



**République algérienne démocratique et populaire**  
**Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique**  
**Université Larbi Ben M'hidi, D'Oum el Bouaghi.**  
**Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées**  
**Département de génie électrique**



N ° d'ordre : .....

Série : .....

Thèse Pour l'obtention du diplôme de

**Doctorat**

Spécialité : Électronique

Option : Matériaux

Présentée par :

**M. RAHMANI Abdellah**

Thème

---

**Incorporation des nanoparticules d'oxydes  
métalliques : ZnO et SnO<sub>2</sub> dans la matrice du  
silicium poreux. Application pour la conception de  
capteurs performants**

---

Soutenue publiquement le 21/ 11 /2021

Devant l'honorable jury composé de :

<b>Président</b>	<b>M. Kheireddine Lamamra</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi</b>
<b>Directeur de thèse</b>	<b>M. Louardi Remache</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Univ. Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi</b>
<b>Co-encadrant</b>	<b>M. Mohammed Guendouz</b>	<b>HDR</b>	<b>Univ. Rennes1 à Lannion</b>
<b>Examinateur</b>	<b>M. Souheil Mouetsi</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi</b>
<b>Examinatrice</b>	<b>Mme. Hassiba Moualkia</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi</b>
<b>Examinateur</b>	<b>M. Mouhoub Birane</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Univ. Amar Telidji à Laghouat</b>
<b>Invité</b>	<b>M. Tarik Bourouina</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Gustave Eiffel -Paris-Est</b>
<b>Invitée</b>	<b>Mme. Martine Capo-chichi</b>	<b>Ing. de Recherche</b>	<b>Univ. Gustave Eiffel - Paris-Est</b>

# *Dédicace*

*À l'âme de mon exemple parfait et mon premier maître  
Mohammed (Sala allaho alayhi wa salam) et sa famille.*

*À mes chers parents,  
qui ont été toujours présents depuis le premier jour  
Ma femme et mes enfants,  
(Ameur et celui qui est en route)  
Mes frères,  
(Taha, Maamoun, Khalil, Mustapha, Abderrahim)*

*Mes sœurs,  
(Mérim, Rym, Zineb)  
Mes belles sœurs et leurs enfants,  
(Karima, Dalel, Aicha, Fatima, Khaoula, Rofida)*

*Mon oncle : Ahmed Boumediene,  
Mes proches surtout les :  
RAHMANI et BOUMEDIENE*

*Mes amis,  
Merci du fond du cœur pour votre confiance, votre soutien,  
votre amour, et surtout votre patience.*

*Et à tous ceux qui lisent ce travail....*

*RAHMANI Abdellah*

# REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je m'incline devant le tout-puissant "ALLAH", le Seigneur des mondes qui m'a donné de la force pour finir ce travail.

*Les travaux de recherche de cette thèse ont été initiés en 2017 au Laboratoire des matériaux et structure des systèmes électromécaniques et leur fiabilité (LMSSEF) au sein de l'équipe de Technologie des cellules solaires, et complétés en 2019 à l'institut FOTON de Lannion au sein du Centre Commun Lannionnais d'Optique (CCLO) dans le cadre du programme Algéro-Français (PROFAS B+).*

*Au terme de la présente thèse, je voudrais exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à mon directeur de thèse : Monsieur Louardi REMACHE, directeur de laboratoire LMSSEF pour son encadrement, la confiance qu'il m'a accordée et pour sa patience le long de ce travail ainsi que pour ses idées et les suggestions qui ont contribué à développer mes compétences en matière de recherche.*

*Je tiens à remercier mon co-directeur de thèse Monsieur Mohammed GUENDOUZ, Maître de Conférence à l'université de Rennes1, qui m'a accueilli pendant 12 mois à l'Institut Foton de Lannion et qui a mis à ma disposition les équipements nécessaires pour la préparation et la caractérisation des échantillons, Je le remercie pour ses encouragements qui m'ont permis de surmonter les moments difficiles.*

*Je voudrais également remercier Monsieur Tarik BOUROUINA, Professeur de l'ESIEE Paris, et Madame le Docteur Martine CAPO-CHICHI GNAMBODOE, ingénieure de Recherche qui m'ont accueilli Au Laboratoire ESYCOM UMR 9007 CNRS Université Gustave Eiffel, et acceptés de collaborer pour enrichir ce travail de thèse en donnant un saut qualitatif par le partage de leurs expériences dans le domaine de croissance des nanofils de ZnO ainsi que la dépollution de l'air. Je leur suis reconnaissant de m'avoir honoré d'avoir accepté mon invitation à assister à la soutenance de ma thèse.*

*Mes remerciements s'adressent à l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail :*

*Monsieur Kheireddine Lamamra Professeur à l'université de Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Je le remercie aussi pour sa formation qu'il nous a donnée pendant la première année, une formation qui donne ses fruits à travers ce travail de thèse.*

*Monsieur BIRANE Mouhoub, Maître de conférences (HDR) à l'Université Amar Telidj de Laghouat de m'avoir honoré par l'importance qu'il a accordé à ce travail et d'avoir accepté de l'examiner en participant au jury de ma soutenance. Veuillez recevoir l'expression de ma reconnaissance et de mon profond respect.*

*Monsieur Mouetsi Souheil, Professeur à l'université de Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, d'avoir accepté d'examiner ce travail en participant au jury et pour son intérêt accordé. Je le remercie ainsi pour les idées et les conseils qui nous a donné depuis la première année et qui ont été d'une valeur inestimable*

Madame Moualkia Hassiba Professeur à l'université de Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, de m'avoir honoré de s'intéresser à ce sujet et accepté d'examiner ce travail en participant au jury de la soutenance. Je la remercie pour son aide et pour le partage de l'information avec les doctorants.

Je voudrais également remercier Monsieur Prof. Hadjeris Lazhar, et Monsieur Dr. Labidi Herissi qui ont mis à notre disposition l'équipement spray pyrolyse d'ultrason pour préparer des couches minces de ZnO. J'adresse mes remerciements à Madame Dr. HEBBOUL Zoulikha et à Monsieur Prof. AIDA Mohamed Salah pour la caractérisation MEB de nos échantillons à l'étranger et pour la contribution dans la rédaction de notre article scientifique. Un grand merci à Monsieur DJERMANE Ali Ingénieur de Laboratoire LMSSEF pour sa générosité et pour les heures supplémentaires qui les a sacrifiées pour que je termine mes travaux, je remercie aussi tous les chercheurs et doctorants du laboratoire LMSSEF pour leur accueil et leur sympathie à mon égard durant les trois années.

Je remercie tous les membres de l'institut Foton de Lannion en France qui nous ont aidé de près ou de loin, surtout, Dr. PIRASTEH Parastesh, Dr. LORRAIN Nathalie, Dr. BODIOU Loïc et M. Herve DUBOUAYS technicien à l'IUT-Lannion pour leurs aides à la caractérisation des échantillons au MEB, EDX et DRX, Le profilomètre, ainsi que les autres équipements disponibles à la salle blanche.

# ***Titre : Incorporation des nanoparticules d'oxydes métalliques : ZnO et SnO<sub>2</sub> dans la matrice du silicium poreux. Application pour la conception de capteurs performants***

## Résumé :

De nos jours, la croissance exponentielle de la demande en dispositifs analytiques permettant une détection fiable, rapide et peu coûteuse, soit en matière de gaz ou de substances de diverses origines (biomédicales, alimentaires, synthétiques,..etc.) ou dans le domaine de la détection de la lumière. Ces dispositifs contribuent au développement important des travaux de recherche sur le sujet des capteurs, des photo-détecteurs et des biocapteurs.

Dans ce travail de thèse, on propose d'incorporer des nanoparticules de ZnO et de SnO<sub>2</sub> dans la matrice du Silicium poreux. L'étude de l'infiltration de ces nanoparticules dans la matrice est la clé de ce travail de thèse. Pour cela, plusieurs propriétés sont étudiées au cours du processus d'élaboration de ses nanostructures, en revanche, l'amélioration des propriétés morphologiques, structurelles et optiques dans chacune des formes préparées (couche mince ou nanoparticules) est nécessaire pour améliorer les propriétés électriques des détecteurs.

Les oxyde métalliques ZnO et SnO<sub>2</sub> sont préparés par deux techniques simples et moins coûteuses : pyrolyse par Spray en contrôlant les conditions de dépôt (température du substrat, concentration de la solution de départ...), et la technique Hydrothermale. Le Silicium poreux a été élaboré par anodisation électrochimique, c'est une technique qui permet d'obtenir des échantillons homogènes et reproductibles, la porosité est parfaitement contrôlée par le courant d'anodisation.

Après avoir étudié l'effet de la couche de silicium poreux sur les propriétés des oxydes métalliques, des photodétecteurs d'ultraviolets ont été fabriqués de type (métal - semi-conducteur - métal) pour étudier l'effet du silicium poreux sur l'amélioration de la détection des rayons d'ultraviolet en comparant la structure (ZnO/PSi) avec les couches de ZnO déposés sur des substrats de silicium et de verre. Nous avons également pu étudier la purification et la dépollution de l'air intérieur pollué en utilisant les différents structures fabriquées (PSi/ZnO) par la méthode de spray pyrolyse et la méthode hydrothermale.

Mots clés :

Nanofibres de ZnO - Nanofils de ZnO - Couches minces - Silicium poreux - Pyrolyse par pulvérisation - Hydrothermale – Photo-détection d'UV.

**Title: *Incorporation of metal oxide nanoparticles in the porous silicon matrix. application for the design of high-performance sensors***

Abstract:

Nowadays, the exponential growth of the demand for analytical devices providing a reliable, fast and inexpensive detection of gases or substances of various origins (biomedical, food, synthetic, etc.) or in the field of light detection. These devices contribute to the important development of research works on the subject of sensors, photodetectors and biosensors.

In this thesis work, we propose to incorporate ZnO and SnO<sub>2</sub> nanoparticles in the porous Silicon matrix. The study of the infiltration of these nanoparticles in the matrix is the key of this thesis work. For this purpose, several properties are studied during the elaboration process of these nanostructures, on the other hand, the improvement of morphological, structural and optical properties in each of the prepared forms (thin film or nanoparticles) is necessary to improve the electrical properties of the detectors.

The metal oxides ZnO and SnO<sub>2</sub> are prepared by two simple and less expensive techniques: Spray pyrolysis by controlling the deposition conditions (substrate temperature, starting solution concentration...), and the Hydrothermal technique. Porous Silicon was elaborated by electrochemical anodization, it is a technique which allows to obtain homogeneous and reproducible samples, the porosity is perfectly controlled by the anodization current.

After studying the effect of the porous silicon layer on the properties of the metal oxides, ultraviolet photodetectors of (metal-semiconductor-metal) were fabricated to study the effect of porous silicon on the improvement of the detection of ultraviolet by comparing the (ZnO/PSi) structure with the ZnO layers deposited on silicon and glass substrates. We were also able to study the purification and depollution of polluted indoor air using the different fabricated structures (PSi/ZnO) by the spray pyrolysis method and the hydrothermal method.

Keywords:

ZnO nanofibers · ZnO Nanowires · Thin films · Porous silicon · Spray pyrolysis · Hydrothermal · UV Photodetection.

## العنوان : دمج الجسيمات النانوية لأكاسيد المعادن $ZnO$ و $SnO_2$ في مصفوفة

### السيليكون المسامي والمطبقة في تصميم أجهزة إستشعار فعالة .

#### الملخص :

في الوقت الحاضر، النمو الهائل في الطلب على الأجهزة التحليلية يسمح بالكشف الموثوق به والسريع وغير المكلف، سواء من حيث الكشف عن الغازات أو المواد من أصول مختلفة (الطب الحيوي، والغذاء، المواد الاصطناعية، وما إلى ذلك) أو في مجال الكشف عن الضوء. ساهمت هذه الأجهزة في تطوير العمل البحثي بشكل كبير خاصة في موضوع المستشعرات وأجهزة الكشف عن الصور وأجهزة الاستشعار الحيوية.

من خلال هذه الأطروحة، سنتطرق لدراسة دمج جسيمات  $ZnO$  و  $SnO_2$  النانوية في مصفوفة السيليكون المسامية. إن دراسة اختراق هذه الجسيمات النانوية إلى المصفوفة هي مفتاح هذا البحث، وعليه فقد تم دراسة العديد من الخصائص أثناء عملية تطوير الهياكل النانوية، ولذلك، فإن تحسين الخصائص المرفولوجية والبنوية والبصرية والكهربائية في كل شكل من الأشكال المحضرة (طبقة رقيقة كانت أو جسيمات نانوية) ضروري لتحسين مستوى الخصائص الكهربائية للكاشفات.

تم تحضير أكاسيد الفلزات  $ZnO$  و  $SnO_2$  بتقنيتين بسيطتين وتكلفة قليلة: الانحلال الحراري بالرش عن طريق التحكم في ظروف الترسيب (درجة حرارة الركيزة، وتركيز محلول البدء، وما إلى ذلك)، والتقنية الهيدروحرارية (Hydrothermale). تم إنتاج السيليكون المسامي بواسطة التنميش الكهروكيميائي، وهي تقنية تجعل من الممكن

الحصول على عينات متجانسة وقابلة للاستنساخ وإعادة، ويتم التحكم في المسامية تمامًا بواسطة تيار التنميش. بعد دراسة تأثير الالخصائص السابقة الذكر تم فبركة حساسات الأشعة البنفسجية (معدن - شبه ناقل - معدن) ودراسة تأثير السيليكون المسامي على تحسين مستوى إستشعار الأشعة البنفسجية من خلال مقارنته بأكاسيد  $ZnO$  المودعة على رقائق السيلكون والزجاج. تمكنا كذلك من دراسة تنقية وتمحيض الهواء الداخلي الملوث بإستعمال بنية (PSi/ $ZnO$ ) المفبركة بطريقة الانحلال الحراري (SPRAY) والطريقة الهيدروحرارية (HYDROTHERMALE)

كلمات مفتاحية :

ألياف  $ZnO$  النانوية - أسلاك  $ZnO$  النانوية - أغشية رقيقة - سيليكون مسامي - انحلال حراري بالرش - حراري مائي - كاشف ضوئي للأشعة فوق البنفسجية.

## TABLE DES MATIERES :

<b>Introduction générale :</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 :</b> .....	<b>3</b>
<b>1 Les oxydes métalliques :</b> .....	<b>4</b>
<b>2 Propriétés physicochimiques de ZnO et SnO<sub>2</sub> :</b> .....	<b>5</b>
2.1 L'oxyde de zinc (ZnO) : .....	5
2.2 Les propriétés cristallographiques de ZnO : .....	6
2.3 Propriétés optoélectroniques du ZnO : .....	7
2.3.1 Structure de bande : .....	7
2.4 Propriétés électriques du ZnO : .....	9
2.5 Propriétés piézoélectriques de ZnO : .....	10
2.6 Propriétés optiques de ZnO : .....	10
2.7 Propriétés chimiques et catalytiques : .....	11
<b>3 Du ZnO massive vers les nanoparticules :</b> .....	<b>11</b>
3.1 Fabrication des nanoparticules de ZnO : .....	12
3.2 Les Propriété des nanoparticules de ZnO : .....	12
3.2.1 Propriétés structurales : .....	12
3.2.2 Propriétés électroniques et électriques : .....	12
3.2.3 Propriétés optiques : .....	13
3.2.4 Propriétés piézoélectriques des nanoparticules de ZnO : .....	13
<b>4 Le dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> :</b> .....	<b>14</b>
4.1 Propriétés générales : .....	14
4.2 Propriétés structurales : .....	14
4.3 Propriétés optiques : .....	15
4.4 Structure électronique de bande : .....	15
4.5 Propriétés électriques.....	16
4.6 Propriétés physico-chimiques.....	17
<b>5 Synthèse d'oxyde d'étain et d'oxyde de Zinc en couches minces:</b> .....	<b>17</b>
5.1 Les étapes de la croissance des couches minces : .....	18
5.1.1 Nucléation : .....	19
5.1.2 Structure des îlots (Island structure) : .....	19
5.1.3 Coalescence.....	19
5.1.4 Canal et trous .....	19
5.1.5 Film continu.....	19

5.2	<i>Les différentes méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO et SnO<sub>2</sub> :</i>	20
5.2.1	Dépôt physique par phase vapeur :	20
5.2.2	Dépôt par laser pulsé (PLD) :	22
5.2.3	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :	23
5.2.4	Procédé Sol-Gel :	24
5.3	<i>Les applications de ZnO et de SnO<sub>2</sub> :</i>	26
<b>6</b>	<b>Conclusion :</b>	<b>28</b>
<b>7</b>	<b>Référence :</b>	<b>29</b>
<b>Chapitre 2 : Principes fondamentaux du silicium poreux et applications</b>		<b>34</b>
<b>1</b>	<b>Historique :</b>	<b>35</b>
<b>2</b>	<b>Formation du silicium poreux :</b>	<b>36</b>
<b>3</b>	<b>Mécanismes de formation du silicium poreux</b>	<b>39</b>
<b>4</b>	<b>Propriétés du silicium poreux :</b>	<b>40</b>
4.1	Porosité et épaisseur :	40
4.1.1	Calcul de la porosité et l'épaisseur :	42
4.2	Les monocouches de silicium poreux :	42
4.3	Morphologie des pores :	42
4.4	Propriétés optiques	45
4.4.1	Bande d'énergie interdite :	45
4.4.2	Indice de réfraction :	45
4.5	Propriétés électriques du PSi :	46
4.5.1	La résistivité :	46
<b>5</b>	<b>Application du silicium poreux :</b>	<b>47</b>
<b>6</b>	<b>Fabrication de Silicium poreux :</b>	<b>48</b>
6.1	Fabrication de Méso-PSi :	48
6.2	Fabrication de Macro-PSi par la photogravure :	49
<b>Références :</b>		<b>50</b>
<b>Chapitre 3 :</b>		<b>52</b>
<b>Synthèses et caractérisations des nanoparticules de ZnO et de SnO<sub>2</sub></b>		<b>52</b>
<b>7</b>	<b>Synthèse des nanoparticules de ZnO et de SnO<sub>2</sub> par spray pyrolyse :</b>	<b>53</b>
7.1	Description générale de la méthode spray pyrolyse :	53
<b>8</b>	<b>Propriétés des réactifs utilisés :</b>	<b>57</b>
<b>9</b>	<b>Solutions de départ (source) :</b>	<b>58</b>

