. Variation du Gap optique des NPs de IMZO en fonction de dopage par l'In et Mg.....	144
Figure IV.17. (a) Spectres d'absorption d'UV-vis du colorant OR-II en fonction de la concentration, à pH neutre. (b) Courbe d'étalonnage d'OR-II.....	144
Figure IV.18. Variations temporelles des spectres d'absorbance UV-vis de la solution extraite d'OR-II après l'effet catalytique par des NPs de IMZO. Conditions : (charge du catalyseur = 2,5 g / l, T = 20 ± 2 ° C, pH = 7,7 et UV-irradiation).....	146
Figure IV.19. (a) la concentration résiduelle d'OR-II après l'effet des NPs de IMZO sous irradiation d'UV. (b) Cinétique de pseudo-premier ordre de la photo-dégradation d'OR-II en fonction du temps d'irradiation.....	147
Figure IV.20. Taux de dégradation (DR) de l'OR-II en utilisant des NPs de IMZO, sous irradiation d'UV.....	147
Figure IV.21. Les facteurs responsables sur l'amélioration de l'activité photo-catalytique des NPs de ZnO : taille des particules, gap optique, taille moyenne des pores.....	148
Figure IV.22. Vue schématique montre la photodégradation d'OR-II sous irradiation d'UV en utilisant des NPs poreuses de IMZO.....	150
Figure IV.23. Images photographiques montrent des zones d'inhibitions produites par des NPs de ZnO : (a) ZO, (b) IZO, (c) IMZO-7 et (d) IMZO-15.....	152

Liste des tableaux

Tableau I.1. Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de Zinc.....	9
Tableau I.2. Les modes optiques caractéristiques de ZnO.....	11
Tableau I.3. Origine proposée pour chaque pic PL de ZnO à 300 K.....	16
Tableau I.4. Valeurs des indices de réfraction du ZnO au voisinage du bord d'absorption à 4.2k.....	16
Tableau I.5. Récapitulatif des caractéristiques principales de photocatalyseur et son application.....	30
Tableau III.1. Caractéristiques principales des produits utilisés.....	88
Tableau III.2. Analyse structurale : l'angle de diffraction (2θ), l'intensité (I), la largeur mi-hauteur (FWHM, β), la taille des cristallites (D), le paramètre hexagonal (c) et la distance réticulaire (d).....	92
Tableau III.3. Analyse structurale des spectres (DRX) : angle de Bragg (2θ), intensité de pic (I), la largeur mi-hauteur (β , FWHM) de pic (002), l'espacement inter-réticulaire (d), le paramètre hexagonal (c) et la taille des cristallites (D).....	99
Tableau III.4. La taille des grains D et la rugosité moyenne (RMS) des couches minces de IZO.....	102
Tableau III.5. Concentration de porteurs de charges (n), mobilité (μ) et la résistivité (\square) des films minces de IZO avec différents rapports atomiques x d'In.	106
Tableau III.6. Différents paramètres obtenus à partir de DRX : l'angle de diffraction (2θ), l'intensité (I), la largeur mi-hauteur (FWHM, β), la taille des cristallites (D), le paramètre hexagonal (c) et la distance réticulaire (d).....	111
Tableau III.7. Module d'Young dans une étude comparative entre ce travail et d'autres résultats de littérature.....	121
Tableau IV.1. Principales caractéristiques des produits utilisées dans cette thèse pour préparer les nanopoudres de ZnO dopées et non dopées.....	130
Tableau IV.2. Structure chimique et propriétés générales de l'Acid Orange 7 (OR-II).....	131
Tableau IV.3. Paramètres structuraux des NPs de IMZO obtenus par l'analyse des diagrammes de rayon-X : (θ) l'angle de Bragg, (β) la largeur mi-hauteur, (D) la taille des cristallites et (D_{moy}) la taille moyenne des cristallites.....	135
Tableau IV.4. Pourcentages massiques de Zn, O, In et Mg contenants dans les poudres de IMZO.....	142
Tableau IV.5. Récapitulatif des résultats de la dégradation d'OR-II par des NPs de IMZO.....	148
Tableau IV.6. Zones d'inhibition en (mm), la méthode de diffusion de disque.....	152

Introduction générale

Le présent travail développé dans le cadre de la préparation d'une thèse de doctorat s'inscrit dans la thématique de la physique des semiconducteurs et matériaux au sein du laboratoire des composants actifs et matériaux, université Larbi Ben M'Hidi, Oum El Bouaghi.

Les nanomatériaux ont été largement étudiés au cours de cette dernière décennie en raison de leurs applications potentielles extrêmement variées. Ils intègrent plusieurs domaines : optoélectroniques, spintroniques, photocatalytiques, bactériologiques...etc. Parmi ces nanomatériaux, les nanostructures d'oxyde métallique sont devenues particulièrement intéressantes pour le développement de différents nanodispositifs.

L'oxyde de zinc, ZnO, est un semi-conducteur connu depuis le début du 20^{ème} siècle. Ce matériau a connu un fort regain d'intérêt dû au fait que les méthodes permettant son préparation se sont perfectionnées et parce que ses propriétés physiques, mieux comprises de façon théorique, permettent d'envisager des applications variées et de prévoir son utilisation dans les nanotechnologies. On peut citer de manière non-exhaustive : les revêtements intelligents ou les cellules solaires, les diodes lasers, les afficheurs, les diodes électroluminescentes, et les capteurs chimiques capable par exemple de détecter des gaz ou des molécules biologiques.

ZnO est un composé semi-conducteurs appartient au groupe II-VI. Il possède une large bande interdite, d'énergie $E_g = \sim 3.4$ eV à 300 K. Cet oxyde cristallise presque exclusivement sous forme hexagonale wurtzite de groupe ponctuel C_{6v} , et de groupe d'espace $P6_3mc$. Les paires électrons-trous (excitons) créées dans ZnO ont une énergie de liaison élevée de 60 meV. Son énergie thermique de 26 meV à température ambiante permet d'obtenir une émission excitonique suffisante pour de faibles énergies d'excitation. Ces propriétés excitoniques sont très intéressantes pour les dispositifs tels que les diodes électroluminescentes et les diodes laser émettant dans l'ultraviolet. En outre, la structure cristalline de ZnO possède un grand nombre de défauts d'origine intrinsèque ou extrinsèque qui émettent de la lumière bleue, verte, jaune, orange et rouge. Un autre aspect très prometteur provient de la réduction de taille de structure. Si la taille des cristallites devient comparable au rayon de Bohr (environ 3 nm pour ZnO) des effets de confinement quantique apparaissent avec pour conséquence un décalage vers le bleu de l'absorption et de l'émission, résultant de l'élargissement de la bande interdite et de l'apparition de niveaux électroniques discrets dans la bande de conduction. En raison de l'intérêt croissant

que revêt le ZnO nous avons choisi dans ce travail de thèse d'élaborer des nanostructures de ZnO non dopés, dopés et co-dopés, le dopage de ZnO par des éléments appropriés peut améliorer ses caractéristiques physique et accélérer la course pour ses applications pratiques.

Ce travail de thèse a pour vocation de contribuer à une meilleure compréhension du matériau ZnO sous diverses formes : film minces et nanopoudres, et en particulier de ses propriétés optiques, mécaniques, photo-catalytiques et antibactériennes. Les différentes caractérisations ont été réalisées pour but de mieux appréhender les différents phénomènes physiques de matériau. Ce travail s'intègre dans nouvel axe de recherche pour notre laboratoire LCAM ; laboratoire des composants actifs et matériaux, université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi.

Notre travail de recherche est présenté dans un manuscrit structuré en quatre chapitres comme suit :

Le premier chapitre présente d'une part, un point de vue général sur l'oxyde de zinc « ZnO », ses propriétés cristallines, morphologiques, optiques, électriques et mécanique. Un autre objectif de ce chapitre est de nous présenter l'effet de dopage et co-dopage sur les propriétés de ZnO. Ensuite, nous nous attacherons à détailler les différentes applications de ZnO. Ce rappel est nécessaire pour faciliter l'analyse des résultats et donner un aperçu de la complexité de l'observation expérimental. Finalement, nous présentons un contexte rapide sur l'activité photocatalytique et l'activité antibactérienne du ZnO. Bien que cet état de l'art soit extrêmement succinct compte tenu des très nombreuses études existantes sur ZnO, nous nous efforcerons d'introduire l'essentiel des notions développées, qui nous permettront d'introduire naturellement la problématique de ce travail.

Le deuxième chapitre a pour vocation de nous présenter les différents outils principaux de préparation et de caractérisation des nanostructures de ZnO (films minces et nanopoudres) que nous avons utilisés dans le cadre de cette thèse. En premier lieu, les différentes techniques de synthèse mises en œuvre seront présentées. Le procédé sol-gel associé au dip-coating a été choisi pour l'élaboration des films minces de ZnO, tandis que le procédé de co-précipitation a été choisi pour la préparation des nanopoudres de ZnO. Dans une seconde partie nous citons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de ces matériaux.

Dans le troisième chapitre, les films minces de ZnO non dopés, dopés Indium (In) et Cobalt (Co) ont été déposés sur des substrats en verre par une méthode simple et économique de sol-gel associée au dip-coating. Notre objectif principal d'une part est de contrôler les propriétés des films ZnO non dopés élaborés à différentes températures de séchage. D'autre part, réaliser des films ZnO avec des meilleures propriétés optoélectroniques et mécaniques. Si ces technologies, appliquées au laboratoire donne des résultats satisfaisants, elles pourraient être extrapolées à grande échelle industrielle. Alors, ce chapitre est subdivisé en trois grandes parties, en l'occurrence :

- a. La température de préchauffage, également connue sous le nom de température de séchage, est couramment utilisée dans le traitement sol-gel entre les couches ultérieures. Ceci est fait pour évaporer le solvant et éliminer la plupart des composés organiques. Dans cette partie, les films minces de ZnO préparés par le procédé sol-gel associé au dip-coating sont séchés à différentes conditions de séchage. L'effet de la température de séchage sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films minces de ZnO a été étudié, la gamme de température choisie était de 150 °C à 400 °C.
- b. Les films minces d'oxyde de zinc dopés Indium (IZO) ont été déposés sur des substrats en verre par la méthode de revêtement par immersion sol-gel avec différentes concentrations d'indium. Dans la littérature, nombreuses études ont été consacrées à l'étude de faible concentration de dopage par In (rapport atomique ne dépasse pas 10%), contrairement au dopage élevé rarement étudié à cause du prix de l'indium. Le but de ce travail est d'étudier l'effet des forts dopages par In sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques du ZnO (avec un rapport atomique supérieur à 10 at%). Les quantités d'indium consommées seront certainement très faibles par rapport à celles utilisées pour obtenir l'oxyde d'indium et d'étain (ITO).
- c. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs) ont suscité beaucoup d'intérêt au cours des dernières années en raison de leur application potentielle dans la spintronique. Cependant, une résistance élevée aux dommages mécaniques est fortement demandée pour les appareils DMSs, et les propriétés mécaniques doivent être clarifiées avant les applications pratiques. Dans cette étude, les films de ZnO dopés Cobalt avec différentes concentrations (0, 3, 5% at.) ont été préparés par la méthode sol-gel associée au dip-coating sur des substrats en verre. Le diffractomètre à rayons X (DRX) a été utilisé pour étudier les propriétés

microstructurales et la nouvelle microscopie à force atomique (PF-QNMTM) a été utilisée pour étudier les propriétés nano-mécaniques quantitativement tels que : le module de Young, la déformation et l'adhésion des films ZnO.

Dans le dernier chapitre, les nanopoudres (NPs) de ZnO non dopés, dopés In et co-dopés (In, Mg) ont été synthétisées en utilisant une méthode simple et économique de co-précipitation chimique. Notre objectif principal est de réaliser des nanoparticules de ZnO avec des meilleures propriétés photocatalytiques et antibactériennes. Si ces technologies, appliquées au laboratoire donne des résultats satisfaisants, elles pourraient être extrapolées à grande échelle industrielle. Les techniques DRX, Raman, AFM, TEM, STEM, EDS et le spectrophotomètre UV-vis ont été effectuées pour étudier les propriétés cristallographiques, microstructurales, morphologiques et optiques des échantillons préparés. L'activité photocatalytique des NPs préparés a été évaluée par la dégradation d'Orange II (OR-II), (comme un modèle polluant) sous irradiation UV (~ 257 nm). D'autre part, des études antibactériennes de ces NPs ont été réalisées dans l'obscurité contre des bactéries Gram Positif et Gram Négatif : Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Pseudomonas, Bacillus, Enterobacter et Klebsiella, en utilisant la méthode de diffusion de disque.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion dans laquelle nous dégagerons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de thèse, ainsi que l'énonce de quelques perspectives.

Chapitre I

Oxyde de Zinc – Propriétés et Applications

Sommaire

I.1. Introduction	6
I.2. Propriétés générales de ZnO	6
I.2.1. Propriétés cristallines.....	6
I.2.2. Propriétés morphologiques.....	11
I.2.3. Propriétés optoélectroniques.....	12
I.2.4. Propriétés électriques.....	16
I.2.5. Propriétés mécaniques.....	18
I.3. Dopage et défauts dans ZnO	19
I.3.1. Origine du dopage résiduel de type n du ZnO.....	19
I.3.2. Essais de dopage de type p du ZnO.....	22
I.3.3. Possibilités d'ingénierie l'intervalle de bande du ZnO.....	23
I.3.4. Co-dopage du ZnO.....	24
I.3.5. Hétérostructure à base de ZnO.....	25
I.3.6. Désactivation, compensation et regroupement des dopants.....	25
I.4. Applications du ZnO	26
I.4.1. Cellules solaires.....	27
I.4.2. Catalyseurs, pharmacie, cosmétiques et additifs alimentaires.....	27
I.4.3. Capteurs de gaz.....	27
I.4.4. Dispositifs de surface à ondes acoustiques SAW.....	28
I.4.5. Diodes émettrices de lumière (LED).....	28
I.4.6. Semiconducteurs magnétiques dilués (DMSs).....	28
I.5. Contexte sur la photocatalyse	29
I.5.1. La pollution des eaux	29
I.5.2. Photocatalyse hétérogène.....	30
I.5.3. Processus sous-jacent à la photocatalyse.....	31
I.5.4. Les approches pour une séparation efficace des charges.....	33
I.5.5. Activité photocatalytique des nanoparticules de ZnO	33
I.6. Contexte sur l'activité antibactérienne	34
I.6.1. Bactérie.....	34
I.6.2. Forme et taille des bactéries.....	35
I.6.3. Méthode d'évaluation de l'activité antibactérienne.....	36
I.6.4. Activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO.....	38

I.1. Introduction

Avant de nous intéresser à ce qui a été le thème principal de cette thèse, à savoir les propriétés physiques du ZnO, il nous faut mieux connaître les propriétés générales de ce matériau. L'objectif de ce premier chapitre est donc de fournir un aperçu rapide de ce qui est aujourd'hui connu du ZnO.

Ce chapitre présente d'une part, un point de vue général sur l'oxyde de zinc « ZnO », ses propriétés cristallines, morphologiques, optiques, électriques et mécanique. Un autre objectif de ce chapitre est de nous présenter l'effet de dopage et du co-dopage sur les propriétés de ZnO. Ensuite, nous nous attacherons à détailler les différentes applications. Ce rappel est nécessaire pour faciliter l'analyse des résultats et donner un aperçu de la complexité de l'observation expérimental. Finalement, nous présentons un contexte rapide sur l'activité photocatalytique et l'activité antibactérienne de ZnO. Bien que cet état de l'art soit extrêmement succinct compte tenu des très nombreuses études existantes sur ZnO, nous nous efforcerons d'introduire l'essentiel des notions développées, qui nous permettront d'introduire naturellement la problématique de ce travail.

I.2. Propriétés générales

Dans le domaine de la nanotechnologie à expansion rapide, de nombreux solides ont connu un renouveau par l'apparition de nanostructures. Un tel matériau est l'oxyde de zinc (ZnO). Dans ce qui suit, une profonde présentation des propriétés de ZnO est donnée, ainsi qu'un aperçu de l'état de la recherche ZnO actuelle, expérimentalement et théoriquement.

I.2.1. Propriétés cristallines

i) Structure cristalline

ZnO est un composé semi-conducteur du groupe II-VI et possède les structures cristallines de rock salt (B1), zinc blende cubique (B3) et de wurtzite hexagonale (B4), respectivement [1]. Ces structures sont représentées schématiquement sur la **Figure I.1**. Dans la structure wurtzite, chaque anion est entouré de 4 cations disposés aux coins d'un tétraèdre, et vice versa. Ce type de coordination tétraédrique est caractéristique d'une nature de liaison de type covalente sp^3 , mais on trouve aussi un caractère de liaison de type ionique substantiel qui

implique une augmentation du gap par rapport à ce qu'on pourrait attendre d'un matériau présentant uniquement des liaisons covalentes [1].

Dans le cas de ZnO, sa liaison a un degré de polarité considérable. La polarité de la liaison est causée par l'électronégativité très forte de l'oxygène (3,5) [2], et l'électronégativité très faible du zinc (0,91) à l'échelle de Pauling, cela conduit à une ionicité de $f_i = 0,616$ à l'échelle de Phillips [3]. Par conséquent, le zinc et l'oxygène dans le ZnO peuvent bien être considérés comme Zn^{2+} et O^{2-} ionisés, c'est-à-dire que la liaison ZnO se situe à la frontière entre les semi-conducteurs, dont la liaison est généralement classée comme (à prédominance) covalente, tandis que la liaison (principalement) ionique se produit par exemple pour les halogénures, les alcalins et les isolants. Selon l'échelle de Pauling, les rayons de liaison ionique de Zn^{2+} et O^{2-} sont 0,074 et 0,140 nm, respectivement, c'est-à-dire leur rapport est d'environ 1 :2 [4]. La polarité de liaison élevée est responsable du favoritisme de la structure de wurtzite, tandis que la polarité de liaison inférieure est responsable de la structure de zinc-blende. De plus, la structure cristalline wurtzite est thermodynamiquement stable à température ambiante par rapport au rock salt et zinc blende. La phase de rock salt devient disponible à des pressions relativement élevées, par exemple au-dessus de 10 GPa. La structure zinc-blende est stable seulement pour la croissance sur des substrats de structure cubique.

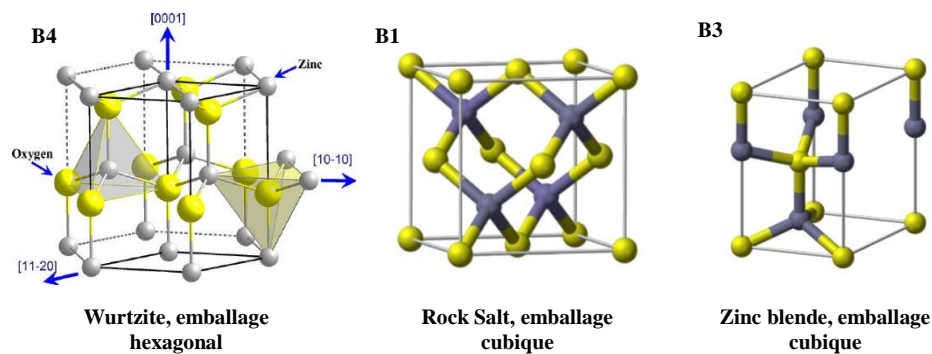


Figure I.1. Les structures cristallines possibles de ZnO : (B4) wurtzite ; (B1) rock Salt ; (B3) zinc blende ; Les sphères grises représentent des atomes de zinc, alors que les sphères jaunes représentent des atomes d'oxygène [5].

ii) Paramètres de maille

La structure wurtzite de ZnO a une maille élémentaire hexagonal de groupe d'espace C_{3v} ou $P6_3mc$. Les paramètres de maille sont : $a = b = 0,32495$ nm et $c = 0,52069$ nm [5], ces

paramètres présentent dans le cas parfait un ratio de $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$. Cependant, la valeur de ce ratio expérimentalement est inférieure à celle du cas idéal. La cellule unitaire contient 4 atomes ou leurs positions sont : $O^{2-} : (0, 0, 0) ; (2/3, 1/3, 1/2)$, et $Zn^{2+} : (0, 0, 3/8) ; (2/3, 1/3, 7/8)$, comme illustré à la **Figure I.2 (a)**. sa densité de masse spécifique est $d = 675 \text{ g/cm}^3$ [6]. De plus, la cellule unitaire désigne un troisième paramètre u comme rapport de la longueur de liaison Zn – O à la longueur de c . Dans la structure de wurtzite idéale, où toutes les longueurs de liaisons voisines sont égales, les paramètres c et u sont donnés en a comme suit : $c = \sqrt{8/3}a$ et $u = 8/3$.

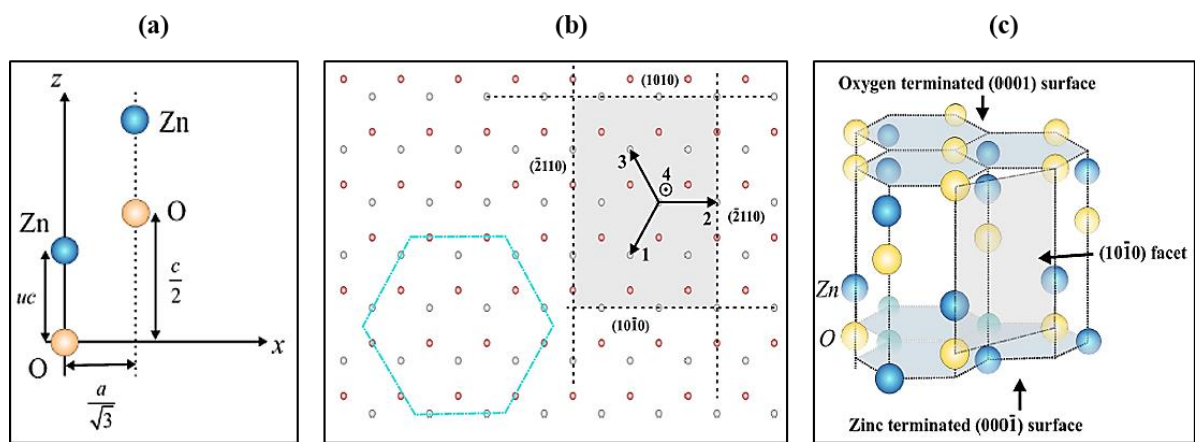


Figure I.2. (a) : La cellule unitaire contenant 2 atomes de zinc et 2 atomes d'oxygène, (b) : Illustration des surfaces typiques de wurtzite définies dans une base à quatre vecteurs (1, 2, 3 et 4) présente les facettes non polaires parallèles à la direction c . (c) : les surfaces polaires (0001) et $(000\bar{1})$ [7].

Les surfaces de wurtzite sont généralement décrites à quatre vecteurs de base : trois dans le plan-xy de la géométrie hexagonale et l'un suivant l'axe-z. Une vue de dessus de la structure de wurtzite est illustrée dans la **Figure I.2 (b)**, avec les vecteurs réticulaires notés (1, 2, 3 et 4), les sphères rouge et grise marquant les positions des deux paires Zn et O. Les surfaces les plus souvent étudiées sont les surfaces (0001) et $(000\bar{1})$ perpendiculaires à l'axe-z, comme on les voit dans la **Figure 1.2 (c)**. Ceux-ci sont terminés par une couche de zinc ou une couche d'oxygène, ce qui les rend polaires. Les facettes orthogonales $(10\bar{1}0)$, (1010) et (2110) sont également bien étudiées, toutes non polaires en raison des paires de Zn et O dans le même plan [8]. En comparant les facettes $(10\bar{1}0)$ et (1010) , $(10\bar{1}0)$ devrait être le plus stable. De plus, l'hexagone bleu à gauche illustre qu'un fil hexagonal peut être réalisé avec seulement $(10\bar{1}0)$, ce qui explique pourquoi cette surface présente un intérêt particulier. En outre, les surfaces polaires se révèlent stables,

mais la facette $(\bar{2}110)$ est moins stable et a généralement un niveau de rugosité de surface plus élevé que ses homologues. En optimisant la vitesse de croissance, il est possible d'obtenir une variété de nanostructures. [7]

Un hexagonal compact à son tour peut être considéré comme deux réseaux hexagonaux simples chevauchés et traduits ou équivalents comme un réseau hexagonal simple. Chaque structure est identifiée de manière unique en assignant trois vecteurs de transition primitifs et les quatre vecteurs de base qui spécifient la position des atomes dans une cellule primitive [1].

Les quatre vecteurs de base sont :

$$d_1 = (0,0,0), \quad d_2 = \left(0,0,\frac{3}{8}c\right), \quad d_3 = \left(0,\frac{a}{\sqrt{3}},\frac{c}{2}\right), \quad d_4 = \left(0,\frac{a}{\sqrt{3}},\frac{7}{8}c\right)$$

Les trois vecteurs de transition primitifs sont :

$$t_1 = a \times \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right), \quad t_2 = a \times \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right), \quad t_3 = c \times (0,0,1)$$

Les paramètres de maille dépendent de différents facteurs, à savoir la concentration en électrons libres, la présence de défauts et d'impuretés, la présence de contraintes et la température. Le **Tableau I.1** représente les caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc.

Tableau I.1. Récapitulatif des caractéristiques de l'oxyde de Zinc [5].

Réseau	Hexagonal wurtzite
Paramètres de maille	a=3.2499 Å c=5.2060 Å c/a=1.6019 Å
Distance ionique entre O ²⁻ et Zn ²⁺ (les plus proche voisins)	d (axe-c) = 1.96 Å d (d'autres axes) = 1.98 Å
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Zn neutre = 1.31 Å, O neutre = 0.66 Å Zn ²⁺ = 0.60 Å, O ²⁻ = 1.38 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique	Zn ²⁺ = 0.74 Å O ²⁻ = 1.40 Å

iii) Modes de vibration

D'abord, dans une chaîne unidimensionnelle infinie d'oscillateurs harmoniques de deux atomes par maille, il existe deux types de modes de vibration : les modes acoustiques et les modes

optiques. Pour les modes acoustiques, les amplitudes de déplacement des atomes sont de même signe. Pour le mode optique, les atomes de la maille vibrent en opposition de phase.

Dans des chaînes tridimensionnelles, nous avons réduit les déplacements atomiques à une seule direction de l'espace, laquelle est perpendiculaire à la direction de propagation donnée par le vecteur d'onde \vec{q} : de tels modes sont dits transverses. Si les déplacements sont parallèles à \vec{q} , le mode est dit longitudinal. Dans le cas général d'un déplacement à trois degrés de liberté, il y a deux modes transverses et un mode longitudinal pour un vecteur d'onde donné. En outre, pour un cristal de structure würtzite, il y a 4 atomes par maille, ce qui porte à $N = 12$ le nombre de modes propres de vibration : 3 acoustiques et 9 optiques [9]. Parmi les modes acoustiques, nous comptons un mode longitudinal (LA), 2 modes transverses (TA) ; et pour les phonons optiques : 3 modes longitudinaux (LO), et 6 modes transverses (TO). Dans la suite, nous nous intéressons aux modes optiques de structure würtzite. La théorie des groupes permet de classer les modes propres de centre de zone de Brillouin selon leur symétrie. Dans le cas de ZnO (groupe d'espace C_{3v}), les représentations associées aux phonons de centre de zone sont données par la **Figure I.3**. Il est possible de montrer qualitativement que les modes de symétrie $E_2^{(1)}$, $B_1^{(1)}$, $E_2^{(2)}$ et $B_1^{(2)}$ sont issus du repliement respectivement des branches TA, LA, TO et LO dans la direction Γ_L de la première zone de Brillouin de la structure zinc blende [10]. Par conséquent, les modes $E_2^{(1)}$ et $E_2^{(2)}$ sont tous les deux doublements dégénérés, car ils sont issus de modes transverses.

Ionicité de ZnO (modes polaires et non polaires), jusqu'à présent, nous avons passé sous silence les conséquences sur les modes de vibration du fait que ZnO est ionique. Avant d'étudier ce point, analysons la **Figure I.3**, à partir de laquelle il est possible de mettre en évidence une différence majeure entre deux types de modes optiques :

- Les modes de symétries A_1 et E_1 pour lesquels les barycentres des charges positive et négative sont en mouvement relatifs, créant ainsi un dipôle qui va rayonner un champ électromagnétique lors du mouvement des atomes au passage de l'onde mécanique [11]. Ces modes sont qualifiés de polaires.
- Les modes de symétries B_1 et E_2 pour lesquels il n'y a pas de mouvement relatif des barycentres des charges positive et négative. Il n'y a donc pas de dipôle rayonnant, c'est pourquoi ces modes sont qualifiés de non polaires.

Finalement, du fait des effets combinés de l'anisotropie cristalline et de l'ionicité dans ZnO, il faut considérer quatre fréquences caractéristiques pour les phonons polaires optiques :

$E_1(TO)$ $E_1(LO)$ $A_1(TO)$ $A_1(LO)$ [12]. Le **Tableau I.2** fait une synthèse, en regroupant les caractéristiques des modes optiques de ZnO.

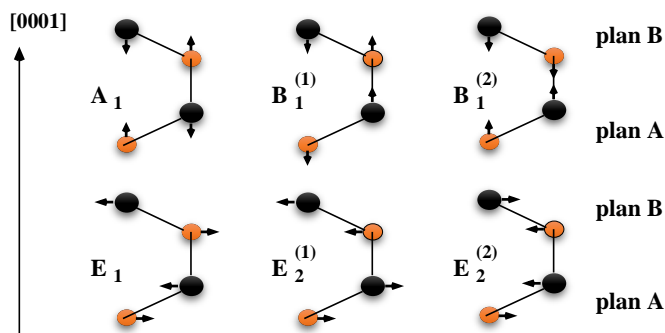


Figure I.3. Déplacements atomiques associés aux modes optiques de vibration de ZnO.

Tableau I.2. Les modes optiques caractéristiques de ZnO.

Symétrie	Γ_A ou Γ_M	Caractère (Dégénérescence)	Polaire	Raman Actif	Fréquence (Cm^{-1})
$E_2^{(1)}$	Γ_A et Γ_M	TA replié (2)	Non	Oui	101
$B_1^{(1)}$	Γ_A et Γ_M	LA replié (1)	Non	Non	204
$E_2^{(2)}$	Γ_A et Γ_M	TO replié (2)	Non	Oui	437 ; 444
$B_1^{(2)}$	Γ_A et Γ_M	LO replié (1)	Non	Non	540
$E_1(TO)$	Γ_A et Γ_M	TO ($\Gamma_A : 2$ et $\Gamma_M : 1$)	Oui	Oui	410 ; 413
$E_1(LO)$	Γ_M	LO (1)	Oui	Oui	591
$A_1(TO)$	Γ_M	TO (1)	Oui	Oui	380
$A_1(LO)$	Γ_A	LO (1)	Oui	Oui	574 ; 579

I.2.2. Propriétés morphologiques de ZnO

Les différentes structures de surface de ZnO pourraient induire une croissance anisotrope. Dans les conditions d'équilibre thermodynamique, les facettes ayant une énergie de surface plus faible sont plus importantes que les facettes ayant une énergie de surface plus élevée. Plus précisément, dans la croissance de ZnO, la plus forte mesure de croissance se situe sur le long de l'axe-c (0002) et sur les directions $(01\bar{1}0)$ et $(2\bar{1}\bar{1}0)$.

Il est possible de modifier le comportement de croissance de ZnO, en contrôlant la cinétique de croissance, tels que les températures et pressions de dépôt, ainsi que le flux de gaz porteur...etc. Les nanostructures de ZnO présentées dans littérature comprennent les tubes [13], tiges (rods) [14], files (wires) [15], hélices (springs) [16], hiérarchiques [17], crêtes (combs) [18],

Flours (flowers) [19], Sphères [20], Vis (screws) [21], Feuilles (sheets) [22], Disques [23], Crayons (pencils) [24], Anneaux (rings) [25] et pyramides [26]. Voir **Figure I.4**. Ces nominations étaient choisies normalement en fonction de leurs dimensions et formes, mais sans un critère totalement établi.

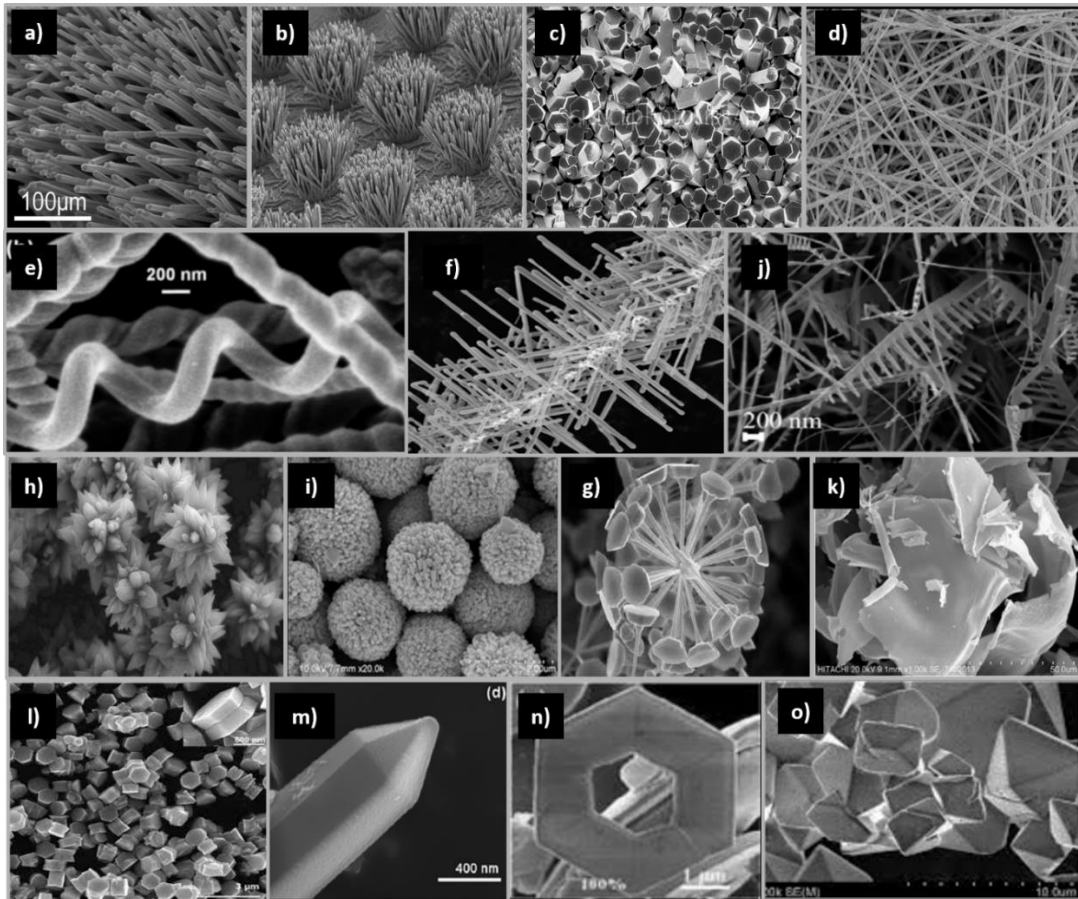


Figure I.4. Nanostructures de ZnO comprennent les : (a) Tubes, (b, c) Tiges, (d) Files, (e) Hélices, (f) Hiérarchique, (j) Crêtes, (h) Fleurs, (i) Sphères, (g) Vis, (k) Feuilles, (l) Disques, (m) Crayons, (n) Anneaux et (e) les pyramides.

I.2.3. Propriétés optoélectroniques du ZnO

I.2.3.1. Structure de bande

Une connaissance précise de la structure de bande d'un semi-conducteur est tout à fait critique pour explorer ses applications et même améliorer ses performances. Étant donné que ZnO est un semiconducteur candidat pour les applications optoélectroniques, le facteur le plus important pour montrer une meilleure propriété optoélectronique est la grande énergie de liaison excitonique de ZnO (60 meV) qui pourrait être suivie à la température ambiante et au-dessus de

celle-ci en raison de la recombinaison excitonique [27]. À ce jour, plusieurs approches théoriques de différents degrés de complexité, telles que la méthode fonctionnelle de green approximation de densité locale (LDA) [28], approximation de GW (GWA) [29] et premiers principes (FP) [30], ont été employées pour calculer la structure de la bande de wurtzite ZnO.

D. Vogel et al [31] ont encore amélioré la méthode (LDA) en incorporant des pseudo potentiels corrigés de l'interaction atomique (SIC-PP), dans lesquels les électrons Zn 3d ont été pris en compte avec précision pour calculer la structure de bande électronique de ZnO. Les résultats correspondants ont été indiqués dans la **Figure I.5**. L'écart de bande déterminé par (LDA) n'est que de ~ 3 eV et l'écart de bande déterminé par (SIC-PP) est 3,77 eV, ce qui correspond assez bien à la valeur expérimentale de 3,4 eV.

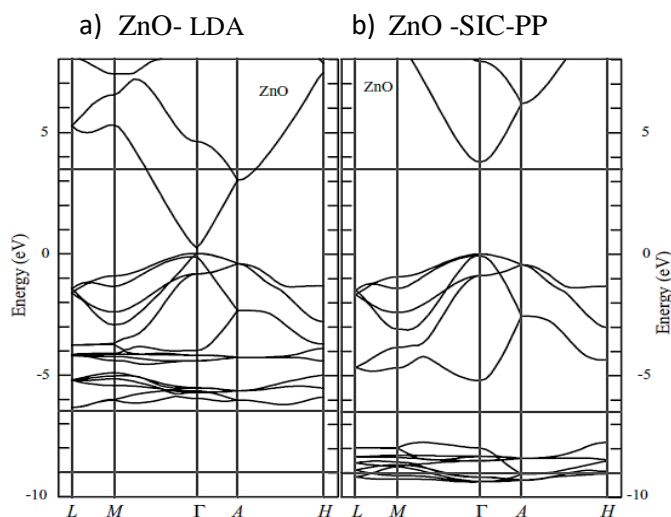


Figure I.5. La structure de bande de ZnO calculée par : (a) LDA standard, (b) SIC-PP.

Ivanov et al [32] ont calculée la structure de bande de ZnO en utilisant un hamiltonien empirique à liaison étroite, comme montre la **Figure I.6**. L'écart de bande optique entre les bandes occupées et les bandes vides (c'est-à-dire entre $\Gamma_{1.5}$ et Γ_1) dans ZnO est d'environ 3,37 eV. Les états remplis supérieurs s'appellent la bande de valence et l'énergie maximale de la bande de valence des états s'appelle le VBM. La bande la plus basse des états vides au-dessus de l'espace est appelée la bande de conduction, avec le point le plus bas dans cette bande appelée CBM. Dans cette figure, le VBM et CBM coïncident à $k = 0$, le point Γ , ce qui indique que ZnO est un semi-conducteur à gap direct. Encore une fois, six bandes de valence peuvent être observé entre -6 eV et 0 eV, ceux-ci sont dérivés des orbitales 2p d'oxygène. Pour la bande de conduction, il existe deux bandes visibles (supérieures à ~ 3 eV). Ces états sont fortement localisés sur le Zn et correspondent à Zn inoccupé 3s niveaux.

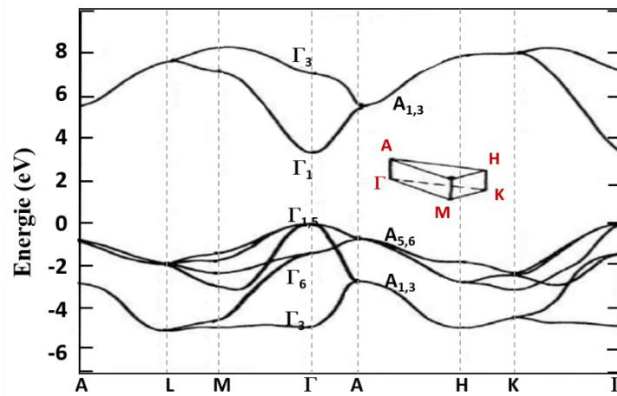


Figure I.6. Structure de bande de ZnO calculée à l'aide d'un hamiltonien à contrainte empirique.

I.2.3.2. Les propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un semi-conducteur ont leur genèse à la fois dans les effets intrinsèques et extrinsèques. Les transitions optiques intrinsèques ont lieu entre les électrons de la bande de conduction et les trous dans la bande de valence, y compris les effets excitoniques dues à l'interaction Coulomb. Les excitons sont classés en excitons libres et liés. Dans les échantillons de haute qualité avec de faibles concentrations d'impuretés, les excitons libres peuvent également présenter des états excités, en plus de leurs transitions à l'état fondamental. Les propriétés extrinsèques sont liées aux dopants / impuretés ou aux défauts ponctuels et aux complexes, qui génèrent habituellement des états électroniques dans la bande interdite et influencent donc à la fois l'absorption optique et les processus d'émission. Les états électroniques des excitons liés, qui peuvent être liés à des donneurs et accepteurs neutres ou chargés, dépendent fortement du matériau semi-conducteur, en particulier de la structure de la bande.

Les transitions optiques dans ZnO ont été étudiées par une variété de techniques expérimentales telles que l'absorption optique, la transmission, la réflexion, la photoréflexion, l'ellipsométrie spectroscopique, la photoluminescence, la cathodoluminescence et la spectroscopie calorimétrique. etc. [33, 34].

Dans le spectre PL (cf. **Figure I.7 (a)**), la bande d'émission UV autour 380 nm est dominée par l'émission libre d'excitons (FE). Tandis que, la large bande d'émission entre 420 et 700 nm est appelée bande d'émission à niveau profond (DLE), qui a déjà été attribuée à plusieurs défauts de la structure cristalline tels que vacance d'O (V_O) [35], vacance de Zn (V_{Zn}) [36], O-interstitiel (O_i) [37], Zn-interstitiel (Zn_i) [38], et les impuretés extrinsèques telles que le, Cu^{2+} , Sb^{5+} , Er^{3+} substitutif [39-41]. Wen-Cheng Sun et al [33] suggèrent que le changement remarquable de la luminescence est lié aux défauts. De plus, la bande verte et jaune sont associés

aux lacunes d'oxygènes V_o^{++} et aux interstitiaux d'oxygènes O_i , respectivement. L'origine de chaque position de la bande PL de ZnO, déterminée par les calculs théoriques, est présentée dans le **Tableau I.3** [42].

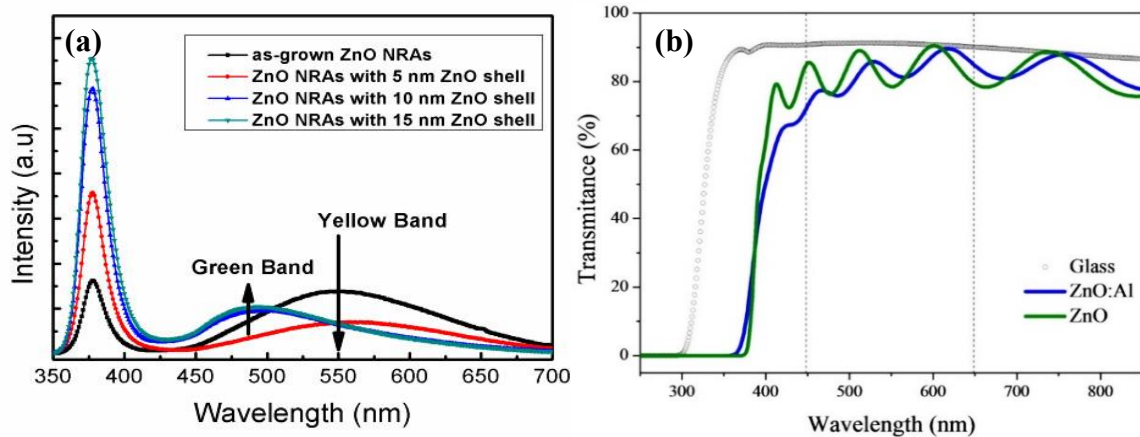


Figure I.7. (a) : Spectres PL des NRs de ZnO différentes épaisseurs [33]. **(b) :** Spectres de transmission optique des films minces de ZnO dopés Al déposés sur des substrats de verre [34].

La transmittance est un autre paramètre utilisé pour étudier les propriétés optiques des couches minces transparentes de ZnO. On peut déduire la largeur de la bande interdite "gap optique" par la méthode de Tauc-Lorentz. **Figure I.7 (b)** montre les spectres de transmission optique obtenus pour des films ZnO purs et dopés Al déposés sur des substrats de verre [34]. Dans la région visible, les deux films avaient une transmittance optique supérieure à 80%. Le gap optique a été trouvé à augmenter de 3,28 eV à 3,36 eV lorsque la concentration d'Al augmente. Cette augmentation est liée à l'effet de Burstein-Moss.

La connaissance de la dispersion des indices de réfraction des matériaux semi-conducteurs est nécessaire pour la modélisation et la conception des dispositifs. La structure wurtzite du ZnO est caractérisée par l'absence de la symétrie cubique, c'est pourquoi elle a des propriétés optiques anisotropes. Cette anisotropie donne une biréfringence uni-axiale au ZnO et par conséquent deux indices de réfraction peuvent être obtenus : n_o (ordinaire) pour la polarisation parallèle à l'axe c et n_e (extraordinaire) pour une polarisation normale. **Tableau I.4** ci-dessus représente les valeurs des indices de réfraction du ZnO au voisinage du bord d'absorption à 4.2 K [43].

Tableau I.3. Origine proposée pour chaque pic de PL du ZnO à 300 K

Position de pic (nm)	Origine proposée
273-390	Gap
~402	O_{Zn}
~446	Niveaux peu profonds-lacunes d'oxygène
~449	Zinc interstitiel (Zn_i)
~495	Lacune d'oxygène (V_O)
~510	Défauts de surface
~510	Lacune d'oxygène simplement ionisée (V_O^+)
~520	Lacune de zinc (V_{Zn})
~520	O_{Zn}
~520	Lacune d'oxygène et zinc interstitiel (V_O, Zn_i)
~540	Lacune d'oxygène doublement chargée (V_O^{++})
~560	Défauts de surface
~566	Les niveaux donneurs peu profonds-accepteurs profonds (V_{Zn})
~580	O_i
~590	H_i
~626	O_i

Tableau I.4. Indices de réfraction du ZnO au voisinage du bord d'absorption à 300 k

E⊥c		E c	
λ (nm)	n	λ (nm)	n
366.43	9.843	363.71	3.525
366.72	6.734	365.67	2.917
367.01	9.414	367.54	2.722
369.04	3.089	369.79	2.598
371.19	2.747	371.52	2.539
373.51	2.595	373.85	2.478
375.65	2.513	375.68	2.441
377.84	2.454	377.90	2.407
379.69	2.417	380.49	2.374
381.87	2.382	381.90	2.358
385.86	2.332	383.44	2.343
387.43	2.316	385.08	2.328
390.92	2.286	388.70	2.300
392.85	2.272	392.83	2.273
394.89	2.258	395.02	2.260
397.04	2.245	399.92	2.237
399.39	2.232	405.31	2.215
401.89	2.220	408.19	2.204
		411.27	2.194

I.2.4. Les propriétés électriques de ZnO

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semiconducteur de type n . Il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de zinc par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant

des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons, et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau. Les valeurs de la résistivité électrique de l'oxyde de zinc en couche mince se situent dans une gamme de 10^{-4} - $10^9 \Omega \text{ cm}$ [44, 45]. Ces valeurs sont très dépendantes des paramètres technologiques tels que les traitements thermiques et le dopage.

Une expression générale de la conductivité électrique σ , la résistivité ρ , la mobilité μ et la concentration des électrons de conduction n et des trous p dans un semi-conducteur intrinsèque est exprimée comme suit :

$$\sigma = q.n_i.\mu = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Eq I.1})$$

$$n_i = p_i = AT^{3/2} \exp(-E_g/2k_B T) \quad (\text{Eq I.2})$$

Où n_i ou p_i est le nombre d'électrons de conduction ou de trous dans le volume unitaire, q est la charge électronique, et μ est la mobilité des porteurs de courant, A est une constante, E_g est l'énergie de la bande interdite, et k_B est la constante de Boltzmann.

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des oxydes transparent et conducteurs TCO est la résistance surfacique R_s définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation :

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (\text{Eq I.3})$$

D'une manière générale, il semble y avoir cinq mécanismes possibles de conduction, notamment : la conduction ionique ; Space-charge-flow ; Tunnelisation et émission interne sur le terrain ; Emission de Schottky et conduction d'impuretés [45]. Il existe peu de rapports sur le mécanisme de conduction électrique dans ZnO.

Herodotou et al. [46] ont rapporté une étude sur l'effet de dopage de Zr sur la résistivité et la densité des porteurs de charges des films minces de ZnO. La densité de charges de cette étude augmente de $1,0 \times 10^{20}$ à $3,81 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ lorsque le dopage augmente de 0% à 4,8%, entraînant une diminution de la résistivité de $3,02 \times 10^{-3}$ à $1,44 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, dont le Zr^{4+} pouvant fournir jusqu'à deux porteurs supplémentaires par ion. Bedia et al [47] ont trouvé que la résistivité électrique minimale de $2,60 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ a été obtenue à teneur en Sn de 1%, cette diminution peut être expliquée par la substitution de Sn^{4+} à des sites Zn^{2+} générant ainsi des

électrons libres. Zhai et al [48] ont rapporté une étude de l'effet du dopage de Al sur ZnO, en ce qui concerne la résistivité, la valeur la plus basse est de $1.28 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ obtenue également pour le film AZO avec une teneur en Al de 4,9 à%, suggéré que l' Al^{3+} fournit un électron supplémentaire par rapport à Zn^{2+} .

I.2.5. Propriétés mécaniques

La rigidité, la dureté, les constantes piézoélectriques, le module de Young et la limite d'élasticité sont parmi les propriétés mécaniques utiles des matériaux. En outre, la déformation est la propriété qui décrit la déformation des matériaux lorsqu'ils subissent une force mécanique externe. Il est évident que l'étude du comportement mécanique de ZnO est importante pour incorporer ces matériaux à l'échelle nanométrique comme composants électromécaniques [49]. Pour concevoir et fabriquer des composants électromécaniques fonctionnels, il est important d'avoir une connaissance approfondie des propriétés mécaniques. Par conséquent, la caractérisation mécanique de celles-ci joue un rôle important pour la réalisation de dispositifs piézoélectriques efficaces et fiables et de capteurs

Du point de vue purement élastique, i. e. en négligeant les effets piézoélectriques, l'anisotropie structurale de ZnO se retrouve dans la forme de coefficient de rigidité élastique C liant la contrainte σ au déformation ε . La loi d'Hooke général donne la relation linéaire entre des composants tenseurs comme [49] :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{Eq I.4})$$

Où C_{ijkl} sont les coefficients de rigidité élastique.

Étant donné que le stress et la contrainte sont symétriques par rapport à un échange des suffixes et que les coefficients élastiques forment des tenseurs symétriques de quatrième rang, il existe 26-coefficients élastiques indépendants de ZnO qui peuvent être formés dans une matrice symétrique 6×6 . Dans les cristaux hexagonaux, en raison d'une symétrie supplémentaire, il ne reste que 5-constantes de rigidité indépendantes : C_{11} , C_{33} , C_{12} , C_{13} et C_{44} . Les relations contrainte-déformation pour le cristal de Wurtzite sont donc exprimées comme (l'axe c est choisi pour être l'axe z) :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (C_{11}-C_{12})/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \\ \epsilon_{xy} \end{pmatrix}$$

Dans les cristaux de zinc blende (cubique), il n'existe que trois constantes de rigidité indépendantes : C_{11} , C_{12} et C_{44} . Les relations ci-dessus prennent alors la forme :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \\ \epsilon_{xy} \end{pmatrix}$$

Dans la phase wurtzite, les constantes élastiques C_{11} et C_{33} correspondent aux modes longitudinaux le long des directions $(1\ 0\ 0\ 0)$ et $(0\ 0\ 0\ 1)$, respectivement. Les constantes élastiques C_{44} et $C_{66} = (C_{11}-C_{12}) / 2$ (en raison de la symétrie) peuvent être déterminées à partir de la vitesse du son des modes transversaux se propageant selon les directions $(0\ 0\ 0\ 1)$ et $(1\ 0\ 0\ 0)$, respectivement. La constante restante C_{13} est présente en combinaison avec quatre autres modules dans la vitesse des modes se propageant dans des directions moins symétriques, telles que $(0\ 0\ 1\ 1)$.

Le microscope électronique à balayage, le microscope électronique à transmission, les mesures du microscope à force atomique et la technique de nanoindentation sont tous des outils analytiques utiles pour étudier les propriétés mécaniques des matériaux.

I.3. Dopage et défauts dans ZnO

I.3.1. Origine du dopage résiduel de type n du ZnO

Le ZnO « as-grown » est un matériau systématiquement de type n , quel que soit le procédé de croissance utilisé. Cette conductivité de type n est dans la littérature à la fois attribuée à des défauts intrinsèques et extrinsèques. Cependant, en fonction des conditions d'élaboration et des recuits post-croissance, nous verrons par la suite que le dopage résiduel des échantillons de ZnO peut être très différent. La conductivité des échantillons est parfois associée à des niveaux d'impuretés peu profonds « shallow » ou parfois à des niveaux plus profonds « deep ». Nous

allons voir dans cette section, quels sont les défauts intrinsèques, ou extrinsèques pouvant être à l'origine des ces différents niveaux dans la bande interdite du ZnO.

I.3.1.1. Les défauts intrinsèques

Les défauts ponctuels intrinsèques, ou natifs, sont des imperfections du réseau cristallin qui mettent en jeu uniquement les éléments constitutifs de ce réseau. Ils peuvent être classés en trois catégories :

- Lacunes : Absence d'un atome dans le réseau : V_{Zn} et V_O
- Interstitiels : Présence d'un atome hors du réseau : Zn_i et O_i
- Antisites (substitution) : Permutation entre deux atomes du réseau : Zn_O et O_{Zn}

Dans le cas du ZnO (structure wurtzite), il faut noter qu'il existe deux configurations possibles pour les défauts interstitiels : en site tétraédrique ou octaédrique. Cependant, la configuration tétraédrique théoriquement n'est pas stable, ni pour le Zn ni pour l'O, et nous ne considérerons donc ici que la configuration octaédrique des interstitiels [50, 51]. On peut également classer les défauts ponctuels en fonction de leur type, donneur ou accepteur :

- Les défauts donneurs : V_O , Zn_O et Zn_i
- Les défauts accepteurs : V_{Zn} , O_{Zn} et O_i

I.3.1.2. Les défauts extrinsèques

Nous allons voir maintenant le rôle des impuretés extrinsèques non intentionnelles des groupes I (H et Li), III (Al, Ga et In), IV (Si et C) et VII (Cl, F, I), qui peuvent être introduits involontairement lors de la croissance du matériau ZnO, on définit pour les défauts ponctuels extrinsèques 3 catégories :

- Substitutionnels : Présence d'une impureté A à la place d'un atome du réseau : A_{Zn} ou A_O
- Interstitiels : Présence d'une impureté A en site interstitiel : A_i .
- Complexes : Impureté A associé à un (ou plusieurs) défaut intrinsèque ou à une (ou plusieurs) autre impureté

i) Les éléments I

Hydrogène (H) est un excellent candidat à une telle impureté. Il forme également une forte liaison avec l'oxygène, ce qui lui confère une forte incorporation dans le cristal de ZnO. Cette incorporation s'accompagne de grandes relaxations remarquablement des atomes

environnants. L'unité de liaison O-H résultante peut être considérée comme un nouveau type d'atome dopant, comme le fluor. Dans un matériau de type p, Hydrogène incorpore comme H^+ (un donneur) et dans un matériau de type n comme H^- (Un accepteur). Dans ZnO, nous trouvons que l'hydrogène se produit exclusivement dans l'état de charge positive ; c'est-à-dire qu'il agit toujours comme un donneur. Yeh et al [52] ont trouvé que la résistivité la plus basse obtenue pour un film ZnO : H était de $1,99 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ avec un rapport d'écoulement de H_2 / Ar à 10%.

Lithium (Li) et sodium (Na) ont été utilisées pour synthétiser le ZnO de type p en fonction de l'attente que ces éléments fonctionneraient comme des accepteurs peu profonds dans les matériaux hôtes ZnO. Li a le plus petit rayon ionique (0,76 Å) du groupe I, qui est très proche de celui de Zn (0,74 Å). Les capteurs UV basés sur des films minces de ZnO dopés Li de Lee et al [53] présentaient une sensibilité aux UV par rapport aux films minces de ZnO. Ravichandran et al [54] ont été signalé aussi que le ZnO dopés Li présentait une bonne qualité cristalline et une faible résistivité de film par rapport au ZnO pur.

ii) Les éléments III

Les impuretés du groupe III, comme le bore (B), l'aluminium (Al), le gallium (Ga) et l'indium (In), peuvent conduire à la formation de niveaux de type donneurs dans la bande interdite du ZnO en se substituant au zinc (groupe II). On peut d'ailleurs remarquer que ces impuretés possèdent des énergies d'ionisation relativement faibles et peuvent donc potentiellement être reliées à la conductivité des échantillons de ZnO. Ces éléments sont d'ailleurs très largement utilisés pour la réalisation d'oxyde conducteurs transparents ou « Transparent Conductive Oxides » (TCO) à base de ZnO.

Xinliang et al [55] ont étudié des films de ZnO dopés B comme TCO. Les échantillons de ZnO : B présentaient une capacité de diffusion de la lumière plus important. Des films de pérovskite déposés au-dessus de la couche de ZnO reste un problème majeur dans les cellules solaires (PSC). Dans ce cas, Zhao et al [56] ont abordé ce problème en employant de l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) comme couche de collecte d'électrons (ECL) et obtenu des couches de pérovskite extraordinairement. La cellule présentant une efficacité globale de conversion de puissance (PCE) de 12,6% sous l'éclairage de soleil standard. Chava et missok [57] ont amélioré les cellules solaires sensibilisées au colorant (DSSC) à base de photoanode ZnO par le dopage d'In, qui présentaient une efficacité de conversion (PCE) de 2,7%, alors que les DSSC fabriqués à partir de ZnO pur ont une efficacité de 1,8%. Le ZnO dopé au Ga (GZO)

est étudié comme une couche de transport d'électrons (ECL) dans des cellules solaires organiques dans les travaux de Sharma et al [58], l'efficacité de conversion de puissance maximale (PCE) a été atteint de 9,74%, alors qu'il est limité à 8,72% pour ZnO non dopé.

iii) Les éléments IV

Théoriquement, les éléments du groupe IV forment des liens plus forts avec de l'oxygène que Zn, de sorte que l'addition d'éléments du groupe IV peut supprimer la formation des lacunes d'oxygène pour réduire la production de porteurs de charge dans des films ZnO, ce qui peut améliorer la stabilité. En outre, par rapport aux éléments In et Ga, Le group IV, il existe d'importantes sources et de faibles coûts. Par conséquent, les éléments du groupe IV peuvent offrir une alternative prometteuse aux éléments coûteux du groupe III (In et Ga). Le silicium (Si) et le carbone (C) sont des éléments du groupe IV qui sont considérés également comme amphotères dans le ZnO. Les études concernant le rôle de ces impuretés sur les propriétés électriques du ZnO ne sont pas très nombreuses, mais certains articles concernant les oxydes conducteurs transparents (TCO) semblent cependant constater une augmentation de la conductivité des échantillons de ZnO dopés avec ses éléments, ce qui a priori les classerait dans la catégorie des donneurs. Clatot et al [59] ont montré que ZnO dopé Si présente une résistivité de $7,9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ à partir d'un rapport molaire Si /Zn de 3%. Dans les travaux de Dung et al [60], la formation de jumelage de nanoparticules ZnO dopées C avec une transition méta-magnétique a été observée au champ magnétique $H = 19,2 \text{ kOe}$.

I.3.2. Essais de dopage de type p du ZnO

Les expériences sur le dopage de type p de ZnO remontent aux années 1950, en commençant par les métaux alcalins en tant qu'éléments accepteurs [61]. Bien que la résistivité des monocristaux ZnO dopé Li puisse être considérablement augmentée, aucun renouvellement de p-ZnO n'a été observé. Récemment, Li et al ont rapporté une méthode chimique pour détecter les états accepteurs dans la poudre ZnO : N préparée à partir de peroxyde de zinc (ZnO_2) et de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) [62].

Sauf pour les métaux alcalins (groupe I), la plupart des éléments du groupe V ont été étudiés comme dopants de type p, à savoir N, P, As et Sb, qui repose sur l'hypothèse que ces éléments sont incorporés sur des sites en réseau d'oxygène. Fan et al ont préparé des films ZnO dopés par phonogramme RF et ont trouvé un comportement de type p avec une concentration de trous de $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et une mobilité de trou de $6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [63]. Reynolds et al ont effectué une

étude approfondie sur le dopage de l'azote de ZnO [64]. Une concentration de trou d'environ 10^{18} cm^{-3} et une mobilité Hall d'environ $0,4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ont été mesurées, ce qui a été attribué à un complexe accepteur peu profond de VZn-NO-H . Une revue complète sur le dopage intrinsèque et extrinsèque de ZnO et les alliages de ZnO a été publiée récemment par Klaus Ellmer et al 2016 [65].

I.3.3. Possibilités d'ingénierie des intervalles de bande

Pour qu'un semi-conducteur soit utile, en particulier en référence aux dispositifs optoélectronique : LEDs, des couches barrières et des puits quantiques, deux conditions importantes devraient être satisfaites : l'une est le dopage type p du ZnO et la deuxième est l'ingénierie du gap optique. L'ingénierie de l'écart de bande est une étape cruciale dans le développement de périphériques. En alliant le semi-conducteur de départ avec un autre matériau d'écart de bande différent, l'espace de bande du matériau en alliage résultant peut être ajusté, ce qui affecte la longueur d'onde des émissions d'excitons. Dans le cas de ZnO, l'alliage avec MgO, BeO, CdO, LiGaO₂ et ZnSnN₂ est un moyen efficace d'augmenter ou de diminuer l'écart de bande d'énergie respectivement [66-68]. Les plus étudiés dans la littérature sont ZnMgO et ZnCdO. Comme on peut le voir sur la **Figure I.8**, ces alliages permettent d'obtenir des matériaux de gap soit supérieur à celui du ZnO (ZnMgO et ZnBeO) soit inférieur (ZnCdO) tout en faisant peu varier les paramètres de mailles. Toutefois, le fait que ZnO cristallise sous forme hexagonale alors que CdO et MgO cristallisent sous forme cubique est problématique.

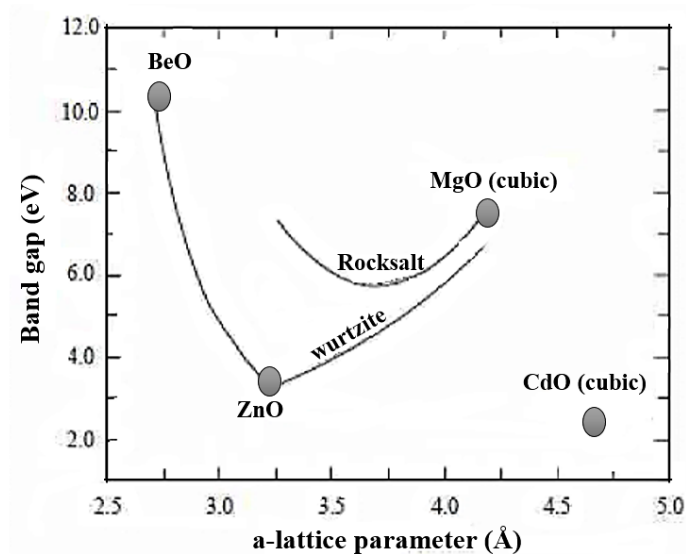


Figure I.8. Évolution du gap par rapport au paramètre de maille pour les alliages ZnMgO, ZnCdO et ZnBeO [69]

Le gap optique du semiconducteur ternaire $A_xZn_{1-x}O$ (A=Mg ou Cd) est déterminé par l'équation suivante [70] :

$$E_g(x) = (1-x)E_{g(ZnO)} + xE_{g(AO)} - bx(1-x) \quad (\text{Eq I.5})$$

Avec b est le paramètre de courbure (bowing parameter) qui dépend de la différence des électronégativités du ZnO et AO. Le gap optique peut être élargi ou rétréci par l'incorporation du Mg ou du Cd dans le ZnO. Le gap optique de $Zn_{1-x}Mg_xO$ [71] à 300 K peut être interpolé par

$$E_g(Zn_{1-x}Mg_xO) = 3,32 + 2,00 x \text{ eV} \quad (\text{Eq I.6})$$

Ce qui fait que le gap de cet alliage ternaire peut explorer le domaine 3.32 - 4eV, en faisant un candidat potentiel pour la réalisation de barrières d'une hétérostructure à puits quantiques à base de ZnO.

I.3.4. Co-dopage du ZnO

Le dopage est crucial pour améliorer les propriétés physiques et les applications de divers matériaux, en particulier les semi-conducteurs. Cette notion a été confirmée par des applications extrêmement réussies dans l'industrie des semi-conducteurs. Des quantités mineures d'impuretés déterminent les concentrations de transporteurs et les conductivités électriques des matériaux. Fondamentalement, un bon dopant devrait atteindre une solubilité idéale dans son matériau d'hôte et devrait présenter un niveau de défauts peu profond. En outre, Le co-dopage a été proposé pour résoudre les problèmes de dopage bipolaire et de compensation dans la séparation de la solubilité du dopant en semiconducteur, en augmentant le taux d'activation en réduisant l'énergie d'ionisation des accepteurs et des donneurs et en augmentant la mobilité du porteur [72]. N. Nguyen et al [73] ont étudié les propriétés thermoélectriques des films minces ZnO co-dopés (In, Ga), ils ont constaté que l'incorporation du dopant unique Ga dans les films ZnO a amélioré la conductivité et la mobilité, mais a abaissé le coefficient de Seebeck. Les films minces ZnO co-dopés (In, Ga) montrent une conductivité électrique légèrement réduite, mais un coefficient Seebeck amélioré. A. Hadri et al [74] ont montré une résistivité électrique minimale, de l'ordre de $5,2 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, a été obtenue pour le film mince ZnO co-dopé (In, F) avec 5 at% en F. T. Serin et al [75] ont montré que 3% wt d'Al a amélioré la conductivité électrique du ZnO dopé Cu en abaissant la densité du piège et en améliorant la probabilité de transition. Le co-dopage du ZnO est trouvé par de nombreux travaux comme les cas suivants : (Al, Mg), (Ce, Ag), (Y, V),

(Li, Ag) ...etc. Une brève revue de co-dopage du ZnO a été publiée récemment par Jingzhao Zhang et al 2016 [76].

I.3.5. Hétérostructure à base de ZnO

Différentes hétérostructure complexes à base de ZnO (tels que le photodétecteur de jonction pn, la structure de jonction p-i-n et le photodétecteur de jonction Schottky, etc.) avec une haute performance ont été signalés pour améliorer la fabrication des films à base de ZnO. Naturellement, ZnO a une conductivité de type n et il est très difficile de produire ZnO de type p en raison d'un niveau d'accepteur étendu, d'une faible solubilité des dopants et d'un processus de compensation automatique. Pour cette raison, les chercheurs choisissent le matériel de type p tel que GaN, Si, NiO, $Sr_2Cu_2O_2$ pour réaliser l'hétérojonction p-n. Les dispositifs à hétérojonction basés sur ZnO / Si ont de bonnes propriétés électriques et optiques, sont faciles à fabriquer et ont une faible température de dépôt. La structure ZnO / GaN présente un taux de rejet UV élevé et elle est très utile pour les applications ultraviolettes sensibles. Un aperçu plus profond dans l'hétérojonction basées sur ZnO peut être trouvé dans la revue : a review on zno heterojunction, Jitty Jose (2017) [77].

I.3.6. Dopage élevé : désactivation, compensation et regroupement de dopants

À des niveaux de dopage élevés, la concentration de porteur libre est généralement inférieure à celle attendue de la concentration de l'élément dopant dans les films, ce qui signifie que l'activation électrique des dopants est inférieure à 100%, ce qui a plusieurs raisons qui seront décrites ci-après section.

La limite de solubilité à l'équilibre de Al dans ZnO est de 0,3 at% seulement [78]. Pour les autres éléments dopants rapportés, les limites de solubilité sont similaires. Par conséquent, la formation de phases secondaires, qui désactivent généralement le dopant, doit être attendue pour des contenus de dopants plus élevés. Puisque ZnO est un composé d'oxyde, il est très probable que les phases d'oxyde des éléments dopants soient formées. Pour les éléments du groupe III, ce sont par exemple les phases spinelles Me_2O_3 ou $ZnMe_2O_4$, (Me : Ga, Al, B, In), il existe des possibilités supplémentaires pour les alliages ZnO dopés. Dans $(Zn_{1-x}Mg_xO : Al)$, par exemple, Al_2O_3 , $ZnAl_2O_4$ et $MgAl_2O_4$ ou MgO pourraient être formés, toutes ces phases désactivant électriquement le dopant Al. Recnik et al ont effectué une étude complète de TEM sur la ségrégation de l'antimoine aux limites d'inversion dans ZnO dopée par le Sb [79].

Si la concentration des atomes de dopant augmente (une exigence nécessaire pour les semi-conducteurs dégagés de manière dégénérée), l'interaction entre les atomes dopants eux-mêmes doit être prise en compte - une situation différente de la normale, c'est-à-dire le dopage dilué des semi-conducteurs. Pour les monocristaux de germanium, les réactions spécifiques du défaut de dopant favorisent la désactivation du dopant par l'interaction Coulomb, ce qui conduit à un regroupement d'atomes dopants autour des postes vacants de Ge [65].

I.4. Applications de ZnO

Nous avons présenté dans une large mesure les propriétés physiques de base de ZnO, qui sont, cependant, dans de nombreux cas juste la base et donc pertinente pour les applications (voir schéma au-dessous : **Figure I.9**), nous nous concentrons maintenant sur les applications elles-mêmes. Un aperçu plus humoristique des applications basées sur ZnO se trouve dans les travaux [80, 81]. Nous basons sur des applications basées sur l'électronique, la détection et l'optique.

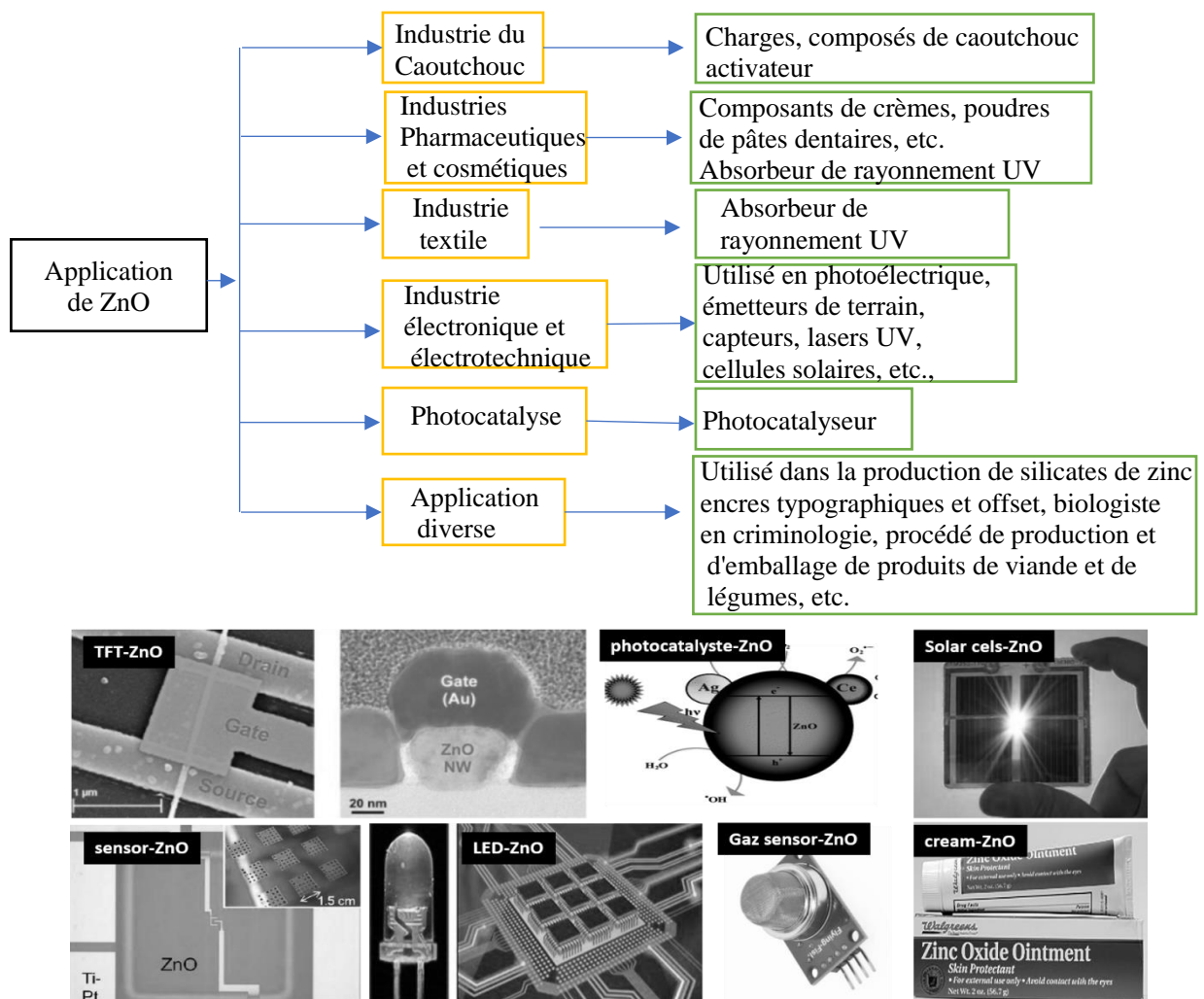


Figure I.9. Schéma récapitulatif des applications de ZnO.

I.4.1. Cellules solaires

Les cellules solaires ou les cellules photovoltaïques convertissent l'énergie solaire en électricité. La jonction p-n à grande surface est l'exigence fondamentale des cellules solaires les plus connues. Dans la jonction p-n, le semi-conducteur stratifié de type p attire l'électron de la couche semi-conductrice de type n riche en électrons comme ZnO lorsqu'il est irradié avec la lumière du soleil. Les films de ZnO : Al avec des transmittances optiques élevées de 93% sont le plus approprié pour les applications de cellules solaires [82]. Récemment, Agrawal et al [83] ont déposé du film mince ZnO d'une épaisseur de 600 nm sur un substrat en verre présentant une transparence de 85% et une résistivité de $15 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$. Aranovich et al [84] ont étudié les propriétés électriques et photovoltaïques de l'hétérojonction préparées en utilisant des films de ZnO pyrolysés par pulvérisation sur CdTe de type p monocristallin.

I.4.2. Catalyseurs, pharmacie, cosmétiques et additifs alimentaires

ZnO est connu depuis des décennies comme catalyseur. Kian Mun Lee et al-revue (2016) [85] contient des références anciennes et dernières dans ce domaine. Il est utilisé pour la production de méthanol (CH_3OH) en CO et / ou CO_2 et H_2 , ZnO est également utilisé comme absorbeur dans les agents anti-rouille, mais aussi dans d'autres produits cosmétiques et pharmaceutiques [86]. ZnO est connu pour avoir des propriétés anti-inflammatoires et bactériostatiques. Par conséquent, il est utilisé dans crèmes, onguents et sur les tissus [87]. On le trouve également comme un additif à l'alimentation humaine et animale pour compenser les déficiences de Zn dans la nutrition. Une nano-tige a été utilisée avec succès pour mesurer le potentiel de la membrane à travers une cellule adipeuse humaine ou la valeur du pH intracellulaire [88].

I.4.3. Capteurs de gaz

Le ZnO semi-conducteur à couche mince a été largement utilisé pour la détection d'une large gamme de produits chimiques tels que H_2 , CO, NO_2 , NH_3 , H_2S , éthanol, acétone, hydrocarbures, respiration humaine et humidité. Le principal mécanisme de détection de gaz repose sur le changement de conductivité électrique, que l'expérience est exposée à une atmosphère gazeuse de différentes compositions. Lorsque le contact avec la surface recouverte d'espèces d'oxygène adsorbé qui réagissent avec des espèces d'oxygène et les retirent de la surface, ce qui modifie indirectement la concentration de la charge. Le niveau d'augmentation ou

de diminution de la concentration du support de charge, la résistance est donc dépendue de la nature réductrice ou oxydante des molécules de gaz adsorbées.