<b>10</b>	<b>Nettoyage des substrats</b> .....	<b>59</b>
<b>11</b>	<b>Technique Spray pyrolyse ultrasonique (USP) :</b> .....	<b>60</b>
11.1.1	Décomposition du précurseur : .....	60
11.1.2	Le montage expérimental utilisé : .....	62
<b>12</b>	<b>Technique de spray pyrolyse par nébulisation (NSP) :</b> .....	<b>62</b>
12.1.1	Le montage expérimental de la technique (NSP) : .....	64
<b>13</b>	<b>Croissance des nanofils de ZnO par voie de chimie douce (sol-gel/hydrothermale) :</b>	<b>66</b>
<b>14</b>	<b>Synthèse des nanofils de ZnO :</b> .....	<b>67</b>
14.1	Le dépôt de la couche tampon : .....	67
14.2	La croissance des nanofils par voie Hydrothermale : .....	69
<b>15</b>	<b>Méthodes de Caractérisations :</b> .....	<b>71</b>
15.1	Caractérisations structurales : .....	71
15.1.1	Technique de diffraction des rayons X (DRX) : .....	71
15.1.2	Microscope électronique à balayage (MEB) : .....	75
15.1.3	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie : .....	77
15.1.4	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) : .....	77
15.2	Caractérisation optique : .....	79
15.2.1	Spectroscopie UV-Vis : .....	79
15.2.2	Coefficient d'absorption : .....	80
15.2.3	Gap optique : .....	80
15.2.4	Indice de réfraction et coefficient d'extinction : .....	82
15.3	Caractérisation électrique : .....	83
<b>16</b>	<b>Références:</b> .....	<b>85</b>
<b>Chapitre 4 : Résultats et interprétations</b> .....		<b>88</b>
<b>17</b>	<b>Propriétés morphologiques de silicium poreux</b> .....	<b>89</b>
<b>18</b>	<b>Propriétés morphologiques de silicium poreux :</b> .....	<b>91</b>
18.1	Le Silicium mésoporeux : .....	91
18.2	La surface spécifique du silicium poreux : .....	91
18.3	Le Silicium macroporeux (mPSi) : .....	92
<b>19</b>	<b>L'effet de silicium mésoporeux sur la couche de ZnO déposé par spray pyrolyse :...</b>	<b>93</b>
19.1	Propriétés morphologiques : .....	94
19.1.1	ZnO sur Verre : .....	94
19.1.2	ZnO sur Silicium : .....	95

19.1.3	ZnO sur Silicium mésoporeux : .....	96
19.2	Propriétés structurelles : .....	98
19.3	Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) : .....	101
19.4	Caractérisations optiques .....	102
<b>20</b>	<b>Photo-détection d'ultraviolet : .....</b>	<b>104</b>
<b>21</b>	<b>L'effet de diamètre de l'orifice sur la couche de ZnO déposé par spray pyrolyse : .</b>	<b>106</b>
21.1	Propriétés structurelles : .....	106
21.2	Propriétés morphologiques : .....	109
21.3	Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) : .....	112
21.4	Propriétés optiques : .....	113
<b>22</b>	<b>Étude de l'incorporation des nanoparticules de ZnO et SnO<sub>2</sub> déposées par spray pyrolyse dans la matrice de silicium macroporeux : .....</b>	<b>115</b>
22.1	Caractérisation morphologique : .....	115
22.2	Analyse élémentaire et observation des nanoparticules : .....	117
22.2.1	L'incorporation des nanoparticules de SnO <sub>2</sub> : .....	117
22.2.2	L'incorporation des nanoparticules de ZnO : .....	118
22.3	Propriétés .....	119
22.4	Propriétés optiques : .....	120
22.5	Caractérisation électrique : .....	121
<b>23</b>	<b>Étude de la croissance des nanofils de ZnO dans les macropores de silicium poreux par la méthode hydrothermale : .....</b>	<b>122</b>
23.1	L'effet de la méthode de dépôt de la couche tampon sur l'incorporation des nanofils de ZnO : .....	122
23.2	Les propriétés optiques : .....	122
23.3	Caractérisation morphologique : .....	125
23.4	Effet de la méthode dip coating sur la croissance des nanofils de ZnO dans les macropores : .....	126
23.5	Propriétés morphologiques et EDX .....	127
<b>24</b>	<b>La dépollution de l'air intérieur par effet photocatalytique sous UV : .....</b>	<b>128</b>
24.1	La dépollution de l'air par effet photocatalytique sous lampe UV : .....	130
<b>25</b>	<b>Conclusion : .....</b>	<b>134</b>
	<b>Conclusion générale : .....</b>	<b>138</b>

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre 1 :

Figure 1: Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et Provenant de synthèse hydrothermale (c)	5
Figure 2: Structure hexagonale de type Würzite et l'alternance Zn-O-Zn-O-Zn.	6
Figure 3: Structure des bandes d'énergie de ZnO[16].	9
Figure 4: Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).	15
Figure 5: Spectre de transmission d'un film d'oxyde d'étain dopé fluor[55].	15
Figure 6: La structure de bande de l'oxyde d'étain cristallin rutile[53]	16
Figure 7: Les différentes méthodes de dépôt des couches	18
Figure 8: Les étapes de la croissance des couches minces [56]	20
Figure 9: Schéma de principe de la méthode de dépôt physique par phase vapeur [57]	21
Figure 10: Schéma de principe de la méthode la méthode PLD ( pulsed laser deposition )	23
Figure 11: Schéma du principe de dépôt par le procédé CVD [9]	24
Figure 12: Schéma de principe du procédé Sol-Gel: (a) deep-coating et (b) sping-coating[63]	25

### Chapitre 2 :

Figure 1: Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour la fabrication de silicium poreux[11].	37
Figure 2: Représentation de la caractéristique courant-tension $I(V)$ pour (a) un substrat de type p et (b) un substrat de type n [3,4,5].	38
Figure 3: Étapes de formation de Silicium poreux par anodisation électrochimique.	40
Figure 4: Courbe de porosité (densité de courant) pour un substrat de silicium à deux dopages[75].	41
Figure 5: La porosité du silicium poreux en fonction de l'intensité du laser [75]	41
Figure 6: Des images MEB de PSi illustrent les différentes formes de PSi.	43
Figure 7: Influence de la densité de courant sur la taille des pores : (a) faible densité de courant : gravure au fond des pores,(b) forte densité de courant : élargissement des (c) très forte densité de courant : électropolissage.[19]	44
Figure 8: Relation entre la largeur des pores et la densité de courant[23]	44
Figure 9: Le diamètre des pores en fonction de l'intensité de l'éclairage[24].	45
Figure 10: Cellule utilisée au Laboratoire LMSSEF, pour fabriquer le silicium Mésoporeux. _	48
Figure 11: Système expérimental de la gravure photo-électrochimique à l'institut FOTON, et photoluminescence de PSi fabriqué sous UV.	49

### Chapitre 3 :

Figure 1: Modèle de croissance de la couche mince déposée par spray pyrolyse	56
--	----

Figure 2: La rupture d'un jet de liquide par un gaz à haute pression.	56
Figure 3: L'acétate de zinc	57
Figure 4: Chlorure d'étain	58
Figure 5: (a) Configuration des ondes de surface stationnaires pendant l'atomisation ultrasonique (eau, $f=50\text{kHz}$ ), (b) Mécanisme de rupture des gouttelettes lors de l'atomisation par des fréquences ultrasons.	60
Figure 6: Description des processus de dépôt qui se produisent lors de l'augmentation de la température du substrat.[7]	61
Figure 7: Le montage expérimental de la technique (USP) utilisé dans le laboratoire LMSSEF pour préparer les couches de ZnO [9].	62
Figure 8: Schéma de l'installation de pyrolyse du Jet Nebulizer spray (JNS) : (1) compresseur d'air, (2) assemblage du jet Nébuliseur, (3) tube de sortie du brouillard et (4) chauffage avec régulateur de température. [12]	64
Figure 9: Le montage expérimental (NSP) utilisé pour déposer les oxydes ZnO et SnO <sub>2</sub> .	65
Figure 10: Schéma illustrant les étapes de préparation de la solution tampon.	68
Figure 11: De gauche à droite, photos du Plasma Cleaner, du Spin-coater et employés lors de l'élaboration des échantillons.	69
Figure 12: Procédé de chauffage pendant la croissance des nanofils de ZnO [17].	69
Figure 13: Les étapes de synthèse des nanofils de ZnO par la méthode hydrothermale	70
Figure 14: les instruments DRX utilisées	71
Figure 15: Géométrie de diffraction et la loi de Bragg .	73
Figure 16: Illustration montrant la détermination de $\beta$ à partir des courbes de diffraction des rayons X.	74
Figure 17: Photographie de l'instrument Vertex 70 Bruker utilisée pour l'analyse FT-IR.	79
Figure 18: Schéma de principe de la lumière qui traverse un échantillon.	79
Figure 19: Détermination du Gap optique $E_g$ par extrapolation de la partie linéaire de la courbe.	81
Figure 20: La sonde à quatre pointes	83

#### **Chapitre 4 :**

Figure 1: (a) Image photo de silicium mésoporeux, (b) Image photo de silicium macro-poreux	90
Figure 2: vérification de la morphologie de macroporeux à l'aide d'un microscope optique Nikon avec un agrandissement X100.	90
Figure 3: Observations MEB du silicium mésoporeux, (a) vue de surface (b) et vue en section.	91
Figure 4: Mécanisme d'augmentation de la surface du silicium par porosité	91
Figure 5: Observations MEB du silicium macroporeux : (a) vue de surface (b) calcul de la surface des pores en 2D et (c) vue en section.	92

Figure 6: Images photos acquises avec un microscope optique avec des agrandissements X10 et X 173 de la couche de ZnO déposée sur silicium et sur silicium poreux	93
Figure 7: Images MEB d'une couche mince de ZnO pur déposée par la technique spray pyrolyse sur verre avec différents agrandissements{(a) : '100, (b) : x 5,7k, et (c) : '16,2k}.	94
Figure 8: Images MEB d'une couche mince de ZnO déposée par la technique de spray pyrolyse sur silicium{(a) et (b) : vue de surface, (c) : vue en section}.	95
Figure 9: 9 Images MEB d'une couche mince de ZnO déposée par la technique de spray pyrolyse sur méso-PSi{(a) et (b) : vue de surface, (c) et (d) : vue en section}.	96
Figure 10: Diagrammes de DRX des couches minces de ZnO déposées sur différents types de substrats : Verre, Silicium et Silicium Poreux.	98
Figure 11: Spectre FTIR de Silicium Poreux et la couche mince de ZnO déposée par spray pyrolyse sur Silicium et Silicium Poreux.	101
Figure 12: : Variation de la transmittance optique des couches minces de ZnO en fonction de la concentration molaire des précurseurs	102
Figure 13: La dépendance de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ) pour les couches de ZnO préparés à plusieurs concentrations	103
Figure 14: Caractéristiques I(V) mesurées dans l'obscurité et sous illumination UV pour : (a) ZnO/Verre, (b) ZnO/Si et (c) ZnO/PSi.	104
Figure 15: Les spectres de DRX des nanostructures de ZnO sprayées avec (a) un diamètre de 3 mm et (b) un diamètre d'orifice de 18 mm	106
Figure 16: Images MEB (Vue en surface) des films de ZnO déposés : (a) sur PSi par un orifice de 3mm, (b) sur Si par un orifice de 3mm, (c) sur PSi par un orifice de 18 mm, (d) sur Si par un orifice de 18mm	109
Figure 17: Le mécanisme proposé pour la croissance des nanofibres et des nanopétales de ZnO.	111
Figure 18: Spectre EDX représentatif des couches minces de ZnO (Spectre 22) déposée avec le diamètre de 18 mm et (Spectre 26) avec le diamètre de 3 mm	111
Figure 19: Spectre FTIR (a) du substrat Psi, (b) la couche mince de ZnO déposée par spray pyrolyse avec 18mm et (c) avec 3mm de diamètres.	113
Figure 20: Transmittance et énergies de la bande interdite ( $E_g$ ) des couches minces de ZnO déposées avec (a) 18 mm et (b) 3 mm de diamètres.	114
Figure 21: Images MEB des couches minces d'oxydes métalliques déposées par la technique spray pyrolyse Sur mPSi (a et b) SnO <sub>2</sub> , (c et d) ZnO.	115
Figure 22: Images MEB (a) de la couche mince de SnO <sub>2</sub> déposée sur mPSi, (b) calcul de la surface des pores après le dépôt.	116
Figure 23: Images MEB (a) de la couche mince de ZnO déposée sur mPSi, (b) calcul de la surface des pores après le dépôt.	117
Figure 24: Images MEB de la couche mince de SnO <sub>2</sub> déposée sur mPSi (a et b) Vues en surface et en section, (c et d) Analyse élémentaire des nanoparticules de SnO <sub>2</sub> sur la surface et dans les macropores.	117

Figure 25: Images MEB de la couche mince de ZnO déposée sur mPSi (a et b) Vues en surface et en section, (c et d) Analyse élémentaire des nanoparticules de ZnO sur la surface et dans les macropores. _____	118
Figure 26: Spectres DRX des nanostructures de ZnO et SnO <sub>2</sub> (rouge et vert respectivement) déposées par la méthode spray pyrolyse sur le substrat macro-poreux, spectre DRX de silicium macroporeux (mPSi en noir). _____	119
Figure 27: Transmittance et énergies de la bande interdite ( $E_g$ ) des couches minces de ZnO et SnO <sub>2</sub> déposées sur verre avec les mêmes conditions. _____	120
Figure 28: Caractéristiques I(V) mesurées avec la technique des quatre pointes pour les structures (SnO <sub>2</sub> /mPSi) et ( ZnO/mPSi). _____	121
Figure 29: Diagramme de Tauc-Lorentz pour (a) les Nfs de (ZnO/mPSi) déposées avec la méthode hydrothermale pendant 1h (b)(ZnO/mPSi) déposées avec spray pyrolyse. _____	123
Figure 30: Images MEB des nanofils de ZnO déposées par la technique hydrothermale à 90°C avec différents agrandissements {(a) : x 1k, (b) : x2k, (c) :x 5k, (d) : x 10k} _____	125
Figure 31: Images MEB de : (ZnO Nws/mPSi) avec différents agrandissements {(a et b) : Vues en surface (x10 k et x50k), (c et d) : Vues en section (x10 k et x50k)} _____	127
Figure 32: Mécanisme de la photocatalyse à base de (ZnO/mPSi) : le processus électronique. _____	129
Figure 33: Images MEB des structures utilisées pour la dépollution de l'air : (a) Silicium macroporeux(mPSi), (b)(ZnO-NWs)1h sur mPSi, (c) (ZnO-NWs)2hsur mPSi, (d) (ZnO/mPSi) (ZnO/mPSi) déposées par spray pyrolyse à 450°C. _____	130
Figure 34: Montage expérimental utilisée pour la caractérisation photocatalytique. _____	131
Figure 35: Le rapport d'élimination de l'acétone en fonction du temps pour :(ZnO/mPSi) déposée par spray pyrolyse Ech1.5, (ZnONWs/mPSi) déposée par hydrothermale pendant 1h Echant 1.2 et pendant 2h Echant 1.3. _____	133

**LISTE DES TABLAUX**

*Tableau 1: Rayons ioniques et atomiques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO \_\_\_\_\_ 7*

*Tableau 2: Les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain \_\_\_\_\_ 17*

*Tableau 3: : quelques applications pour les oxydes métalliques de ZnO et SnO<sub>2</sub> en couche mince et sous forme de nanoparticules : \_\_\_\_\_ 27*

*Tableau 4: Domaines d'application potentiels du silicium poreux \_\_\_\_\_ 47*

*Tableau 5: Paramètres structurels des couches minces de ZnO déposées sur des substrats de verre de Si et de PSi. \_\_\_\_\_ 99*

*Tableau 6: Les paramètres de la maille des couches minces de ZnO \_\_\_\_\_ 100*

*Tableau 7: Propriétés optiques des films minces de ZnO pulvérisés nanofibres \_\_\_\_\_ 104*

*Tableau 8: Paramètres structurels des couches minces de ZnO déposées un diamètre de 3 mm et de 18 mm. \_\_\_\_\_ 108*

*Tableau 9: Analyse élémentaire des couche minces de ZnO préparées par deux diamètres d'orifice \_\_\_\_\_ 112*

*Tableau 10: Propriétés optiques des couches minces de ZnO à 500nm déposées par 3 et 18mm de diamètre. \_\_\_\_\_ 114*

*Tableau 11: Tableau récapitulatif des valeurs de gap de la structure (ZnO/mPSi) \_\_\_\_\_ 124*

## *Introduction générale :*

La nanotechnologie est un domaine en pleine effervescence et de nouveaux produits contenant des nanoparticules sont mis en marché chaque semaine dans différents pays du monde. Ainsi, le développement de ces nanoparticules, leur préparation industrielle et leur intégration dans différents produits impliquent les groupes scientifiques de se pencher sérieusement à ce domaine pertinent.

Ainsi, les nanoparticules occupent une place importante dans le domaine de la détection aussi bien pour les gaz que pour la lumière, et présente un intérêt considérable, compte tenu du très fort potentiel d'applications dans de nombreux domaines extrêmement porteurs : la médecine, les communications, le stockage la préservation de l'environnement... Le principe de la détection est basé sur le changement dans le comportement de la surface et du volume du capteur. A titre d'exemple, un capteur MOS détecte un changement de résistance due à l'adsorption/désorption de l'atmosphère d'oxygène en l'absence/présence d'un gaz inflammable. Divers matériaux sont exploités dans la synthétisation des nanoparticules, comme le SnO<sub>2</sub> et le ZnO, qui sont couramment utilisés pour la mise en œuvre de capteurs et photo détecteurs, principalement en raison de la présence de lacunes d'oxygène à la surface. De plus, ces matériaux sont chimiquement stables, non toxiques, fabrication facile et faible coût, ce qui les rend comme matériaux souhaitables pour les applications cités auparavant. En revanche, ils deviennent de plus en plus performants s'ils sont exploités à l'échelle nanométrique, et synthétisés sur des surfaces appropriées.

Le silicium poreux est le matériau le plus promoteur qui pourra remplacer les substrats à faible coût, comme le verre, le silicium, le FTO...et l'exploiter pour la synthétisation des nanoparticules de ZnO et de SnO<sub>2</sub>, et cela grâce à ses caractéristiques importantes telles que : sa morphologie, sa grande surface spécifique, son faible prix, sa faible consommation d'énergie et sa compatibilité avec les technologies des circuits intégrés. Il est donc potentiellement intéressant pour les applications telles que : les capteurs d'humidité, les capteurs de gaz et les capteurs biologiques. De plus, le silicium poreux présente une photoluminescence efficace dans le domaine du visible, ce qui favorise son intégration dans plusieurs applications de détection de la lumière.

Dans ce travail de thèse, on propose d'incorporer des nanoparticules de ZnO et de SnO<sub>2</sub> dans la matrice du silicium poreux. Deux méthodes sont utilisées : spray pyrolyse et hydrothermale.

Les matrices de silicium mésoporeux ont été fabriquées au laboratoire LMSSEF Université d'Oum El Bouaghi, et le macroporeux à l'institut Foton Université de Rennes1 à Lannion. Les dépôts par spray pyrolyse ont été réalisés dans les mêmes laboratoires et l'hydrothermale dans le laboratoire ESYCOM Université Gustave Eiffel. Vue l'importance de l'infiltration de ces nanoparticules dans la matrice du silicium poreux, ce phénomène est alors parfaitement contrôlé dans ce travail de thèse. Pour cela, plusieurs paramètres sont étudiés au cours du processus d'élaboration des nanostructures. Par conséquent, une optimisation de plusieurs paramètres est nécessaire, ainsi que l'étude des caractéristiques électriques des détecteurs, et de l'efficacité de la dépollution de l'air intérieur.

Notre travail est présenté en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les deux oxydes métalliques (ZnO et SnO<sub>2</sub>). Les structures cristallines et les principales propriétés physico-chimiques y seront rapportées. Nous décrivons aussi les principales méthodes utilisées pour l'élaboration des couches minces de ces deux matériaux et leur domaine d'application.