I.4.4. Dispositifs de surface à ondes acoustiques (SAW)

Une onde acoustique de surface (SAW) expliquée pour la première fois par Lord Rayleigh, c'est une onde de Rayleigh qui parcourt la surface d'un matériau. Les composants de cisaillement longitudinaux et verticaux sont associés à une onde Rayleigh qui affecte fortement l'amplitude et la vitesse de l'onde. Les capteurs SAW détectent les propriétés de masse et mécanique, ce qui permet d'utiliser des oscillateurs, des émetteurs radio, des récepteurs radio, des récepteurs de télévision, des dispositifs radiofréquences à courte portée, des transformateurs et d'autres dispositifs basés sur la transduction d'ondes acoustiques. X. Y. Du et al [89] montrent une diminution de fréquence de résonance négative avec l'augmentation de l'épaisseur des films ZnO. Les films ZnO orientés (002), denses déposés sur un substrat InP (100) par pulvérisation cathodique magnétron radio fréquence démontrent 1,6 GHz [90].

I.4.5. Diodes émettrices de lumière (LED)

Il existe deux types de diodes électroluminescentes (LED) à base de ZnO ; homojonction et hétérojonction. Les diodes électroluminescentes hétérojonction impliquent le dépôt de ZnO de type n déposé sur des matériaux de substrat de type p comme GaN, Si et AlGaN. Ahn et al [91] ont signalé le comportement de l'émission proche du bord de la bande à partir des dispositifs hétérojonction p-n. Il y a également eu plusieurs rapports prometteurs sur les LED à base de ZnO. Guo et al [92] ont synthétisé la diode homostructurale ZnO avec la jonction p-ZnO : N / n-ZnO. Lu et al [93] fabriqués ZnO homojonctions p-n composées d'une couche de ZnO dopée N de type p et d'une couche ZnO dopée Al de type n.

I.4.6. Semiconducteurs magnétiques dilués (DMSs)

Les semi-conducteurs magnétiques dilués à base de ZnO (DMSs) ont attiré beaucoup d'attention et de controverses au cours de la dernière décennie. L'attention initiale a été suscitée par la prédiction du ferromagnétisme au-dessus de la température ambiante dans le ZnO dopé au Mn par T. Dietl. Cela a été suivi par une vague de rapports de ferromagnétisme dans ZnO dopé en métal de transition (TM) en couche mince. Cependant, les valeurs rapportées des moments magnétiques et des températures de Curie étaient incohérentes, ce qui a conduit à une controverse sur l'origine du ferromagnétisme observé. Afin de clarifier quels matériaux sont probablement

ferromagnétiques, une revue de M. Snure et al (2009) contient un certain nombre de DMSs à base de ZnO dopé MT [94].

I.5. Contexte sur la photocatalyse

I.5.1. La pollution des eaux

La croissance démographique mondiale et le développement économique continuent de s'accroître, la production d'énergie propre et durable ainsi que les préoccupations environnementales sont apparues comme les principaux problèmes et défis pour l'humanité au cours de la dernière décennie. Ainsi, la croissance exponentielle de la population humaine et l'intensification des activités agricoles et industrielles ont entraîné une augmentation continue de la demande d'approvisionnement limitée en eau douce de la planète. En particulier, L'industrie de textile utilise de grands volumes d'eau, un grand nombre de colorants est rejeté dans l'environnement. La quantité libérée dans le milieu naturel est estimée entre 15 et 20% de la production mondiale [95]. La pollution des eaux par les colorants qui est la plus courante reste un défi majeur, surtout dans les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. En outre, en répondant à des critères socioéconomiques, l'industrie de textile est encline à synthétiser des colorants de plus en plus stables, donc difficiles à éliminer dans les eaux de rejet. Les effluents contenant des colorants nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les eaux de réception. Les colorants ne sont pas facilement biodégradables dans les conditions aérobies en raison de la complexité de leurs structures chimiques et de la présence de cycles aromatiques [96]. Par ailleurs, dans des conditions anaérobies les colorants azoïques peuvent être réduits en sous-produits cancérigènes [97]. Parmi ceux-ci, le phénol qui constitue une matière première de base dans la fabrication des colorants de ce fait, est souvent trouvé dans les effluents issus de l'industrie textile. En raison de leur forte toxicité dans l'eau, les composés phénoliques sont particulièrement ciblés en pollution de l'eau.

Par conséquent, la protection des ressources en eau naturelles et le développement de nouvelles technologies pour le traitement de l'eau et des eaux usées sont devenus des enjeux environnementaux. Les méthodes conventionnelles de traitement (adsorption sur charbon actif, ultrafiltration, osmose inverse, coagulation par des agents chimiques, à l'échange sur des résines adsorbants synthétiques, etc.) [98] ont été utilisées pour l'élimination du colorant. Ces procédés ne réussissent qu'à transférer les composés organiques de l'eau à une autre phase, créant ainsi une

pollution secondaire. Cela nécessitera un traitement supplémentaire des déchets solides et la régénération de l'adsorbant qui ajouteront un coût supplémentaire au procédé. La génération d'espèces de radicaux oxydants élevés fait des techniques d'oxydation avancées (AOPs) comme : la photolyse, la sonolyse [99], la photo-fenton [100], l'oxydation supercritique de l'eau, la photocatalyse [101], l'oxydation sonochimique [102], l'oxydation du faisceau électrolytique [103] et l'oxydation à l'air humide [104] sont plus attrayants dans presque tous les traitements de l'eau et des eaux usées pour les solides, gazeux et liquides. La sélection d'une méthode ou d'un procédé de traitement dépend fortement de facteurs aussi divers que la nature des flux de déchets, la concentration des effluents, le volume et leur toxicité. Parmi les AOPs, la photocatalyse hétérogène est à l'avant-garde de la plupart des activités de recherche en raison de son efficacité dans la destruction totale des polluants, la non-sélectivité et la formation de produits compatibles.

I.5.2. Photocatalyse hétérogène

Parmi les AOPs, la photocatalyse hétérogène utilisant le rayonnement proche UV pour photoexciter un catalyseur semi-conducteur en présence d'oxygène a reçu une attention considérable comme méthode prometteuse pour dégrader les contaminants organiques tant aquatiques que atmosphériques. Ce procédé implique l'accélération de la photo-réaction en présence de photocatalyseurs semi-conducteurs. Le processus est hétérogène car il y a deux phases actives, solide et liquide. La photocatalyse diffère des autres AOPs parce qu'elle utilise de la lumière UV-A à faible énergie et des catalyseurs réutilisables, et elle ne nécessite pas l'ajout d'autres oxydants forts. Ce processus peut également être réalisé en utilisant la partie proche du spectre solaire (longueur d'onde inférieure à 380 nm) ce qui la transforme en une bonne option pour être utilisée à grande échelle. L'une des applications majeures de la catalyse hétérogène est l'oxydation photo-catalytique pour obtenir une minéralisation partielle ou totale des contaminants en phase gazeuse ou phase liquide en substances bénignes. Les espèces oxydantes générées dans le procédé photo-catalytique sont soit des radicaux hydroxyles liés, ou bien des trous libres. Même si la dégradation commence par une dégradation partielle, le terme de dégradation photocatalytique se réfère généralement à une oxydation photocatalytique complète ou à une photo-minéralisation, essentiellement aux ions CO_2 , H_2O , NO^{3-} , PO_4^{3-} et halogénure [105]. Plusieurs photo-catalyseurs ont été testés comme TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 , Fe_2O_3 et CdS [106, 107].

Tableau I.5. Récapitulatif des caractéristiques principales de photocatalyseur et son application.

Un photocatalyseur idéal doit posséder les caractéristiques suivantes :	La photocatalyse trouve son application dans différents domaines en particulier :
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Photo-actif ; ▪ Avoir la capacité d'utiliser des rayons UV, visibles et / ou proches des UV ; ▪ Biologiquement et chimiquement inertes ; ▪ Photo-stable (à la corrosion photo-anodique) ; ▪ Peu coûteux et non toxique. ▪ Doit avoir plus d'un état de valence stable. ▪ Doit présenter des écarts de bande appropriés. ▪ Doit être bon marché et facilement accessible. ▪ Doit être facilement déposé / cultivé sur un substrat peu coûteux comme le verre à une température relativement basse 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments) ▪ Purification de l'eau. ▪ Potabilisation de l'eau. ▪ Purification de l'air. ▪ Élimination des odeurs. ▪ Détoxication des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel. ▪ Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

I.5.3. Processus sous-jacent à la photocatalyse

La dégradation de nombreux polluants, en particulier organiques, à la surface d'un photocatalyseur est favorisée en présence d'oxygène et d'eau, la lumière incidente ayant des énergies photoniques supérieures à l'énergie de bande interdite du photocatalyseur semi-conducteur. La réaction photocatalytique peut être décomposée en cinq étapes :

- Transfert de réactif de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- Adsorption de réactif sur la surface.
- Réactions en phase adsorbée.
- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals.
- Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Les photons absorbés dans le photocatalyseur excitent les électrons de la bande de valence à la bande de conduction du semi-conducteur, produisant des paires électron-trou. Après absorption optique de la lumière, deux réactifs sont adsorbés sur la surface du photocatalyseur. Ils sont réduits et oxydés. Ces réactions sont permises par la position d'énergie de bande des semiconducteurs et les potentiels redox des adsorbats. Dans le mécanisme de réduction, le potentiel redox de l'adsorbat (accepteur) est inférieur à la bande de conduction du semiconducteur. L'électron excité est transféré de la bande de conduction à la particule adsorbée. Dans le mécanisme d'oxydation, le potentiel redox de l'adsorbat (donneur) est au-dessus de la bande de valence du semiconducteur pour donner un électron au trou vacant dans la bande de valence. L'oxygène et l'eau sont les adsorbats dans les réactions photo-catalytiques [108].

Le mécanisme de la photocatalyse est illustré à la **Figure I.10**. Il y a quatre processus qui peuvent se produire après l'absorption de la lumière. La paire d'électrons-trous se recombine ou migre vers la surface conduisant à l'oxydation et à la réduction des adsorbats. Des recombinaisons peuvent se produire à la surface ou dans la masse du photocatalyseur. Ainsi, lors d'irradiation optique, il y a une durée de vie suffisante pour la paire électron-trou pour le transfert de charge vers l'espèce adsorbée sur la surface du semi-conducteur. Cette vie est dans le régime des nanosecondes [109]. En l'absence d'un tel accepteur et de tel donneur, la paire électron-trou se recombine en quelques nanosecondes.

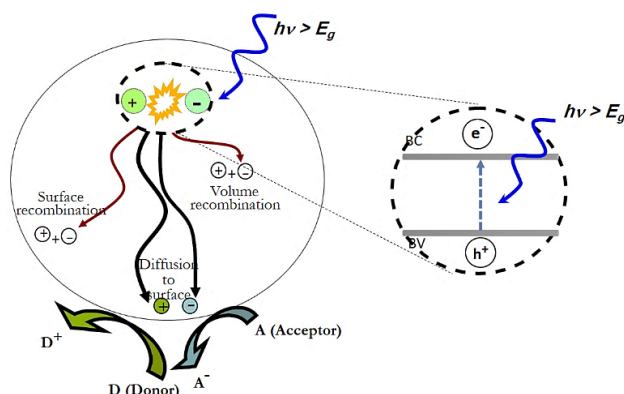
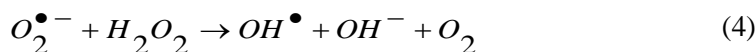
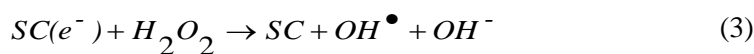
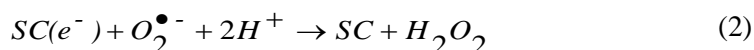


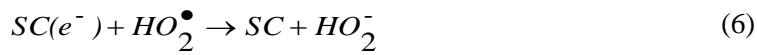
Figure I.10. Schéma synoptique du processus de photocatalyse et les différents d'évolution des charges photo-générées

En présence d'eau et d'oxygène, une chaîne de réactions se produit. L'eau est oxydée par des trous positifs et l'oxygène est réduit par le photoélectron de la bande de conduction. Des espèces réactives d'oxygène telles que H_2O_2 , $O_2^{\bullet-}$ et le radical hydroxyle OH^{\bullet} sont produites. Les réactions promues avec l'absorption du photon ($h\nu$) sont données ci-dessous [110].

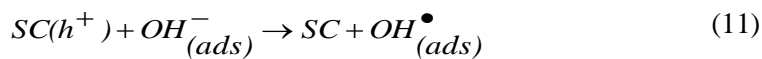
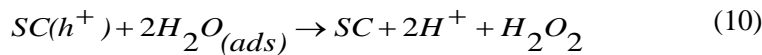
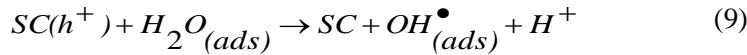


Les réactions qui sont initiées avec l'électron de bande de conduction (e^-) sont données comme suit :





Les réactions qui sont initiées avec le trou de bande de valence (h^+) sont données comme suit :



Les espèces d'oxygène hautement réactives qui en résultent (telles que H_2O_2 et $O_2^{\bullet-}$) et le radical hydroxyle (OH^\bullet) attaquent les contaminants organiques sur la surface menant à la dégradation. Ainsi, le photocatalyseur à semiconducteur optiquement éclairé peut dégrader et minéraliser les composés organiques par une série de réactions d'oxydation [110].

I.5.4. Les approches pour une séparation efficace des charges.

Diverses approches ont été proposées pour favoriser la séparation et la migration des charges, ce qui a pour résultat une réduite de recombinaison et donc une amélioration de l'activité photocatalytique. Les stratégies les plus utilisées sont : le couplage de deux semi-conducteurs avec des gaps différents produisant une hétérostructure semi-conductrice / semi-conductrice ; modification de surface par dépôt d'un couple redox ou d'un métal noble donnant une hétérostructure métal / semiconducteur ; balayage simultané de trous et d'électrons par des espèces redox adsorbées en surface et piégeage de porteurs de charge [111].

I.5.5. Activité photocatalytique des nanoparticules de ZnO

Le photocatalyseur le plus utilisé et étudié est actuellement le dioxyde de titane (TiO_2), dont la plus grande utilisation commerciale est de P25, fabriqué par Degussa. Cependant, de nombreuses études ont rapporté que le ZnO semble être une alternative appropriée au TiO_2 [112, 113]. Voici quelques-unes des raisons les plus importantes :

- Le ZnO a une forte photosensibilité, stabilité avec un large écart de bande.
- Il a un volume de surface élevé et des dimensions de quanta [114].
- Le ZnO est largement disponible, non toxique et à faible coût.

- Le ZnO peut efficacement agir comme sensibilisateur pour les processus redox induits par la lumière en raison de son comportement favorable de la bande de valence remplie et de la bande de conduction vide par rayonnement UV / solaire [113].
- Le ZnO s'est révélé être une alternative économique au TiO₂ le plus couramment utilisé, en particulier dans les grands traitements de l'eau [113].
- Le ZnO a la capacité d'absorber une fraction importante du spectre solaire (en raison de sa valeur seuil) par rapport au TiO₂ [112].

Le ZnO s'est révélé être plus photo-catalytiquement actif que le TiO₂ pour un certain nombre de composés différents. Par exemple, Sakthivel et al. [112] ont trouvé qu'il était le plus actif dans la dégradation photo-catalytique du brun acide par rapport à d'autres oxydes métalliques semi-conducteurs tels que TiO₂, α -Fe₂O₃, ZrO₂, CdS, WO₃ et SnO₂. Ullah et al. [115] ont conclu qu'un semi-conducteur ayant des caractéristiques d'absorption optique adaptées telles que le ZnO est capable de fonctionner efficacement sous l'irradiation UV pour décontaminer les eaux usées. En bref, de nombreuses études ont utilisé avec succès ZnO (poudre) en tant que photocatalyseur pour dégrader les flux nuisibles et composés toxiques, avec beaucoup de trouver qu'il est supérieur à d'autres photocatalyseurs.

I.6. Contexte sur l'activité antibactérienne

Les maladies bactériennes sont un type de maladies infectieuses causées par des bactéries pathogènes. Les maladies causées par des bactéries, des virus, des champignons et d'autres parasites sont des causes majeures de décès, d'invalidité et de perturbations sociales et économiques pour des millions de personnes. La fréquence des infections potentiellement mortelles causées par des microorganismes pathogènes a augmenté dans le monde et devient une cause importante de morbidité et de mortalité chez les patients immunodéprimés dans les pays en développement. La prévalence croissante de souches de bactéries résistantes à plusieurs médicaments et l'apparition récente de souches avec une susceptibilité réduite aux antibiotiques ont soulevé le spectre des infections bactériennes « non traitées » et soulève une urgence pour la recherche de nouvelles stratégies de lutte contre les infections [116].

I.6.1. Bactérie

Une bactérie désigne certains organismes vivants microscopiques et procaryotes présents dans tous les milieux. Le plus souvent unicellulaires, elles sont parfois pluricellulaires et peuvent également former des colonies dont les cellules restent agglutinées au sein d'un gel muqueux.

Les bactéries sont ubiquitaires et sont présentes dans tous les types de biotopes rencontrés sur terre. Elles peuvent être isolées du sol, des eaux douces, marines ou saumâtres, de l'air, des profondeurs océaniques, des déchets radioactifs, de la croûte terrestre, sur la peau et dans l'intestin des animaux [117]. Les bactéries ont une importance considérable dans les cycles biogéochimiques comme le cycle du carbone et la fixation de l'azote de l'atmosphère.

Le médecin danois Christian Gram a découvert la technique de coloration différentielle connue sous le nom de coloration Gram, qui différencie les bactéries en deux groupes "Gram positif" et "Gram négatif". Ces deux groupes de bactéries sont classés récemment dans quatre catégories différentes comme suit :

- (1) Le monde des bactéries I : bactéries gram-négatives "ordinaires".
- (2) Le monde des bactéries II : bactéries Gram positives "ordinaires".
- (3) Le monde des bactéries III : "Bactéries" avec des propriétés inhabituelles.
- (4) Le monde des bactéries IV : bactéries filamenteuses à Gram positif de morphologie complexe.

I.6.2. Forme et taille des bactéries

Les bactéries présentent une grande diversité de tailles et de formes (cf. **Figure I.11**). Les cellules bactériennes typiques ont une taille comprise entre 0,5 et 5 μm de longueur, cependant, quelques espèces comme *Thio Margarita namibiensis* et *Epulopiscium fishelsoni* peuvent mesurer jusqu'à 500 μm (0,5 mm) de long et être visibles à l'œil nu [118]. Parmi les plus petites bactéries, les mycoplasmes mesurent 0,3 μm , soit une taille comparable à certains gros virus [119].

La plupart des bactéries sont soit sphériques soit en forme de bâtonnets (allongées). Dans le premier cas elles sont appelées coques (du grec *kókkos*, grain) et dans le second bacilles (du latin *baculus*, bâton). Il existe aussi des formes intermédiaires : les coccobacilles. Quelques bactéries en forme de bâtonnets sont légèrement incurvées comme les *Vibrio*. D'autres bactéries sont hélicoïdales (courbe). Ce sont des spirilles si la forme est invariable et rigide, des spirochètes si l'organisme est flexible et peut changer de forme. La grande diversité de formes est déterminée par la paroi cellulaire et le cytosquelette. Les différentes formes de bactéries peuvent influencer leur capacité d'acquérir des nutriments, de s'attacher aux surfaces, de nager dans un liquide et d'échapper à la prédation. **Figure I.12** représente les différentes bactéries utilisées dans cette thèse.

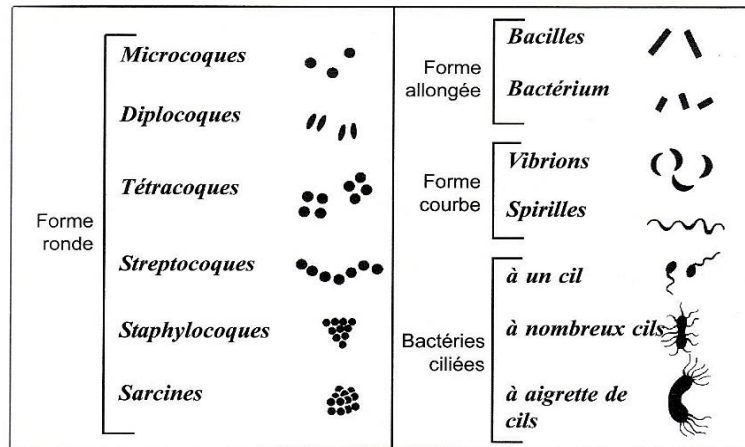


Figure I.11. Différentes formes et types des bactéries

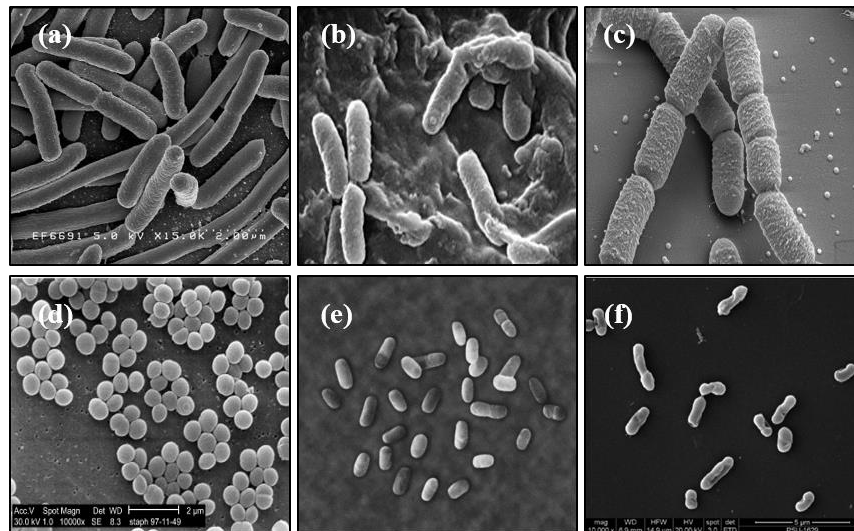


Figure I.12. Micrographies SEM de (a) : *E. coli* [120], (b) *Pseudomonas* [121], (c) *Bacillus* [122], (d) : *S. aureus* [123], (e) *Enterobacter* et (f) : *Klebsiella* [124].

I.6.3. Méthode d'évaluation de l'activité antibactérienne

Antibactérien est tout ce qui détruit les bactéries ou empêche leur croissance ou leur capacité à se reproduire. La chaleur, les produits chimiques tels que le chlore et les médicaments antibiotiques ont tous des propriétés antibactériennes. Beaucoup de produits antibactériens pour le nettoyage et le lavage des mains sont vendus aujourd'hui. De tels produits ne réduisent pas le risque de symptômes de maladies infectieuses virales chez des personnes en bonne santé. Cela n'empêche pas la contribution potentielle des produits antibactériens à la réduction des symptômes des maladies bactériennes dans la maison.

La technique utilisée pour déterminer le pouvoir antimicrobien des poudres d'oxydes métalliques a une grande influence sur les résultats. Des difficultés pratiques viennent de l'insolubilité des poudres dans DMSO, de leur volatilité et de la nécessité de les tester à faibles concentrations. A l'heure actuelle, l'activité antimicrobienne in vitro d'une substance peut être mise en évidence. Trois méthodes ont été retenues pour tester l'effet antimicrobien :

- Méthode de diffusion en disques ;
- Méthode de diffusion en puits ;
- Méthode de micro-atmosphère.

I.6.3.1. Technique en milieu solide (méthode de diffusion en disque)

Le test de Kirby-Bauer (K-B) pour la sensibilité aux antibiotiques, appelé test de diffusion en disque, est une norme utilisée depuis des années. D'abord développé dans les années 1950, il a été affiné par W. Kirby et A. Bauer, puis standardisé par l'organisation mondiale de la santé en 1961. Il a été remplacé dans les laboratoires cliniques par des tests automatisés. Mais le K-B est encore utilisé dans certains laboratoires, ou utilisé avec certaines bactéries avec lesquelles l'automatisation ne fonctionne pas bien. Ce test est utilisé pour déterminer la résistance ou la sensibilité d'aérobies ou d'anaérobies facultatifs à des produits chimiques spécifiques, qui peuvent ensuite être utilisés par le clinicien pour le traitement de patients souffrant d'infections bactériennes. La présence ou l'absence d'une zone inhibitrice autour du disque identifie la sensibilité bactérienne au médicament. Cette méthode repose sur le pouvoir migratoire de suspension à l'intérieur d'une boîte de Pétri, dans un milieu nutritif solide (Mueller Hinton).

Les disques devraient être distribués également de sorte que les zones d'inhibition autour des disques antimicrobiens dans l'essai de diffusion en disque ne se chevauchent pas et qu'ainsi la zone d'inhibition puisse être déterminée.

I.6.3.2. Technique en milieu liquide (méthode de dilution)

Le but des méthodes de dilution en bouillon et en gélose est de déterminer la concentration la plus faible de l'antimicrobien testé qui inhibe la croissance de la bactérie testée (la CMI, habituellement exprimée en mg/mL ou mg/L). Cependant, la CMI ne représente pas toujours une valeur absolue. La « véritable » CMI est un point entre la plus basse concentration qui empêche la croissance de la bactérie et la concentration inférieure immédiate.

I.6.4. Activité antibactérienne des nanoparticules de ZnO

Les nanoparticules (NPs) d'oxyde métallique sont considérées comme des agents biocides ou désinfectants potentiels de prochaine génération, qui trouvent des applications dans le domaine des soins cliniques, des produits de consommation et dans d'autres applications industrielles. À cet égard, l'oxyde de zinc (ZnO) est non toxique, biosafe et biocompatible, et par conséquent, il a été utilisé dans des domaines biomédicaux, tels que les agents pharmaceutiques, les agents antibactériens, les sondes de bioimagerie pour le traitement du cancer. En raison du grand écart de bande (3.3 eV), les NPs de ZnO présentent un effet antimicrobien sous la lumière UV. Afin de récolter l'énergie solaire, il y a eu une forte demande pour le développement de matériaux qui peuvent présenter une activité antibactérienne dans la gamme de lumière visible pour leur utilisation efficace dans l'assainissement de l'environnement. Le mécanisme le plus probable de l'activité antibactérienne des NPs de ZnO est attribuable à la propriété photochimique des NPs de ZnO. Les porteurs de charge photo-induits (électrons et trous) interagissent avec des molécules d'oxygène et de H₂O qui sont adsorbées à la surface des NPs de ZnO pour produire des espèces réactives d'oxygène (ROS), à savoir l'oxygène singulet, les radicaux hydroxyle, etc. Ces espèces réactives d'oxygène peuvent déclencher la peroxydation des lipides membranaires et provoquer un effet antibactérien. En outre, la dissolution des ions de zinc sous forme de Zn²⁺ ou d'anions d'hydroxyde complexes de Zn dans le milieu de culture a été attribuée à une activité antibactérienne renforcée des NPs de ZnO.

En outre, l'adhérence des nanoparticules de ZnO et leur action abrasive conduisant à la perturbation de la paroi cellulaire et à l'internalisation des nanoparticules dans les cellules sont les autres mécanismes de décès cellulaires. Cependant, il n'est toujours pas clairement compris si une ou plusieurs combinaisons des processus ci-dessus contribuent à l'action antibactérienne des nanoparticules de ZnO. Des études récentes ont suggéré que l'activité antibactérienne des NPs de ZnO a été améliorée lorsque les tailles des NPs ont été réduites. En général, une plus petite taille de particules de nanoparticules d'oxyde métallique est corrélée avec un écart de bande plus important et par conséquent défavorable pour la recombinaison d'excitons. En conséquence, plus d'excitons disponibles conduiraient à une plus grande concentration de ROS et conduiraient ensuite à une activité antibactérienne efficace. De plus, on pense que les nanoparticules de plus petite taille sont plus efficaces pour provoquer une action abrasive sur la paroi de la cellule et pourraient causer des dommages à la membrane. À cet égard, la synthèse des NPs de ZnO stables de tailles inférieures à 10 nm serait appropriée pour étudier l'effet de la taille sur l'activité antibactérienne des NPs de ZnO. La synthèse de ces petites nanoparticules nécessiterait des

méthodologies pour inhiber l'agglomération des particules. L'agglomération pourrait être évitée par un processus électrostatique ou par capsuler avec de grandes molécules telles que des polymères et d'autres macromolécules. Le rapport de littérature suggère que les défauts intrinsèques dans les nanoparticules de ZnO synthétisés pourraient être passivés par des agents de capsulage. Cependant, le rôle de l'agent de capsulation pour étancher les défauts dans les NPs de ZnO n'est pas trivial. Principalement, les défauts sont attribués aux postes vacants en oxygène ou aux postes vacants en zinc. Ces sites défectueux pourraient servir de centres de piégeage d'excitons photo-générés. Par conséquent, l'interaction des agents de capsulation avec les défauts de surface des NPs de ZnO pourrait décider du sort des excitons et, par conséquent, de la génération de ROS et de l'activité antimicrobienne des NPs de ZnO capsulées. On peut penser que la réduction de la taille des NPs peut ne pas être un paramètre indépendant pour améliorer l'activité antibactérienne du ZnO, mais il pourrait être pertinent de comprendre le type de défauts formés dans les nanoparticules de ZnO à synthèse. Pour plus de détail consulter la revue de Amna Sirelkhatim et al (2015) [125]. **Figure I.13** présente la capacité des NPs de ZnO à réduire la croissance des bactéries.

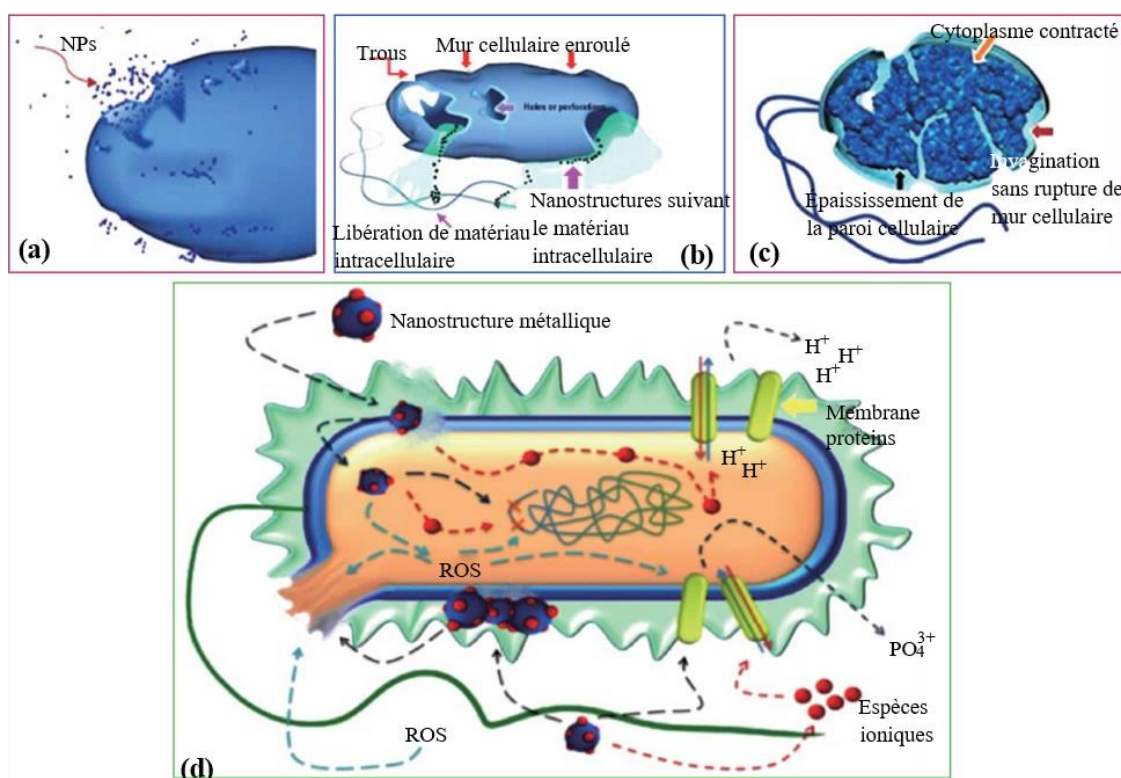


Figure I. 13. Mécanisme d'activité antibactérienne des NPs de ZnO : (a) une internalisation des NPs dans la cellule et la translocation. Les NPs pénètrent dans les trous, les fosses ou les protubérances dans la paroi cellulaire. (b) Représentation schématique d'une cellule

effondrée présentant une perturbation de la paroi cellulaire et une extrusion des teneurs cytoplasmiques. **(c)** Cellule bactérienne présentant des variations importantes dans la composition de paroi (légères invaginations et épaissement de la paroi cellulaire) et l'extrusion du cytoplasme. **(d)** Les mécanismes probables impliquent ce qui suit : absorption des ions métalliques dans les cellules, épuisement intracellulaire et perturbation de la réplication de l'ADN, libération d'ions métalliques et génération et accumulation de ROS et dissolution des NPs dans la membrane bactérienne. Réutilisé à partir de Diaz-Visurraga et al. [126].

Références bibliographiques :

- [1] H. Morkoç, Ü. Özgür, Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology, Wiley-VCH, Weinheim, (2009).
- [2] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, NY, (1960).
- [3] J.C. Phillips, Bonds and Bands in Semiconductors, Academic Press, New York, (1973).
- [4] U. Rössler, D. Strauch, in Semiconductors II–VI and I–VII Compounds; Semi-magnetic Compounds, Springer, Heidelberg, (1999).
- [5] J. Geurts, Chapter 2: Crystal Structure, Chemical Binding, and Lattice Properties, book: Zinc Oxide from Fundamental Properties Towards Novel Applications, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2010) 7-37.
- [6] D. Hallwig, E. Mollwo, D. Verhandl, *Deutsch. Phys. Gesellsch*, 10 (1975) 350.
- [7] C. Fisker, Modelling Zinc Oxide for Nanoscale Applications, Institut for Fysik og Nanoteknologi, (2010).
- [8] Z. L. Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16 (2004) 829.
- [9] R. Loudon, The Raman effect in crystals - SAO/NASA ADS Adv. Phys. 13, 423 (1964).
- [10] J. Gleize, Dynamique de réseau de nanostructures à base de nitrures d'éléments III à grande bande interdite : effets de l'anisotropie de la structure würtzite, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III, (2001).
- [11] P. Brüesch, in Phonons: Theory and Experiments I, Springer, Berlin 34 (1982) 117.
- [12] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.
- [13] G. Katwal, M. Paulose, I. A. Rusakova, J. E. Martinez, and O. K. Varghese, Rapid Growth of Zinc Oxide Nanotube–Nanowire Hybrid Architectures and Their Use in Breast Cancer-Related Volatile Organics Detection, *Nano Lett.* 16 (2016) 3014–3021.
- [14] R. Bibi, N.K. Min, L. Hyosun, L. Gaehang and C. Sang-Il, Facile synthesis of highly crystalline ZnO nanorods with controlled aspect ratios and their optical properties, *Cryst Eng Comm*, 19 (2017) 1454-1458.
- [15] A. Shkurmanov, C. Sturm, H. Franke, J. Lenzner and M. Grundmann, Low-Temperature PLD-Growth of Ultrathin ZnO Nanowires by Using Zn x Al_{1-x} O and Zn x Ga_{1-x} O Seed Layers, *Nanoscale Research Letters*, 12 (2017) 134.
- [16] P. V. Bakharev, V. V. Dobrokhotov and D. N. McIlroy, A Method for Integrating ZnO Coated Nanosprings into a Low Cost Redox-Based Chemical Sensor and Catalytic Tool for Determining Gas Phase Reaction Kinetics, *Chemosensors*, 2 (2014) 56-68.
- [17] M. Leigang, S. Biming, S. Nawrat, M. Chaomin, Q. Kezhen, Facile synthesis of hierarchical ZnO microstructures with enhanced photocatalytic activity, *Materials Science-Poland*, 35(1), (2017) 45-49.
- [18] S. Yang, Y. Wang, L. Wang, G. Zhang, A. Vazinshayan, and A. Duongthipthewa, Growth and characterization of ultra-long ZnO nanocombs, *AIP Advances*, 6 (2016) 065209.
- [19] S. Sharma, Y. Sharma, J. Sharma, Synthesis and characterization of ZnO flower-like structures, *Smart Science*, 4 (2016) 8–13.
- [20] K. Foe, G. Namkoong, T. M. Abdel-Fattah, H. Baumgart, M.S. Jeong, D.S. Lee, Controlled synthesis of ZnO spheres using structure directing agents, *Thin Solid Films* 534 (2013) 76–82.
- [21] M. B. Dalenjan, E. Jamshidi, H. Ale Ebrahim, the best screw shape for fine zinc oxide particles feeding, *Advanced Powder Technology* 23 (2012) 372–379.
- [22] A. Li, H. Song, Z. Bian, L. Shi, X. Chen and J. Zhou, ZnO nanosheet/squeezebox-like porous carbon composites synthesized by in situ pyrolysis of a mixed-ligand metal–organic framework, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 5934-5942.

- [23] P.K. Samanta, S. Mishra, Wet chemical growth and optical property of ZnO nanodiscs, *Optik - Int. J. Light Electron Opt.* (2012).
- [24] A. Moulahi, F. Sediri, Pencil-like zinc oxide micro/nano-scale structures: Hydrothermal synthesis, optical and photocatalytic properties, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 3723–3728.
- [25] S.L. Zhang, B.H. Cho, J.B. Yu, E.O. Lim, H.G. Byun, D.S. Lee, J.S. Huh, Volatile Organic Compounds Gas Sensing Properties of ZnO Nanorings, *Sensor Letters* 9 (2011) 845-849.
- [26] P. Srinivasan, B. Subramanian, Y. Djaoued, J. Robichaud, T. Sharma, R. Bruning, Facile synthesis of mesoporous nanocrystalline ZnO bipyramids and spheres: Characterization, and photocatalytic activity, *Materials Chemistry and Physics*, 155 (2015) 162-170.
- [27] Y.G. Lee, H. Yamamoto, M. Kourogia, M. Ohtsua, *Thin Solid Films*, 120 (2001) 3861-17.
- [28] U. Rössler, Energy bands of hexagonal II-VI semiconductors, *Phys. Rev.* 184 (1969) 733-738.
- [29] M. Oshikir, F. Aryasetiawan, Band gaps and quasiparticle energy calculations on ZnO, ZnS, and ZnSe in the zinc-blende structure by the GW approximation, *Phys. Rev. B*, 60 (1999) 10754-10757.
- [30] Y.N. Xu, W.Y. Ching, Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals, *Phys. Rev. B*, (1993) 484335 -435.
- [31] D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann, Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials, *Phys. Rev. B* 52 (1995) R14316-R14319.
- [32] I. Ivanov, J. Pollmann, Electronic structure of ideal and relaxed surfaces of ZnO: A prototype ionic wurtzite semiconductro and its surface properties, *Phys. Rev. B*, 24 (1981) 72-75.
- [33] W. Dai, X. Pan, S. Chen, C. Chen, W. Chen, H. Zhang and Z. Ye, ZnO homojunction UV photodetector based on solution-grown Sb-doped p-type ZnO nanorods and pure n-type ZnO nanorods, *RSC Adv*, 5 (2015) 6311-6314.
- [34] J. Geng, G.H. Song, and J.J. Zhu, Sonochemical Synthesis of Er³⁺ Doped ZnO Nanospheres with Enhanced Upconversion Photoluminescence, *J. Nanomat.* (2012) 317857 (5).
- [35] S. Yamauchi, Y. Goto, and T. Hariu, Photoluminescence studies of undoped and nitrogen-doped ZnO layers grown by plasma-assisted epitaxy, *J. Cryst. Growth* 260 (2004) 1-6.
- [36] M. Liu, A. H. Kitai, and P. Mascher, Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese, *J. Lumin.* 54 (1992) 35.
- [37] J. Zhong, A. H. Kitai, P. Mascher, and W. Puff, The Influence of Processing Conditions on Point Defects and Luminescence Centers in ZnO, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 3644.
- [38] K. Johnston, M. O. Henry, D. M. Cabe, T. Agne, and T. Wichert, Proceedings of the Second Workshop on “SOXESS European Network on ZnO, Caernarfon Wales UK, (2004) 27-30.
- [39] R. Dingle, Luminescent Transitions Associated with Divalent Copper Impurities and the Green Emission from Semiconducting Zinc Oxide, *Phys. Rev. Lett.* 23 (1969) 579.
- [40] W.C. Sun, Y.C. Yeh, C.T. Ko, H. He Jr and M.J. Chen, Improved characteristics of near-band-edge and deep-level emissions from ZnO nanorod arrays by atomic-layer-deposited Al₂O₃ and ZnO shell layers, *Nanoscale Research Letters*, 6 (2011) 556.
- [41] E. P. d. Silva, M. Chaves, G. J. d. Silva, L. B. d. Arruda, P. N. Lisboa-Filho, S. F. Durrant, J. R. R. Bortoleto, Al-Doping Effect on the Surface Morphology of ZnO Films Grown by Reactive RF Magnetron Sputtering, *Mater. Sci. Appl*, 4 (2013) 761-767.
- [42] A. B. Djuricic, A. M. C. Ng, X. Y. Chen, *Progress in Quantum Electronics*, 34 (2010) 191.
- [43] Y. S. Park. Index of refraction of ZnO, *Appl. Phy.* 39 (1968) 3049.
- [44] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai, Dependence of electrical and optical properties of ZnO films on substrate temperature, *Mater. Sci. Semicon. Proc.* 4 (2001) 617-620.
- [45] A. Hartmann, M.K. Puchert, and R.N. Lamb, *Surf. Inter. Anal.* 24 (1996) 671-674.
- [46] S. Herodotou, R. E. Treharne, K. Durose, G. J. Tatlock and R. J. Potter, The Effects of Zr Doping on the Optical, Electrical and Microstructural Properties of Thin ZnO Films Deposited by Atomic Layer Deposition, *Materials* 8 (2015) 7230 – 7240.
- [47] F.Z. Bedia, M. Aillerie, N. Maloufi, B. Benyoucef, Structural, Optical and Electrical Properties of Sn-doped Zinc Oxide Transparent Films Interesting for Organic Solar Cells (OSCs), *Energy Procedia*, 74 (2015) 539-546.
- [48] C.H. Zhai, R.J. Zhang, X. Chen, Y.X. Zheng, S.Y. Wang, J. Liu, N. Dai and L.Y. Chen, Effects of Al Doping on the Properties of ZnO Thin Films Deposited by Atomic Layer Deposition, *Nanoscale Research Letters* 11 (2016) 407.
- [49] Y. Ding, X.Y. Kong, Z. L. Wang, Doping and planar defects in the formation of single-crystal ZnO nanorings, *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 235408.
- [50] H. von Wenckstern, H. Schmidt, M. Brandt, A. Lajn, R. Pickenhain, M. Lorenz, M. Grundmann, D. Hofmann, A. Polity, B. Meyer, H. Saal, M. Binnewies, A. Börger, K.D. Becker, V. Tikhomirov et K. Jug, Anionic and cationic substitution in ZnO, *Progress in Solid State Chemistry*, 37 (2009) 153–172.

- [51] A. Janotti et C. G Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. Reports on Progress in Physics 72.12 (2009) 126501.
- [52] C.L. Yeh, S.Z. Tseng, W.T. Lin, C.C. Kuo, and S.H. Chen, Thermal Stability of Hydrogen-Doped Zinc-Oxide Thin-Films, Electrochemical and Solid-State Letters, 15 (2012) 14-16.
- [53] W. Lee and J.Y. Leem, Ultraviolet Photoresponse Properties of Li-Doped ZnO Thin Films Prepared by Sol–Gel Spin-Coating Method, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 17 (2017) 5697–5700.
- [54] C. Ravichandran, G. Srinivasan, C. Lennon, S. Sivanathan, and J. Kumar, Influence of post-deposition annealing on the structural, optical and electrical properties of Li and Mg co-doped ZnO thin films deposited by sol–gel technique, Mater. Sci. Semicond. Process. 13 (2010) 46.
- [55] C. Xinliang, L. Jieming, F. Jia, C. Ze, Z. Ying, and Z. Xiaodan, High haze textured surface B-doped ZnO-TCO films on wet-chemically etched glass substrates for thin film solar cells, J. of Semiconductors, 37 (2016) 083003.
- [56] X. Zhao, H. Shen, Y. Zhang, X. Li, X. Zhao, M. Tai, J. Li, J. Li, X. Li, H. Lin, Aluminum-Doped Zinc Oxide as Highly Stable Electron Collection Layer for Perovskite Solar Cells. ACS Appl Mater Interfaces, 8 (2016) 7826-33.
- [57] R.K. Chava, M. Kang, Improving the photovoltaic conversion efficiency of ZnO based dye sensitized solar cells by indium doping, Journal of Alloys and Compounds, 692 (2017) 67–76.
- [58] R. Sharma, H. Lee, K. Borse, V. Gupta, A. G. Joshi, S. Yoo, D. Gupta, Ga-doped ZnO as an electron transport layer for PffBT4T-2OD: PC70BM organic solar cells, Organic Electronics, 43 (2017) 207–213.
- [59] J. Clatot, G. Campet, A. Zeinert, C. Labrugere, M. Nistor, A. Rougier, Low temperature Si doped ZnO thin films for transparent conducting oxides, Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 2357–2362.
- [60] N. D. Dung, C. T. Son, P. Vu Loc, N. H. Cuong, P. T. Kien, P. T. Huy, N. N. Ha, Magnetic properties of sol-gel synthesized C-doped ZnO nanoparticles, Journal of Alloys and Compounds, 668 (2016) 87-90.
- [61] J. J. Lander, Reactions of lithium as a donor and an acceptor in ZnO J. Phys. Chem. Solids 15 (1960) 324–34.
- [62] J. Li, R. Kykyneshi, J. Tate and A.W. Sleight, p-Type zinc oxide powders Solid-State Sci. 9(2009) 613–8.
- [63] J. C. Fan, C. Y. Zhu, S. Fung, Y. C. Zhong, K. S. Wong, Z. Xie, G. Brauer, W. Anwand, W. Skorupa, C. K. To, B. Yang, C. D. Beling, and C. C. Ling, Arsenic doped p-type zinc oxide films grown by radio frequency magnetron sputtering, J. Appl. Phys. 106 (2009) 073701.
- [64] J.G. Reynolds, J.C.L. Reynolds, A. Mohanta, J. F. Muth, J.E. Rowe, H.O. Everitt and D.E. Aspnes, Shallow acceptor complexes in p-type ZnO Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 152111.
- [65] K. Ellmer and A. Bikowski, Intrinsic and extrinsic doping of ZnO and ZnO alloys, J. Phys. D: Appl. Phys, 49 (2016) 413002.
- [66] L. Su, Y. Zhu, D. Yong, M. Chen, Xu. Ji, Y. Su, X. Gui, B. Pan, Rong Xiang, and Z. Tang, Wide Range Bandgap Modulation Based on ZnO-based Alloys and Fabrication of Solar Blind UV Detectors with High Rejection Ratio, ACS Appl. Mater. Interfaces, 6 (2014) 14152–14158.
- [67] Q.F. Li and J.L. Kuo, First-principles study of band gap engineering of ZnO by alloying with LiGaO₂ for ultraviolet applications, Journal of Applied Physics, 114 (2013) 063715.
- [68] D. Q. Fang, Y. Zhang, and S. L. Zhang, Band gap engineering of ZnSnN₂/ZnO (001) short-period superlattices via built-in electric field, Appl. Phy, 120 (2016) 215703.
- [69] H. Morkoç and Ü. Özgür. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. Wiley-VCH, Weinheim, (2009).
- [70] A. Mosbah, élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, (2009).
- [71] J Chen, W Z Shen, N B Chen, D J Qiu, and H Z Wu. The study of composition nonuniformity in ternary Mg_xZn_{1-x}O thin films. Journal of Physics: Condensed Matter, 15 (2003) 475-482.
- [72] H.K. Yoshida, T. Nishimatsu, T. Yamamoto, and N. Orita, Codoping method for the fabrication of low-resistivity wide band-gap semiconductors in p-type GaN, p-type AlN and n-type diamond: Prediction versus experiment, J. Phys.: Condens. Matter, 13 (2001) 8901.
- [73] T. Serin, A. Atilgan, I. Kara, and A. Yildiz, Electron transport in Al-Cu co-doped ZnO thin films, Journal of Applied Physics, 121 (2017) 095303.
- [74] N.H.T. Nguyen, T.H. Nguyen, Y.R. Liu, M. Aminzare, A.T.T. Pham, S. Cho, D.P. Wong, K.H. Chen, T. Seetawan, N.K. Pham, H.K. T. Ta, V.C. Tran, and T. B. Phan, Thermoelectric Properties of Indium and Gallium Dually Doped ZnO Thin Films, ACS Appl. Mater. Interfaces, 8 (2016) 33916–33923.
- [75] A. Hadri, M. Taibi, M. Ioghmarti, C. Nassiri, T. Slimani Tlemçani, A. Mzerd, Development of transparent conductive indium and fluorine co-doped ZnO thin films: Effect of F concentration and post-annealing temperature, Thin Solid Films (2015).
- [76] J. Zhang, K. Tse, M. Wong, Y. Zhang, J. Zhu, A brief review of co-doping, Front. Phys. 11 (2016) 117405.
- [77] J. Jose, A. Ravindran and K.K. Nair, a review on zno heterojunction photodetector for uv application, intact journal on microelectronics, (2017).

- [78] K. Shirouzu, T. Ohkusa, M. Hotta, N. Enomoto and J. Hojo, Distribution and solubility limit of Al in Al₂O₃-doped ZnO sintered body, *J. Ceram. Soc. Japan*, 115 (2007) 254–8.
- [79] H.B. Kang, K. Nakamura, S.H. Lim and D. Shindo, Epitaxial growth of ZnO films on (0001) sapphire at low temperatures by electron cyclotron resonance assisted molecular beam epitaxy and their microstructural characterization, *Japan. J. Appl. Phys.* 37 (1998) 781–5.
- [80] C. Klingshirn, Chapter 13, Past, Present and Future Applications, book: *Zinc Oxide from Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2010) 325-345
- [81] R. Kumar, G. Kumar, O. Al-Dossary, and Ahmad Umar, ZnO nanostructured thin films: Depositions, properties and applications—A review, *Mater. Express*, 5 (2015).
- [82] M. Berginiski, J. Hupkes, M. Schutle, G. Schope, H. Stiebig, and M. Wuttig, The effect of front ZnO: Al surface texture and optical transparency on efficient light trapping in silicon thin-film solar cells; *J. Appl. Phys.* 101(2007) 074903.
- [83] S. Agrawal, R. Rane, and S. Mukherjee, ZnO thin film deposition for TCO application in solar cell; *Hindawi Publishing Corporation Conference Papers in Energy*, (2013) ID 718692.
- [84] J. A. Aranovich, D. Golmayo, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube, Photovoltaic properties of ZnO/CdTe heterojunctions prepared by spray pyrolysis; *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 4260.
- [85] K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, Recent Developments of Zinc Oxide Based Photocatalyst in Water Treatment Technology: A Review, *Water Research*, 88 (2015) 428-448
- [86] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N.H.M. Kaus, L.C. Ann, S.K. Mohd Bakhori, H. Hasan, D. Mohamad, Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism, *Nano-Micro Letters*, 7 (2015) 219-242.
- [87] G.P. Dransfield, *Inorganic Sunscreens*, *Radiat. Prot. Dosimetry* 91 (2000) 271.
- [88] S. Al-Hilli, M. Willander, Membrane potential measurements across a human fat cell, *Nanotechnology* 20 (2009) 175103.
- [89] X.Y. Du, Y.Q. Fu, S.C. Tan, J.K. Luo, A.J. Flewitt, W.I. Milne, D. S. Lee, N.M. Park, J. Park, Y.J. Choi, S.H. Kim, and S. Maeng, ZnO film thickness effect on surface acoustic wave modes and acoustic streaming; *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 094105.
- [90] Q.J. Wang, C. Pflügl, F. William. D. Andress, F. Ham, and M. Yamanishi, surface acoustic wave generation on ZnO thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering on III–V semiconductor substrates; *J. Vac. Sci. Technol. B* 26 (2008) 1848.
- [91] J. Ahn, H. Park, Michael A. Mastro, J. K. Hite, C. R. Eddy, and J. Kim, Nanostructured n-ZnO/thin film p-silicon heterojunction light-emitting diodes, *Opt. Express* 19 (2011) 26006.
- [92] X.L. Guo, J.H. Choi, H. Tabata, and T. Kawai, Fabrication and optoelectronic properties of a transparent ZnO homostructural lightemitting diode, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, (2001) L117.
- [93] J.G. Lu, Z.Z. Ye, G.D. Yuan, YJ. Zeng, F. Zhuge, L. P. Zhu, B.H. Zhao, and S.B. Zhang, Electrical characterization of ZnObased homojunctions, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 053501.
- [94] M. Snure, D. Kumar, A. Tiwari, Progress in Zno-based diluted magnetic semiconductors, Overview, *Spintronic Materials and Devices*, 61 (2009) 72–75.
- [95] A. Houas, H. Lachhe, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Herrmann, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Applied Catalysis B: Environmental* 31 (2001) 145–157.
- [96] J.S. Chang, Y-C. Lin. Fed-batch bioreactor strategies for microbial decolorization of azo dye using a *Pseudomonas luteola* strain, *Biotechnology Progress* 16 (2000) 979-985.
- [97] K. T. Chung, G. E. Fulk and A. W. Andrews, Mutagenicity testing of some commonly used dyes, *Appl. Environ. Microbiol.* 42, 4 (1981) 641-648.
- [98] R. Gopinathan, A. Bhowal, C. Garlapati, Thermodynamic study of some basic dyes adsorption from aqueous solutions on activated carbon and new correlations, *Journal of Chemical Thermodynamics* 107 (2017) 182-188.
- [99] S. Chakma, V. S. Moholkar, Synthesis of bi-metallic oxides nanotubes for fast removal of dye using adsorption and sonocatalysis process, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 33 (2016) 276-287.
- [100] Fernando F. Dias, Aline A.S. Oliveira, Ana P. Arcanjo, Flávia C.C. Moura, José G.A. Pacheco, Residue-based iron catalyst for the degradation of textile dye via heterogeneous photo-Fenton, *J. Applied Catalysis B: Environmental* 186 (2016) 136-142.
- [101] P. Zhou, Z. Le, Y. Xie, J. Fang, J. Xu, Studies on facile synthesis and properties of mesoporous CdS/TiO₂ composite for photocatalysis applications, *Journal of Alloys and Compounds* 692 (2017) 170-177.
- [102] M. Cui, M. Jang, S. H. Cho, D. Elena, J. Khim, Enhancement in mineralization of a number of natural refractory organic compounds by the combined process of sonolysis and ozonolysis (US/O₃), *J. Ultrasonics Sonochemistry* 18 (2011) 773-780.
- [103] S. Franz, D. Perego, O. Marchese, A. Lucotti, M. Bestetti, Photoactive TiO₂ coatings obtained by Plasma Electrolytic Oxidation in refrigerated electrolytes, *J. Applied Surface Science* 385 (2016) 498-505.

- [104] J. Fu, G. Z. Kyzas, Wet air oxidation for the decolorization of dye wastewater: An overview of the last two decades, *Chinese Journal of Catalysis* 35 (2014) 1-7.
- [105] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid state Chem*, 32 (2004) 33-177.
- [106] S. Rafqah, P. Wong-Wah-Chung, A. Aamili, M. Sarakha, Degradation of metsulfuron methyl by heterogeneous photocatalysis on TiO₂ in aqueous suspensions: Kinetic and analytical studies, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 237 (2005) 50-59.
- [107] Y. Zhang, J. Mu, One-pot synthesis, photoluminescence, and photocatalysis of Ag/ZnO composites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 309 (2007) 478-484.
- [108] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev*, 95 (1995) 735.
- [109] Y. Nosaka, and M. A. Fox, Kinetics for Electron Transfer from Laser-Pulse- Irradiated Colloidal Semiconductors to Adsorbed Methylviologen. Dependence of the Quantum Yield on Incident Pulse Width, *J. Phys. Chem*, 92 (1988) 1893.
- [110] Craig. S. Turchi, D. F. Ollis, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack, *J. Catal*, 122 (1990) 178.
- [111] A.B. Lavand, Y.S. Malghe, Visible light photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using C/ZnO/CdS nanocomposite, *Journal of Saudi Chemical Society*, 19 (2015) 471-478.
- [112] S. Sakthivel, et al, Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77 (2003) 65-82.
- [113] K. Hayat, M.A. Gondal, M.M. Khaled, S. Ahmed, Kinetic study of laser-induced photocatalytic degradation of dye from wastewater using nanostructured ZnO. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 45 (2010) 1413 - 1420.
- [114] B. Dindar, and S. Iasli, Unusual photo-reactivity of zinc oxide irradiated by concentrated sunlight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 140 (2001) 263-268.
- [115] R. Ullah, and J. Dutta. Photocatalytic activities of ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical techniques. in *Emerging Technologies, ICET06. International Conference*, (2006).
- [116] E.A. Zy, A. Area, and K. Aam. Antimicrobial activity of some medicinal plant extracts in Palestine. *Pak. J. Med. Sci.* 21 (2005) 187-193.
- [117] J. Fredrickson, J. Zachara, D. Balkwill, et al, Geomicrobiology of high-level nuclear waste-contaminated vadose sediments at the Hanford site, Washington state, *Appl Environ Microbiol*, 70 (2004) 4230-41.
- [118] H. Schulz, B. Jorgensen, Big bacteria, *Annu Rev Microbiol* 55 () 105.
- [119] J. Robertson, M. Gomersall, P. Gill, *Mycoplasma hominis*: growth, reproduction, and isolation of small viable cells, *J Bacteriol*, 124 (1975) 1007.
- [120] https://fr.wikipedia.org/wiki/Escherichia_coli#/media/File:EscherichiaColi_NIAID.jpg
- [121] https://fr.wikipedia.org/wiki/Pseudomonas_aeruginosa#/media/File:Pseudomonas_aeruginosa_SEM.jpg
- [122] <http://microbiology4.blogspot.com/2014/10/bacillus.html>
- [123] CDS/Matthew J. Arduino, DRPH, Janice Carr, this media comes from the Centers for Disease Control and Prevention's Public Health Image Library (PHIL).
- [124] T. Chookaew, S. O-Thong, P. Prasertsan, Fermentative production of hydrogen and soluble metabolites from crude glycerol of biodiesel plant by the newly isolated thermotolerant *Klebsiella pneumoniae* TR17, *international journal of hydrogen energy* 37 (2012) 13314 - 13322.
- [125] S. Amna, M. Shahrom, S. Azman, H. Noor, K. Mohamad, C. A. Ling, K. Siti B. Mohd, H. Habsah, M. Dasmawati, Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism, *Nano-Micro Lett*, 7 (2015) 219-242.
- [126] J. Diaz-Visurraga, C. Gutierrez, C. Von Plessing, A. Garcia, in *Science and Technology Against Microbial Pathogens Communicating Current Research and Technological Advances: Metal Nanostructures as Antibacterial Agents*, Formatex, Badajoz, (2011) 210-218.

Chapitre II

Techniques de préparation et méthodes de caractérisation.

Sommaire

II.1. Introduction.....	46
II.2. Procédé Sol-Gel.....	46
II.2.1. Définitions et historique.....	46
II.2.2. Principe.....	47
II.2.3. Mécanismes réactionnels.....	48
II.2.3.1. Hydrolyse.....	48
II.2.3.2. Condensation.....	48
II.2.3.3. Transmissions sol-gel.....	49
II.2.4. Vieillessement.....	49
II.2.5. Séchage et calcination.....	49
II.2.6. Les différentes méthodes de dépositions de couches minces par voie sol-gel.....	50
II.2.6.1. Le spin-coating.....	50
II.2.6.2. Le dip-coating.....	50
i) Éléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions.....	51
ii) Processus réactionnels intervenant dans la formation du ZnO.....	52
iii) Appareillage expérimentale.....	53
II.3. Co-Précipitation.....	53
II.3.1. Généralité.....	53
II.3.2. Solubilité.....	54
II.3.3. Sursaturation.....	55
II.3.4. Force motrice.....	55
II.3.5. Nucléation.....	55
II.3.6. Croissance.....	58
II.3.7. Agglomération.....	58
II.3.8. Porosité.....	58
II.3.9. Appareillage expérimentale de la préparation des poudres.....	59
II.4. Méthodes de caractérisations.....	60
II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	60
II.4.2. Spectroscopie RAMAN et Infrarouge.....	63
II.4.3. Microscope à force atomique (AFM).....	65
II.4.4. Microscope électronique à transmission (TEM).....	68
II.4.5. Microscope électronique à balayage (MEB).....	70
II.4.6. Spectrophotomètre UV-vis.....	72
II.4.7. Mesure par l'effet Hall.....	78

II.1. Introduction

Afin d'explorer des nouvelles propriétés et phénomènes physiques et de réaliser des applications potentielles de nanostructures, la capacité de fabriquer et de traiter des nanomatériaux est la première pierre angulaire de la nanotechnologie.

Il existe deux approches (cf. **Figure II.1**) à la synthèse des nanomatériaux et au fabrication des nanostructures : Top-down et Botton-up [1] . L'approche descendante « Top-down » désigne le découpage ou la coupe successive d'un matériau massif pour obtenir des particules du nano. L'approche ascendante « Botton-up » se réfère à l'accumulation d'un matériau en bas: atome par atome, molécule par molécule ou cluster par cluster.

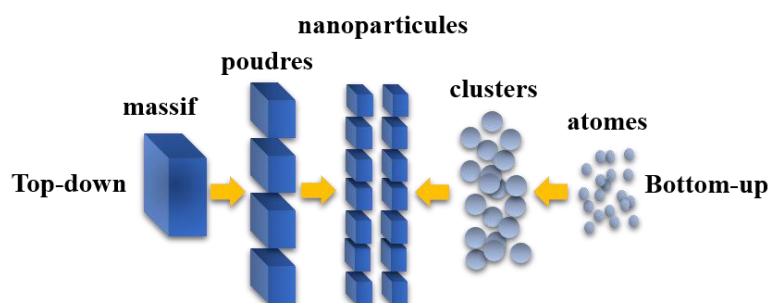


Figure II.1. Représentation schématique des approches "Botton-up" et "Top-down" des nanomatériaux.
Adapté de la référence [1] .

Ce chapitre décrit la préparation et la caractérisation des nanostructures de ZnO (NSs). Le procédé de revêtement par immersion sol-gel a été choisi pour la préparation des films minces de ZnO, tandis que le procédé de co-précipitation a été choisi pour la préparation des nanopoudres de ZnO. Après la préparation des nanostructures de ZnO, leur propriétés physiques ont été étudiées. Les techniques de caractérisations utilisées dans ce travail de thèse sont: la diffraction des rayons X (DRX), Raman, le microscope à force atomique (AFM), le microscope électronique à transmission (TEM), le microscope électronique à balayage par émission de champs (FESEM), le spectrophotomètre UV-vis, et la mesure par l'effet Hall.

II.2. Procédé Sol-Gel

II.2.1. Définitions et historique

Historiquement, la première description de la synthèse « sol-gel » remonte à 1845 lors de la découverte de la « conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide » par le chimiste français J. J. Ebelmen [2]. Cependant, il a fallu attendre près d'un siècle pour que le procédé soit repris et utilisé par l'industrie verrière. Le premier brevet sol-gel a été déposé en

1939 par la société allemande Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs [3]. Beaucoup d'autres produits ont suivi comme des revêtements antireflets, des vitrages autonettoyants, des revêtements résistants à la rayure ou à la corrosion [4, 5]. On peut ainsi via ce procédé sol-gel, élaborer une grande variété de matériaux sous différentes formes [6].

II.2.2. Principe

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification », son principe consiste à transformer un mélange de précurseurs liquides « sol » en un réseau à viscosité infinie appelé « gel » par un ensemble de réactions chimiques. La synthèse d'un sol se fait classiquement à température modérée par ajout d'eau/alcool dans une solution organique acide ou basique contenant des alcoolates (« alcoxydes ») de formule $M(OR)_n$ où M est un métal de valence n (par exemple Zn ou Ti) et R un groupe organique alkyle (C_nH_{2n+1}) [7]. Par la suite, on peut faire évoluer ce sol par le biais de réactions chimiques d'hydrolyse et de condensation « polymérisation » en gel. Dans le cas d'un séchage cryogénique ou cypercritique, le gel donne un « aérogel », Dans le cas d'un séchage classique ou évaporatif, le gel donne un « xérogel » (cf. Figure II.2).

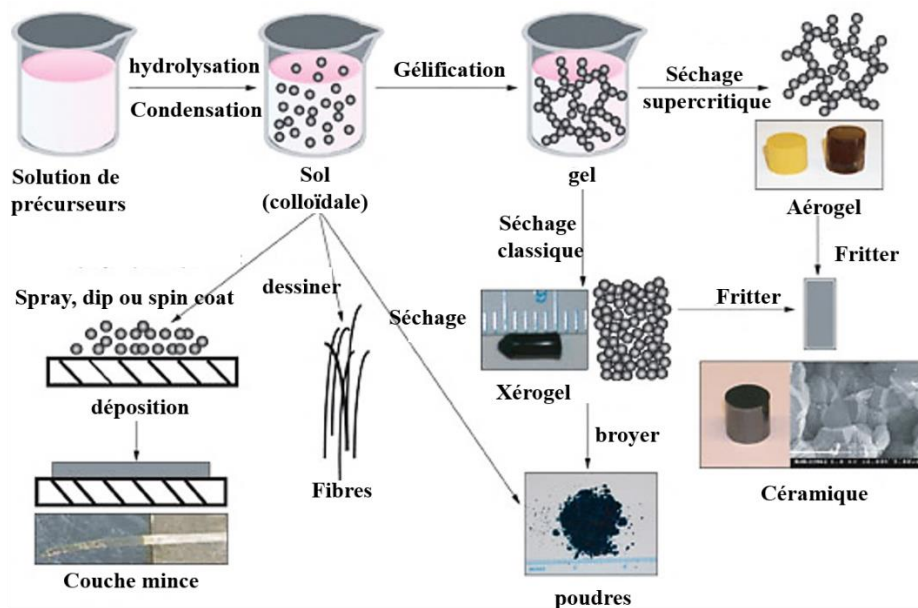


Figure II.2. Synthèse d'un matériau par voie sol-gel [8].

Si la partie solide qui occupe une petite fraction de l'espace, est constituée de particules colloïdales (1 et 1000 nm), le gel est appelé colloïdal; et s'il s'agit de macromolécules, le gel sera polymérique. De plus, en fonction de la nature des précurseurs utilisés, on distingue deux voies de synthèse.

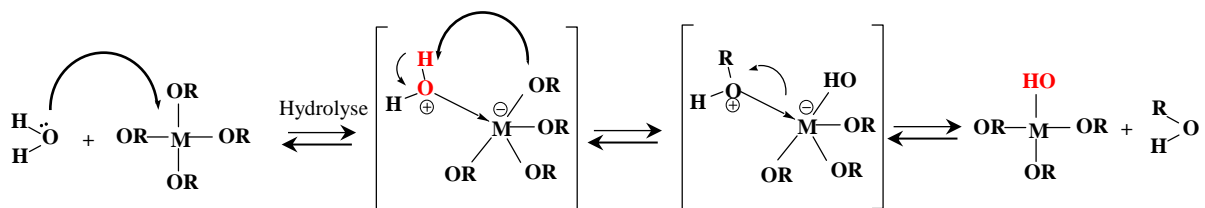
- **Voie inorganique:** Le précurseur utilisé est un sel métallique tels que les nitrates, les sulfates, les chlorures, ou encore les acétates ; dissout dans une solution aqueuse.
- **Voie organométallique:** Le précurseur le plus fréquemment utilisé est un alcoxyde métallique (ou alcoolate métallique) [9, 10].

II.2.3. Mécanismes réactionnels

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes [11, 12], l'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation et la condensation ou polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

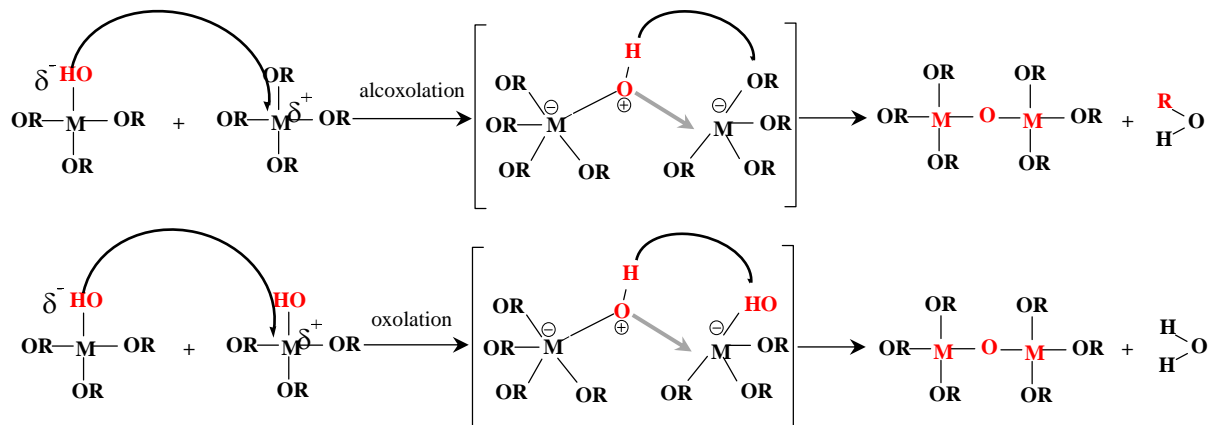
II.2.3.1. Hydrolyse

Il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde métallique $M(OR)_n$, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool et d'un groupe hydroxyle, s'effectue par un processus réactionnel équilibré, en condition neutre. La réaction peut être facilitée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique, de nature organique ou inorganique. La réaction s'écrit :



II.2.3.2. Condensation

Les réactions de condensation font suite à l'hydrolyse partielle de l'alcoxyde métallique et conduisent à la formation des liaisons ou pont métalloxane « M-O-M » du réseau final de l'oxyde [13]. La condensation peut avoir lieu entre les différents groupements : la condensation des groupes M-OH entre eux a pour conséquence l'expulsion d'eau (il s'agit l'**oxolation**) ; tandis que la condensation de groupes M-OH avec des groupes non-hydrolysés restants M-OR libèrent des groupement alcools (il s'agit de l'**alcoxolation**). ces réactions s'écrivent:



II.2.3.3. Transition sol – gel

La gélification se produit par des chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint la dimension du contenant réactionnel, la viscosité devient infinie: c'est le point de transition sol-gel.

II.2.4. Vieillissement

Le vieillissement représente la durée entre la formation du gel et l'élimination du solvant. Tant que le liquide est à l'intérieur des pores, un gel n'est pas statique et peut subir beaucoup de transformations [14]. Pour les gels dérivants des alcoolates, la condensation entre les groupements fonctionnels continue à se produire après "le point gel". Le processus de vieillissement dépend de la température, du temps et du pH du liquide dans les pores.

II.2.5. Séchage et calcination

Pour obtenir un matériau solide, la phase liquide d'un gel doit être éliminée. Nous pouvons espérer obtenir un solide avec une porosité importante, à la place de l'espace précédemment occupé par le liquide. Le type de séchage influe significativement sur la structure du matériau final. Deux voies principales sont mentionnées ci-dessous et définies dans la **figure II.2.**

- i) Le **séchage classique** ou évaporatif consiste à chauffer le gel à une température modérée ; le matériau ainsi obtenu est appelé **xérogel**. Dont, la tension superficielle est importante, entraînant une diminution élevée de l'espace intérieur du gel sec donc la porosité.
- ii) Le **séchage supercritique** consiste à faire subir au liquide une variation de température et de pression l'amenant dans le domaine du fluide supercritique et ensuite à contourner le point critique pour transformer le fluide supercritique en vapeur. Par conséquent, il n'y aura plus de tension superficielle et la structure poreuse du gel pourra être conservée et on obtient un **aérogel**.
- iii) **Calcination** : Après l'élimination du liquide des pores, un traitement thermique est nécessaire d'avantage pour convertir le xérogel ou l'aérogel en une forme catalytique utile. Souvent, l'échantillon exposé à une haute température sur une période prolongée mène à la fermeture des pores et une agglomération, par conséquent une diminution de la surface.

II.2.6. Les différentes méthodes de dépositions des couches minces par voie sol-gel

L'utilisation de solution sol-gel décrite précédemment permet l'élaboration des couches minces d'épaisseurs entre 1 nm jusqu'à 20 μm . L'élaboration des couches minces par la voie sol-gel permet la fabrication de films: protecteurs, conducteurs, anti-reflets, etc. Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné[15]. Les méthodes présentées dans cette section sont les plus utilisées industriellement et dans la recherche.

II.2.6.1. Centrifugation ou spin-coating

Cette méthode consiste à étaler une solution déposée en excès sur un substrat [16, 17]. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces (quelques cm^2). Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre étapes schématisées sur la figure ci-dessous :

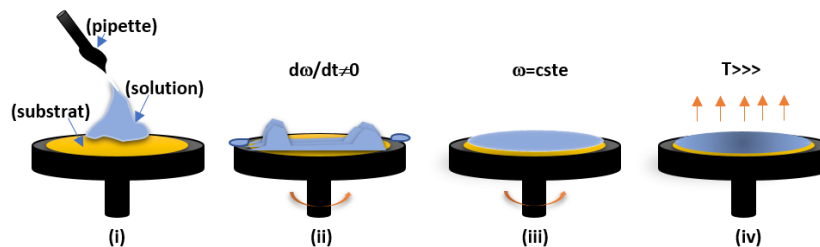


Figure II.3. Dépôt de couches minces par centrifugation : quatre étapes du dépôt (ω représente la vitesse de rotation du substrat). (i) : dépôt, (ii) : début de rotation, (iii) formation de film et (iv) séchage.

II.2.6.2. Le dip-coating ou « trempage–tirage »

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le « sol » et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux.(cf. **Figure II.4**)

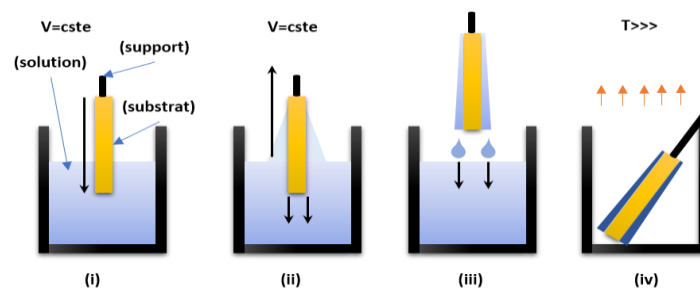


Figure II.4. Dépôt de couches minces par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante. (i) : trempage, (ii) : extraction, (iii) formation de film et (iv) séchage.

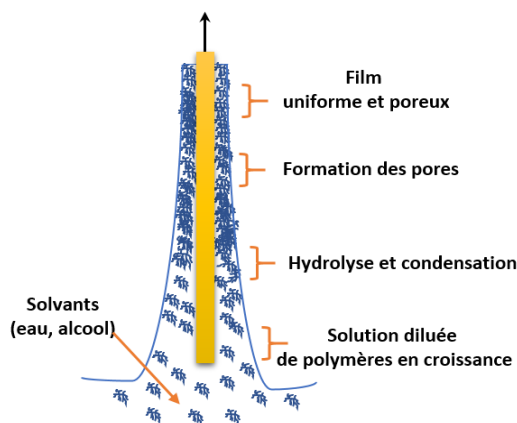


Figure II.5. Schéma de formation de la couche par la méthode du dip-coating (trempage- tirage). Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément [18].

La **Figure II.5** montre les changements structuraux du film déposé par dip-coating, changements produit par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires [19]. Tous ces phénomènes physico-chimiques sont simultanés. Cette technique permet de réaliser des dépôts sur les deux faces d'un échantillon en une seule opération. L'épaisseur des films varie de 100 nm à quelques micromètres [20].