Le deuxième chapitre présente une étude détaillée sur le silicium poreux, la technique de fabrication, le mécanisme de formation, leur propriétés (morphologiques, optiques, et électriques) ainsi que les applications réalisées.

Le troisième chapitre est consacré aux méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces de ZnO et SnO<sub>2</sub> et la croissance des nanofils de ZnO, notamment la méthode spray pyrolyse (par des ondes d'ultrason et par nébuliseur) et la méthode hydrothermale, ainsi que les techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation de ces couches tels que ; la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie ultraviolet (UV-visible), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la caractérisation électriques ( quatre pointes). Le dernier chapitre présente les différents résultats obtenus lors de la synthèse des couches minces de ZnO et SnO<sub>2</sub>, par les deux méthodes, la photo-détection d'UV a été vérifié ainsi que la dépollution de l'air par effet photocatalytique sous lampe UV. Une comparaison entre les différentes structures fabriquées a été faite pour montrer leur efficacité sur la dégradation de l'acétone

## *Chapitre 1 :*

# *Les oxydes métalliques ZnO et SnO<sub>2</sub>, Généralités*

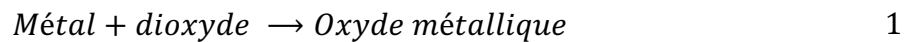
Dans ce chapitre nous présenterons les bases bibliographiques nécessaires pour la compréhension de l'étude. Nous allons décrire dans la première partie les propriétés physico-chimiques d'oxydes de Zinc (ZnO) et de dioxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>), les différentes méthodes de synthèses de ces oxydes métalliques sont abordées dans la deuxième partie du chapitre, et éventuellement leurs domaines d'applications.

## 1 Les oxydes métalliques :

Un métal est un corps simple caractérisé par sa brillance spéciale (dite métallique), sa malléabilité, sa ductilité et sa bonne conductibilité de la chaleur et de l'électricité [1]. Le métal a deux propriétés chimiques caractéristiques :

- La formation d'oxydes et d'hydroxydes basiques où le métal est au niveau d'oxydation +1 ou + 2.
- La formation de cations simples en solution aqueuse [2].

L'oxygène réagit avec la plupart des métaux, et tout métal qui réagit au contact du dioxygène (à froid ou à chaud), s'oxyde et devient un oxyde métallique.



Les oxydes métalliques peuvent agir comme des isolants, des semi-conducteurs ou des métaux en fonction de leur composition chimique et de leur structure cristalline.

Les semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques, qui supportent un équilibre de porteurs de charge d'électrons et de trous, ont des applications très répandues, notamment les batteries, les cellules solaires et les technologies d'affichage.

D'autre part, la nanotechnologie est un domaine interdisciplinaire des sciences de la physique, de la chimie et des matériaux, destiné à la conception et à la fabrication de nanomatériaux et à leurs applications. Cette branche de la science vise à comprendre les propriétés physiques et chimiques fondamentales et le phénomène des nanomatériaux et des nanostructures. En raison des nouvelles applications des nanomatériaux, la science des nanomatériaux est devenue un domaine de recherche de premier plan. Feynman a souligné l'importance des nanotechnologies lors de la réunion annuelle de l'American Physical Society en 1959, dans une conférence scientifique classique intitulée "There is plenty of room at bottom". Dans les trois dernières décennies, de nombreuses découvertes et inventions ont été faites dans le domaine de la nanoscience, en termes de fabrication de nouveaux matériaux et d'utilisation de ceux-ci. Diverses nouvelles techniques expérimentales ont été découvertes, avec des propriétés uniques et souhaitées pour la fabrication de nanomatériaux. Parmi les groupes de nanostructures semi-conductrices, les nanostructures d'oxydes métalliques se distinguent comme l'une des classes de matériaux les plus courantes, les plus diverses et les plus riches en raison de leurs vastes propriétés structurelles, physiques et chimiques et de leurs fonctionnalités. Ces derniers temps, les oxydes métalliques ont été au cœur de nombreuses réalisations importantes dans le domaine

de la science des matériaux. Ces matériaux présentent les propriétés les plus fascinantes et les plus variées.

## 2 Propriétés physicochimiques de ZnO et SnO<sub>2</sub> :

### 2.1 L'oxyde de zinc (ZnO) :

L'oxyde de zinc (ZnO) ou le 'Zincite' sous sa forme naturelle (*Figure 1: Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et Provenant de synthèse hydrothermale (c) [3].*) existe aussi sous forme massive à travers la synthétisation artificielle (*Figure 1: Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et Provenant de synthèse hydrothermale (c) [3].*). Une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune clair, présente généralement l'état solide de l'oxyde de zinc. Ce dernier possède beaucoup d'avantages dont on cite : il est ininflammable, non explosif, et relativement inerte pour les organismes humains.



*Figure 1: Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et Provenant de synthèse hydrothermale (c) [3].*

L'oxyde de zinc est un matériau technologiquement important, il s'agit de l'un des matériaux semi-conducteurs transparents les plus pertinents grâce à ses multiples propriétés : conduction transparente, piézoélectriques, sa transmittance optique et sa conductivité électrique élevée ...etc. La gamme de variété des nanoparticules de ZnO est la plus diversifiée par rapport à celles des autres semi-conducteurs. Ces différentes nanostructures ont des propriétés physiques et optiques différentes qui les rendent appropriées pour différents dispositifs et dans divers domaines d'application tels que les oxydes transparents et conducteurs (TCO) [4], les capteurs[5,6], les diodes laser[7], les cellules solaires [8] et de nombreuses autres applications. Dans la famille des oxydes métalliques, le ZnO de la forme hexagonale Würzite occupe une place particulière en raison de ses propriétés notables et de son large domaine d'application. En revanche, les diverses propriétés exotiques du ZnO comprenant une énergie de liaison des

excitons élevée (60 meV), une bande interdite directe et large ( $\sim 3,37$  eV), bien plus importante que celle des autres matériaux semi-conducteurs, une biocompatibilité, une synthèse facile et rentable, caractéristiques électroniques élevées, transparence optique, non-toxicité, ... etc.

## 2.2 Les propriétés cristallographiques de ZnO :

Il existe trois formes de cristaux de ZnO : l'hexagonale Würtzite, la structure blende (en anglais cubic zinc-blende), et la cubique Rocksalt qui est rarement observée [9]. La structure Würtzite est la plus stable aux conditions ambiantes et donc la plus courante. La structure blende peut être obtenue en faisant croître le ZnO sur des substrats ayant une structure cubique. Dans les deux cas, les centres du zinc et de l'oxyde sont tétraédriques. La structure Rocksalt (type NaCl) n'est observée qu'à des pressions très élevées (l'ordre de 10 GPa).

La structure zincite, de type Würtzite est la plus stable thermodynamiquement et qui appartient au groupe d'espace P6<sub>3</sub>mc, elle est constituée des couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'oxygène. Cette structure peut être représenté par un arrangement de couches d'atomes en alternance Zn-O-Zn-O-Zn-O selon la structure hexagonale. Deux côtés  $a = b$  forment la maille élémentaire, l'angle entre les deux est de  $120^\circ$ . L'axe  $c$  est perpendiculaire au plan formé par les axes  $a$  et  $b$ . Le premier atome de la base est positionné à l'origine  $(0, 0, 0)$  alors que le deuxième atome est placé selon les coordonnées suivantes  $(2/3; 1/3; 1/2)$ . Cela signifie que les atomes sont empilés "tous les  $1/2$   $c$ " selon l'axe  $c$ , la structure Würtzite de chaque maille contient deux atomes de zinc. Les paramètres de mail de ZnO dans une structure sans défaut sont :  $a = 3,25$  Å,  $c = 5,20$  Å, et,  $c/a = 1,6$  [10]. On peut déterminer les paramètres de la maille de ZnO en utilisant les différentes méthodes de caractérisation comme DRX, des calculs ab initio LCAO[11], ou EDXD, ... etc.

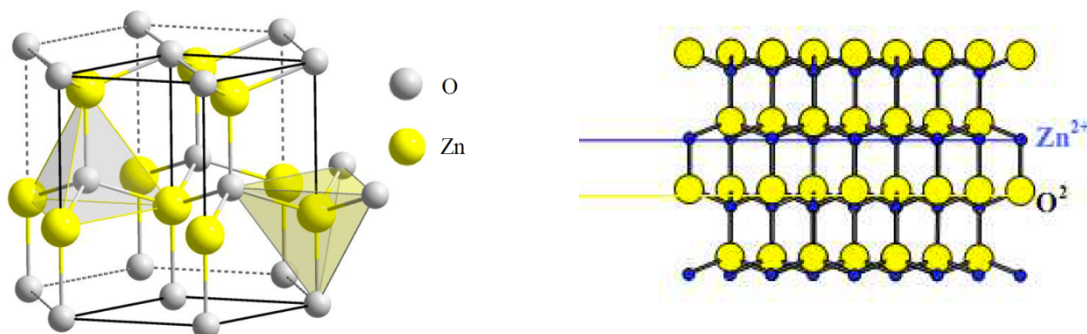


Figure 2: Structure hexagonale de type Würtzite et l'alternance Zn-O-Zn-O-Zn[3,12].

La stabilité de la structure würtzite peut être vérifiée à travers la condition donnée par la relation [13]:

$$0.225 \leq \frac{r_a}{r_c} \leq 0.414 \quad 2$$

Cette forme cristallographique a une anisotropie structurale (structure non centro-symétrique) ce qui donne une anisotropie optique et des propriétés piézoélectriques. Selon l'axe c, les cristaux de ZnO ont deux faces polaires différents, La face d'oxygène est présentée par (0001), et la face contenant les atomes de Zinc (000-1). Chimiquement et structuralement les faces d'oxygène et zinc sont bien connues[14]. Les plans cristallographiques :V<sub>(0001)</sub>>V<sub>(101-1)</sub>>V<sub>(-1010)</sub>>V<sub>(1011)</sub>>V<sub>(000-1)</sub> sont les plans préférés pour la croissance anisotrope par ordre de priorité [15].

Tableau 1: Rayons ioniques et atomiques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO[16]

Liaison covalente	Zn neutre: 1.31 Å°	O neutre : 0.66 Å°
Liaison ionique	Zn <sup>+2</sup> : 0,70 Å	O <sup>-2</sup> : 1,32 Å (Pauling)
	Zn <sup>+2</sup> : 0,78 Å	O <sup>-2</sup> : 1,24 Å (Goldsmith)
	Zn <sup>+2</sup> : 0,60 Å	O <sup>-2</sup> : 1,38 Å (Shannon)

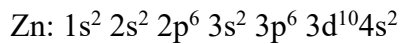
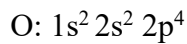
Le tableau I.1 indique les valeurs des rayons du cation et Anion dans les liaisons ioniques de ZnO. On peut conclure d'après ces valeurs que la structure est relativement ouverte. Les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de 0,95Å de rayon. Ces lacunes peuvent être occupées par des atomes d'oxygène dans certaines conditions, ou bien par d'autres éléments en utilisant le dopage par des ions comme : Co<sup>+2</sup> [17,18], Mn<sup>+2</sup> [19,20], Tb<sup>+3</sup>[21],In<sup>+3</sup> [22],V<sup>+2</sup>...etc. Certaines propriétés particulières de l'oxyde de Zinc peuvent être expliquées avec cette caractéristique en termes de luminescence, de semi-conductibilité, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques à l'état solide [23].

## 2.3 Propriétés optoélectroniques du ZnO :

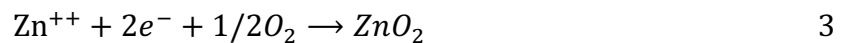
### 2.3.1 Structure de bande :

Dans la physique de l'état solide, la théorie des bandes d'énergie est un modèle de la valeur d'énergie pour qu'un électron puisse être absorbé dans cette structure solide. Habituellement, ces électrons ne peuvent obtenir que des valeurs d'énergie définies dans certains intervalles, ces derniers sont séparés par des bandes interdites. Selon la façon dont ces bandes sont réparties, on peut expliquer les différences de comportement électrique entre un semi-conducteur, un isolant, et un conducteur.

Les structures électroniques de l'oxygène et du zinc sont :



Pour le semi-conducteur ZnO les états de l'oxygène 2p constituent la bande de valence et les états 4s du zinc forment la bande de conduction. L'atome de zinc doit donner les deux électrons de l'orbitale 4s pour compléter l'orbital d'oxygène 2p à 6 électrons pour former une liaison ionique, La réaction de formation de ZnO est la suivante [24]:



Dans un cristal tridimensionnel, les électrons sont libres de se déplacer dans les trois directions de l'espace. À cause de la périodicité du potentiel cristallin, leur énergie accessible est distribuée selon des bandes d'énergie, dont la structure exacte est déterminée par le potentiel cristallin et ses symétries. Figure 3: Structure des bandes d'énergie de ZnO[16].montre l'allure de la structure de bande de ZnO. Six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s de Zn. D'après la structure électronique de bande, on peut classer le ZnO comme un semi-conducteur à gap direct, le point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin contient les valeurs : le maximum de la bande de valence et le minimum de conduction. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.2eV [16]. Il y a des différences dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [25] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à température ambiante est de 3,3 eV.

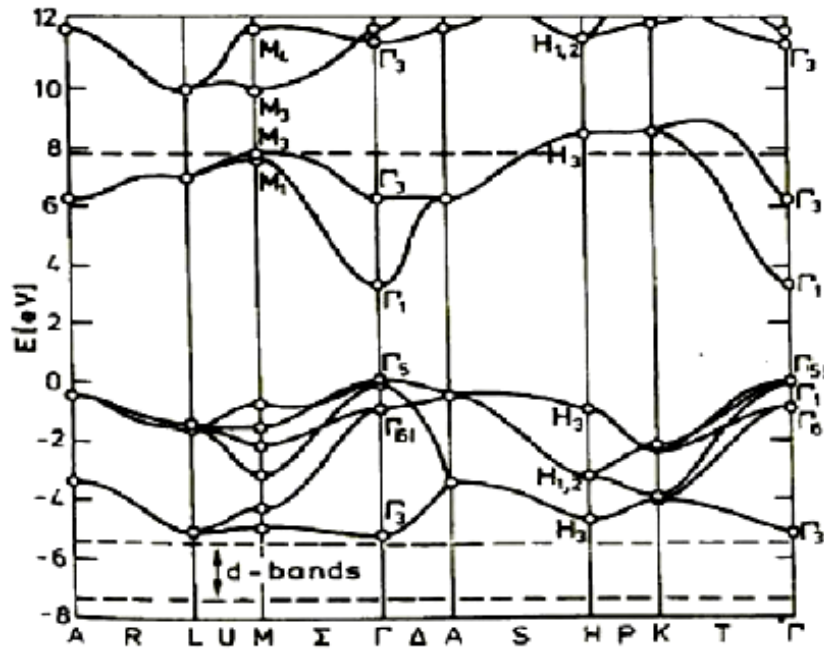


Figure 3: Structure des bandes d'énergie de ZnO[16].

#### 2.4 Propriétés électriques du ZnO :

L'Oxyde de Zinc est un semi-conducteur dégénéré de type n, la forte concentration de porteurs (électrons) résultent une grande conductivité dans les couches d'oxydes purs, la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure) explique cette forte concentration en électrons. Cette déviation peut être due aux lacunes d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle [13]. Pour les couches minces de ZnO déposée par spray pyrolyse, la conductivité électrique est de l'ordre de  $10^{-6} - 10^2 (\Omega.cm)^{-1}$ , la valeur de la conductivité augmente lorsque l'épaisseur de la couche déposée augmente, Ce qui engendre une augmentation de la concentration des porteurs de charge [13].

Le déplacement des porteurs est également influencé par trois facteurs principaux [26] :

- (i) La présence de joints de grains dans le matériau
- (ii) La présence d'impuretés ionisées ou neutres
- (iii) La présence de phonons optiques ou acoustiques

Dans l'oxyde de zinc, la nature de la conduction est de type n, ce type de conduction est due aux deux types d'imperfection principaux dans le réseau cristallin de ZnO. La première imperfection est intrinsèque (atome de Zn en position interstitielle Zn et O lacune d'oxygène (VO)). La deuxième imperfection est intentionnelle (dopage)[27]. La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al en 2001[28].

Les propriétés de ZnO seront largement modifiées par dopage : soit par la création de lacune d'oxygène, ou bien par l'écartement de la stœchiométrie du ZnO, soit par la substitution des atomes d'oxygène ou de zinc du réseau par des atomes de valences différentes (élément du

groupe III, F, Cl-)[29]. Néanmoins, la conductivité des couches minces de ZnO non dopé est instable, notamment à hautes températures, on peut corriger ce problème en utilisant le dopage qui permet d'augmenter la conductivité électrique.

## 2.5 Propriétés piézoélectriques de ZnO :

Parmi tous les semi-conducteurs, l'oxyde de zinc offre l'effet piézoélectrique le plus élevé (Constante diélectrique relative égale à 8.75[30]), C'est la propriété d'un matériau à générer une tension électrique suite à l'application d'une force mécanique. Ce phénomène est largement lié à la structure cristalline de ZnO, car comme mentionné précédemment les tétraèdres non centro-symétriques formés par les atomes de zinc et d'oxygène ont un décalage de centre de charge lors des distorsions appliquées par les forces externes comme la pression. Ce déséquilibre conduit à l'apparition d'un moment dipolaire.

La polarisation se propage dans tout le cristal en raison de sa périodicité, par conséquent, une différence de potentiel est créée entre les faces. Au contraire, lorsque le cristal est soumis à un champ électrique externe, les ions de la maille élémentaire sont déplacés en raison de la force électrostatique, ce qui provoque une déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi il est nécessaire d'étudier en profondeur la piézoélectricité du ZnO et de trouver ses applications dans différents domaines, tels que les modulateurs acousto-optique et les résonateurs d'onde acoustique. Song et al[31] ont montré cet effet piézoélectrique. Lorsque le fil de ZnO est plié par la pointe d'AFM, il y aura une transformation de l'énergie mécanique en énergie électrique. La déformation provoque un signal électrique. Celle-ci entraîne l'apparition de charges électriques (piézo-électricité).

## 2.6 Propriétés optiques de ZnO :

L'oxyde de zinc est un membre très important de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents, il est classé dans les TCO (transparent conductive oxide), grâce à son large gap et la forte diffusion et absorption des rayonnements ultra-violets. L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous sa forme massive est égal à 2 [32]. D'autre part, dans le cas où il est sous forme des couches minces, les conditions d'élaboration influencent sur le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction. En effet, l'intervalle de variation de l'indice de réfraction du ZnO en couche mince est de 1,90 jusqu'à 2,20 [3]. D'autre part, le ZnO émet des photons quand il y a un bombardement d'électrons ou un fuseau lumineux d'énergie  $E > 3,4\text{eV}$ , ce phénomène correspond à la luminescence. Plusieurs paramètres influencent les propriétés optiques des

couches minces comme le recuit, la méthode de dépôt, l'homogénéité des couches, la concentration des précurseurs...etc [33].