L'épaisseur des couches résulte de six forces : la viscosité du sol, la pression, la force de traction, la force de gravitation, tension superficielle et le gradient de tension de surface. Il suffit donc de diminuer la vitesse de tirage du substrat pour obtenir une plus faible épaisseur du film déposé et vice-versa [21]. Dans cette thèse nous avons opté pour la technique de trempage « dip-coating »

i) **Éléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions**

La solution de départ est constituée en général par : un ou plusieurs précurseur(s), un solvant (en général un alcool) et éventuellement un catalyseur (acide, basique...),

Chaque composé doit être dosé précisément pour aboutir aux propriétés du gel désirées. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté non seulement par les propriétés chimiques du précurseur, mais aussi par des contraintes environnementales. Le précurseur est le composé central de la formulation et est également celui qui dicte le coût du produit réalisé.

Les précurseurs les plus utilisés dans la fabrication du ZnO sont le nitrate [22] et l'acétate de zinc [23, 24], dans notre cas nous avons opté pour l'acétate de zinc di-hydraté qui a pour avantage de donner une cristallisation plus homogène et moins aléatoire que le nitrate [25].

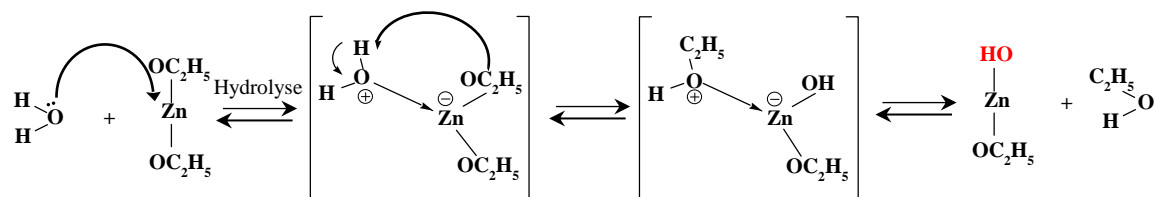
L'acétate de zinc di-hydraté est un sel métallique de formule générale $M(OR)_n \cdot 2H_2O$ ou M représente le zinc de valence $n=2$ et R une chaîne alkyle de type (C_nH_{2n+1}) . dans notre cas c'est le $Zn-(OC_2H_5)_2$.

Beaucoup de solvants ont été utilisés dans la fabrication du ZnO notons l'éthanol absolu [26], le méthanol [27], l'isopropanol [28] et le deux 2-methoxyethanol [29, 30]. Dans ce travail nous avons utilisés l'éthanol absolu 99.8% qui s'évapore plus rapidement.

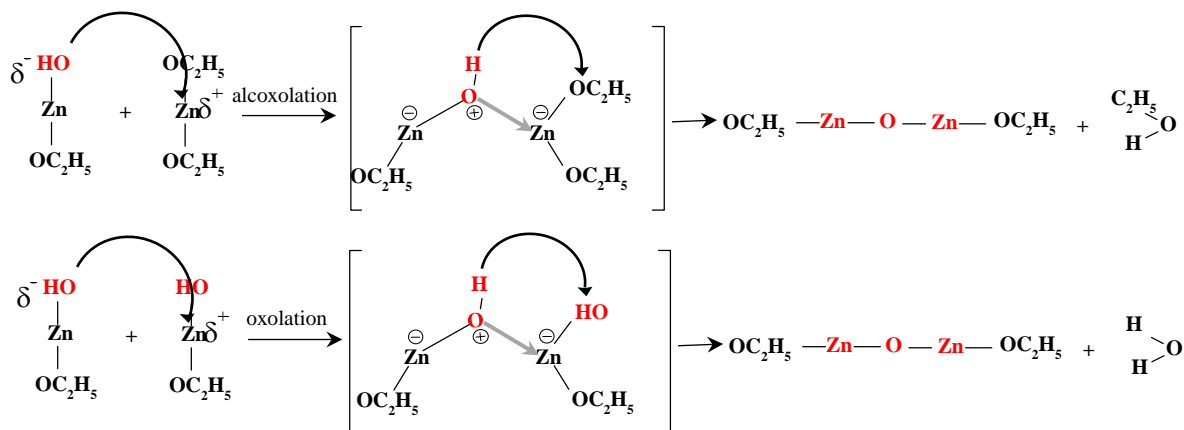
Les catalyseurs peuvent être des amines comme le mono-éthanolamine (MEA) et le diéthanolamine (DEA) [31] ou des acides comme l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique [32]. Généralement, le solvant impose le choix du catalyseur. Dans notre cas, nous avons utilisé le mono-éthanolamine (MEA) qui est le plus adéquat au éthanol.

ii) Processus réactionnels intervenant dans la formation du ZnO.

La réaction d'hydrolyse de l'alcoxyde $Zn-(C_2H_5O)_2$ va s'accompagner d'une consommation d'eau, d'une libération d'alcool et de la formation des groupement hydroxyles ($HO-Zn(-OC_2H_5)$) comme le montre la réaction chimique suivante :



Durant la condensation, certains groupements hydroxyles ($HO-Zn(-OC_2H_5)$) générés au cours de l'hydrolyse réagissent entre eux en donnant une molécule d'eau, alors que d'autres réagissent avec des molécules d'alcoxyde $Zn(-OC_2H_5)$ en donnant une molécule d'alcool. Les deux réactions d'oxolation et d'alcoxolation entraînent la création des ponts $(OC_2H_5)-Zn-O-Zn-(OC_2H_5)$. À température ambiante, ces réactions s'écrivent:



iii) Appareillage expérimentale

Double speed Dip-coater de type KSV – DCx2 (Biolin Scientific) pilotée par un ordinateur avec un logiciel « KSV NIMA DC » ayant des vitesses de dépôt variant entre 0.1 à 21.9 cm/min a été utilisé pour préparer les couches minces de l'oxyde de Zinc « ZnO » (cf. **Figure II.6**). Les couches minces réalisées sont obtenues avec une vitesse constante de 0.5 cm/min.

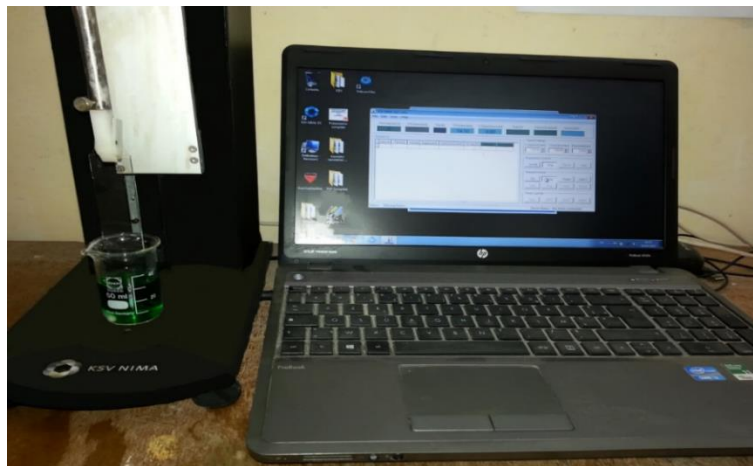


Figure II.6. Photographie du dispositif dip-coater : KSV – DCx2 de laboratoire LCAM, université d'Oum El Bouaghi.

II.3. Synthèse par co-précipitation

II.3.1. Généralité

La méthode par précipitation comporte deux phases : une première étape pendant laquelle une solution contenant les sels métalliques précipite en présence de la solution contenant l'agent précipitant, suivie d'une deuxième étape durant laquelle le précipité obtenu est calciné. La plupart des précipités sont des sels ou des hydroxydes qui subissent ensuite une étape de décomposition thermique pour former le composé recherché. La précipitation peut se décliner suivant trois variantes : la précipitation directe, la précipitation homogène et la co-précipitation.

La co-précipitation, il s'agit d'une des méthodes les plus conventionnelles pour la préparation de nanoparticules d'oxydes métalliques. Celle-ci met en jeu des sels précurseurs dissous (généralement des chlorures, oxychlorure ou des nitrates). Les oxydes métalliques se forment et précipitent en général dans l'eau par ajout d'une solution basique comme une solution d'hydroxyde de sodium ou un hydroxyde d'ammonium. Les sels chlorés résultant (NaCl ou NH₄Cl) sont ensuite lavés et éliminés et l'hydroxyde métallique est calciné après filtration et lavage pour obtenir la poudre finale. Cette méthode est utile pour la préparation de différents oxydes par co-précipitation des hydroxydes correspondants dans la même solution.

✓ **Avantages du procédé de co-précipitation**

- facilité de mise en œuvre
- Le mélange homogène des précipités réactifs réduit la température de réaction.
- Procédure directe simple pour la synthèse de poudres fines d'oxyde métallique, très réactives dans le frittage à basse température.

✓ **Inconvénients du procédé de co-précipitation**

- Ce procédé n'est pas adapté à la préparation d'une phase stœchiométrique haute pure et précise.
- Cette méthode ne fonctionne pas bien, si les réactifs ont une solubilité très différente ainsi qu'un taux de précipitation différent.
- Il ne s'agit pas d'une condition expérimentale universelle pour la synthèse de divers types d'oxydes métalliques.

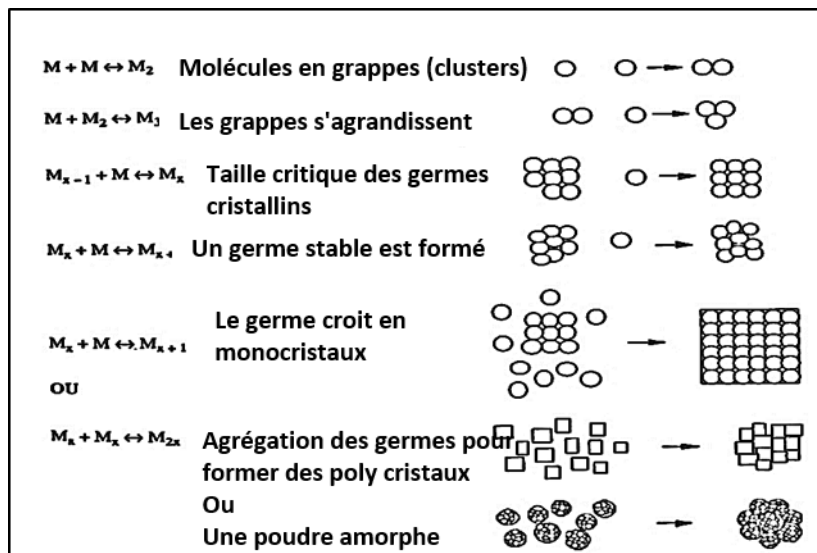


Figure II.7. Représentation schématique des étapes de nucléation, de croissance et d'agrégation mises en jeu lors de la synthèse de poudre par précipitation [33].

Précisément, la précipitation se décrit comme une cristallisation réactive rapide agissant à partir d'une sursaturation souvent très élevée des réactifs chimiques ou la concentration du produit est bien supérieure à la constante d'équilibre. Cette sursaturation constitue la force motrice de la précipitation. Les principaux phénomènes associés à la synthèse de poudres par précipitation sont : la nucléation, la croissance et l'agrégation comme décrit la **Figure II.7**.

II.3.2. Solubilité

La solubilité est la capacité d'une substance, appelée soluté, à se dissoudre dans une autre substance, appelée solvant, pour former un mélange homogène appelé solution. En thermodynamique, la solubilité est déterminée par l'équilibre des forces intermoléculaires

entre le solvant et le soluté et le changement d'entropie qui accompagne la solvation [34]. Elle dépend à des propriétés physiques et chimiques du soluté et du solvant ainsi que de la température, de la pression et du pH de la solution. La courbe de solubilité et la limite de métastabilité sont représentées dans la **Figure II.8** (concentration-température). On distingue sur cet diagramme deux courbes (solubilité et sursaturation), ces deux courbes délimitant trois zones : non saturée, métastable et nucléation.

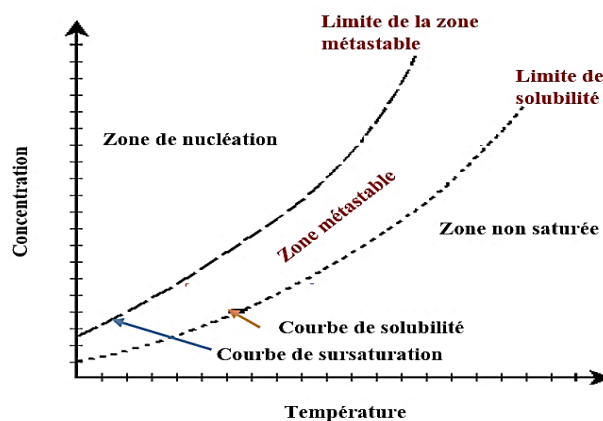


Figure II.8. Courbe de solubilité [35]

II.3.3. Sursaturation

La sursaturation est la condition chimique où une solution contient plus de soluté qu'elle ne peut en dissoudre normalement. En général la solubilité augmente avec la température et pour produire ces solutions, c'est un changement de la température d'une solution saturée qui causera la sursaturation. C'est un état métastable et le soluté en sursaturation précipite à la moindre perturbation donnant des cristaux dans un liquide. La sursaturation est l'élément moteur pour la nucléation et la croissance des cristaux.

II.3.4. Force motrice

Le concept thermodynamique de force motrice est couramment employé pour désigner la différence d'énergie entre les produits d'une réaction chimique et les réactifs (de départ), et qui explique le déroulement de la réaction. En d'autres termes, la réaction est favorisée par la formation de produits plus stables (de plus faible énergie) que les produits de départ.

II.3.5. Nucléation

La nucléation est la naissance des cristaux dans une solution sursaturée. Nucléation est un phénomène très important dans le domaine de la cristallisation et la précipitation. Il existe

plusieurs mécanismes qui sont classées en deux groupes (**Figure II.9**), [36]. Dans la nucléation primaire, la formation de la nouvelle phase solide a lieu spontanément et n'est pas influencée par la présence de la phase solide existante. Tandis que dans le cas de la nucléation secondaire, la formation de la nouvelle phase solide est obtenue à partir des cristaux déjà existants dans la solution.

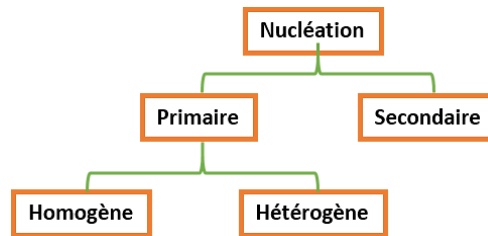


Figure II.9. Différentes catégories de nucléations.

II.3.5.1. Nucléation Primaire

i) Nucléation homogène

Une nucléation homogène se produit avec beaucoup plus de difficulté à l'intérieur d'une substance uniforme. La création d'un nucléo implique la formation d'une interface aux limites d'une nouvelle phase.

Le mécanisme de la nucléation primaire homogène est dû à la séquence de collisions biomoléculaires qui conduisent spontanément à la génération des noyaux (appelé aussi des embryons qui sont un groupe d'atomes, ions...). La possibilité de former les germes avec une collision simultanée par les noyaux de plusieurs molécules est pratiquement impossible. Mais les germes ne sont pas stables. Ils se forment et se désagrègent très rapidement. Par suite de la collision continue de moléculaires, la taille des noyaux atteint une valeur critique r^* à partir de laquelle les noyaux forment des nucléus.

La sursaturation se produit lorsque la pression dans le germe formé est inférieure à la pression de vapeur et entraîne une variation de l'énergie libre par unité de volume (G_v), entre le liquide et la phase solide nouvellement créée. Ce changement de l'énergie libre est équilibré par le gain d'énergie de la création d'un nouveau volume et le coût de l'énergie grâce à la création d'une nouvelle interface (cf. **Figure II.10**).

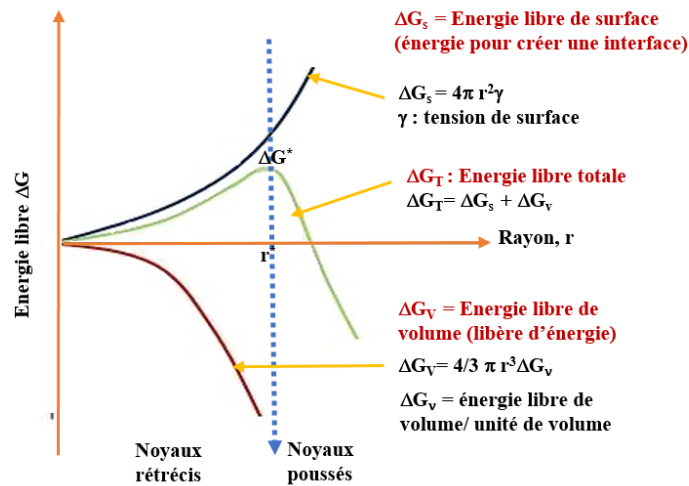


Figure II.10. Les effets énergétiques de nucléation homogène en fonction de la taille de nucléo [37].

ii) Nucléation hétérogène

Le mécanisme de nucléation primaire homogène est peu probable en milieu industriel ou dans les laboratoires, car il existe toujours un grand nombre de solides étrangers dans la solution, par exemple des poussières du solide. Dans ce cas-là, la nucléation primaire hétérogène est plus favorable. La nucléation primaire hétérogène donne naissance aux noyaux qui apparaissent une phase solide dans le système, par exemple, la paroi du réacteur, la surface de l'agitateur, les impuretés solides, etc. La présence des surfaces de solides étrangères diminue la barrière énergétique à franchir ΔG^* .

II.3.5.2. Nucléation secondaire

La nucléation secondaire n'est pas un phénomène nouvellement découvert en 1906 [38]. La nucléation secondaire accompagne toujours la nucléation primaire spontanée et trois catégories de la nucléations secondaires sont définies :

- i. La nucléation secondaire apparente présente une formation de noyaux sur la surface des cristaux. Elle agit sur la surface des particules dont la taille est supérieure à la taille critique r^* .
- ii. La nucléation secondaire surfacique présente une formation de noyaux sur la surface des cristaux détachés de la surface du cristal par le mouvement du fluide. Elle agit lorsque la sursaturation est basse et la concentration en particules élevée.
- iii. La nucléation secondaire de contact qui agit avec une sursaturation très faible et tous les autres mécanismes de nucléation sont insignifiants. Les noyaux se forment aux contacts cristal/ cristal, cristal/agitateur ou cristal/paroi.

II.3.6. Croissance

Une fois les nucléus formés dans la solution sursaturée, ils se développent par de transport de masse ou la diffusion entre eux, sont souvent appelés processus de maturation d'Ostwald [39]. Finalement, la croissance de la surface des grappes commence à se produire, ce qui épuise l'apport de nucléo, ce phénomène est appelé la croissance.

Le processus de diffusion des nucléus est dominé par l'énergie de leurs surfaces. L'énergie interfaciale est l'énergie associée à une interface en raison des différences entre le potentiel chimique des atomes dans une région interfaciale et des atomes dans les phases de masse voisines [40]. Les gradients de potentiel chimique résultants conduisent au transport du soluté des petites cristaux vers les cristaux plus grandes.

Intégration des molécules ou des ions au réseau cristallin (étape d'intégration). Comme l'état de la surface du cristal joue un rôle très important dans la croissance cristalline, il y a beaucoup de propositions sur les modèles d'étape d'intégration. La croissance par un modèle de Burton, Cabrera et Frank (BCF) et le naissance et propagation [41] joue un rôle très important dans la croissance cristalline.

II.3.7. Agglomération

L'agglomération de particules se réfère à la formation d'assemblages dans une suspension et représente un mécanisme conduisant à la déstabilisation des systèmes colloïdaux. Au cours de ce processus, les particules dispersées en phase liquide se collent par collision l'une à l'autre et forment spontanément des grappes, des flocons ou des agrégats de particules irréguliers. Ce phénomène est également appelé la coagulation ou la floculation et une telle suspension est également appelée instable. Trois étapes sont définies en agglomération : la rencontre de deux particules, le contact de ces deux particules et la formation d'un pont cristallin entre ces deux particules en présence de sursaturation. L'agglomération peut influencer la distribution de la taille des particules, et la qualité physique du produit finale [42].

II.3.8. Porosité

De nombreux matériaux solides et en poudre, naturels ou fabriqués contiennent un certain volume de vides et d'espaces vides. Ceci est réparti sous forme solide de pores, de cavités et de fissures de formes et de tailles variées. La somme totale de ce volume vide est appelée porosité. La porosité est définie comme le rapport du volume vide V_v au volume total V_{tot} de l'échantillon. Il existe trois porosités différentes qui doivent être distinguées [43]:

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_{tot}} \quad (\text{Eq II.1})$$

La somme de porosité efficace et fermée donne la porosité totale.

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_{ouvert} + \varepsilon_{fermé} \quad (\text{Eq II.2})$$

- Porosité totale, c'est la somme de la porosité ouverte et fermée, Eq II.2.
- Porosité ouverte ou efficace, qui peut être définie en continu, des canaux impliquant la connexion de l'intérieur de l'échantillon avec le gaz environnant ou la phase liquide.
- La porosité fermée contient des pores complètement isolés de la surface externe, ne permettant pas l'accès de liquides externes ou de phases gazeuses (voir **Figure II.11**), [44, 45].

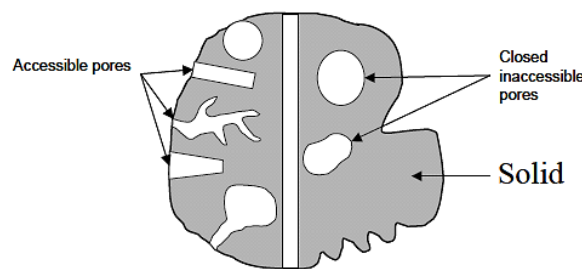
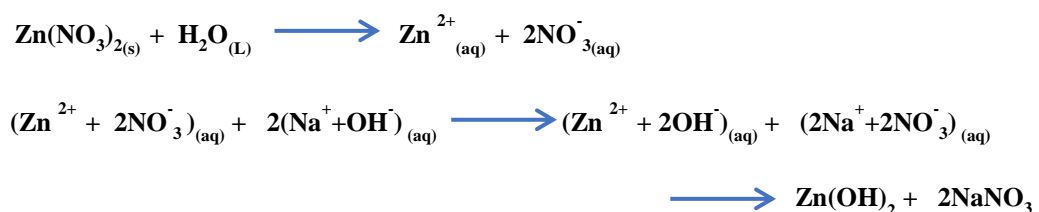


Figure II.11. Structure des pores ouverts et fermés.

II.3.9. Appareillage expérimentale de la préparation des poudres

La co-précipitation est une méthode largement utilisée pour l'obtention des nanoparticules d'oxyde de zinc [46-48], puisqu'elle permet d'obtenir un produit à propriétés répétitives. La méthode implique une réduction rapide et spontanée d'une solution de nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dissous dans l'eau bidistillé à l'aide d'un agent réducteur de NaOH , pour limiter la croissance des particules avec des dimensions spécifiées, puis précipiter un précurseur de ZnO à partir de la solution. À température modérée, les réactions de dissolution et hydrolyse s'écrivent:



À l'étape suivante, ce précurseur subit un traitement thermique, suivi d'un fraisage pour éliminer les impuretés et un recuit thermique. La **figure II.12** représente l'appareillage expérimental qui mentionne tous les instruments et les étapes successive pour préparer les

poudres au sein de laboratoire LCAM, université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, tels que : la préparation du solution, réduction du précipités, centrifugation, séchage, broyage et calcination des poudres.

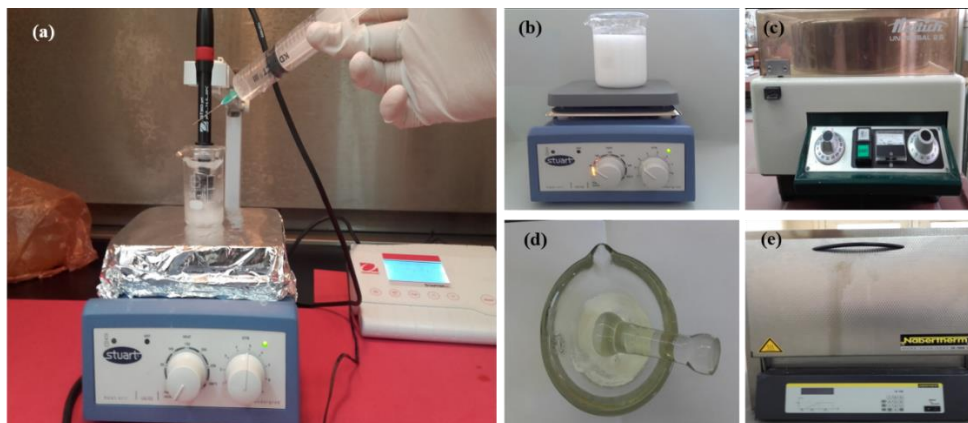


Figure II.12. Images expérimentales montrent les équipements de la préparation des nanoparticules de ZnO : (a et b) la précipitation des poudres sous l'agitation thermique, (c) la centrifugation des poudres, (d) le broyage des poudres, et (e) le séchage et la calcination des poudres dans un four électrique.

II.4. Méthodes de caractérisations

II.4.1. Diffraction des rayons-X (XRD ou DRX)

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique de caractérisation analytique et rapide, utilisée principalement pour fournir les informations sûres : la structure cristalline de la matière, les dimensions des cellules unitaires, l'identification qualitative de phase, la taille des particules, les mesures de contraintes et l'étude de l'orientation préférée dans les cristaux.

i) Principe

La diffraction des rayons X est basée sur une interférence constructive des rayons X monochromatiques et d'un échantillon cristallin. Les rayons X sont générés dans un tube à rayons cathodiques en chauffant un filament pour produire des électrons, en accélérant les électrons vers une cible, en appliquant une tension et en bombardant le matériau cible avec des électrons. Lorsque les électrons ont une énergie suffisante pour déloger les électrons internes du matériau cible, des spectres de rayons X caractéristiques sont produits. Ces spectres se composent de plusieurs composants, le plus commun étant K_{α} et K_{β} . K_{α} consiste en partie de $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$. $K_{\alpha 1}$ a une longueur d'onde légèrement plus courte et deux fois l'intensité de $K_{\alpha 2}$. Le filtrage, par des monochromates en cristal est nécessaire pour produire des rayons X monochromatiques à la diffraction. $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ sont suffisamment étroits en longueur d'onde de sorte qu'une moyenne

pondérée des deux est utilisée. Le cuivre est le matériau cible le plus commun pour la diffraction monocristalline, avec un rayonnement $\text{CuK}_\alpha = 1,5418\text{\AA}$. Ces rayons X sont collimatés et dirigés vers l'échantillon [49]. L'interaction des rayons incidents avec l'échantillon produit une interférence constructive (et un rayon diffracté) lorsque les conditions satisfont à la loi de Bragg [50, 51] (cf. **Figure II.13**).

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{Eq II.3})$$

Où :

- n est un entier déterminé par l'ordre donné,
- λ est la longueur d'onde des rayons X,
- d_{hkl} est l'espacement entre les plans dans le réseau atomique et
- θ est l'angle entre le rayon incident et les plans de diffusion.

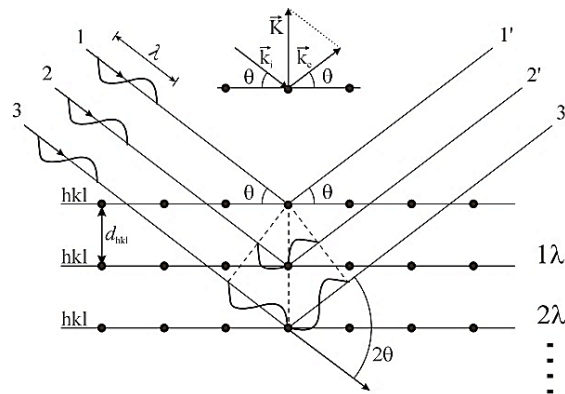


Figure II.13. Principe de la diffraction des rayons X (DRX) « loi de Bragg ». k_i : Vecteur de rayons X incident, k_e : Vecteur de rayons X dispersé.

Les rayons X diffractés sont alors détectés, traités et comptés. En analysant l'échantillon à travers une gamme d'angles de 2θ , toutes les directions de diffraction possibles du réseau devraient être atteintes en raison de l'orientation aléatoire du matériau en poudre. Un détecteur enregistre et traite ce signal de rayons X et convertit le signal en un taux de comptage qui est ensuite envoyé à un périphérique tel qu'une imprimante ou un moniteur d'ordinateur.

A partir des spectres de diffraction, il est possible de :

1. Identifier des phases cristallines par comparaison des valeurs mesurées de (2θ) avec celles répertoriées dans les fiches ASTM ou JCPDS.
2. Déterminer le degré d'orientation des phases, en utilisant les positions et les intensités des raies diffractées et les raies indexées dans les fiches ASTM.

3. Le coefficient de texture (TC) des films définis par Barret et Massalski [52] peut être utilisé pour décrire l'orientation préférée, à savoir.

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\frac{1}{n} \sum_n I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}} \quad (\text{Eq II.4})$$

Où : $I_{(hkl)}$ et $I_0(hkl)$ sont l'intensité mesurée et standard du plan (hkl), respectivement, dont les valeurs standard sont prises à partir des données JCPDS,

4. Déterminer les paramètres de maille (a et c) en connaissant les positions des pics et par l'application de la formule suivante [49] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} \times (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Eq II.5})$$

5. Calculer la contrainte résiduelle (σ) et la contrainte de déformation (ε) suivant l'axe c perpendiculaire au plan du substrat à partir du paramètre de maille c par la relation [53].

$$\varepsilon = \left(\frac{c - c_0}{c_0} \right) \quad (\text{Eq II.6})$$

Le signe de ce paramètre indique la nature compressive (négative) ou bien extensive (positive) de la contrainte que la couche a subie suivant l'orientation de la croissance de couche (axe-c). La contrainte résiduelle (σ) parallèle à la surface du film est exprimée par [53].

$$\sigma = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \times \varepsilon \quad (\text{Eq II.7})$$

Avec c_{ij} , les constantes élastiques de ZnO qui admettent les valeurs suivantes : ($c_{13}=104,2$ GPa, $c_{33}=213,8$ GPa, $c_{11}=208,8$ GPa et $c_{12}=119,7$ GPa. Par remplacement de ces valeurs, on obtient :

$$\sigma = -233 \times \left(\frac{c - c_0}{c_0} \right) \quad (\text{Eq II.8})$$

6. Calculer la taille des cristallites en utilisant la formule de Debye-Scherrer [54].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_\beta} \quad (\text{Eq II.9})$$

Où :

D : la taille moyenne des cristallites.

B : la largeur mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ .

θ : l'angle de diffraction.

λ : la longueur d'onde des rayons X.

ii) Appareillage expérimentale

Les mesures de DRX dans cette thèse sont effectuées en utilisant deux diffractomètres qui sont : un diffractomètre de Philips PANanalytical X'Pert MRD/PRO de l'unité de recherche URMPE, université M'hamed Bougera -Boumerdes et un diffractomètre de Bruker AXS-8D Discover de laboratoire de cristallographie, université de Constantine (cf. **Figure II.14 (a, b)**). Les deux diffractomètres sont dotés d'une source de rayons X de cuivre : Cu K_α (1,5405 Å), puissance de 2,2 KW, tension d'accélération de 40 KV et courant de 20 mA. Nous avons utilisé une configuration d'incidence rasante pour les couches minces (avec un angle très petit de quelques degrés), car elle minimise sa pénétration dans le substrat (verre) et l'incidence normale pour les nanopoudres.



Figure II.14. (a) : Photographie du diffractomètre de Philips PANanalytical X'Pert MRD/PRO **et (b) :** Photographie du diffractomètre de Bruker AXS-8D Discover.

II.4.2. Spectroscopie Raman et Infrarouge

La spectroscopie Raman est une technique vibratoire basée sur la diffusion inélastique de la lumière monochromatique (laser). Alors que l'IR est le résultat de l'absorption de la lumière par des molécules vibrantes. Ces deux techniques peuvent servir à étudier l'organisation moléculaire, la cristallinité, les contraintes, les phases existants et ces concentrations, les propriétés électroniques, etc. Les deux permettent également d'étudier les modes vibrationnels

d'une molécule, mais les règles de sélection pour les deux spectroscopies peuvent être différentes selon la symétrie moléculaire.

i) Principe

La spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée par l'effet Raman. L'effet Raman est un phénomène de diffusion inélastique de la lumière prédit en 1923 par Skemal et observé par Raman en 1928 [55-57]. Lorsqu'on éclaire un échantillon avec une lumière monochromatique de fréquence ν_0 , une partie de cette lumière est diffusée par cet échantillon. Si on analyse cette dernière à l'aide d'un spectromètre (cf. **Figure II.15 (a)**), on remarquera : une raie de la diffusion Rayleigh à ν_0 et des raies de diffusion Raman de très faible intensité qui sont les raies Stokes du côté des basses fréquences ($\nu_0 - \nu_{\text{vib}}$) et anti-Stokes du l'autre coté ($\nu_0 + \nu_{\text{vib}}$). Les informations obtenues par la mesure et l'analyse de ce décalage permettent de remonter à certaines propriétés du milieu.

La lumière incidente est issue d'un laser puis filtrée par un monochromateur à prismes afin d'éliminer les raies plasma. Après alignement optique, la lumière est focalisée par un objectif de microscope sur l'échantillon. La lumière diffusée suit le même trajet que la lumière incidente et dirigé ensuite vers un système de dispersion constitué de deux pré-monochromateurs à réseau, et d'un spectromètre à réseau. Il y a donc trois étages de dispersion, ce qui permet la séparation des raies relatives aux diffusions Rayleigh et Raman [58]. La détection du signal Raman s'effectue à l'aide d'une caméra CCD refroidie à l'azote liquide. Signalons que la spectrométrie Raman permet d'étudier des systèmes très divers (poudres, liquides, couches . . .) et en un temps d'acquisition très faible (quelques secondes à quelques minutes) (cf. **Figure II.15 (b)**).

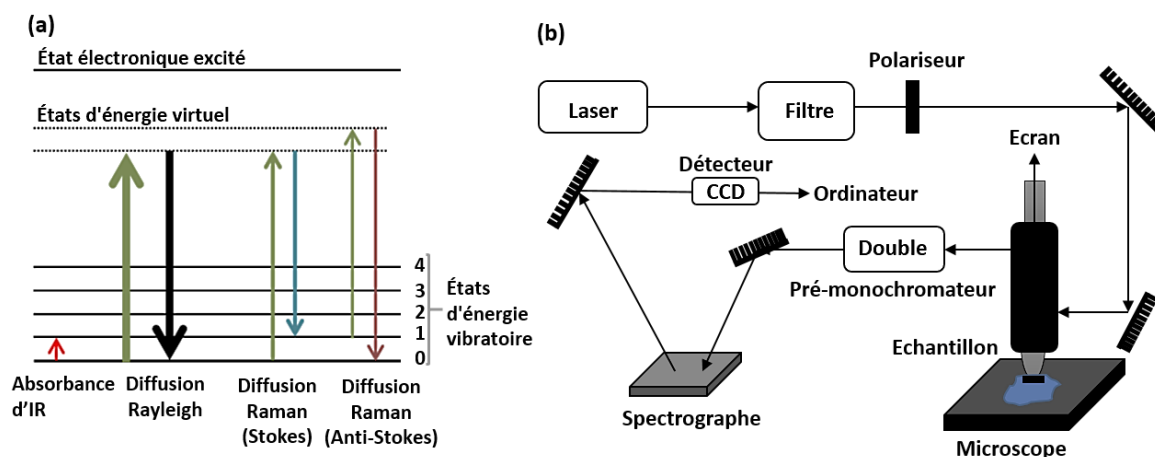


Figure II.15. (a) : Illustration énergétique de la diffusion de la lumière : La diffusion de Rayleigh, la diffusion de Stokes et la diffusion anti-Stokes. **(b) :** Schéma du principe de spectroscopie Raman [58].

ii) Appareillage expérimentale

Spectromètre de transformation de Fourier combiné : infrarouge Vertex 70 (FT-IR) avec le module RAM II Bruker (Raman) a été utilisé au sein de laboratoire de LCAM, université d'Oum el Bouaghi (cf. **Figure II.16**). La configuration RAM II couvre la gamme spectrale de 3600 à 50 cm^{-1} (déplacement Stokes). Il a un source laser solide Nd-YAG de 1064 nm, un détecteur Ge refroidi à l'azote liquide N_2 et résolution de 0,4 cm^{-1} .



Figure II.16. Photographie du spectromètre de transformation de Fourier infrarouge Vertex 70 avec le module RAM II Bruker et ces accessoires.

II.4.3. Microscope à force atomique

Le microscope à force atomique (AFM) est un instrument permettant de visualiser l'état de surface des matériaux à l'échelle nanométrique de manière quantitative, réaliser des cartographies tridimensionnelles « carte », détecter les défauts de surface de tous types de matériaux (notamment dans les industries du semiconducteur ou de l'optique), visualiser des domaines magnétiques et électriques, mesurer l'élasticité des matériaux, et même déterminer les propriétés d'échantillons physicochimiques et biologiques.

i) Principe

La microscopie à force atomique (AFM) a été inventée par Binnig, Quate et Gerber en 1986 [59]. Le principe repose sur l'utilisation des différentes forces d'interaction entre les atomes d'une pointe de rayon de courbure très faible (de 5 à 20 nm) et les atomes de la surface de

l'échantillon (forces d'origine quantique, forces de capillarité, forces de déformation élastique, forces d'adhésion, forces de Van der Waals, forces d'origine électromagnétique ...). Ces forces sont en fonction des paramètres physico-chimiques des matériaux, de leur environnement et de la distance pointe - échantillon. Leur variation engendre un mouvement de la pointe, cette dernière étant fixée à l'extrémité d'un bras de levier "cantilever".

Ce mouvement est enregistré en utilisant un faisceau laser focalisé à l'extrémité du cantilever, et verticale à la pointe « tip », et réfléchi sur un détecteur de position constitué d'un système de photodiodes. La pointe montée sur son cantilever est solidaire d'un dispositif de déplacement utilisant des transducteurs piézoélectriques. Elle peut ainsi être positionnée et déplacée dans le plan de l'échantillon (x, y) ou perpendiculairement à celui-ci (z), le tout avec une précision allant jusqu'à l'échelle atomique (cf. **Figure II.17**).

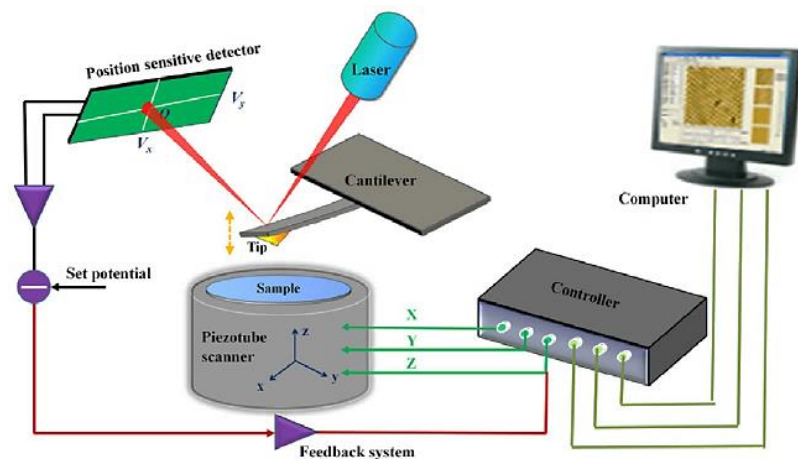


Figure II.17. Schéma du principe de base de l'AFM [60].

Les microscopes à force atomique peuvent être utilisés selon différents modes (cf. **Figure II.18**).

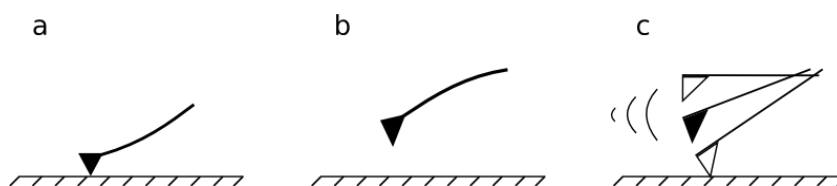


Figure II. 18. Les 3 différents modes d'AFM : **a)** contact **b)** sans contact et **c)** intermittent (tapping).

• **Mode contact:** Dans le mode contact, la pointe conductrice appuie sur l'échantillon. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée car il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans ce cas, l'interaction échantillon-pointe est maintenue constante en changeant la hauteur de l'échantillon dans l'appareil.

• **Mode contact intermittent ou tapping** : Dans ce mode, le levier est mis en oscillation à une fréquence donnée d'une centaine kHz et à une amplitude fixe. Dans ce cas, l'échantillon exerce une force d'attraction (type van der Waals) de courte portée sur le levier et la pointe. L'amplitude de l'oscillation change. Elle est maintenue constante par déplacement de la hauteur z de l'échantillon.

• **Mode non-contact** : Ce mode est analogue au mode contact, mais en fixant la distance pointe-échantillon de 50 à 150 Å. Dans ce cas, on utilise aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe.

Finalement, le fichier des positions en z permet de reconstruire la topographie du substrat et de donner des images de la surface des échantillons. Le traitement des images permet par exemple de calculer la valeur de l'écart-type de la rugosité des surfaces (Root mean square, RMS) ainsi que la taille des grains.

ii) Appareillage expérimentale

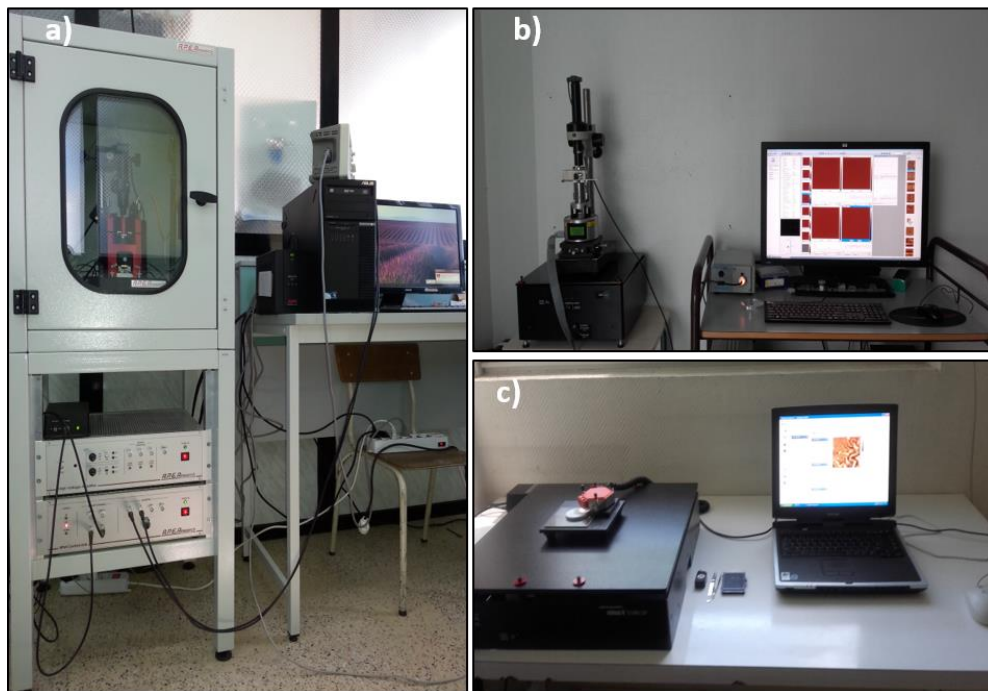


Figure II.19 (a) : Photographie du microscope à force atomique de type A.P.E. Reasearch–A100. **(b)** : Photographie du microscope à force atomique de type Bruker AXS-Multimode 8 en mode tapping, et **(c)** : Photographie du microscope à force atomique de type Nanosurf easyScan 2.

Trois différentes microscopies à force atomique AFM ont été utilisées dans cette thèse selon l'objectif de caractérisation voulu qui sont : AFM de type (A.P.E-A100) de laboratoire LCAM, université d'Oum El Bouaghi (cf. **Figure II.19 (a)**), AFM de type Bruker (AXS-

Multimode 8) en mode Peak Force tapping QNM (Quantitative Nano-Mechanics) de laboratoire LRN, université de Reims, France (cf. **Figure II.19 (b)**) et AFM de type Nanosurf easyScan 2 de laboratoire LRN, université de Reims, France. (cf. **Figure II.19 (c)**)

II.4.4. Microscope électronique à transmission (TEM)

La microscopie électronique à transmission (TEM) est une technique d'analyse et d'imagerie très puissante pour la géologie, la biologie et la science des matériaux. Le TEM fonctionne selon les mêmes principes de base que le microscope optique, mais utilise des électrons au lieu de la lumière, dont ($\lambda_e \ll \lambda_{\text{photonique}}$). Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image de haute résolution (0,08 nm). Les images obtenues ne sont généralement pas explicites, et doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique. Il peut fournir des informations sûres : la structure cristalline, l'orientation, les dislocations, les joints de grains, la taille /la forme /la densité des grains, la porosité, la composition chimique des éléments constitutifs et dans certains cas aussi petits que les atomes individuels.

i) Principe

Le microscope électronique à transmission (MET ou TEM en anglais) utilise un faisceau d'électron à haute tension [61], générés par un canon à électrons comprenant une source et un champ électrique produit par une différence de potentiel entre la source et une anode (cf. **Figure II.20 (a)**). Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser cet faisceau d'électrons (petit, mince et cohérent) sur l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements (cf. **Figure II.20 (b)**) [62, 63]. En général, seuls les électrons transmis sont analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée (ou cliché de diffraction). Cette partie transmise est focalisée par la lentille d'objectif dans une image sur un écran de phosphore ou une caméra de dispositif à couplage de charge (CCD). Les ouvertures objectives facultatives peuvent être utilisées pour améliorer le contraste en bloquant les électrons diffractés à angle élevé. Les zones plus sombres de l'image représentent les zones de l'échantillon que moins d'électrons sont transmis, tandis que les zones plus claires de l'image représentent les zones de l'échantillon auxquelles plus d'électrons ont été transmis.

En ce qui concerne des processus d'interactions « électrons - matière », leurs modélisation sont définis les différents modes d'imagerie utilisés dans un TEM. : le mode d'image STEM/TEM, le mode de diffraction (FFT) et la haute résolution (HR).

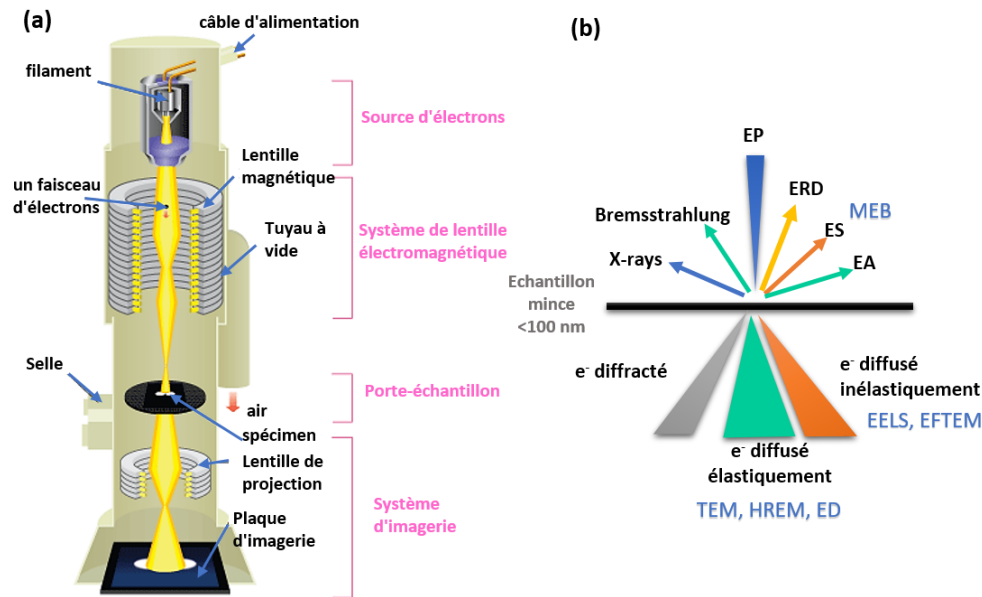


Figure II.20. (a) : Schéma du principe de fonctionnement de microscope électronique à transmission.

(b) : Interactions électrons-matière dans une cible mince.

- **En mode d'image**, est basé sur les électrons transmis en ligne directe (électrons élastiques), selon l'épaisseur, la densité ou encore la nature chimique locale de cet échantillon.
- **Le mode de diffraction** est basé sur les électrons diffractés, en recueillant plusieurs faisceaux diffractés dans le plan focal (écran), on obtient alors un cliché de diffraction de l'échantillon. On peut ainsi visualiser les cristaux (organisation des atomes, orientation...).
- **En haute de résolution (HR)**, on fait interférer un faisceau transmis en ligne directe avec un faisceau diffracté, obtenant ainsi une figure d'interférence ou apparaissent des colonnes atomiques (points blanc, noirs ou entre les deux). Une image à (HR) nous permet tout de même de tirer des informations sur l'organisation cristalline ainsi que les défauts qui s'y trouvent (joints de grain, dislocations...).

ii) Appareillage expérimentale

Le microscope électronique à transmission (TEM) JEOL JEM2100F a été utilisé au sein de laboratoire de recherche en nanoscience, (LRN), université de Reims, France (cf, **Figure II.21**) pour caractériser les nanopoudres de ZnO préparés. Le JEOL 2100F peut fonctionner à des tensions variables entre 80-200 kV à la fois en mode de balayage (STEM) et en microscopie électronique de transmission (TEM). De plus, La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS, Oxford Energy Max 80) est également disponible pour l'analyse élémentaire.

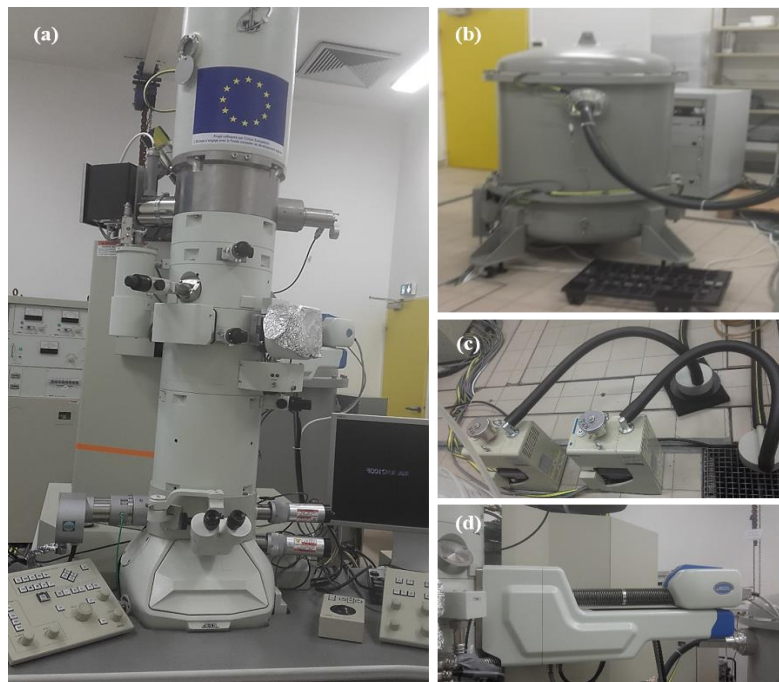


Figure II.21. (a) : microscope électronique à transmission (TEM) JEOL JEM2100F, (b) : Cuve à haute tension, (c) : pompes primaire et secondaire et (d) : spectroscopie de rayons X à dispersion énergie EDS.

I.4.5. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles et les formes des grains qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale.

i) Principe

La microscopie électronique à balayage utilise un faisceau d'électrons focalisé à haute énergie à la surface des spécimens solides pour générer une variété de signaux. Les signaux dérivés de l'électron révèlent des informations sur l'échantillon. Le faisceau d'électrons est produit par un filament de tungstène et accéléré et passe à travers une série de lentilles de condensateur et d'objectif qui focalisent le faisceau d'électrons. Une bobine de balayage déplace le faisceau sur la surface de l'échantillon. Les électrons accélérés portent des quantités importantes d'énergie cinétique, et cette énergie est dissipée sous la forme de différents signaux produits par des interactions électrostatiques lorsque les électrons incidents sont décélérés dans l'échantillon solide (cf. **Figure II.22**).

Ces signaux comprennent des électrons secondaires (qui produisent des images SEM), des électrons rétrodiffusés (ESB), des électrons diffractés rétrodiffusés, les photons et la lumière

visible (cathodoluminescence-CL) (cf. **Figure II.20 (b)**). Les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés sont couramment utilisés pour d'imagerie les échantillons : les électrons secondaires sont les plus utiles pour montrer la morphologie et la topographie sur les échantillons et les électrons rétrodiffusés sont les plus utiles pour illustrer les contrastes de la composition des échantillons multi-phases. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique.

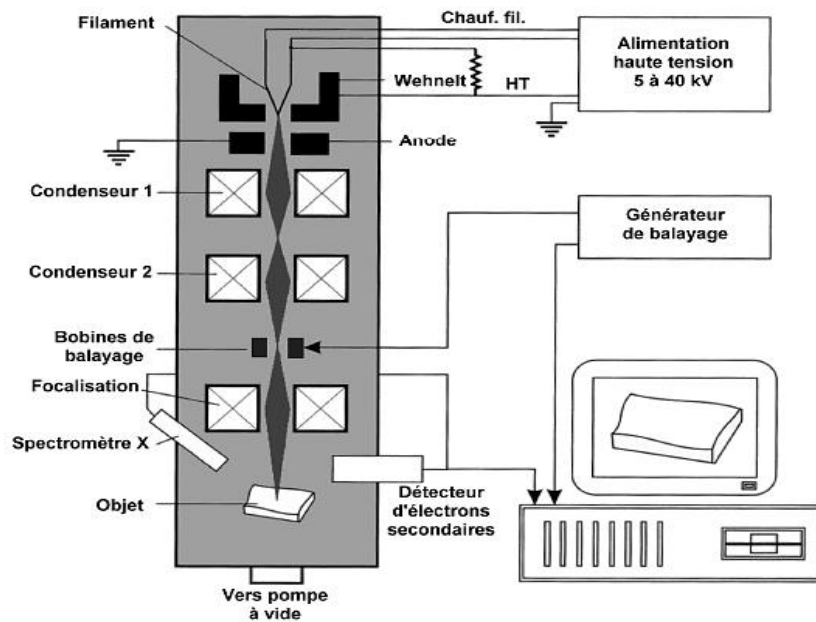


Figure II.22. Principe du microscope électronique à balayage.

ii) Appareillage expérimentale



Figure II.23. Photographie du microscope électronique à balayage.

La microscopie électronique à balayage : Zeiss DSM-982 Gemini SEM a été utilisé au sein du laboratoire LRN, université de Reims champagne Ardenne (cf. **Figure II.23**). Il a été fabriqué par LEO Oberkochen (Allemagne) permettant une imagerie à haute résolution (électrons secondaires : SE, électrons rétrodiffusés : ESB) de surfaces d'une grande variété de matériaux, ayant une résolution nominale 1 nm à 20 kV et 4 nm à 1 Kv et le grandissement utiles 50 à 400000.

II.4.6. Spectrophotomètre UV-visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde.

La spectroscopie UV / visible est une technique d'analyse spectrale, quantitative, qualitative et non destructive, utilisée pour quantifier la lumière absorbée et dispersée par un échantillon. L'interaction de la matière avec la lumière de rayonnement d'énergie dans l'UV (200-400 nm) et visible (400-700 nm) du spectre électromagnétique provoque de nombreuses transitions électroniques dans les molécules organiques. Ce qui signifie que l'énergie provenant des UV ou de la lumière visible est absorbée par une molécule, l'un de ses électrons saute d'un orbital moléculaire d'énergie inférieure à un orbital moléculaire d'énergie supérieur.

i) Principe

Le principe de fonctionnement est représenté sur la **Figure II.24**, Dans la forme la plus simple, un échantillon est placé entre une source lumineuse et un photodétecteur. Il se compose principalement de : une lampe à décharge au deutérium ou filament de tungstène comme une source lumineuse, un monochromateur pour la sélection d'une longueur d'onde donnée composée de deux fentes (entrée et sortie), un dispositif de dispersion, un photomètre pour séparer la lumière monochromatique en deux faisceaux, une cellule de mesure contenant les échantillons à analyser et la référence, un photodétecteur mesurant l'intensité lumineuse après son passage à travers la cellule de mesure et un logiciel pour le traitement de signal. Les données sont généralement tracées comme une extinction en fonction de la longueur d'onde (voir encadré) et en exploitant ces courbes. Il est possible d'estimer la concentration des espèces dissous, calculer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, le coefficient d'extinction et l'indice de réfraction.

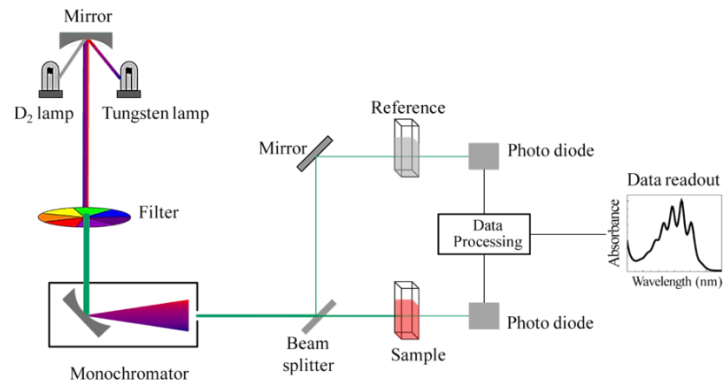
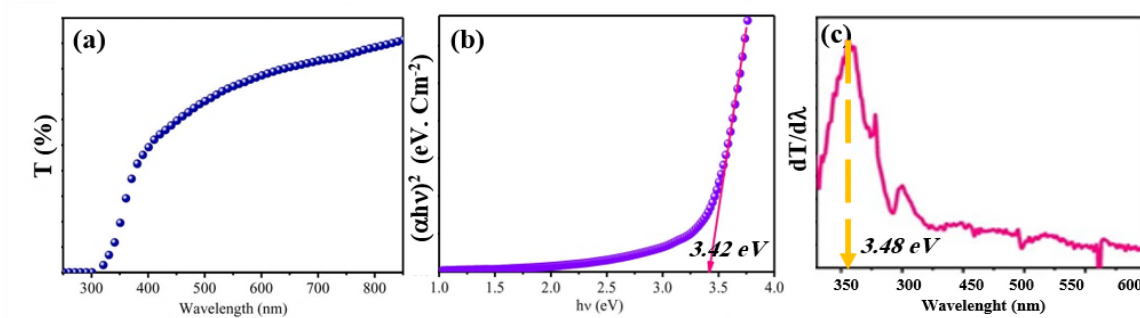


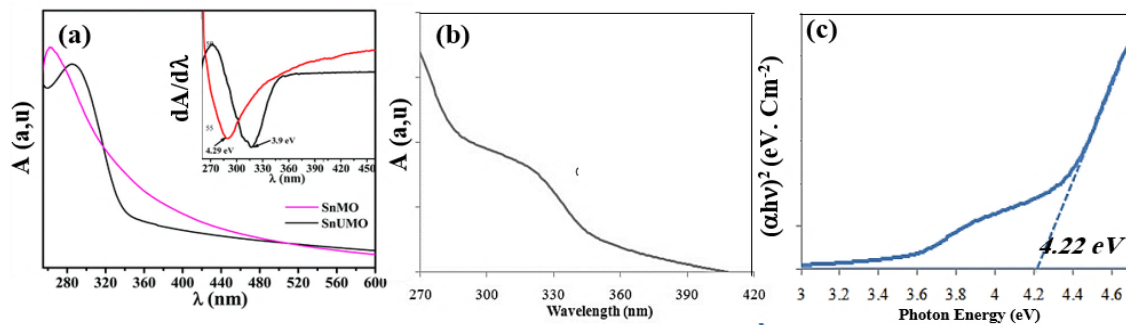
Figure II.24. Diagramme schématique du spectrophotomètre UV-visible à double faisceau.

ii) Comment calculer le gap optique ?

1) Transmittance



2) Absorbance



3) Réflectance

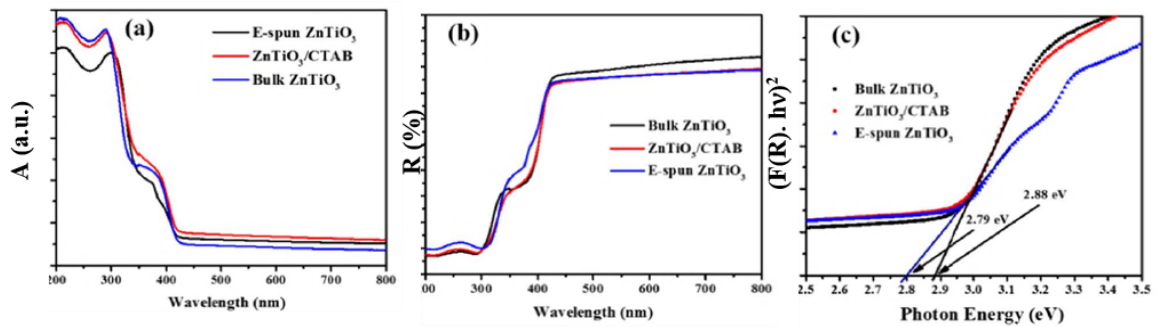


Figure II.25. Détermination de gap optique à partir des spectres de transmittance, d'absorbance et de réflectance de certains matériaux : NiO, SnO₂ et ZnTiO₃ [64, 65 et 66], en utilisant la méthode de Tauc, la méthode différentielle et la méthode de Kubelka-Munk.

Le gap optique, E_g est l'un des paramètres physiques les plus importants dans les semi-conducteurs, qui est généralement déduit du spectre d'absorption du matériau au bord d'absorption. Sa détermination est très cruciale pour toute application optoélectronique de semi-conducteurs cristallins. Il doit déduire expérimentalement à partir du spectrophotomètre UV-Vis en analysant : le spectre de transmission (T), d'absorbance (A) et de réflectance (R), c'est-à-dire T, A, R en fonction de la longueur d'onde comme montre la **Figure II.25**. La méthode de Tauc et la méthode différentielle sont souvent utilisées dans littérature pour déterminer la largeur de la bande interdite, ces méthodes seront détaillées au-dessous :

1) Méthode de Tauc

Expérimentalement, on peut obtenir la valeur de E_g en utilisant habituellement la relation Tauc [67], qui est donnée par cette équation:

$$\alpha (hv) = \alpha_0 ((hv) - E_g)^n \quad (\text{Eq II.10})$$

Où α_0 est un constante et parfois appelé le paramètre de queue de bande et c'est une constante indépendante de l'énergie, et E_g est l'énergie de la bande interdite, α est le coefficient d'absorption donné par :

$$\alpha = 1 / d \ln (1 / T) \quad (\text{Eq II.11})$$

Où (d) est l'épaisseur de l'échantillon et (T) est la transmittance, tandis que (hv) est l'énergie du photon, où:

$$hv (\text{eV}) = 1240 / (\lambda : \text{longueur d'onde incidente (nm)}) \quad (\text{Eq II.12})$$

On trace un graphe de $(\alpha hv)^{1/n}$ par rapport à (hv), on peut obtenir une ligne droite. Cette ligne coupe l'axe hv à $(\alpha hv)^{1/n} = 0$. Les valeurs de E_g ont été estimées à partir de cette interception. Tauc a montré que le spectre d'absorption optique des transitions directes et indirectes est proposé une extrapolation pour trouver la largeur de la bande interdite. La puissance (n), est appelé facteur de puissance du mode de transition. Cela dépend de la nature du matériau, qu'il soit cristallin ou amorphe et la transition du photon. Où:

- n = 1/2 pour la transition permise directe,
- n = 2 pour la transition permise indirecte,
- n = 3 pour la transition interdite directe ,
- n = 3/2 transition interdite indirecte.

Après le traçage de toutes les probabilités de puissance de 1/2, 2, 3 ou 3/2 par rapport à l'énergie du photon incident ($h\nu$) des échantillons étudiés. On doit essayer de sélectionner la puissance appropriée n pour notre cas, si elle est égale à 1/2, 2, 3/2 ou 3. le choix dépend des graphes obtenus. Par conséquent, le type de transition électronique peuvent préciser s'il est direct ou indirect ... autorisé ou interdit.

De plus, la largeur de la queue de la bande ou ce que l'on appelle l'énergie d'Urbach (E_U) et le coefficient d'extinction (k) peuvent être également obtenues. Le coefficient d'absorption est exprimé par la règle d'Urbach comme suit [67] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu / E_u) \quad (\text{Eq II.13})$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{Eq II.14})$$

Où : α_0 est une constante, l' E_U est l'énergie d'Urbach. et λ la longueur d'ondes.

Pour des couches minces, un spectre de transmittance optique est bien approprié par rapport à des autres. Les spectres de transmission optique des films minces de **NiO** [64] sont représentés sur la **Figure II.25 (1-a)**. L'écart de bande optique (E_g) a été calculé à partir des spectres de transmission en utilisant la méthode de Tauc **Figure II.25 (1-b)**.

Pour les poudres et les liquides, un spectre d'absorbance optique est bien approprié par rapport à des autres. Le coefficient d'absorption (α) peut être recalculer à l'absorbance (A) parce qu'il y'a une proportionnalité entre les deux et sans tenir compte de l'épaisseur (d) de l'échantillon, par conséquent, α est remplacé par A dans les calculs, ou il peut être aussi calculé en utilisant la relation bien connue déduite de la relation de Beer-Lambert, $\alpha = 2.303A / t$, où t est la longueur du trajet de la cuvette en quartz ($t= 1$ cm) et A est l'absorbance déterminée à partir du spectre UV-visible [68]. Comme le montre la **Figure II.25 (2-c)**. À partir de l'extrapolation de la région linéaire de la courbe, l'écart de bande d'énergie optique autorisé direct a été de 4.22 eV.

2) Méthode différentielle

La méthode différentielle peut également être utilisée pour obtenir la largeur de la bande interdite E_g à partir des spectres d'absorbance ou de transmittance. En faisant la dérivée première de l'absorbance ou transmittance par rapport à l'énergie des photons ou la longueur d'ondes comme celui-ci : ($dA / d\lambda$), ($dT / d\lambda$) ou (dA / dE), (dT / dE) et en trouvant le maximum dans le spectre dérivé aux côtés inférieurs de l'énergie [69]. La dérivée de transmittance ($dT / d\lambda$) est

représentée dans la **Figure II.25 (1-c)**, ainsi que, la dérivée d'absorbance ($dA / d\lambda$) est représentée dans l'encart de la **Figure II.25 (2-a)**, qui sont utilisées pour estimer les gaps optiques de films minces de NiO [64] et SnO₂ [65], respectivement.

3) Méthode de Kubelka-Munk

La spectroscopie d'absorption UV-Vis est fréquemment utilisée pour caractériser les films minces à semi-conducteurs. En raison de la faible diffusion dans les films solides, il est facile d'extraire les valeurs de E_g de leurs spectres d'absorption en connaissant leur épaisseur. Cependant, dans les échantillons colloïdaux tels que les poudres, l'effet de diffusion est amélioré car une surface plus superficielle est exposée au faisceau lumineux, et souvent la spectroscopie d'absorption UV-Vis est réalisée en dispersant l'échantillon dans des milieux liquides comme de l'eau, de l'éthanol ou du méthanol. Si la taille de particule de l'échantillon n'est pas assez petite, elle précipite et le spectre d'absorption est encore plus difficile à interpréter. Afin d'éviter ces complications, il est souhaitable d'utiliser DRS : Diffusion Réflectance Spectroscopie, ce qui permet d'obtenir E_g de matériaux non supportés. [70]

Kubelka-Munk [K-M] ou la fonction de rémission est l'une des meilleures méthodes pour déterminer les calculs de réflectance pour l'échantillon de poudre ou de solides. On constate que le coefficient d'absorption (α) est proportionnel à l'absorbance et, à son tour, l'absorbance est proportionnelle à la réflectance, $F(R)$. Par conséquent, α est remplacé par $F(R)$ dans les calculs. La réflectance est donnée par :

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{Eq II.15})$$

Le gap optique est calculé en utilisant cette équation de Kubelka-Munk $F(R)$ [71]. Dans cette équation $[F(R) hv]^2$ est tracée par rapport à hv (Photon-énergie incidente) et la ligne extrapolée à $[F(R) hv]^2 = 0$ donne la valeur de la bande interdite en (eV). La **Figure II.25 (3)** représente les données UV – DRS des nanopoudres de ZnTiO₃ [66] en : (a) termes d'absorbance et (b) en termes de réflectance. (C) Méthode de Tauc $[F(R) hv]^2$ vs hv utilisé pour extraire l'écart de bande E_g .

iii) Comment calculer l'épaisseur optique ?

L'utilisation d'un modèle mathématique simple, basé sur la transmission d'une onde électromagnétique dans un système optique multicouche, permet d'analyser les spectres de transmittance expérimentale d'une manière plus rigoureuse pour extraire le plus d'informations

possibles sur les couches minces étudiées. L'épaisseur et la dispersion des indices optiques sont directement accessibles.

La transmittance moyenne d'une couche mince déposée sur les deux côtés du substrat par « Dip-Coating » est donnée par [72] :

$$T_{moy} = \frac{1}{2\Delta d_1} \int_{d_1-\Delta d_1}^{d_1+\Delta d_1} T(d) \cdot \partial d \quad (\text{Eq II.16})$$

Où,
$$T(d) = \left(\frac{N_s}{N_0} \right)^2 \left| \frac{t_{01} \cdot t_{1s} \cdot \exp(-i\beta_1)}{1 + r_{01} \cdot r_{1s} \cdot \exp(-2i\beta_1)} \right|^4 \exp(-\alpha_s \cdot d_s); \quad (\text{Eq II.17})$$

$$\beta_1 = \frac{2\pi \tilde{N}_1 d_1}{\lambda} \quad (\text{Eq II.18})$$

Dont : (r) et (t) sont Les coefficients de réflexion et de transmission de Fresnel, respectivement, (N_0) : l'indice optique de l'air, (N_s) : l'indice optique de substrat, (d) : l'épaisseur optique et (T) : la transmittance théorique.

Un exemple d'ajustement des spectres de transmittance théoriques aux expérimentales des couches minces de CdS déposées sur les deux côtés du substrat est présenté dans la **Figure II.26** [72]. Ils ont trouvé une bonne concordance entre la mesure et les calculs (χ^2 comprise entre 10^{-4} et 10^{-5}). Pour plus d'informations consulter l'article de Mahdjoub et al [72].

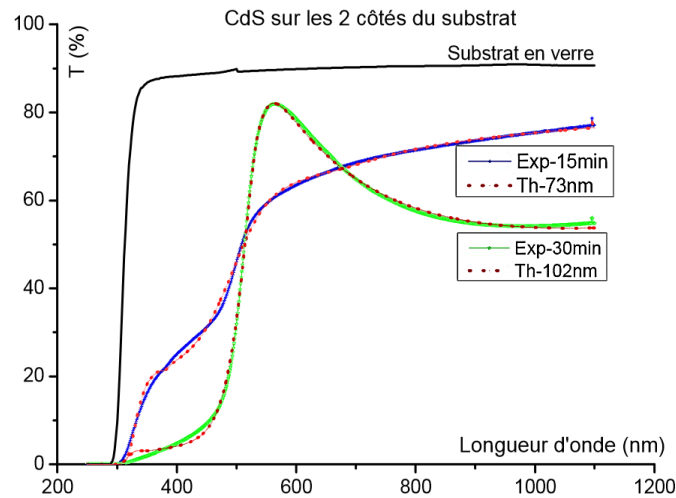


Figure II.26. Transmittance de CdS déposé sur deux cotés du substrat. Temps de dépôt : 15 et 30 min permettent de faire varier l'épaisseur

iv) Appareillage expérimentale

Deux types de spectrophotomètre UV-Vis ont été utilisée dans cette thèse pour des mesures optiques, tels que la transmittance (T) et l'absorbance (A). D'une part, le

spectrophotomètre UV-Vis (Jasko V-630) est utilisé au sein de laboratoire LCAM pour mesurer la transmittance des couches minces de ZnO (cf. **figure II.27 (a)**). D'autre part, le spectrophotomètre UV-Vis (Jasko V-750) est utilisé au sein de laboratoire LCAM pour mesurer l'absorbance des nanopoudres de ZnO (cf. **figure II.27 (b)**).

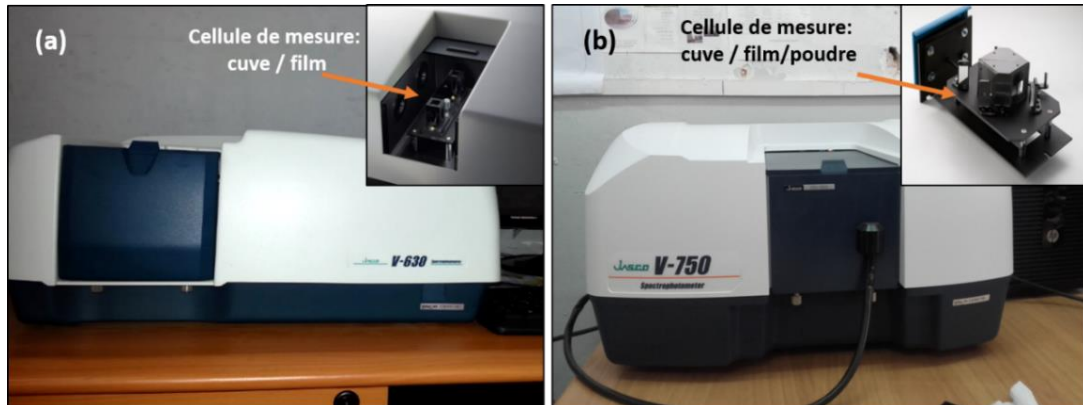


Figure II.27. (a) : Photographie du spectrophotomètre UV-Vis (Jasko V-630). **(b) :** Photographie du spectrophotomètre UV-Vis (Jasko V-750).

II.4.7. Effet Hall et résistivité

Les mesures par effet hall permettent de déterminer : la conductivité σ , la résistivité ρ , la densité N et la mobilité μ des porteurs de charges dans les films minces. L'effet Hall est un phénomène bien connu dans le domaine de l'électromagnétisme des matériaux. Il porte le nom de son découvreur en 1879, l'américain Edwin Hall.

i) Principe

Lorsqu'un courant électrique traverse un matériau conducteur immergé dans un champ magnétique perpendiculaire à celui-ci, il apparaît une tension, appelée tension de Hall, dans une direction perpendiculaire à la direction du courant et du champ magnétique. Cette expérience permit à Edwin Herbert Hall de déterminer le type des porteurs de charge dans un matériau conducteur grâce au signe de la tension de Hall. En effet, les porteurs de charge (électrons et trous) sont déviés de leur trajectoire dans le plan de manière différente par la force de Lorentz exercée par le champ magnétique (cf. **Figure II.28**) [73, 74].

Pour effectuer la mesure, on fait donc circuler selon \vec{x} un courant électrique I_x dans l'échantillon que l'on place dans un champ magnétique \vec{B} (**Figure II.28**). À l'équilibre, le courant ne pouvant s'échapper dans la direction \vec{y} , la force induite par le champ électrique transversal \vec{E}_{Hall} et la force induite par le champ magnétique (force de Lorentz) doivent s'annuler.

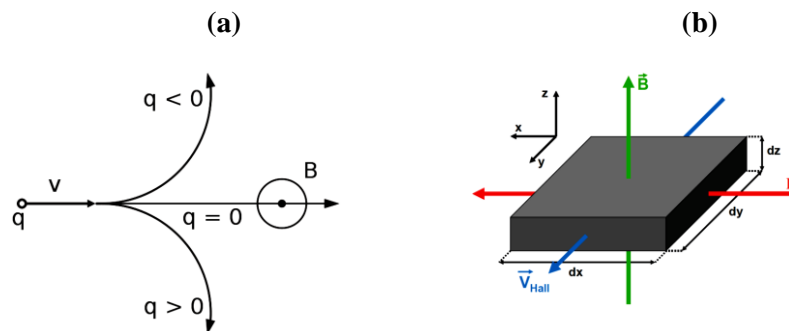


Figure II.28. (a) Trajectoire d'une particule chargée en présence d'un champ magnétique. (b) Principe de l'expérience de Hall sur un échantillon massif [74].