### **2.7 Propriétés chimiques et catalytiques :**

L'oxyde de zinc est utilisé comme piège à gaz (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) et comme capteur chimique. En suspension dans l'eau, il peut être utilisé comme catalyseur photochimique pour de nombreuses réactions, telles que l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène ou l'oxydation du phénol. Les couches minces de ZnO ont également été utilisées pour catalyser des réactions de dépôt de cuivre [34]. Dans ce contexte, des travaux récents ont étudié un nouveau type de ZnO qui peut être utilisé comme catalyseur ou capteur avec de bonnes propriétés chimiques. Nouveau matériau poreux a été obtenu à partir de Zn (OH)<sub>2</sub> dans le réacteur de cavitation à basse température. Le procédé est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH<sub>3</sub> et Zn (OH)<sub>2</sub> par activation ultrasonique en milieu aqueux [34,35].

## **3 Du ZnO massive vers les nanoparticules :**

En physique du solide, nous décrivons les matériaux avec un très grand nombre d'atomes dans les trois dimensions de l'espace, ce qui nous permet de considérer qu'il y a une infinité d'atomes selon chaque direction pour simplifier les modèles théoriques. On peut alors avoir une prévue sur les matériaux, notamment ceux cristallisés, et leurs propriétés thermiques, électriques, optiques, mécaniques, et magnétiques.

Pour passer du monocristal à l'échelle nanométrique, des effets propres sont entraînés aux nanomatériaux, tels que le confinement ou l'exaltation des effets de surfaces. L'effet de confinement n'est cependant accessible qu'aux très petites tailles. La surface spécifique influe sur l'exaltation des effets de surface, et joue un rôle dans le cas des structures de taille de l'ordre de 50 nm. À cette échelle, la différence avec la structure massive est liée à la méthode de préparation et à la forme des structures considérées. En revanche, les propriétés électroniques et optiques des nanoparticules de taille inférieure à dix nanomètres sont largement influencées par le confinement[34].

### 3.1 Fabrication des nanoparticules de ZnO :

La fabrication des nanoparticules de ZnO se réalise par deux méthodes [36]:

- 1) Le Top-down ou la méthode descendante : Cette méthode est basée sur la miniaturisation de la taille. Par conséquent, les structures deviennent progressivement plus petites jusqu'à atteindre l'échelle nanométrique. Le Top-down utilise principalement des procédés mécaniques.
- 2) Le Botton-up ou la méthode ascendante : Elle consiste à positionner ou assembler les atomes avec précision, où la structure des matériaux est entièrement maîtrisée. Les procédés d'élaboration utilisés pour cette méthode sont principalement chimiques et physiques.

### 3.2 Les Propriété des nanoparticules de ZnO :

#### 3.2.1 Propriétés structurales :

Les études des nanostructures nous ont permis de résoudre plusieurs problèmes rencontrés avec les matériaux massifs, à travers l'utilisation d'une variété de modèles de nanostructures. La gamme de variété des nanoparticules de ZnO est la plus diversifiée par rapport à celles des autres semi-conducteurs, notamment des nanoplaquettes [37], des nanobelts (NB) [38], des nanofleurs (NF)[39], des nanotubes (NT)[40], des nanofils (NW)[41], des nanorods (NR) [42]. . . etc. Ces différentes nanostructures ont des propriétés physiques et optiques différentes qui les rendent appropriées pour différents dispositifs et dans divers domaines d'application tels que les oxydes transparents et conducteurs (TCO) [4], les capteurs[5,6], les diodes laser[7], les cellules solaires [8] et de nombreuses autres applications.

#### 3.2.2 Propriétés électroniques et électriques :

Idéalement, la nanoparticule la plus simple est un petit cristal, sphérique ou cubique, également appelée puits quantique. Bien qu'il n'existe pas dans la nature, le concept de puits quantique permet de comprendre les propriétés de base des nanoparticules. Les propriétés électroniques des semi-conducteurs nano-cristaux sont dues à leur très petite taille, ce qui provoque l'effet de confinement des excitations optiques.

Dans un nano-cristal, les porteurs de charges générés par une excitation se trouvent limités par les murs de la particule, et pas dans tout le cristal comme l'état massif. Le confinement des excitations, en particulier de l'exciton, se traduit par deux effets :

- Un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies, traduisant ainsi un élargissement du gap, au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue.
- L'apparition de transitions électroniques d'énergie discrètes au lieu de la structure de bande habituelle.

La structure électronique est modifiée dans les nanomatériaux à cause de la grande densité de défauts de structure (joints de grains, défauts ponctuels, dislocations ...) choses qui influencent sur les propriétés de transport de ces matériaux: diffusion atomique et conductivité électrique [43]. Dans l'obscurité, une valeur de résistance supérieure à 20 GΩ pour les nanoparticules de ZnO élaborées par synthèse organométallique, diminue d'un facteur de 3 sous éclairage, ce qui montre la création de (paires électrons-trous) dans les nanoparticules [44].

### 3.2.3 Propriétés optiques :

Les caractéristiques d'émission des nanoparticules de ZnO dépendent en grande partie de la méthode de synthèse utilisée. Car ces caractéristiques sont liées à des défauts de surface.

L'un des aspects les plus significatifs de l'effet quantique est la dépendance des propriétés optiques de la taille des nanoparticules semi-conductrices, lorsque la taille de ces derniers diminue la limite d'absorption se déplace vers les petites longueurs d'onde ce qui peut être expliqué par un élargissement de la bande interdite. La couleur des particules se change en fonction de la taille des particules si l'intervalle de la bande interdite se situe dans le domaine du visible[45].

Des études sur les caractéristiques d'émission de nanoparticules cristallines de ZnO préparées par des méthodes de synthèse organométalliques montrent que la forme des particules et les ligands utilisés ont une grande influence sur les caractéristiques de luminescence dans le domaine du visible. À la présence de défauts de surface des nanoparticules, les particules de 4 nm ont une émission jaune localisée à 580 nm ayant 1850 ns comme durée de vie. Une autre émission à 440 nm remarquée seulement à la présence des ligands amine.

### 3.2.4 Propriétés piézoélectriques des nanoparticules de ZnO :

La polarité des surfaces et l'absence de centre de symétrie représentent les avantages primordiaux de la structure Würtzite. Des surfaces polaires chargées positivement selon l'axe (0001) et négativement selon (000 $\bar{1}$ ) sont produites par l'alternance des ions Zn<sup>2+</sup> et O<sup>2-</sup>. Pour les systèmes nano-électromécaniques, la propriété piézoélectrique des nano-cristaux d'oxyde de zinc a été largement étudiée. Song et al [31] ont montré l'effet piézoélectrique. Lorsque le fil de ZnO est plié par la pointe d'AFM, il y aura une transformation de l'énergie mécanique en énergie électrique. La déformation provoque un signal électrique celle-ci entraîne l'apparition de charges électriques (piézo-électricité)[31]. Le coefficient piézoélectrique des nanocristaux de ZnO a été mesuré par AFM (Microscope à Force Atomique). Le coefficient piézoélectrique de la surface (0001) des nanocristaux est beaucoup plus grand que celui de la surface (0001) à l'état massif.

## 4 Le dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> :

### 4.1 Propriétés générales :

Connu pour être un semi-conducteur de type n, dont les propriétés optiques et électriques sont liées à la conductivité électrique qui est comprise entre ( $10^{-1}$  et  $10^4$ )  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . La structure cristalline tétragonale généralement appelée cassitérite est la structure souvent observée pour le SnO<sub>2</sub>, mais il peut montrer aussi une structure orthorhombique dans le cas des hautes pressions[46,47]. La large bande interdite de SnO<sub>2</sub> lui donne un comportement d'isolant dans un cristal parfait. Souvent nous choisissons une valeur moyenne de la bande interdite de 3,6 eV, car dans la littérature les valeurs expérimentales de la bande interdite ont une grande dispersion et varient entre 2,25 à 4,3 eV.

Dans le cas d'un cristal réel de SnO<sub>2</sub>, l'écart à la stœchiométrie, ainsi que la présence des lacunes d'oxygène va produire des niveaux d'énergie de type donneur à l'intérieur de la bande interdite, choses qui donnent au SnO<sub>2</sub> un caractère semi-conducteur [48]. Il est considéré comme un oxyde de type n qui a une large gamme d'application, notamment des électrodes transparentes, des capteurs de gaz et des films transparents réfléchissants la chaleur [49–51]. Les semi-conducteurs SnO<sub>2</sub> ont été largement étudiés en raison de leur bande interdite relativement large (3,6 eV) et de leur excellente transparence supérieure à 85% [52].

### 4.2 Propriétés structurales :

Le dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub>, se cristallise avec les paramètres de maille suivants : ( $a = b = 0,475$  nm et  $c = 0,318$  nm) selon la structure tétragonale de type rutile appartenant au groupe d'espace  $D_{4h}^{14}$ . Cette maille élémentaire contient six atomes : quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'étain. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle.

- L'oxygène est en position 4f (groupe d'espace  $P4_2/mnm$ ) donnée par : ( $u ; u ; 0$ ), ( $1-u, 1-u ; 0$ ), ( $1/2+u ; 1/2-u ; 1/2$ ) et ( $1/2-u ; 1/2+u ; 1/2$ ) avec  $u = 0,31$ .
- L'étain occupe la position 2a donnée par : ( $1/2 ; 1/2 ; 1/2$ ) et ( $0 ; 0 ; 0$ ).

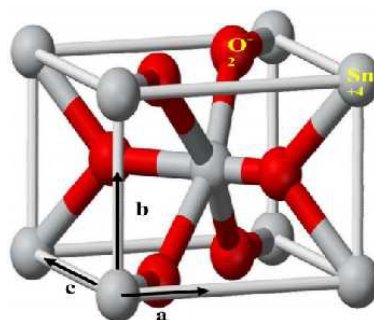


Figure 4: Maille élémentaire d'oxyde d'étain (structure de type Rutile).

Les rayons ioniques du cation Sn<sup>4+</sup> et de l'anion O<sup>2-</sup> ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm. Le SnO<sub>2</sub> polycristallin est considéré comme un ensemble de grains monocristallins (dont la structure est énoncée ci-dessus) séparés par des joints de grain. Les méthodes de préparation de ces couches et les traitements ultérieurs influencent fortement les deux caractéristiques principales du matériau : la taille des grains et le contact entre grain responsable en parti des propriétés électriques [53].

### 4.3 Propriétés optiques :

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont liées aux effets internes et externes. Des transitions optiques intrinsèques se produisent entre les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence, y compris les effets d'excitation dus à l'interaction de Coulomb. Les propriétés externes sont liées à des dopants ou à des défauts qui génèrent généralement des états électroniques discrets dans la bande interdite et affectent les processus d'absorption et d'émission. Ces transitions optiques internes et externes sont étudiées à travers une série de techniques expérimentales, telles que la photoluminescence, la spectroscopie et l'ellipsométrie spectroscopique [54]. Comme nous l'avons mentionné précédemment, le dioxyde d'étain est un oxyde conducteur transparent. En raison de sa haute énergie de gap, la transparence de SnO<sub>2</sub> dans la gamme visible et proche infrarouge dépasse parfois le seuil de 85 %, comme le montre la Figure 5: Spectre de transmission d'un film d'oxyde d'étain dopé fluor[55]. Ce dernier rend compte des changements de transmission lumineuse en fonction la longueur d'onde dans le film de dioxyde d'étain dopé au fluor, son seuil d'absorption de base est dans le domaine d'ultraviolet.

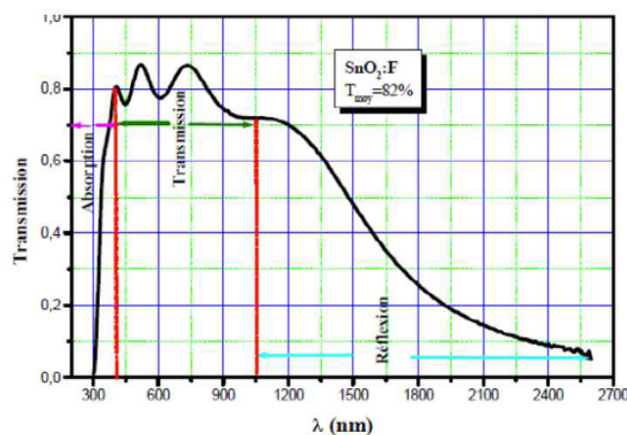


Figure 5: Spectre de transmission d'un film d'oxyde d'étain dopé fluor[55].

### 4.4 Structure électronique de bande :

Les configurations électroniques de bande d'étain et de l'oxygène sont :

- Sn : 4d<sup>10</sup> 5S<sup>2</sup> 5P<sup>2</sup>
- O : 1S<sup>2</sup> 2S<sup>2</sup> 2P<sup>4</sup>

Les ions Sn<sup>4</sup> ont 10 électrons dans la couche externe d, c'est-à-dire la couche 4d, ou les couches internes sont toutes remplies. Dans le cas des ions, le niveau d'énergie le plus bas et complètement vide est le niveau S, qui est susceptible de contribuer au bas de la bande de conduction.

La structure de bande de l'oxyde d'étain cristallin rutile est montrée dans la Figure 6: La structure de bande de l'oxyde d'étain cristallin rutile[53] C'est un semi-conducteur de gap direct, avec les extrêmes de la bande de valence et de la bande de conduction situés au centre de la zone de Brillouin  $\Gamma$ . La bande interdite dans sa forme massive est de 3,6 eV.

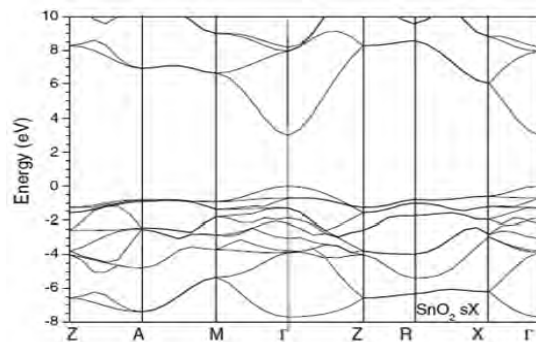


Figure 6: La structure de bande de l'oxyde d'étain cristallin rutile[53]

Concernant le niveau d'énergie au sommet de la bande de valence, plusieurs auteurs ont affirmé que le sommet de la bande de valence est dû au niveau d'énergie p de l'ion O<sub>2</sub>, car la couche 2p est pleine [53].

#### 4.5 Propriétés électriques

L'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> monocristallin non-dopé est un matériau semi-conducteur avec une bande interdite de 3,6 eV. A température ambiante et dans un cristal parfait, ce semi-conducteur intrinsèque se comporte comme isolant (stœchiométrique SnO<sub>2</sub>), mais une fois il est dopé, il devient relativement conducteur (non stœchiométrique). Le dopage se fait avec des atomes d'indium In (colonne III) et de zinc (colonne II) avec approximativement le même rayon ionique que l'ion d'étain Sn<sup>4</sup> (0,071 nm) (In<sup>3</sup> est de 0,081 nm, Zn<sup>2</sup> est de 0,074 nm). Par conséquent, leur incorporation dans le réseau SnO<sub>2</sub> les place au même nœud de réseau que les atomes de Sn, ce qui rend la structure presque la même. L'introduction de ce dopant avec un état de valence V provoque un électron libre par atome d'indium dans le réseau. Lorsque la concentration de porteurs (électrons) augmente, la résistivité du semi-conducteur de type n résultant diminue.

#### 4.6 Propriétés physico-chimiques

Le tableau 2 montre les principales informations physico-chimique de l'oxyde d'étain.

Tableau 2: Les données physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain

Nom chimique	Tin (IV) oxide
Nom minéral	Cassiterite
Formule	SnO <sub>2</sub>
Structure	Tetragonal rutilé
Bande interdite (eV)	3.6
Constantes de réseau (nm)	a = 0.474 b = 0.319
a (Å)	4.7380(1)
b (Å)	4.7380(1)
c (Å)	3.1865(2)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	71.5
Groupe d'espace	P <sub>42</sub> /mnm
Masse moléculaire	150,70 g.mol <sup>-1</sup>
Densité spécifique ρ (g cm <sup>-3</sup> )	6.99
Point de Fusion	1630°C
Point d'ébullition	2330°C
Température de Debye	760°C
Résistivité à l'état pur	3.108 Ω.cm
Indice de réfraction	2,093
Masse volumique	6,915 g.cm <sup>-3</sup>

#### 5 Synthèse d'oxyde d'étain et d'oxyde de Zinc en couches minces:

L'oxyde d'étain et l'oxyde de Zinc (SnO<sub>2</sub> et ZnO) peuvent être déposés comme une couche mince de matériau, dont l'épaisseur varie de quelques couches d'atomes à une dizaine de micromètres. Comme tous les matériaux, la structure des films minces se divise en structure amorphe et polycristalline selon les conditions de préparation ainsi que la nature du matériau. Les propriétés et la polyvalence des films minces peuvent être obtenues en sélectionnant la technique appropriée de dépôt du film. Les méthodes de dépôt de films minces peuvent être

classées en deux grandes catégories : les méthodes chimiques et les méthodes physiques. La différence entre les méthodes chimiques et physiques dépend de la méthode utilisée pour déposer un film mince sur le substrat.

Elles peuvent être résumées comme indiqué ci-dessous :

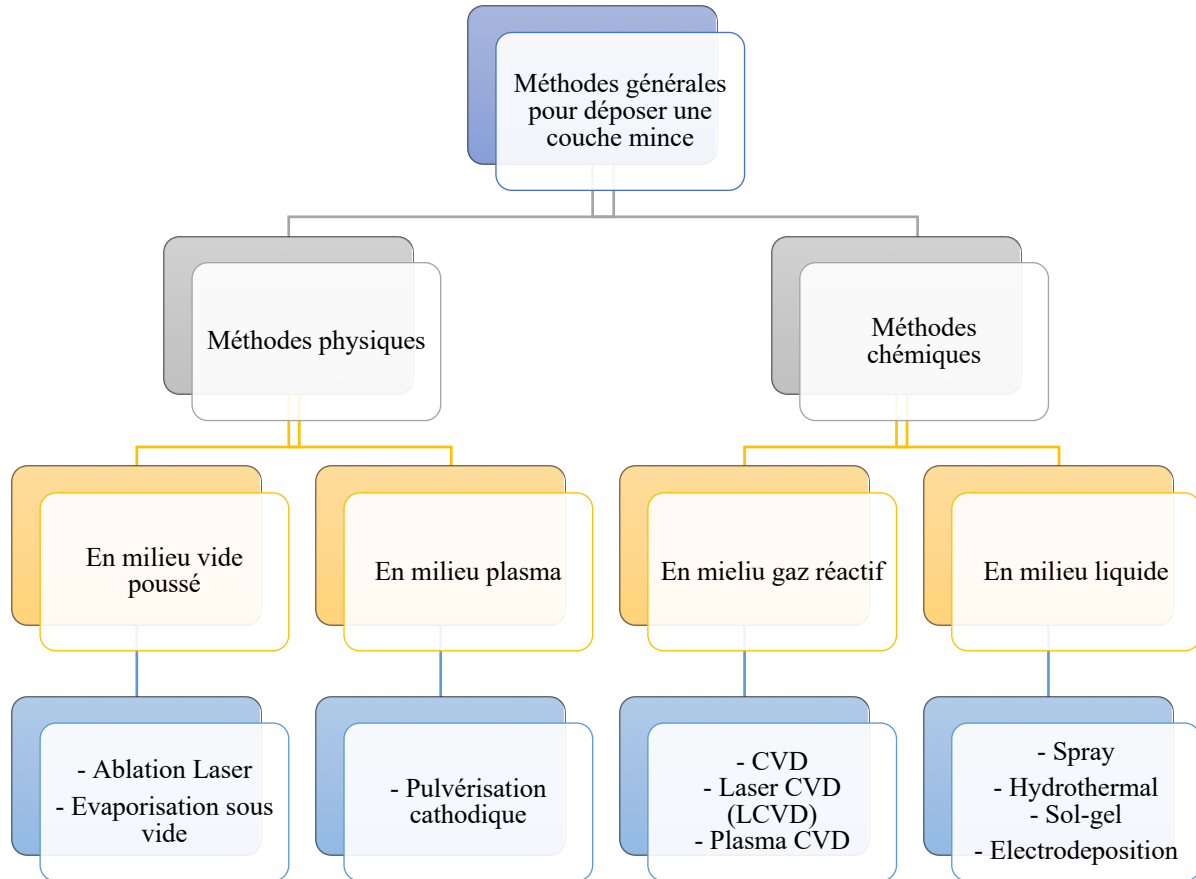


Figure 7: Les différentes méthodes de dépôt des couches

### 5.1 Les étapes de la croissance des couches minces :

Afin d'obtenir des films minces de bonne qualité utilisée dans diverses application industrielles et pour mieux comprendre les propriétés (physique, chimique, optique et électrique), les concepts liés à la nature des films doivent être assimilés de manière profonde. La condition idéale de la formation d'un film consiste à déposer le matériau atome par atome (ou molécule par molécule) et couche par couche avec un intervalle de temps approprié entre les deux dépôts successifs, de telle sorte qu'ils puissent occuper la configuration d'énergie potentielle minimale par rapport au substrat et ensuite sur les couches précédemment déposées[56].