L'expression de la tension de Hall V_{Hall} en fonction du courant injectée du champ magnétique appliquée est donnée par,

$$V_{Hall} = \frac{I_x \cdot B_z}{N \cdot q} = K_{Hall} \cdot I_x \cdot B_z \quad (\text{Eq II.19})$$

avec N la densité surfacique de porteurs en (m^{-2}) et K_{Hall} en (ΩT^{-1}) le coefficient de Hall. La constante de Hall nous renseigne donc sur la charge des porteurs (négatif pour les électrons et positif pour les trous), mais aussi sur leur concentration. Cependant, la mesure de la tension de Hall ne permet de mesurer que la densité surfacique de porteurs N . Pour pouvoir obtenir la densité volumique de porteurs, il est nécessaire de connaître l'épaisseur de la section traversée par le courant. Ceci peut parfois être problématique lorsque le courant peut circuler par différents canaux de conduction. La surface, les interfaces ou les échantillons constitués d'un empilement de plusieurs couches conductrices peuvent induire des canaux de conduction parallèles. La non homogénéité des échantillons peut aussi entraîner une non homogénéité du transport électrique et une sur estimation de la section de l'échantillon traversée par le courant.

ii) Appareillage expérimentale

Le Ecopia HMS-3000 Hall Measurement System est un système complet de mesure de la résistivité ρ , de la concentration du porteur volumique N_v et de la mobilité des semi-conducteurs μ . Le HMS-3000 comprend un logiciel avec une fonction de courbe I-V pour vérifier l'intégrité ohmique des contacts d'échantillons créés par l'utilisateur. Les systèmes peuvent être utilisés pour caractériser divers matériaux (N Type & P Type), métaux, à température ambiante 300K et température de l'azote liquide 77K. Source de courant appliquée est entre 1nA-10nA et la plage de tension d'entrée est de +/- 12V. Ce dispositif « HMS-3000 » (cf. **Figure II.29**) a été utilisé au sein de laboratoire LCAM, université Larbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi pour analyser les propriétés électriques des couches minces élaborées.



Figure II.29. (a) : Montage expérimental de l'effet Hall se compose de : (b) Ensemble d'aimants et cryostat avec densité de flux magnétique de 0.55T et 1.0T, (c) La carte à clipser Spring SPCB-1 comme un support d'échantillon, et (d) : logiciel.

Références bibliographiques :

- [1] J. Dutta, H. Hofmann, Self-organization of colloidal nanoparticles, Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, 9 (2004) 617-640.
- [2] J. Ebelmen, Untersuchungen über die Verbindung der Borsäure und Kieselsäure mit Aether, Ann. Chim. Phys. Ser, 57 (1846) 319-355.
- [3] J. Livage, The sol-gel process, revue verre, 6 (2000).
- [4] J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press (1990).
- [5] O.S. Sakka, Handbook of sol-gel science and technology: Processing, characterization and applications, Klumer Academic Publishers (2004).
- [6] J. Livage, De l'art du feu a la chimie douce, Academic des sciences (2002).
- [7] F. Collignon, Techniques de l'ingénieur : Cahier technologique Sol-Gel, Certech asbl, B-7180 Seneffe – Belgium (2008).
- [8] <https://str.llnl.gov/str/May05/Satcher.html>, Novel Materials from Sol-gel Chemistry, Lawrence Livermore National Laboratory (2005).
- [9] J. Phalippou, L. Kocon. Techniques de l'ingénieur: Aerogels -Aspects fondamentaux, T.I. Paris Editions, France (2013).
- [10] J. Livage, Sol-gel synthesis of solids, Encyclopaedia of Inorganic Chemistry, R. Bruce King and. John Wiley edition, New-York, (1994) 3836-3851.
- [11] C.J. Brinker, G.W. Sherrer, Sol-Gel Science: The Physic and Chemistry Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego (1989).
- [12] J. Livage, P. Barboux, M. Navabi, P. Judeinstein, Ionic Properties of Oxide Gels, Symposium M – Solid State Ionics I, 135 (1988) 131.
- [13] John N. Hay, David Porter and Hema M. Raval, A versatile route to organically-modified silicas and porous silicas via the non-hydrolytic sol–gel process, J. Mater. Chem,10 (2000) 1811-1818.
- [14] L. L. Hench, J. K. West, the sol-gel process, Chem. Rev., 90 (1990) 33-72.
- [15] S. Rabastes, Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel, thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon (2002).
- [16] C.J. Brinker, A.J Hurd, G.C Frye, P.R. Shunkand and C.S. Ashley, Sol-Gel Thin Film Formation, J. Ceram. Soc. Japan, 99 (1991) 862.

- [17] D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven, the model of the spin-coating process presented here accounts for variations of concentration, *J. Imaging Technol*, 13 (1987)122-130.
- [18] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, C.S. Ashley, Fundamentals of sol-gel dip coating, *Thin Solid Films* 201 (1991) 97-108.
- [19] C.J. Brinker, A.J. Hurd and K.J. Ward, Fundamentals of Sol-gel thin films formation, Machenzie and Ulrich, Wiley, New York (1988).
- [20] <http://recherche-technologie.wallonie.be/fr/ressources/publications/cahiertechnologique-sol-gel.html> (2013).
- [21] G.W. Sherer, Theory of Drying, *J. of Am. Ceram. Soc*, 73 (1990) 3-14.
- [22] B. J. Norris, J. Anderson, J. F. Wager and D. A. Keszler, Spin-coated zinc oxide transparent transistors, *J. Phys. D: Appl. Phys*,36 (2003) L105-L107.
- [23] P. Budrugaec, V. Muat and E. Segal, Preparation of magnetic nanocrystalline Mn_{0.5}Mg_{0.5}Fe₂O₄ and kinetics of thermal decomposition of precursor, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 88 (2007) 699–702.
- [24] G. Srinivasana,b, N. Gopalakrishnanc, Y.S. Yud, R. Kesavamoorthye, J. Kumara, Effect of heat and time-period on the growth of ZnO nanorods by sol-gel, *Superlattices and Microstructures*, 43 (2008) 112–119.
- [25] H. Bahadur, A. K. Srivastava, R. K. Sharma, S. Chandra, Morphologies of Sol–Gel Derived Thin Films of ZnO Using Different Precursor Materials and their Nanostructures, *Nanoscale Res Lett. Vol. 2* (2007) 469–475.
- [26] X. Zhou, T. Jiang, J. Zhang, J. Wang, Z. Zhu, Humidity Sensor Based on Quartz Tuning Fork Coated with Sol-Gel-Derived Nanocrystalline Zinc Oxide Thin Film, *Sens. Actuators B: Chem*, 123 (2007) 299–305.
- [27] A.M.P. Santos, Edval J. P. Santos, High quality c-axis oriented thin ZnO film obtained at very low pre-heating temperature, *materials letters*, 61 (2007) 3432-3435.
- [28] M. Wang, J. Wang, W. Chen, Y. Cui, L. Wang, Effect of Preheating and Annealing Temperatures on Quality Characteristics of ZnO Thin Film Prepared by Sol-Gel Method, *materials chemistry and physics*, 97 (2006) 219-225.
- [29] Y. Huang, J. H. Du, L. Gao, Y. Hu, Preparation and photoluminescence properties of ZnO/amorphous-BaTiO₃ thin-films by sol–gel process, *materials letters*, 60 (2006) 3818-3821.
- [30] S. Hwangbo, Y-J. Lee, K-S. Hwang, Growth, structure and optical properties of ZnOthin film deposited on glass substrate prepared by sol-gel process, *Ceramics International*, 34 (2008) 1237–1239.
- [31] N. Kumar, R. Kaur, R.M. Mehra, Photoluminescence studies in sol–gel derived Zno films, *Journal of Luminescence*, 126 (2007) 784–788.
- [32] R.E. Marotti, C.D. Bojorge, E. Broitman, H.R. Cánepa, J.A. Badán, E.A. Dalchiele, A.J. Gellman, Characterization of ZnO and ZnO:Al thin films deposited by the sol-gel dip-coating technique, *Thin Solid Films*, 517 (2008) 1077-1080.
- [33] J.M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen, J. Barton, *Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration*, Presses polytechniques et universitaires romandes (2005).
- [34] B. Grambow, N. Michel, Solubilité des solides dans l'eau : propriété de surface ou du solide, *Les 6^{-ème} Journées scientifiques de Marcoule, Subatech, Nantes*, (2006) 1-53.
- [35] [Cancerweb.ncl.ac.uk](http://cancerweb.ncl.ac.uk), Online Medical Dictionary, Newcastle University (2009).
- [36] V. G. Dubrovskii, Nucleation Theory and Growth of Nanostructures, *J NanoScience and Technology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2014).
- [37] D.V. Ragone, *Thermodynamics of Materials*, John Wiley & Sons,Inc, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore (1994).
- [38] M.A. Larson, Solute Clustering and Secondary Nucleation. Conference on Advances in Industrial Crystallization., College of Engineering Iowa State University (1990).
- [39] V. Peres. P. Dehaut, application de la maturation d'ostwald a la croissance de precipites de Cr₂O₃ dans L'UO₂ polycristallin, B.P. 85 X 38041 Grenoble Cedex France (1976).
- [40] R. Viswanatha and D.D. Sarma, Growth of Nanocrystals in Solution, *Nanomaterials Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2007).
- [41] W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank, The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces, *Phil. Trans. Royal Soc. London*, 243 (1951) 299.
- [42] M.C. Roco, the emergence and policy implications of converging new technologies integrated from the nanoscale, *Journal of Nanoparticle Research*, 7(2005) 129–143.
- [43] K. Weggen, G. Pusch, H. Rischmüller, Oil and Gas, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA,Weinheim (2000).
- [44] A. Ravaglioli, A. Krajewski, *Bioceramics: Materials · Properties · Applications* Springer Science & Business Media, B.V, (1992).
- [45] A. Bück, E. Tsotsas, K. Sommer, Size Enlargement, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2014).
- [46] M. Farahmandjou, S. Jurablu, Co-precipitation Synthesis of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles by Zinc Nitrate Precursor, *Int. J. Bio-Inorg. Hybr. Nanomater*,3 (2014)179-184.

- [47] S.Y. Purwaningsih, S. Pratapa, Triwikantoro, and Darminto, Nano-sized ZnO Powders Prepared by Co-precipitation Method with Various pH, AIP Conference Proceedings 1710, 030040 (2016).
- [48] N. Srinivasa Rao, Mandava V. Basaveswara Rao, Structural and Optical Investigation of ZnO Nanopowders Synthesized from Zinc Chloride and Zinc Nitrate American Journal of Materials Science 5 (2015) 66-68.
- [49] B. Fultz, J. Howe, Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, Graduate Texts in Physics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2013).
- [50] W.H. Bragg, W.L. Bragg, The Reflexion of X-rays by Crystals, Proc R. Soc. Lond. A, 88 (1913) 428–38.
- [51] H. P. Myers, Introductory Solid-State Physics, Taylor & Francis (2002).
- [52] C. Barret and T.B. Massalski, Structure of Metals, Pergamon, Oxford (1980) 204.
- [53] C. Suryanarayana, M.G. Norton, X-ray Diffraction-A Practical Approach, Plenum Press, New York and London (1998) 125.
- [54] P Scherrer, Gottinger Nachrichten Gesell 2 (98), (1918).
- [55] P. Larkin, Infrared and Raman Spectroscopy 1st Edition, Elsevier Published (2011) 230.
- [56] John R. Ferraro, Introductory Raman Spectroscopy, Second Edition 2nd Edition, Elsevier Science, (2003) 434.
- [57] M.J. Baker, Caryn S Hughes and Katherine a Hollywood, Biophotonics: Vibrational Spectroscopic Diagnostics, chapter 3: Raman spectroscopy, Morgan & Claypool Publishers (2016)3-13.
- [58] P.M. Chassaing, Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO, thèse de doctorat, Université de Toulouse (2009).
- [59] G. Binning, C.F. Quate, Ch. Gerber, Atomic force microscope, Phys. Rev. Lett, 56 (1986) 930-933.
- [60] Dan Guo, Guoxin Xie and Jianbin Luo, Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications, J. Phys. D: Appl. Phys. 47 (2014) 013001 (25pp). doi:10.1088/0022-3727/47/1/013001
- [61] General layout of a TEM describing the path of electron beam in a TEM (Taken from JEOL 2000FX Handbook).
- [62] D.B. Williams and C.B. Carter Transmission electron microscopy, Plenum (1996).
- [63] P. Hirsch, Electron microscopy of thin crystals, Butterworths (1965).
- [64] B. Saha, K. Sarkar, A. Bera, K. Deb, R. Thapa, Schottky diode behaviour with excellent photoresponse in NiO/FTO heterostructure, Applied Surface Science, 418 (2017) 328-334.
- [65] S. Ghosh, K. Das, K. Chakrabarti and S.K.D, Effect of oleic acid ligand on photophysical, photoconductive and magnetic properties of monodisperse SnO₂ quantum dots, Dalton Trans, 42 (2013) 3434–3446.
- [66] S. Perween, A. Ranjan, improved visible-light photocatalytic activity in ZnTiO₃ nanopowder prepared by sol-electrospinning, Solar Energy Materials & Solar Cells 163 (2017) 148–156.
- [67] J. Tauc, optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, Mat. Res. Bull, 3 (1968) 37-46.
- [68] D.F. Swinehart, The Beer-Lambert Law J. Chem. Educ., 39 (1962) 333.
- [69] M. Becerril, H. Silva-Lopez, O. Zelaya-Angel, Band gap energy in Zn-rich Zn_{1-x}Cd_xTe thin films grown by r.f. sputtering, revista mexicana de física, 50 (2004) 588–593.
- [70] A. Escobedo Morales, E. Sanchez Mora, and U. Pal, Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures, revista mexicana de fisica, 53 (2007) 18–22
- [71] P. Kubelka and F. Munk, Ein Beitrag Zur Optik der Farbanstriche, Z. Tech. Phys, 12 (1931) 593-601.
- [72] A. Mahdjoub, H. Moualkia, L. Remache et A. Hafid, analyse des spectres de transmittance des couches minces par une modélisation mathématique appropriée, Rev. Alg. Phys, 2 (2015).
- [73] L. J. Van Der Pauw, A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, Philips Res. Rep 13 (1958) 44.
- [74] S. Brochen, Propriétés électriques du ZnO monocristallin, thèse de doctorat, Université de Grenoble (2012). France <NNT: 2012GRENI079>. <Tel-00872067>.

Chapitre III

Elaboration des couches minces de ZnO

Sommaire

III.1. Introduction.....	84
III.2. Elaboration des couches minces de ZnO	84
III.2.1. Les paramètres modulables.....	84
III.2.2. Couches minces de ZnO séchées à différentes températures.....	86
III.2.3. Couches minces de ZnO fortement dopées In	87
III.2.4. Couches minces de ZnO dopées Co	88
III.3. Caractérisation des couches minces de ZnO séchées à différentes températures.....	89
III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	90
III.3.2. Analyse par microscope à force atomique (AFM)	92
III.3.3. Analyse par spectrophotomètre UV-vis.....	95
III.3.4. Conclusion	97
III.4. Caractérisation des Couches minces de ZnO fortement dopées In.....	97
III.4.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	98
III.4.2. Analyse par microscope AFM et MEB	99
III.4.3. Analyse par spectrophotomètre UV-vis.....	102
III.4.4. Analyse par l'Effet Hall.....	105
III.4.5. Conclusion	106
III.5. Elaboration des couches minces de ZnO dopées Co.....	107
III.5.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	109
III.5.2. Analyse par microscope à force atomique (AFM).....	112
III.5.3. Analyse par spectrophotomètre UV-vis.....	114
III.5.4. Analyse quantitative des propriétés nano-mécanique (QNM).....	115
III.5.5. Conclusion.....	121

III.1. Introduction

L'élaboration des couches minces de bonne qualité et la maîtrise de ses propriétés structurales, optiques et électriques est un défi de grande envergure. Une bonne maîtrise des procédés expérimentaux permet de modifier les propriétés physiques du matériau en fonction du besoin imposé par le type d'application.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats issus des dépôts réalisés par la méthode sol-gel associée au dip-coating. Tous les outils nécessaires pour cette étude ont été présentés préalablement (cf. Chapitre. II). Nous avons donc déposé des couches minces d'oxydes de zinc sur les substrats de verre. Dans un premier temps, l'influence de la température de séchage sur les propriétés des couches de ZnO non dopé sera étudiée. Puis dans un second temps, l'effet de la concentration de dopage d'Indium et de Cobalt sur les propriétés physiques de ZnO seront également étudiées

III.2. Elaboration des couches minces de ZnO

Dans ce travail, le choix des méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO c'est porté sur la méthode sol-gel associé au dip-coating suite aux multiples avantages qu'elles offrent. En effet, elle conduit à des produits de grande pureté, bonne qualité et permettent de contrôler la composition du matériau final à l'échelle nanométrique. Elle permette également une maîtrise du dopage et de l'épaisseur du revêtement, celui-ci peut être très faible offrant ainsi une moindre utilisation du produit, une faible émission de toxicité et donc un minimum de cout de production.

III.2.1. Les paramètres modulables

Afin d'obtenir des couches minces reproductibles et ayant une bonne adhérence et qualité, les différents paramètres agissant directement sur la solution et le dépôt des films ont été pris en compte selon littérature tels que : les propriétés physico-chimiques du précurseurs, les solvants, les catalyseurs, la molarité, la vitesse de tirage, les substrats, le nombre de trempages (dips). La température et le temps de séchage ainsi que la température et le temps de recuit.

- 1. Nature de solvant** : le solvant est un élément essentiel dans la réaction chimique, il a une grande influence sur les propriétés du matériau déposé [1]. Pour nos préparations, nous avons utilisé l'éthanol.

- 2. Molarité (concentration) :** la concentration de précurseur est un paramètre important dans la méthode sol-gel, elle a une grande influence sur les propriétés des couches préparées tels que la taille des grains et l'épaisseur [2]. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi deux concentrations : 0, 2 M et 0, 3M.
- 3. Vitesse de tirage :** c'est l'un des importants facteurs qui ont une influence sur l'ensemble des propriétés des couches minces déposées par voie sol-gel [3]. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons adopté pour une seule valeur de vitesse de tirage : 0,5 cm/min.
- 4. Substrat :** beaucoup des travaux sont étudiés l'effet de type de substrat sur les propriétés du ZnO [4]. Le choix du verre comme substrat de dépôt dans cette thèse a été adopté en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO ($\alpha_{\text{verre}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible avec un indice de réfraction de 1.51 à 633 nm, un point de ramollissement à 600 °C et aussi pour des raisons économiques. La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante). Le procédé du nettoyage de la surface des substrats est comme suit :
 - Nettoyage par l'acétone pendant 5 min
 - Nettoyage par l'éthanol pendant 5 min
 - Rinçage avec l'eau distillée
 - Séchage par un papier optique
 - Séchage thermique
- 5. Séchage :** Le séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate car elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores ainsi que la décomposition des copolymères de Zn. L'effet de température de séchage (150-400°C) sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques du ZnO fait partie de cette thèse.
- 6. Recuit thermique :** Le recuit des couches minces est une étape d'importance primordiale dans la formation du matériau [5], il permet d'une part l'élimination des espèces organiques (groupes alkyles (-OR)) présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau par la fermeture des pores. D'autres part, le substrat est beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles

ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi une seule température de recuit de 500°C pendant 2 h.

7. Taux et type de dopants : les études bibliographiques ont révélé que l'opération de dopage présente un intérêt applicatif dans les divers domaines technologiques. Le dopant constitue un des points clés de ce travail de thèse ; il a été exploré selon le type et la concentration dans la solution afin d'obtenir des couches ZnO avec meilleures propriétés souhaitées. Le choix des dopants est également régi par le type d'application recherchée, certains sont destinés à améliorer les propriétés électriques comme l'Aluminium (Al) et l'Indium (In) [6, 7], d'autre à améliorer les propriétés magnétiques comme le Cobalt (Co) [8]...etc. Dans notre cas, nous avons utilisés l'Indium (In) et le Cobalt (Co). L'indium est connu pour sa capacité à améliorer les propriétés optoélectroniques du ZnO alors que le cobalt est connu pour sa capacité à améliorer les propriétés ferromagnétiques du ZnO.

III.2.2. Couches minces de ZnO séchées à différentes températures

Dans ce travail, les films minces de ZnO ont été préparés par le procédé sol-gel et déposés sur un substrat de verre par technique de revêtement par immersion (dip-coating). On dissout d'abord 0,3 M d'hydrate d'acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) dans l'éthanol (C_2H_5OH) à température ambiante. Lorsque la solution a été laiteuse, une quantité appropriée de mono-éthanolamine (MEA, C_2H_7NO) a été ajoutée à la solution. Ensuite, la solution mélangée a été agitée à 60 °C pendant 2 h, jusqu'à ce qu'elle devienne claire et homogène. La solution claire a été maintenue pendant 24 h à température ambiante. Les films ont été déposés en immergeant un substrat de verre (Corning Inc. 2947) dans la solution à l'aide d'un dip-coater (KSVDCX2) commandé par l'ordinateur. Les substrats revêtus ont été séchés à des températures différentes (150, 200, 250 et 300 °C) dans un four électrique après chaque opération de trempage (Nabertherm B-180). La procédure d'immersion au séchage a été répétée 20 fois. Les films ont finalement été recuits à 500 °C pendant 2 h. notre but est étudié l'effet de la température de séchage sur les propriétés structurels, morphologiques et optiques du ZnO. La **Figure III.1** montre la procédure d'élaboration des couches minces de ZnO.

La caractérisation structurale des films a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (Philips PANalytical X'Pert PRO). La morphologie de surface a été étudiée à l'aide d'un

microscope à force atomique (Naosurf easy scan 2) et un logiciel de Gwyddion 2.34. Les propriétés optiques ont été étudiées en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis (Jasko V-630).

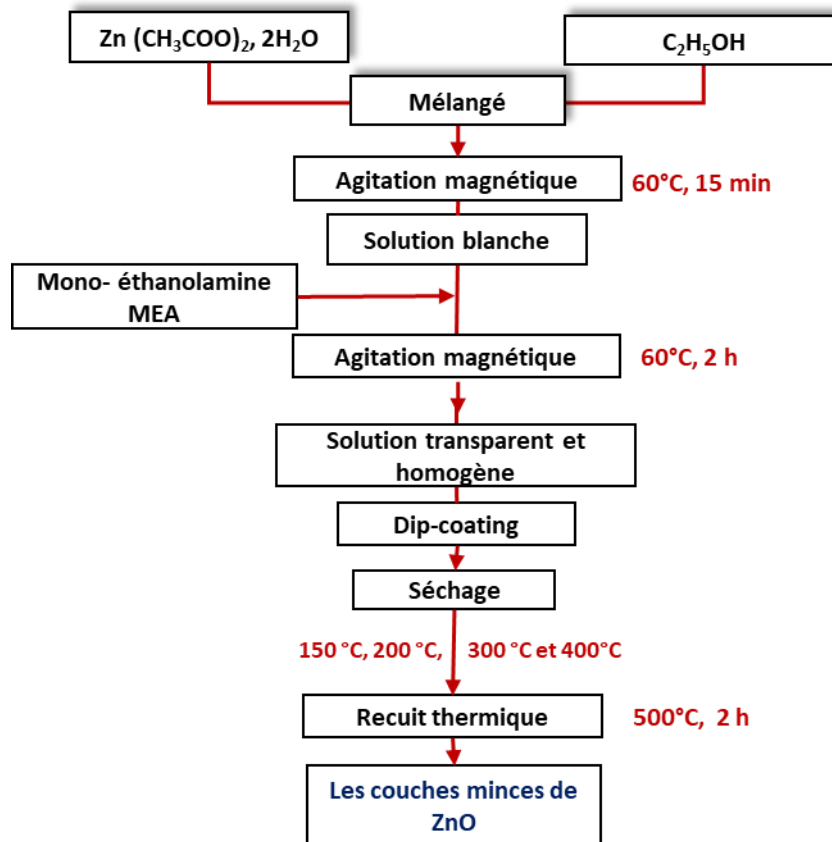


Figure III.1. Schéma synoptique présente la préparation des couches minces de ZnO par la méthode dip-coating.

III.2.3. Couches minces de ZnO fortement dopées In

Les films minces ZnO fortement dopés Indium (IZO) ont été préparés par la méthode de revêtement par immersion sol-gel (dip-coating), en utilisant acétate de zinc di-hydraté (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O) et nitrate d'indium tri-hydraté (In(NO₃)₃·3H₂O) en tant que précurseurs. Ces matières ont été dissoutes dans l'éthanol absolu (C₂H₅OH), la molarité totale étant d'environ 0,2 M. La mono-éthanolamine (MEA) a été ajoutée au mélange en tant que stabilisant et catalyseur. Le mélange a été agité à 60 °C pendant 2 h. Ensuite, les films ont été déposés en immergeant un substrat de verre dans la solution à l'aide d'un dip-coater (KSVDCX2) commandé par l'ordinateur. Les substrats revêtus ont été séchés à haute température de 300 °C dans un four électrique après chaque opération de trempage (Nabertherm B-180). La procédure d'immersion au séchage a été répétée 20 fois. Les films ont finalement été recuits à 500 °C pendant 2 h. Notre but est étudié l'effet de concentration élevée d'indium sur les propriétés structurales,

morphologiques, optiques et électriques du ZnO. Les films minces IZO ont été fabriqués à plusieurs rapports atomiques In/ (In+Zn) : (0, 0,11, 0,16 et 0,33) qui correspond aux échantillons : ZO, IZO11, IZO16 et IZO33, respectivement. La **Figure III.2** montre la procédure d'élaboration des couches minces de ZnO dopées In.

La caractérisation structurale des films a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (Bruker AXS-8D). La morphologie de surface a été étudiée à l'aide d'un microscope à force atomique A100 d'APEResearch et un logiciel de Gwyddion 2.34. Les propriétés optiques ont été étudiées en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis (Jasko V-630). La caractérisation électrique des films a été réalisée par les mesures de l'effet Hall (HMS-3000).

III.2.4. Couches minces de ZnO dopées Co

Les films minces ZnO dopés cobalt (CZO) ont été préparés par la méthode de revêtement par immersion sol-gel (dip-coating), en utilisant l'acétate de zinc di-hydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et chlorure de cobalt (II) hexa-hydraté ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en tant que précurseurs. Ces matières ont été dissoutes dans l'éthanol absolu ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), la molarité totale étant d'environ 0,3 M. La mono-éthanolamine (MEA) a été ajoutée au mélange en tant que stabilisant et catalyseur. Le rapport molaire de MEA à l'acétate de zinc a été maintenu à 1,0. Pour obtenir une solution claire et homogène, le mélange a été agité à 60 °C pendant 2 h. Les films ont été déposés en immergeant un substrat de verre (Corning Inc. 2947) dans la solution à l'aide d'un dip-coater (KSVDCX2) commandé par l'ordinateur. Les substrats revêtus ont été séchés à haute température de 300 °C dans un four électrique après chaque opération de trempage (Nabertherm B-180). La procédure d'immersion au séchage a été répétée 20 fois. Les films ont finalement été recuits à 500 °C pendant 2 h. Notre but est étudié les propriétés nano-mécaniques du ZnO dopées Co. Les films CZO ont été fabriqués à plusieurs concentrations atomiques de Co (0, 3, 5 at%). La **Figure III.2** montre la procédure d'élaboration des couches minces de ZnO dopées Co. Le **tableau III.1** ci-dessous regroupe les caractéristiques principales des produits utilisés:

Tableau III.1. Caractéristiques principales des produits utilisés

Nom	Structure	Pureté	Fournisseur
Acétate de Zinc di-hydraté	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	98%	Sigma-Aldrich
Mono-éthanolamine (MEA)	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99%	Sigma-Aldrich
Ethanol absolue	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99.8%	Sigma-Aldrich
Nitrate d'Indium tri-hydraté	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99.9%	Sigma-Aldrich
Cobalt Chloride Hexa-hydrate	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97%	Sigma-Aldrich
Acétone	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	99.9%	Sigma-Aldrich

La caractérisation structurale des films a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (Philips PANalytical X'Pert PRO). Les études morphologiques et nano-mécaniques ont été effectuées à l'aide d'un microscope à force atomique multimodale PF-QNM (Bruker, Billerica, États-Unis) fonctionnant en mode Tapping (TM) et un logiciel d'analyse Nanoscope version 1,5. Les propriétés optiques ont été étudiées en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis (Jasko V-630).

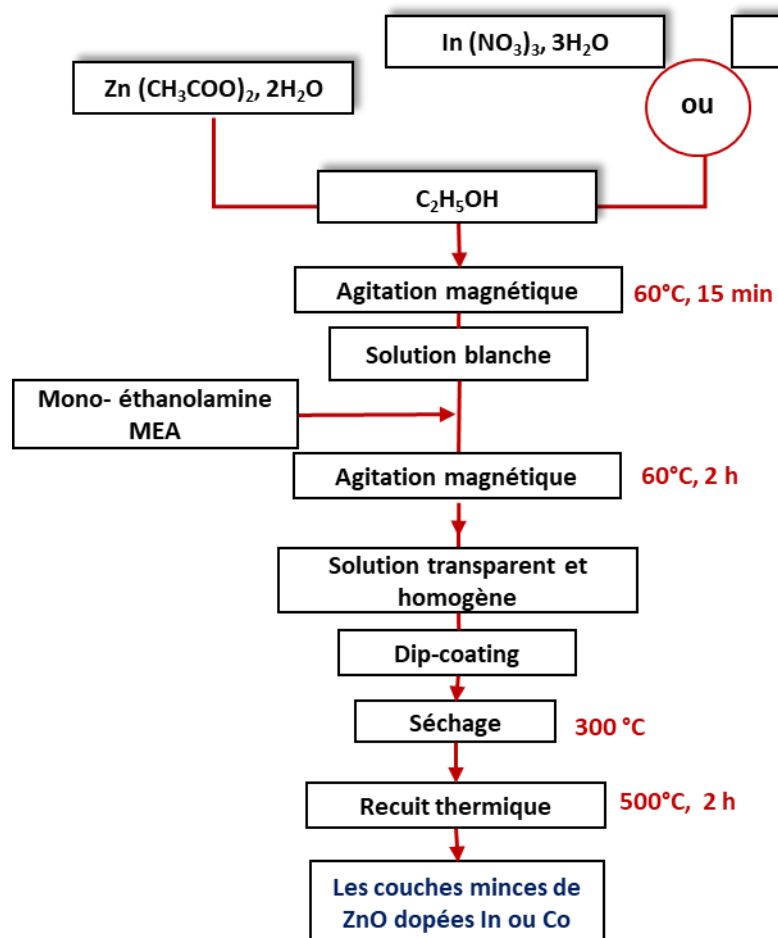


Figure III.2. Schéma synoptique présente la préparation des couches minces de ZnO dopées In ou Co par la méthode dip-coating.

III.3. Caractérisation des couches minces de ZnO séchées à différentes températures

La température de préchauffage, également connue sous le nom de température de séchage, est couramment utilisée dans le traitement sol-gel entre les couches ultérieures. Ceci est fait pour évaporer le solvant et éliminer la plupart des composés organiques. La structure en cristal de wurtzite hexagonale est la structure la plus thermodynamiquement stable pour l'oxyde de zinc (ZnO). Cette structure hexagonale fermée a un arrangement d'atomes de zinc et d'oxygène au site tétraédrique. Dans les structures de wurtzite, il manque une asymétrie inhérente, ce qui entraîne une croissance anisotrope le long de l'axe c. Cette croissance est perpendiculaire à la

surface du substrat ou le ZnO est représenté par le pic (002). Il a été démontré par Li et al [9] que l'orientation (002) a la vitesse de croissance la plus rapide.

La plupart des publications n'utilisaient qu'une seule température de préchauffage. Dans le cas rare où la publication utilisait une justification pour cette température particulière. En fondant sa décision sur une publication antérieure. Quelques études ont utilisé deux ou plusieurs températures de préchauffage [10-13]. Kim et al [14] ont étudié l'effet de la température de séchage sur l'acétate de zinc (Zn-Ac), l'isopropanol et le système chimique de la mono-éthanolamine (MEA).

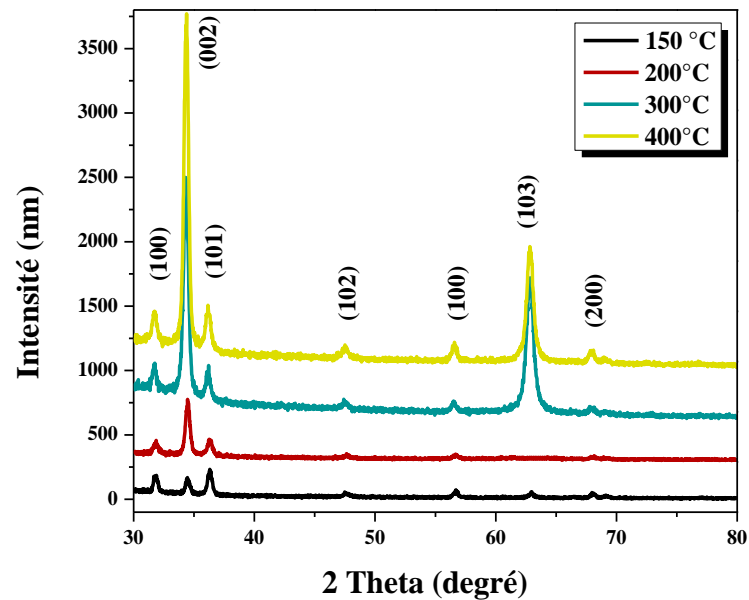
Dans cette étude, l'effet de température de séchage sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films minces de ZnO a été étudié, la gamme de température choisie était de 150 °C à 400 °C.

III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

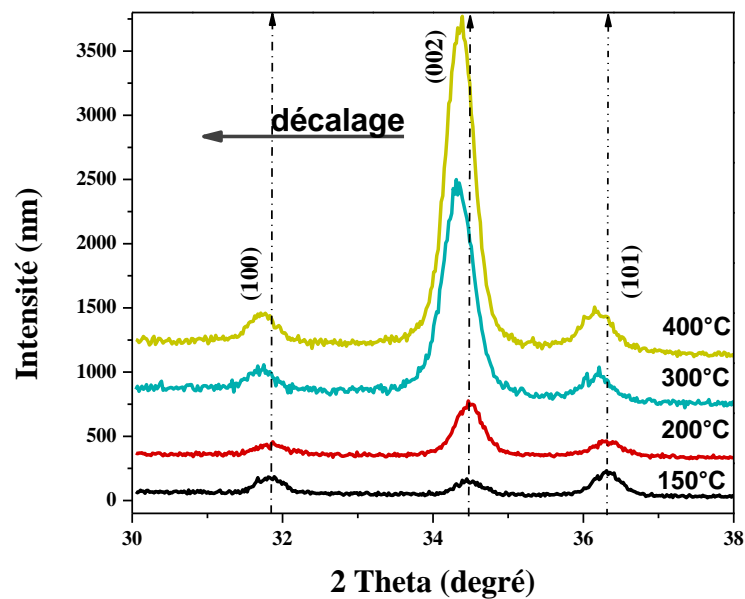
La **Figure III.3** montre les motifs de diffraction des rayons X (XRD) des films minces de ZnO séchés à différentes températures : 150 °C, 200 °C, 300 °C et 400 °C. Ces températures ont été choisies en fonction des propriétés physico-chimiques du Zn-Ac, éthanol et MEA. D'après le diagramme de diffraction, les pics observés autour : 31.9, 34.64, 36.40, 47.79, 56.89 et 63.16° correspondent aux directions (hkl) de ZnO : (100), (002), (101), (102), (110) et (103) respectivement. JCPDS [carte no 36-1451]. De plus, lorsque la température de séchage augmente, l'intensité des pics augmente, ce qui signifie l'amélioration de la cristallinité du ZnO. Avec plus d'exactitude, dans le cas de séchage à 150 °C, les pics de diffraction (100), (002) et (101) sont apparus. Cependant, le film mince de ZnO séché à 200 °C présente une petite croissance préférentielle selon l'axe-c (002). Dans le cas de séchage à des températures 300 °C et 400 °C, un nouveau pic de diffraction élevé (103) est apparu, ce dernier est considéré comme une direction préférentielle de croissance additionnelle à la direction (002). Par conséquent, la température de croissance élevée peut favoriser les atomes de Zn et O pour diffuser à des positions d'équilibre, selon les directions (002) et (103). Yunlan Wang et al [15] a suggéré que l'origine de la diffraction (103) pourrait être liée à la structure de surface du film ZnO, qui pourrait être affectée par le mouvement ou la diffusion d'atomes au stade final du processus de dépôt.

Étant donné que la température de décomposition thermique de métaloxane de zinc est de 240 °C et les points d'ébullition d'éthanol et de MEA sont respectivement de 78 et 170 °C

[16], des températures de séchage supérieures à 240 °C doivent être nécessaires pour que ces solvants se vaporisent complètement. Lorsque la température de séchage est élevée, la vaporisation des solvants et la décomposition thermique de métalloxane de zinc se produiront brusquement et simultanément avec la cristallisation et la probabilité d'élimination de ces composés augmente.



Figures III.3. Motifs de diffraction des rayons X des films minces de ZnO séchés à différentes températures.



Figures III.4. Une partie de diagrammes de diffraction des rayons X agrandie dans la plage de changement de positions des pics (30 – 38 °).

D'autre part, le pic (002) est légèrement décalé vers de petits angles en fonction de températures de séchage (cf. **Figures III.4**), selon la loi de Bragg (cf. **Eq II.4**, pp 61), cela indique une augmentation du paramètre hexagonal c en raison d'une expansion du réseau cristallin. Des informations structurales concernant : l'angle de diffraction (2θ), l'intensité des pics (I), la largeur mi-hauteur (FWHM, β), la taille des cristallites (D) (cf. **Eq.II.9**, pp 62), le paramètre hexagonal (c) (cf. **Eq.II.5**, pp 62) et la distance réticulaire (d) (cf. **Eq.II.4**, pp 61), sont déterminés et représentés dans le **tableau III.2**, respectivement.

Comme on peut le voir dans ce tableau, les valeurs de la FWHM (002) augmentent de 0,35 à 0,46°, la taille cristalline a diminué de 21.63 à 15.50 nm et le paramètre hexagonal c a été augmenté de 5.19 à 5.23 Å lorsque la température de séchage augmente de 150 à 400 °C.

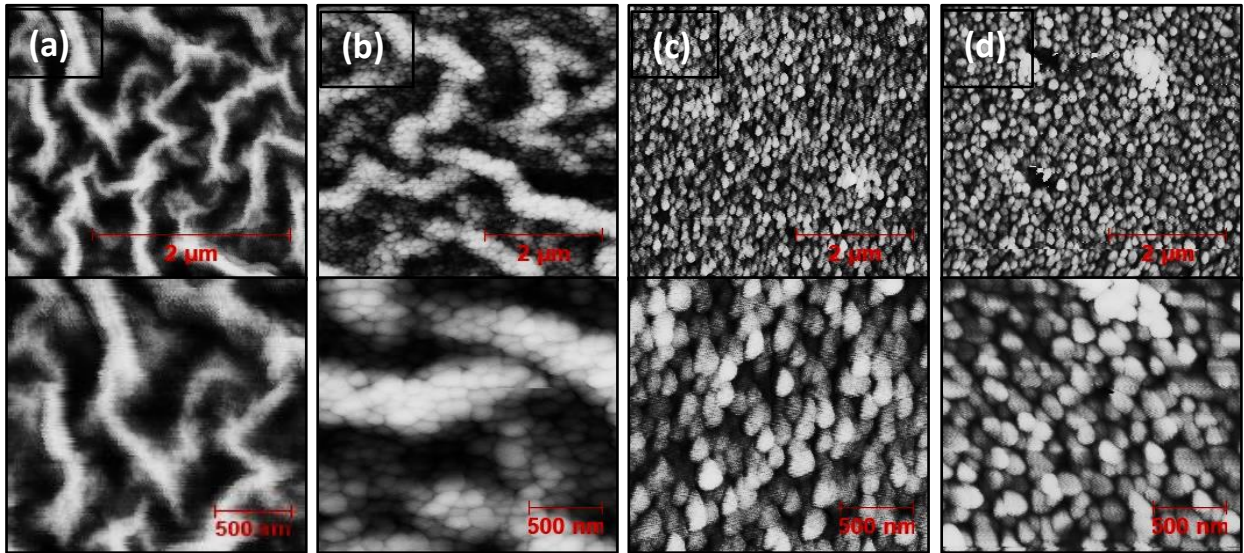
Tableau III.2. Analyse structurale : l'angle de diffraction (2θ), l'intensité (I), la largeur mi-hauteur (FWHM, β), la taille des cristallites (D), le paramètre hexagonal (c) et la distance réticulaire (d).

Température de séchage	Position (°)		Intensité (u, a.)		FWMH (°)		Taille de cristallite(nm)		Paramètres de Maille (Å)	
	$2\theta_{002}$	$2\theta_{103}$	I_{002}	I_{103}	β_{002}	β_{103}	D_{002}	D_{103}	d_{002}	C
150 °C	34.49	-	169.52	0.0	0.35	0.0	21.63	0.0	2.594	5.19
200 °C	34.46	-	765.01	0.0	0.41	0.0	18.38	0.0	2.60	5.20
300 °C	34.30	62.84	2491.83	1704	0.46	0.68	16.39	9.91	2.61	5.22
400 °C	34.37	62.84	3763.78	1999.6	0.46	0.66	15.50	10.22	2.615	5.23

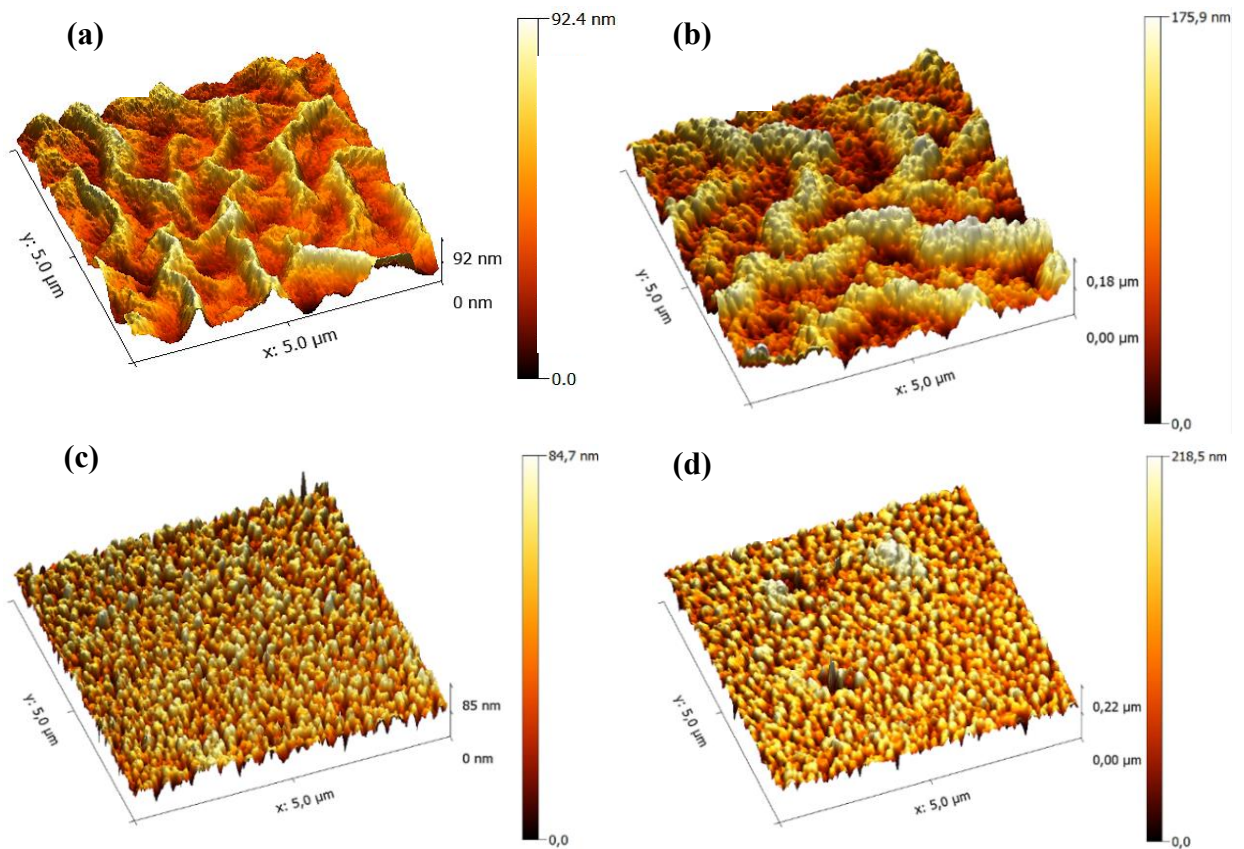
III.3.2. Analyse par Microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique AFM a été utilisé pour déterminer la rugosité (RMS) et la taille moyenne des grains de ZnO. La **Figure III.5** et **6** présentent les images d'AFM en 2D et 3D, respectivement, numérisées en taille $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ et $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

Tout d'abord, les figures montrent clairement la formation d'un dépôt de nanoparticules de ZnO à différentes températures de séchage, ce qui signifie que les films de ZnO ont une nature granulaire sous forme sphérique où la granulométrie augmente avec la température de séchage. En outre, l'augmentation de la température de séchage provoque des films de surface lisse et plus dense, dans lesquels les pores ont disparu à haute température.



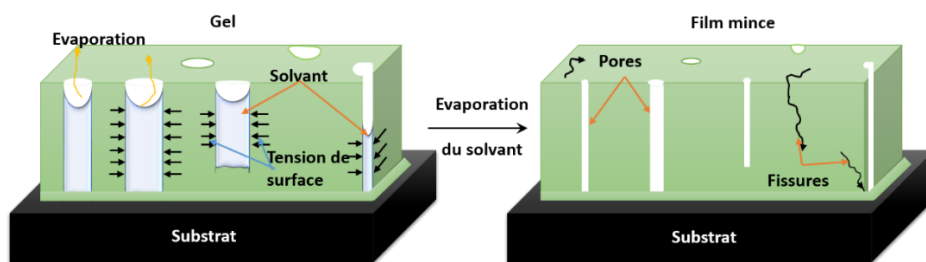
Figures III.5. Images d'AFM en 2D des couches minces de ZnO séchées à différentes températures :
 (a) 150 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C et (d) 400 °C.



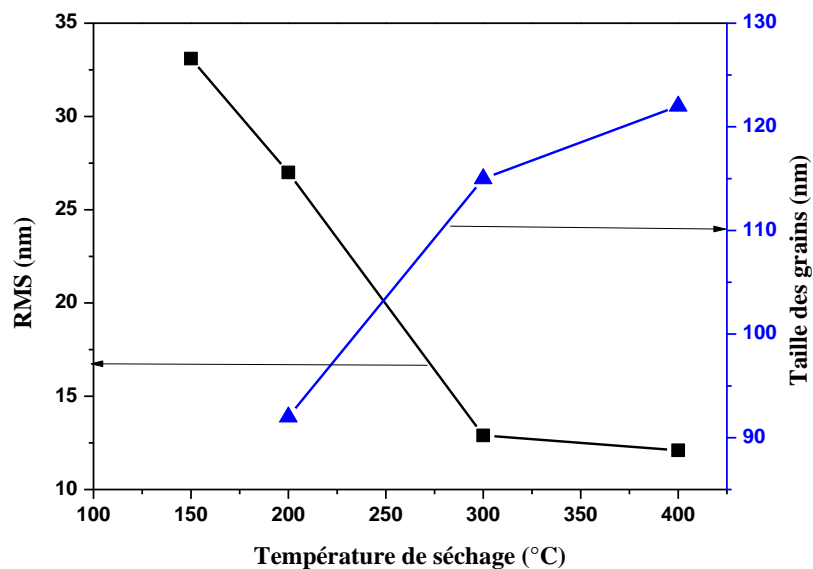
Figures III.6. Images d'AFM en 3D des couches minces de ZnO séchées à différentes températures :
 (a) 150 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C et (d) 400 °C.

Plus de précision, la température de séchage élevée provoque d'une part la décomposition des copolymères de zinc dans les films précurseurs et la formation des petits pores dans les films

déposés. Ces pores seront remplis par une nouvelle solution de précurseur dans le processus de revêtement suivant, ce qui rend les films plus denses [16]. Lorsque les films précurseurs sont séchés à basse température, les copolymères ne peuvent pas se décomposer complètement pendant le processus de séchage. Les copolymères brûleront lors du traitement de recuit et de grandes perforations sont formées dans les films minces de ZnO. D'autre part, la température de séchage élevée provoque l'évaporation du solvant interstitiel, une interface liquide-vapeur apparaît au niveau de la surface d'évaporation. Cela génère des tensions capillaires qui s'exercent sur le réseau solide. Plus le diamètre des pores est petit, plus ces forces capillaires sont violentes et peuvent même détruire les pores eux-mêmes [17], comme schématisé dans la **Figure III.7**.



Figures III.7. Vue schématique proposé présente l'effet de séchage sur un film mince ZnO.



Figures III.8. Variation de la taille des grains et le facteur de la rugosité (RMS) en fonction de la température de séchage.

À partir des images AFM, les calculs statistiques utilisant le logiciel de Gwyddion 2.34 ont été réalisés. La taille des grains et la rugosité RMS de tous les échantillons sont présentés en fonction de la température de séchage dans la **Figure III.8** (ci-dessus). Comme on peut le voir, la taille moyenne des grains augmente significativement de 92 nm à 122 nm par l'effet de séchage, tandis que, la rugosité RMS diminue, ce qui indique une amélioration de la qualité de la surface. Le même comportement a été observé par A. Pakdel et al [16].

III.3.3. Analyse par spectrophotomètre UV-vis

La **Figure III.9** montre les spectres de transmission optique des films minces de ZnO séchés à différentes températures : 150 °C, 200 °C, 300 °C et 400 °C. On peut voir dans cette figure la présence d'une région de haute transparence entre 400 et 1100 nm, les valeurs de transmission se situent entre [77-90%]. En outre, la transmittance optique a été trouvée augmenter lorsque la température de séchage augmente de 150 °C à 400 °C. Cela peut être dû à la diminution de la diffusion optique au voisinage des joints de grains en raison de présence d'une orientation élevée le long de l'axe-c (comme le montre le résultat DRX pour les températures de séchage de 300°C et 400 °C), ainsi que, de présence une surface lisse et uniforme (comme le montre le résultat AFM pour les mêmes températures de séchage).

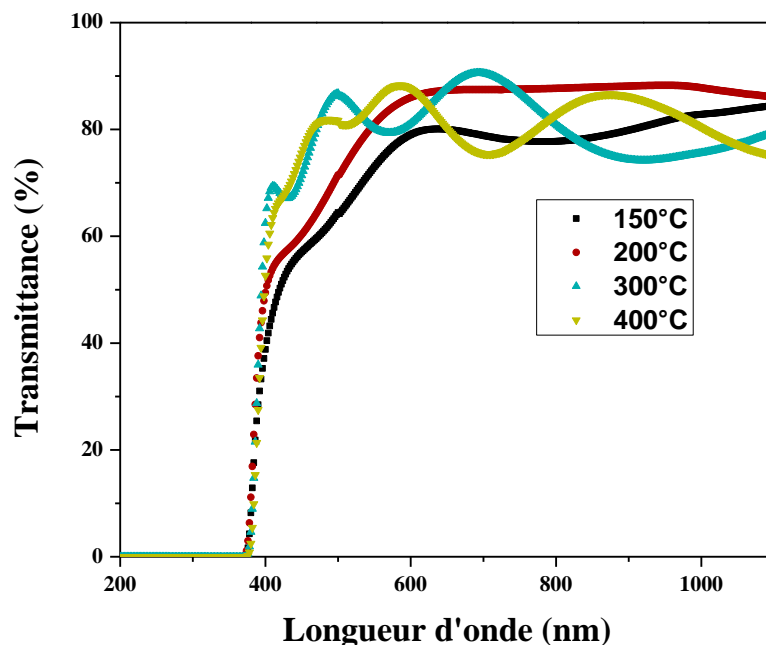


Figure III.9. Spectres de transmission optique des films minces de ZnO séchés à différentes températures : 150 °C, 200 °C, 300 °C et 400 °C.

Plus de précision, dans la gamme visible de longueurs d'onde, nous avons observé des franges d'interférence ; ces franges en raison de réflexions multiples sur les deux interfaces du film, ce qui indique que les films préparés dans ces conditions sont lisses et uniformes [18]. D'autre part, le nombre de franges d'interférence augmente suivant la température de séchage, ce qui indique une épaisseur importante. Le bord d'absorption à des longueurs d'ondes d'environ (~ 375 nm) est très proche de l'écart de bande intrinsèque des films ZnO (3.3 eV).

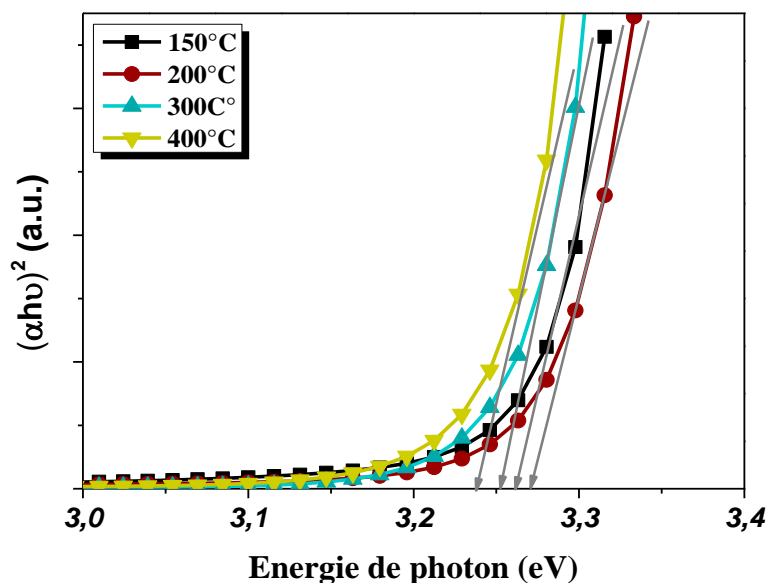


Figure III.10. Dépendance spectrale de $(\alpha h\nu)^2$ et l'énergie de photon ($h\nu$), utilisée pour estimer les valeurs d'écart de bande interdite de ZnO en fonction de la température de séchage.

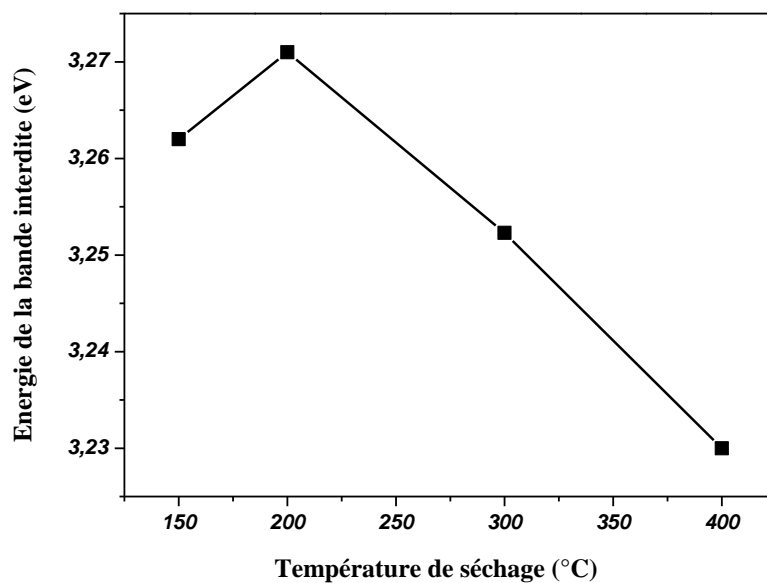


Figure III.11. Variation de l'énergie de la bande interdite des films minces de ZnO séchées à des différentes températures : 150 °C, 200 °C, 300 °C et 400 °C.

À partir de la zone de chute de la transmittance (~ 375 nm), l'énergie de la bande interdite E_g est déduite, en utilisant la formule de Tauc (cf. **Eq.II.10**, pp 74) de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ et puis par extrapolation à $\alpha h\nu=0$ (cf. **Figure III.10**). Comme on peut voir dans la **Figure III.11**, l'énergie de la bande interdite augmente de 3,26 à 3,27 eV lorsque la température de séchage passe de 150 °C à 200 °C et diminue ensuite à 3,23 eV pour une température de séchage de 400 °C. Le décalage vers le rouge de l'énergie de bande optique des films ZnO peut être attribué à l'augmentation de la concentration de porteur libre due à l'augmentation des lacunes d'oxygènes perturbés à haute température de séchage [16].

III.3.4. Conclusion

Les films minces ZnO ont été préparés par le procédé sol-gel en utilisant une technique dip-coating et séchés à différentes conditions de séchage. Les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films ZnO ont été étudiées. La cristallinité des films ZnO a été améliorée en augmentant la température de séchage de 150 °C jusqu'à 400 °C. Les films séchés à 300 °C et 400 °C avaient des orientations préférées selon l'axe-c du direction (002) et la direction (103). La transmittance optique a été également améliorée. Les résultats de cette étude sont en accord avec les résultats des réfs. [13, 16] avec une exception ; la présence d'une nouvelle direction de croissance (103). En raison des bons résultats obtenus dans les deux températures de séchage 300 °C et 400 °C, la température de séchage 300 °C a été gardé afin de préparer les couches minces de ZnO dopées dans cette thèse.

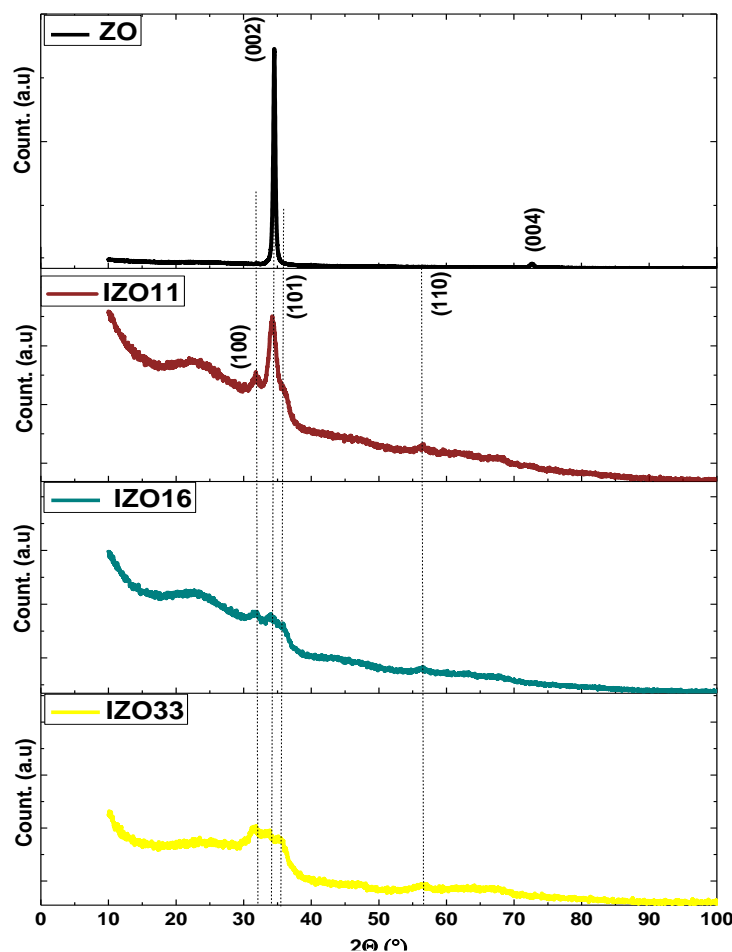
III.4. Caractérisation des Couches minces de ZnO fortement dopées In

Les films minces d'oxyde de zinc dopés Indium (IZO) ont été déposés sur des substrats de verre par la méthode de revêtement par immersion sol-gel avec différentes concentrations d'indium. Dans les littératures, nombreuses études ont été consacrées sur l'étude de faible concentration de dopage par In, quel rapport atomique ($x = \text{In} / (\text{In} + \text{Zn})$) ne dépasse pas 10% [19-22], contrairement au dopage élevé qu'est rarement étudié à cause du prix d'indium [23]. Le but de ce travail est étudié l'effet des forts dopages par In sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques du ZnO, avec un rapport atomique supérieur à 10 at%. Les quantités d'indium consommées seront certainement très faibles par rapport à celles utilisées pour obtenir l'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Les résultats de ce travail ont été acceptés pour

les publier dans un journal scientifique international « Materials Science Poland », indexé par Thomson Reuters.

III.4.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les motifs de diffraction des rayons X des couches minces de IZO déposées sur des substrats de verre avec différents rapports atomiques x d'indium sont présentés dans la **Figure III.12**. Les résultats de l'analyse DRX sont rapportés dans le **tableau III.3**. Les pics de diffraction de tous les échantillons ont été indexés au wurtzite hexagonale ZnO, et aucun pic d'autres phases cristallines n'a été détecté malgré la forte concentration d'indium introduite. Le film ZnO non dopé produit un pic pointu à $34,42^\circ$, qui est attribuable au plan (002) [Fichier JCPDS n° 36-1451] [24], indiquant une orientation préférée de l'axe-c due au phénomène auto-texturé observé fréquemment dans les films ZnO [25 - 27].



Figures III.12. Motifs de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO dopées In avec différents rapports atomiques x .

En outre, l'intensité de pic de diffraction (002) des films ZnO dopés In a été diminuée rapidement avec l'augmentation du rapport atomique x, et la région amorphe commence à apparaître plus. La taille moyenne des cristallites, calculée à l'aide de la formule de Scherrer (cf. **Eq II.9**, pp 62), diminue avec l'augmentation du rapport atomique x. Tout cela indique que l'excès de taux de dopage par l'indium détériore la cristallinité des films. Thumbidurai et al [28] ont rapporté les mêmes résultats dans leur travail consacré aux films minces IZO (avec 10,48% In) obtenus par la technique sol-gel. Ce comportement peut être dû à la différence du rayon ionique entre le zinc (Zn^{2+} : 0.74 Å) et l'indium (In^{3+} : 0.80Å) qui réduit l'incorporation de l'indium dans la matrice ZnO induisant une séparation de l'excès d'indium dans les joints de grains limitant leur croissance. Par conséquent, ces conditions favorisent la croissance de cristallites très fines orientées vers le haut. D'autre part, le pic (002) est légèrement décalé vers les petits angles après le dopage de l'indium, selon la loi de Bragg (cf. **Eq II.4**, pp 61), cela indique une augmentation du paramètre hexagonal c de 5.187 à 5,321 Å en raison d'une expansion du réseau cristallin (voir **tableau III.3**). Un comportement similaire a été rapporté et expliqué en détail par Lim et al [20]. La taille des cristallites a été fortement réduite de 23.1 de 5.1 nm à cause de dopage par l'In.

Tableau III.3. Analyse structurale des spectres (DRX) : angle de Bragg (2θ), intensité de pic (I), la largeur mi-hauteur (β , FWHM) de pic (002), l'espacement inter-réticulaire d, le paramètre hexagonal c et la taille des cristallites D.

Échantillons	$2\theta_{002}$ (°)	I_{002} (u, a.)	FWHM, β (°)	d_{002} (Å)	c (Å)	D (nm)
ZO	34.552	23780	0.360	2.593	5.187	23.1
IZO11	34.202	398	1.034	2.619	5.238	9.3
IZO16	33.982	102	1.887	2.642	5.285	5.1
IZO33	33.775	45	- - -	2.660	5.321	- - -

III.4.2. Analyse par microscope à force atomique (AFM) et électronique à balayage (MEB)

Les caractéristiques morphologiques : la forme et la taille des grains ainsi que la rugosité de surface des films minces de IZO avec différents rapports atomiques x d'In ont été étudiées à l'aide du microscope à force atomique (AFM) et du microscope électronique à balayage (MEB), respectivement. La **Figure III.13** montre les images AFM en 2D et 3D des films minces de IZO préparés par le procédé de revêtement par immersion sol-gel. Pour le ZnO non dopé, les colonnes arrondies orientées vers le haut sont observées, qui sont en accord avec la croissance préférée

(002) déduite de l'analyse DRX. La taille moyenne des grains est d'environ 140 nm alors que la rugosité moyenne RMS est de 3,14 nm indiquant une surface un peu lisse. Cependant, la topographie de ZnO dopée In a été changée d'une structure en colonne arrondie à une structure capillaire et la densité capillaire a été augmentée visuellement en fonction du rapport atomique x de l'indium. Lim et al [20] ont observé par MEB une morphologie similaire sous la forme de nano-tiges (NRs) de sections hexagonales ZnO orientées selon l'axe (002). Contrairement à cela, Nolan et al [29], en incorporant une faible proportion d'indium (3%), trouvent différentes structures avec de grandes plaquettes.

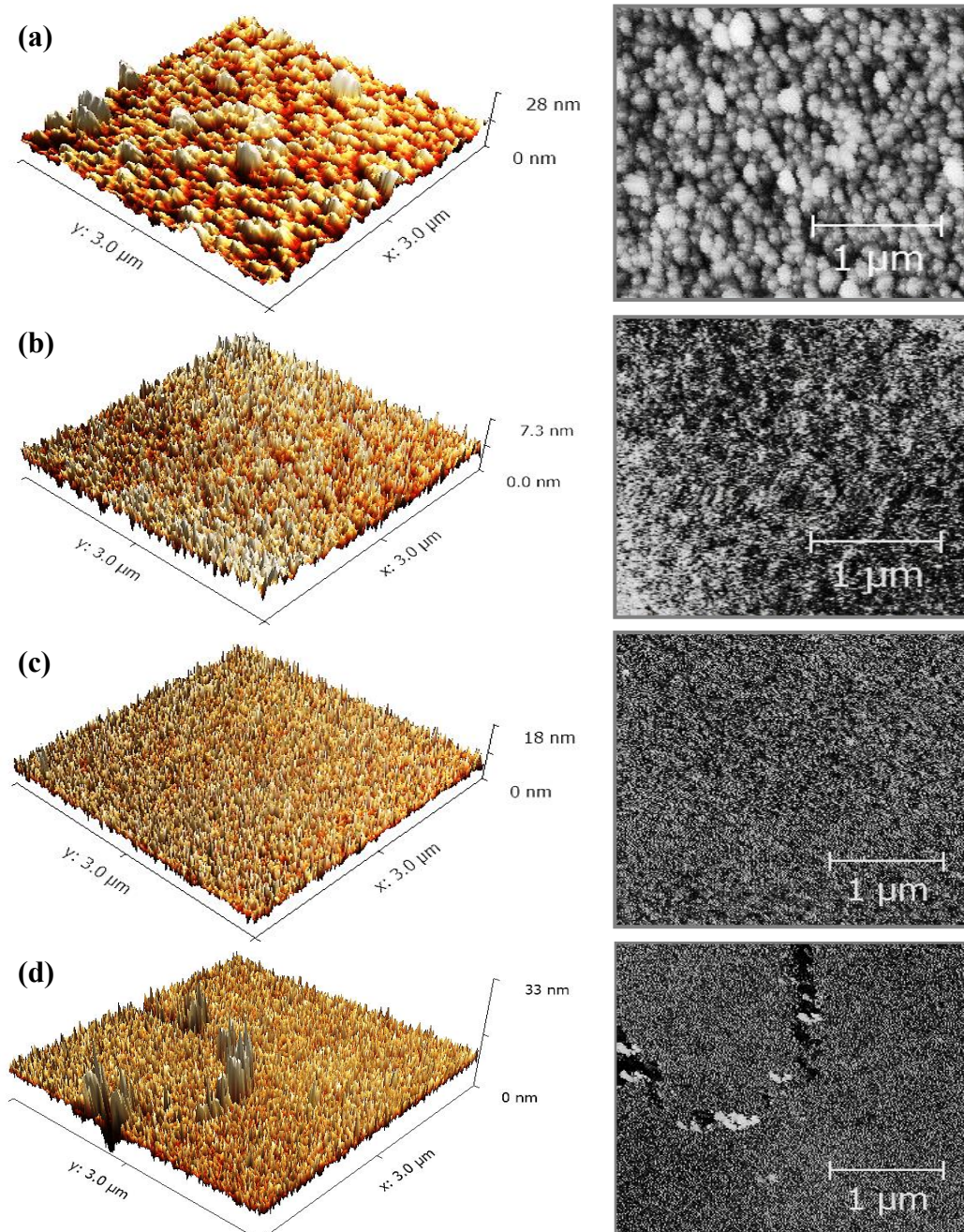


Figure III.13. Micrographes d'AFM des couches minces de IZO avec différents rapports atomiques x d'In : (a) 0.00, (b) 0.11, (c) 0.16 et (d) 0.33. Les images 3D et 2D sont affichées en parallèle.

À partir des images AFM, les calculs statistiques utilisant le logiciel de Gwyddion indiquent que la taille moyenne des grains diminue significativement de 140 nm pour ZnO non dopé à 17,1 nm pour IZO lorsque le rapport atomique x augmente. Ces résultats concordent avec des fines cristallites révélées par l'analyse DRX (**tableau III.3**). Ce comportement peut être attribué à une croissance compétitive entre l'oxyde d'indium amorphe In_2O_3 et la phase cristalline de ZnO, probablement en raison de la forte concentration d'indium. La taille des grains et la rugosité RMS de tous les échantillons sont listées dans le **tableau III.4**. Comme on peut le voir, les valeurs de RMS diminuent lorsque le rapport atomique x croît, ce qui indique une amélioration de la qualité de la surface.

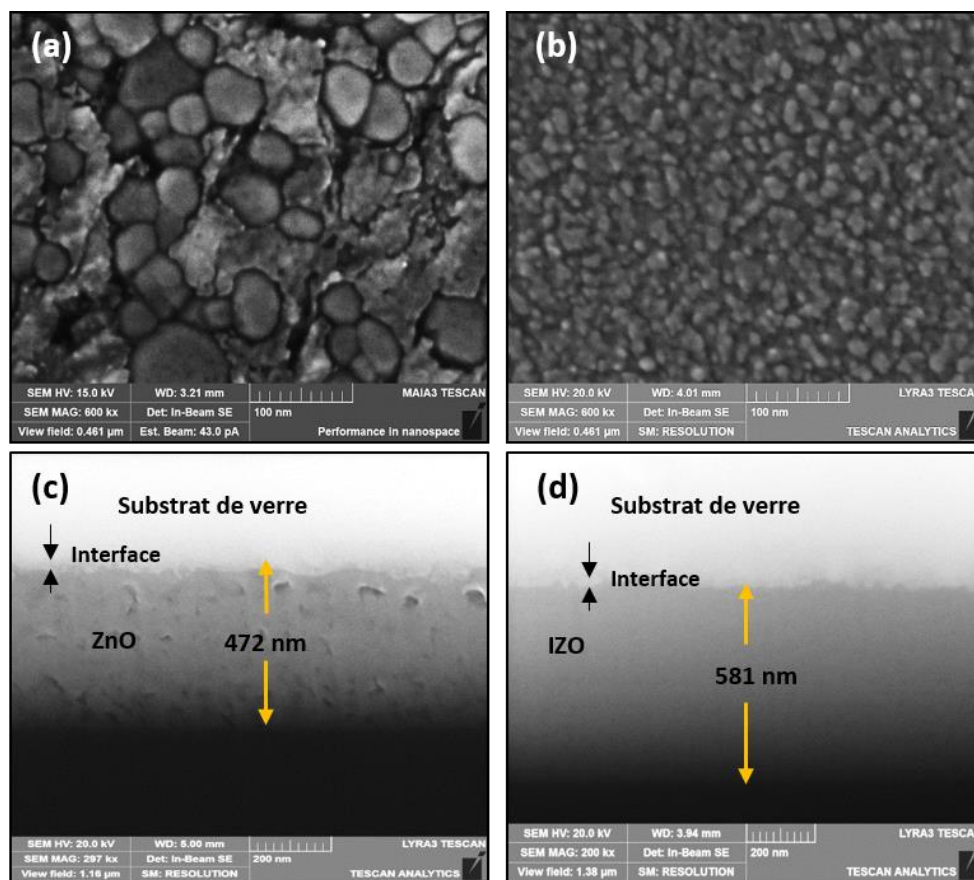


Figure III.14. Micrographes de MEB (FEG-SEM) des couches minces : (a) ZnO, (b) IZO11 et (c, d) sont les coupes transversales de ZO et IZO11, respectivement.

La **Figure III.14** montre les images de MEB en haut vue et en coupe transversale de IZO nano-tiges (NRs) : non dopés et dopés 11% In. Les diamètres typiques de ZO-NRs et IZO11-NRs étaient d'environ 68 et 12.1 nm, respectivement. Comme on peut voir, le diamètre des nano-tiges fortement diminue due au dopage par l'In. En ce qui concerne les coupes transversales, les épaisseurs des films ZO et IZO11 (flèches jaunes) sont : 388 nm et 428 nm, respectivement, On

peut voir bien que l'épaisseur des couches minces augmente lorsque la concentration de dopage par In augmente, tandis que la taille des nano-tiges diminue, ce qui signifie que la croissance de ZnO s'effectue vers le haut.

Tableau III.4. La taille des grains D et la rugosité moyenne (RMS) des couches minces de IZO.

Échantillons	Rapport atomique x $x = \text{In} / (\text{In} + \text{Zn})$	Rugosité moyenne RMS (nm)	Taille des grains D (nm)
ZO	0	3.1	140
IZO11	0.11	1.6	33.1
IZO16	0.16	1.2	20.6
IZO33	0.33	1.1	17.1

III.4.3. Analyse par spectrophotomètre UV-vis

La **Figure III.15** montre les spectres de transmission optique des films minces de IZO préparés avec différents rapports atomiques x d'In. Dans cette figure, une très grande transparence (> 90%) dans la région visible est observée pour les échantillons IZO. La transmittance dépasse celle d'ITO, le rival absolu des TCO les plus commerciaux. Ramamoorthy et al ont trouvé un comportement comparable dans leurs travaux antérieurs [30]. Contrairement à ces résultats, pour une faible concentration de dopage (<8% en poids), Hafdallah et al [19] ont signalé une détérioration de la transparence avec l'augmentation de l'indium.

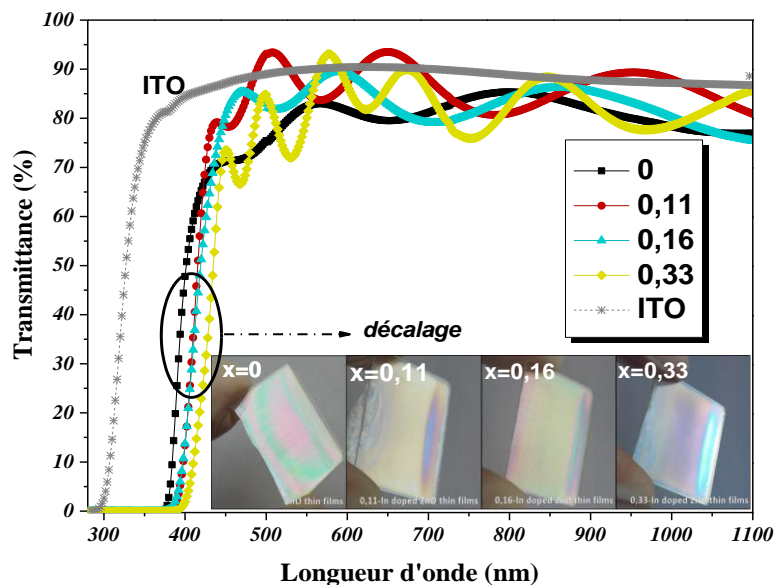


Figure III.15. Spectres de transmission optique des couches minces de IZO avec différents rapports atomiques x d'In.

Par conséquent, on peut conclure que le fortement dopage a un effet important sur les propriétés optiques de IZO. La croissance verticale de l'oxyde de zinc (structure capillaire agissant comme canaux optiques) facilite la transmission du flux de photons et minimise la diffusion de la lumière. Ce comportement pourrait être très bénéfique pour les applications optiques ou solaires. Le flux optique à travers les films minces ZnO en forme de colonne peut être illustré dans la **Figure III.16**.

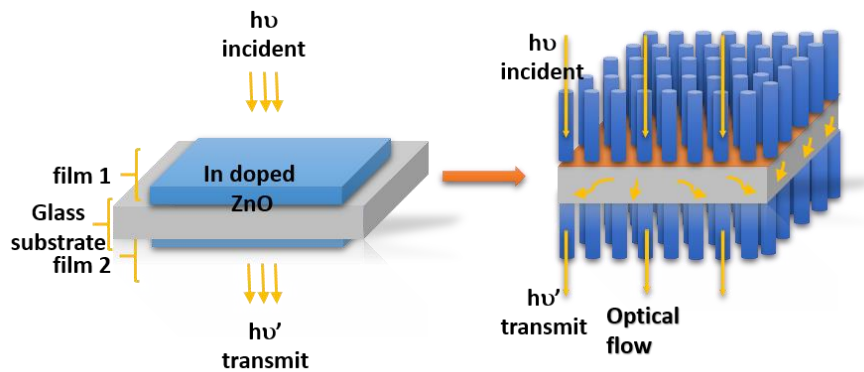


Figure III.16. Vue schématique proposé affichant le flux optique à travers les films minces de IZO.

Dans la région de transparence des spectres, on observe des franges d'interférence en raison de réflexions multiples sur les différentes interfaces qui indiquent que tous les films déposés sont lisses et uniformes [18]. Le nombre de franges d'interférence augmente suite à l'introduction de l'indium, indiquant une augmentation de l'épaisseur optique. Les épaisseurs sont obtenues en ajustant les spectres expérimentaux de transmission par un modèle théorique déterminé par Mahdjoub et al et basé sur la formulation de Swanepoel de la transmittance et la description de Forouhi-Bloomer des indices optiques (cf. **Eq II.16-18**, pp 77) [31, 32]. Il est donc noté (**Figure III.18**) que l'épaisseur augmente avec le rapport atomique x d'In, malgré le fait que la molarité totale de toutes les solutions a été maintenue constante (0,2M). Le dopage à l'indium élevé conduit à une croissance verticale (vers le haut) des films de faible densité avec plus d'épaisseur (la croissance latérale limitée par l'oxyde d'indium). On peut également évoquer l'expansion de la structure hexagonale de ZnO par l'incorporation d'atomes d'indium ayant un rayon ionique supérieur à celui du zinc. Ces épaisseurs calculées sont en accord avec les épaisseurs extraites à partir des images de MEB. D'autres part, nous avons observé un déplacement du bord d'absorption vers les basses énergies avec un rapport atomique x d'In croissant, contrairement à Seung-Yup et al [23] qui ont constaté dans leurs études qu'aucun

changement significatif n'a été observé probablement en raison du faible dopage. Cette différence confirme l'effet du niveau élevé de dopage utilisé dans ce travail.

À partir de la zone de bord d'absorption (environ 380 nm), l'énergie de la bande interdite des films peut être déduite de la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$. Les courbes de Tauc montrées à la **Figure III.17** en utilisant **Eq II.10**, pp 74.

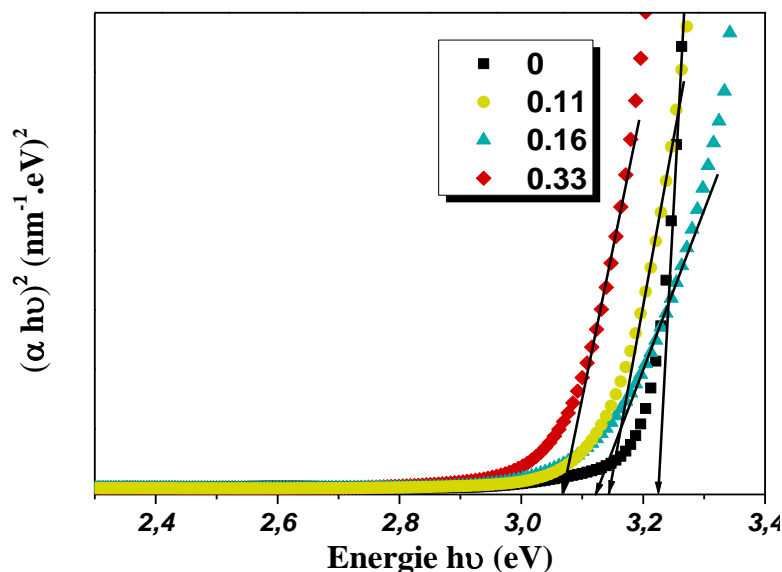


Figure III.17. Dépendance spectrale de $(\alpha h\nu)^2$ et l'énergie de photon $(h\nu)$, utilisée pour estimer les valeurs d'écart de bande optique des couches minces d'IZO en fonction de rapports atomiques x d'In.

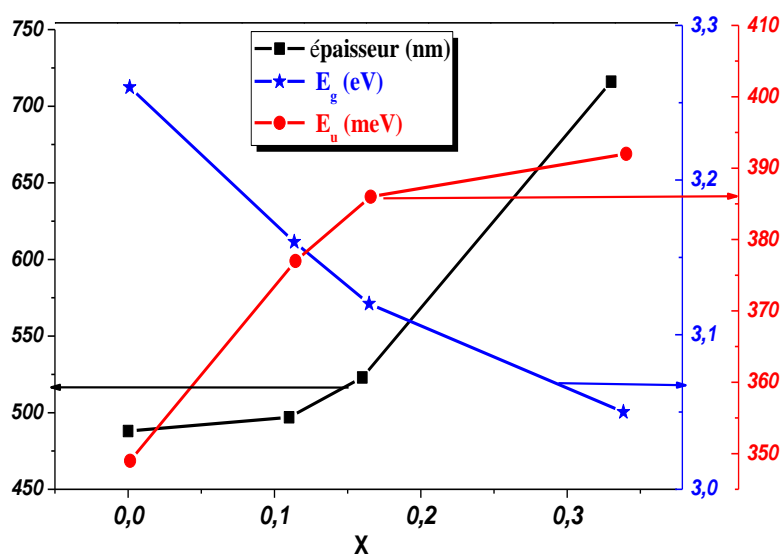


Figure III.18. Variation de l'énergie de la bande interdite (E_g), énergie d'Urbach (E_u) et l'épaisseur des couches minces d'IZO en fonction de rapports atomiques x d'In.

Les valeurs de l'énergie du gap optique de tous les films sont présentées dans la **Figure III.18**. Comme on peut le voir, le gap optique des films de IZO diminue de 3,26 eV à 3,05 eV lorsque le rapport atomique x d'In augmente. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans les travaux antérieurs [19-22] et indiquent que l'indium a été incorporé correctement dans la matrice ZnO. La diminution de l'écart de bande avec le taux de dopage est principalement due à des distorsions dans la structure cristalline causées par l'incorporation des impuretés dopantes. Ce résultat est en accord avec les changements observés sur les motifs de diffraction DRX. Par conséquent, le dopage s'est produit avec succès.

L'incorporation d'impuretés dans un semiconducteur révèle souvent la formation d'une queue de bande dans la limite de l'écart de bande, (Energie de l'Urbach ; U_E). Les valeurs d'énergie d'Urbach déduites des spectres de transmission sont présentées dans le **Figure III.18**. L'augmentation de l' U_E avec l'augmentation du rapport atomique x d'In suggère la détérioration cristalline des films minces de IZO. Ce comportement résulte de l'augmentation de la concentration des défauts qui conduit à une redistribution des états, permettant un plus grand nombre de transitions possible aux bords de bande en diminuant par conséquent l'énergie de l'écart de bande [22, 33].

III.4.4. Analyse par l'Effet Hall

Pour étudier les propriétés électriques des films minces de IZO, leur résistivité (ρ), leur concentration de porteurs de charges (n) et leur mobilité des électrons (μ) ont été déduites par des mesures d'effet Hall pour tous les échantillons. Ces paramètres sont affichés dans la **Figure III.19** et dans le **tableau III.5**.

Tout d'abord, la concentration de porteurs de charges (n) augmente lorsque le rapport atomique x d'In croit, mais il reste presque constant avec un rapport atomique x croissant de 0,11 à 0,33. Cela signifiait que la solubilité solide de l'indium dans ZnO est atteinte. Contrairement à la concentration d'électrons (n), la mobilité (μ) a diminué en augmentant le rapport atomique x, qu'est en accord avec la détérioration cristalline déduite de l'analyse énergétique d'Urbach. La combinaison de ces deux effets dans l'Ohm-low a donné une résistivité minimale de 0,41 Ωcm à concentration 11 at% d'indium. Cependant, une augmentation du rapport atomique x d'In de 0,11 à 0,33 conduit ensuite à augmenter le niveau de la résistivité. Selon des études antérieures [34, 35], il est communément admis que les électrons sont générés par l'ionisation des atomes

interstitiels et des vacances d'oxygène pour ZnO non dopé à laquelle est ajouté l'excès d'électrons apporté par les atomes dopants trivalents qui remplacent Zn [36]. En outre, des résultats similaires [21, 22] constatent que l'excès d'indium est séparé dans les joints des grains, où ces atomes deviennent électriquement inactifs et entravent la mobilité des électrons, augmentant la résistivité des films de IZO [36]. En comparant la résistivité rapportée ici à des travaux similaires, elle est inférieure à $0,84 \Omega\text{cm}$ obtenus par Benhaliliba et al [37], cependant Lim et al ont été mesuré une résistivité de $0,06 \Omega\text{cm}$ à travers un nanofil de $1,03 \mu\text{m}$ [21]. La résistivité mesurée dans notre cas est latérale, donc prend en compte l'effet des joints de grains.

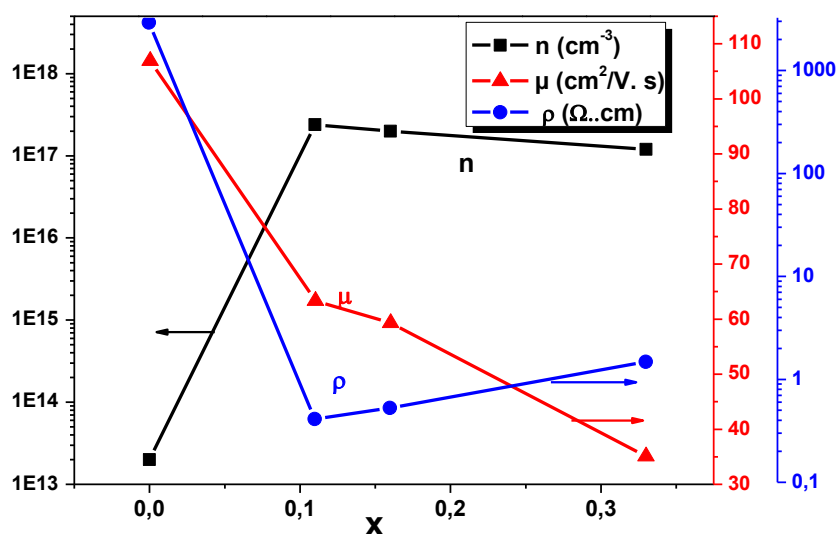


Figure III.19. La résistivité (ρ), la concentration du porteur (n) et la mobilité (μ) des films minces de IZO avec différents rapports atomiques x d'In.

Tableau III.5. Concentration de porteurs de charges (n), mobilité (μ) et la résistivité (ρ) des films minces de IZO avec différents rapports atomiques x d'In.

Échantillons	Rapport atomique $x = \text{In} / (\text{In} + \text{Zn})$	Concentration de charges (cm^{-3})	Mobilité μ ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	Résistivité ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
ZO	0	$2,0 \times 10^{13}$	106,9	$2,9 \times 10^3$
IZO11	0,11	$2,4 \times 10^{17}$	63,3	0,41
IZO16	0,16	$2,0 \times 10^{17}$	59,3	0,53
IZO33	0,33	$1,2 \times 10^{17}$	35,1	1,48

III.4.5. Conclusion

Dans ce travail, des films minces de ZnO fortement dopés In ont été préparés par la méthode de revêtement par immersion sol-gel (dip-coating), en utilisant l'acétate de zinc et le

nitrate d'indium comme précurseurs. L'effet du dopage élevé par In sur les propriétés physiques de ZnO a été étudié en détail. Les résultats de DRX indiquent que la cristallinité a été fortement détériorée par l'augmentation du rapport atomique x d'In. Ce stress est dû à la différence entre le rayon ionique du zinc et l'indium ainsi que le niveau élevé de dopage générant une ségrégation de l'indium aux joints de grains qui entrave la croissance latérale des cristallites. L'études d'AFM et de MEB ont indiqué que tous les échantillons IZO présentent des nano-tiges, ce qui amène les photons à circuler à travers les films en expliquant la très grande transmittance enregistrée. Parmi tous les échantillons synthétisés, ZnO dopé 11 at% In donne la plus grande transmittance (93,5%) et la plus faible résistivité (0,41 Ωcm) qui lui donne des meilleures propriétés de TCO.

III.5. Elaboration des couches minces de ZnO dopées Co

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs) ont suscité beaucoup d'intérêt au cours des dernières années en raison de leur application potentielle dans la spintronique [38-41]. Cependant, une résistance élevée aux dommages mécaniques est fortement demandée pour les appareils DMSs, et les propriétés mécaniques doivent être vérifiées avant les applications pratiques. Le ZnO dopé cobalt est le système DMSs le plus populaire dans la littérature [42-51], non seulement en raison de la solubilité thermique élevée dans les films ZnO, mais aussi en raison de leurs moments magnétiques à la température ambiante (RT). À l'heure actuelle, de nombreux groupes se sont intéressés à la concentration de Cobalt au-dessous de la limite de solubilité pour obtenir des DMSs véritables, qui est de l'ordre de (3 - 5 at%) [46]. Leurs propriétés mécaniques n'ont pas attiré beaucoup d'attention à ce jour [52, 53]. Enfin, les résultats doivent être comparés à la littérature pertinente comme : ZnO [54-57], ZnO dopé Ga [58, 59], ZnO dopé Al [60, 61] et ZnO dopée Mn [62, 63].

Les propriétés mécaniques générales de ZnO telles que : le module d'Young, la profondeur d'indentation et la dureté peuvent être évaluées avec différents tests mécaniques comme : nano-indentation [54-63] et le testeur numérique de micro-dureté [64-68]. Malheureusement, ils font de grande et permanente indentation avec faible résolution. En outre, les techniques qui fonctionnent à une résolution plus élevée telles que : l'imagerie en phase [69], l'harmonique supérieure [70] et la microscopie à force atomique de résonance [71] ne distinguent pas facilement entre le module d'Young et l'adhésion, ils ne sont pas également quantitatifs. Par conséquent, nous avons identifié un nouveau microscope à force atomique opérée en mode peak force tapping, pour mesurer les propriétés nano-mécaniques quantitativement (PF-QNM TM) [72]. PF-QNM TM a été utilisé pour de nombreuses applications sur la caractérisation de nouvelles

nanostructures et matériaux en 2D telles que : pâte de ciment [73], polymères [74], batteries au lithium-ion [75, 76], protéines [77], ADN [78, 79] et piles à combustible. Cependant, à notre connaissance, il n'y a aucun rapport sur une étude des propriétés mécaniques des films minces par Peak force QNM ^(TM). Dans cette étude, l'utilisation de la microscopie à force atomique avancée (PF-QNM TM) a été utilisée pour la première fois pour caractériser les propriétés nano-mécaniques des films minces de ZnO dopés Co avec différentes concentrations atomique (0, 3, 5 at.%). Les résultats de ce travail ont été publiés dans un journal scientifique international « chinese journal of physics » [80], indexé à Thomson Reuters.

Peak force QNM ^(TM) fournit des informations sûres : l'élasticité (DMT module d'Young), la déformation maximale (déformation élastique), l'adhésion de l'échantillon-pointe et l'énergie dissipée à l'échelle nanométrique avec une résolution plus élevée, et il est ainsi possible de cartographier la répartition spatiale de ces propriétés. Dans cette technique (cf. **Figure III.20**), la pointe est oscillée à proximité de la fréquence de résonance du cantilever pendant qu'il interagit avec la surface d'échantillon, l'interaction-PF est mesurée directement par la déviation du cantilever et il est maintenue constante par le système de rétroaction (feedback system). Les données mesurées sont ensuite converties aux courbes de force, qui peuvent être analysées pour déterminer les informations nano-mécaniques dans toute la surface [81, 82]. Cependant, une seule courbe ne peut fournir l'information qu'à un point sur la surface de l'échantillon. Heureusement, le système PF-QNM TM a la capacité d'acquérir, d'analyser et de séparer les informations de contribution d'une courbe individuelle en temps réel, les données collectées à chaque pixel de toutes les courbes de force sont envoyées aux canaux d'images pour cartographier la distribution des propriétés QNM à travers une surface.

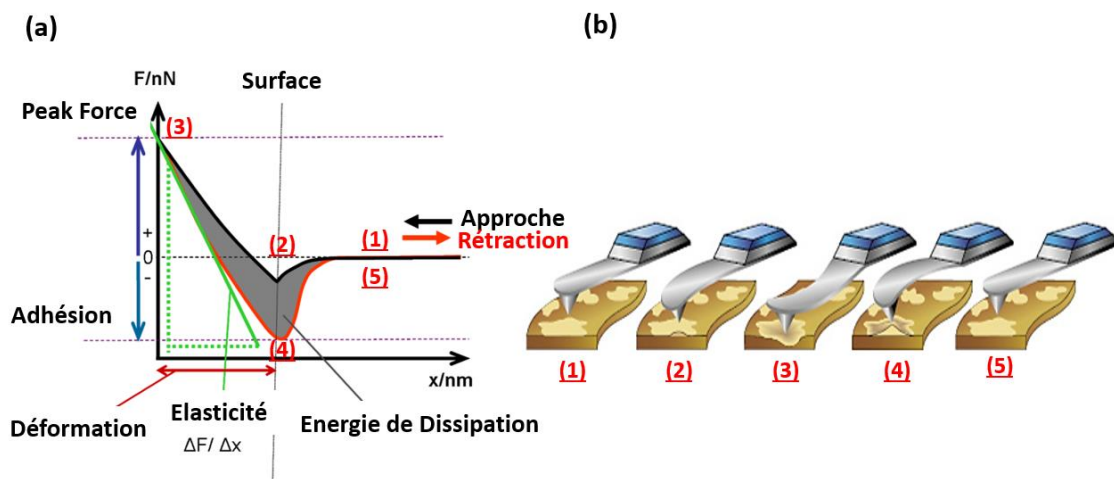
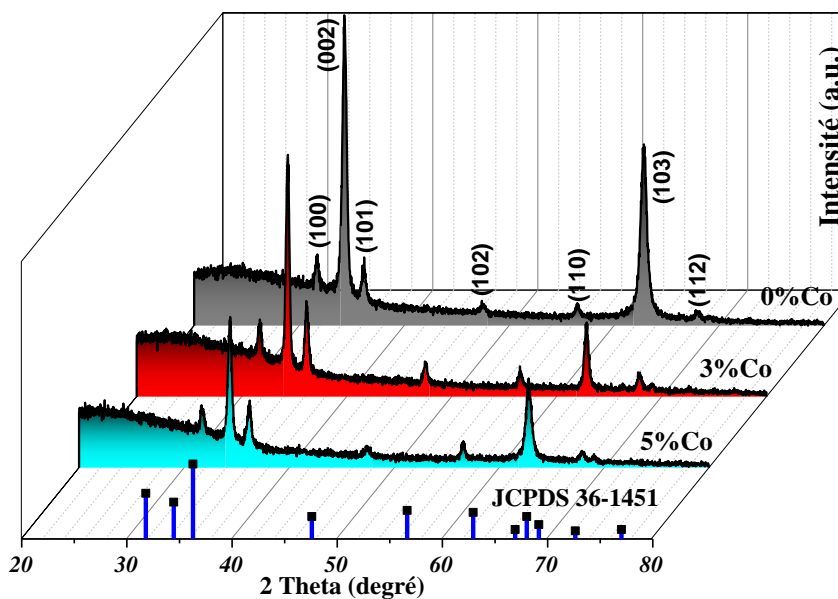


Figure III.20. Principe du microscope à force atomique (PF-QNM). **(a)** Courbe de la force vs déplacement-z (séparation) explique comment les différentes propriétés nano-mécaniques de matériaux sont extraites de la courbe de force. L'adhérence est calculée comme dans le mode de force régulière et elle est la distance verticale entre la ligne de peak force et la partie la plus basse de la courbe de rétraction. La déformation est la distance horizontale entre le point de contact et le point de retrait (indentation maximale). Le module d'Young peut être extrait en extrapolant la partie linéaire de la courbe de rétraction après le point de contact. La dissipation peut être calculée en intégrant la zone entre les deux courbes [83]. **(b)** Interactions de la force de la pointe AFM lors d'un cycle de rétraction-approche unique. **(1)** : la pointe est loin de la surface et exerce un champ attractif d'abord jusqu'à ce qu'il atteigne le point de contact **(2)**, après quoi la pointe présente un champ répulsif alors qu'elle commence à se faufiler dans l'échantillon. **(3)** représente le peak-force maximale utilisée pour la rétraction (ou pour déclencher la partie de rétraction du cycle). Dans la deuxième partie du cycle, la pointe commence à s'arrêter jusqu'à ce qu'elle atteigne son adhérence maximale **(4)**, puis retourne à sa position de départ **(5)** [84].

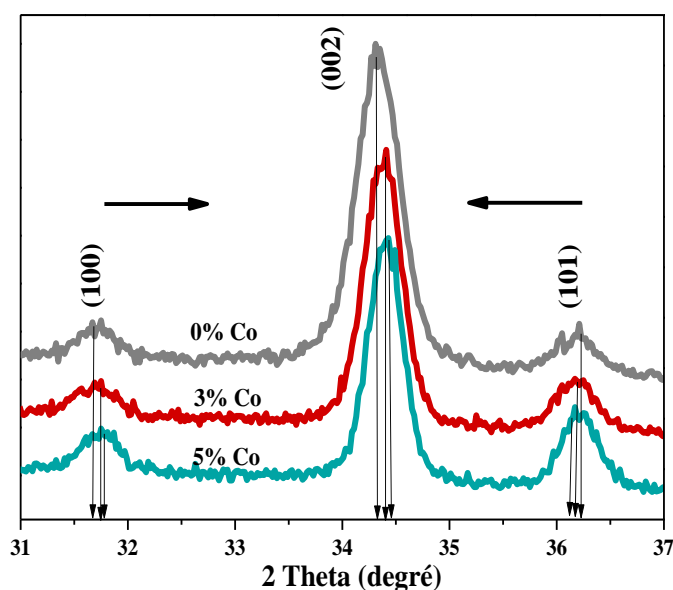
III.5.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Figure III.21 présente les motifs de diffraction des films minces ZnO non dopés et dopés Co préparés par la méthode sol-gel associée au dip-coating. Tous les échantillons préparés possèdent une phase unique d'hexagonale de ZnO [JCPDS 36-1451], et aucune autre phase n'a été détecté comme le Co ou CoO. Cela implique que les atomes de Co soient totalement substitués dans des sites Zn, soit qu'ils se séparent dans les régions amorphes au voisinage des joints de grains. Plusieurs études ont trouvé le même comportement résultant des faibles concentrations de dopage par Co [85-90].

En outre, on observe deux pics plus intenses (002) et (103) dans tous les échantillons, ce qui indique que la température de croissance élevée 300 °C peut favoriser les atomes de Zn, O et Co de diffuser vers les positions d'équilibre. Bien que, Yunlan Wang et al. [15] a suggéré que l'origine de la diffraction (103) pourrait être liée à la structure de surface du film ZnO, qui pourrait être affectée par le mouvement ou la diffusion d'atomes au stade final du processus de dépôt. De plus, quand la concentration de dopage de Co augmente de 0 à 5 at%, la position des pics a légèrement changé ; les pics (100) et (002) se déplacent vers des grands angles, tandis que les pics (101) et (103) se déplacent vers des petits angles (cf. **Figure III.22**), cela signifie qu'il y a une contraction dans le réseau ZnO par la substitution de Co²⁺ (rayon ionique faible : 0,65 Å) dans les sites Zn²⁺ (rayon ionique élevé : 0,745 Å).

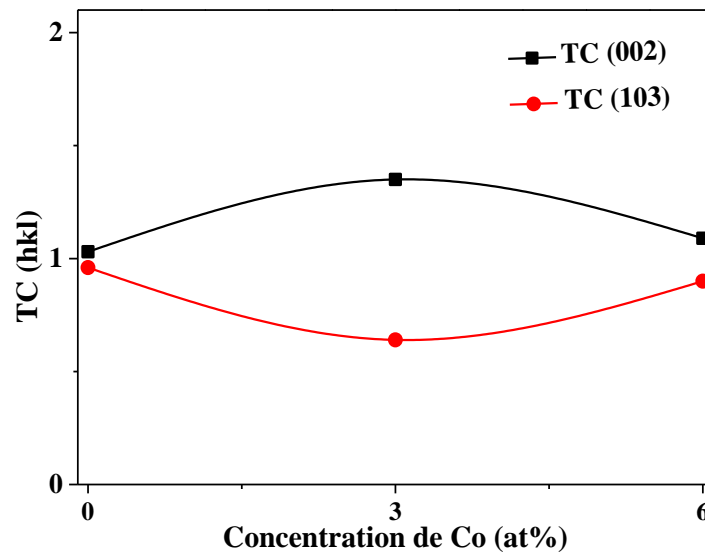


Figures III.21. Motifs de diffraction des rayons X des films minces de ZnO dopés Co (0, 3, 5 at%).



Figures III.22. Une partie de diagrammes de diffraction des rayons X agrandie dans la plage de changement de positions des pics (30 – 37 °).

Des paramètres structuraux concernant l'orientation cristalline préférentielle (TC), le degré de cristallinité (β), la taille des cristallites (D), distance réticulaire (d), paramètres de maille (a et c) et la contrainte résiduel (σ) ont été obtenues à partir du coefficient de texture $TC_{(hkl)}$ (cf. **Eq II.5**, pp 72), la largeur mi-hauteur (FWHM, β), relation de Scherer (cf. **Eq II.9**, pp 62), la loi de Bragg (cf. **Eq II.4**, pp 61), et la relation de stress (cf. **Eq II.8**, pp 62), respectivement.



Figures III.23. Coefficient de texture (TC) des directions (002) et (103) des films minces de ZnO dopés Co (0, 3, 5 at%).

Tableau. III.6. Différents paramètres obtenus à partir de DRX : angle de Bragg (2θ), coefficient de texture (TC), largeur mi-hauteur (FWHM, β), taille de cristallite (D), distance réticulaire (d), paramètres de maille (a et c) et le stress résiduel (σ).

Paramètres structurales	Echantillons		
	ZnO	3%Co-ZnO	5%Co-ZnO
2θ (002) ($^\circ$)	34.31	34.41	34.43
2θ (103) ($^\circ$)	62.85	62.85	62.84
TC (002)	1.03	1.35	1.09
TC (103)	0.96	0.64	0.90
β (FWHM $^\circ$)	0.476	0.425	0.380
D (nm)	17.47	19.57	21.89
d (002) (Å)	2.612	2.606	2.602
d (100) (Å)	2.817	2.806	2.805
a (Å)	3.252	3.240	3.238
c (Å)	5.224	5.212	5.204
c/a	1.606	1.608	1.607
σ (GPa)	-1.55	-0.51	0.172

Les valeurs de $TC_{(hkl)}$ ont été calculées et présentées dans la figure ci-dessus (**Figure III.23**), et le reste des données sont résumées dans le **tableau. III.6**. Comme on peut le voir dans la figure, les valeurs de $TC_{(hkl)}$ calculées des plans (103) et (002) se sont révélées presque égales à 1,0. Donc, les échantillons possèdent deux orientations préférées (002) et (103). Lorsque la concentration de Co augmente, la largeur mi-hauteur (FWHM) a diminué de 0,476 à 0,380 $^\circ$, la taille cristalline a augmenté de 17,47 à 21,89 nm et la contrainte résiduel à l'intérieur des films a

augmenté de -1.55 à 0.172 GPa. Le signe négatif de σ indique la nature compressive et le signe positive indique la nature extensive de la maille cristalline selon l'axe (c). Le rapport des paramètres de maille (c/a) a été estimé d'environ 1,6 pour tous les échantillons, ce qui est en accord avec les valeurs de Wurtzite ZnO.

III.5.2. Analyse par microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique a été utilisée pour étudier la morphologie de la surface des films minces de ZnO dopés Co (0, 3, 5 at%). La topographie 2D et 3D d'AFM scannée dans une taille de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ sont présentés dans la **Figure III.24**.

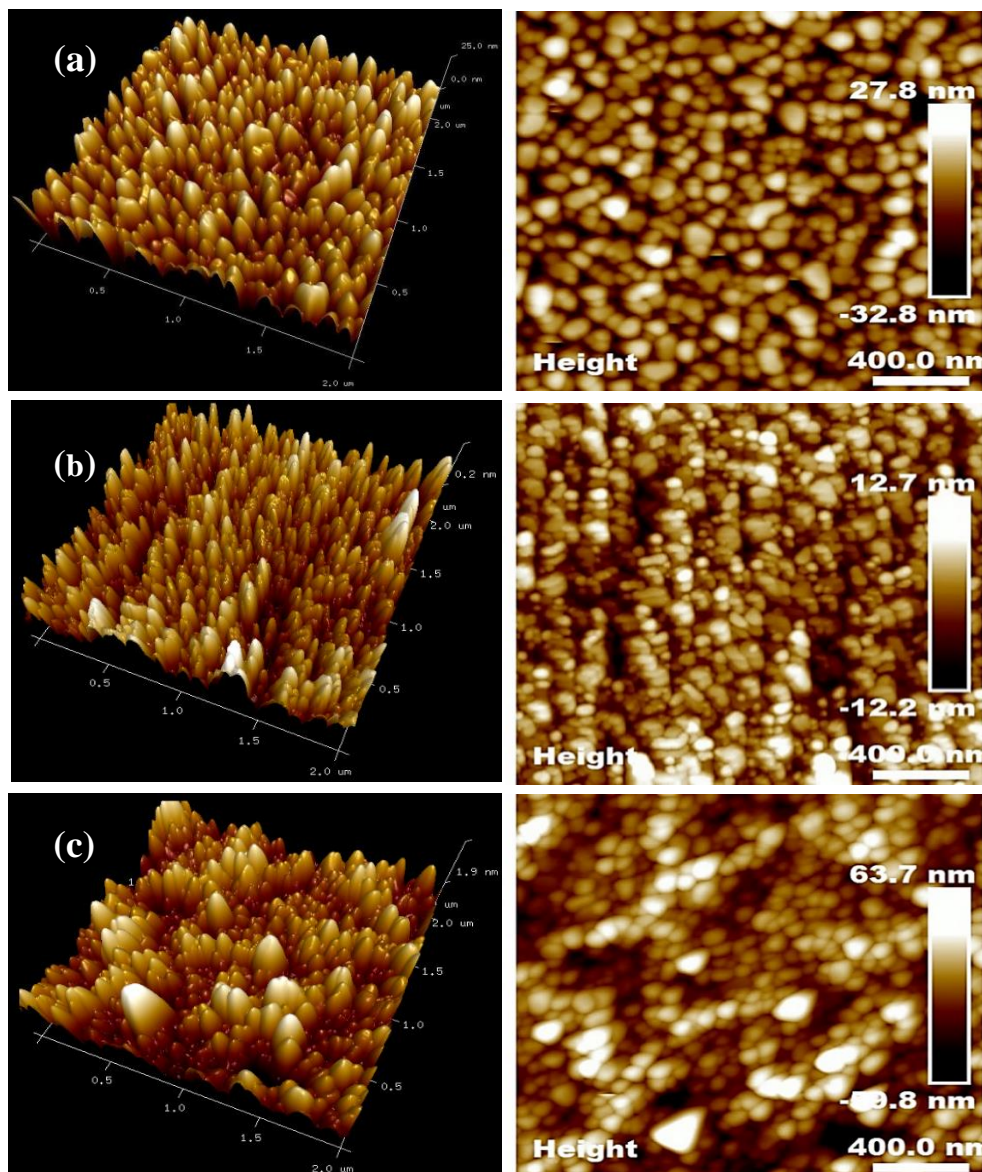


Figure III.24. Micrographes d'AFM des couches minces de ZnO dopées Co (a) 0 % Co, (b) 3 % Co et (c) 5 % Co. Les images 3D et 2D sont affichées en parallèle.

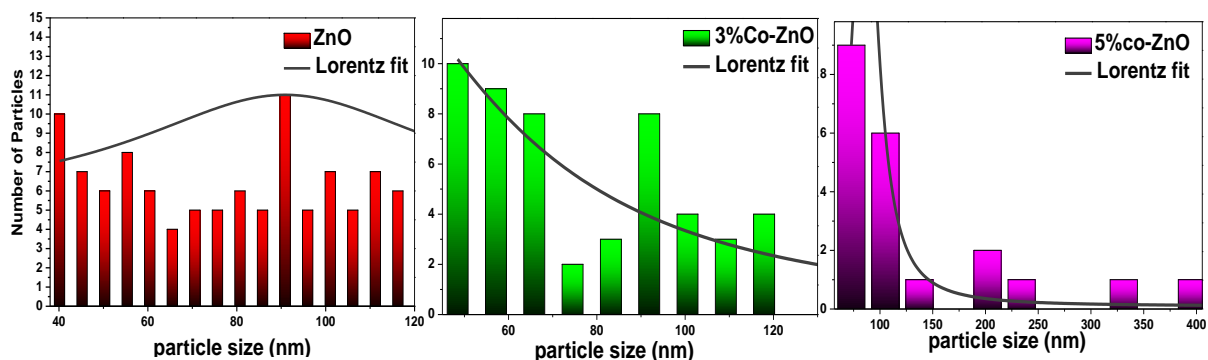


Figure III.25. Distribution granulométrique des films minces de ZnO dopés Co (0, 3, 5 at%).

La structure de surface des échantillons préparés est composée par des grains individuels colonnaires orientés vers le haut, assimilables à la forme des gouttelettes. La croissance verticale sur le substrat est effectuée par deux directions de croissance (002) et (103).

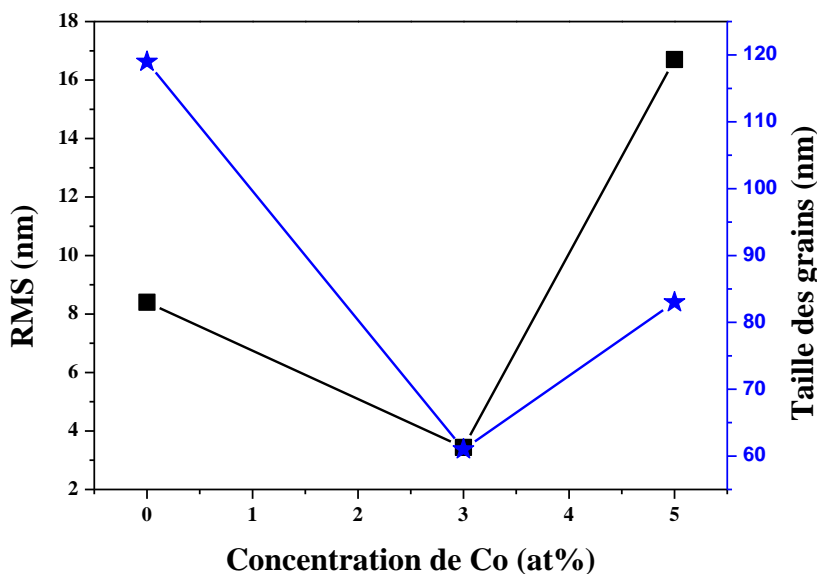


Figure III.26. Variation de la taille des grains et le facteur de la rugosité (RMS) en fonction de la concentration atomique de Co (0, 3, 5 at%), des films minces de ZnO dopés.

La taille des grains (S) et la rugosité moyenne (RMS) des échantillons ont été dérivés statistiquement à partir des images AFM par le logiciel Nanoscope analysis 1.5. La distribution granulométrique de tous les films est présentée dans la **Figure III.25**. Tandis que la taille des grains moyenne et la rugosité moyenne sont présentées dans la **Figure III.26**. Comme on peut le voir dans la dernière figure, un film de ZnO dopé à 3% Co a une taille de grain plus petite (61 nm) et une surface plus lisse (3,44 nm) que les autres échantillons. D'autre part, les particules

ZnO dopées à 5% Co sont étroitement conditionnées sous des agglomérations de grains et bien densifiées, ceci peut être dû à une plus grande mobilité provoquée par le dopage élevée de Co, qui sont faciles à former des agglomérations de grains.

III.5.3. Analyse par spectrophotomètre UV-vis

La transparence des films minces ZnO dopés Co à différentes concentrations a été évalués par le spectrophotomètre UV-Vis dans une gamme de longueur d'onde de 300 à 1100 nm. La **Figure III.27** montre les spectres de transmission optique des films minces ZnO dopés Co (0, 3, 5 at%) et leurs photographies naturelles, respectivement. Comme on peut le voir, le film ZnO non dopé présente une transparence élevée dans la région visible (90%). Cependant, la transmittance diminue lorsque la concentration de Co augmente, cela peut être dû à l'augmentation de la diffusion optique causée par la morphologie rugueuse de la surface. En outre, l'atome de Co possède des transitions typiques d-d, qui correspondent à des états de spin élevés dans une coordination tétraédrique de l'oxygène : $\text{Co}^{2+} 3d^7 (^4F)$ [91]. L'état fondamental des ions libres 4F est divisé en un champ de ligand de symétrie T_d et en un terme 4A_2 avec des termes excités $^4T_2(F)$ et $^4T_1(F)$. Le second état d'ion libre 4P se convertit en $^4T_1(P)$ dans un champ de ligand de symétrie T_d [92]. Par conséquent, les absorptions situées dans la région visible à 662, 611 et 563 nm correspondent aux transitions de Co^{2+} : $^4A_2(^4F) \rightarrow ^2E(^2G)$, $^4A_2(^4F) \rightarrow ^2T_1(^4P)$ et $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4A_1(^4G)$ de Co^{2+} , respectivement [93, 94].

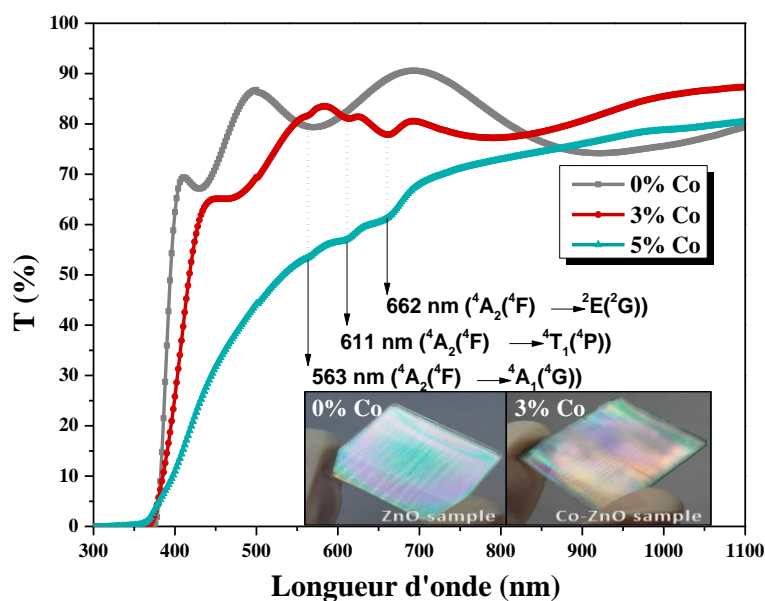


Figure III.27. Spectres de transmission optique des films minces de ZnO dopés Co (0, 3, 5 at%).

À partir de la zone de bord d'absorption (environ 380 nm), l'énergie de la bande interdite des films peut être déduite de la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$. Les courbes de Tauc montrées à la **Figure III.28** en utilisant (Eq II.10, pp 74). Comme montre la figure, E_g a été trouvé décalé vers la région rouge de 3.21 à 2.9 eV lorsque la concentration de Co augmente. Le même comportement est observé dans ces travaux [91-95]. Cela peut être dû à une interaction d'échange sp-d entre les électrons de ZnO et Co^{2+} [96].

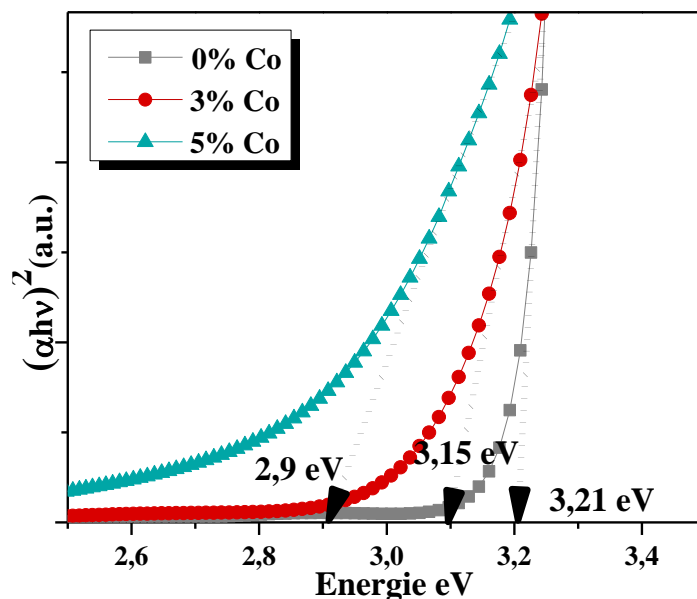


Figure III.28. Dépendance spectrale de $(\alpha h\nu)^2$ et l'énergie de photon $(h\nu)$, utilisée pour estimer les valeurs d'écart de bande optique de ZnO dopés Co (0, 3, 5 at%).

III.5.4. Analyse quantitative des propriétés nano-mécanique (QNM)

Les études mécaniques sur les films déposés ont été fait pour comprendre le comportement de déformation mécanique à l'échelle nanométrique. La **Figure III.29** montre une seule courbe de force vs-séparation pour chaque échantillon, obtenue par des mesures PF-QNMTM. On constate que les courbes de force ont des lignes continuées et qu'il n'y a pas d'événement pop-in / out, qui est généralement associé au comportement de dislocation du matériau [62]. En outre, une partie linéaire de la courbe de force correspond à la déformation élastique, la déformation plastique doit apparaître comme une hystérie entre les courbes de l'approche et de la rétraction. Il a été trouvé dans le cas du test de nano-indentation [61, 97], que sous une petite profondeur d'indentation inférieure à 15 nm, les courbes de chargement correspondent aux déformations élastiques.

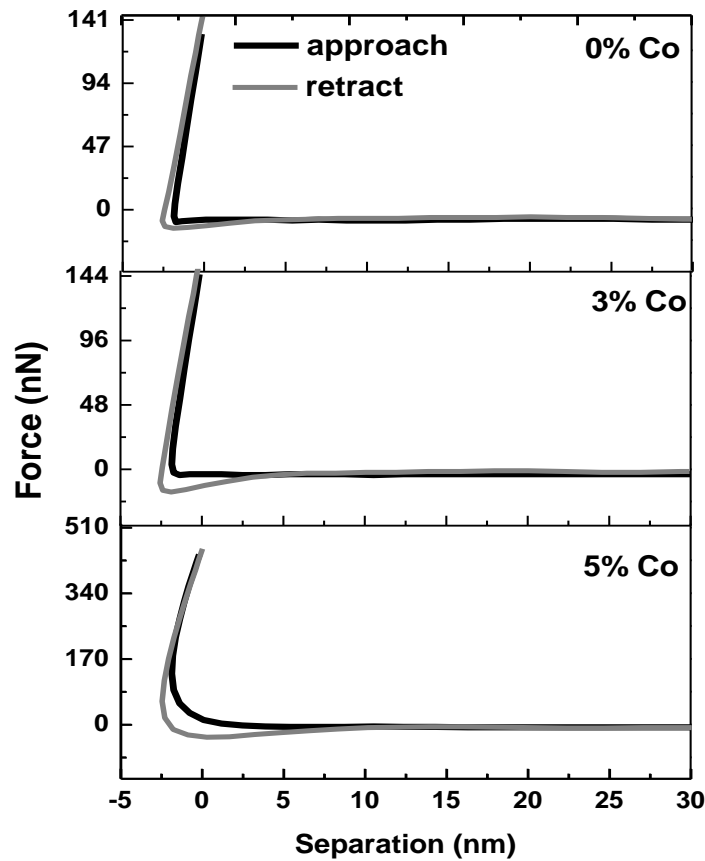


Figure III.29. Force appliquée sur la surface des films minces de ZnO en fonction de la séparation, dopés Co (0, 3, 5 at%).

Les cartes de module de Young (élasticité) des films et leurs profils linéaires (1 μ m) sont acquises simultanément et affichées à la **Figure III.30** ci-dessus. De plus, les cartes de déformation, d'adhérence et dissipation sont également illustrées dans la **Figure III.31**. Le code de couleurs fournit des informations détaillées sur la variation des propriétés mécaniques à l'échelle nanométrique, ainsi que les valeurs numériques. Dont, les couleurs brillantes indiquent les valeurs les plus élevées de QNM et vice-versa. L'analyse statistique de ces cartes a été évaluée à l'aide d'un logiciel de Nanoscope analysis version 1.5 et a été tracée ensuite en fonction de concentration de Co (0, 3, 5 at%), comme montre la **figure IV.32**

Dans les cartes DMT (élasticité), aucune différence significative n'a été trouvée par l'introduction de Co dans les films ZnO. Une grande partie de la surface présente un matériau dur (élastique) avec un module DMT élevé et il variait entre : 367 ± 66 GPa et 391 ± 44 GPa. Cependant, les cartes de déformation présentent une tendance différente de celle du module

d'Young, dans laquelle la déformation a diminué en présence du cobalt de $5,23 \pm 1,77$ nm à $0,97 \pm 0,54$ nm. Selon les résultats de DRX et d'AFM, les grains plus fins (61 - 119 nm) causés par l'effet de dopage peuvent conduire à une microstructure du film mince dense et moins poreuse, ce qui a induit une dureté plus élevée [98].

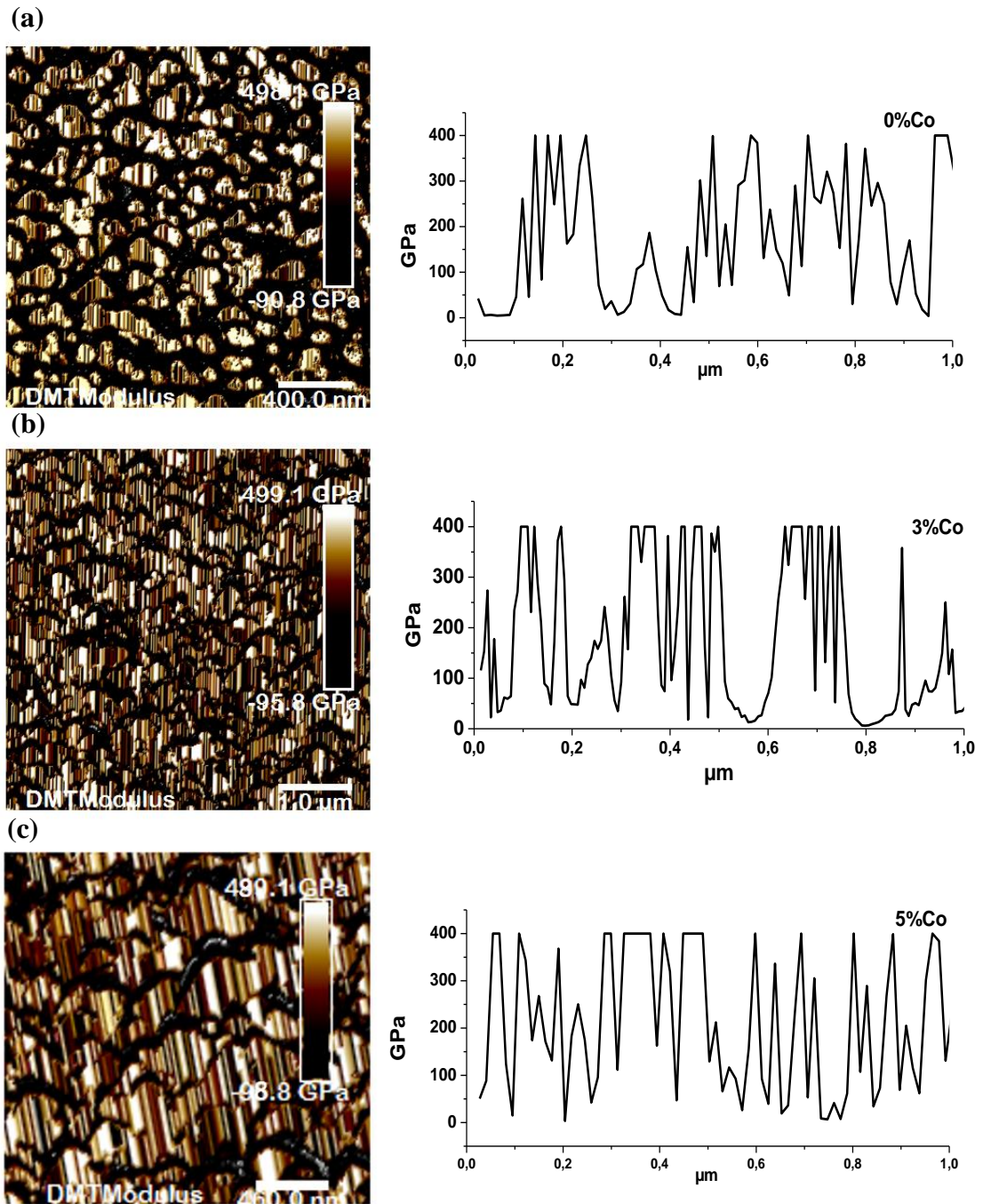


Figure III.30. Les cartes DMT du module d'Young et leurs profils dans une section de $1\mu\text{m}$ des films minces de ZnO dopés Co, (a) 0% Co, (b) 3% Co et (c) 5% Co. Des couleurs plus brillantes indiquent des valeurs plus élevées. L'échelle est donnée ci-dessous de chaque image.

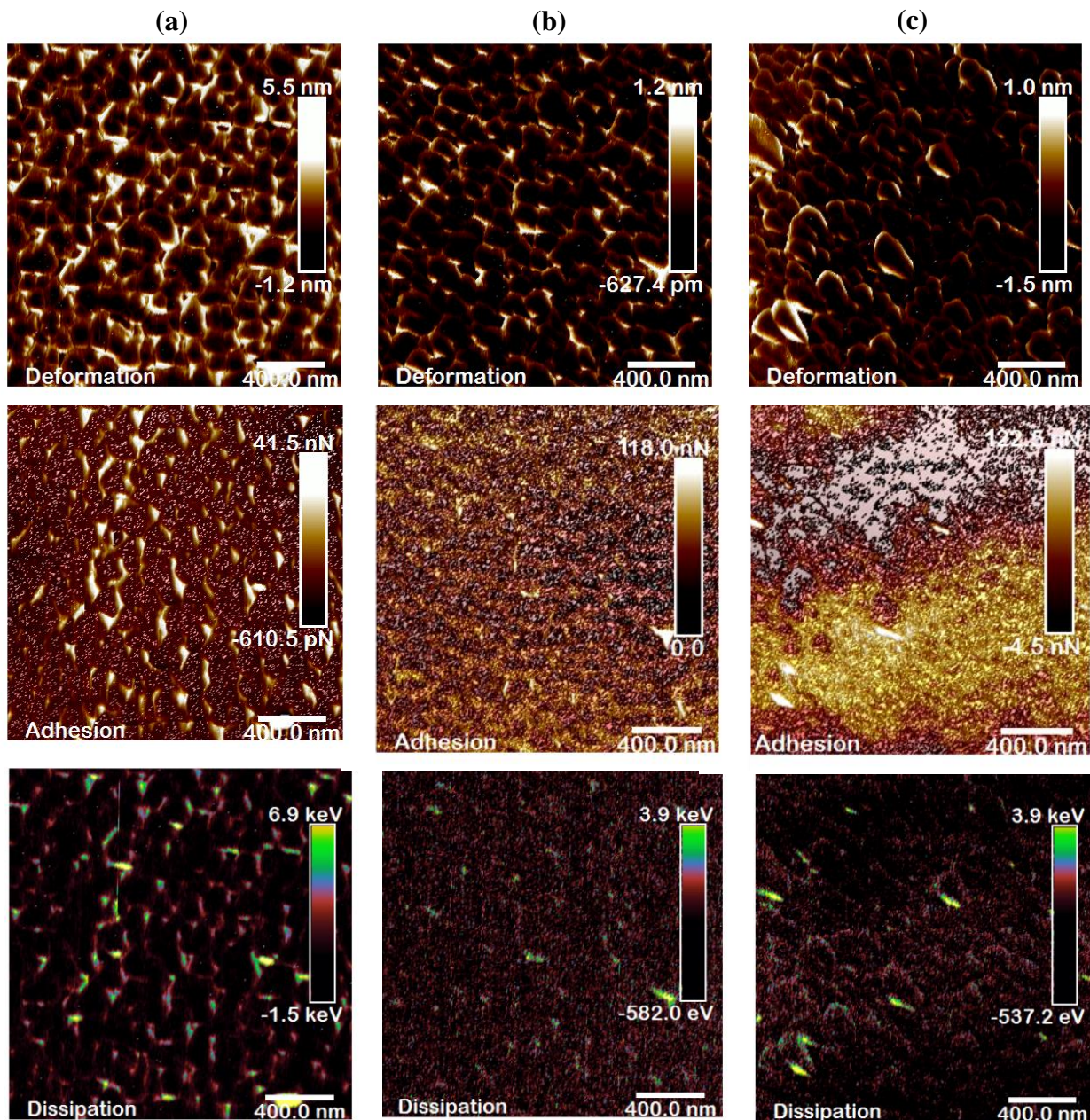


Figure III.31. Cartes de déformation, adhésion et la dissipation des films minces ZnO dopés Co déterminés simultanément via la microscopie PF-QNM^(TM), (a) 0% Co, (b) 3% Co et (c) 5% Co. Des couleurs plus brillantes indiquent des valeurs plus élevées. L'échelle est donnée ci-dessous de chaque image.

A partir des cartes de déformation/élasticité et le profil de DMT, on constate que les centres des grains sont plus durs que les joints de grains. Pour le centre de grain (selon l'axe-c (002)), l'élasticité est très élevée (200 à 400 GPa) avec faible déformation (0,2-0,9 nm) tandis que le joint de grain (selon l'axe (103)) est très mou (4 à 25 GPa) avec grande déformation (5 - 15 nm). Cela dû d'une part, à la différence de l'espacement et l'empilement atomique entre le

centre du grain et le joint du grain [99, 100]. D'autre part, l'intensité de peak-force appliquée au centre de grain (selon l'axe (002)) est moins faible que le joint de grain (selon l'axe (103)). Plus d'exactitude, l'axe de croissance du grain (002) et la force appliquée sont situés dans le même support avec des signes différents ce qui conduit au plus de résistivité des grains. Tandis que l'axe (103) est formé 28° avec le support de la force appliquée, ce qui conduit au plus de fragilité des grains et une tendance à endommager rapidement, comme expliqué dans le schéma de **Figure III.33**.

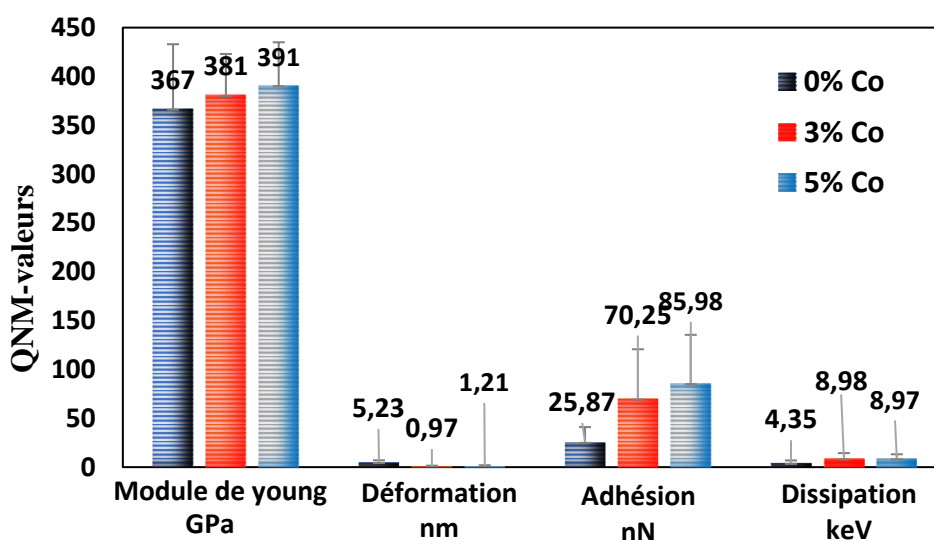


Figure III.32. Évaluation statistique des propriétés quantitatives nano-mécaniques : Module d'Young (DMT), déformation, adhérence et énergie dissipée en fonction de la concentration de Co (0, 3, 5 at%).

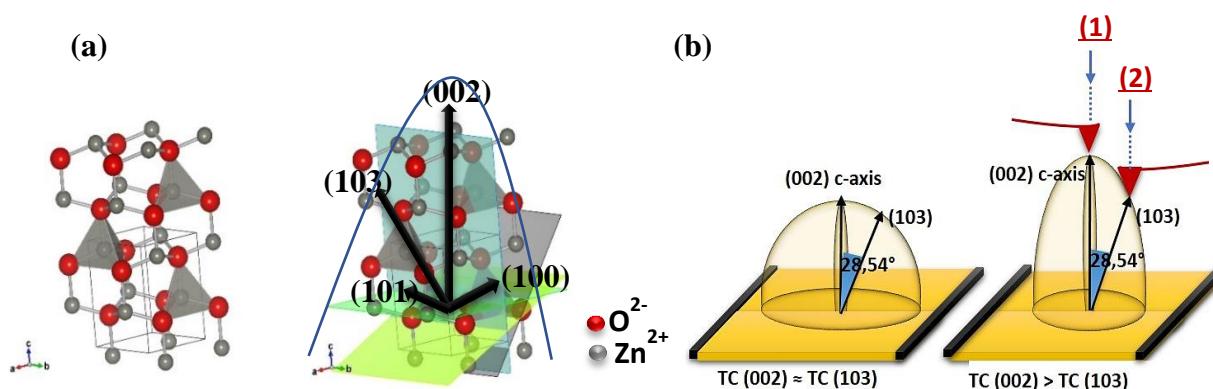


Figure III.33. (a) Structure de la cellule unitaire avec une présentation polyédrique de la wurtzite hexagonale ZnO et leurs plans, dessinée avec VESTA 2.x, (b) : Vue schématique proposée présente la différence entre le peak-force appliqué au centre du grain, selon l'axe (002) (1) et joint du grain, selon l'axe (103) (2). L'intensité des axes (002) et (103) a été choisie par les valeurs de coefficients de textures TC (002) et TC (103).

La troisième propriété mécanique acquise dans les cartographies est la force d'adhérence, qui est un paramètre important pour les systèmes mécaniques. Lorsque la pointe d'AFM et un échantillon sont mis en contact, il est conduit à décrire la force de décollage (adhérence) en termes d'énergie de surface plutôt que de forces de surface, telles que : la force capillaire, et l'interaction solide-solide qui consiste des forces de Vander Waals, des forces électrostatiques et des forces de liaison chimique [101, 102]. Dans le cas des particules magnétiques, d'autre force d'adhérence dépend de leur magnétisation est apparu [103]. L'intensité de ces forces a été trouvée dépend de la surface spécifique, la densité de changement de surface, le matériau chimique, le rayon de la pointe et la zone de contact [104]. L'interprétation de l'image d'AFM dans ces conditions doit tenir compte de ces effets afin de donner une approche quantitative à l'analyse.

Dans les cartes d'adhérence, on peut distinguer la présence deux types d'adhérence. D'une part, des sites pointés de grand d'adhérence se répartissent de manière homogène sur toutes les surfaces. D'autre part, des sites de faible d'adhérence observés dans les joints de grains, où les valeurs d'élasticité sont plus petites. Pour ZnO non dopé (0% Co), l'adhérence ($25,87 \pm 15$ nN) et l'énergie dissipée ($4,35 \pm 2$ keV) ont été trouvées statistiquement par le logiciel de Nanoscope analysis, 1.5. L'adhésion semble être dominée par les interactions van der Waals pour des particules nanométriques et sphériques comme notre cas, si les particules deviennent plus grandes ou plus irrégulières, les interactions électrostatiques deviennent plus importantes [102]. En outre, lorsque la concentration de Co augmente de 0 à 3 % ; l'adhérence et l'énergie dissipée augmentent à : $70,25 \pm 50$ nN et $8,98 \pm 5$ keV, respectivement. Cela signifie qu'une force d'adhérence supplémentaire a été acquise, c'est une force magnétique. Ainsi, Yuan-Tsung Chen et al [105] ont suggéré par leur résultat que la faible cristallisation et les petits grains de ZnO fournissaient une plus grande énergie de surface et une adhérence plus forte. Le même comportement observé pour ZnO dopés 3 % Co (taille des grains $S = 61$ nm et degré de cristallisation $\beta = 0.425^\circ$). Pour le dernier échantillon ZnO dopés 5% Co, il est clair qu'une distribution chimique hétérogène est présente à la surface, elle peut être l'oxyde de cobalt. La force d'adhérence dans ce cas est d'environ de $85,98 \pm 49$ nN et son énergie dissipée correspondante est de $8,97 \pm 4$ keV.

A titre de comparaison, nous listons les valeurs de la littérature [17-26] de Module d'Young de ZnO, préparé par différentes techniques de revêtement, dopé par différents éléments et analysés par différents tests mécaniques. Comme montre le **tableau.III.7**, les valeurs de module d'Young des films ZnO et ZnO dopés cobalt (CZO) de ce travail sont les plus grandes que les autres résultats de la littérature, ces excellentes propriétés mécaniques exposées par des

films CZO peuvent être attribuées non seulement à l'effet de technique de revêtement (dip-coating) ou à l'effet du cobalt, mais aussi à l'efficacité de microscope à force atomique PF-QNMTM pour une qualité de mesure élevée.

Tableau III.7. Module d'Young dans une étude comparative entre ce travail (*) et d'autres résultats de littérature [17-26].

Echantillons	Technique d'élaboration	Test mécanique	Elasticité
ZnO *	Dip-coating method	PF-QNM ^(TM)	367 ± 66 GPa
Co-ZnO *	Dip-coating method	PF-QNM ^(TM)	391 ± 44 GPa
ZnO [17]	PAMBE – epitaxy	MTS Nano indenter	143 – 318 GPa
ZnO [18]	RF-magnetron sputtering	MTS Nano indenter	145.5 – 172.4 GPa
ZnO [19]	RF-magnetron sputtering	MTS Nano indenter	7.7 – 48 GPa
ZnO [20]	RF-magnetron sputtering	MTS Nano indenter	110 – 140 GPa
Ga-ZnO [21]	RF-magnetron sputtering	MTS Nano indenter	101.3 – 138.4 GPa
Ga-ZnO [22]	RF-magnetron sputtering	MTS Nano indenter	105.4 – 130.6 GPa
Al-ZnO [23]	RF-magnetron sputtering	MTS Nano indenter	87.9 – 92.15 GPa
Al-ZnO [24]	RF-magnetron sputtering	MTS Nano indenter	~ 110 GPa
Mn-ZnO [25]	PAMBE – epitaxy	MTS Nano indenter	201 – 299.2 GPa
Mn-ZnO [26]	RF-magnetron sputtering	MTS Nano indenter	122 – 167 GPa

III.5.5. Conclusion

Des couches minces d'oxyde de zinc dopées cobalt (CZO) ont été déposées sur des substrats de verre par un procédé de dip-coating. La corrélation entre le diffractomètre à rayons X (DRX) et la nouvelle microscopie à force atomique opérée en mode peak force tapping (PF-QNM^(TM)) a été réalisée pour étudier les propriétés microstructurales et nano-mécaniques des couches minces de CZO. Les résultats de DRX indiquent que tous les échantillons possèdent la structure wurtzite hexagonale avec deux directions de croissance prédominantes (002) et (103). Les résultats de PF-QNM montrent que les propriétés mécaniques des films ZnO augmentent significativement avec l'augmentation des concentrations de Co. Les cartes du module de Young montrent qu'une grande partie des films CZO ont une élasticité élevée, comprise entre 367 ± 66 et 391 ± 44 GPa. De plus, les cartes de déformation montrent que les joints de grains étaient plus mous que les centres de grains. La force d'adhérence s'est considérablement améliorée de 25,87 ± 15 à 85,98 ± 49 nN, ce qui signifie qu'une force d'adhérence supplémentaire a été acquise en raison de l'effet de dopage au cobalt. Les résultats ont également été comparés avec la littérature pertinente. Nos excellentes propriétés mécaniques indiquent que les films CZO peuvent être utilisés dans les dispositifs spintroniques.

Références bibliographiques :

- [1] Y. Liao, X. Zhou, X. Xie, Q. Yu, The effects of solvents on the highly oriented ZnO films prepared using sol–gel method, *J Mater Sci: Mater Electron*, 24 (2013) 4427–4432.
- [2] A. Farooq and M. Kamran, Effect of Sol Concentration on Structural and Optical Behavior of ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin Coating, *International Journal of Applied Physics and Mathematics*, 2 (2012) 430–432.
- [3] D.A. Ajadi, S.M. Agboola, O. Adedokun, Effect of Spin Coating Speed on Some Optical Properties of ZnO Thin Films, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 4 (2016)1-6.
- [4] P. Prepelita, R. Medianu, B. Sbarcea, F. Garoi, M. Filipescu, the influence of using different substrates on the structural and optical characteristics of ZnO thin films, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 1807–1811.
- [5] B.W. Shivaraj, H.N.N. Murthy, M. Krishna, B.S. Satyanarayana, Effect of Annealing Temperature on Structural and Optical properties of Dip and Spin coated ZnO Thin Films, *Procedia Materials Science*, 10 (2015) 292 – 300.
- [6] M.U. Shahid, K.M. Deen, A. Ahmad, M.A. Akram, M. Aslam, W. Akhtar, Formation of Al-doped ZnO thin films on glass by sol–gel process and characterization, *Applied Nanoscope*, 6 (2016) 235–241.
- [7] W. Khamon, K. Rueangon, W. Pecharap, J. Kanoksinwuttipong and W. Techitdheer, Indium-doped ZnO Transparent Thin Films Deposited by Sol-gel Dip Coating Method, *KMITL Sci. Tech. J*, 16 (1) (2016) 27-33.
- [8] R. Ashraf, S. Riaz, M. Bashir, U. Khan, and S. Naseem, Structural and Magnetic Properties of Mn/Fe Co-Doped ZnO Thin Films Prepared by Sol–Gel Technique, *IEEE Transactions ON Magnetics*, 50 (2014) 2401204.
- [9] W.J. Li, E.W. Shi, W.Z. Zhong, Z.W. Yin, Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *Journal of Crystal Growth*, 203 (1999)186-196.
- [10] S. Fujihara, C. Sasaki, T. Kimura, Crystallization behavior and origin of c-axis orientation in sol–gel-derived ZnO:Li thin films on glass substrates. *Applied Surface Science*, 180 (2001) 341- 350.
- [11] M. Wang, J. Wang, W. Chen, Y. Cui, L. Wang, Effect of preheating and annealing temperatures on quality characteristics of ZnO thin film prepared by sol–gel method. *Materials Chemistry and Physics*, 97 (2006) 219-225.
- [12] G. Srinivasan, N. Gopalakrishnan, Y. S. Yu, R. Kesavamoorthy, J. Kumar, Influence of post-deposition annealing on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel and spin-coating method. *Superlattices and Microstructures*, 43 (2008) 112-119.
- [13] H. Li, J.Y. Wang, H. Liu, C.H. Yang, H.Y. Xu, X. Li and H.M. Cui, Sol-Gel Preferential Crystal Orientation, *Vacuum*, 77 (2004) 57-62.
- [14] Y.S. Kim, W.P. Tai, S.J. Shu, Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol-gel process, *Thin solid films* 491(2005) 153-160.
- [15] Y. Wang, X. Li, G. Jiang, W. Liu, C. Zhu, Origin of (103) plane of ZnO films deposited by RF magnetron Sputtering, *J. Mater Sci: Mater Electron* 24 (2013) 3764–3767.
- [16] A. Pakdel and F.E. Ghodsi, Influence of drying conditions on the optical and structural properties of sol–gel-derived ZnO nanocrystalline films, *Pramana-J. Phys*, 76 (2011) 973–983.
- [17] F. Collignon, *Techniques de l'ingenieur : Cahier technologique Sol-Gel*, CERTECH asbl, B-7180 Seneffe – Belgium, (2008).
- [18] G. Kaur, A. Mitra, K.L. Yadav, Pulsed laser deposited Al-doped ZnO thin films for optical applications, *Progress in Natural Science: Materials International*, 25 (2015) 12-21.
- [19] A. Hafdallah, F. Yanineb, M.S. Aida, N. Attaf, In doped ZnO thin films, *J. Alloys Compd*, 509 (2011) 7267-7270.
- [20] S.Y. Lim, S. Brahma, C.P. Liua, R.C. Wang, J.L. Huang, Effect of indium concentration on luminescence and electrical properties of indium doped ZnO nanowires, *Thin Solid Films*, 549 (2013), 165-171.
- [21] K.J. Chen, F.Y. Hung, S.J. Chang, Z.S. Hu, Microstructures, optical and electrical properties of In-doped ZnO thin films prepared by sol–gel method, *Appl. Surf. Sci*, 255 (2009) 6308-6312.
- [22] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, Influence of dopant concentration on the optical properties of ZnO: In films by sol–gel method, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 5023-5028.
- [23] S.Y. Lee, B.O. Park, Electrical and optical properties of In₂O₃–ZnO thin films prepared by sol–gel method, *Thin Solid Films*, 484 (2005) 184-187.
- [24] Powder Diffraction File Data Card 5-644,3cPDS International Center for Diffraction Data, Swartmore, PA.
- [25] C. Liu, Y. Masuda, Y. Wu, O. Takai, A simple route for growing thin films of uniform ZnO nanorod arrays on functionalized Si surfaces, *Thin Solid Films*, 503 (2006) 110-114.
- [26] J.H. Yang, J.H. Zheng, H.J. Zhai, L.L. Yang, L. Liu, M. Gao, Solvothermal growth of highly oriented wurtzite-structured ZnO nanotube arrays on zinc foil, *Cryst. Res. Technol*, 44 (2009) 619.
- [27] D. Bao, H. Gu, A. Kuang, Sol-gel-derived c-axis oriented ZnO thin films, *Thin Solid Films*, 312 (1998), 37-39.
- [28] M. Thambidurai, J.Y. Kim, C.M. Kang, N. Muthukumarasamy, H.J. Song, J. Song, Y. Ko D. Velauthapillai, C. Lee, enhanced photovoltaic performance of inverted organic solar cells with In-doped ZnO as an electron extraction layer, *Renew. Energy*, 66 (2014) 433-442.
- [29] M.G. Nolan, J.A. Hamilton, S.O. Brien, G. Bruno, L. Pereirad, E. Fortunatod, the characterisation of aerosol assisted CVD conducting, photocatalytic indium doped zinc oxide films, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 219 (2011) 10-15.
- [30] K. Ramamoorthy, K. Kumar, R. Chandramohan, K. Sankaranarayanan, R. Saravanan, I.V. Kityk, P. Ramasamy, High optical quality IZO (In₂Zn₂O₅) thin films by PLD – A novel development for III–V opto-electronic devices, *Opt. Commun*, 262 (2006) 91.
- [31] K. Hoggas, C. Nouveau, A. Djelloul, M. Bououdina, structural, microstructural, and optical properties of Zn_{1-x}Mg_xO thin films grown onto glass substrate by ultrasonic spray pyrolysis, *Appl. Phys. A*, 120 (2015) 745- 755.
- [32] A. R. Forouhi and I. Bloomer, Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics, *Phys. Rev. B*, 34 (1986) 7018.
- [33] S.K. O’Leary, S. Zukotynski, J.M. Perz, Disorder and optical absorption in amorphous silicon and amorphous germanium, *J. Non-Cryst Solids*, 210 (1997) 249-253.

- [34] Y.R. Park, E.K. Kim, D. Jung, T.S. Park, Y.S. Kim, Growth of transparent conducting nano-structured In doped ZnO thin films by pulsed DC magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 2250-2254.
- [35] 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, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 5791-5795.
- [36] C.E. Benouis, M. Benhaliliba, A.S. Juarez, M.S. Aida, F. Chamid, F. Yakuphanoglu, the effect of indium doping on structural, electrical conductivity, photoconductivity and density of states properties of ZnO films, *J. Alloys Compd.*, 490 (2010) 62.
- [37] M. Benhaliliba, C.E. Benouis, Z. Mouffak, Y.S. Ocak, A. Tiburcio-Silver, M.S. Aida, A.A. Garcia, A. Tavira, A. Sanchez-Juarez, Preparation and characterization of nanostructures of in-doped ZnO films deposited by chemically spray pyrolysis: Effect of substrate temperatures, *Superlattices Microst.*, 63 (2013) 228-239.
- [38] P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J.M.O. Guillen, B. Johansson, G.A. Gehring, Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO, *Nature Materials*, 2 (2003) 673 - 677.
- [39] Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa and H. Koinuma, High throughput fabrication of transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films: A series of oxide-diluted magnetic semiconductors and their properties, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3824.
- [40] D.A. Schwartz, K.R. Kittilstved and D.R. Gamelin, Above-room-temperature ferromagnetic Ni²⁺ doped ZnO thin films prepared from colloidal diluted magnetic semiconductor quantum dots. *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 1395.
- [41] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Stabilization of Ferromagnetic States by Electron Doping in Fe, Co or Ni-Doped ZnO, *Japanese Journal of Applied Physics*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40 (2001) L334-L336
- [42] J.H. Park, M.G. Kim, H.M. Jang, S. Ryu, and Y.M. Kim, Co-metal clustering as the origin of ferromagnetism in Co-doped ZnO thin films, *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 1338.
- [43] S. Colis, H. Bieber, S. Begin-Colin, G. Schmerber, C. Leuvrey, A. Dinia, Magnetic properties of Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductors prepared by low-temperature mechanosynthesis, *Chemical Physics Letters* 422 (2006) 529-533.
- [44] Q. Li, Y. Wang, L. Fan, J. Liu, W. Konga and B. Ye, Coexistence of superparamagnetism and ferromagnetism in Co doped ZnO nanocrystalline films, *Scripta Materialia*, 69 (2013) 694-697.
- [45] G. Vijayaprasath, R. Murugan, G. Ravia, T. Mahalingam, Y. Hayakawa, Characterization of dilute magnetic semiconducting transition metal doped ZnO thin films by sol-gel spin coating method, *Applied Surface Science* 313 (2014) 870-876.
- [46] F. Pan, C. Song, X.J. Liu, Y.C. Yang, F. Zeng, Ferromagnetism and possible application in spintronic of transition-metal-doped ZnO films, *Materials Science and Engineering R*, 62 (2008) 1-35.
- [47] C. Song, K. W. Geng, F. Zeng, X. B. Wang, Y. X. Shen, and F. Pan, Giant magnetic moment in an anomalous ferromagnetic insulator: Codoped ZnO, *Physical Review B*, 73 (2006) 024405.
- [48] Q. Xu, L. Hartmann, H. Schmidt, H. Hochmuth, M. Lorenz, R. Schmidt-Grund, C. Sturm, D. Spemann, and M. Grundmann, Metal-insulator transition in Co-doped ZnO: Magneto transport properties, *Physical Review B* 73 (2006) 205342.
- [49] M. Gacic, G. Jakob, C. Herbort, and H. Adrian, Magnetism of Co-doped ZnO thin films, *Physical Review B*, 75 (2007) 205206.
- [50] H.J. Lee and S.Y. Jeong, Study of diluted magnetic semiconductor: Co-doped ZnO, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2002) 4020.
- [51] S.L. Ou, H.R. Liu, S.Y. Wang, D.S. Wu, Co-doped ZnO dilute magnetic semiconductor thin films by pulsed laser deposition: Excellent transmittance, low resistivity and high mobility, *Journal of Alloys and Compounds*, 663 (2016) 107-115.
- [52] E. Asikuzun, A. Donmez, L. Ardac, O. Cakiroglu, O. Ozturk, D. Akcan, M. Tosune, S. Ataoglu, C. Terzioglu, Structural and mechanical properties of (Co/Mg) co-doped nano ZnO, *Ceramics International*, 41 (2015) 6326-6334.
- [53] N. Bahadur, A.K. Srivastava, S. Kumar, M. Deepa, B. Nag, Influence of cobalt doping on the crystalline structure, optical and mechanical properties of ZnO thin films, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 5257-5264.
- [54] V.A. Coleman, J.E. Bradby, C. Jagadish, P. Munroe, Y.W. Heo, S.J. Pearton, D.P. Norton, M. Inoue, and M. Yano, Mechanical properties of ZnO epitaxial layers grown on a - and c -axis sapphire, *Applied Physics Letters*, 86 (2005) 203-105.
- [55] S.R. Jian, H.G. Chen, G.J. Chen, J.S.C. Jang, J.Y. Juang, Structural and nanomechanical properties of a-plane ZnO thin films deposited under different oxygen partial pressures, *Current Applied Physics*, 12 (2012) 849-853.
- [56] S.H. Kang, T.H. Fang, T.H. Chen, C.H. Kuo, Size effect on nanomechanical properties of ZnO cones using in situ transmission electron microscopy, *Current Applied Physics*, 13 (2013) 1689-1696.
- [57] J.Y. Tseng, Y.T. Chen, C.J. Lin, W.J. Liu, C.C. Wang, Q.R. Chen, M.H. Cheng, T.B. Chou, The optical, electrical, and nanomechanical properties of ZnO thin films, *Optik*, 126 (2015) 3263-3266.
- [58] S.K. Wang, T.C. Lin, S.R. Jian, J.Y. Juang, J.S.C. Jang, J.Y. Tseng, Effects of post-annealing on the structural and Nano mechanical properties of Ga-doped ZnO thin films deposited on glass substrate by rf-magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, 258 (2011) 1261-1266.
- [59] S.R. Jian, G.J. Chen, S.K. Wang, T.C. Lin, J.S.C. Jang, J.Y. Juang, Y.S. Lai, J.Y. Tseng, Rapid thermal annealing effects on the structural and nanomechanical properties of Ga-doped ZnO thin films, *Surface & Coatings Technology*, 231 (2013) 176-179.
- [60] L.Y. Lin, M.C. Jeong, D.E. Kim, J.M. Myoung, Micro/nanomechanical properties of aluminum-doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 2547-2552.
- [61] H.Y. Chang, Y.C. Hsiao, Y.C. Huang, Preparation and mechanical properties of aluminum-doped zinc oxide transparent conducting films, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 5416-5420.
- [62] T.R. Chang, C.H. Tsai, Mechanical responses of Zn_{1-x}Mn_xO epitaxial thin films, *applied surface science*, 258 (2011) 614 - 617.