Pour mieux comprendre les films minces, les propriétés suivantes présentent divers mécanismes qui se produisent à différents stades de croissance de la couche mince. Il existe plusieurs étapes

dans le processus de croissance, depuis la nucléation initiale des dépôts jusqu'à la formation finale d'une couche mince tridimensionnel homogène [56]:

### 5.1.1 Nucléation :

La nucléation est le processus primaire de tout dépôt. Le processus commun d'addition, adsorption, désorption, migrations, etc. d'atomes est appelé nucléation ou formation de petits amas qui est représenté schématiquement dans la (figure I.8.a).

### 5.1.2 Structure des îlots (Island structure) :

Les îles sont constituées de noyaux comparativement plus grands ( $>10 \text{ \AA}$ ) et généralement de nature tridimensionnel, leur hauteur étant toutefois bien inférieure à leurs dimensions latérales. La formation de ces îlots et leur croissance ont lieu soit par l'addition directe d'atomes provenant de la phase vapeur ou d'un autre environnement, soit par le processus de diffusion contrôlée (voir figure I.8.a). Le processus contrôlé par diffusion est couramment observé sauf à basse température du substrat.

### 5.1.3 Coalescence

Comme nous l'avons mentionné dans la deuxième étape, au fur et à mesure que les îlots grandissent, ils développent des formes caractéristiques et avec la poursuite de leur croissance, ils coalescent avec les îlots voisins en arrondissant leurs bords près de la région de jonction ou (neck) où ces dépôts prennent une structure liquide. La coalescence implique un transfert considérable de masse entre les îlots par diffusion. Les petits îlots disparaissent rapidement. Le processus ressemble au frittage de la poudre en vrac où les particules individuelles prennent des formes sphériques en raison de la diminution de leurs énergies de surface. Au cours de coalescence de deux îlots, qui se produit au niveau de leur cou (neck), une recristallisation ainsi qu'un recuit conduisant à des formes définies d'îlots plus grands (figure I.8.c et d).

### 5.1.4 Canal et trous

Au fur et à mesure que la coalescence se poursuit avec le dépôt, il en résulte un réseau du film avec des canaux entre eux (I.8.e).

Ces canaux ne restent pas vides, mais les noyaux secondaires commencent à se développer dans ces espaces vides du canal. Parfois, ces canaux ne sont pas complètement remplis, même si l'épaisseur du film augmente, ce qui laisse des trous ou des vides dans la masse agrégée (voir figure I.8.f). Plus l'épaisseur du film augmente, plus la taille de ces trous ou espaces vides diminue.

### 5.1.5 Film continu

Lorsque ces lacunes sont complètement comblées par les noyaux secondaires, les films deviennent continus. Cependant, il arrive souvent qu'un certain espace vide reste non comblé. Dans un film continu idéal, il ne devrait pas y avoir de vide dans la masse agrégée. Un tel

stade dans le film peut être atteint à partir d'une certaine épaisseur moyenne du film (figure I.8.g).

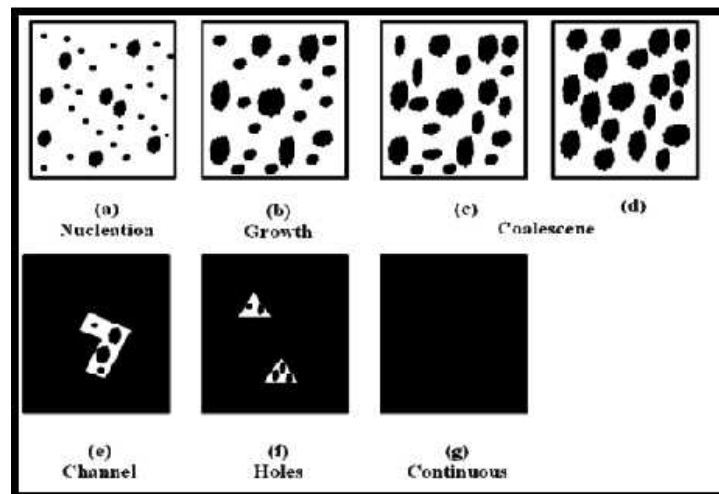


Figure 8: Les étapes de la croissance des couches minces [56]

## 5.2 Les différentes méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO et SnO<sub>2</sub> :

### 5.2.1 Dépôt physique par phase vapeur :

Les techniques de dépôt physique en phase vapeur constituent l'ensemble des techniques utilisées pour déposer des films minces sur un substrat en utilisant des procédés purement physiques. Les procédés PVD sont des techniques de dépôt sous vide respectueuses de l'environnement qui consistent en trois étapes fondamentales (Figure 9: Schéma de principe de la méthode de dépôt physique par phase vapeur [57]) :

- Vaporisation du matériau à partir d'une source solide assistée par un vide à haute température ou un plasma gazeux.
- Transport de la vapeur sous vide ou sous vide partiel jusqu'à la surface du substrat.
- Condensation sur le substrat pour générer des films minces.

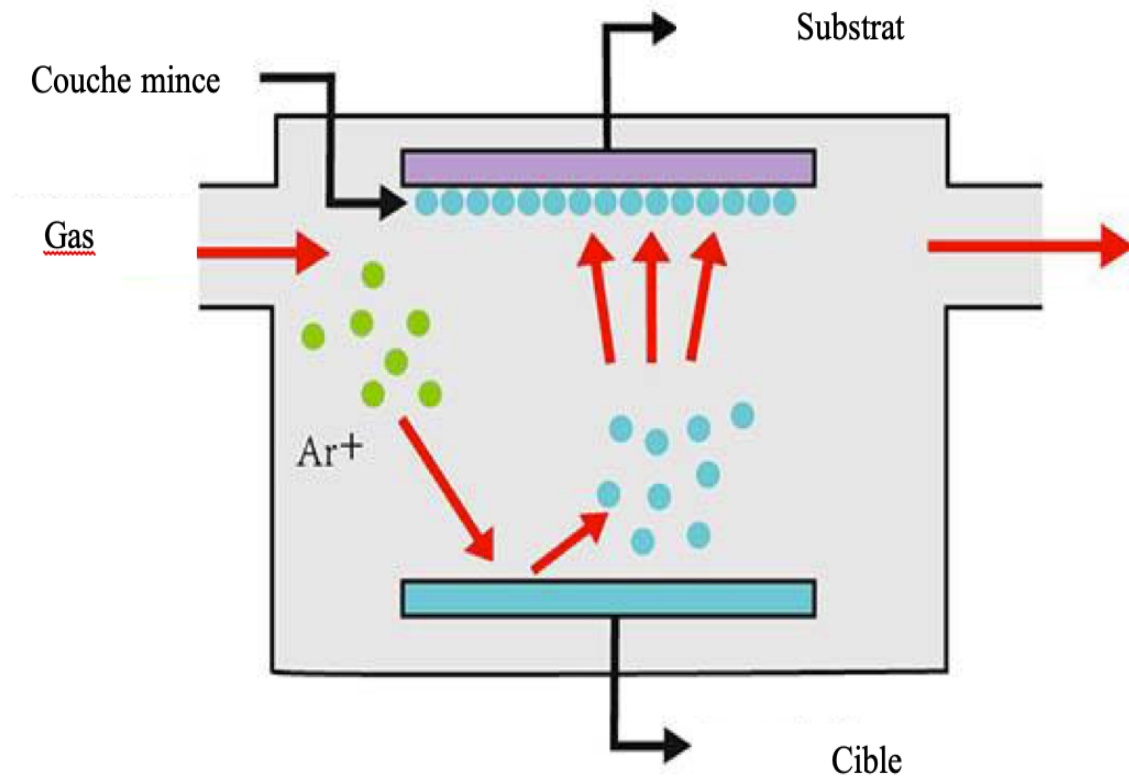


Figure 9: Schéma de principe de la méthode de dépôt physique par phase vapeur [57]

Le choix des techniques de dépôt PVD utilisées sont essentiellement de deux types :

- (i) L'évaporation thermique par effet de joule ou par l'utilisation d'un chauffage par faisceau d'électrons : est une technique de dépôt qui repose sur la vaporisation du matériau source en chauffant le matériau à l'aide des méthodes appropriées sous vide. Le vide est nécessaire pour permettre aux molécules de s'évaporer librement dans la chambre, et elles se condensent ensuite sur toutes les surfaces. Ce principe est le même pour toutes les technologies d'évaporation, seule la méthode utilisée pour chauffer (évaporer) le matériau source diffère. Il existe deux technologies d'évaporation populaires : l'évaporation par faisceau d'électrons et l'évaporation résistive[58].
- (ii) La pulvérisation cathodique (Un procédé non thermique) : est une technique assistée par plasma qui crée une vapeur à partir de la cible source par bombardement avec des ions gazeux accélérés (généralement de l'argon).

La pulvérisation est un procédé qui utilise le plasma et l'accélération des ions vers la surface d'un matériau cible solide. Le matériau est pulvérisé à partir de la cible et déposé sur la plaquette ; les atomes sont déposés pour former un revêtement extrêmement fin sur la surface des substrats. C'est une technique souvent utilisée pour déposer des films minces de semi-conducteurs, des CD, des lecteurs de disques et des dispositifs optiques. La technologie Si, très utilisée, permet une couverture modérée des étapes. Les films pulvérisés présentent une excellente uniformité, densité, pureté et adhérence. Il est possible de produire des alliages de composition précise par pulvérisation classique, ou des oxydes, nitrites et autres composés par pulvérisation réactive.

#### **5.2.1.1 Procédé de pulvérisation :**

- Les ions d'un gaz inerte sont accélérés dans la cible.
- La cible est érodée par les ions par transfert d'énergie et est éjectée sous forme de particules neutres.
- Les particules neutres de la cible traversent et sont déposées sous forme de film mince sur la surface des substrats.

#### **5.2.2 Dépôt par laser pulsé (PLD) :**

Avec la méthode de dépôt par laser pulsé (PLD), des films minces sont préparés par l'ablation d'une ou plusieurs cibles éclairées par un faisceau laser pulsé et focalisé (voir figure 1.10).

Il s'agit d'un procédé de dépôt physique en phase vapeur, réalisé dans un système sous vide, qui partage certaines caractéristiques de procédé avec l'épitaxie par faisceau moléculaire et certaines avec le dépôt par pulvérisation. Dans l'ablation par laser, chaque impulsion d'ablation fournit généralement un matériau suffisant pour le dépôt d'une sous-monocouche seulement de la phase souhaitée. La quantité de croissance du film par impulsion laser dépendra de nombreux paramètres expérimentaux, qui ont une forte influence sur les propriétés du film. Les paramètres liés au laser tels que la fluence laser, y compris la séparation cible-substrat, la pression du gaz de fond et la taille du spot laser, ainsi que la densité d'énergie du laser. Dans des conditions typiques, le taux de dépôt par impulsion laser peut varier de 0,001 à 1 Å° par impulsion[59].

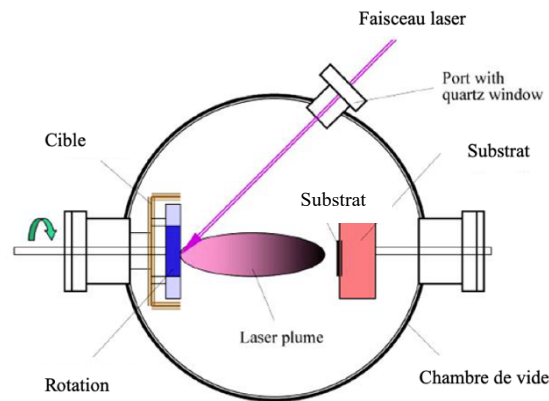


Figure 10: Schéma de principe de la méthode PLD (pulsed laser deposition)

Un autre problème potentiel de la méthode PLD est l'éjection de particules de l'ordre du micron lors du processus d'ablation. Ce phénomène est souvent observé lorsque la profondeur de pénétration de l'impulsion laser dans le matériau cible est importante. Si ces particules se déposent sur le substrat, elles posent des problèmes évidents pour la formation de structures de dispositifs multicouches.

L'utilisation de cibles d'ablation très denses et de longueurs d'onde d'ablation fortement absorbées par la cible tend à réduire ou à éliminer la formation de particules. Des techniques mécaniques ont été développées pour réduire la densité des particules dans le cas où la densité de la cible et l'optimisation de la longueur d'onde du laser ne parviennent pas à éliminer les particules [60].

Les avantages de la PLD résident dans la simplicité et la polyvalence des expériences. En utilisant des lasers UV pulsés de haute puissance et une chambre à vide, une variété de films d'oxyde stœchiométriques peut être cultivés dans un gaz de fond d'oxygène réactif sans avoir besoin de traitement supplémentaire.

### 5.2.3 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur est l'une des techniques les plus importantes pour produire des films minces de matériaux semi-conducteurs. La technique de dépôt chimique en phase vapeur implique la réaction d'une ou plusieurs espèces gazeuses sur une surface solide (substrat). La combinaison chimique est transportée vers la surface chauffée où elle se décompose, laissant le matériau sur la surface chauffée migrer vers le film en croissance, comme le montre la figure I.11. La nature du processus de décomposition varie en fonction de la composition des espèces volatiles de transport.

Les conditions de décomposition doivent être telles que la réaction ne se produise qu'à la surface ou à proximité de la surface du substrat, et non à l'état gazeux, afin d'éviter la formation de dépôts pulvérulents qui peuvent rendre les films flous, ce procédé nécessitant des précurseurs volatils et stables. Les précurseurs utilisables pour le CVD peuvent être classés dans les catégories suivantes : halogénures, hydrures, composés organiques métalliques, alkyles, alcoxydes, carbonyles, dialylimides et dicétonates, pour n'en citer que quelques-uns.

Le dépôt chimique en phase vapeur est utilisé pour déposer une couche mince de matériau solide dans diverses applications comme la fabrication de nouvelles poudres, de fibres, de préformes de composites céramiques, de revêtements pour la résistance à la corrosion et à l'usure, et de diamants synthétiques. C'est la technique la plus utilisée dans la micro-fabrication de circuits intégrés pour les couches d'oxyde et de nitrure des plaquettes.

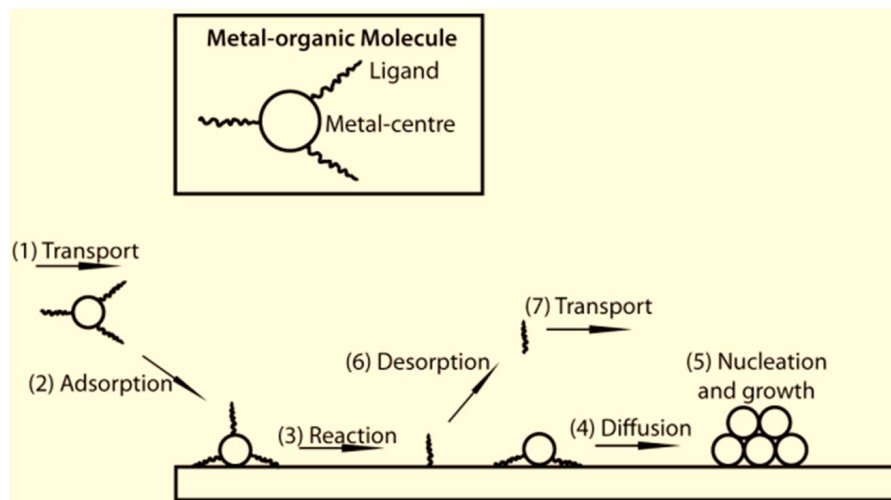


Figure 11: Schéma du principe de dépôt par le procédé CVD [9]

#### 5.2.4 Procédé Sol-Gel :

Le procédé sol-gel, comme son nom l'indique, implique l'évolution de réseaux inorganiques par la formation d'une suspension colloïdale (sol) et la gélification du sol pour former un réseau dans une phase liquide continue (gel)[61]. Les précurseurs utilisés pour la synthèse de ces colloïdes consistent en un élément métallique ou métalloïde entouré de divers ligands réactifs. Les alcoxydes métalliques sont les plus populaires car ils réagissent facilement avec l'eau.

Lorsque des gels inorganiques monolithiques ont été formés à basse température et convertis en verres sans processus de fusion à haute température, grâce à ce processus, des matériaux d'oxyde inorganique homogènes avec des propriétés souhaitables de dureté, de transparence optique, de durabilité chimique, de porosité sur mesure et de résistance thermique, peuvent être produits à température ambiante, par opposition aux températures de fusion beaucoup plus élevées requises pour la production de verres inorganiques conventionnels [62]. Les utilisations

spécifiques de ces verres et céramiques produits par sol-gel sont dérivées des différentes formes de matériaux générées à l'état de gel, c'est-à-dire des monolithes, des films, des fibres et des poudres monochromes. Parmi les nombreuses applications spécifiques, citons l'optique, les films protecteurs et poreux, les revêtements optiques, les isolants pour fenêtres, les revêtements diélectriques et électroniques, les supraconducteurs à haute température, les fibres de renforcement, les charges et les catalyseurs [62].

#### 5.2.4.1 Dip Coating:

Dans un procédé de dépôt par immersion ( dip coating ) , un substrat est plongé dans une solution de revêtement liquide et est ensuite retiré de la solution en contrôlant la vitesse de retrait comme décrit dans la figure I.12.a En général, l'épaisseur augmente lorsque la vitesse de retrait est plus rapide. La mesure de l'épaisseur se fait par l'équilibre des forces au point de stagnation sur la surface du liquide. L'épaisseur est principalement affectée par la viscosité du fluide, sa densité et la tension superficielle. Par conséquent, une vitesse de traînage plus rapide attire plus de liquide sur le substrat avant qu'il n'ait le temps de redescendre dans la solution, ce qui devrait se produire. Cette méthode est excellente pour produire des couches uniformes de haute qualité, mais elle exige un contrôle précis et un environnement propre. Le dépôt appliqué peut rester humide pendant plusieurs minutes jusqu'à ce que le solvant s'évapore. Ce processus peut être accéléré par un séchage à chaud.