- [63] M. Venkaiah, R. Singh, Effect of thickness on structural, optical and mechanical properties of Mn doped ZnO nanocrystalline thin films RF sputtered in nitrogen gas environment, superlattices and microstructures, 72 (2014) 164–171.
- [64] K.S. Tun, P. Jayaramanavar, Q.B. Nguyen, J. Chan, R. Kwok, M. Gupta, Investigation into tensile and compressive responses of Mg–ZnO composites, *Materials Science and Technology*, 28 (2012) 582–588.
- [65] R. Siddheswaran, R.V. Mangalaraja, R.E. Avila, D. Manikandan, C. Esther Jeyanthi, S. Ananthakumar, Evaluation of mechanical hardness and fracture toughness of Co and Al co-doped ZnO, *Materials Science and Engineering: A*, 558 (2012) 456–461.
- [66] S. Soumya, A.P. Mohamed, K. Mohan, S. Ananthakumar, enhanced near-infrared reflectance and functional characteristics of Aldoped ZnO nano-pigments embedded PMMA coatings, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 143 (2015) 335–346.
- [67] A.V. Desai, M.A. Haque, Mechanical properties of ZnO nanowires, *Sensors and Actuators A: Physical*, 134 (2007) 169–176.
- [68] T.K. Roy, Assessing hardness and fracture toughness in sintered zinc oxide ceramics through indentation technique, *Materials Science and Engineering*, 640 (2015) 267–274.
- [69] K.L. Babcock, C.B. prater, phase imaging: beyond topography, Bruker corporation, applications note AN011, (2010).
- [70] R.W. Starka and W.M. Heckl, Higher harmonics imaging in tapping-mode atomic-force microscopy, *Rev. Sci. Instrum*, 74 (2003) 5111.
- [71] D.G. Yablon, A. Gannepalli, R. Proksch, J. Killgore, D.C. Hurley, J. Grabowski, and A.H. Tsou, Quantitative Viscoelastic Mapping of Polyolefin Blends with Contact Resonance Atomic Force Microscopy, *Macromolecules*, 45 (2012) 4363–4370.
- [72] B. Pittenger, N. Erina, C. Su, Quantitative Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with Peak Force QNM, Bruker corporation, Application Note AN128.
- [73] P. Trtik, J. Kaufmann, U. Volz, On the use of peak-force tapping atomic force microscopy for quantification of the local elastic modulus in hardened cement paste, *Cement and Concrete Research*, 42 (2012) 215–221.
- [74] M.A. Hussain, A. Memic, N.S. Alothmani, R.W. Al-dhaheri, F. Al-hazmi, H.A. Alhadrami and Ali Khademhosseini, Characterization of Fibrous Scaffold using Quantitative Nano-Mechanical Mapping Mode of Atomic Force Microscope, *International Journal of Basic and Applied Biology*, 2 (2015) 364-367.
- [75] R. Hiesgen, S. Sörgel, R. Costa, L. Carlé, I. Galm, N. Cañas, B. Pascucci and K.A. Friedrich, AFM as an analysis tool for high-capacity sulfur cathodes for Li–S batteries, *Beilstein J. Nanotechnol*, 4 (2013) 611–624.
- [76] G. Hernandez, N. Casado, R. Coste, D. Shanmukaraj, L. Rubatat, M. Armand and D. Mecerreyes, Redoxactive polyimide–polyether block copolymers as electrode materials for lithium batteries, *RSC Adv*, 5 (2015) 17096.
- [77] O. Krivosheeva, M. Sababi, A. Dedinaite and P.M. Claesson, Nanostructured Composite Layers of Mussel Adhesive Protein and Ceria Nanoparticles, *Langmuir*, 29 (2013) 9551–9561.
- [78] P.M. Kosaka, S. González, C.M. Domínguez, A. Cebollada, A.S. Paulo, Montserrat Calleja and Javier Tamayo, Atomic force microscopy reveals two phases in single stranded DNA self-assembled monolayers, *Nanoscale*, 5 (2013) 7425.
- [79] D. Alsteens, V. Dupres, S. Yunus, J.P. Latgé, J.J. Heinisch, and Y.F. Dufrière, High-Resolution Imaging of Chemical and Biological Sites on Living Cells Using Peak Force Tapping Atomic Force Microscopy, *Langmuir*, 28 (2012) 16738–16744.
- [80] Sara Benzitouni, M. Zaatat, J. Ebothe, B. Boudine, R. Coste, The use of advanced atomic force microscopy for the quantitative nanomechanical characterization of Co-doped ZnO Thin films, *Chinese Journal of Physics* 55 (2017) 2458–2467.
- [81] V. Kelley, Peak Force QNM User Guide, Bruker corporation, (2011).
- [82] Yueming Hua, PeakForce-QNM Advanced Applications Training, (2014).
- [83] R. Hiesgen, S. Helmlj, I. Galm, T. Morawietz, M. Handl and K. Andreas Friedrich, Microscopic Analysis of Current and Mechanical Properties of Nafion Studied by Atomic Force Microscopy, *Membranes*, 2 (2012) 783-803.
- [84] Y. Hua, Peak Force-QNM Advanced Applications Training, Bruker corporation, (2014).
- [85] S. Benramache, B. Benhaou, O. Belahssen, The crystalline structure, conductivity and optical properties of Co-doped ZnO thin films, *Optik* 125 (2014) 5864–5868.
- [86] O. Karzazi, K.C. Sekhar, A.ElAmiri, E.K.Hlil, O.Conde, S.Levichev, J. Agostinho Moreira, A.Chahboun, A.Almeida, M.J.M.Gomes, Structural, optical and magnetic properties of pulsed laser deposited Co-doped ZnO films , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 395 (2015) 28–33.
- [87] H.S. Al-Salmana, M.J. Abdullah, Structural, optical, and electrical properties of Schottky diodes based on undoped and cobalt-doped ZnO nanorods prepared by RF-magnetron sputtering, *Materials Science and Engineering B*, 178 (2013) 1048–1056.
- [88] Y. Caglar, Sol–gel derived nanostructure undoped and cobalt doped ZnO: Structural, optical and electrical studies, *Journal of Alloys and Compounds*, 560 (2013) 181–188.
- [89] S. Yang, R. Lv, C. Wang, Y. Liu, Z. Song, Structural and magnetic properties of cobalt-doped ZnO thin films on sapphire (0001) substrate deposited by pulsed laser deposition, *Journal of Alloys and Compounds*, 579 (2013) 628–632.
- [90] M. Shatnawi, A.M. Alsmadi, I. Bsoul, B. Salameh, d, G.A. Alna'washi, F. Al-Dweri, F. El Akkad, Magnetic and optical properties of Co-doped ZnO nanocrystalline particles, *Journal of Alloys and Compounds*, 655 (2016) 244-252.
- [91] X.C. Liu, E.W. Shi, Z.Z. Chen, H.W. Zhang, L.X. Song, H. Wang, S.D. Yao, Structural, optical and magnetic properties of Co-doped ZnO films *Journal of Crystal Growth*, 296 (2006) 135–140.
- [92] Y. Rechkemmer, F.D. Breitgoff, M. van der Meer, M. Atanasov, M. Hakl, M. Orlita, P. Neugebauer, F. Neese, B. Sarkar, J. van Slageren, A four-coordinate cobalt(II) single-ion magnet with coercivity and a very high energy barrier, *Nature Communications*, (2016) 10467
- [93] S. Ramachandran, A. Tiwari, J. Narayan, Zn_{0.9}Co_{0.1}O Zn_{0.9}Co_{0.1}O-based diluted magnetic semiconducting thin films, *Appl. Phys. Lett*, 84 (2004) 5255.

- [94] K.J. Kim, Y.R. Park, Spectroscopic ellipsometry study of optical transitions in $Zn_{1-x}Co_xO$ alloys Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1420.
- [95] J.I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Prentice-Hall Inc, Englewood Cliffs, NJ, (1971).
- [96] S.V. Bhat, F.L. Deepat, Tuning the band gap of ZnO by substitution with Mn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} , Solid State Commun, 135 (2005) 345-347.
- [97] K.L. Johnson, Contact Mechanics, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1985).
- [98] J.W. Lee, S.K. Tien, Y.C. Kuo, C.M. Chen, the mechanical properties evaluation of the CrN coatings deposited by the pulsed DC reactive magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol, 200 (2006) 3330-3335,
- [99] J. Xiong, P. Guo, Y. Cai, B. Stradel, J. Brumek, Y. He, H. Gu, Structural, magnetic and nanomechanical properties in Ni-doped AlN films, Journal of Alloys and Compounds, 606 (2014) 55–60.
- [100] Z.B. Qi, P. Sun F.P. Zhu, Z.C. Wang, D.L. Peng, C.H. Wu, The inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline ZrN coatings, Surface and Coatings Technology, 205 (2011) 3692–3697.
- [101] J. Drelich and K. Mittal, Atomic Force Microscopy in Adhesion Studies, Leiden, Boston, (2005).
- [102] D.S. Rimai, L. Sharpe, Advances in Particle Adhesion, Gordon and Breach publishers, the Netherlands, (1996).
- [103] J. Knoll, S. Knott, H. Nirschl, Characterization of the adhesion force between magnetic microscale particles and the influence of surface-bound protein, Powder Technology, 283 (2015) 163–170.
- [104] P. J. De Pablo, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, D.M. Schaefer, S. Howell, B. Walsh and R. Reifenberger, Adhesion Maps Using Scanning Force Microscopy Techniques, J. Adhesion, 71 (1999) 339 – 356.
- [105] Y.T. Chen, Optical, Electrical, and Adhesive Properties of ZnO Thin Films, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 16 (2016) 658– 662.

Chapitre IV

Préparation des nanopoudres de ZnO

Sommaire

IV.1. Introduction.....	127
IV.2. Préparation des nanopoudres de ZnO	127
IV.2.1. Les paramètres modulables.....	127
IV.2.2. Préparation des nanopoudres de ZnO co-dopés (In, Mg)	129
IV.2.3. Test photocatalytique	131
IV.2.4. Test antibactérienne	132
IV.3. Caractérisation des nanopoudres de ZnO co-dopés (In, Mg).....	133
IV.3.1. Introduction.....	133
IV.3.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	134
IV.3.3. Analyse par la diffusion Raman	136
IV.3.4. Analyse par le microscope à force atomique (AFM)	137
IV.3.5. Analyse par le microscope électronique à transmission (TEM/STEM).....	138
IV.3.6. Analyse par spectrophotomètre EDS.....	141
IV.3.7. Analyse par spectrophotomètre UV-vis.....	142
IV.3.8. Performance photocatalytique.....	144
IV.3.9. Performance antibactérienne.....	150
IV.3.10. Conclusion	152

IV.1. Introduction

La préparation des nanopoudres de bonne qualité et la maîtrise de ses propriétés, est un défi de grande envergure. Une bonne maîtrise des procédés expérimentaux permet de modifier les propriétés physiques du matériau en fonction du besoin imposé par le type d'application.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats issus des nanopoudres réalisés par la méthode de co-précipitation chimique. Tous les outils nécessaires pour cette étude ont été présentés préalablement (cf. Chapitre. II). Nous avons donc préparé des nanoparticules (NPs) d'oxydes de zinc. Dans un premier temps, Les propriétés structurales, morphologiques et optiques des NPs de ZnO non-dopées, dopées In et co-dopées (In, Mg) seront étudiées. D'autres part, l'activité photocatalytique et antibactérienne de celles-ci seront également étudiées.

IV.2. Préparation des nanopoudres de ZnO

Nombreuses méthodes ont été appliquées à la synthèse des nanoparticules de ZnO. Mais il y'a des méthodes qui nécessitent des conditions de réaction sévères, telles que la température élevée et les processus complexes...etc. Il est donc important de trouver une méthode simple et à faible température pour la synthèse des NPs de ZnO et trouver aussi un moyen de contrôler les paramètres de croissance. Dans cette partie, les NPs de ZnO ont été préparés en utilisant la méthode de co-précipitation. Cette méthode de croissance a montré certains avantages par rapport à d'autres, comme l'utilisation d'une configuration simple, une température relativement basse, des grandes quantités de poudres, peu coûteux et respectueux au l'environnement. Il existe plusieurs paramètres dans la méthode de co-précipitation qui peuvent affecter la croissance des NPs de ZnO tels que : types de solvants, concentrations, types de bases, température de synthèse, temps de synthèse, pH et température de recuit.

IV.2.1. Les paramètres modulables

- 1. Nature de solvant** : le solvant est un élément essentiel dans la réaction chimique, il a une grande influence sur les propriétés du matériau. Pimentel et al [1] montrent que les nano-tiges de ZnO synthétisés avec H₂O présentent une morphologie de pointe en forme de crayon, alors que le solvant 2-ethoxyethanol (ET) présente des nano-tiges au sommet, et éthylène glycol (EG) a révélé une morphologie de fleurs. Pour nos préparations, nous avons utilisé l'eau distillé.
- 2. Molarité (concentration)** : la concentration de précurseur est un paramètre important, elle a une grande influence sur les propriétés des nanoparticules tels que la taille des grains et la

morphologie. La dimension des NPs de ZnO a également été trouvée affectée par la concentration en ions de zinc [2]. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi une seule concentration : 0,45 M.

3. **Temps de synthèse** : c'est l'un des importants facteurs qui ont une influence sur les nanoparticules, par exemple, un temps de synthèse plus long conduit à des nanorods (NRs) de plus grands diamètres [2]. Dans le cadre de ce travail de thèse, le temps de synthèse est adopté en 3 h.
4. **Température de synthèse** : la température de synthèse est très importante pour les réactions chimiques et surtout de précipitations. La température de synthèse choisie dans ce travail est 70 °C.
5. **pH** : ce paramètre est très important et le responsable sur le processus de précipitation du matériau. Par exemple, Purwaningsih et al [3] montrent que les poudres de ZnO synthétisées à pH : 9,5 ont tendance à avoir une forme sphérique et existent dans une agglomération tandis que les poudres synthétisées à pH : 10 ont tendance à avoir une forme de fleurs. Dans ce travail, le pH est ajusté au 8,00.
6. **Agent précipitant** : Le type d'agent précipitant a un grand effet sur les propriétés finales du matériau tels que les propriétés texturales, la surface spécifique, la taille des grains et la morphologie. Stambolova et al [4] ont étudié l'effet d'agent de précipitation : NaOH, NH₄ (H) CO₃ et CO (NH₂)₂ sur les propriétés des poudres de ZnO, et ils ont trouvé des résultats différents. Dans notre cas, le NaOH est utilisé comme un agent basique.
7. **Agents tensio-actifs** (surfactants) : L'application des tensioactifs fournit un moyen de contrôler la taille des nanoparticules de ZnO, ce qui est essentiel pour adapter les propriétés optiques, électriques, chimiques et magnétiques des nanoparticules pour des applications spécifiques. Les auteurs [5] ont étudié l'effet de ces additifs (CTAB, SDS et Tx-100) sur la morphologie et de contrôler la taille des nanoparticules de ZnO.
8. **Recuit thermique** : le recuit des poudres est une étape d'importance primordiale dans la formation du matériau final, il permet l'élimination des espèces organiques (groupes alkyles (-OR)) présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau par la fermeture des pores. Salahuddin et al [6] ont montré que la taille moyenne des particules de ZnO augmente avec l'augmentation de la température de recuit. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi une température de recuit de 550 °C pendant 2 h.

9. Taux et type de dopants : les études bibliographiques ont révélé que l'opération de dopage présente un intérêt applicatif dans les divers domaines technologiques. Le dopant constitue un des points-clés de ce travail de thèse ; il a été exploré selon le type et la concentration dans la solution afin d'obtenir des nanoparticules de ZnO avec meilleurs propriétés souhaités. Le choix des dopants est également régi par le type d'application recherchée. Dans notre cas, nous avons utilisé : l'Indium (In) et le Magnésium.

IV.2.2. Préparation des nanoparticules de ZnO co-dopées (In, Mg)

Les nanoparticules de ZnO, non-dopées, mono-dopées In et co-dopées (In, Mg), sous l'abréviation de IMZO-NPs, ont été synthétisées par la méthode de co-précipitation chimique en utilisant : nitrate de zinc hexa-hydraté [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$], nitrate d'indium tri-hydraté [$\text{In}(\text{NO}_3)_3, 3\text{H}_2\text{O}$] et l'acétate de magnésium tétra-hydraté [$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 4\text{H}_2\text{O}$], respectivement. Dans la première étape, des solutions aqueux de nitrate de zinc sous concentration molaire de 0,45 M ont été préparée et notée comme suit: 1, 2, 3 et 4. Ensuite, 1% wt de [$\text{In}(\text{NO}_3)_3, 3\text{H}_2\text{O}$] a été ajouté dans toutes les solutions, sauf le numéro 1. On ajoute respectivement 7% wt et 15% wt de [$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{H}_2\text{O}$] aux solutions numéro 3 et 4. Enfin, on ajoute lentement 100 ml d'agent précipitant de NaOH à toutes les solutions (1, 2, 3 et 4). Le mélange obtenu a été maintenu à 70 ° C pendant 3 h sous l'agitation constante. Après 3 h, les solutions ont été centrifugées à 3000 tr/min en utilisant le centrifugeuse (Hettich Zentrifugen D-7200 Tuttlingen Werk-Nr) et filtrées par du papier (Whatman-40 filter), les précipités lavés, séchés dans un four électrique (Nabertherm B-180) à 120 ° C pendant 12 h et ensuite calcinés à 550 ° C pendant 2 h, respectivement, les étapes et les quantités estimées pour la préparation sont illustrés dans la **Figure IV.1 et IV.2**. Les échantillons ont été abrégés comme suit: ZnO non dopées comme ZO, ZnO dopées In comme IZO, ZnO co-dopées (In, 7% Mg) comme IMZO-7 et ZnO co-dopées (In, 15% Mg) comme IMZO-15. Le **tableau IV.1** regroupe les caractéristiques principales des produits utilisés pour la fabrication des poudres.

Pour les études cristallographiques, un diffractomètre à rayons-X (modèle Philips PANanalytical X'Pert PRO) a été utilisé. Microscope à force atomique AFM (modèle A100 de APE Research), microscope électronique à transmission TEM (modèle Philips) et spectroscopie de dispersion énergétique à rayons-X EDS (modèle Philips) ont été réalisées pour des études microstructurales et morphologiques. Les images enregistrées ont été analysées par le logiciel Gwyddion version 2,34 et Digital Micrograph Gatan version 3.4.

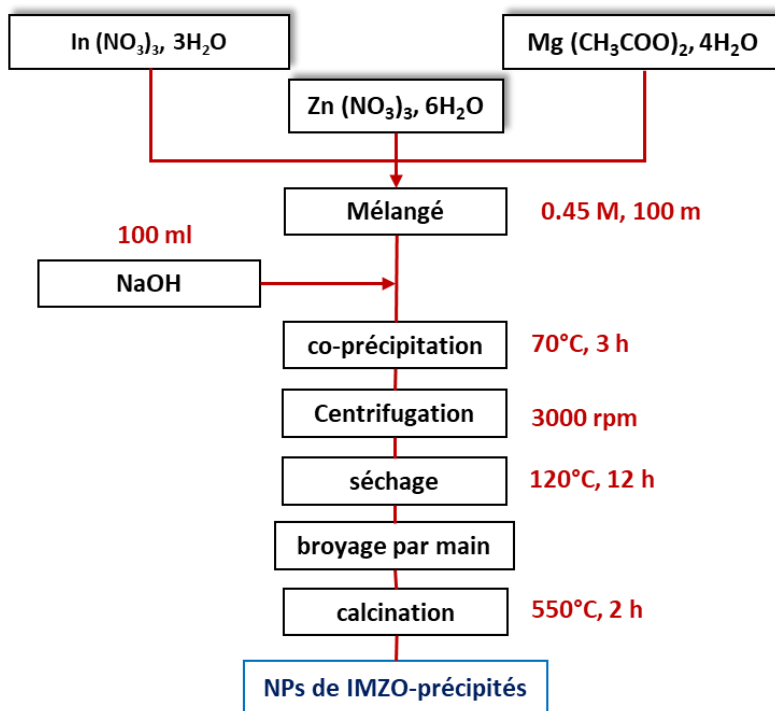


Figure IV.1. Schéma synoptique présente la préparation des NPs de IMZO par la méthode de co-précipitation chimique.

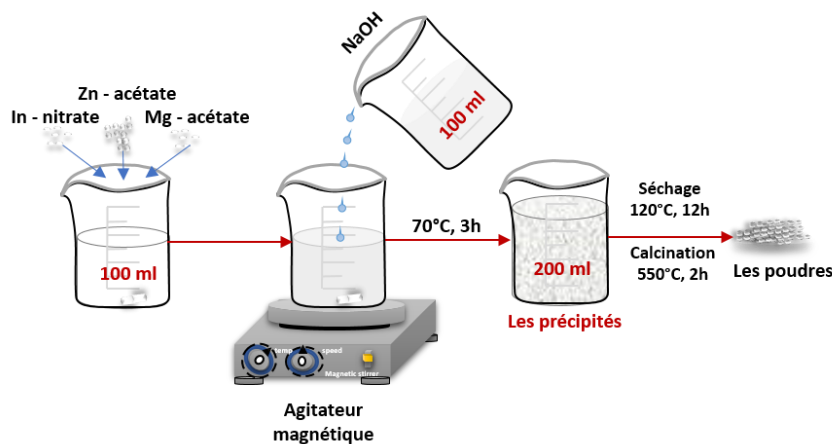


Figure IV.2. Vue schématique présente la procédure de fabrication des NPs de IMZO par la méthode de co-précipitation chimique.

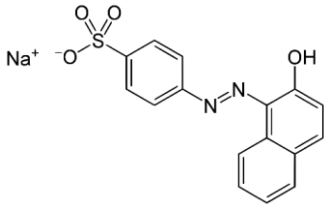

Tableau IV.1. Principales caractéristiques des produits utilisés dans cette thèse pour préparer des nanopoudres de ZnO dopés et non dopés

Nom	Structure	Pureté	Fournisseur
Nitrate de Zinc tetra-hydraté	Zn(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	≥ 98.0 %	Merck-Millipore
Nitrate d'Indium tri-hydraté	In (NO ₃) ₃ , 3H ₂ O	99.9%	Sigma-Aldrich
Acétate de Magnésium tri-hydraté	Mg (CH ₃ COO) ₂ , 4H ₂ O	99.5%	Merck-Millipore
Ethanol absolue	C ₂ H ₅ OH	99.8%	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de Sodium	NaOH	99.0%	Merck-Millipore

IV.2.3. Test photocatalytique

L'acide d'orange 7 [p- (2-hydroxy-1-naphtylazo)] ou benzène sulfonique acide (cf. **Tableau IV.2**), est utilisé pour teindre divers matériaux tels que le nylon, l'aluminium, les détergents, les cosmétiques, la laine et la soie. Comme d'autres colorants azoïques, il est habituellement disposé dans les eaux usées industrielles, ce qui peut être considéré comme une grave menace pour la santé. Puisqu'il est cancérigène et peut être fatal de le consommer. La recherche actuelle a révélé que le caractère à électrons avec le dessin du groupe azoïde est la principale cause de sa toxicité chronique, qui développe une déficience en électrons et réduit des composés amino cancérigènes [7].

Tableau IV.2. Structure chimique et propriétés générales de l'Acid Orange 7 (OR-II) [7].

Nom	Acide Orange 7	Photo Natural
La structure chimique Formule chimique Masse moléculaire (g/mol) Volume moléculaire (Å³) Surface moléculaire (Å²) pH naturel dans l'eau désionisée λ_{max} (nm) Classe chimique	 C₁₆H₁₁N₂NaO₄S 350.33 231.95 279.02 6.1 485 nm Azo	

Jusqu'à présent, peu de tentatives ont été faites pour éliminer l'Acid Orange 7. Même les méthodes chimiques ou physiques courantes telles que la coagulation, la floculation, l'ozonisation, l'osmose inverse, l'électrolyse et la filtration ultra-chimique n'ont pas été tentées, ce qui peut être attribué à la solubilité élevée du colorant dans l'eau ou à la possibilité de générer des intermédiaires toxiques pendant le processus.

Le colorant d'orange II (OR-II) a été utilisée comme un modèle contaminant pour évaluer l'activité photocatalytique des NPs de ZnO sous irradiation UV et à température ambiante. Typiquement, 0,2 g de photocatalyseur ont été dispersés dans 80 ml d'OR-II (pH: 7,7). Ensuite, la suspension a été agitée dans l'obscurité pendant 30 minutes (Speed Safe TM Hanna) pour assurer l'équilibre d'adsorption / désorption. Finalement, le système a été agité et exposé sous lumière UV pendant 240 min comme indiqué dans la **Figure IV.3**. La source de lumière d'UV utilisée ici était une lampe UV fluorescente (VL, 6.L, longueur d'onde de 257 nm, 18 W).



Figure IV.3. Images photographiques montrent le montage expérimental d'évaluation photocatalytique des NPs de ZnO, sous irradiation d'UV.

Après chaque 20 min d'irradiation, 4 ml de suspension réactionnelle ont été extraits et centrifugés pour mesurer la concentration résiduelle d'OR-II par un spectrophotomètre d'absorption UV-vis dans la plage de 350 à 650 nm. Les données obtenues à partir de la mesure d'absorbance ont ensuite été utilisées pour calculer la concentration résiduelle du colorant, et de présenter la cinétique de dégradation en utilisant la relation Eq. (IV.1).

$$-\ln(C/C_0) = kt \quad (\text{Eq IV.1})$$

Où (C_0) : concentration initiale, (C) désigne une concentration résiduelle, (k) est la constante cinétique de pseudo-premier ordre. Le taux de dégradation (DR) a été calculé par la formule suivante Eq. (IV.2) :

$$DR(\%) = (C_0 - C/C_0) \times 100 \quad (\text{Eq IV.2})$$

IV.2.4. Test antibactérien

La détermination des propriétés antibactériennes des tests de nanomatériaux synthétisés ont été réalisées dans laboratoire de Microbiologie de l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum el bouaghi. Des souches de Gram positive et de Gram négative ont été choisie comme modèles contaminants bactériens et cultivées sur un milieu nutritif. Les souches utilisées sont : Escherichia coli (G^-), Pseudomonas (G^-), Bacillus (G^+), Staphylococcus aureus (G^+), Enterobacter (G^-) et Klebsiella (G^-). La densité optique des cellules bactériennes utilisées à longueur d'onde 600 nm pour tous les tests était de (0,1 - 0,08), dans lequel les cellules se développent rapidement.

Les NPs de ZnO ont été testés in vitro pour leur activité antimicrobienne contre les souches choisies par la méthode de diffusion en gélose « agar ». Les matériaux testés ont été dissous dans diméthylsulfoxyde (DMSO) pour préparer des solutions mères de 1 mg / mL. De

plus, inoculum de bactéries ont été étalés sur les boîtes contenant de la gélose Muller-Hinton stérile (cf. **Figure IV.4**). Des disques en papier de filtre ont été imprégnés par la solution mère. Les boîtes ont été incubées à 37 ° C pendant 24 h dans des conditions sombre. Finalement, la zone d'inhibition autour du disque a été mesurée.

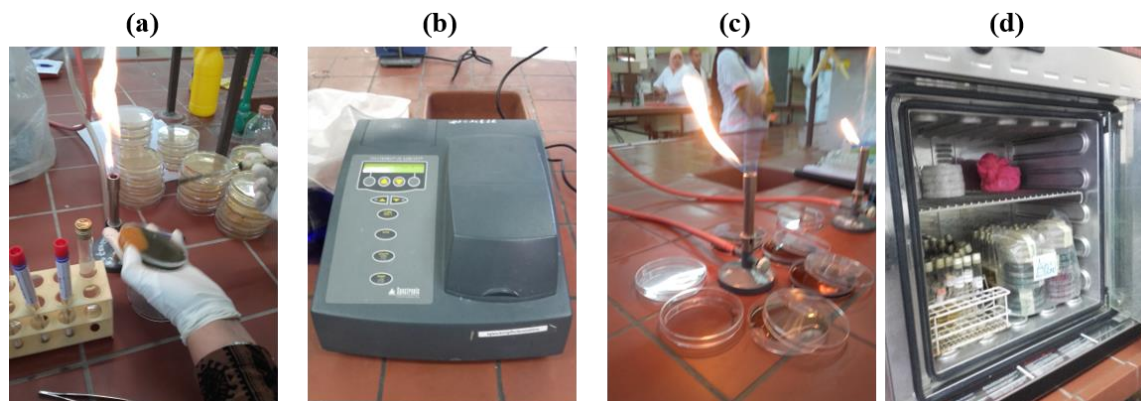


Figure IV.4. Images photographiques montrent : **(a)** la préparation de la suspension bactérienne, **(b)** mesure de la densité optique des suspensions, **(d)** coulis les boîtes de pétri contenant le Muller-Hinton par la suspension et **(c)** incubation dans une tuve à 37 °C. Le procédé a été effectué au sein de laboratoire de microbiologie, université Larbi Ben M'Hidi.

IV.3. Caractérisation des nanopoudres de ZnO co-dopées (In, Mg)

IV.3.1. Introduction

Parmi les techniques d'oxydation avancées (AOTs), la photocatalyse hétérogène est à l'avant-garde de la plupart des activités de recherche en raison de son efficacité dans la destruction totale des polluants, la non sélectivité et la formation de produits compatibles.

Oxyde de zinc (ZnO – 3,3 eV) est actuellement l'un des photo-catalyseurs les plus utiles pour l'application généralisée de l'environnement [8-10], en raison de ses propriétés spécifiques, sa stabilité chimique, sa photosensibilité, sa non-toxicité et économiquement son faible coût par rapport au TiO₂. Des progrès significatifs ont récemment été réalisés dans le domaine des semi-conducteurs pour accélérer leur activité photocatalytique et minimiser la recombinaison des paires e⁻/h⁺, certains types de modification ont été proposés tels que le dopage par des métaux noble ou de transition (In, Al, Ga, et Ag), le co-dopage tels que : (Al, Mg), (La, Ce) et (Ag, N) et des hétérostructure à base de ZnO tels que : Fe₃O₄, NiO et CdO.

Le rétrécissement de l'écart de bande grâce à l'effet de dopage par l'indium peut activer le photocatalyseur ZnO sous la lumière visible (400 - 800 nm) [11, 12] et augmenter la concentration du porteur de charge grâce à des charges supplémentaires (e⁻, h⁺) provenant de

l' In^{3+} [13]. Afin d'activer plus le photocatalyseur, le co-dopage par Mg est proposé ici pour de nombreuses raisons telles que : l'élargissement de l'écart de bande de 3.3 eV-(ZnO) à 7.8 eV-(MgO) [14, 15] pour explorer la correction de potentiel redox entre la bande interdite et l'activité photocatalytique [12, 16] ainsi que l'amélioration des propriétés texturales tels que la porosité et la surface spécifique de ZnO pour augmenter la possibilité de contact entre les adsorbats et le photocatalyseur [16].

les nanoparticules de ZnO co-dopées (In, Mg) ont été préparées avec succès par la méthode de co-précipitation. L'activité photocatalytique de celle-ci a été évaluée par la dégradation d'orange II (OR-II) sous irradiation UV. Les résultats de ce travail ont été publiés dans un journal scientifique internationale « Optik » [17], indexé au Thomson Reuters.

Etude superficielle effectuée pour vérifier l'activité antibactérienne des NPs de ZnO co-dopées (In, Mg) contre des souches bactériennes de Gram positive et de Gram négative dans des conditions sombres (obscurité) tels que : Escherichia coli, Pseudomonas, Bacillus, Staphylococcus aureus, Enterobacter et Klebsiella. Il y aura des études approfondies dans ce domaine dans l'avenir pour améliorer l'efficacité bactéricide des nanoparticules.

IV.3.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de rayons X des NPs de IMZO sont présentés dans la **Figure IV.5**. Comme on peut le voir, les pics de diffraction situés aux positions 2θ : 31.72° , 34.5° et 36.29° sont correspondants aux plans de diffraction (100), (002) et (101), respectivement, ceci confirme selon la carte **JCPDS n° 36-1451** que les NPs obtenues possèdent la structure hexagonale Wurtzite de ZnO. Aucune autre phase ne concerne l' InO_2 ou le MgO n'a été détectée, cela implique que les atomes d'In et de Mg sont complètement substitués dans les sites Zn et/ou ils peuvent se séparer dans les régions amorphes au voisinage des limites de grains. Cependant l'intensité de ces pics a été diminuée lorsque la concentration de dopage augmente, ce qui signifie la détérioration de la cristallinité des poudres. En outre, la substitution de l'In et de Mg n'entraîne pas distincte modification sur la structure cristalline de ZnO comme le montre la **Figure IV.6**, en raison de la faible teneur de l'indium, ainsi que le rayon ionique identique entre Mg^{2+} (0.72 Å) et Zn^{2+} (0.74 Å).

La taille des cristallites a été calculée en utilisant la relation de Scherer (cf. Eq **II. 9**, pp 62). Les valeurs sont données dans le **Tableau IV.3**. Il est évident que la taille des cristallites a légèrement diminué de 29,24 nm à 27,24 nm en fonction de dopage par l'In et Mg.

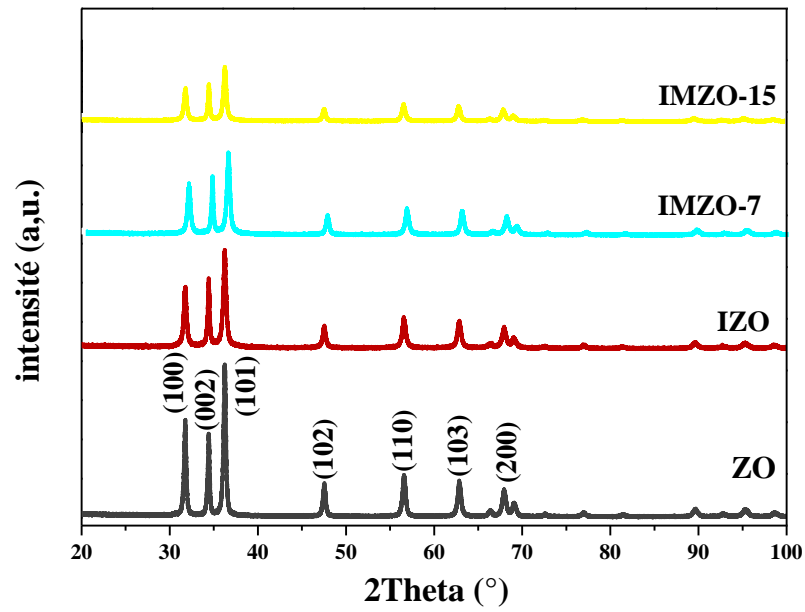


Figure IV.5. Diagrammes de diffraction des rayons X des NPs de IMZO.

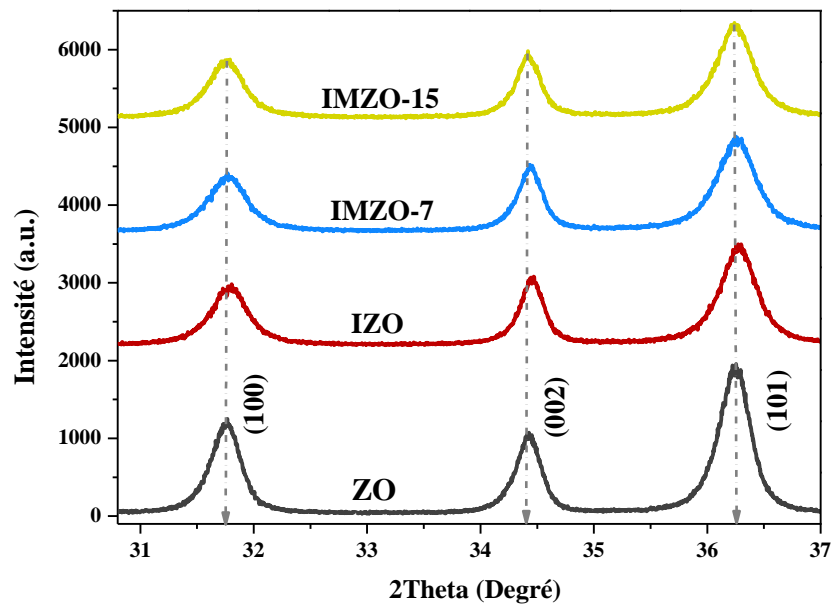


Figure IV.6. Une partie de diagrammes de diffraction des rayons X agrandie dans la plage de changement des positions de pics (30 – 37 °).

Tableau IV.3. Paramètres structuraux des NPs de IMZO obtenus par l’analyse des diagrammes de rayon-X : (θ) l’angle de Bragg, (β) la largeur mi-hauteur, (D) la taille des cristallites et (D_{moy}) la taille moyenne des cristallites.

Les échantillons	(hkl)	2θ (°)	β (°)	D (nm)	D_{moy} (nm)
ZO	(100)	31.752	0.3042	27.164	29.241
	(002)	34.424	0.2449	33.976	
	(101)	36.247	0.3146	26.583	
IZO	(100)	31.773	0.3570	23.147	28.476
	(002)	34.456	0.22172	37.534	
	(101)	36.281	0.3379	24.746	
IMZO-7	(100)	31.753	0.3676	22.791	27.955
	(002)	34.414	0.2218	37.513	
	(101)	36.237	0.3549	23.563	
IMZO-15	(100)	31.730	0.3611	22.882	27.420
	(002)	34.435	0.2323	35.820	
	(101)	36.258	0.3633	23.020	

IV.3.3. Analyse par la diffusion Raman

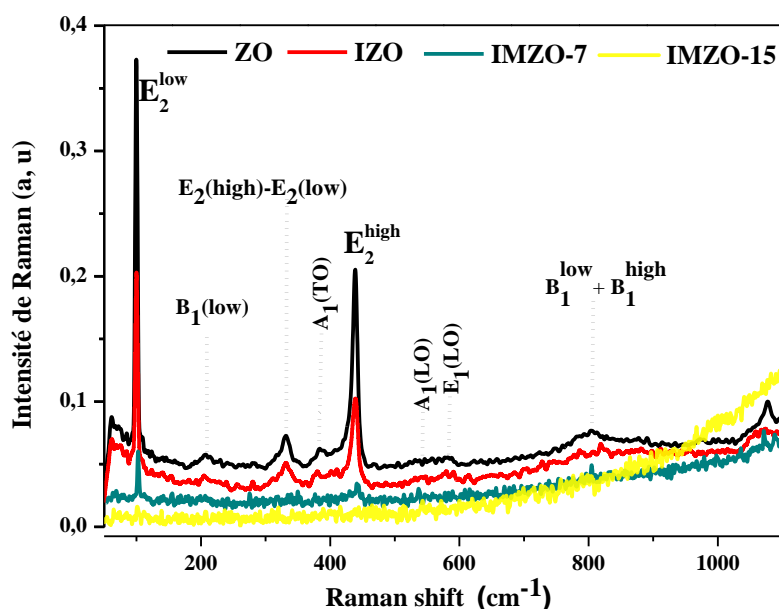


Figure IV.7. Spectres de dispersion Raman des NPs de IMZO, effectués à température ambiante dans la plage de 50-1100 cm^{-1} .

Figure IV.7 montre les spectres de diffusion Raman des NPs de IMZO effectués à température ambiante dans la plage de 50-1000 cm^{-1} . Les fréquences de modes active détectés à : 100, 205, 331, 383, 437, 576, 625 et 802 cm^{-1} sont présentés sur la base des données publiées de ZnO aux modes vibratoires de : $E_2(\text{low})$, $B_1(\text{low})$, $E_2(\text{high}) - E_2(\text{low})$, $A_1(\text{TO})$, $E_2(\text{high})$, $A_1(\text{LO})$, $E_1(\text{LO})$ et $B_1(\text{low}) + B_1(\text{high})$, respectivement, [18, 19]. Parmi ces pics, les modes $E_2(\text{low})$ et $E_2(\text{high})$ ont des intensités les plus fortes, le premier type $E_2(\text{low})$ liée à la fréquence de phonons de la structure wurtzite de ZnO et le second de type $E_2(\text{high})$ principalement associé à des vibrations de l'oxygène de la structure hexagonale de ZnO [20]. Ceux-ci indiquent que les NPs de IMZO ont une structure hexagonale wurtzite, en accord avec les résultats de DRX. Un mode E_2 plus fort et

un mode E_1 beaucoup plus bas indiquent la bonne qualité des cristaux avec une faible vacances d'oxygène. Cependant, l'intensité des modes E_2 a été graduellement diminué en fonction de dopage par l'In et le Mg, cela peut être dû à l'interaction désordonné phonon-phonon [20].

IV.3.4. Analyse par le microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique AFM a été utilisé pour déterminer la granulométrie moyenne des NPs de IMZO, comme le montre la **Figure V.8**. La topographie d'AFM en 2D numérisée dans l'échelle 10 μm présente des nanoparticules dans une forme sphérique. La taille moyenne des particules obtenue à partir de ces images en utilisant le logiciel Gwyddion 2,34 a été trouvée augmentée de 124 nm à 165 nm lorsque la concentration de dopage augmente. la Variation de la taille moyenne des grains de IMZO synthétisés en fonction de dopage est représentée dans la **Figure V.9**.

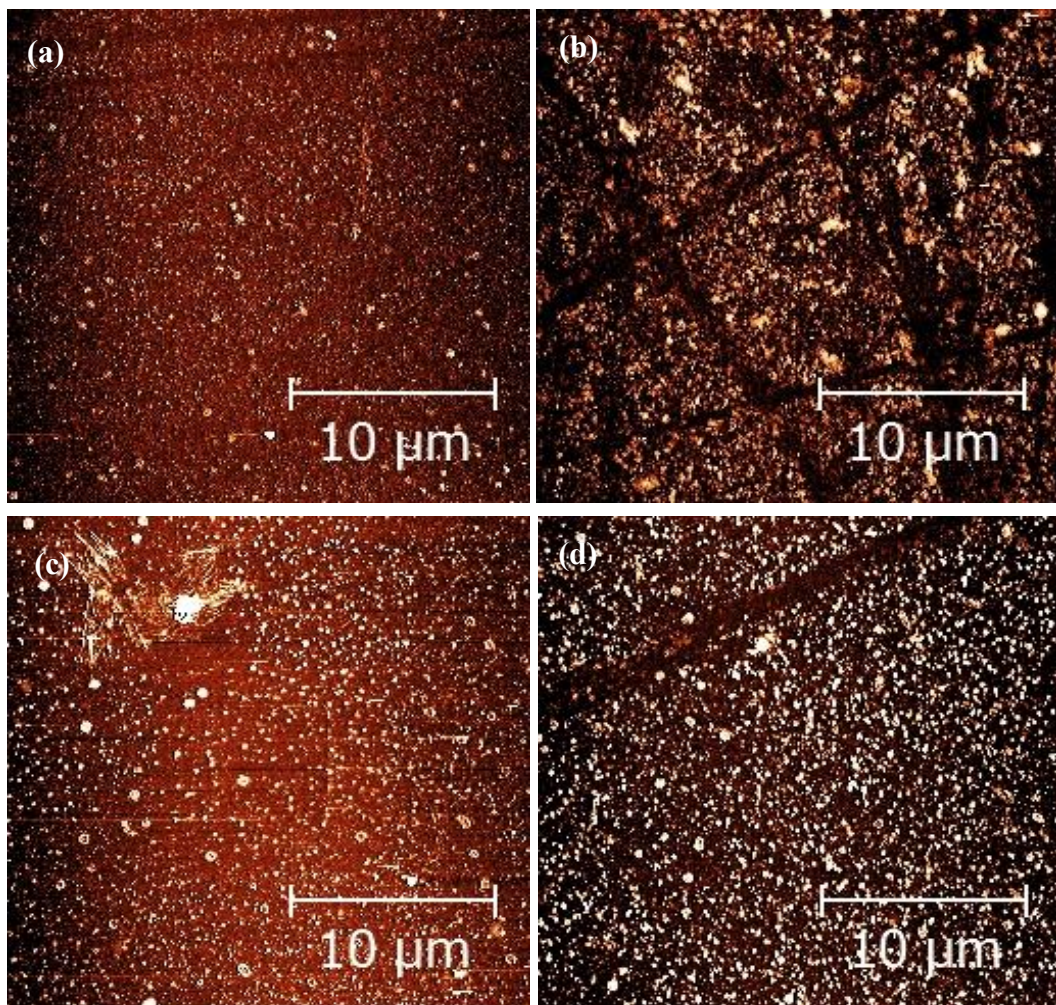


Figure IV.8. Topographies d'AFM en 2D des NPs de IMZO à l'échelle 10 μm . (a) ZO, (b) IZO, (c) IMZO-7 et (d) IMZO-15.

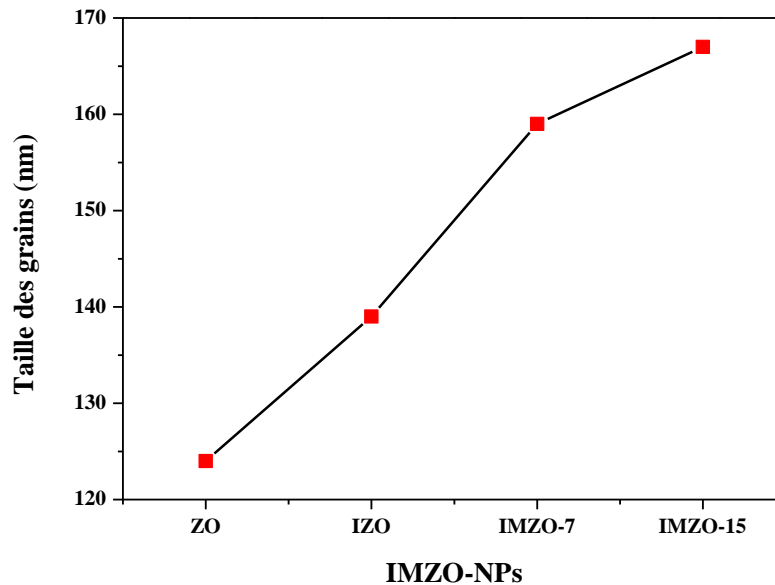


Figure IV.9. Variation de la taille moyenne des grains des NPs de IMZO.

IV.3.5. Analyse par le microscope électronique à transmission et à balayage TEM/STEM.

Microscope électronique à transmission TEM et logiciel de Digital Micrograph Gatan version 3.4, sont utilisés pour prendre connaissance sur la morphologie des NPs de IMZO et d'éclairer le détail de leurs structures. Les résultats sont présentés dans la **Figure IV.10** et la **Figure IV.11**. Comme on peut voir dans les images TEM, certaines particules de ZnO plus grandes n'avaient pas une distribution de taille relativement uniforme, ce qui peut être dû à l'agrégation ou au chevauchement de petites nanoparticules de ZnO. Plus précisément, les NPs de ZnO non dopées ont été observées sous forme de nano-sphères, tandis que, les NPs de ZnO dopées In ont été observées sous forme de nanotiges, ce qui signifie qu'il est possible de modifier le comportement de croissance de ZnO par l'indium. La taille de ces nanotiges a été augmentée lorsque la concentration de Magnésium a augmenté. Cette observation était cohérente avec les résultats de l'AFM.

Les images de STEM présentent un arrangement aléatoire tridimensionnel des nano-pores (cf, **Figure IV.11**). De plus, La taille des pores des NPs de : ZO, IZO, IMZO-7 et IMZO-15 est calculée comme étant : 14.15, 6.33, 10.25, 18.98 nm, respectivement. Par conséquent, des matériaux poreux ayant une taille de particule nanométrique facilitent le transport et le contact entre les molécules réactives et la photocatalyseur et augmentent la performance photocatalytique pour l'élimination des polluants de l'eau. Inspiré par cette idée, nous avons évalué l'application du ZnO dans les traitements des eaux.

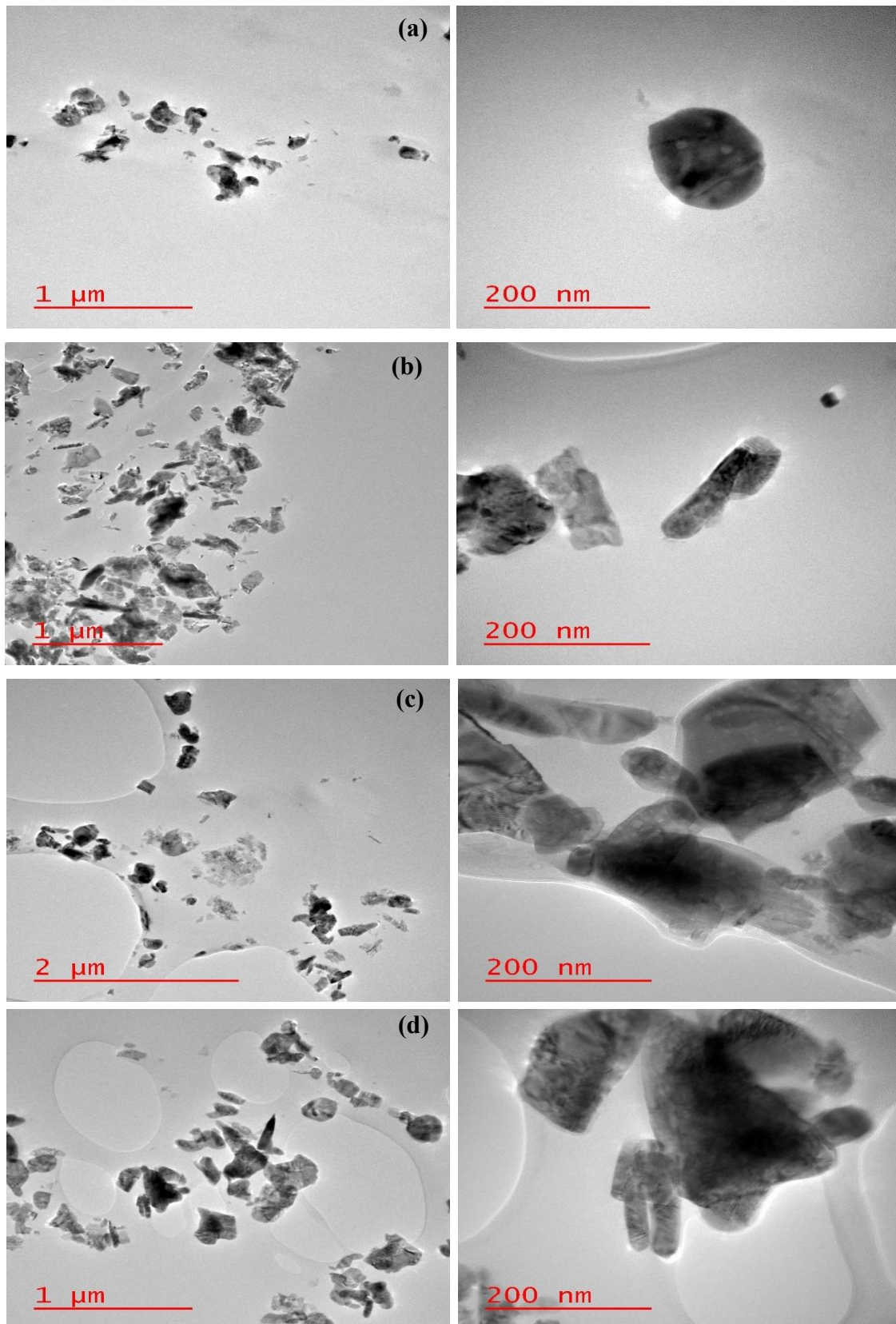


Figure IV.10. Images du microscope électronique à transmission (TEM) des NPs de IMZO, dans les échelles : (1 ou 2 μm , 200 nm). (a) ZO, (b) IZO, (c) IMZO-7 et (d) IMZO-15.

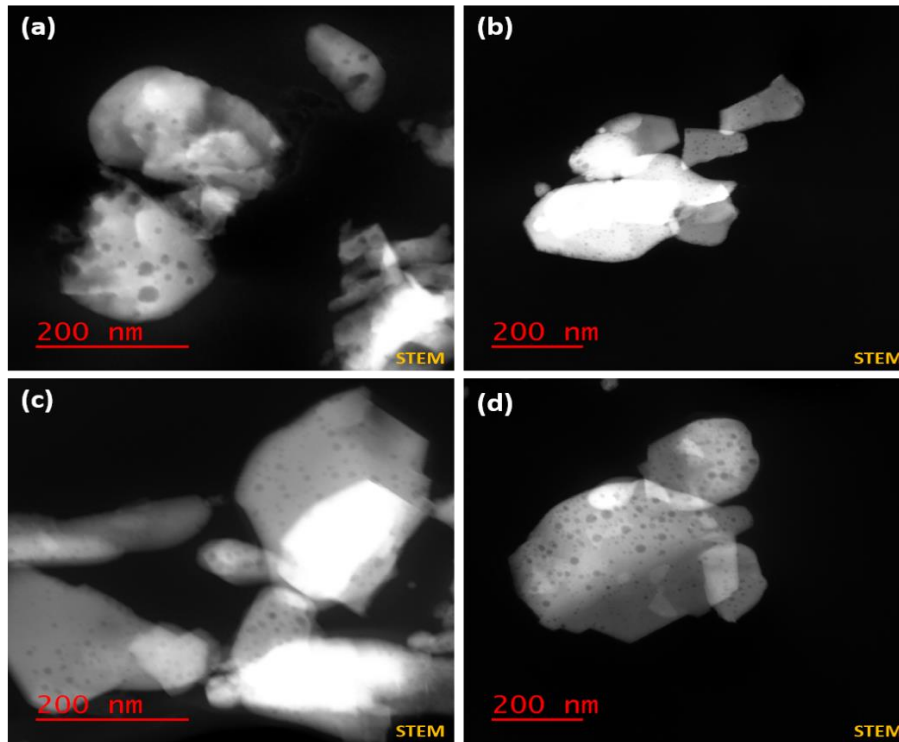


Figure IV.11. Images du microscope électronique à balayage et à transmission (STEM) des NPs de IMZO : (a) ZO, (b) IZO, (c) IMZO-7 et (d) IMZO-15.

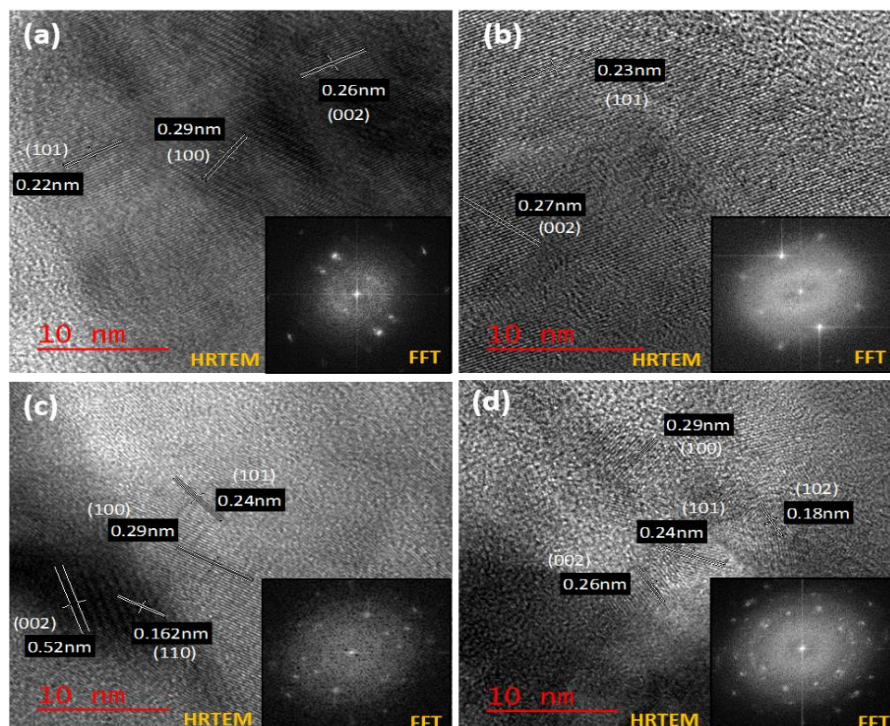


Figure IV.12. Images du microscope électronique à transmission affichent : les franges réticulaires à haute résolution (HRTEM) et la transformation de Fourier (FFT) des NPs de IMZO : (a) ZO, (b) IZO, (c) IMZO-7 et (d) IMZO-15.

Figure IV.12 montrent les franges réticulaires à haute résolution (HRTEM) et les transformations de Fourier (FFT) des nanoparticules de ZnO. Ces images démontrent la structure polycristalline des poudres préparées. Les espacements des plans cristallographiques mesurés à partir des images HRTEM sont d'environ 0,26 nm, 0,22 nm et 0,29 nm et leurs distances réticulaires correspondantes de ZnO sont respectivement: (002), (101) et (100). Cette observation était en bon accord avec les résultats de DRX.

IV.3.6. Analyse par spectrophotomètre EDS

Les spectres EDS de la **Figure IV.13** montrent clairement l'existence d'Indium et de Magnésium dans les poudres, ce qui indique que les dopants auraient pu être incorporés correctement dans la structure ZnO. **Tableau IV.4** indique que tous les échantillons sont composés par des atomes de Zn, O, In et Mg. Ainsi, le rapport massique réel de Mg est inférieur à la composition nominale dans la solution par rapport à l'In. La différence entre la concentration réelle et la concentration nominale en Mg est probablement due à la dilution de Mg^{2+} dans la matrice hôte de ZnO. Les signaux de C et de Cu dans les spectres sont dus à la grille de cuivre revêtue de carbone, mais les autres éléments chimiques sont des impuretés. Ces impuretés ont été considérées comme des défauts qui peuvent jouer le rôle de centres actifs pour capturer les électrons photo-induits. Ces occurrences conduisent à la réduction de la recombinaison, entraînant une activité plus élevée [21, 22].

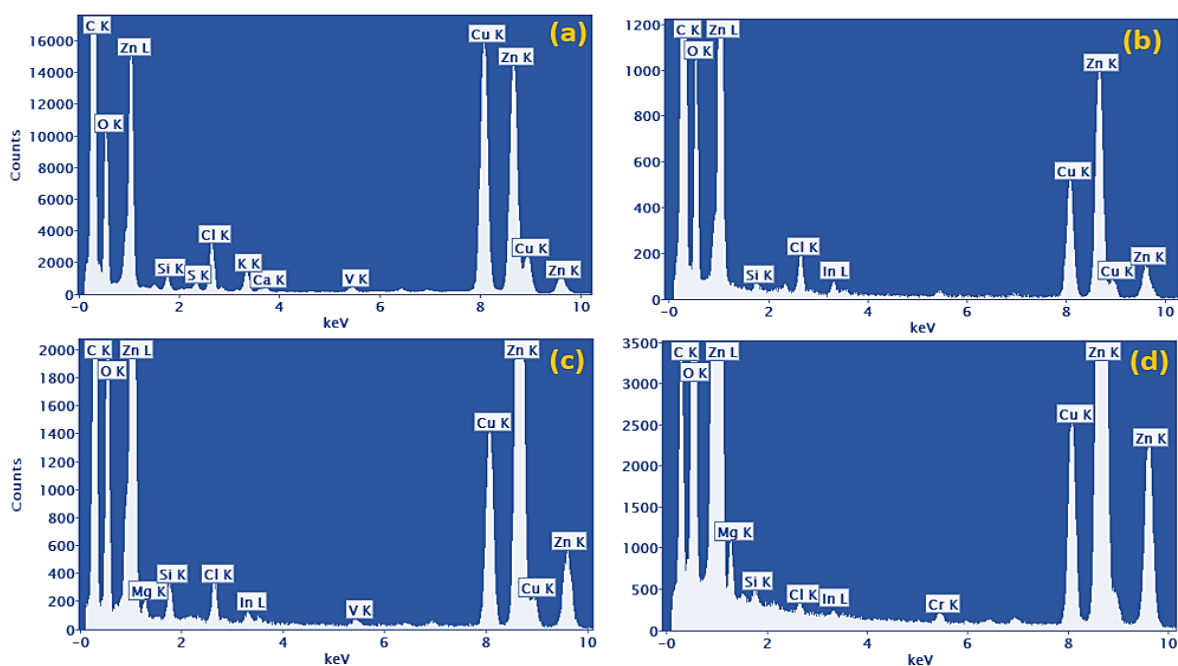


Figure IV.13. Spectres EDS des NPs de IMZO : (a) ZO, (b) IZO, (c) IMZO-7 et (d) IMZO-15.

Tableau IV.4. Pourcentages massiques de Zn, O, In et Mg contenants dans les poudres de IMZO.

Les échantillons	Zn- k_{α} / L_{α}	O- k_{α}	In- L_{α}	Mg- k_{α}
ZO	85.77 ± 0.17	14.11 ± 0.10	0	0
IZO	84.68 ± 0.41	13.36 ± 0.33	$0,96 \pm 0.12$	0
IMZO-7	78.25 ± 0.0014	14.44 ± 0.14	0.87 ± 0.21	5.34 ± 0.06
IMZO-15	77.68 ± 0.0006	14.01 ± 0.08	0.93 ± 0.10	6.51 ± 0.03

IV.3.7. Analyse par spectrophotomètre UV-vis.

Les mesures optiques des échantillons préparés ont été réalisées à température ambiante en utilisant un spectrophotomètre d'absorption d'UV-visible. Les spectres d'absorbance des NPs de IMZO sont représentés sur la **Figure IV.14**.

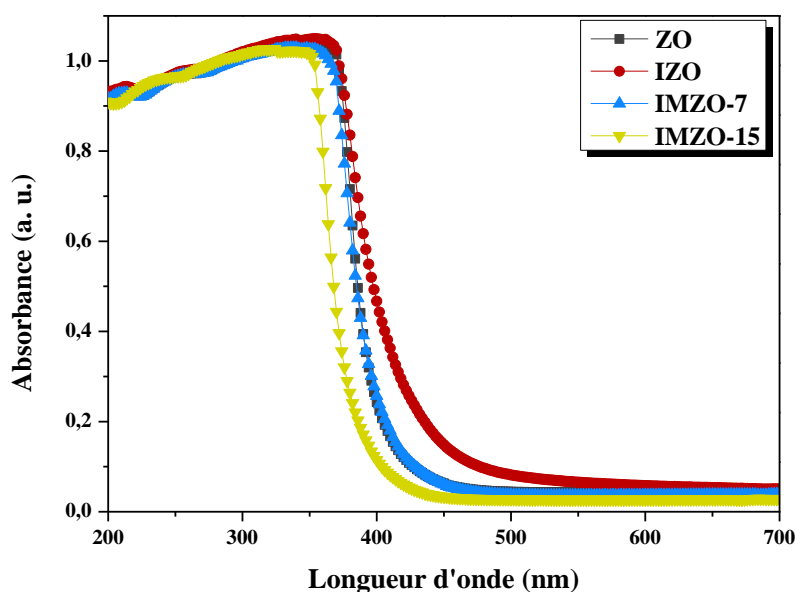


Figure IV.14. Spectres d'absorbance UV-vis des NPs de IMZO synthétisées par la méthode de co-précipitation chimique.

Comme on peut le voir, tous les échantillons présentait un bord d'absorption clair dans la région d'UV, ce qui correspond à l'absorption fondamentale du semi-conducteur ZnO. L'absorbance dépend généralement de plusieurs facteurs, tels que le gap optique et les centres d'impuretés [23]. En outre, il y a un décalage clair du pic d'absorption de ZnO vers la région rouge par l'effet de dopage d'In, qui indique l'apparition d'un nouveau niveau de donneurs E_D (In^{3+}) dans l'intervalle de bande interdite (BI) de ZnO, d'où les électrons peuvent être excités à la Bande de conduction (BC) par moins d'énergie. Cependant, on a noté le retour du pic d'absorption à l'état primaire de l'absorption intrinsèque de ZnO, puis il est déplacé vers la région bleu par

l'effet de dopage de Mg. L'origine de ce décalage du bleu d'absorption a été attribuée par différents auteurs à différents mécanismes: (i) l'effet de confinement quantique des NPs [24], (ii) l'effet de Burstein Moss: remplissage de bande due à une bande de conduction excédentaire par les électrons [25], (iii) l'augmentation de l'énergie excitonique due à l'excès d'électrons piégés en surface [26] et (iv) le criblage coulombique par des vecteurs libres photo-générés [27].

Une extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie de photon ($h\nu$) donne la valeur de l'intervalle de bande optique tel illustré dans la **Figure IV.15** (cf, Eq II. 10, pp 74).

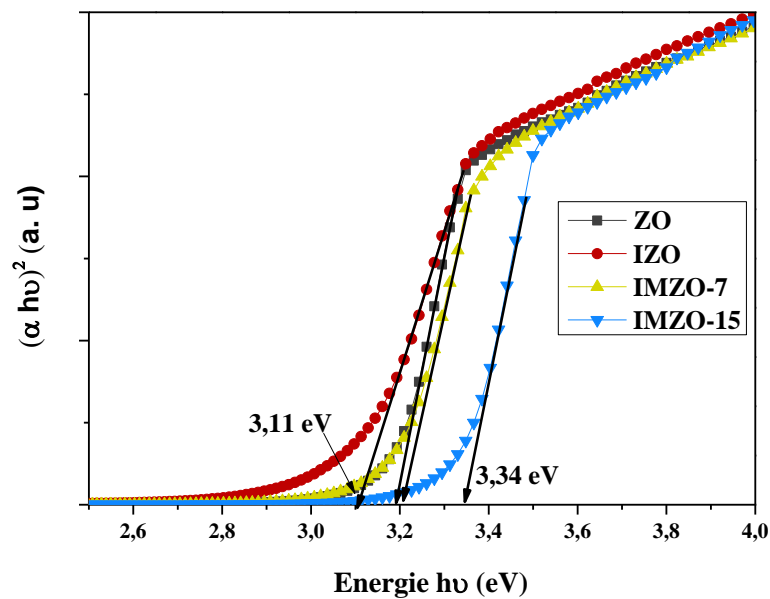


Figure IV.15. Dépendance spectrale du coefficient d'absorption $(\alpha h\nu)^2$ et l'énergie de photon ($h\nu$) des NPs de IMZO.

Figure IV.16 montre que le gap optique diminue de 3,2 eV à 3,11 eV dû au dopage par l' In^{3+} . Comme on pouvait s'y attendre, le gap optique des nanoparticules d'IZO dopé Mg augmente linéairement par un pas de $\sim 0,11$ eV avec une concentration de dopant Mg croissante par un pas de 7% wt, démontrant l'ingénierie de bande interdite de ZnO, comme montre les résultats de travail [28]. Confirmant que les ions de Mg^{2+} ont été incorporés dans le réseau hôte de ZnO, ce qui est compatible avec nos résultats de l'étude EDS. La taille des cristallites est un autre facteur important qui affecte la bande interdite des semi-conducteurs. L'augmentation du gap optique a été observée avec la diminution de la taille des cristallites. En général, la génération d'un déplacement Burstein-Moss dépend de la création d'une très forte densité (c'est-à-dire d'une dégénérescence) d'électrons / trous dans la bande de conduction de sorte que les niveaux d'énergie près du fond de la bande se remplissent. Les transitions optiques des électrons générés par les

lacunes d'oxygène et les états donneurs d'indium, devraient donc impliquer des états de bande vide plus élevés, ce qui entraîne un décalage bleu du bord d'absorption fondamental.

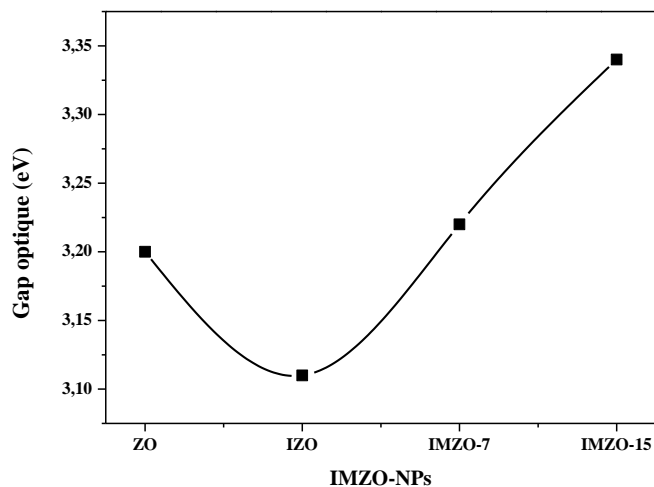


Figure IV.16. Variation du Gap optique des NPs de IMZO en fonction de dopage par l'In et Mg.

IV.3.8. Performance photocatalytique des nanoparticules de IMZO

Le spectre d'absorption d'OR-II et la courbe d'étalonnage de sept concentrations différentes sont représentés dans la **Figure IV.17** dans le but de déterminer la concentration du colorant d'OR-II extrait après l'effet catalytique dans cette étude.

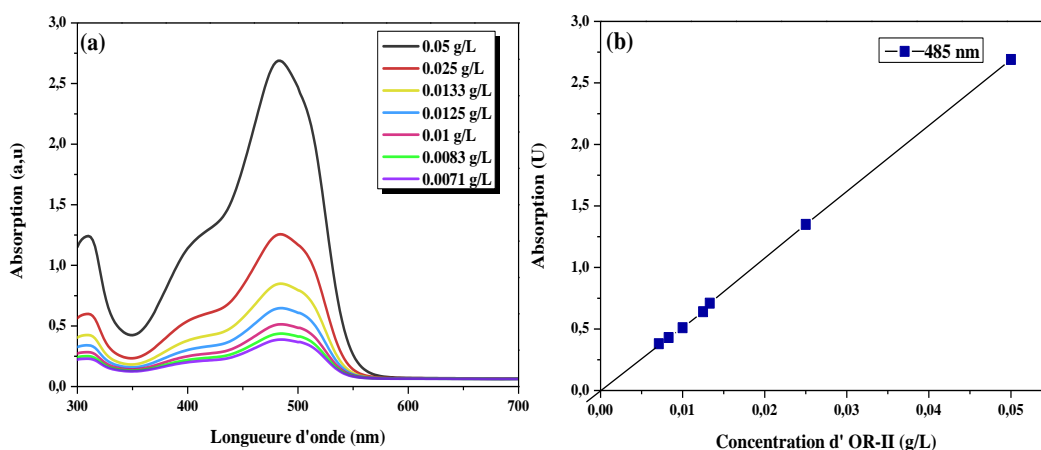
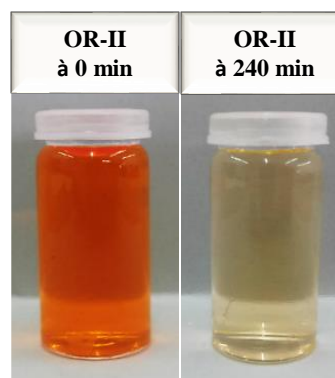
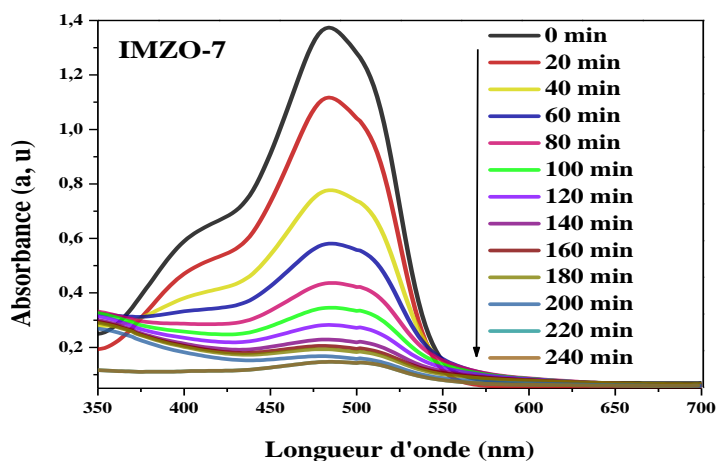
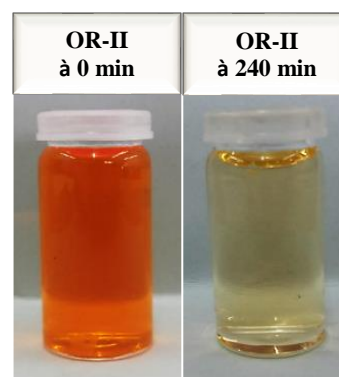
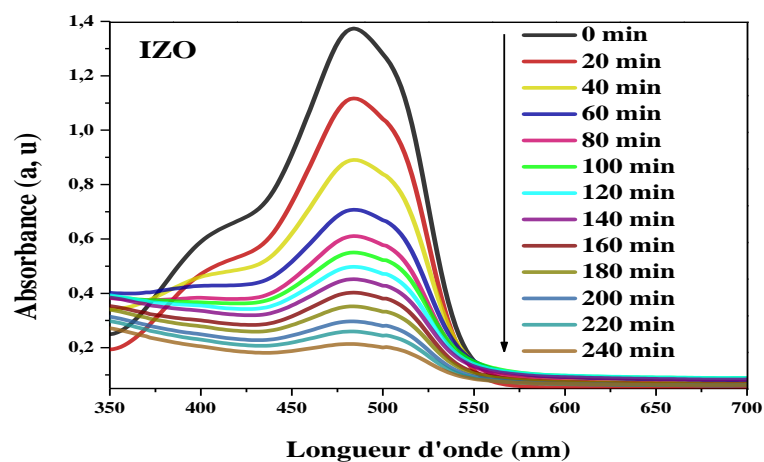
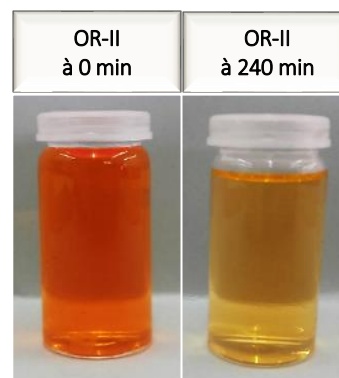
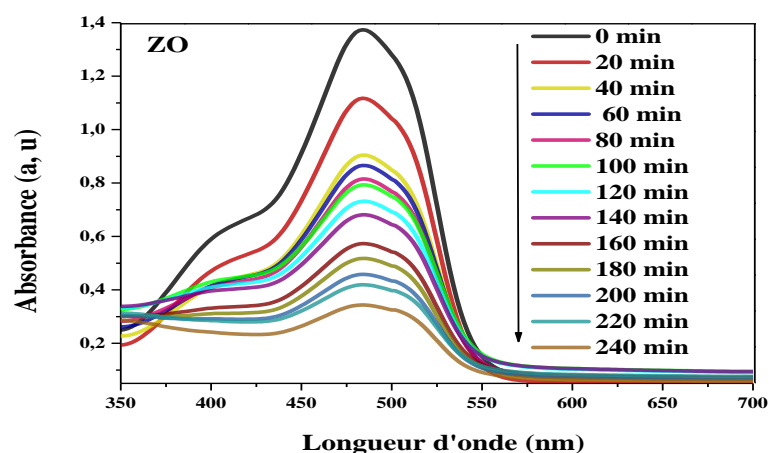


Figure IV.17. (a) Spectres d'absorption d'UV-vis du colorant OR-II en fonction de la concentration, à pH neutre. (b) Courbe d'étalonnage d'OR-II

L'activité photocatalytique des NPs de IMZO a été évaluées par la dégradation d'orange-II (OR-II) sous irradiation d'UV. Les variations temporelles de la concentration résiduel d'OR-II

après l'effet du catalyseur sont surveillées en détectant la variation de l'absorbance maximale dans les spectres UV-vis à 485 nm, correspondant à la transition n-p * du colorant azoïque [29].

Comme le montre la **Figure IV.18**, on a observé que le pic d'absorption principal de l'OR-II diminue progressivement avec l'extension du temps d'exposition sous irradiation d'UV en utilisant respectivement : ZO, IZO, IMZO-7 et IMZO-15. Après 240 min, l'absorbance optique d'OR-II devient presque 0.0, confirmant une décoloration complète.



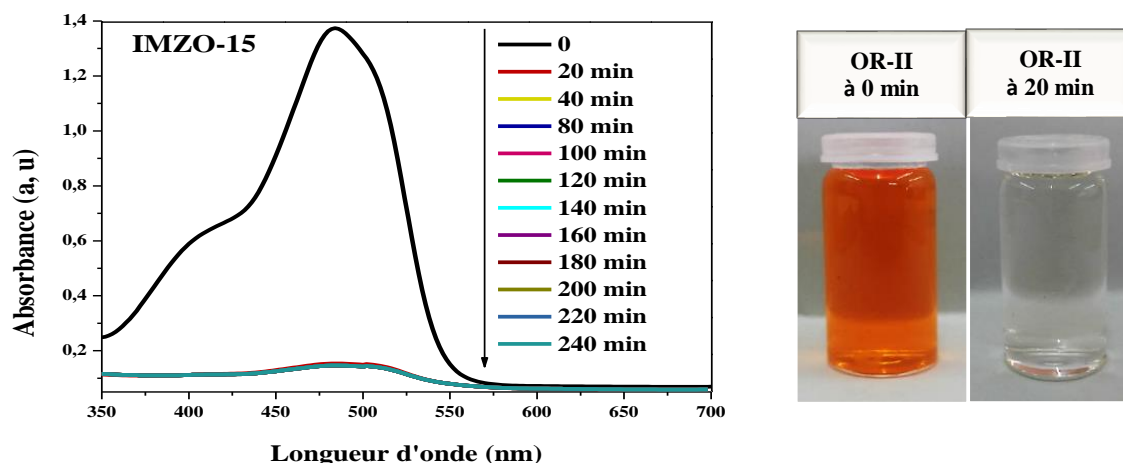
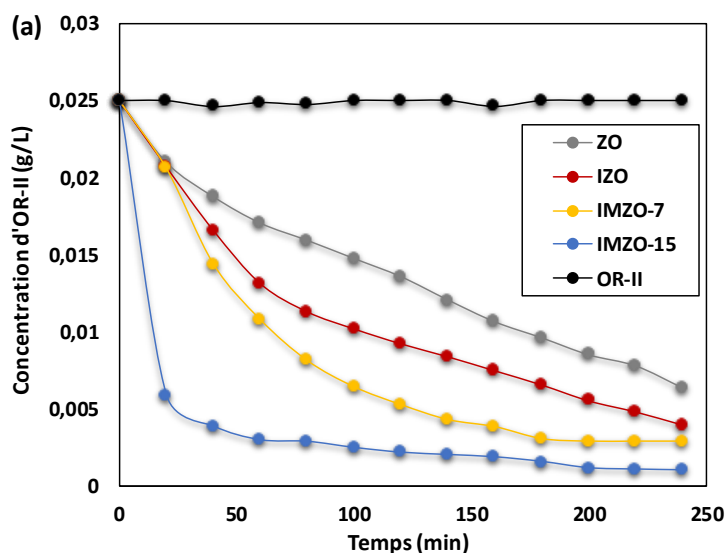


Figure IV.18. Variations temporelles des spectres d'absorbance UV-vis de la solution extraite d'OR-II après l'effet catalytique par des NPs de IMZO. Conditions : (charge du catalyseur = 2,5 g / l, $T = 20 \pm 2$ ° C, pH = 7,7 et UV-irradiation).

A titre de comparaison, le temps de décoloration de l'OR-II a diminué de 240 min à 20 min en utilisant des NPs de ZnO co-dopées (In, Mg), confirmant que leur activité était affectée par le co-dopage d'In et de Mg. Pour mieux déterminer la cinétique de la dégradation ainsi que le taux de dégradation de l'OR-II, les données sont tracées comme le logarithme de la concentration de colorant normalisée dépendante du temps en utilisant la relation (cf. Eq IV.1, pp 132).

Figure IV.19 montre que la corrélation linéaire du profil temporel et $\ln(C_0 / C)$ au stade réactionnel initial, ce qui est conforme au modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H). La cinétique pseudo-première (k) de : ZO, IZO, IMZO-7 et IMZO-15 est calculée comme étant : $5,8 \times 10^{-3}$, $7,8 \times 10^{-3}$, $12,5 \times 10^{-3}$ et $108,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivement.



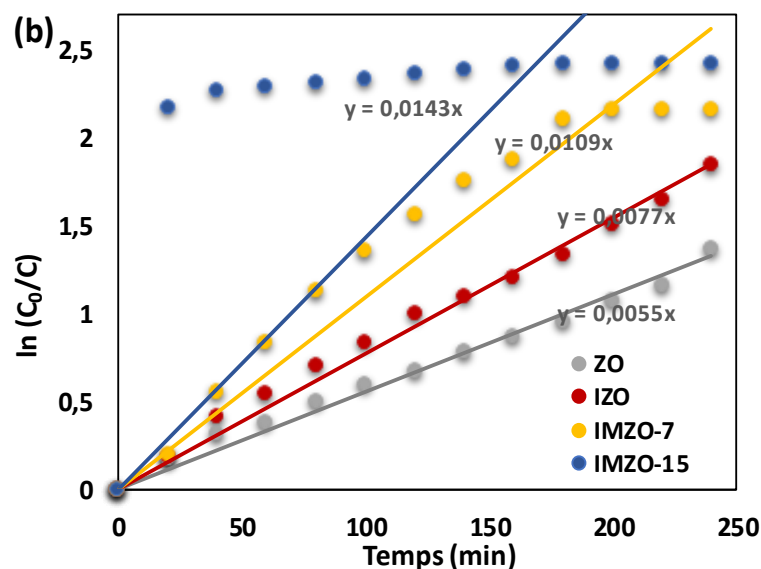


Figure IV.19. (a) la concentration résiduelle d'OR-II après l'effet des NPs de IMZO sous irradiation d'UV. (b) Cinétique de pseudo-premier ordre de la photo-dégradation d'OR-II en fonction du temps d'irradiation.

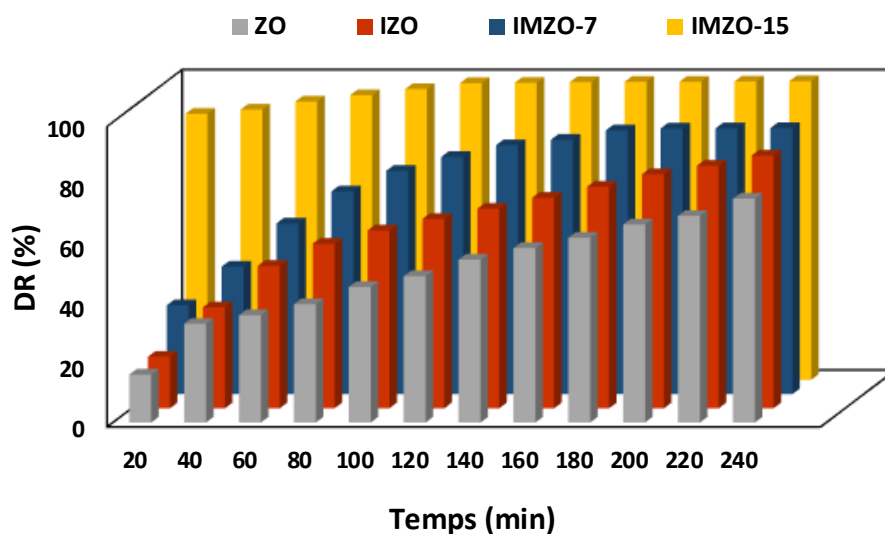


Figure IV.20. Taux de dégradation (DR) de l'OR-II en utilisant des NPs de IMZO, sous irradiation d'UV.

Figure IV.20 présente le taux de dégradation (DR) de l'OR-II en utilisant des NPs de IMZO, sous irradiation UV, calculées par la relation (cf. Eq IV.2, pp 132). Comme on peut le voir sur cette figure, après 240 min d'irradiation aux UV, les taux de dégradation correspondants à tous les catalyseurs peuvent atteindre plus de 80%. Cependant, après 20 min, les taux de dégradation d'OR-II des photocatalyseurs sensibilisé de l'ordre de : $ZO < IZO < IMZO-7 < IMZO-$

15, avec des valeurs correspondantes de : 16%, 17,2%, 17,6% et 88,57% respectivement.

Tableau IV.5 montrent les résultats concernant l'activité photocatalytique des NPs de IMZO.

Tableau IV.5. Récapitulatif des résultats de la dégradation d'OR-II par des NPs de IMZO.

Expérience	Les échantillons 2.5 g/l	Kinetic (k) (min ⁻¹)	Dégradation DR _{max} (%)	Irradiation Temps (min)
1	ZO	0.0055	74.53	240
2	IZO	0.0077	84.15	240
3	IMZO-7	0.0109	88.56	240
4	IMZO-15	0.0143	99.40	240

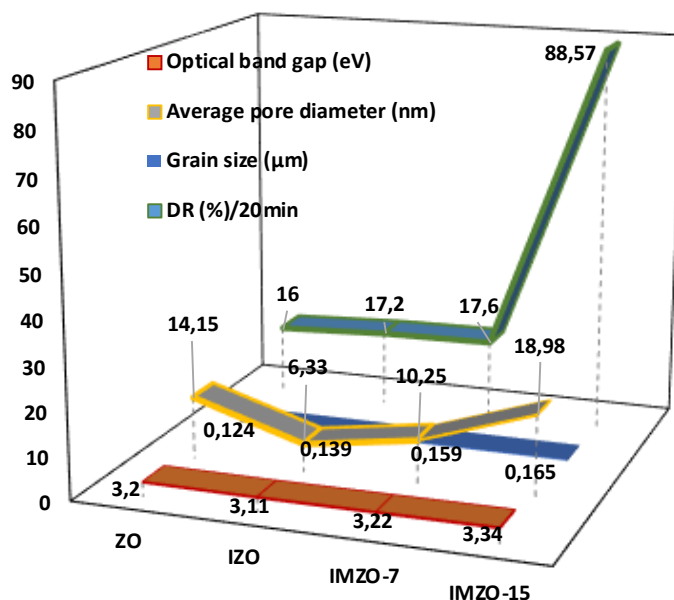
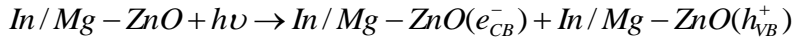


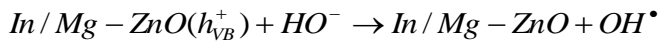
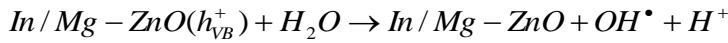
Figure IV.21. Les facteurs responsables sur l'amélioration de l'activité photo-catalytique des NPs de ZnO : taille des particules, gap optique, taille moyenne des pores.

Comme le montre la **Figure IV.21**, la participation de charges supplémentaires (e^- , h^+) des ions In^{3+} entraîne une plus forte production des radicaux HO^\bullet , ce qui conduit à des mécanismes de décomposition plus importants. Une augmentation de l'intervalle de bande optique de 3,11 eV à 3,34 eV provoque un potentiel redox plus élevé des paires photoexcitées (e^- , h^+), ce qui augmente significativement l'activité du photocatalytique [16]. L'échantillon avec des centres d'impuretés comme indiqué dans les spectres EDS peuvent agir comme des centres actifs pour capturer les électrons / trous photo-induits et minimiser leur recombinaison. La porosité de ZnO augmente ce qui conduit à faciliter le transport / contact par adsorption des molécules réactives et à améliorer la performance photocatalytique. Par conséquent, l'activité

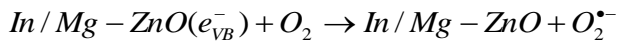
photocatalytique la plus élevée de l'échantillon IMZO-15 est due à l'effet combiné de ces facteurs. Les études décrites ici démontrent que les nanoparticules de IZO dopées 15% Mg peuvent être utilisées pour des applications photocatalytiques, photovoltaïques et autonettoyantes. Le mécanisme de décoloration peut être décrit dans la **Figure IV.22** et dans ces équations comme ci-dessous [30] :



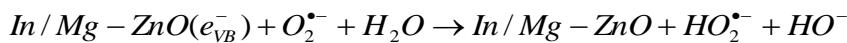
Les trous réagissent avec des groupes hydroxyle HO^- liés à la surface ou avec de l'eau H_2O adsorbée sur la surface de ZnO pour produire des radicaux hydroxyle HO^\bullet et des ions hydrogène H^+ .



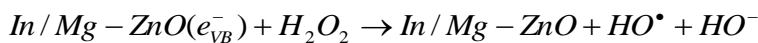
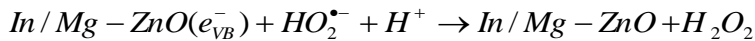
Les électrons sont transférés dans l'anion super oxyde O_2^- produisant de l'oxygène adsorbé $O_2^{\bullet-}$.



Ces anions super oxyde $O_2^{\bullet-}$ réagissent en outre avec des molécules d'eau adsorbées produisant des radicaux peroxyde $HO_2^{\bullet-}$ et des ions hydroxydes HO^- .



Les radicaux peroxyde $HO_2^{\bullet-}$ se combinent avec H^+ pour obtenir la formation de radicaux hydroxyle HO^\bullet et d'ions hydroxyle HO^- . Le peroxyde d'hydrogène est formé comme produit intermédiaire.



Les trous oxydent ces ions hydroxydes HO^- en radicaux hydroxyle HO^\bullet . Ainsi, toutes les espèces facilitent la formation de HO^\bullet . Les oxydants forts HO^\bullet réagissent avec les molécules de colorant adsorbées et entraînent une dégradation.



On sait que le phénomène de photodégradation est basé sur l'oxydation / réduction du colorant au moyen d'électrons générés à partir du semiconducteur, sous irradiation d'UV.

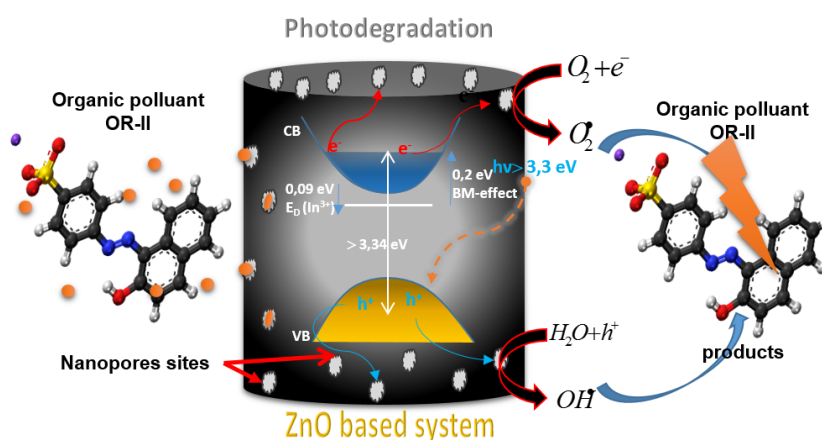


Figure IV.22. Vue schématique montre la photodégradation d'OR-II sous irradiation d'UV en utilisant des NPs poreuses de IMZO.

IV.3.9. Performance antibactérienne des nanoparticules de IMZO

L'activité antibactérienne des NPs de ZnO contre différentes souches bactériennes a été mesurée comme le diamètre de la zone d'inhibition (méthode de diffusion agar), les images photographiques sont présentées dans la **Figure IV.23**, et les données sont présentées dans le **Tableau IV.6**. DMSO a été utilisé comme témoin (**cercle rouge**). Il a été observé que la taille de la zone d'inhibition était différente selon le type de bactéries. Dans notre étude, les NPs de ZnO dopées In présentait une plus grande zone d'inhibition que les NPs de ZnO non-dopées et co-dopées (**Tableau IV.6**). Les zones maximales d'inhibition ont été observées contre le pathogène Bacillus (25 mm), Klebsiella (24 mm) et S. aureus (18 mm). Les NPs de ZnO co-dopées (In, Mg) ont montré l'activité antimicrobienne la plus faible contre les souches bactériennes sélectionnées avec des diamètres d'inhibition de zone de 8 à 16 mm, avec une activité accrue contre E. Coli (11 mm), Pseudomonas (8 mm), Bacillus (15 mm), S. aureus (16 mm), Enterobacter (11 mm) et Klebsiella (14 mm). La zone d'inhibition la plus basse s'est produite chez Pseudomonas (8 mm) pour les NPs de IMZO-15.

Selon la littérature, l'activité antibactérienne pourrait être expliquée sur la base des espèces réactives de l'oxygène (ROS) telles que H_2O_2 , les radicaux hydroxyles OH^\cdot , l'oxygène singulet et Zn^{2+} , les ions libérés à la surface de ZnO tels que les impuretés, qui causent de graves dommages aux bactéries [31, 32]. La génération de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à partir de la

surface de ZnO est considérée comme un moyen efficace d'inhibition de la croissance bactérienne selon certaines études [33]. Il a été rapporté que ZnO peut être activé à la fois par les UV et la lumière visible et, par conséquent, des paires électron-trou (e^- / h^+) peuvent être créées. La génération de H_2O_2 est expliquée comme suit : les trous séparent la molécule H_2O de la suspension de ZnO en OH^- et H^+ . De plus, les molécules d'oxygène O_2 dissous sont converties en anions radicalaires superoxyde ($O_2^{\cdot -}$) qui réagissent avec l'ion hydrogène (H^+) pour produire des radicaux HO_2^{\cdot} . La collision de ces radicaux hydroxyles avec des électrons produira des anions de peroxyde d'hydrogène HO_2^- , qui réagissent avec l'hydrogène pour générer des molécules de H_2O_2 . Les molécules de H_2O_2 ainsi générées peuvent pénétrer dans la membrane cellulaire et tuer les bactéries [32, 34].

La création de ROS semble contradictoire puisque de nombreuses études ont révélé ce mécanisme sous exposition à la lumière. Alors que des études alternatives ont rapporté l'activité même dans l'obscurité [34, 35]. La création de ROS dans l'obscurité a été observée par Hirota et al. [35] en testant les NPs de ZnO vis-à-vis de *E. coli*. Ils ont constaté que l'activité peut se produire dans l'obscurité.

La recombinaison de paires e^- / h^+ minimise les chances de génération de ROS. Les défauts de réseau jouent un rôle important dans l'inhibition la recombinaison de pair e^- / h^+ . Comme on peut l'observer à partir des spectres EDS, un grand nombre des impuretés se produisent dans des échantillons de ZnO synthétisés. Ces impuretés peuvent agir comme centres de piégeage et inhiber e^- / h^+ photo-induit, entraînant une activité antibactérienne plus élevée des NPs de ZnO. D'autres études ont montré que l'activité antibactérienne dépendait de la taille des particules, de la surface spécifique et de la cristallinité de ZnO. D'après nos résultats, l'activité antibactérienne des NPs de ZnO repose sur différents facteurs importants qui sont : la génération de pairs e^-/h^+ , la porosité, la surface spécifique, la taille nanométriques des particules et les centres d'impuretés. Les NPs de ZnO dopées In présentait une activité antibactérienne la plus élevées, qui est accrue en raison de la participation des charges supplémentaires (e^-/h^+) provenant des ions d' In^{3+} , entraînant une plus forte production des radicaux OH^{\cdot} , ce qui conduit à génération des molécules H_2O_2 . L'activité antibactérienne des NPs de ZnO co-dopées a été détériorés en raison de l'augmentation du gap optique de 3,11 eV à 3,34 eV lorsque la concentration de Mg^{2+} augmente, entraînant une diminution de production de paires e^-/h^+ dans l'obscurité.

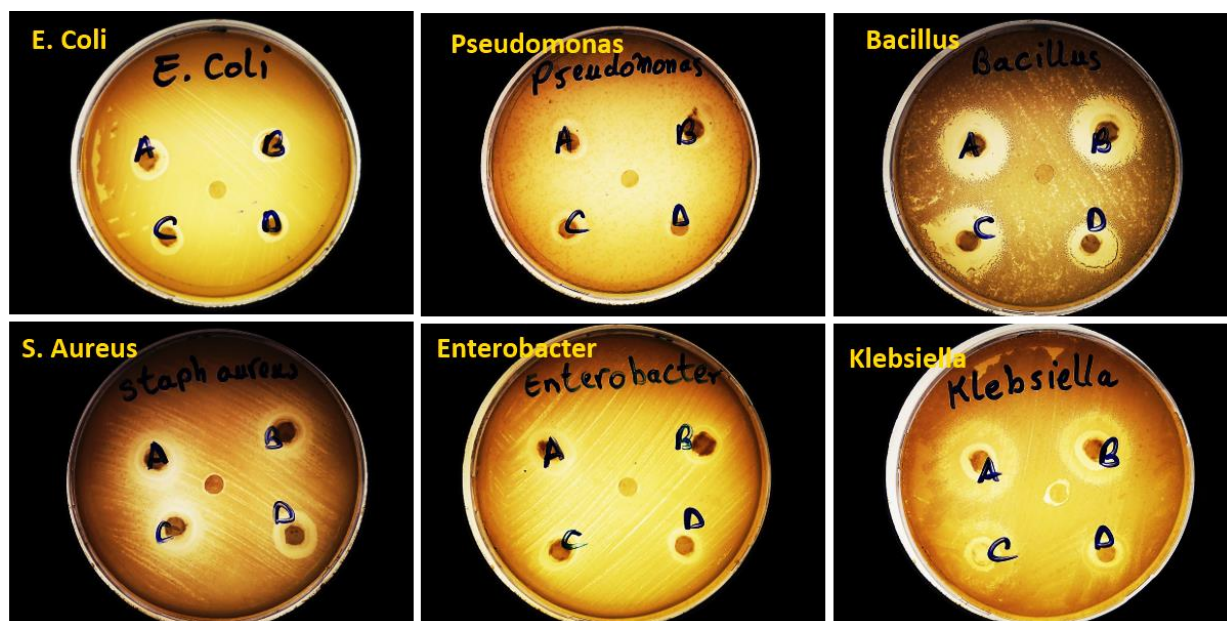


Figure IV.23. Images photographiques montrent des zones d'inhibitions produites par des NPs de ZnO : (a) ZO, (b) IZO, (c) IMZO-7 et (d) IMZO-15.

Tableau IV.6. Zones d'inhibition en (mm), la méthode de diffusion de disque.

Souches	E. coli	Pseudomonas	Bacillus	S. aureus	Enterobacter	Klebsiella
ZO	13	14	23	17	14	22
IZO	13	16	25	18	11	24
IMZO-7	12.5	11	22	17	11	19
IMZO-15	11	8	15	16	11	14

IV.3.10. Conclusion

Les NPs de ZnO co-dopés (In, Mg) ont été synthétisés en bonne qualité cristallines, texturales et optiques. Ces NPs présentent une structure wurtzite hexagonale de ZnO. Les profils EDS confirment la présence de proportions attendues des éléments constitutifs dans le produit final. Les images de STEM montrent des surfaces poreuses, où la taille des pores varie de 6,33 à 18,98 nm. Le rétrécissement et l'élargissement de l'écart de bande ont été observés dans le déplacement du bord d'absorption de ZnO. Les expériences photocatalytiques montrent que les NPs de ZnO co-dopées ont présenté une performance photocatalytique plus élevée que les nanoparticules de ZnO non dopés et mono-dopés. Spécialement. L'échantillon co-dopé 15% Mg a donné un meilleur degré de dégradation 88,57% sous irradiation d'UV en 20 min. Des études antibactériennes des échantillons préparés ont été réalisées contre différents bactéries. A partir

des résultats de l'analyse, on constate que les nanoparticules de ZnO dopées In présentent une efficacité bactéricide importante par rapport à des autres échantillons.

L'activité antibactérienne, ici est juste une étude superficielle pour vérifier l'efficacité des NPs de ZnO contre les bactéries. Il y aura des études approfondies dans ce domaine pour améliorer l'efficacité des nanoparticules d'oxydes métalliques contre les bactéries.

Références bibliographiques :

- [1] A. Pimentel, J. Rodrigues, P. Duarte, D. Nunes, F. M. Costa, T. Monteiro, R. Martins, E. Fortunato, Effect of solvents on ZnO nanostructures synthesized by solvothermal method assisted by microwave radiation: a photocatalytic study, *J Mater Sci* (2015), DOI:10.1007/s10853-015-9125-7.
- [2] S. D. G. Ram, M. A. Kulandainathan, and G. Ravi, On the study of pH effects in the microwave enhanced rapid synthesis of nano-ZnO, *Applied Physics A*, 99 (2010) 197–203.
- [3] S. Y. Purwaningsih, S. Pratapa, Triwikantoro, and Darminto, Nano-sized ZnO powders prepared by co-precipitation method with various pH, *AIP Conference Proceedings*, 1725 (2016) 020063.
- [4] I. Stambolova, V. Blaskov, D. Stoyanova, I. Avramova, L. Dimitrov, K. Milenova, K. Balashev, S. Simeonova, A. Tzonev, L. Aleksandrov, A. Eliyas, Dependence of the textural properties and surface species of ZnO photocatalytic materials on the type of precipitating agent used in the hydrothermal synthesis. *Bulletin of Materials Science*, 40 (2017) 483-492.
- [5] J. K. Salem, T. M. Hammad, The effect of surfactants on the particle size and optical properties of precipitated ZnO nanoparticles, *Journal of Materials Science and Engineering*, Dec. 3 (2009), (Serial No.25)
- [6] N.A. Salahuddin, M. El-Kemary, E.M. Ibrahim, Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles via Precipitation Method: Effect of Annealing Temperature on Particle Size, *Nanoscience and Nanotechnology*, 5(2015) 82-88.
- [7] V.K. Gupta, A. Mittal, V. Gajbe, J. Mittal, Removal and Recovery of the Hazardous Azo Dye Acid Orange 7 through Adsorption over Waste Materials: Bottom Ash and De-Oiled Soya, *Ind. Eng. Chem*, 45 (2006) 1446-1453.
- [8] R. Saleh, N. F. Djaja, UV light photocatalytic degradation of organic dyes with Fe-doped ZnO nanoparticles, *Superlattice. Microst*, 74 (2014) 217–233.
- [9] C. Klett, A. Barry, I. Balti, P. Lelli, F. Schoenstein, N. Jouini, Nickel doped Zinc oxide as a potential sorbent for decolorization of specific dyes, methylorange and tartrazine by adsorption process, *Journal. of Env. Che Eng*, 2 (2014) 914-926.
- [10] B. Dindar and S. Icli, Unusual photoreactivity of zinc oxide irradiated by concentrated sunlight, *J. Photochem. PhotoBox. A. Cham*, 140 (2001) 263-268.
- [11] M. Rezapourn, N. Talebian, Synthesis and investigation of Indium doping and surfactant on the morphological, optical and UV/Vis photocatalytic properties of ZnO nanostructure, *Ceram Int*, 40 (2014).
- [12] L. Duan, X. Zhao, Z. Zheng, Y. Wang, W. Geng, F. Zhang, Thermoluminescence studies of γ -irradiated ZnO:Mg²⁺ nanoparticles, *J. Phys. Chem. Solids*, 76 (2015) 88–93.
- [13] Y-Q. Li, Y. Kang, W-J. Ma, H-Q. Wang, Z. Jian-Min, *J. Optoelectron. Adv. M* 4 (2010) 211-214.
- [14] S.S. Hullavarad, N.V. Hullavarad, D.E. Pugel, S. Dhar, T. Venkatesan, R. D. Vispute, Structural and chemical analysis of pulsed laser deposited Mg x Zn 1-x O hexagonal (x = 0.15, 0.28) and cubic (x = 0.85) thin films, *J. Opt. Mater* 30 (2008) 993-1000.
- [15] M.K. Yadav, M. Ghosh, R. Biswas, A.K. Raychaudhuri, A. Mookerjee, and S. Datta, Band-gap variation in Mg- and Cd-doped ZnO nanostructures and molecular clusters, *J. A. Phys. Rev. B*, 76 (2007) 1-9.
- [16] V. Etacheri, R. Roshan, and V. Kumar, Mg-Doped ZnO Nanoparticles for Efficient Sunlight-Driven Photocatalysis, *J. Appl. Mater. Inter*, 4 (2012) 2717-2725.
- [17] S. Benzitouni, M. Zaabat, M.S. Aida, J. Ebothe, J. Michel, B. Boudine, L. Mansouri, T. Saidani, Morphology and photocatalytic activity of porous (In, Mg) co-doped ZnO nanoparticles, *Optik* 156 (2018) 949–960.
- [18] T. Aguayo, E. Clavijo, A. Villagrán, F. Espinosa, F. E. Sagüés AND M. Campos-Vallette, Raman vibrational study of pigments with patrimonial interest for the chilean cultural heritage, *j. chil. chem. soc*, 55 (2010) 347-351.
- [19] R.Y. Sato-Berru, A. Vázquez-Olmoz, A.L. Fernández-osorio and S.Sotres-Martinez, Micro-Raman investigation of transition-metal-doped ZnO nanoparticles, *J.Raman Spectrosc*, 38 (2007)1073-1076.
- [20] A. Pele, V.P. Pavlovi, S. Filipovi, N. Obradovi, L. Man_ci, J. Krsti, M. Mitri, B. Vlahovi, G. Ra_si, D. Kosanovi, V.B. Pavlovi, Structural investigation of mechanically activated ZnO powder, *Journal of Alloys and Compounds*, 648 (2015) 971-979.
- [21] L.H. Quang, L.S. Kuan, G.G.K. Liang, Structural and electrical properties of single crystal indium doped ZnO films synthesized by low temperature solution method, *J. Cryst. Growth*, 312 (2010) 437-442.
- [22] X. Zhang, J. Qin, Y. Xue, P. Yu, B. Zhang, L. Wang & R. Liu, Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods, *Scientific Reports* 4, Article number, (2014) 4596 (4).
- [23] A. S. Ahmed, M. Shafeeq M, M.L. Singla, S. Tabassum, A.H. Naqvi, A. Azam, Bandgap narrowing in high dopant tin oxide degenerate thin film produced by atmosphere pressure chemical vapor deposition, *J. Lumin*, 131 (2011) 1-6.

- [24] T. Takagahara and K. Takeda, Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 15578-15581.
- [25] Burstein, Anomalous Optical Absorption Limit in InSb, *E. Phys. Rev* 93 (1954) and Moss, T. S. *Proc. Phys. Soc*, 76 (1954) 775-750.
- [26] M. Haase, H. Weller, A. Henglein, Photochemistry and radiation chemistry of colloidal semiconductors. 23. Electron storage on zinc oxide particles and size quantization, *J. Phys. Chem*, 92 (1988) 482-487.
- [27] L. Banyai and S. W. Koch, Absorption Blue Shift in Laser-Excited Semiconductor Microspheres, *J. Phys. Rev. Lett*, 57 (1986) 2722-2724.
- [28] M. Arshad, M.M. Ansari, Arham. S. Ahmed, P. Tripathi, S.S.Z. Ashraf, A.H. Naqvi, A. Azam, Band gap engineering and enhanced photoluminescence of Mg doped ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical route., *J. Lumin*, 161 (2015) 275-280.
- [29] Y. Yao, C. Xu, J. Qin, F. Wei, M. Rao, S. Wang, Synthesis of Magnetic Cobalt Nanoparticles Anchored on Graphene Nanosheets and Catalytic Decomposition of Orange II, *J. Ind. Eng. Chem. Res*, 52 (2013) 17341-17350.
- [30] S. Thota, S.R. Tirukkavalluri, S. Bojja, Effective catalytic performance of manganese and phosphorus co-doped Titania nanocatalyst for orange-II dye degradation under visible light irradiation, *J. Env. Chem. En*, 2 (2014) 1506-1513.
- [31] K.R. Raghupathi, R.T. Koodali, A.C. Manna, Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles. *Langmuir*, 27 (2011) 4020-4028.
- [32] R. Brayner, R. Ferrari-Iliou, N. Brivois, S. Djediat, M.F. Benedetti, F. Fievet, Toxicological impact studies based on Escherichia coli bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium. *Nano Lett*, 6 (2006) 866-870.
- [33] M. Premanathan, K. Karthikeyan, K. Jeyasubramanian, G. Manivannan, Selective toxicity of ZnO nanoparticles toward Gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation. *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med*, 7(2011)184-192.
- [34] L.K. Adams, D.Y. Lyon, P.J. Alvarez, Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions. *Water Nano-Micro Lett*, 7 (2015) 219-242.
- [35] K. Hirota, M. Sugimoto, M. Kato, K. Tsukagoshi, T. Tanigawa, H. Sugimoto, Preparation of zinc oxide ceramics with a sustainable antibacterial activity under dark conditions. *Ceram. Int*, 36 (2010) 497-506.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a pour vocation de contribuer à une meilleure compréhension des applications de ZnO sous diverses formes : couches minces et nanopoudres, et en particulier de ses propriétés optiques, mécaniques, photocatalytiques et antibactériennes. Les différentes caractérisations ont été réalisées pour but de mieux appréhender les différents phénomènes physiques de matériau. Ce travail s'intègre dans un nouvel axe de recherche pour notre laboratoire LCAM ; laboratoire des composants actifs et matériaux, université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi.

Dans ce travail de thèse nous avons élaboré d'une part, des couches minces de ZnO non dopés, dopés Indium (In) et dopés Cobalt (Co) par la méthode de sol-gel associé au dip-coating. D'autre part, nous avons préparé des nanopoudres de ZnO non dopées, dopées In et co-dopées (In, Mg) par la méthode de co-précipitation chimique.

Afin d'obtenir un maximum d'informations sur nos échantillons plusieurs caractérisations ont été effectuées par DRX, Raman, MEB, AFM, TEM et EDS alors que les caractérisations optiques et électriques ont été faites par spectrophotomètre UV-Visible et les mesures par l'effet Hall, respectivement.

La température de préchauffage, également connue sous le nom de température de séchage, est couramment utilisée dans le traitement sol-gel entre les couches ultérieures. Ceci est fait pour évaporer le solvant et éliminer la plupart des composés organiques. L'effet de température de séchage sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces de ZnO non dopés ont été étudiées. La diffraction des rayons X a montré que toutes les couches ont une structure hexagonale de type wurtzite. La qualité cristalline a été améliorée lorsque la température de séchage augmente de 150°C à 400 °C. Les films séchés à 300 °C et 400 °C avaient deux orientations prédominantes (002) et (103). De plus, l'augmentation de température de séchage conduit à l'expansion du réseau cristallin en raison de l'augmentation du paramètre hexagonal c . Les topographies d'AFM montrent bien que les films deviennent homogènes, uniformes, et denses sans présence de pores dû à l'augmentation de température de séchage. Concernant les propriétés optiques, la transmittance optique a été également améliorée. Cela peut être dû à la diminution de la diffusion optique au voisinage des joints de grains en raison de présence des orientations élevées le long des axes (002) et (103), ainsi que, de présence une surface lisse et uniforme. Par conséquent, la température de séchage élevée donne de bonnes

propriétés physiques du ZnO. Cependant, la température 300 °C a été choisie pour la préparation des couches minces de ZnO dopées.

Sur le plan économique, nous avons pensés à préparer des couches minces de ZnO avec des caractéristiques similaires à celles d'oxydes d'indium-étain ITO (74 % In, 8 % Sn). C'est la raison pour laquelle on a essayé d'étudier l'effet de dopage élevé par l'In sur les propriétés physiques du ZnO. Les résultats de DRX indiquent que la cristallinité a été fortement détériorée par l'augmentation du rapport atomique x d'In. Ce stress est dû à la différence entre le rayon ionique de zinc et de l'indium, ainsi que, le niveau de dopage élevé génère une ségrégation de l'indium aux voisinages des joints de grains, en bloquant la croissance latérale des cristallites. Les images de MEB et d'AFM montrent que tous les échantillons d'IZO présentent des grains perpendiculaires au substrat sous forme des nano-tiges (nanorods) avec un facteur de rugosité très faible, ce qui amène les photons à circuler facilement à travers les films en expliquant la très grande transmittance enregistrée > 93%, qu'est supérieur à celle de l'ITO. Parmi tous les échantillons synthétisés, ZnO dopé 11% In donne la plus grande transmittance (93,5%) et la plus faible résistivité (0,41 Ωcm) qui lui donne des meilleures propriétés de TCO.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMSs) ont suscité beaucoup d'intérêt au cours des dernières années en raison de leur application potentielle dans la spintronique. Cependant, une résistance élevée aux dommages mécaniques est fortement demandée pour les appareils DMSs, et les propriétés mécaniques doivent être clarifiées avant les applications pratiques. Pour les films de ZnO dopés Cobalt (CZO), les résultats de PF-QNM montrent que les propriétés mécaniques des films de ZnO augmentent significativement avec l'augmentation de la concentration de Co. Les cartes du module DMT montrent qu'une grande partie des films CZO ont une élasticité élevée, qui variait entre 367 ± 66 et 391 ± 44 GPa. De plus, les cartes de déformation montrent que les joints de grains étaient plus mou que celle des centres de grains. La force d'adhérence a été trouvée très améliorée de $25,87 \pm 15$ à $85,98 \pm 49$ nN, ce qui signifie qu'une force d'adhérence supplémentaire a été acquise en raison de l'effet de cobalt. Ces excellentes propriétés mécaniques indiquent que les films CZO peuvent être utilisés dans les applications spintroniques.

Les nanoparticules de ZnO co-dopés (In, Mg) ont été synthétisés en bonne qualité cristallines, texturales et optiques. Ces NPs présentent une structure hexagonale de type wurtzite de ZnO. Les profils EDS confirment la présence des proportions attendues des éléments constitutifs dans le produit final. Les images de STEM montrent des surfaces poreuses. Les

expériences photocatalytiques montrent que les NPs de ZnO co-dopées ont présenté une performance photocatalytique plus élevée que les NPs de ZnO non dopés et mono-dopés. Spécialement. L'échantillon co-dopé 15% Mg a donné un meilleur degré de dégradation 88,57% d'OR-II sous irradiation d'UV pendant 20 min. Des études antibactériennes de ces NPs ont été réalisées contre des bactéries Gram Positive et Gram Négative : Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Pseudomonas, Bacillus, Enterobacter et Klebsiella. A partir des résultats, on constate que les nanoparticules de ZnO dopées In présentent une efficacité bactéricide importante.

En ce qui concerne les perspectives de futur :

Concernant nos résultats, les couches minces de ZnO fortement dopés In ont montré une transparence plus élevée que l'ITO, mais la conductivité reste encore à améliorer. Des travaux sont en cours pour y remédier en proposant un co-dopage judicieux de ZnO.

Nous allons essayer d'améliorer l'activité photocatalytique des oxydes métalliques (éviter la recombinaison des paires e^-/h^+) en couplant la photocatalyse hétérogène avec d'autres procédés d'oxydations avancées tels que la sonolyse, photo-fento...etc. Ou, en créant des hétérojonctions n-p tels que ZnO-n/NiO-p.

Les nanoparticules libres représentent un facteur de risque potentiel, à la fois médical ou environnemental. La plupart de ces risques sont dus au surface spécifique élevé, ce qui rend les particules très interactives ou stimulantes, nous pensons donc à les fixer sur des supports pour éviter leur mouvement.

Il y aura des études approfondies pour améliorer l'efficacité bactéricide des nanoparticules d'oxydes métalliques.

Nous essayerons de préparer des nanopoudres et des couches minces de différents oxydes métalliques par différentes méthodes, telles que : sol gel et hydrothermal.....etc.

Nous allons essayer de faire une nouvelle application : l'étude de l'adsorption des gaz toxiques par des nanoparticules.

Liste des publications

1. **Sara Benzitouni**, Mourad Zaabat, Jean Ebothe, B. Bodine, R. Coste, The use of advanced atomic force microscopy for the quantitative nanomechanical characterization of Co-doped ZnO Thin films, Chinese journal of physics, 55 (2017) 2458-2467. **published. [IF: 0.514]**
2. **Sara. Benzitouni**, M. Zaabat, M.S. Aida, J. Ebothe, J. Michel, B. Boudine, L. Mansouri, T. Saidani, Morphology and photocatalytic activity of porous (In, Mg) co-doped ZnO nanoparticles, Optik 156 (2018) 949–960. **published [IF: 0.83]**
3. **Sara Benzitouni**, Mourad Zaabat, Aicha Khial, Djamil Rechem, Ahlem Benaboud, Dhikra Bouras, Abdelhakim Mahdjoub, Mahdia Toubane, Raphael Coste, High Sensitivity of Porous Cu-Doped SnO₂ Thin Films to Methanol, Advances in Nanoparticles, 5 (2016) 140-148. **[IF: 1.1]**
4. **Sara. Benzitouni**, A. Mahdjoub, M. Zaabat, Spectroscopic Ellipsometry characterization of thin films deposited on silicon substrate, Journal of New Technology and Materials, 04 (2014)138-142. **[IF: -]**
5. A. Mahdjoub, **Sara. Benzitouni**, M. Zaabat, High transparency of ZnO:In coated glass substrates, Journal of New Technology and Materials, 08 (2018) 31-36. **[IF: -]**
6. Tarek Saidani, Mourad Zaabat, Mohammed Salah Aida, Ahlem Benaboud, **Sara Benzitouni**, Azzedine Boudine, Superlattices and Microstructures 75 (2014) 47–53. **[IF: 2.1]**
7. Rechem Djamil, Khial Aicha, Kaour Salma, **Sara Benzitouni**, Structural, morphological and optical properties of Nickel-doped SnO₂ nanostructure materials prepared by the sol–gel, International Semiconductor Conference (CAS), Materials Research Bulletin, (2016) 169-172.
8. A. Benaboud, M. Zaabat, M.S. Aida, B. Boudine, **S. Benzitouni**, T. Saidani, Optik 144 (2017) 397–405. **[IF: 0.83]**
9. D. Bouras, A. Mecif, A. Mahdjoub, A. Harabi, M. Zaabat, **S. Benzitouni**, B. Regis, Journal of Ovonic Research, 13 (2017) 271 – 281. **[IF: 0.68]**

Liste des Conférences

1. **S. Benzitouni** and All, spectroscopic ellipsometry characterization of thin films deposited on silicon substrate, Second International conference on new materials and active devices May 25-26/2014, L'Arbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi
2. **S. Benzitouni**, and all “Comparative studies on the structural, morphological and optical properties of (Cr, In) doped ZnO nanostructures prepared by the sol-gel method”, Le 1^{er} Congrès Algérien de Caractérisation, Propriétés et Modélisation de Matériaux et des Matériaux Composites, 19-21 Mai 2015, Université Abbes Laghrour-Khenchela.
3. Mourad ZAABAT, **Sara Benzitouni**, and all, Cu doped SnO₂ thin films, synthesis, properties with application to liquid methanol sensors. IV international conference, modern problems of condensed matter-2015, (Cond Mat 2015) 07-10/October in Kyiv, Ukraine.
4. J. Ebothé, **S. Benzitouni**, M. Zaabat, B. Boudine, Structure, optical feature and photo-catalytic effect of (In, Mg)-codoped ZnO powder nano-particles in the degradation of azo dye orange II, 11 th international conference on surface coatings and nanostructured materials, NANOSMAT-2016, 6-9 September 2016, Aveiro, Portugal.
5. **Sara Benzitouni**, and all, Porous Surface Processes of Cu/SnO₂ films in the detection of CH₃OH-liquid, Prepared by Dip-Coating Method, 2^{eme} journée internationale de physique, université des freres Mentouri Constantine 1. 14-15 / 12 / 2016, Constantine.

Résumé

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié d'une part, des couches minces de ZnO non dopées, dopées Indium et dopées Cobalt préparés sur des substrats de verre par la technique de sol gel associé au dip-coating, afin d'améliorer leurs propriétés structurales, optiques, électriques et de vérifier leurs propriétés mécaniques.

D'autres part, nous avons étudié des nanopoudres de ZnO non dopées, dopées In et co-dopées (In, Mg) préparés par la méthode de co-précipitation chimique, afin d'améliorer leurs propriétés photocatalytiques et antibactériennes.

La température de séchage est couramment utilisée dans le traitement sol-gel entre les couches ultérieures. Ceci est fait pour évaporer le solvant et éliminer la plupart des composés organiques. La qualité cristalline, texturale et la transmittance optique ont été améliorés lorsque la température de séchage augmente de 150°C à 400 °C. Cependant, la température 300 °C a été gardé pour la préparation des couches minces de ZnO dopées.

Les résultats concernant les couches minces de ZnO fortement dopées In ont montré que ZnO dopés 11 at% In a une transparence plus élevée (> 93%) que l'ITO, le rival absolu des TCO, mais la conductivité reste encore à améliorer (0,41 Ω.cm). Des travaux sont en cours pour y remédier en proposant un co-dopage judicieux de ZnO. De plus, des excellents résultats concernant les propriétés mécaniques de ZnO dopés Cobalt ont été obtenus tels que le module d'Young [367 ± 66 - 391 ± 44] GPa, confirmant leur utilisation dans les applications spintroniques.

Finalement, les nanopoudres de ZnO co-dopés (In, Mg) ont montré une performance photocatalytique plus élevée que les nanoparticules de ZnO non dopées et mono-dopées. Spécialement. L'échantillon dopé 15 wt% Mg a donné un meilleur degré de dégradation 90 % d'OR-II pendant 20 min sous irradiation d'UV. Tandis que les nanoparticules de ZnO dopées In présentent une activité antibactérienne supérieure à celles des NPs de ZnO non dopées et co-dopées.

Mots clés : Oxyde de zinc (ZnO), Sol-gel, Co-précipitation, Couches minces, Nanopoudres, Photocatalytique, Co-dopage, Indium, Cobalt et Magnésium.

Abstract

In this thesis work, we studied on the one hand, undoped, Indium and Cobalt-doped ZnO thin films prepared on glass substrates by sol-gel dip-coating method in order to improve its structural, optical, electrical properties and to verify its mechanical properties. On the other hand, we have studied undoped, In-doped ZnO and (In, Mg) co-doped ZnO nanopowders prepared by co-precipitation method, in order to improve its photocatalytic and antibacterial properties.

Drying temperature is commonly used in sol-gel treatment between subsequent layers. This is done to evaporate the solvent and remove most of the organic compounds. Crystallinity, textural quality and optical transmittance have been improved as the drying temperature increases from 150 °C to 400 °C. However, the temperature of 300 °C was kept for preparing ZnO doped thin films.

The results concerning the highly In-doped ZnO thin films have shown that ZnO doped 11 at% In has a better transparency > 93% than the ITO, the absolute rival of the TCO, but the conductivity remains to be improved (0.41 Ω.cm). Another work is under way to remedy this by proposing a judicious co-doping of ZnO. In addition, excellent results concerning the mechanical properties of cobalt-doped ZnO were obtained such as Young's modulus [367 ± 66 - 391 ± 44] GPa, confirming their use in spintronic devices.

Finally, (In, Mg) co-doped ZnO nanoparticles showed higher photocatalytic performance than undoped and mono-doped ZnO nanoparticles. Specially. The sample doped with 15 wt% Mg gave a better degree of degradation 90% within 20 min under UV irradiation. While In-doped ZnO nanoparticles exhibit antibacterial activity greater than undoped and co-doped ZnO-NPs.

Key words: Zinc oxide (ZnO), Sol-gel, Co-precipitation, Thin films, Nanoparticles, Photocatalytic, Co-doping, Indium, Cobalt and Magnesium.

ملخص

في هذه الأطروحة، تمت دراسة الأفلام الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) النقي والمطعم بالإنديوم In والكوبالت Co أعدت على ركائز الزجاج بواسطة تقنية سول-جل عن طريق الغمس وذلك من أجل تحسين خصائصها البصرية، الكهربائية والتحقق من خصائصها الميكانيكية.

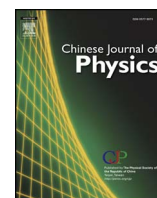
ومن ناحية أخرى، تمت دراسة الجسيمات النانوية لأكسيد الزنك (ZnO) النقي، المطعمة بالإنديوم والمطعمة مرتين بالإنديوم والمغنيزيوم معا (In, Mg)، أعدت بطريقة الترسيب الكيميائي وذلك من أجل تحسين خصائص التحفيز الضوئي والخصائص المضادة للجراثيم.

عادة ما تستخدم درجة حرارة التجفيف في سول-جل لعلاج الطبقات الداخلية للأفلام الرقيقة، وذلك بتبخير المذيب وإزالة معظم المركبات العضوية. وقد وجد أن الجودة البلورية، النسيجية والنفاذية لـ ZnO تحسنت عندما زادت درجة حرارة التجفيف من 150 °C إلى 400 °C. لكن، درجة الحرارة 300°C أختيرت لإعداد الأفلام الرقيقة المطعمة.

أظهرت نتائج المطعم بشدة بـ In شفافية عالية > 93% بمقارنة مع ITO المنافس المطلق له. ولكن الناقلية (0,41Ω.cm) تحتاج إلى تحسين وهناك عمل قائم على معالجة هذا الأمر باقتراح تطعيم المشترك لأكسيد الزنك. بالإضافة إلى ذلك، تم الحصول على نتائج ممتازة فيما يتعلق بالخواص الميكانيكية لـ ZnO المطعم بـ Co مثل معامل يونغ الذي يتراوح بين 367 ± 66 و 391 ± 44 GPa. تشير هذه النتائج إلى أن هذه الأفلام يمكن إستخدامها في الأجهزة سبينترونيك.

أخيراً، أظهرت الجسيمات النانوية لـ ZnO المطعمة مرتين بـ (In, Mg) أداءً ضوئياً في التفكيك أعلى من ZnO النقي والمطعم بـ In. خصيصاً، أعطت العينة المطعمة بـ Mg 15% درجة تفكك OR-II أفضل 90% خلال 20 دقيقة فقط تحت الأشعة فوق البنفسجية. في حين أن الجسيمات النانوية لـ ZnO المطعمة بـ In أظهرت نشاطية مضادة للجراثيم أكبر من ZnO النقي و ZnO المطعم مرتين بـ (In, Mg).

الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك (ZnO)، سول-جل، ترسيب الكيميائي، الأفلام الرقيقة، جسيمات النانوية، التحفيز الضوئي، تطعيم، الإنديوم، الكوبالت والمغنيسيوم.



The use of advanced atomic force microscopy for the quantitative nanomechanical characterization of Co-doped ZnO thin films



Sara Benzitouni^{a,*}, Mourad Zaabat^a, Jean Ebothe^b, Boubaker Boudine^c,
Raphael Coste^b

^a Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi 04000, Algeria

^b Laboratoire de Recherche en Nanoscience, E.A. n°3799, UFR Sciences, Université de Reims, 51685 Reims cedex 02, France

^c Laboratoire de Cristallographie, Université de Constantine 1, Constantine 25000, Algeria

ARTICLE INFO

Keys words:

PF-QNM
Spintronic
ZnO
Elasticity
Adhesion
Deformation

ABSTRACT

Cobalt-doped zinc oxide (CZO) thin films were deposited on glass substrates by dip-coating method. The correlation between the X-ray diffractometer (XRD) and the new atomic force microscopy operated in peak force tapping mode (PF-QNM^(TM)) has been performed to study the microstructural and nanomechanical properties of CZO thin films. The XRD results indicated that all samples possess the hexagonal wurtzite structure with two predominant growth directions (002) and (103). The PF-QNM results show that the mechanical properties of ZnO films enhance significantly with increasing Co concentrations. The Young's modulus maps show that a large part of CZO films have a high elasticity, which ranged between 367 ± 66 and 391 ± 44 GPa. In addition, deformation maps show that the grain boundaries were softer than the grain centers. The adhesion force has improved considerably from 25.87 ± 15 to 85.98 ± 49 nN, which means an additional adhesion strength was acquired due to the Cobalt doping effect. The results were also compared with relevant literature. Our excellent mechanical properties indicate that CZO films can be used in the spintronic devices.

1. Introduction

Diluted magnetic semiconductors (DMSs) have attracted much interest in the last years because of their potential application in spintronic [1–4]. However, a high resistance to the mechanical damages strongly demands for the DMSs devices, and the mechanical properties need to be clarified before practical applications. Co-doped ZnO is the most popular DMSs system in the literature [5–14], not only because of high thermal solubility of Co in ZnO films, but also because of their magnetic moments at room temperature (RT). At present, many groups have focused on the Co concentration below the solubility limit to obtain true DMSs, which is in the range of (3–5 at.%) [9]. Their mechanical properties have not attracted much attention to date [15,16]. Thus, the assessment of these mechanical properties in this study is very important for understanding the role of cobalt, the effect of coating technique and mechanical test technique. Finally, the results should be compared with the relevant literature such as ZnO [17–20], Ga-doped ZnO [21,22], Al-doped ZnO [23,24] and Mn-doped ZnO [25,26].

General mechanical properties of ZnO such as elasticity and hardness can be evaluated with different mechanical tests like nanoindentation [17–26] and digital microhardness tester [27–31]. Unfortunately, these techniques make a large and permanent indentation with low resolution. Besides, the techniques that are operated at higher resolution such as phase imaging [32], higher

* Corresponding author. Tel: +213(0)794814471.

E-mail addresses: sarahnano@hotmail.fr, benzitouni.sara@gmail.com (S. Benzitouni).

<https://doi.org/10.1016/j.cjph.2017.10.014>

Received 17 February 2017; Received in revised form 13 October 2017; Accepted 25 October 2017

Available online 04 November 2017

0577-9073/© 2017 The Physical Society of the Republic of China (Taiwan). Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

harmonic [33] and resonance atomic force microscopy [34] don't readily distinguish between Young's modulus and adhesion and are not quantitative. Therefore, peak force quantitative nanomechanical tapping (PF-QNM^(TM)) is a new atomic force microscopy technique for measuring Young's modulus of materials with high spatial resolution and surface sensitivity by probing at the nanoscale. [35]. PF-QNM^(TM) have been used for many applications in the characterization of novel nanostructure and 2D materials such as cement paste [36], polymers [37,38], Lithium-ion batteries [39,40], proteins [41], DNA [42] and fuel cells [43]. However, to our knowledge, there are no reports on the study of the quantitative nanomechanical properties of thin films by Peak force QNM^(TM).

Peak force QNM^(TM) provides much information about elasticity (DMT Young's modulus), maximum deformation (elastic deformation), tip-sample adhesion and dissipated energy at the nanoscale with higher resolution, in addition, the possibility to map spatial distribution of these properties. In this technique, the probe is oscillated near the resonant frequency of the cantilever during it interacts with the surface sample, and the PF-interaction is measured directly by the deflection of the cantilever and is kept constant by the feedback system. The measured data are converted then to the force curves, which can be analyzed to determine the QNM information [35,44,45]. However, a single curve can only provide the information at one point on the sample surface. Fortunately, PF-QNM^(TM) system has the ability to acquire, analyze and separate the contribution information from an individual curve in real time, and then, the collected data at each pixel for all force curves are sent to the image channels for mapping the distribution of QNM properties across a surface.

In this study, Co-doped ZnO with different concentrations (0, 3, 5 at. %) have been prepared by the dip-coating method. The correlation between X-ray diffractometer (DRX) and new atomic force microscopy (PF-QNM^(TM)) has been carried out to investigate the microstructural and nanomechanical (QNM) properties of ZnO films.

2. Experimental procedure

2.1. Preparation of Co-doped ZnO thin films

Co-doped ZnO (CZO) thin films with different concentrations (0, 3, 5 at.%) were prepared by the sol-gel dip-coating method using Zinc acetate dihydrate [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 98% purity] and Cobalt(II) chloride hexahydrate [$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98% purity] as precursors. These materials were dissolved in absolute ethanol, which the total molarity was about 0.3 M. Monoethanolamine (MEA) was added to the mixture as a stabilizer. The molar ratio of MEA to zinc acetate was maintained at 1,0. To obtain a clear and homogeneous solution, the mixture was stirred at 60 °C for 2 h. The solution was usually prepared one day before using. The glass substrates were cleaned in an ultrasonic bath in acetone, ethanol and distilled water successively. The layers were deposited by immersing a substrate in the solution using a computer controlled dip-coater (KSVDCX2) instrument with a pulling speed of 0.5 cm s⁻¹, and then dried at high temperature 300 °C for 4 min in an electric furnace (Nabertherm B-180). The procedure from immersing to drying was repeated 20 times, the films were then annealed at 500 °C for 2 h.

2.2. XRD and PF-QNM^(TM) measurements

The crystallographic studies have been performed by X-ray diffractometer (type Bruker AXS-8D) with monochromatic $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) as X-ray source, operating at 45 kV and 40 mA. Surface morphology and quantitative nanomechanical (QNM) studies were performed by using a new atomic force microscopy PF-QNM (Bruker, Billerica, USA) operated in tapping mode (TM) under ambient conditions and equipped with TAP 525-probe ($K = 200 \text{ N/m}$, $10 \text{ GPa} \leq E \leq 20 \text{ GPa}$). This probe uses rectangular Antimony (n) doped Si as cantilever, coated by reflective Al-layer ($L = 125 \mu\text{m}$; $W = 40 \mu\text{m}$; $d = 6.25 \mu\text{m}$; $f_0 = 525 \text{ KHz}$), as well as rotated tip ($h = 15\text{--}20 \mu\text{m}$; radius = 8–12 nm). The mica sample was used to calibrate the probe. The recording of all images carried out by Nanoscope controller V software and then analyzed by Nanoscope analysis software version 1,5.

3. Results and discussions

3.1. Structural analysis

Fig. 1(a). depicts the XRD-patterns of Co-doped ZnO thin films with different concentrations (0, 3, 5 at.%). All prepared samples possess hexagonal wurtzite structure of ZnO [JCPDS 36–1451], and no other phases relate to the Co or the CoO were observed. This implies that Co atoms either have completely substituted in Zn sites and /or they might segregate into the amorphous regions in the vicinity of grain boundaries. Several studies have found the same behavior resulting from the low dopant concentration [46–51].

In addition, an intense (002) and (103) peaks are observed in all samples. The origin of the (103) peak might be related to the high growth temperature (300 °C), which can favor the Zn, O and Co atoms to diffuse to the equilibrium positions. While, Wang et al [52] suggested that the origin of the (103) diffraction might be related to the surface structure of ZnO film, which could be affected by the movement or diffusion of atoms at the final stage of the deposition process. Moreover, as can be seen in Fig. 1(b), when the Co doping concentration increases from 0 to 5 at.%, the peak positions are slightly changed, in which (100) and (002) shift towards higher angles, as well as, (101) and (103) shift towards lower angles. This means that there is a distortion and contraction in the ZnO lattice by the substitution of Co^{2+} (low ionic radius: 0.65 Å) in the Zn^{2+} sites (high ionic radius: 0.74 Å).

Structural parameters concerning the preferential crystalline orientation by using textural coefficient formula (TC) (Eq. 1) [53], the degree of crystallinity (FWHM, β) and the Scherer's crystallite size (D) (Eq. 2) were obtained respectively [54].

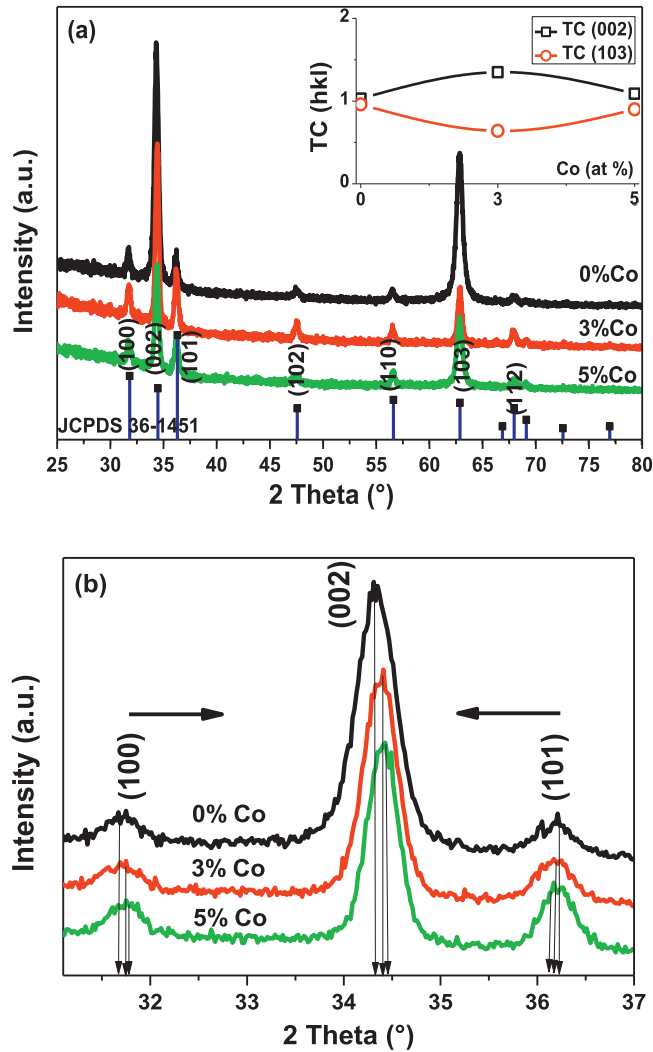


Fig. 1. (a): X-ray diffraction patterns of Co-doped ZnO thin films with different concentrations (0, 3, 5 at.%). (b): X-ray diffraction patterns part enlarged in the range of (30–37°).

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\frac{1}{n} \sum_n I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \tag{1}$$

where $I_{(hkl)}$ and $I_{0(hkl)}$ are the measured and the standard intensity of the (hkl) plane, respectively, which the standard values are taken from the JCPDS data, n is the number of diffraction peaks.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_\beta} \tag{2}$$

where β is the full width at half maximum (FWHM), K is a dimensional number which is equal to 0,9, λ is the X-ray wavelength (1.54056 Å for CuK α) and θ is the Bragg's angle.

The lattice constants a and c, their ration c/a and the residual stress σ parameters are also calculated using following equations Eqs. (3) and (4), respectively. [55,56]

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} \times (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \tag{3}$$

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \tag{4}$$

$$\sigma = -233 \times \left(\frac{c - c_0}{c_0} \right) \tag{5}$$

Table 1

Different parameters obtained from XRD and AFM: Bragg's angle (2θ), texture coefficient (TC), full width at half maximum (FWHM, β), crystallite size (D), interplanar spacing (d), lattice parameters (a and c), residual stress (σ), Roughness (RMS) and grain size (S).

Structural parameters	Samples		
	0%Co	3%Co	5%Co
2θ (002) (°)	34.31	34.41	34.43
2θ (103) (°)	62.85	62.85	62.84
TC (002)	1.03	1.35	1.09
TC (103)	0.96	0.64	0.90
β (FWHM)	0.476	0.425	0.380
D (nm)	17.47	19.57	21.89
d (002) Å	2.612	2.606	2.602
d (100) Å	2.817	2.806	2.805
a (Å)	3.252	3.240	3.238
c (Å)	5.224	5.212	5.204
c/a	1.606	1.608	1.607
σ (GPa)	-1.55	-0.51	0.172
RMS (nm)	8.4	3.44	16.7
S (nm)	119	61	83

where: d_{hkl} is the crystalline plan distance, c is the lattice constant of ZnO thin films and c_0 is the lattice constant of the bulk material (standard $c_0 = 0.5206$ nm).

TC (hkl) values were calculated and presented insight Fig. 1(a), and the rest of the data is summarized in the Table 1. As can be seen in this figure, calculated TC (hkl) values of planes (103) and (002) were found to be almost 1.0. Thus, the samples have two preferred orientations (002) and (103). As the Co concentration increases from 0% to 5%, the FWHM is decreased from 0.476 to 0.380°, the crystallite size increased from 17.47 to 21.89 nm and the residual stress increased from -1.55 GPa to 0.172 GPa, respectively. The ratio of lattice constants c/a was found to be around 1,6 for all samples, which is consistent with Wurtzite ZnO values.

3.2. Morphological analysis

The atomic force microscopy has been used to study the surface morphology of Co-doped ZnO thin films (0, 3, 5 at.%). 3D and 2D micrographs scanned in $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ are displayed in parallel with particle size distribution in the Fig. 2. The surface structure of prepared samples is composed by individual columnar grains extending upwards, which can be likened to the droplet shape. The vertical growth to the substrate is run by two growth directions (002) and (103). The grain size (S) and the roughness (RMS) of the samples derived from Nanoscope software are summarized in Table 1. As can be seen in this table, 3% Co-doped ZnO film has a smaller grain size (61 nm) and smoother surface (3.44 nm) than the other samples. On the other hand, the 5% Co-doped ZnO particles are closely packed under grain agglomerations and well-densified, this may be due to higher mobility caused by Co-doping, which are easy to form grains agglomerations.

3.3. Quantitative nano-mechanical analysis (QNM)

The QNM studies of as-deposited films were undertaken to understand the mechanical deformation behaviors at the nanoscale. Fig. 3 shows a single force vs separation curve of each sample, which obtained by PF-QNM^(TM) measurements. It can be seen that force curves are continuous and there is no pop-in/out event, which commonly associated with the dislocation behavior of the material [57]. Besides, a linear part of force curve includes the elastic deformation zone, in which the plastic deformation zone would show up as hysteresis between approaches and retract parts. Johnson and Lee were found in the case of nanoindentation test [58,59], that under small indentation depth below 15 nm, the loading curves matched to the elastic unloading curves. The DMT maps of Young's modulus (elasticity) of these films and their trace profiles are acquired simultaneously and displayed in Fig. 4. On the other hand, deformation and adhesion maps are also shown in Fig. 5. The color code provides further detailed information about how the mechanical properties are varying quantitatively at the nanometer scale. The bright colors indicate the higher QNM values. The statistical analysis of these maps has been evaluated using Nanoscope analysis software, and plotted as a function of Co concentration, as shown in Fig. 6.

In the DMT maps (Fig. 4), no significant difference was found with the introduction of Co into ZnO films. A large part of surface exhibits a hard material with high DMT modulus ranged between 367 ± 66 GPa and 391 ± 44 GPa. However, deformation maps (Fig. 5) show a different tendency as that of DMT modulus, in which the deformation decreased in the presence of cobalt from 5.23 ± 1.77 nm to 0.97 ± 0.54 nm. According to the results of XRD and AFM, the finer grains (61–119 nm) caused by doping effect can lead thin film microstructure to be highly dense and less porous, which induced high hardness [59,60]. From color code and trace profile, the center grain (along (002) axis) is observed to have higher elasticity and lower deformation than the surrounding grains (along (103) axis), since grain boundaries are softer than centers grain due to increased atomic spacing [61,62]. On the other hand, the effect of peak-force applied to the center grain (along (002) axis) is small than to the grain boundary (along (103) axis). More accuracy, the (002) axis and the applied force are located in the same support with different signs, which leads to the more

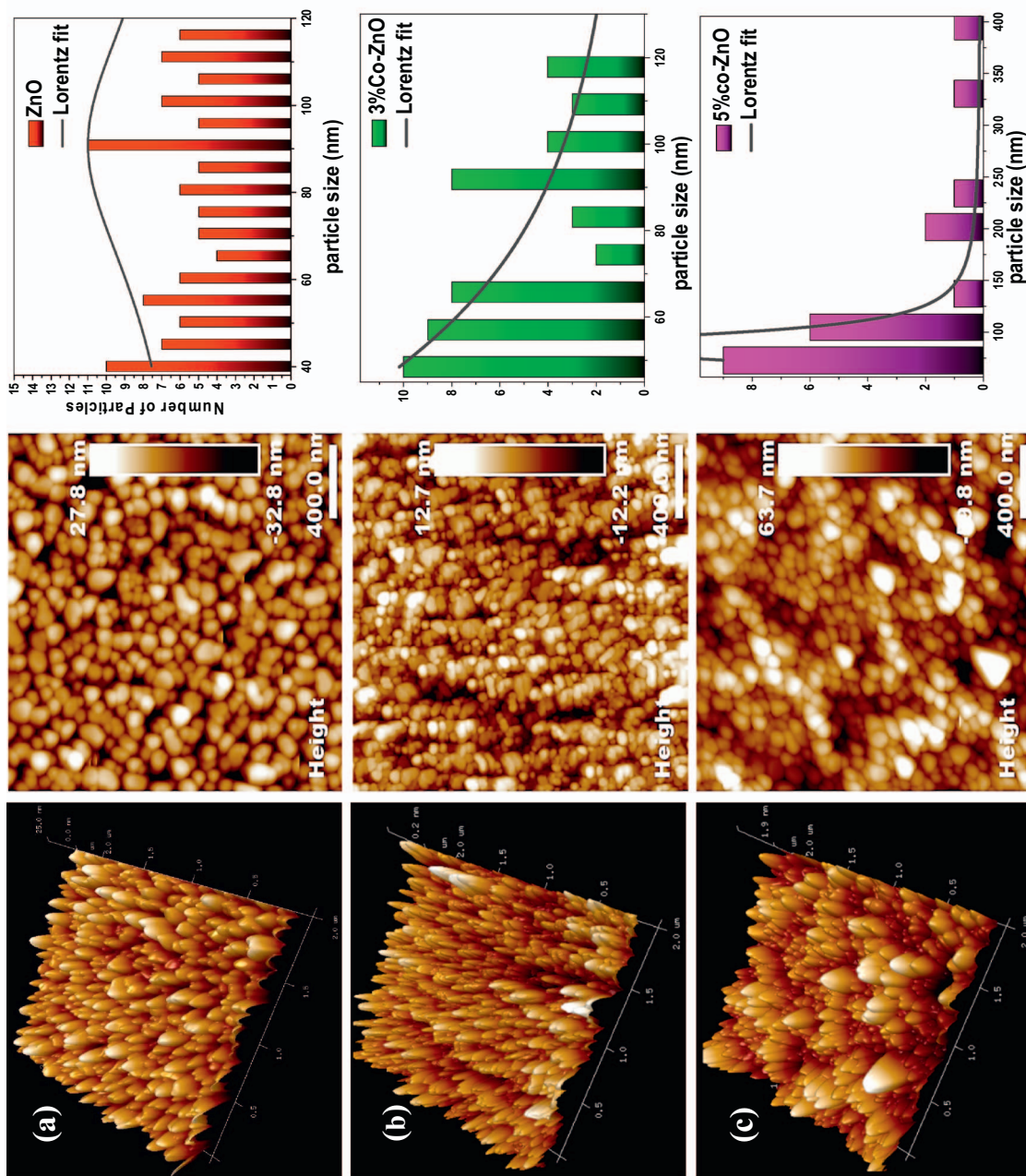


Fig. 2. AFM micrographs of Co-doped ZnO thin films, (a) 0% Co, (b) 3% Co and (c) 5% Co. 3D and 2D images are displayed in parallel with particle size distribution.

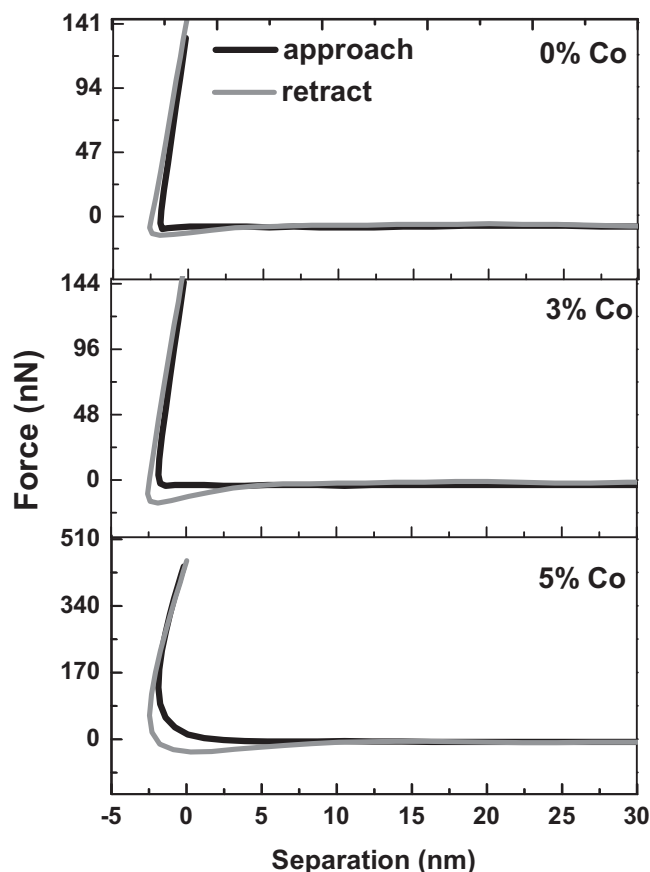


Fig. 3. Force vs-separation curves of Co-doped ZnO thin films with different concentrations (0, 3, 5 at.%).

resistivity of the grain to the damage. While the (103) axis formed 28° with the support of the applied force, which leads to the more fragility of the grain to the damage, as explained in the scheme of Fig. 7(a, b).

The third mechanical property acquired in the mapping is the adhesion force, which is an important parameter for mechanical systems. When AFM tip and a sample brought into contact, it is convenient to describe the lift-off force (adhesion) in terms of surface energies rather than surface forces, such as capillary force, Vander Waals forces, electrostatic forces and the chemical bonding forces [63,64]. In the case of magnetic particles, an additional adhesion force depends on their magnetization was acquired [65]. The intensity of these forces was found depend on the specific surface area, surface charge density, chemical material, radius tip and contact area [66]. The interpretation of the AFM image in these conditions must take account of these effects in order to give a quantitative approach to the analysis. In the adhesion maps of Fig. 5, we can distinguish the presence of two types of adhesion. Dots-like sites with higher adhesion force were being found distributed in a homogeneous way on all surfaces. Another hand, lower adhesion sites observed in grains boundaries, where the elasticity values are small. For undoped ZnO (0% Co), adhesion force and dissipated energy were being found around 25.87 ± 15 nN and 4.35 ± 2 keV, respectively. For small and spherical particles as our case, adhesion appears to be dominated by van der Waals interactions. As the particles become bigger or more irregular, electrostatics become more important [64]. Besides, it can be seen that 3% Co-doping leads to the high adhesion force of 70.25 ± 50 nN and high dissipated energy of 8.98 ± 5 keV, which means an additional adhesion force was acquired, it is a magnetic force. However, Chen [67] suggested from their result that weaker crystallization and smaller grain sizes of ZnO films provided a large surface energy and a strong adhesion, as observed in Co-effect. For latest sample (5% Co), it is clear that a heterogeneous chemical distribution is present at the surface. The adhesion force, in this case, is about 85.98 ± 49 nN and its corresponding dissipated energy is 8.97 ± 4 keV.

For comparison, we list the literature values [17–26] of ZnO-Young's modulus, prepared by different coating techniques, doped by different elements and analyzed by different mechanical tests. It is evident from Table 2 that Young's modulus values of ZnO and CZO films of this work are bigger than other literature results, these excellent mechanical properties exhibit by CZO films can be attributed not only to the dip-coating technique or cobalt effect but also to the efficiency of PF-QNMTM technique.