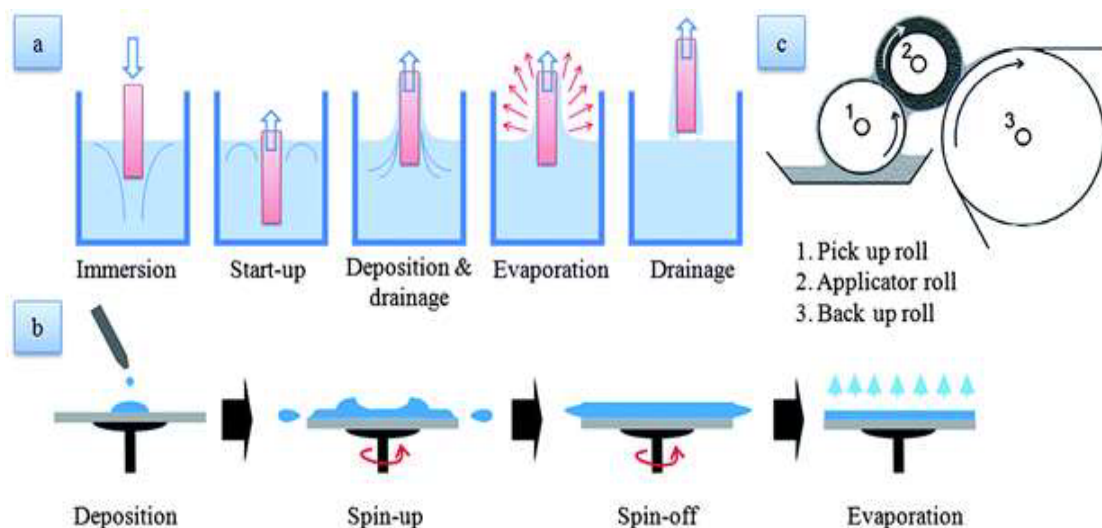


Figure 12: Schéma de principe du procédé Sol-Gel: (a) deep-coating et (b) spin-coating[63]

#### 5.2.4.2 Dépôt par la méthode Spin-Coating (centrifugation):

Le précurseur est déposé au centre d'un substrat en rotation qui s'étale ensuite rapidement et fait s'évaporer le solvant, voir figure 1.10. Le dépôt spin coating est un procédé efficace qui consiste à déposer une petite flaque d'une solution au centre d'un substrat, puis à faire tourner le substrat à grande vitesse (généralement autour de 3000 tr/min). L'accélération centripète fait que la plus grande partie de la résine s'étend jusqu'au bord du substrat et finit par s'en détacher, laissant une couche mince de matériau à la surface. L'épaisseur finale du film et les autres propriétés dépendront de la nature du matériau fluide (viscosité, vitesse de séchage, pourcentage de solides, tension superficielle, etc.) et des paramètres choisis pour le processus de rotation. Des facteurs tels que la vitesse de rotation finale, l'accélération, et l'évacuation des fumées, affectent les propriétés des couches minces déposées. L'un des facteurs les plus importants de spin-coating est la répétition, comme des variations subtiles dans les paramètres qui définissent un processus de spin-coating peuvent entraîner des variations drastiques dans la couche déposée.

### 5.3 Les applications de ZnO et de SnO<sub>2</sub> :

Ces oxydes métalliques sont des matériaux largement utilisés car de nombreuses applications industrielles recherchent cette combinaison de transparence optique et de conductivité. Les différentes nanostructures de ces oxydes métalliques ont des propriétés physiques et optiques différentes, choses qui les rendent appropriées pour différents dispositifs comme blocs de construction dans divers domaines d'application tels que les contacts conducteurs transparents [4], les capteurs[5,6], les diodes laser[7], les cellules solaires [8], Écran plat, Fenêtre antigel, Fenêtres qui réfléchissent la chaleur (bâtiments, fours, etc.), Dissiper les charges statiques, et de nombreuses autres applications. Pour chacune de ces applications, l'oxyde métallique est sélectionné, en fonction des exigences de fabrication et d'autres attributs requis par l'application (stabilité à certains éléments spécifiques...).

Tableau 3: : quelques applications pour les oxydes métalliques de ZnO et SnO<sub>2</sub> en couche mince et sous forme de nanoparticules :

Les applications des couches massifs :	Les applications des nanoparticules :
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Peintures</li> <li>-Diodes lasers UV</li> <li>-Cellules photovoltaïques.</li> <li>-Des traceurs biologiques</li> <li>-L'alimentation du bétail</li> <li>-L'industrie pharmaceutique</li> <li>- L'industrie du caoutchouc et les plastiques</li> <li>-Dispositifs à onde acoustique de surface</li> <li>-Capteurs à gaz conducteurs</li> <li>-Diodes électroluminescentes</li> <li>- Cellules solaires basés sur le Si-H</li> <li>-Sondes de gaz</li> <li>-Fenêtres optiques comme électrodes pour des piles solaires</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Céramique</li> <li>-Produits alimentaires(additif)</li> <li>-Fabrication du béton. (additif)</li> <li>-Protection contre les rayons ultraviolets</li> <li>-La protection de dispositifs électroniques</li> <li>-Crèmes solaires (ZnO).</li> <li>-Caoutchouc et des cigarettes.</li> <li>-Réacteurs photo catalytiques</li> <li>- Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote.</li> </ul>

## **6 Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique qui résume les généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>). Une approche de leurs essentielles et multiples propriétés telles que, les propriétés cristallographiques, physico-chimiques, optiques et électriques.

## 7 Référence :

- [1] C. Duval, R. Duval, Dictionnaire de la Chimie et de ses Applications, 3. ed, Technique et Documentation, Paris, 1978.
- [2] D.F. Shriver, P.W. Atkins, A. Pousse, Chimie inorganique, De Boeck Université, Bruxelles, 2001.
- [3] R. Ghomri, Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé, PhD Thesis, Université Badji Mokhtar Annaba, 2017. <https://biblio.univ-annaba.dz/wp-content/uploads/2017/05/These-Ghomri-Rim.pdf>.
- [4] Y. Li, M. Wu, Y. Sun, S. Yu, High-performance flexible transparent conductive thin films on PET substrates with a CuM/AZO structure, *J Mater Sci: Mater Electron.* 30 (2019) 13271–13279. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01690-6>.
- [5] S. Kanaparthi, S. Govind Singh, Highly sensitive and ultra-fast responsive ammonia gas sensor based on 2D ZnO nanoflakes, *Materials Science for Energy Technologies.* 3 (2020) 91–96. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.10.010>.
- [6] S.A.R. Alavi-Tabari, M.A. Khalilzadeh, H. Karimi-Maleh, Simultaneous determination of doxorubicin and dasatinib as two breast anticancer drugs uses an amplified sensor with ionic liquid and ZnO nanoparticle, *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 811 (2018) 84–88. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.01.034>.
- [7] G. Deng, Y. Zhang, Y. Yu, X. Han, Y. Wang, Z. Shi, X. Dong, B. Zhang, G. Du, Y. Liu, High-Performance Ultraviolet Light-Emitting Diodes Using n-ZnO/p-hBN/p-GaN Contact Heterojunctions, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 6788–6792. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b21894>.
- [8] A. Wibowo, M.A. Marsudi, M.I. Amal, M.B. Ananda, R. Stephanie, H. Ardy, L.J. Diguna, ZnO nanostructured materials for emerging solar cell applications, *RSC Adv.* 10 (2020) 42838–42859. <https://doi.org/10.1039/D0RA07689A>.
- [9] F. Bouaichi, Deposition and analysis of Zinc Oxide thin films elaborated using spray pyrolysis for photovoltaic applications, doctoral, University Mohamed Khider of Biskra, 2019. <http://thesis.univ-biskra.dz/4533/> (accessed July 5, 2021).
- [10] K. Kihara, G. Donnay, Anharmonic thermal vibrations in ZnO Model: 3-c, at T = 473 K, (1985). <https://www.crystallography.net/cod/9004181.html> (accessed July 5, 2021).
- [11] A. Wander, N.M. Harrison, An ab initio study of ZnO(10 $\bar{1}$ 0), *Surface Science.* 457 (2000) L342–L346. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00418-0](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00418-0).
- [12] S. Menakh, Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO, Doctorat, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, 2010.
- [13] L. Herissi, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques, PhD Thesis, Thèse de doctorat en sciences, Université Oum El Bouaghi, Algérie, 2016.
- [14] M.W. Allen, P. Miller, R.J. Reeves, S.M. Durbin, Influence of spontaneous polarization on the electrical and optical properties of bulk, single crystal ZnO, *Applied Physics Letters.* 90 (2007) 062104.
- [15] X. Gao, X. Li, W. Yu, Flowerlike ZnO nanostructures via hexamethylenetetramine-assisted thermolysis of zinc- ethylenediamine complex, *The Journal of Physical Chemistry B.* 109 (2005) 1155–1161.
- [16] S. Hafri, Étude de la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologi, 2015.
- [17] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 988–990. <https://doi.org/10.1063/1.1384478>.
- [18] A.C. Tuan, J.D. Bryan, A.B. Pakhomov, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D.E. McCready, D. Gaspar, M.H. Engelhard, J.W. Rogers Jr, K. Krishnan, Epitaxial growth and properties of cobalt-doped ZnO on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single-crystal substrates, *Physical Review B.* 70

(2004) 054424.

- [19] P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J.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.
- [20] N.S. Norberg, K.R. Kittilstved, J.E. Amonette, R.K. Kukkadapu, D.A. Schwartz, D.R. Gamelin, Synthesis of colloidal Mn<sup>2+</sup>: ZnO quantum dots and high-TC ferromagnetic nanocrystalline thin films, *Journal of the American Chemical Society*. 126 (2004) 9387–9398.
- [21] A.S. Pereira, M. Peres, M.J. Soares, E. Alves, A. Neves, T. Monteiro, T. Trindade, Synthesis, surface modification and optical properties of Tb<sup>3+</sup>-doped ZnO nanocrystals, *Nanotechnology*. 17 (2006) 834.
- [22] C. Messaoudi, S. Abd-lefdil, D. Sayah, M. Cadene, ZnO layers prepared by spray pyrolysis\*, *The European Physical Journal - Applied Physics*. 1 (1998) 181–184. <https://doi.org/10.1051/epjap:1998134>.
- [23] I. Shalish, H. Temkin, V. Narayanamurti, Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires, *Physical Review B*. 69 (2004) 245401.
- [24] C.H. Lee, L.Y. Lin, Characteristics of spray pyrolytic ZnO thin films, *Applied Surface Science*. 92 (1996) 163–166.
- [25] V. Srikant, D.R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, *Journal of Applied Physics*. 83 (1998) 5447–5451. <https://doi.org/10.1063/1.367375>.
- [26] S. Faÿ, A.V. Shah, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, n.d.
- [27] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B*. 54 (1996) 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [28] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, p-type ZnO layer formation by excimer laser doping, *Physica Status Solidi (b)*. 229 (2002) 911–914.
- [29] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, doctoral, Université Mohamed Khider-Biskra, 2012. <http://thesis.univ-biskra.dz/4166/> (accessed July 6, 2021).
- [30] M. Rezaei, A. Habibi-Yangjeh, Simple and large scale refluxing method for preparation of Ce-doped ZnO nanostructures as highly efficient photocatalyst, *Applied Surface Science*. 265 (2013) 591–596. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.053>.
- [31] Z.L. Wang, J. Song, Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays, *Science*. 312 (2006) 242–246. <https://doi.org/10.1126/science.1124005>.
- [32] A. Richardt, A.-M. Durand, Le vide: les couches minces, les couches dures, In Fine, Neuilly, Francia, 1994.
- [33] A. Rahmani, L. Remache, M. Guendouz, M. s. Aida, Z. Hebboul, Impact of the meso-PSi substrate on ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique for UV photodetectors, *Appl. Phys. A*. 127 (2021) 396. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04548-z>.
- [34] D. Taïnoff, Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques des nanoparticules de ZnO, phdthesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2009. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00507281> (accessed July 6, 2021).
- [35] M.L. Kahn, M. Monge, V. Collière, F. Senocq, A. Maisonnat, B. Chaudret, Size- and Shape-Control of Crystalline Zinc Oxide Nanoparticles: A New Organometallic Synthetic Method, *Advanced Functional Materials*. 15 (2005) 458–468. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400113>.
- [36] G.N. Dar, Metal oxide nanostructures and their applications, PhD Thesis, 2015.
- [37] A. Fernández-Pérez, G. Marbán, Room temperature sintering of polar ZnO nanosheets: III-Prevention, Microporous and Mesoporous Materials. 294 (2020) 109836. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109836>.

- [38] Z.L. Wang, ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology, *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 64 (2009) 33–71. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.02.001>.
- [39] Y. Song, F. Chen, Y. Zhang, S. Zhang, F. Liu, P. Sun, X. Yan, G. Lu, Fabrication of highly sensitive and selective room-temperature nitrogen dioxide sensors based on the ZnO nanoflowers, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 287 (2019) 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.146>.
- [40] H. Dong, J. Zhou, S. Virtanen, Fabrication of ZnO nanotube layer on Zn and evaluation of corrosion behavior and bioactivity in view of biodegradable applications, *Applied Surface Science*. 494 (2019) 259–265. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.165>.
- [41] Z. Rafiee, H. Roshan, M.H. Sheikhi, Low concentration ethanol sensor based on graphene/ZnO nanowires, *Ceramics International*. (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.111>.
- [42] X. Liu, C. Chen, Mxene enhanced the photocatalytic activity of ZnO nanorods under visible light, *Materials Letters*. 261 (2020) 127127. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127127>.
- [43] A. Louiza, Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, PhD Thesis, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2012.
- [44] E.-H. Benyahia, Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO, Université Mentouri Constantine, 2012.
- [45] T.J. Jacobsson, Synthesis and characterisation of ZnO nanoparticles, Uppsala University Sweden, 2010.
- [46] K. Suito, N. Kawai, Y. Masuda, High pressure synthesis of orthorhombic SnO<sub>2</sub>, *Materials Research Bulletin*. 10 (1975) 677–680. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(75\)90050-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(75)90050-1).
- [47] L.E. Depero, C. Perego, L. Sangaletti, G. Sberveglieri, X-ray Diffraction and Modelling Studies of Multilayer SnO<sub>2</sub> Thin Film Gas Sensors, *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. 403 (1995).
- [48] J. Maier, W. Göpel, Investigations of the bulk defect chemistry of polycrystalline Tin(IV) oxide, *Journal of Solid State Chemistry*. 72 (1988) 293–302. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90032-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90032-1).
- [49] G. Lu, L.E. Ocola, J. Chen, Room-Temperature Gas Sensing Based on Electron Transfer between Discrete Tin Oxide Nanocrystals and Multiwalled Carbon Nanotubes, *Advanced Materials*. 21 (2009) 2487–2491. <https://doi.org/10.1002/adma.200803536>.
- [50] S.S. Pan, C. Ye, X.M. Teng, H.T. Fan, G.H. Li, Preparation and characterization of nitrogen-incorporated SnO<sub>2</sub> films, *Appl. Phys. A*. 85 (2006) 21–24. <https://doi.org/10.1007/s00339-006-3659-0>.
- [51] R.E. Presley, C.L. Munsee, C.-H. Park, D. Hong, J.F. Wager, D.A. Keszler, Tin oxide transparent thin-film transistors, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 2810–2813. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/20/006>.
- [52] H. Widjaja, K. Sekizawa, K. Eguchi, Low-Temperature Oxidation of Methane over Pd Supported on SnO<sub>2</sub>-Based Oxides, *BCSJ*. 72 (1999) 313–320. <https://doi.org/10.1246/bcsj.72.313>.
- [53] H. Abdelkader, Dépôt et Caractérisation des Electrodes en Couches Minces Transparentes et Conductrices, PhD Thesis, These de doctorat. Université des frères Mentouri Constantine, 2016.
- [54] S. Amara, Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques, PhD Thesis, 2018.
- [55] H.O. Pierson, H.O. Pierson, Handbook of chemical vapor deposition [ie deposition](CVD), (1999).

- [56] R.M. Trommer, Obtenção e caracterização de revestimentos de hidroxiapatita sobre substratos de aço inoxidável 316L utilizando a técnica de deposição química de vapor assistida por chama, (2006).
- [57] M. OTHMANE, Synthesis and characterization of Zinc Oxide (ZnO) Thin films deposited by spray pyrolysis for applying: electronics and photonics, PhD Thesis, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA, 2018.
- [58] R.G. Sharafutdinov, S.Ya. Khmel, V.G. Shchukin, M.V. Ponomarev, E.A. Baranov, A.V. Volkov, O.I. Semenova, L.I. Fedina, P.P. Dobrovolsky, B.A. Kolesov, Gas-jet electron beam plasma chemical vapor deposition method for solar cell application, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 89 (2005) 99–111. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.01.012>.
- [59] Analysis of Growing Films of Complex Oxides by RHEED | MRS Bulletin | Cambridge Core, (n.d.). <https://www.cambridge.org/core/journals/mrs-bulletin/article/abs/analysis-of-growing-films-of-complex-oxides-by-rheed/19A564851612D9BC7E174637AE385C3A> (accessed July 8, 2021).
- [60] E.V. Pechen, A.V. Varlashkin, S.I. Krasnosvobodtsev, B. Brunner, K.F. Renk, Pulsed-laser deposition of smooth high-T<sub>c</sub> superconducting films using a synchronous velocity filter, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 2292–2294. <https://doi.org/10.1063/1.113264>.
- [61] O. Lev, M. Tsionsky, L. Rabinovich, V. Glezer, S. Sampath, I. Pankratov, J. Gun, Organically modified sol-gel sensors, *Analytical Chemistry*. 67 (1995) 22A-30A.
- [62] K.D. Keefer, Structure and Growth of Silica Condensation Polymers, in: *Silicon-Based Polymer Science*, American Chemical Society, 1989: pp. 227–240. <https://doi.org/10.1021/ba-1990-0224.ch013>.
- [63] C. Khelifi, Tin dioxide SnO<sub>2</sub> thin films deposited by ultrasonic spray technique: Properties and Applications, PhD Thesis, University of Med Khider Biskra, 2018.



## *Chapitre 2 :*

# *Principes fondamentaux du silicium poreux et applications*

Dans ce chapitre, le processus de formation du silicium poreux est expliqué. Ce procédé est une attaque électrochimique des substrats de silicium dans les solutions contenant d'acide fluorhydrique. Le processus de gravure électrochimique a été décrit dans un premier temps ainsi que les différentes étapes de la formation du silicium poreux. Les paramètres d'anodisation qui influencent les caractéristiques finales des couches fabriquées sont également discutés. Enfin, différentes applications du silicium poreux sont présentées.

## 1 Historique :

Le silicium poreux ou (PSi : Pours silicon en anglais) est l'une des substances les plus importantes en raison de ses caractéristiques morphologiques, électriques et mécaniques parfaites, le PSi convient à l'industrie de la microélectronique basée sur le silicium et c'est un matériau peu coûteux[1]. Il est devenu un matériau intéressant en raison de sa grande surface dans un petit volume (rapport d'aspect élevé). Cette caractéristique rend le silicium poreux précieux comme forme de la face cristalline du silicium dans les applications spectroscopiques et les capteurs chimiques.

Les éléments attractifs des structures de silicium poreux sont la surface élevée, ainsi qu'une fabrication contrôlable des couches poreuses en utilisant le processus d'anodisation, tout en considérant la formation de la diversité des pores (de morphologie et de taille différentes), allant de quelques nanomètres jusqu'à micromètres.

Le silicium poreux a été découvert en 1956 par Uhlir [2] dans le cadre des expériences d'électropolissage des substrats de silicium à l'aide d'un électrolyte contenant de l'acide fluorhydrique (HF). Il a trouvé que dans des conditions appropriées de courant appliqué et de composition de la solution, le silicium ne disparaissait pas uniformément et des trous fins étaient créés, ils se propageaient principalement dans la direction du substrat. La formation de silicium poreux a donc été obtenue par dissolution électrochimique des substrats de silicium dans les solutions aqueuses ou éthanoïques de HF. Dans les années 1970 et 1980, l'intérêt pour le silicium poreux s'est accru car la surface élevée du silicium poreux a été trouvée utile comme modèle de la surface du silicium cristallin dans les études spectroscopiques[3,4], comme précurseur pour générer des couches d'oxyde épaisses sur silicium, et comme couche diélectrique dans les capteurs chimiques basés sur la capacité[5]. Dans les années 1990, Leigh Canham a publié ses résultats sur la luminescence rouge [6,7] du silicium poreux, qui s'expliquait par le confinement quantique des porteurs dans les nanocristaux de silicium présent dans les parois des pores. Depuis lors, l'intérêt des chercheurs et des technologues pour ce matériau (ainsi que pour d'autres semi-conducteurs poreux) ne cesse de croître et le nombre de publications consacrées à cette classe de matériaux augmente chaque année.

La découverte de l'émission efficace de lumière visible par le silicium poreux a entraîné une explosion des travaux visant à créer des commutateurs optoélectroniques, des écrans et des lasers à base de silicium. Au cours des vingt dernières années, les propriétés optiques du silicium poreux sont devenues un domaine de recherche très intense [8]. Le silicium poreux est

un matériau très prometteur en raison de ses excellentes propriétés mécaniques et thermiques, de sa compatibilité évidente avec la microélectronique à base de silicium[1] et de son faible coût. Sa grande surface dans un petit volume, ses tailles de pores contrôlables, sa chimie de surface pratique et la possibilité de moduler son indice de réfraction en fonction de la profondeur font du silicium poreux un matériau diélectrique approprié pour la formation de multicouches. Les vides dans le silicium poreux ont été remplis de matériaux chimiques et biologiques, les différentes molécules entraînant des changements dans les principales propriétés optiques du substrat. Cela permet d'augmenter l'intérêt des chercheurs pour les différentes applications de détection [4]

## 2 Formation du silicium poreux :

Le silicium poreux peut être fabriqué à l'aide de diverses procédures, notamment des techniques physiques, physicochimiques, chimiques et électrochimiques. Cependant, deux méthodes principales sont généralement largement appliquées : (i) la gravure électrochimique et (ii) la gravure par voie chimique (stain-etching).

La gravure électrochimique est connue comme une approche d'anodisation et représente la méthode de base pour fabriquer le silicium poreux par la dissolution électrochimique de substrats de Si dans des électrolytes HF aqueux ou éthanoïques dont la concentration varie de 20 à 50 % [9,10]. La méthode peut être conduite de manière galvanostatique ou potentiostatique, mais il est préférable de travailler à courant constant car cela permet de mieux contrôler la porosité et l'épaisseur des couches fabriquées. Le substrat de Si agit comme une anode et la contre-électrode est généralement un platine. La cellule électrochimique doit être fabriquée dans un matériau résistant aux HF, comme le Téflon. La densité de courant anodique peut varier de 1 à 100 mA/cm<sup>2</sup> pour une large période d'anodisation. À des surtensions anodiques plus élevées, l'électropolissage se produit et la surface devient lisse et plane.

Contrairement aux substrats Si de type p, les substrats de type n (en particulier les substrats faiblement dopés) doivent être éclairés pendant l'anodisation afin de générer des trous qui sont nécessaires aux processus de dissolution du Si.

La figure 1 illustre une conception couramment utilisée pour une cellule électrochimique fabriquée à partir d'un matériau résistant au HF, généralement de la résine de trifluoroéthylène, avec un fil de Pt comme contre-électrode [11].

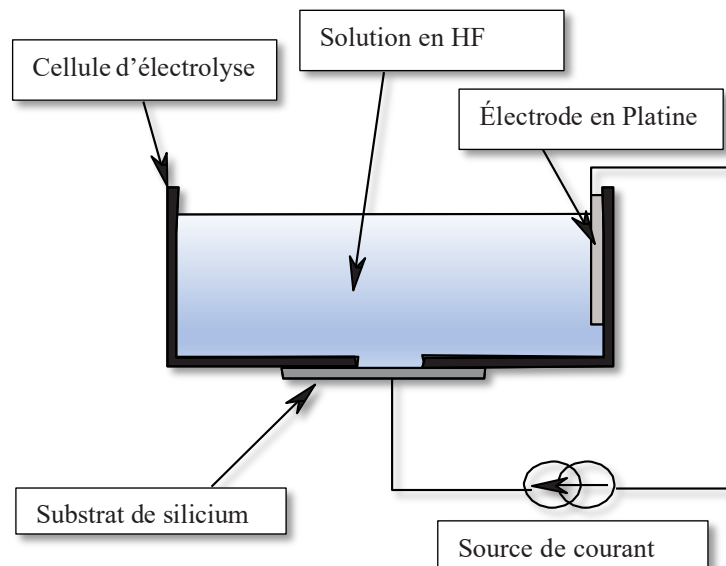


Figure 13: Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour la fabrication de silicium poreux[11].

Cette cellule est connue sous le nom de cellule o-ring et pourrait fournir une distribution de densité de courant raisonnablement homogène sur l'électrode de travail en silicium. Une plaque de cuivre est généralement placée à l'arrière du silicium, agissant comme un collecteur de courant et fournissant le contact électrique. Le contact doit être ohmique pour obtenir des résultats reproductibles. D'autre part, la gravure pourrait produire des couches poreuses en immergeant les substrats de Si dans des solutions HF contenant un certain agent oxydant (généralement  $\text{HNO}_3$ ) [12]. Dans ce cas, ni une polarisation externe (pour le p-Si) ni une illumination (pour le n-Si) ne sont nécessaires, et la réaction se déroule au potentiel de circuit ouvert. La méthode est plus simple que l'anodisation, cependant les couches ne sont pas homogènes et l'épaisseur n'est que de quelques  $\mu\text{m}$  par rapport à environ  $100 \mu\text{m}$  ou plus qui peuvent être obtenus par la procédure d'anodisation.

Avant de commencer la gravure électrochimique, il est essentiellement important de déterminer la densité de courant la plus appropriée à la formation des pores. La variation de la densité de courant et du potentiel d'un substrat de Si immergé dans la solution d'anodisation est illustrée à la figure 2.

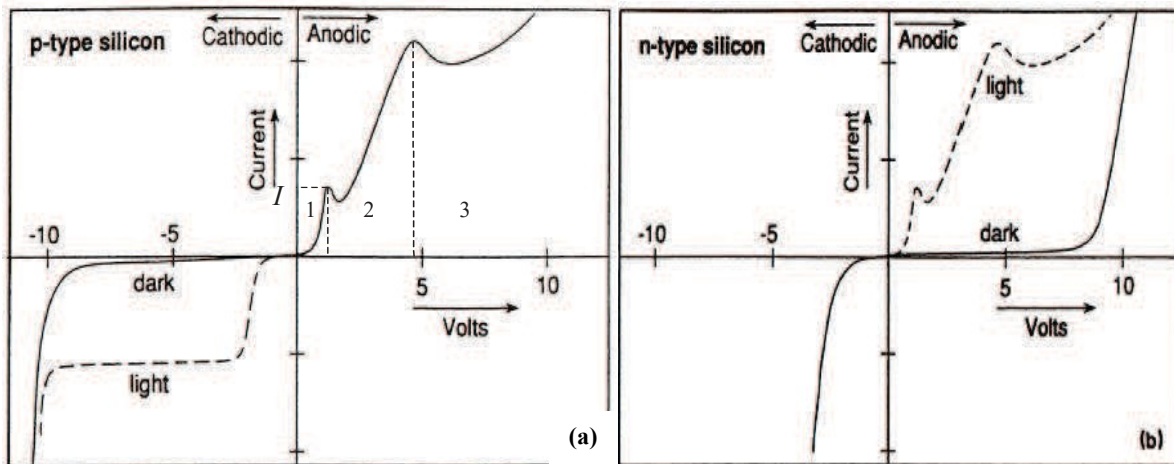


Figure 14: Représentation de la caractéristique courant-tension  $I(V)$  pour (a) un substrat de type p et (b) un substrat de type n [3,4,5].

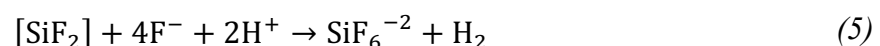
La courbe (a) montre le comportement caractéristique du système Si/HF en utilisant un substrat de silicium de type p dans une solution de HF. Une croissance exponentielle initiale du courant avec le potentiel appliqué qui atteint une valeur maximale. A un potentiel de plus en plus positif, le système entre dans le régime d'électropolissage. La valeur de courant appropriée à laquelle la couche poreuse est formée devrait se situer dans la région (1) de formation des pores. Aux valeurs de potentiel élevées de la région (3), l'électropolissage de l'électrode de silicium se produit et par conséquent la formation stable des pores n'est pas prévue. La région (2) est une étape de transition, où les processus de formation des pores et d'électropolissage sont en concurrence.

La gravure électrochimique du silicium dans un électrolyte HF dans le régime de formation des pores, Figure 2 (région 1), se déroule via une réaction d'oxydation à deux électrons selon les équations suivantes[13] :

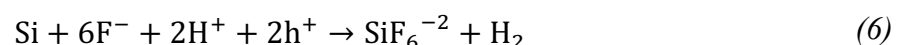
Étape électrochimique :



Étape chimique :



Réaction nette :



Dans le cas d'un substrat de silicium de type n, la formation de silicium poreux se produit sous lumière, parce que la réaction électrochimique responsable de la gravure nécessite l'ajout de

trous. Dans le cas des substrats de type p les trous sont majoritaires, alors ils sont photogénérés dans le cas des substrats de type n.

### 3 Mécanismes de formation du silicium poreux

Pour expliquer la formation du silicium poreux, plusieurs modèles chimiques ont été proposés. Lehmann et Gosele ont proposés un modèle qui passe par plusieurs étapes montrées dans la figure 3 :

1. En l'absence de trous électroniques, une surface de silicium saturée en hydrogène est pratiquement exempte d'attaque par les ions fluorure dans l'électrolyte à base de HF. La polarisation induite entre les atomes d'hydrogène et de silicium est faible car l'affinité électronique de l'hydrogène est environ celle du silicium.
2. Si un trou atteint la surface, une attaque sur une liaison Si-H par un ion de fluorure peut se produire et une liaison Si-F est formée.
3. La liaison Si-F provoque un effet de polarisation permettant à un deuxième ion de fluor d'attaquer et de remplacer la liaison hydrogène restante. Deux atomes d'hydrogène peuvent alors se combiner, en injectant un électron dans le substrat.
4. La polarisation induite par les liaisons Si-F réduit la densité électronique des liaisons arrière Si-Si restantes, ce qui les rend susceptibles d'être attaquées par le HF de telle sorte que les atomes de surface de silicium restants soient liés aux atomes d'hydrogène.
5. La molécule de tétrafluorure de silicium réagit avec le HF pour former le fluoroanion SiF<sub>3</sub><sup>-</sup> très stable. La surface revient à son état "neutre" jusqu'à ce qu'un autre trou soit disponible.

Des bulles d'hydrogène accompagnent ces réactions. Ils se rassemblent à la surface de silicium arrêtant localement la réaction par la limitation de contact avec la solution HF. Pour éviter ce problème, on ajoute l'éthanol comme surfactant à la solution utilisée pour diminuer la tension surfacique et favoriser le détachement des bulles.

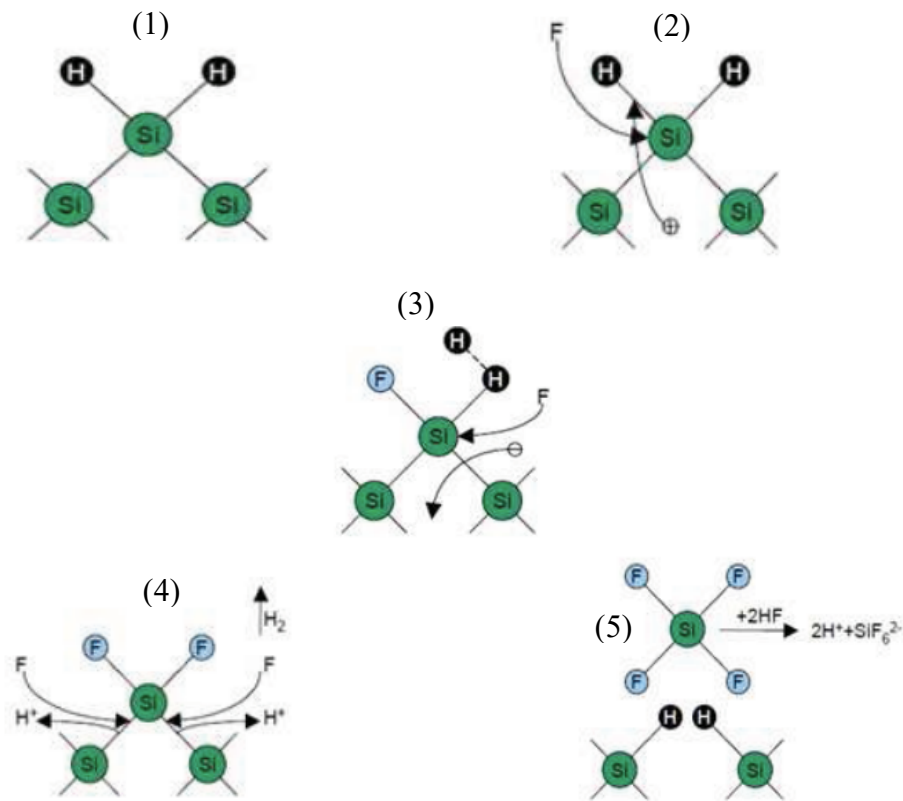


Figure 15: Étapes de formation de Silicium poreux par anodisation électrochimique.

## 4 Propriétés du silicium poreux :

### 4.1 Porosité et épaisseur :

L'une des principales caractéristiques de la couche poreuse est la porosité. Elle est connue comme une proportion d'espaces vides dans la matrice poreuse et peut être calculée simplement par des mesures gravimétriques [14]. Les caractéristiques optiques et électriques d'un P<sub>Si</sub> spécifique pour une application spécifique dépendent réellement des niveaux de porosité de la couche [15]. Les aspects qui déterminent la porosité de silicium poreux sont : le dopage du substrat de Si, le courant de gravure, le temps de gravure et les conditions d'illumination pendant la gravure. La relation entre la porosité et la densité de courant en fonction du dopage est illustrée dans la figure (2.3), cette figure montre comment la porosité augmente avec une augmentation de la densité de courant et une diminution du niveau de dopage du Si. La dépendance de la porosité de P<sub>Si</sub> par rapport au temps de gravure est illustrée dans la Fig. (2.4).

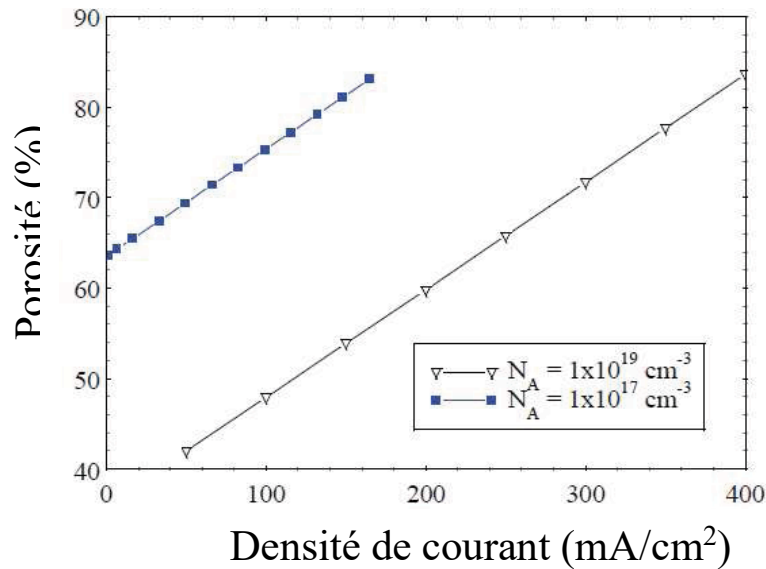


Figure 16: Courbe de porosité (densité de courant) pour un substrat de silicium à deux dopages[75].

Pour le PSi de type n, comme le montre la figure (2.4), l'augmentation de l'intensité du laser dans un certain temps de gravure entraîne une augmentation de la porosité, ce qui a entraîné une augmentation de la dissolution du Si, avec une génération des trous électroniques.

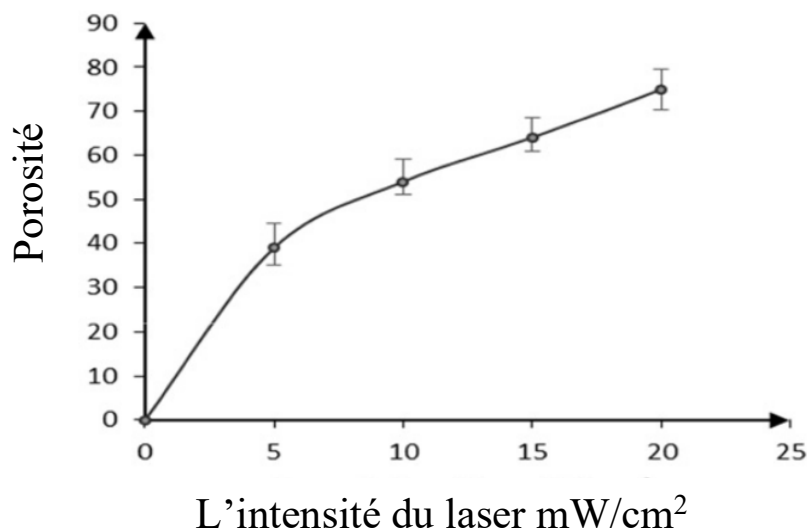


Figure 17: La porosité du silicium poreux en fonction de l'intensité du laser [75]

Alors que dans les méthodes de gravure photo-électrochimique (substrat de type n), ce procédé est considéré comme une combinaison entre les procédés de gravure électrochimique et photochimique. Une source de lumière à haute intensité ou une source laser peut être utilisée pour modifier les propriétés morphologiques du PSi. Ces sources photoniques conduisent à la génération de paires (électron-trou) dans la couche supérieure en raison du processus d'absorption des photons, ce qui entraîne une augmentation supplémentaire de la taille des

pores. L'augmentation de la densité de puissance de la lumière ou du laser développera le processus de gravure, donc la porosité et la quantité de nano-cristallites de silicium

#### 4.1.1 Calcul de la porosité et l'épaisseur :

Le substrat de silicium vierge est initialement pesé avant l'anodisation  $m_1$ , et après l'anodisation  $m_2$  et enfin après l'élimination de la couche complète de PSi dans une solution NaOH  $m_3$ . La porosité est calculée par l'équation[17] :

$$p(\%) = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_3)} \quad (7)$$

Où  $m_1$  est la masse de l'échantillon de PSi avant le processus d'anodisation,  $m_2$  est la masse de l'échantillon de PSi après le processus d'anodisation, et  $m_3$  est la masse de l'échantillon après avoir retiré la couche de PSi.