4. Conclusion

In this study, XRD was combined of PF-QNMTM to understand the spatial distribution of nanomechanical properties through a CZO films, as well as the difference in mechanical behavior between center grain and surrounding grain. The degree of crystallinity

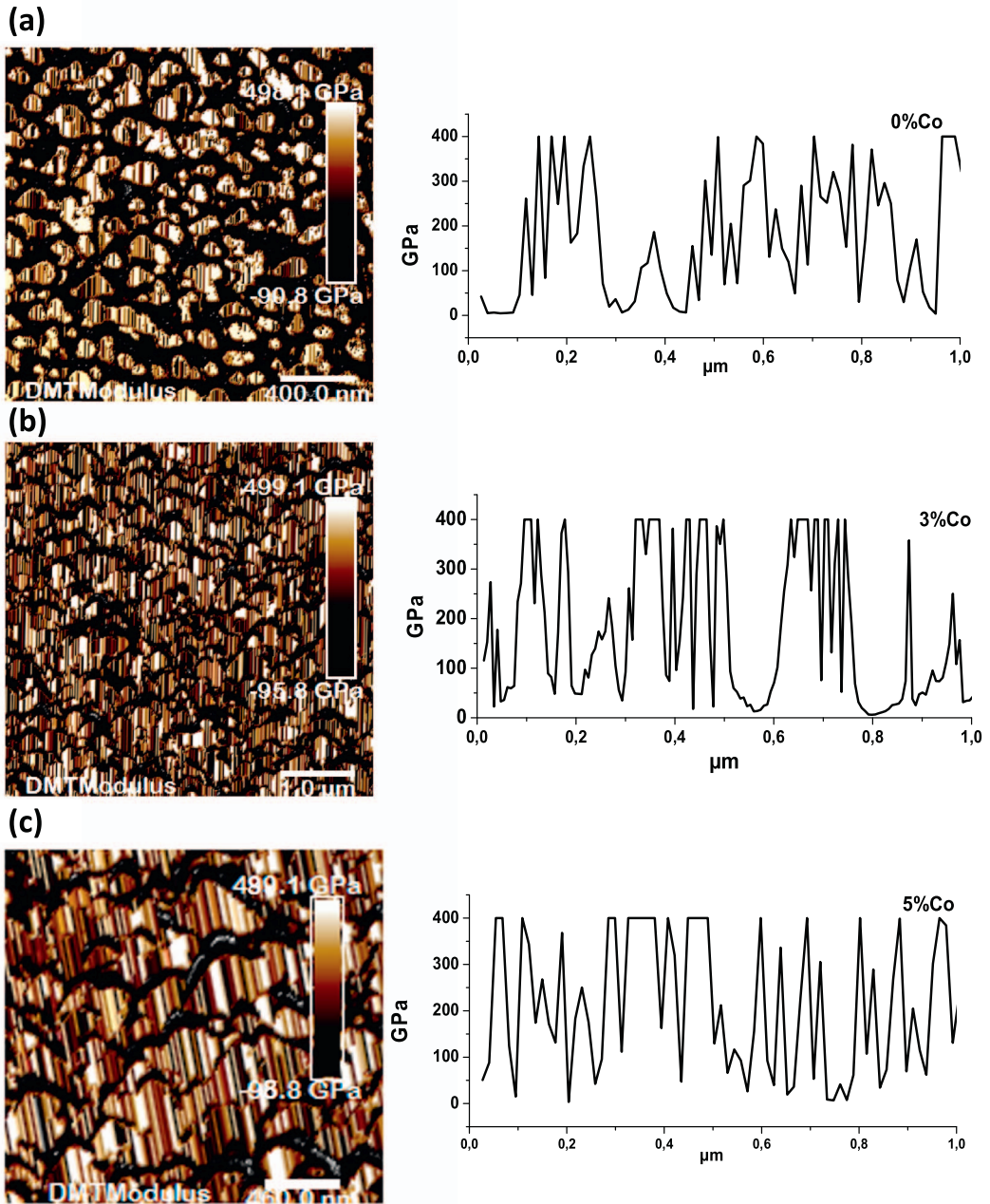


Fig. 4. Young's modulus maps (DMT) and their profiles across the section of 1 μm: (a) 0% Co, (b) 3% Co and (c) 5% Co. Brighter colors indicate higher values. The size of the scale bar is given below each image.

(0.47° – 0.38°) and the ratio of lattice constants ($c/a \approx 1.6$) confirm a good crystallinity of CZO films. 3% Co-doped ZnO film has a smaller grain size (61 nm) and smoother surface (3.44 nm) than the other samples. These finer grains lead thin film microstructure to be highly dense and less porous, resulting in high elasticity (381 ± 43 GPa) and a small deformation (0.97 ± 0.54 nm). In General, PF-QNM results show that CZO films have excellent mechanical properties, which can be attributed not only to the dip-coating technique or cobalt effect but also to the effectiveness of PF-QNMTM technology.

Acknowledgment

Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux (LCAM), Université d'Oum El Bouaghi, Algérie and laboratoire de Recherche en Nanoscience (LRN), Université de Reims, France, have supported this work. The authors are grateful to the Algerian MESRS

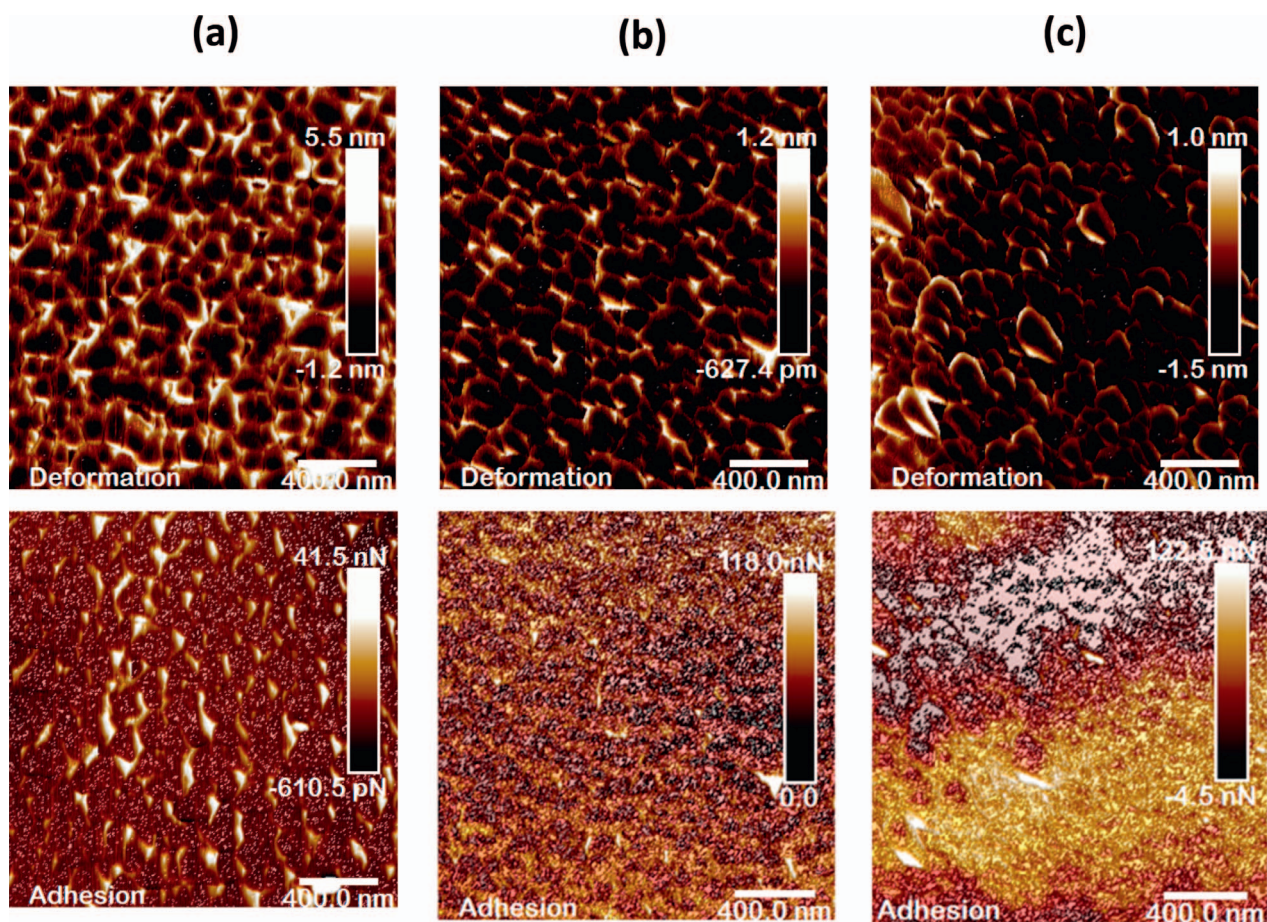


Fig. 5. Deformation and adhesion maps of Co-doped ZnO thin films as determined simultaneously via PF-QNMTM. (a) 0% Co, (b) 3% Co and (c) 5% Co. brighter colors indicate higher values. The size of the scale bar is given below each image. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

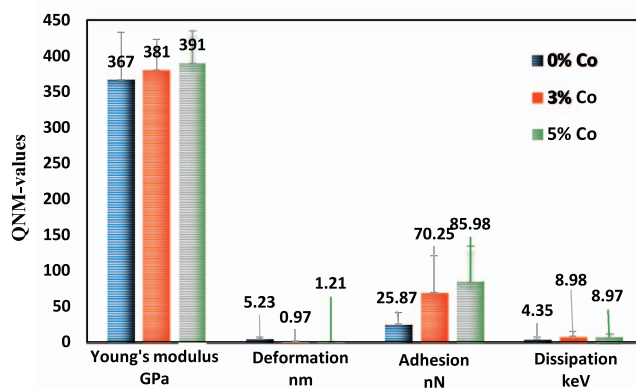


Fig. 6. Statistical evaluation of nanomechanical properties: Young's modulus (DMT), deformation, adhesion and dissipated energy as a function of the Co concentrations (0, 3, 5 at.%).

(Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique) for the financial support. S. Benzitouni thanks particularly M. Toubane (Research Unit of Materials, Processes and Environment, URMPE) for XRD measurements and A. Berquand for PF-QNM measurements.

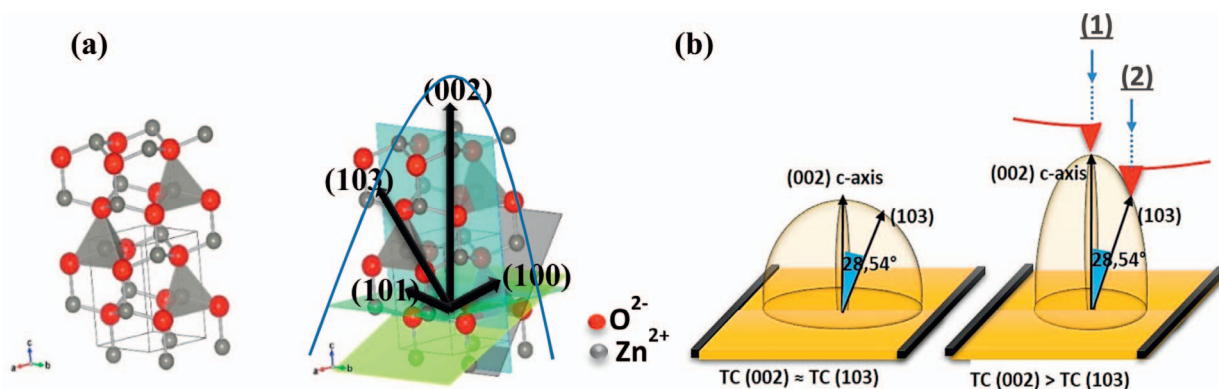


Fig. 7. (a): Unit cell structure with polyhedral representation of hexagonal wurtzite ZnO and their planes, drawn by VESTA 2.x. (b): Proposed schematic view shows the difference between the peak force (1) applied to the grain center along the (002) axis, and the peak force (2) applied to the grain boundaries along the (103) axis. The intensity of the axes (002) and (103) was chosen by the values of texture coefficient of TC (002) and TC (103).

Table 2

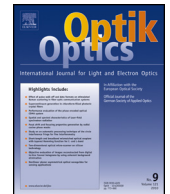
Young's modulus under comparison study between this work and author literature results.

Samples	Coating techniques	Mechanical tests	Young's Modulus
ZnO (this work)	Dip-coating method	PF-QNM ^(TM)	367 ± 66 GPa
Co-ZnO (this work)	Dip-coating method	PF-QNM ^(TM)	391 ± 45 GPa
ZnO [17]	PAMBE-epitaxy	MTS Nano indenter	143–318 GPa
ZnO [18]	RF-magnetron sputtering	MTS Nano indenter	145.5–172.4 GPa
ZnO [19]	RF-magnetron sputtering	MTS Nano indenter	7.7–48 GPa
ZnO [20]	RF-magnetron sputtering	MTS Nano indenter	110–140 GPa
Ga-ZnO [21]	RF-magnetron sputtering	MTS Nano indenter	101.3–138.4 GPa
Ga-ZnO [22]	RF-magnetron sputtering	MTS Nano indenter	105.4–130.6 GPa
Al-ZnO [23]	RF-magnetron sputtering	MTS Nano indenter	87.9–92.15 GPa
Al-ZnO [24]	RF-magnetron sputtering	MTS Nano indenter	~110 GPa
Mn-ZnO [25]	PAMBE-epitaxy	MTS Nano indenter	201–299.2 GPa
Mn-ZnO [26]	RF-magnetron sputtering	MTS Nano indenter	122–167 GPa

References

- [1] P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J.M.O. Guillen, B. Johansson, G.A. Gehring, *Nat. Mater.* 2 (2003) 673–677.
- [2] Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y.Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3824.
- [3] D.A. Schwartz, K.R. Kittilstved, D.R. Gamelin, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1395.
- [4] K. Sato, H.K. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40-4A (2001) L334–L336.
- [5] J.H. Park, M.G. Kim, H.M. Jang, S. Ryu, Y.M. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 1338–1340.
- [6] S. Colis, H. Bieber, S. Begin-Colin, G. Schmerber, C. Leuvrey, A. Dinia, *A. Chem. Phys. Lett.* 422 (2006) 529–533.
- [7] Q. Li, Y. Wang, L. Fan, J. Liu, W. Kong, B. Ye, *Scripta Mater.* 69 (2013) 694–697.
- [8] G. Vijayaprasath, R. Murugan, G. Ravia, T. Mahalingam, Y. Hayakawa, *Appl. Surf. Sci.* 313 (2014) 870–876.
- [9] F. Pan, C. Song, X.J. Liu, Y.C. Yang, F. Zeng, *Mater. Sci. Eng. R.* 62 (2008) 1–35.
- [10] C. Song, K.W. Geng, F. Zeng, X.B. Wang, Y.X. Shen, F. Pan, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 024–405.
- [11] Q. Xu, L. Hartmann, H. Schmidt, H. Hochmuth, M. Lorenz, R. Schmidt-Grund, C. Sturm, D. Spemann, M. Grundmann, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 205–342.
- [12] M. Gacic, G. Jakob, C. Herbort, H. Adrian, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 205–206.
- [13] H.J. Lee, S.Y. Jeong, C.R. Cho, C.H. Park, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4020–4022.
- [14] S.L. Ou, H.R. Liu, S.Y. Wang, D.S. Wu, *J. Alloy Compd.* 663 (2016) 107–115.
- [15] E. Asikuzun, A. Donmez, L. Arda, O. Kacioglu, O. Ozturk, D. Akcan, M. Tosun, S. Ataoglu, C. Terzioglu, *Ceram. Int.* 41 (2015) 6326–6334.
- [16] N. Bahadur, A.K. Srivastava, S. Kumar, M. Deepa, B. Nag, *Thin Solid Films* 518 (2010) 5257–5264.
- [17] V.A. Coleman, J.E. Bradby, C. Jagadish, P. Munroe, Y.W. Heo, S.J. Pearton, D.P. Norton, M. Inoue, M. Yano, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 203105.
- [18] S.R. Jian, H.G. Chen, G.J. Chen, J.S.C. Jang, J.Y. Juang, *Curr. Appl. Phys.* 12 (2012) 849–853.
- [19] S.H. Kang, T.H. Fang, T.H. Chen, C.H. Kuo, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 1689–1696.
- [20] J.Y. Tseng, Y.T. Chen, C.J. Lin, W.J. Liu, C.C. Wang, Q.R. Chen, M.H. Cheng, T.B. Chou, *Optik* 126 (2015) 3263–3266.
- [21] S.K. Wang, T.C. Lin, S.R. Jian, J.Y. Juang, J.S.-C. Jang, J.Y. Tseng, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 1261–1266.
- [22] S.R. Jian, G.J. Chen, S.K. Wang, T.C. Lin, J.S.C. Jang, J.Y. Juang, Y.S. Lai, J.Y. Tseng, *Surf. Coat. Technol.* 231 (2013) 176–179.
- [23] L.Y. Lin, M.C. Jeong, D.E. Kim, J.M. Myoung, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 2547–2552.
- [24] S.Y. Chang, Y.C. Hsiao, Y.C. Huang, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 5416–5420.
- [25] T.R. Chang, C.H. Tsai, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 614–617.
- [26] M. Venkaiah, R. Singh, *Superlattices. Microstruct.* 72 (2014) 164–171.
- [27] K.S. Tun, P. Jayaramanavar, Q.B. Nguyen, J. Chan, R. Kwok, M. Gupta, *Mater. Sci. Technol.* 28 (2012) 582–588.
- [28] R. Siddheswaran, R.V. Mangalaraja, R.E. Avila, D. Manikandan, C. Esther Jeyanthi, S. Ananthakumar, *J. Mater. Sci. Eng A* 558 (2012) 456–461.
- [29] S. Soumya, A.P. Mohamed, K. Mohan, S. Ananthakumar, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* 143 (2015) 335–346.
- [30] A.V. Desai, M.A. Haque, *Sens. Actuat. A* 134 (2007) 169–176.
- [31] T.K. Roy, *Mater. Sci. Eng. A* 640 (2015) 267–274.

- [32] K.L. Babcock, C.B. Prater, Phase Imaging: Beyond Topography, Bruker corporation, 2010 Applications note AN011.
- [33] R.W. Starka, W.M. Heckl, Rev. Sci. Instrum. 74 (2003) 5111.
- [34] D.G. Yablou, A. Gannepalli, R. Proksch, J. Killgore, D.C. Hurley, J. Grabowski, A.H. Tsou, *Macromolecules* 45 (2012) 4363–4370.
- [35] B. Pittenger, N. Erina, C. Su, Quantitative Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with Peak Force QNM, Bruker corporation, Application Note AN128.
- [36] P. Trtik, J. Kaufmann, U. Volz, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 215–221.
- [37] M.A. Hussain, A. Memic, N.S. Alotmani, R.W. Al-dhaheeri, F. Al-hazmi, H.A. Alhadrami, A. Khademhosseini, *Int. J. Basic. Appl. Biol.* 2 (2015) 364–367.
- [38] D. Passeri, M. Rossi, E. Tamburri, M.L. Terranova, *Anal. Bioanal. Chem.* 405 (2013) 1463–1478.
- [39] R. Hiesgen, S. Sörgel, R. Costa, L. Carlé, I. Galm, N. Cañas, B. Pascucci, K.A. Friedrich, Beilstein. *J. Nanotechnol.* 4 (2013) 611–624.
- [40] G. Hernandez, N. Casado, R. Coste, D. Shanmukaraj, L. Rubatat, M. Armand, D. Mecerreyes, *RSC. Adv.* 5 (2015) 17096–17103.
- [41] O. Krivosheeva, M. Sababi, A. Dedinaite, P.M. Claesson, *Langmuir* 29 (2013) 9551–9561.
- [42] P.M. Kosaka, S. González, C.M. Domínguez, A. Cebollada, A.S. Paulo, M. Calleja, J. Tamayo, *Nanoscal* 5 (2013) 7425–7432.
- [43] D. Alsteens, V. Dupres, S. Yunus, J. Paul Latgé, J.J. Heinisch, Y.F. Dufreñe, *Langmuir* 28 (2012) 16738–16744.
- [44] V. Kelley, Peak Force QNM User Guide, Bruker corporation, 2011.
- [45] Y. Hua, Peak Force-QNM Advanced Applications Training, Bruker corporation, 2014.
- [46] S. Benramache, B. Benhaoua, O. Belahssen, *Optik* 125 (2014) 5864–5868.
- [47] O. Karzazi, K.C. Sekhar, A. ElAmiri, E.K. Hilal, O. Conde, S. Levichev, J.A. Moreira, A. Chahboun, A. Almeida, M.J.M. Gomes, *J. Magn. Mater.* 395 (2015) 28–33.
- [48] H.S. Al-Salmana, M.J. Abdullah, *Mater. Sci. Eng. B* 178 (2013) 1048–1056.
- [49] Y. Caglar, *J. Alloy. Compd.* 560 (2013) 181–188.
- [50] S. Yang, R. Lv, C. Wang, Y. Liu, Z. Song, *J. Alloy. Compd.* 579 (2013) 628–632.
- [51] M. Shatnawi, A.M. Alsmadi, I. Bsoul, B. Salameh, G.A. Alnawashi, F. Al-Dweri, F. El-Akkad, *J. Alloy. Compd.* 655 (2016) 244–252.
- [52] Y. Wang, X. Li, G. Jiang, W. Liu, C. Zhu, *J. Mater. Sci.* 24 (2013) 3764–3767.
- [53] C.S. Barrett, T.B. Massalski, *Structure of Metals: Crystallographic Methods, Principles and Data*, Pergamon Press, Oxford, New York, UK, 1980, p. 204.
- [54] P. Scherrer, Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays, *Göttinger Nachrichten Gesell., Math.-Phys. Kl.* 2 (1918) 98–100.
- [55] B. Fultz, J.M. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Graduate Texts in Physics, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2013.
- [56] C. Suryanarayana, M.G. Norton, *X-ray Diffraction—A Practical Approach*, Plenum Press, New York and London, 1998, p. 125.
- [57] T.R. Chang, C.H. Tsai, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 614–617.
- [58] H.Y. Chang, Y.C. Hsiao, Y.C. Huang, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 5416–5420.
- [59] K.L. Johnson, *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1985.
- [60] J.W. Lee, S.K. Tien, Y.C. Kuo, C.M. Chen, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 3330–3335.
- [61] J. Xiong, P. Guo, Y. Cai, B. Stradel, J. Brumek, Y. He, H. Gu, *J. Alloy. Compd.* 606 (2014) 55–60.
- [62] Z.B. Qi, P. Sun, F.P. Zhu, Z.C. Wang, D.L. Peng, C.H. Wu, *Surf Coat Technol.* 205 (2011) 3692–3697.
- [63] J. Drelich, K. Mittal, *Atomic Force Microscopy in Adhesion Studies*, (2005) Leiden. Boston.
- [64] D.S. Rimai, L. Sharpe, *Advances in Particle Adhesion*, Gordon and Breach publishers, The Netherlands, 1996.
- [65] J. Knoll, S. Knott, H. Nirschl, *Powder Technol.* 283 (2015) 163–170.
- [66] P.J. De Pablo, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, D.M. Schaefer, S. Howell, B. Walsh, R. Reifengerger, *J. Adhes.* 71 (1999) 339–356.
- [67] Y. Tsung Chen, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16 (2016) 658–662.



Original research article

Morphology and photocatalytic activity of porous (In, Mg) co-doped ZnO nanoparticles

S. Benzitouni^{a,*}, M. Zaabat^a, M.S. Aida^{b,*}, J. Ebothe^c, J. Michel^c, B. Boudine^d, L. Mansouri^a, T. Saidani^a

^a Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi 04000, Algeria

^b Department of Physics, Faculty of Science, King Abdulaziz University, Jeddah, Saudi Arabia

^c Laboratoire de Recherche en Nanoscience, UFR Sciences, Université de Reims, E.A. n° 3799, 51685 Reims Cedex 02, France

^d Laboratoire de Cristallographie, Université de Constantine 1, Constantine 25000, Algeria



ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 November 2017

Accepted 13 December 2017

Keywords:

ZnO
Nanoparticles
Photocatalysis

ABSTRACT

In the present work, we have used a facile chemical co-precipitation method to prepare porous (In, Mg) co-doped ZnO nanoparticles. X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), transmission electronic microscopy (TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and UV–vis spectrophotometer characterizations were carried out for microstructural, morphological, and optical properties of samples studies. In-doping and (In, Mg) co-doping effect on the photocatalytic activities of ZnO was investigated. The results indicated that ZnO exhibits a high photo-degradation capability for OR-II under UV-light within 240 min. The degradation efficiency of OR-II after co-doping effect clearly demonstrates the excellent performance obtained with the powder particles made of 15 wt % Mg content. It showed an improvement in the photocatalytic activity by comparison to pure ZnO. In fact, the related sample shows that almost 90% degradation of OR-II occurred within 20 min. This remarkable catalytic performance opens the way for further exploration of the co-doped oxides in this application field.

© 2017 Elsevier GmbH. All rights reserved.

1. Introduction

The environment care recommendations proposed during last year's favor new projects on water purification for facing the problem of hazardous domestic or industrial rejects. Advanced oxidation techniques (AOTs) are more attractive in almost water and wastewater treatments for solids, gaseous and liquid streams, such as photolysis, sonolysis [1], photo-fenton [2], supercritical water oxidation, photocatalysis [3], sonochemical oxidation [4], electrochemical oxidation [5], electrolytic beam oxidation [6], and wet air oxidation [7]. Selection of a treatment method/process depends heavily upon such diverse factors as the nature of the waste streams, concentration of the effluents, the volume and their toxicity. Among AOTs, heterogeneous photocatalysis by using near UV-radiation to photoexcited a semiconductor-catalyst is at the forefront of much of the research activity due to its efficiency in the total destruction of pollutants, non-selectivity and the formation of congenial products.

In view of solar energy utilization, low-band gap semiconductors are more desired. However, these semiconductors usually suffer from severe problems of stability and a tendency towards photo-anodic corrosion. It is generally observed

* Corresponding authors.

E-mail addresses: benzitouni.sara@gmail.com (S. Benzitouni), aida_salah2@yahoo.fr (M.S. Aida).

that only the semiconductor oxides are stable with regard to photo-anodic corrosion. Nevertheless, some of the candidates have no long-term stability in aqueous media. For example, metallic sulphide semiconductors, particularly cadmium sulfide (CdS – 2.25 eV) and zinc sulphide (ZnS – 3.66 eV), are unstable because they undergo photo-anodic corrosion [8,9], while hematite (α -Fe₂O₃ – 2.10 eV), although absorptive in the visible region, is not a suitable semiconductor because of photo-cathodic corrosion [10]. Tungsten oxide (WO₃ – 2.6 eV) can also be activated in the visible region, but is generally less photocatalytically active than titanium dioxide (TiO₂ – 3.3 eV) [11]. However, zinc oxide (ZnO – 3.3 eV) is currently one of the most useful photocatalysts for larger environmental applications [12–14], because of its specific properties such as structural parameters ($c_0/a_0 = 1.602 \text{ \AA}$, high surface volume with quanta dimensions) [15], optical parameters (wide and direct band gap energy of 3.37 eV and high excitonic energy of 60 meV), electrical parameters (charge carrier density of $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and mobility of $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [16], its chemical stability, photosensitivity, non-toxicity and low cost compared to TiO₂. In short, significant advances have recently been made in the field of semiconductor to accelerate photocatalytic activity and to minimize the electrons/holes pairs (e^- , h^+) recombination, some types of modification have been proposed such as noble or transition metal doping by: In, Al, Ga, Cu and Ag [17,22], co-doping by: (Al, Mg), (Ce, Ag), (Y, V), (Li, Ag), (La, Ce) and (Ag, N) [23–28] and coupling ZnO semiconductor system by Al₂O₃, CuO, Fe₃O₄, MgO and CdO [29–33].

The narrowing of the band gap due to the In-doping effect can activate ZnO photocatalyst under visible light (400–800 nm) [17] and increase the charge carrier concentration from the photo-excited (e^- , h^+) of In³⁺ [34]. However, this narrow band gap seriously degrades the photocatalytic activity of ZnO under irradiation of sunlight and it is not sufficient to use high energy radiation such as UV (280–320 nm) [35,36]. In addition, it undergoes a fast recombination of electron/hole pairs. In order to use more solar radiation and to avoid the recombination, Mg-doping proposed here for many reasons such as to widen the band gap from 3.3 eV–(ZnO) to 7.8 eV–(MgO) [36,37], to explore the correction between the electronic band gap and photocatalytic activity [23] as well as to improve the textural properties of ZnO and to increase the possibility of contact between the adsorbents and the photocatalyst [38].

In this paper, (In, Mg) co-doped ZnO nanoparticles was successfully prepared by co-precipitation method. Various characterizations by XRD, AFM, TEM, STEM, HRTEM, FFT, EDS and UV–vis spectroscopy were performed in order to determine the samples crystal structure, particle size, surface morphology, composition and optical properties. The photocatalytic activity of porous ZnO-NPs was evaluated by photocatalytic degradation of Orange II (OR-II) under UV-light irradiation (~257 nm). The porous (In, Mg) co-doped ZnO-NPs exhibited remarkable photocatalytic performance compared with pure ZnO.

2. Experimental procedure

2.1. Materials

Zinc nitrate hexahydrate [(Zn(NO₃)₂, 6H₂O); purity: 98.0%, Riedel de Haen AG Seelze-Hannover], Indium nitrate trihydrate [(In(NO₃)₃, 3H₂O); purity: 99.99%, ALDRICH], Magnesium acetate tetrahydrate [(Mg(CH₃COO)₂, 4H₂O); purity: 99.5%, MERCK], Sodium hydroxide [NaOH; purity: 99.0%, MERCK] and distilled water were used for preparing undoped ZnO, In doped ZnO and (In, Mg) co-doped ZnO-NPs in order to degrade an azo-dye Orange II [4-{hydroxyl-1-naphthylazo, MERCK].

2.2. Preparation of (In, Mg) co-doped ZnO-nanoparticles (IMZO-NPs)

The ZnO, In doped ZnO and (In, Mg) co-doped ZnO nanoparticles (labeled in the following as IMZO-NPs) were synthesized via the chemical co-precipitation method using materials previously mentioned. In the first step, 0.45 M zinc nitrate solution were prepared in 100 ml distilled water and labeled as: 1, 2, 3 and 4. Then, 1 wt% of In(NO₃)₃, 3H₂O was added into the all solutions except number 1. 7 wt% and 15 wt% of Mg(CH₃COO)₂, H₂O were added to the solutions number 3 and 4, respectively. Subsequently, 1.0 M of NaOH solution was slowly added by drop to all solutions at 70 °C. The obtained mixture was kept at 70 °C for 3 h under constant stirring. After 3 h of precipitation, the solutions were centrifuged at 3000 rpm using (Hettich Zentrifugen D-7200 Tuttlingen Werk-Nr) and filtered by (Whatman-40 filter) paper, the precipitate washed, dried in electric furnace (Nabertherm B-180) at 120 °C for 12 h and followed by calcination at 550 °C for 2 h, respectively. The samples were abbreviated as follows: undoped ZnO as ZO, In doped ZnO as IZO, (In, 7 wt%Mg) co-doped ZnO as IMZO-7 and (In, 15 wt%Mg) co-doped ZnO as IMZO-15. Fig. 1 shows schematic drawn of the manufacturing process of IMZO-NPs by chemical co-precipitation method.

2.3. Catalyst characterization

X-ray diffractometer XRD (type Bruker AXS-8D) with monochromatic CuK_α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) as an X-ray source operating at 45 kV/40 mA was carried out for crystallographic studies. Atomic force microscopy AFM (A100 model of A.P.E. Research), Transmission electron microscopy TEM (PHILIPS, operating at 200 kV, LaB₆ filament) and Energy Dispersive X-ray spectroscopy EDS (PHILIPS, resolution at 200 kV, Mn_K with diode of Si(Li)–30 mm²) were carried out for microstructural and morphological studies. The recording of all images analyzed by Gwyddion software version 2,34 and Digital Micrograph Gatan software version 3.4. UV–vis absorbance spectra were recorded using a JASCO (model V-750) Spectrophotometer.

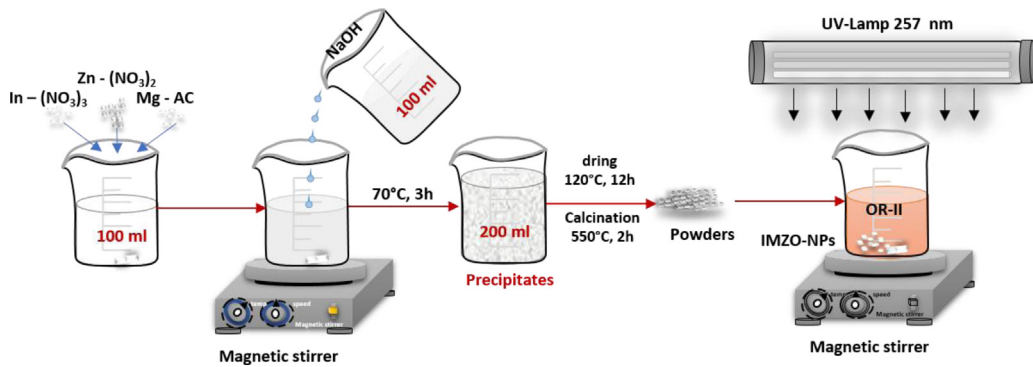


Fig. 1. Schematic drawn of IMZO-NPs production by chemical co-precipitation method and experimental set-up of OR-II photo-degradation under UV irradiation.

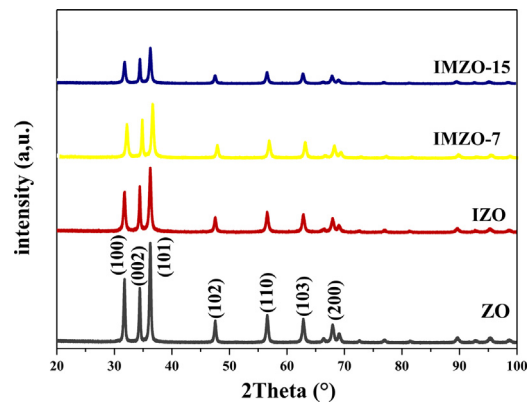


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of IMZO-NPs.

2.4. Photocatalytic testing

Orange II (OR-II) dye was used as a dye model to evaluate the photocatalytic degradation of IMZO-NPs in response to UV-light irradiation at room temperature. Typically, 20 mg of photo-catalyst was dispersed in a OR-II solution (80 ml, pH:7.7), contained in a Pyrex glass vessel of 100 ml. Then, the suspension was stirred in the dark for 30 min (Speed Safe™ Hanna) to ensure the adsorption/desorption equilibrium. The system was stirred (Speed Safe™ Hanna) and exposed under UV-light for 240 min time as indicated in Fig. 1. The used UV-light source was a fluorescent Lampe UV (VL, 6.L, wavelength of 257 nm, 18 W). After every 20 min of irradiation, 4 ml of reaction suspension was extracted and centrifuged to measure the residual concentration of OR-II by a UV-vis absorbance spectrophotometer in the range of 350–650 nm. Data obtained from the absorbance measurement were then used to calculate the dye concentration, the kinetics degradation were followed by using the relationship Eq. (1).

$$-\ln(C/C_0) = kt \quad (1)$$

where (C_0): initial concentration, (C) denotes a variable concentration, (k) is the pseudo first order kinetic constant. The degradation rate (DR) was calculated by the following formula Eq. (2):

$$DR(\%) = (C_0 - C/C_0) \times 100 \quad (2)$$

3. Results and discussion

3.1. Structural study

The X-ray patterns of IMZO-NPs are shown in Fig. 2. As can be seen, the diffraction peaks located at the positions 2θ : 31.72, 34.5 and 36.29 are assigned to the diffraction planes (100), (002) and (101) respectively, this confirms (according to the JCPDS card no. 36-1451) that the obtained ZnO powder have the hexagonal Wurtzite structure. No phases related to In_2O_3 or MgO were detected, this implies that In and Mg atoms have completely substituted in Zn sites and/or they might segregate into the amorphous regions in the vicinity of grains boundaries. Moreover, the substitution of In and Mg does not cause a distinct modification in the structure due to the low In-doping content, as well as, the near-ionic radius between

Table 1
Different parameters obtained from XRD, AFM, TEM and UV–vis absorbance analysis.

Samples	Position $2\theta_{101}$ ($^{\circ}$)	Intensity I_{101} (u. a.)	FWMH β ($^{\circ}$)	Crystallite Size D (nm)	Grain size (nm)	Average pore diameter (nm)	Band gap energy E_g (eV)
ZO	36.1908	1970.61	0.314	26.629	124	14.15	3.20
IZO	35.8091	1200.84	0.307	27.207	139	6.33	3.11
IMZO-7	36.0902	1026.97	0.363	23.029	159	10.25	3.22
IMZO-15	36.2077	861.981	0.391	21.386	165	18.98	3.34

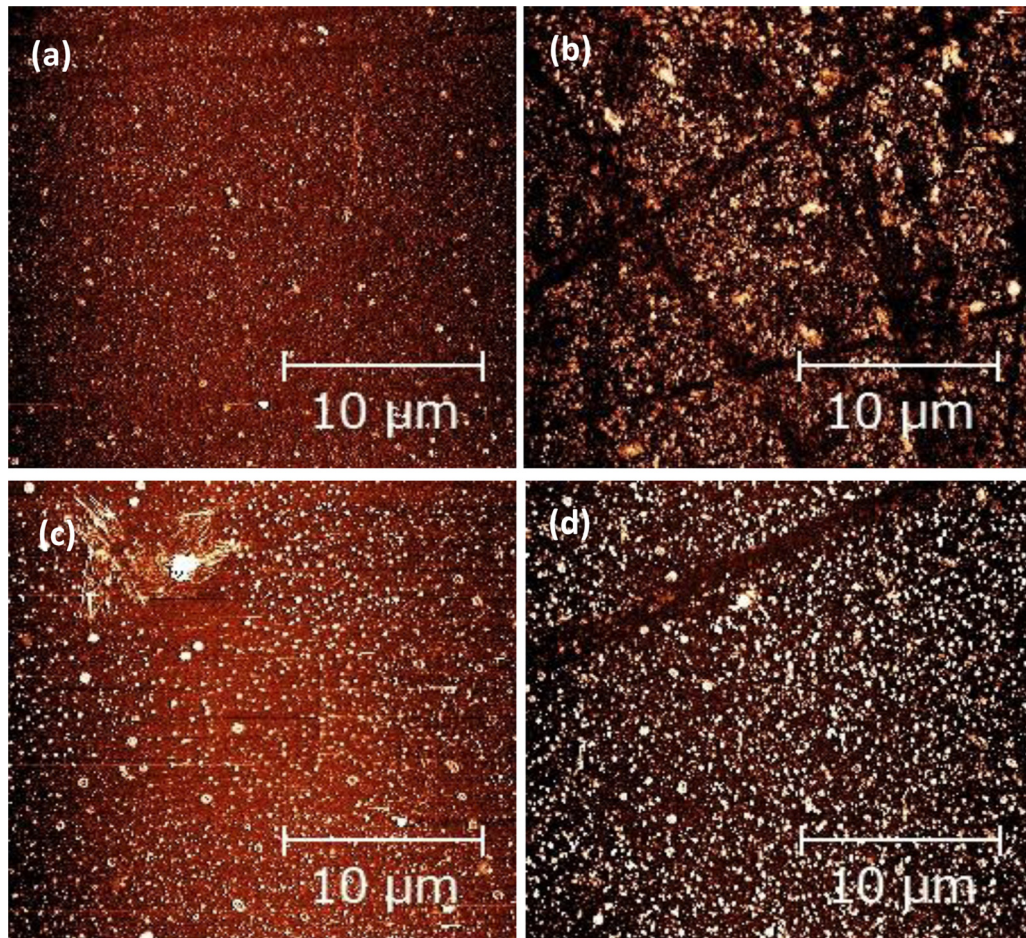


Fig. 3. 2D-AFM topography of IMZO-NPs, (a) ZO, (b) IZO, (c) IMZO-7 and (d) IMZO-15.

Mg^{2+} (0.72 Å) and Zn^{2+} (0.74 Å), respectively, besides, the diffraction peak intensities of (100), (002) and (101) decreased with doping effect, which means the deterioration of the powders crystallinity. Scherer's formula (Eq. (3)) was used to calculate the crystallite size [39].

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta_{\beta} \quad (3)$$

where β is the full width at half maximum (FWHM), K is a dimensional number which is equal to 0.9, λ is the X-ray wavelength (1.54056 Å for CuK_{α}) and θ is the Bragg's angle. The estimated crystallite size values are given in Table 1 as can be seen, the crystallite size slightly increased from 26.629 nm to 27.207 nm by In doping and decreased again to 21.386 nm by Mg-doping effect, respectively.

3.2. Morphological study

The atomic force microscope AFM was used to determine the average particle size of the IMZO-NPs, as shown in Fig. 3. 2D-AFM-topography scanned in $20 \times 20 \mu m^2$ sizes of the prepared samples present spherical-like nanoparticles shape. The particle size derived from these images by using Gwyddion 2,34 software has been found to increase from 124 nm to 165 nm

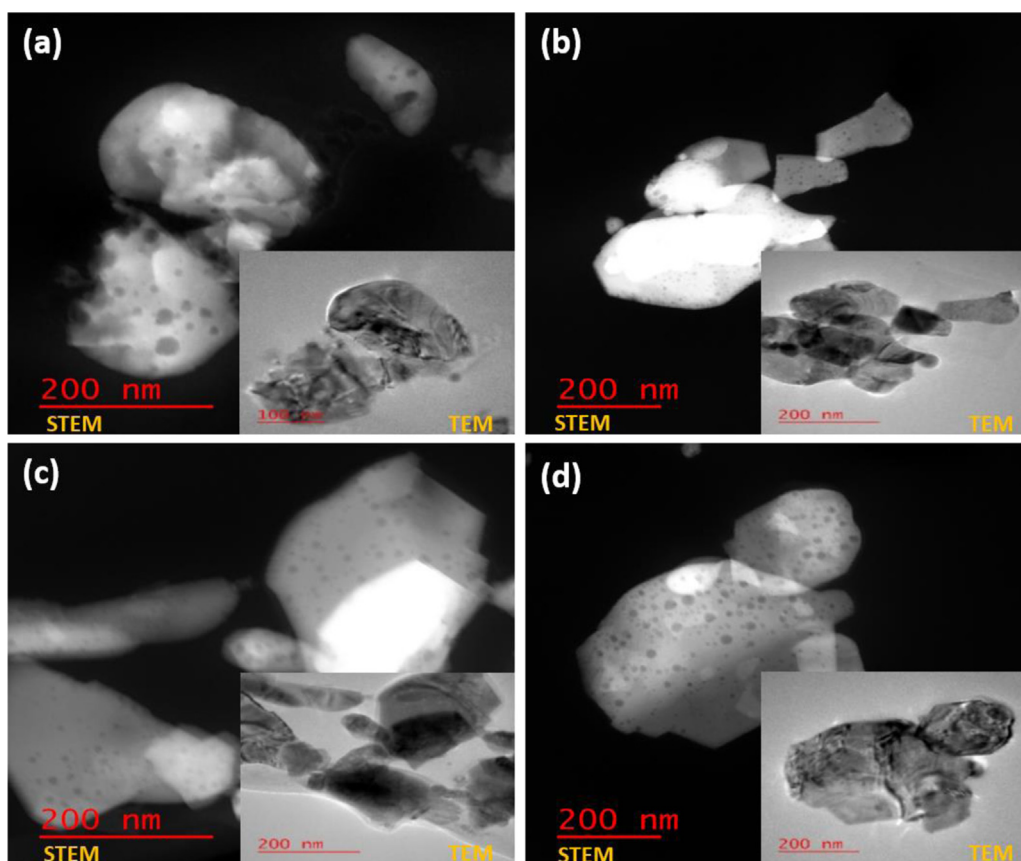


Fig. 4. Scanning transmission electron microscopy (STEM) and Transmission electron microscopy (TEM) micrographs of porous IMZO-NPs: (a) ZO, (b) IZO, (c) IMZO-7 and (d) IMZO-15.

Table 2

Actual Weight percentages of Zn, O, In and Mg contained in IMZO-NPs catalysts.

Samples	Zn- k_{α} / L_{α}	O- k_{α}	In- L_{α}	Mg- k_{α}
ZO	85.77 ± 0.17	14.11 ± 0.10	0	0
IZO	84.68 ± 0.41	13.36 ± 0.33	0.96 ± 0.12	0
IMZO-7	82.67 ± 0.27	14.86 ± 0.17	0.91 ± 0.16	4.02 ± 0.04
IMZO-15	77.68 ± 0.0006	14.01 ± 0.08	0.93 ± 0.10	6.51 ± 0.03

by doping effect. The values are reported in Table 1. The basic resource for the formation about specific surface area composite was the particle size and surface porosity of ZnO-NPs. It is worth noting that the textural material property has a key role in the process of adsorption, heterogeneous catalysis and reactions on surfaces. Therefore, it suggests that the surface area decreased with increasing particle size of IMZO-NPs [40,41].

Transmission electronic microscopy TEM and Digital Micrograph Gatan software version 3.4, are used to have an insight on the morphology and the structure of IMZO-NPs. The results are shown in Fig. 4. As can be seen in STEM/TEM images, ZnO particles have not an uniform size distribution, this is may be due to the aggregating or overlapping of small ZnO nanoparticles. The samples presented also a three-dimensional random arrangement of nanopores with an average pore diameter of about (6.33–18.98 nm) (Table 1). Besides, the pores density and the average pore diameter of IZO-NPs increase with increasing Mg dopant concentration. It is well argued that porous materials with nano-size tail usually are believed to facilitate the transport/contact of reactant molecules and to enhance the photocatalytic performance. Inspired by this idea, we have evaluated the application of the ZnO in water treatments. Fig. 5(a–d) shows the lattice fringes at high resolution (HRTEM) and the fast Fourier transform (FFT) images of porous ZnO particles, which demonstrate the polycrystalline structure of prepared powders. A spacings of the crystallographic planes measured from the HRTEM images are about 0.26 nm, 0.22 nm and 0.29 nm and their corresponding interplanar distances of ZnO are: (002), (101) and (100), respectively. This observation was in good agreement with XRD results.

EDS spectrums from Fig. 5(e, f) are clearly showing the existence of Indium and Magnesium within the porous samples, which indicates that doping atoms are incorporated correctly in the ZnO network. Table 2 indicates that all samples are

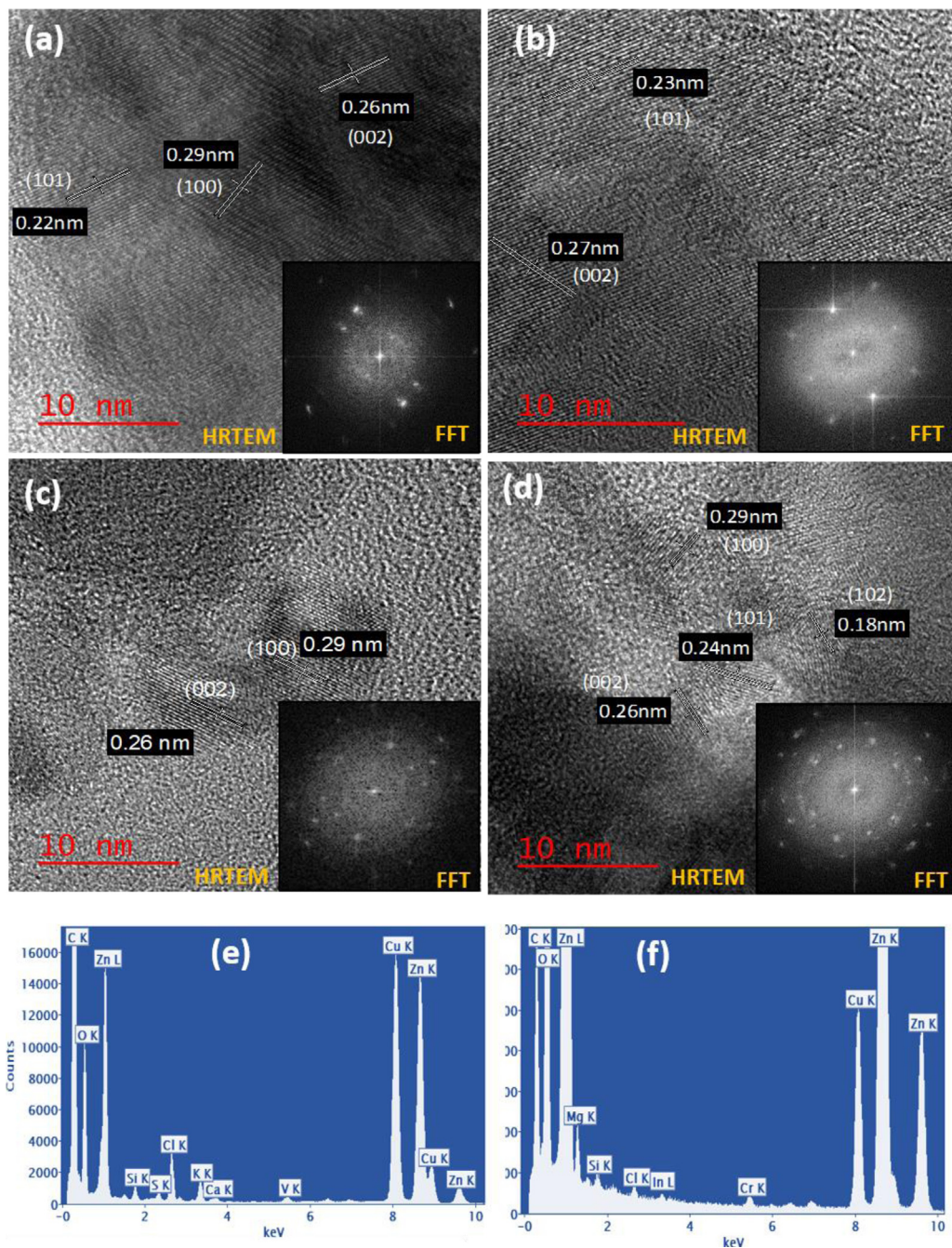


Fig. 5. Lattice fringes micrographs at high resolution (HRTEM) and Fast Fourier transform (FFT) of porous IMZO-NPs: (a) ZO, (b) IZO, (c) IMZO-7 and (d) IMZO-15. (e, f) EDS spectra of ZO and IMZO-15 respectively.

composed by Zn, O, In and Mg atoms, as well as, the actual weight percentage ratio of Mg is less than the nominal composition in the solution in comparison of In. The difference between the actual and the nominal Mg concentration is probably due to the dilution of Mg^{2+} in the ZnO host matrix. The C and Cu signals in the spectra are due to the carbon coated copper grid, other impurities are detected. These impurities can be considered as defects that can act as active centers for capturing photo-induced electrons [42,43].

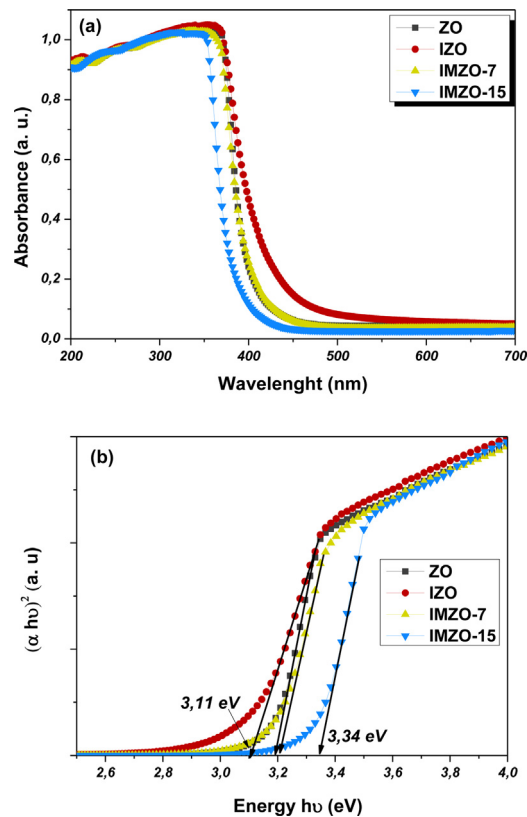


Fig. 6. (a) UV-vis absorbance spectra of IMZO-NPs and (b) Spectral dependence of $(\alpha h\nu)^2$ and photon-energy ($h\nu$) used for optical band gap value of IMZO-NPs estimating.

3.3. Optical study

The optical measurements of as-prepared samples were carried out at room temperature by using UV-vis absorbance spectrophotometer. The recorded absorbance spectra of IMZO-NPs are shown in Fig. 6(a). As can be seen, all samples exhibit a clear absorption edge in the UV-vis region, which correspond to the fundamental absorption of ZnO-semiconductor. The absorbance generally depends on several factors, such as optical band gap and impurity centers [44]. A clear red shift in an absorption peak of ZnO is observed with In-doping, which indicates the appearance of a new donor levels E_D (In^{3+}) within the band gap of ZnO, from where the electrons can be excited to the conduction band by less energy. However, we note the return of the absorption peak to its primary position of the intrinsic absorption of ZnO, after then it shifts to the blue region with Mg-doping. The origin of this absorption blue shift has been attributed by different authors to different mechanisms, they include (i) the quantum confinement effect of NPs [45], (ii) Burstein Moss effect: band filling due to an excess conduction band by electrons [46], (iii) increase in excitonic energy due to excess surface trapped electron [47] and (iv) Coulombic screening by photo-generated free carriers [48]. In order to calculate the direct band gap, Tauc relation (Eq. (4)) was used here [49]:

$$\alpha = A/h\nu \sqrt{h\nu - E_g} \quad (4)$$

where A is a constant, $h\nu$ is the photon energy and E_g is the optical band gap. An extrapolation of the linear part of the plot $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ gives the value of the optical band gap as shown in Fig. 6(b). The obtained E_g values are presented in Table 1. We found that the E_g decreases from 3.2 eV to 3.11 eV in the presence of In^{3+} ions. As expected, the E_g of Mg doped IZO nanoparticles increases linearly by step of ~ 0.11 eV with increasing doping Mg concentration till about 7 wt%, demonstrating the band gap engineering of ZnO as results of this work [50], and further confirms the Mg^{2+} ions incorporation into ZnO lattice, which is consistent with EDS results.

3.4. Photocatalytic performance

The photocatalytic activities of IMZO-NPs were evaluated by degradation of orange-II (OR-II) dye under UV-light irradiation. Temporal variations in the concentration of extracted OR-II in the solution after the catalyst effect is monitored by detecting the changes in the maximal absorption in the UV-vis spectra at 485 nm, corresponding to the n-p* transition of

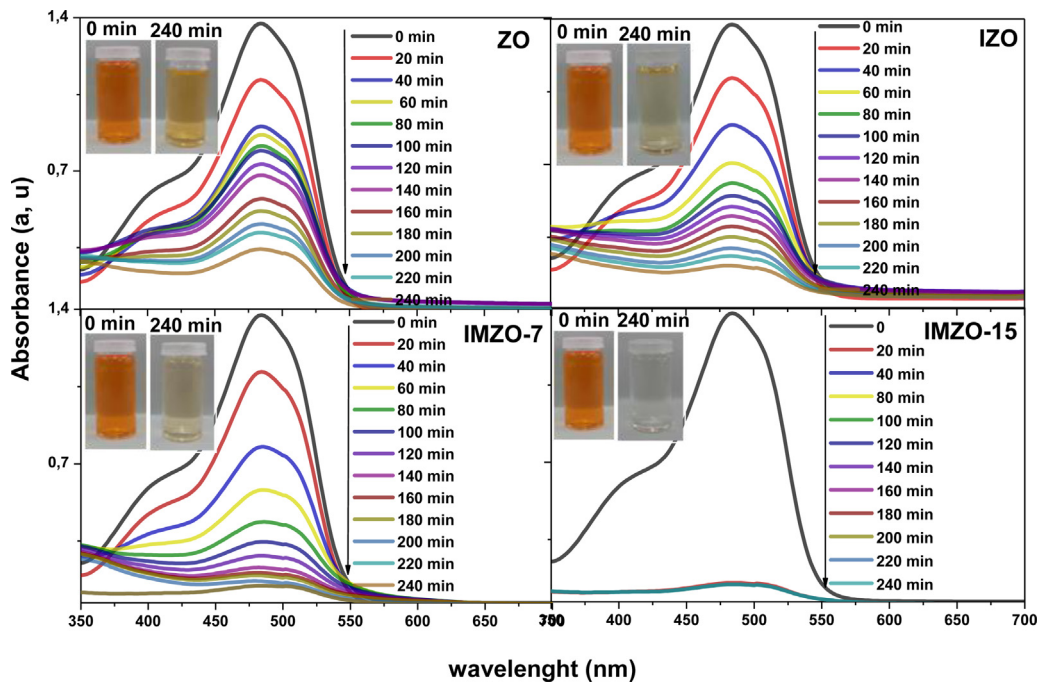
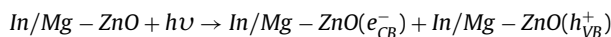


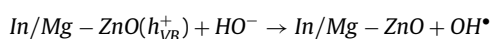
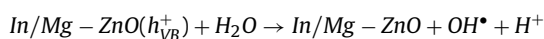
Fig. 7. Temporal variations in UV-vis absorbance spectra of extracted OR-II solution after the catalyst effect by IMZO-NPs.

azo-dye [52], as shown in Fig. 7. As can be seen, the main absorption peak of OR-II decreases gradually with light exposure under UV-light irradiation by using: ZO, IZO, IMZO-7 and IMZO-15, respectively. After 240 min, the optical absorbance of OR-II becomes almost null, confirming the complete water de-colorization. For comparison, the de-colorization time of OR-II decreased from 240 min to 20 min by using (In, Mg) co-doped ZnO-NPs, indicating that their photo-catalytic activity is affected by both In and Mg doping. To better determine the kinetics degradation as well as the degradation rates of OR-II, the data are plotted as the logarithm of the time dependence normalized dye concentration using the relationship (Eq. (1)) as shown in Fig. 8(a, b). It found a linear correlation between time and $\ln(C_0/C)$ at the initial reaction stage, which is in agreement with Langmuir-Hinshelwood (L-H) model. The calculated pseudo first rate kinetics (k) for ZO, IZO, IMZO-7 and IMZO-15 catalysts are of 5.5×10^{-3} , 7.7×10^{-3} , 10.9×10^{-3} and $14.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectively. Fig. 9 presents the degradation rates (DR) of OR-II by using IMZO-NPs, under UV-light irradiation. As can be deduced, after 240 min of UV-irradiation, the degradation rates of all catalyst reach above 80%. However, after 20 min, the degradation rates of sensitized photo-catalyst in the order of: ZO < IZO < IMZO-7 < IMZO-15, with corresponding values: 16%, 17.2%, 29.6% and 88.57%, respectively.

Specially, the IMZO-15 photo-catalyst exhibits the highest photocatalytic activity and almost 90% of OR-II is removed in 20 min. It is clear from XRD, TEM, STEM, EDS and UV-vis spectroscopy results of (In, Mg) co-doped ZnO nanoparticles, the formation of nano-particle size, supplementary (e^- , h^+) photo-generated from In^{3+} , impurity centers and high textural properties such as surface porosity are the key factors responsible for ZnO nanoparticles photocatalytic activities enhancement. As shown in Fig. 10, the participation of additional charge porters of (e^- , h^+) photo-generated from In^{3+} results a higher production of HO^\bullet radicals lead to greater decomposition mechanisms. An increase in the Optical band gap from 3.11 eV to 3.34 eV causes higher redox potential of the photo-excited pairs (e^- , h^+), which significantly increases the activity of the photocatalyst [53]. The ZnO porosity with nano-size tail facilitates the transport/contact by adsorption of reactant molecules and consequently enhance the photocatalytic performance. Therefore, the highest photocatalytic activity of IMZO-15 was due to the combined effect of these factors. The obtained results demonstrate that 15%Mg-doped IZO nanoparticles can be utilized for efficient UV light-driven photocatalytic, photovoltaic applications and self-cleaning. The de-colorization mechanism can be described in Fig. 11 according to equations below [54]:



The holes react with surface bound hydroxyl groups HO^- or with water H_2O adsorbed on surface of ZnO to produce hydroxyl radicals HO^\bullet and hydrogen ions H^+ .



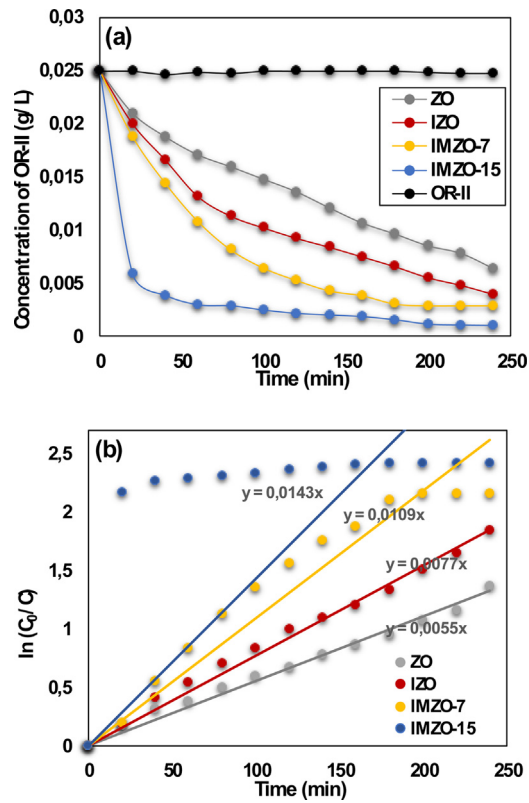


Fig. 8. (a, b): Degradation Kinetics (k) of OR-II by IMZO-NPs.

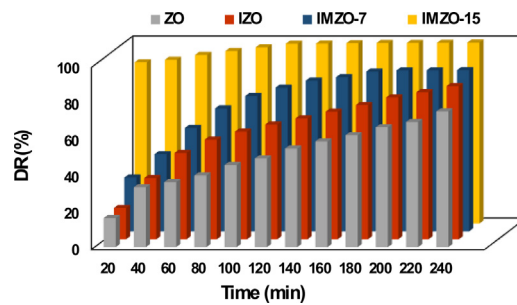
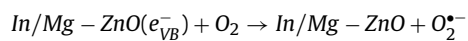
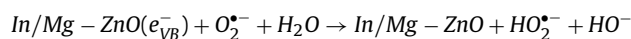


Fig. 9. Degradation rates (DR) of OR-II by using IMZO-NPs, under UV-light irradiation. Conditions.

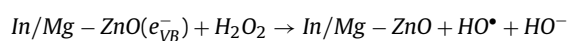
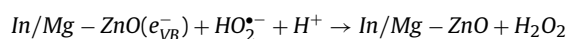
The electrons are transferred to adsorbed oxygen O_2 producing superoxide anion $O_2^{\bullet -}$.



These superoxide anions $O_2^{\bullet -}$ further react with adsorbed water molecules producing peroxide radicals $HO_2^{\bullet -}$ and hydroxyl ions HO^- .



The peroxide radicals $HO_2^{\bullet -}$ combine with H^+ resulting in the formation of hydroxyl radicals HO^\bullet and hydroxyl ions HO^- . Hydrogen peroxide is formed as an intermediate product.



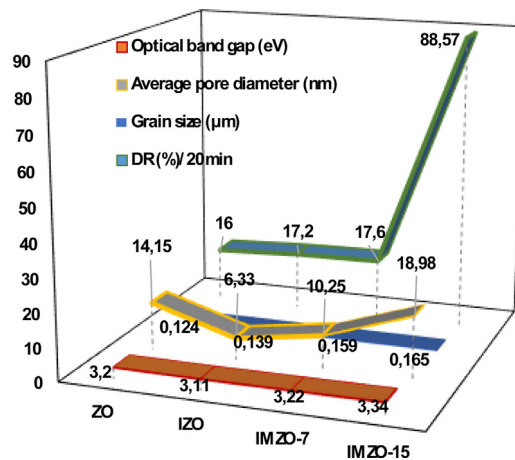


Fig. 10. Schematic drawn of the factors responsible for photocatalytic activities (DR) of ZnO nano-particles enhancement: optical band gap, average pore size and grain size.

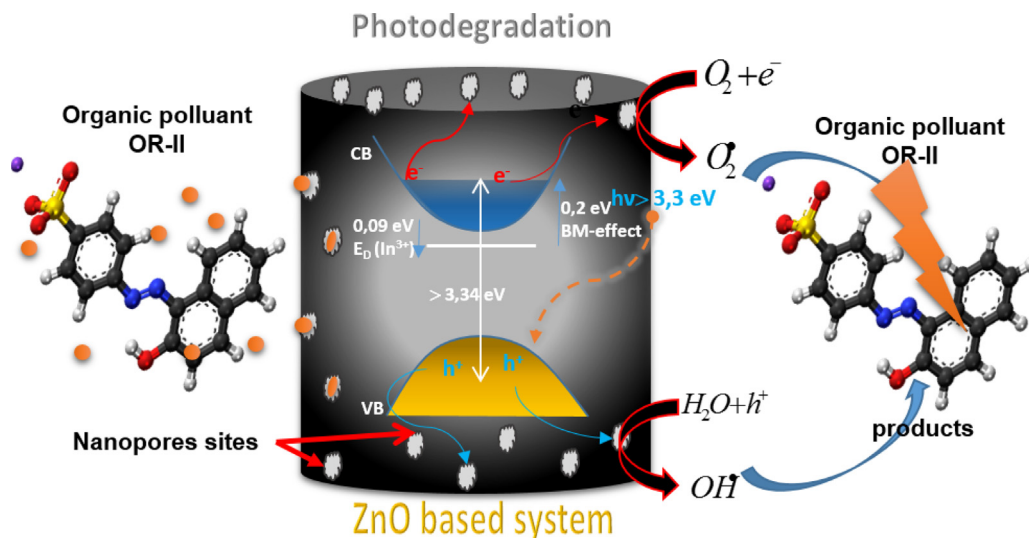


Fig. 11. Schematic drawing of OR-II photo-degradation process under UV irradiation using porous IMZO-NPs.

Holes oxidize these hydroxyl ions HO^- to hydroxyl radicals HO^\bullet . Thus, all the species facilitate the formation of HO^\bullet . The strong oxidants HO^\bullet reacts with adsorbed dye molecules and perform degradation according to following reaction:



As can be deduced the photodegradation phenomenon is based on the dye oxidation/reduction by means of generated electrons from the semiconductor, under UV- light irradiation.

4. Conclusion

In the present work, we have investigated the performance of co-doped (In, Mg)-ZnO nanoparticles (NPs) for the decomposition of azo dye orange II (OR-II) in aqueous medium. The catalyst powder is prepared with by chemical co-precipitation method a fixed 1.0 wt% In content and varying Mg concentration till 7.0 wt%. The XRD-patterns indicate that the samples have a good crystalline quality Wurtzite structure with a crystallite size average of (27.24–29.24 nm). AFM-images reveal a discrete ZnO-NPs structure with a ranged size from 124 to 165 nm. STEM/TEM-images pointed out that porous like structures were produced by In-doping. The porosity average diameter was increased from 6.33 to 18.98 nm by Mg-doping. The lattice spacings in the HRTEM-images confirm that ZnO grows along (002), (101) and (001) directions. EDS analysis confirms that In^{3+} and Mg^{2+} were successfully incorporated into the ZnO lattice. The band gap variations were deduced ZnO absorption edge shift. The most interesting feature is that sample prepared with 15%Mg gave the best photo degradation activity, up to 88.5% of pollutant was removed under UV-light irradiation within 20 min. This photocatalytic activity improvement is

explained in terms of the small particle size, the charge carriers photo-generation from In^{3+} and the high surface porosity of ZnO nano-particles.

Acknowledgements

Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux (LCAM), Université d'Oum El Bouaghi 04000, Algérie, have supported this work. The authors are grateful to the Algerian MESRS (Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique) for the financial support. S. Benzitouni thanks particularly M. Toubane (Research Unit of Materials, Processes and Environment, URMPE) for XRD measurements and Laboratoire de Recherche en Nanoscience, université de Reims (URCA) France for TEM measurement.

References

- [1] S. Chakma, V.S. Moholkar, *J. Ind. Eng. Chem.* 33 (2016) 276–287, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.10.015>.
- [2] Fernando F. Dias, Aline A.S. Oliveira, Ana P. Arcanjo, Flávia C.C. Moura, José G.A. Pacheco, *Appl. Catal. B* 186 (2016) 136–142, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.049>.
- [3] Panpan Zhou, Zhanggao Le, Yu Xie, Jing Fang, Jiangwei Xu, *J. Alloys Compd.* 692 (2017) 170–177, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.039>.
- [4] Mingcan Cui, Min Jang, Sang-Hyun Cho, David Elena, Jeehyeong Khim, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 773–780, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.11.009>.
- [5] Xinyang Li, Yue Wu, Wei Zhu, Fangqing Xue, Yi Qian, Chengwen Wang, *Electrochim. Acta* 220 (2016) 276–284, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.109>.
- [6] Daniele Franz, Ottavia Perego, Andrea Marchese, Massimiliano Lucotti, Bestetti, *Appl. Surf. Sci.* 385 (2016) 498–505, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.032>.
- [7] Jie Fu, George Z. Kyzas, *Chin. J. Catal.* 35 (2014) 1–7, [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60724-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60724-4).
- [8] Yang Liu, Hailiang Dong, Husheng Jia, Bingshe Xu, Chunyan Yu, Zhuxia Zhang, *J. Alloys Compd.* 644 (2015) 159–164, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.159>.
- [9] Ying Peng Xie, Zong Bao Yu, Gang Liu, Xiu Liang Ma, Hui-Ming Cheng, *J. Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1895–1901, <http://dx.doi.org/10.1039/C3EE43750G>.
- [10] M.A. Fox, M.T. Dulay, *Heterogeneous photocatalysis*, *J. Chem. Rev.* 93 (1993) 341–357, <http://dx.doi.org/10.1021/cr00017a016>.
- [11] M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, *J. Nat.* 44 (2001) 338–414, <http://dx.doi.org/10.1038/35104607>.
- [12] R. Saleh, N.F. Djaja, *Superlattice. Microstruct.* 74 (2014) 217–233, <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2014.06.013>.
- [13] C. Klett, A. Barry, I. Balti, P. Lelli, F. Schoenstein, N. Jouini, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 914–926, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.03.001>.
- [14] Bircan Dindar, Siddik Icli, *J. Photochem. Photobox A Cham.* 140 (2001) 263–268, [http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00414-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00414-2).
- [15] Mohammad Waseem, Ahmad Umar, Yoon-Bong Hahn, *Zond nanoparticles: growth, properties, and applications*, in: *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, American Scientific Publishers, 2010, pp. 1–36, Chap. 4.
- [16] D.C. Look, D.C. Reynolds, J.R. Sizelove, R.L. Jones, C.W. Litton, G. Cantwell, W.C. Harsch, *Solid State Commun.* 105 (1998) 399–401, [http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098\(97\)10145-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098(97)10145-4).
- [17] M. Rezapourn, N. Talebian, *Ceram. Int.* 40 (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.085>.
- [22] H. Bouzida, M. Faisal, Farid A. Harraza, Saleh A. Al-Sayaria, Adel A. Ismail, *Catal. Today* 252 (2015) 20–26, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.011>.
- [23] Libing Duan, Xiaoru Zhao, Zhujun Zheng, Yajun Wang, Wangchang Geng, Fuli Zhang, *J. Phys. Chem. Solids* 76 (2015) 88–93, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.07.003>.
- [24] B. Subash, B. Krishnakumar, R. Velmurugan, M. Swaminathan, M. Shanthi, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 2319–2326, <http://dx.doi.org/10.1039/C2CY20254A>.
- [25] Umair Alam, Azam Khan, Waseem Raza, Abuzar Khan, Detlef Bahnemann, M. Muneer, *Catal. Today* 284 (2017) 169–178, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.037>.
- [26] P. Dhatshanamurthi, M. Shanthi, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6 (2016) 5913–5922, <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2016.10907>.
- [27] Beijing Keji, Daxue Xuebao, *Preparation of (La-Ce)-codoped ZnO and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue*, *J. Univ. Sci. Technol. B* 35 (2013) 1053–1057.
- [28] Yonas Weldemariam, Tesfay Welderfael, *Photocatalytic degradation of methyl orange by Ag-N Co-doped ZnO nanoparticles*, *J. Chem. Mater. Res.* 7 (2015) 40–48.
- [29] S. Stojadinović, R. Vasilčić, N. Radičić, N. Tadić, P. Stefanov, B. Grbić, *J. Appl. Surf. Sci.* 377 (2016) 37–43, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.104>.
- [30] Y. Belaissa, D. Nibou, A.A. Assadi, B. Bellal, M. Trari, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 68 (2016) 254–265, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2016.09.002>.
- [31] Siva Chidambaram, Baraneedharan Pari, Nehru Kasi, Sivakumar Muthusamy, *J. Alloys Compd.* 665 (2016) 404–410, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.011>.
- [32] C. Abed, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid, *J. Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 855–863, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.078>.
- [33] Elaheh Kowsari, Sohail Abdpour, *J. Optik* 127 (2016) 11567–11576, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jljo.2016.09.084>.
- [34] Yuan-Qing Li, Yong Kang, Wang-Jing Ma, Hai-Qin Wang, Zhang Jian-Min, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 4 (2010) 211–214.
- [35] X. Lu, Z. Liu, Y. Zhu, L. Jiang, *J. Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 1638–1641, <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.06.015>.
- [36] S.S. Hullavarad, N.V. Hullavarad, D.E. Pugel, S. Dhar, T. Venkatesan, R.D. Vispute, *J. Opt. Mater.* 30 (2008) 993–1000, <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2007.05.027>.
- [37] Manoj K. Yadav, Manoranjan Ghosh, Ranjit Biswas, Arup K. Raychaudhuri, Abhijit Mookerjee, Soumendu Datta, *J. A Phys. Rev. B* 76 (2007) 1–9, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.195450>.
- [38] V. Etacheri, R. Roshan, V. Kumar, *J. Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 2717–2725, <http://dx.doi.org/10.1021/am300359h>.
- [39] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffractions*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1978, pp. 102.
- [40] B. Nath, T.F. Barbhuiya, *Studies on the density and surface area of nanoparticles from Camellia sinensis, a natural source*, *J. Chem. Pharm. Res.* 6 (2014) 608–610.
- [41] E. Ventura-Medina, J.J. Cilliers, *Min. Eng.* 13 (2000) 265–275, [http://dx.doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00006-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00006-6).
- [42] L.H. Quang, L.S. Kuan, G.G.K. Liang, *J. Cryst. Growth* 312 (2010) 437–442, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.10.062>.
- [43] Xinyu Zhang, Jiaqian Qin, Yanan Xue, Yu Pengfei, Bing Zhang, Limin Wang, Riping Liu, *Sci. Rep.* 4 (2014), <http://dx.doi.org/10.1038/srep04596>, Article number, 4596 (4).
- [44] A.S. Ahmed, M. Shafeeq M., M.L. Singla, S. Tabassum, A.H. Naqvi, A. Azam, *J. Lumin.* 131 (2011) 1–6, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.07.017>.
- [45] Toshihide Takagahara, Kyozaaburo Takeda, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 15578–15581, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.46.15578>.
- [46] E. Burstein, *Anomalous optical absorption limit in InSb*, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632–633; T.S. Moss, *Proc. Phys. Soc.* 76 (1954) 750–775, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.93.632>.

- [47] Markus Haase, Horst Weller, Arnim Henglein, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 482–487, <http://dx.doi.org/10.1021/j100313a047>.
- [48] L. Banyai, S.W. Koch, *J. Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 2722–2724, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.2722>.
- [49] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1971.
- [50] Mohd. Arshad, Mohd.Meenhaz Ansari, Arham.S. Ahmed, Pushpendra Tripathi, S.S.Z. Ashraf, A.H. Naqvi, Ameer Azam, *J. Lumin.* 161 (2015) 275–280, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.12.016>.
- [52] Y. Yao, C. Xu, J. Qin, F. Wei, M. Rao, S. Wang, *J. Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 17341–17350, <http://dx.doi.org/10.1021/ie401690h>.
- [53] Vinodkumar Teachers, Roshith Roshan, Vishwanathan Kumar, *J. ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 2717–2725, <http://dx.doi.org/10.1021/am300359h>.
- [54] Susmitha Thota, Siva Rao Tirukkovalluri, Sreedhra Bojja, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 1506–1513, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.06.021>.