En se basant également sur la mesure gravimétrique, il est possible de déterminer l'épaisseur de la couche de PSi en utilisant l'équation :

$$d = \frac{m_1 - m_3}{A \times \rho} \quad (8)$$

Où  $d$  : est l'épaisseur de la couche,  $\rho$  c'est la densité du Si d'environ  $2,3\text{g/cm}^3$  et  $A$  en  $\text{cm}^2$  la surface du substrat exposée au HF pendant l'anodisation.

#### 4.2 Les monocouches de silicium poreux :

Les monocouches de PSi sont généralement fabriquées avec une seule valeur de courant appliquée pendant la gravure électrochimique. Toutes les propriétés des monocouches de PSi (diamètre des pores, porosité, morphologie et microstructure de la surface, etc...) dépendent fortement des conditions d'anodisation, notamment la concentration de HF, le pH et la composition chimique de la solution, la densité de courant, le type et le niveau de dopant du substrat de Si, l'orientation cristallographique, la température de fonctionnement, le temps d'anodisation, les conditions d'agitation et l'éclairage.

#### 4.3 Morphologie des pores :

Une grande variété de morphologies de couches poreuses peut être produite selon les conditions précédentes. La forme des pores peut être cylindrique, en entonnoir, à section carrée ou

pyramidale [18]. Le diamètre des pores peut varier de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique. Dans les PSi de type n, le diamètre des pores est généralement plus grand que dans les PSi de type p. D'autre part, la taille des pores détermine les propriétés d'adsorption du matériau et revêt donc une grande importance dans certains domaines d'application.

Selon la taille des pores, la classification suivante des couches de PSi est généralement utilisée:

- Microporeux : cette catégorie est caractérisée par des diamètres inférieurs ou égaux à 2 nm.
- Mésoporeux : les pores de cette catégorie ont des diamètres de 2 jusqu'à 50 nm.
- Macroporeux : les diamètres des pores supérieurs à 50 nm caractérisent le type macroporeux.

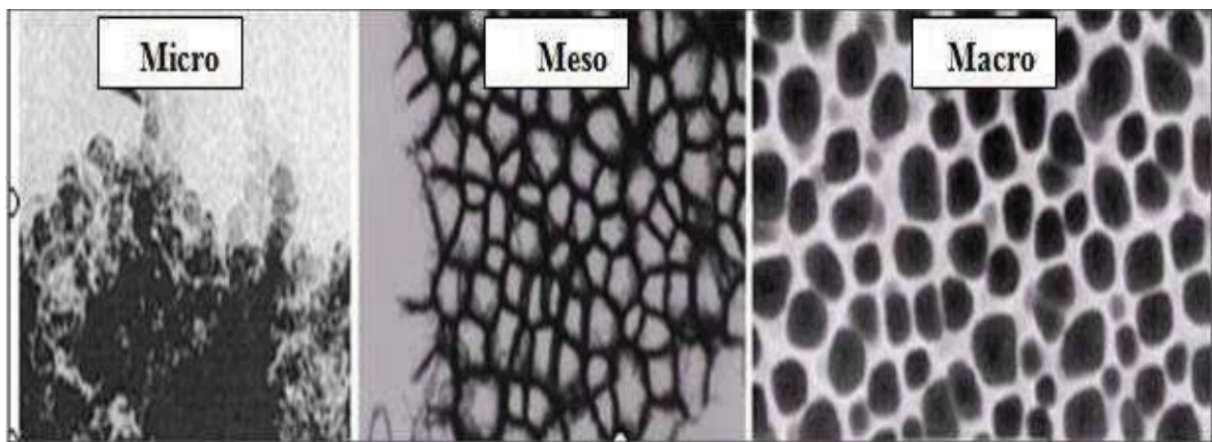


Figure 18: Des images MEB de PSi illustrent les différentes formes de PSi.

Le diamètre moyen des pores du PSi est un paramètre important. Ce diamètre dépend des paramètres de gravure, en particulier la densité de courant de gravure et l'intensité d'illumination. Le diamètre des pores augmente généralement en augmentant le potentiel et la densité de courant.

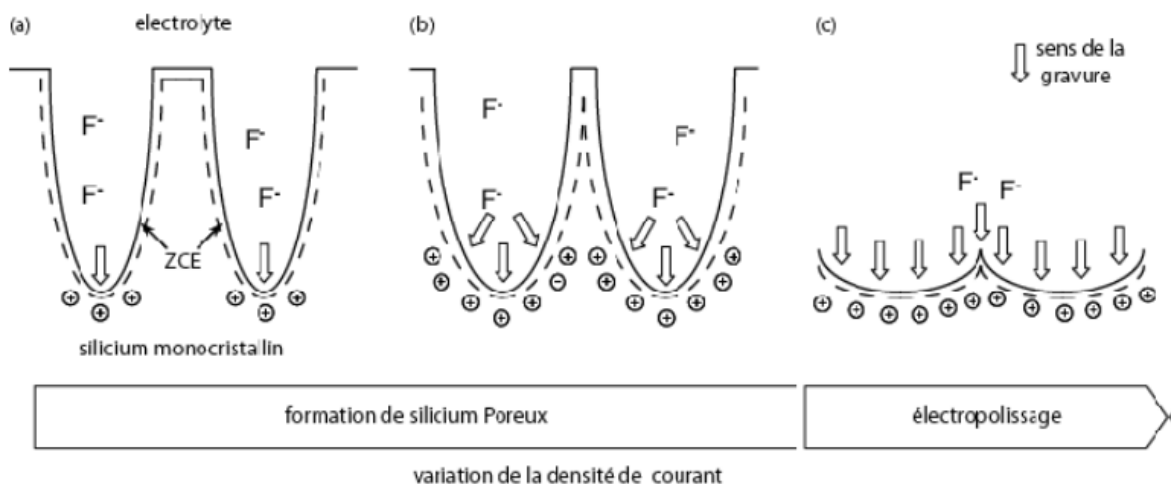


Figure 19: Influence de la densité de courant sur la taille des pores : (a) faible densité de courant : gravure au fond des pores, (b) forte densité de courant : élargissement des (c) très forte densité de courant : électropolissage.[19]

Le diamètre des pores augmente généralement en augmentant le potentiel et la densité de courant. La figure 8 montre la relation entre la largeur des pores et la densité de courant. Il apparaît que le diamètre des pores réalisés sur le n-Si et le p-Si augmente avec la densité de courant sur une large gamme de concentrations de dopage [20,21]. Le diamètre des pores augmente, en général, avec l'augmentation de l'intensité de l'éclairage en raison du processus de gravure excessive [22,23]. La dépendance de la largeur des pores par rapport à la densité de courant montre une relation exponentielle, tandis que la distance des pores montre une relation linéaire avec la densité de courant comme indiqué dans la figure 8 :

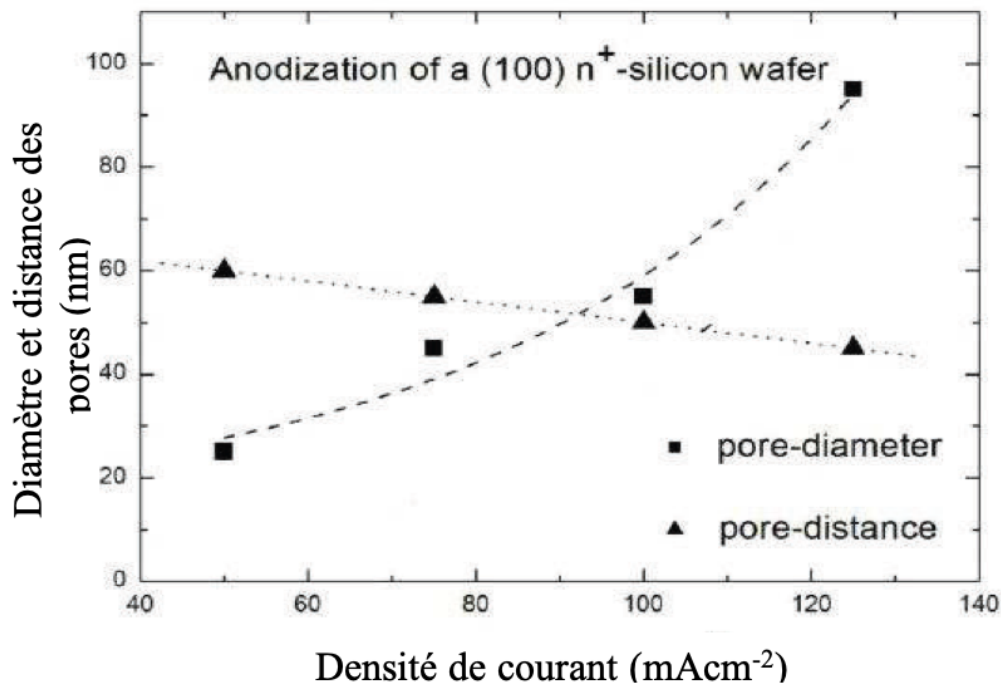


Figure 20: Relation entre la largeur des pores et la densité de courant[23]

Les diamètres des pores augmentent également avec l'intensité de la source d'illumination en raison de l'amélioration du processus de dissolution du silicium au sein de la couche poreuse. La figure 9 illustre la variation des diamètres des pores en fonction des intensités d'illumination lumineuse allant de 20-300mW/cm<sup>2</sup>.

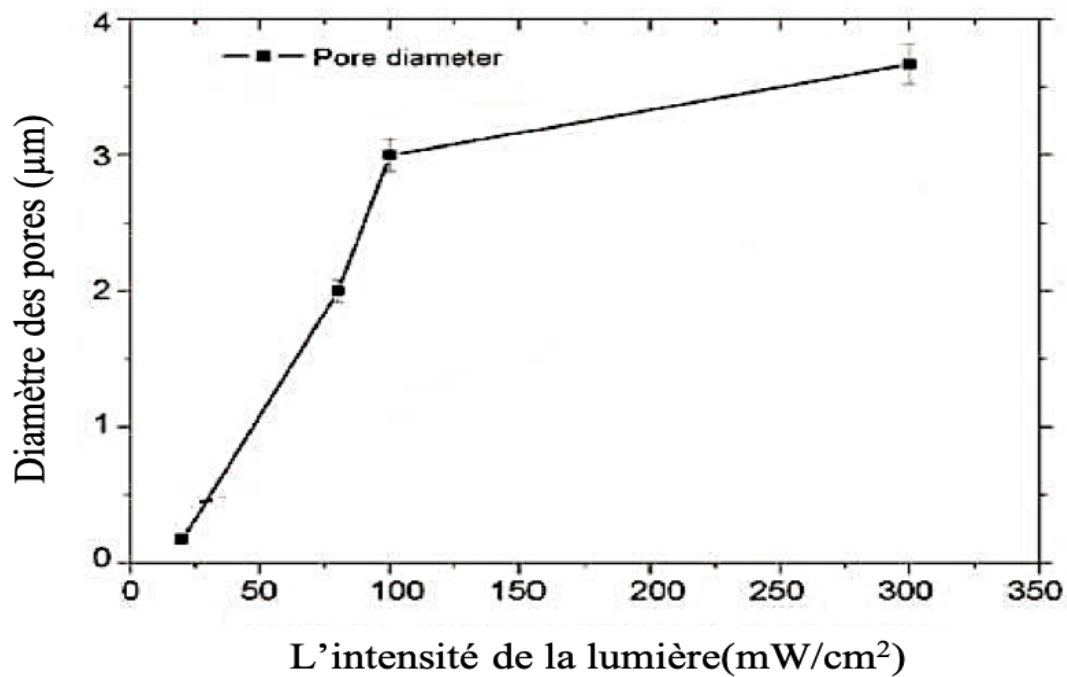


Figure 21: Le diamètre des pores en fonction de l'intensité de l'éclairage[24].

#### 4.4 Propriétés optiques

##### 4.4.1 Bande d'énergie interdite :

La bande d'énergie interdite du PSi a une influence très importante sur toutes les propriétés de la couche de silicium poreux, c'est-à-dire sur les propriétés électriques ; elle a donc été étudiée par plusieurs chercheurs [25,26]. L'une des méthodes les plus importantes pour déterminer l'écart énergétique a été l'utilisation de l'émission PL du silicium poreux. L'effet de la taille des nanocristallites est interprété comme la largeur de l'écart énergétique du silicium poreux en raison des effets de confinement quantique, l'écart énergétique a une valeur maximale d'environ 2,7 eV pour une taille de nanocristallite d'environ 2 nm [27].

##### 4.4.2 Indice de réfraction :

Pour les applications optoélectroniques ou de détection de gaz, il est important de connaître l'indice de réfraction  $n_{PSi}$  et la constante diélectrique  $\epsilon_{r,PSi}$ . L'indice de réfraction du silicium poreux devrait être inférieur à celui du silicium, et diminue avec l'augmentation de la porosité. Ceci est dû au fait que le silicium poreux est essentiellement une combinaison d'air et de silicium [28]. La variation de  $\epsilon_{r,PSi}$  et de  $n_{PSi}$  de la couche PSi avec la progression du processus de gravure est due à la réduction de la dimensionnalité, par conséquent,  $\epsilon_{r,PSi}$  est lié à la porosité (P) comme indiqué dans l'équation[29] :

$$\epsilon_{rpsi} = \epsilon_{rsi} - P(\epsilon_{rsi} - \epsilon_{rpore}) \quad (9)$$

Où,  $\epsilon_r$  pore et  $\epsilon_r$  Si représentent la constante diélectrique de l'air et du silicium cristallin respectivement. Lorsque les pores sont saturés par une autre molécule de gaz, la constante diélectrique du gaz a été prise en compte au lieu de celle de l'air ambiant. L'augmentation du niveau de porosité entraîne une diminution de la constante diélectrique et donc du n PSi [30].

#### 4.5 Propriétés électriques du PSi :

##### 4.5.1 La résistivité :

Les propriétés électriques du PSi sont un paramètre important pour des applications spécifiques concernant l'isolation électrique, les cellules solaires et la détection de gaz. En raison de la dimensionnalité réduite des régions de silicium dans la matrice poreuse, la valeur de la résistivité de la couche de PSi à haute porosité est extrêmement grande lorsqu'on la compare avec celle de Si cristallin intrinsèque et qui varie entre  $10^3$  à  $10^5 \Omega\text{cm}$ . La résistivité est très sensible à l'atmosphère ambiante[5]. La résistivité de la couche de microPSi est considérée comme une fonction des conditions de préparation. Anderson et Canham [6] ont trouvé que la résistance, qui est liée à la résistivité de la couche de PSi, varie en fonction de la porosité et de l'épaisseur de la couche poreuse. En outre, elle augmente avec l'augmentation de la porosité et de l'épaisseur de la couche. Selon le niveau de porosité de 60% à 90%, la résistivité du PSi varie de  $10^8$  à  $10^{10} \Omega\text{cm}$  à température ambiante [21].

Pour une faible porosité, la résistivité est proche de celle du silicium massif et elle augmente avec l'accroissement de la porosité [21]. La méthode populaire commune pour calculer la résistivité dépend des caractéristiques J-V est donnée par l'équation [20]:

$$R = \rho \frac{d}{A_c} \quad (10)$$

Où R est la résistance mesurée ( $\Omega$ ),  $\rho$  est la résistivité de PSi ( $\Omega\text{cm}$ ), d est l'épaisseur de la couche (cm),  $A_c$  est la surface des contact ( $\text{cm}^2$ ).

Selon la partie linéaire de la courbe I(V) de silicium poreux, la résistance (R) de Psi est donnée par l'équation :

$$R = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (11)$$

## 5 Application du silicium poreux :

Le silicium poreux est un matériau diélectrique dont les applications sont nombreuses et variées. Les domaines d'application potentiels du silicium poreux sont résumés dans le tableau 4 où la propriété du silicium poreux utilisée pour chaque application est indiquée.

*Tableau 4: Domaines d'application potentiels du silicium poreux*

Domaine d'application	Rôle du silicium poreux	Propriété clé
Optoélectronique	<ul style="list-style-type: none"> <li>- LED</li> <li>- Guide d'ondes</li> <li>- Emetteur de champ</li> <li>- Mémoire optique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Electroluminescence</li> <li>- Optimisation de l'indice de réfraction</li> <li>- Émission de porteurs chauds</li> <li>- Propriétés non linéaires</li> </ul>
Micro-optiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Filtres Fabry-Pérot</li> <li>- Structures à bande interdite photonique</li> <li>- Toutes les commutations optiques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Modulation de l'indice de réfraction</li> <li>- Réseau régulier de macropores</li> </ul>
Conversion d'énergie	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Couches antireflets</li> <li>- Cellules photo-électrochimiques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Faible indice de réfraction</li> <li>- Cellules de photocorrosion</li> </ul>
Surveillance de l'environnement	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Détection de gaz</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Propriétés sensibles à l'environnement</li> </ul>
Microélectronique	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Microcondensateur</li> <li>- Matériau à faible k</li> <li>- Couche isolante</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Surface spécifique élevée</li> <li>- Haute résistance</li> <li>- Propriétés électriques</li> </ul>
Technologie des substrats	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Couche tampon en hétéroépitaxie</li> <li>- Substrats SOI</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Paramètre de réseau variable</li> <li>- Sélectivité de gravure élevée</li> </ul>
Micro-usinage	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Couche sacrificielle épaisse</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Gravure hautement contrôlable</li> </ul>
Biotechnologie	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Collage de tissus</li> <li>- Réactivité chimique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Réactivité</li> <li>- Biocapteur Immobilisation d'enzymes</li> </ul>

## 6 Fabrication de Silicium poreux :

### 6.1 Fabrication de Méso-PSi:

Des échantillons de silicium mésoporeux ont été préparés par gravure électrochimique d'un substrat de silicium monocristallin (CSi) de type P dopé au bore (100) avec une résistivité de (0,015--0,018)  $\Omega\text{cm}$  et une épaisseur de (280—300)  $\mu\text{m}$ . Le processus d'anodisation a été réalisé à température ambiante, en utilisant une solution d'électrolyte composée d'acide fluorhydrique (40 % en poids de HF) et d'éthanol (99,9 %) dans un rapport volumétrique de 1 : 1 pour préparer le silicium poreux avec une densité de courant de  $120 \text{ mA/cm}^2$  pendant 6 min. L'éthanol est un composant de l'électrolyte pour améliorer la libération des bulles de gaz de la surface de réaction (sec II.3). L'échantillon a été lavé dans l'éthanol et séché avec un sècheur électrique.

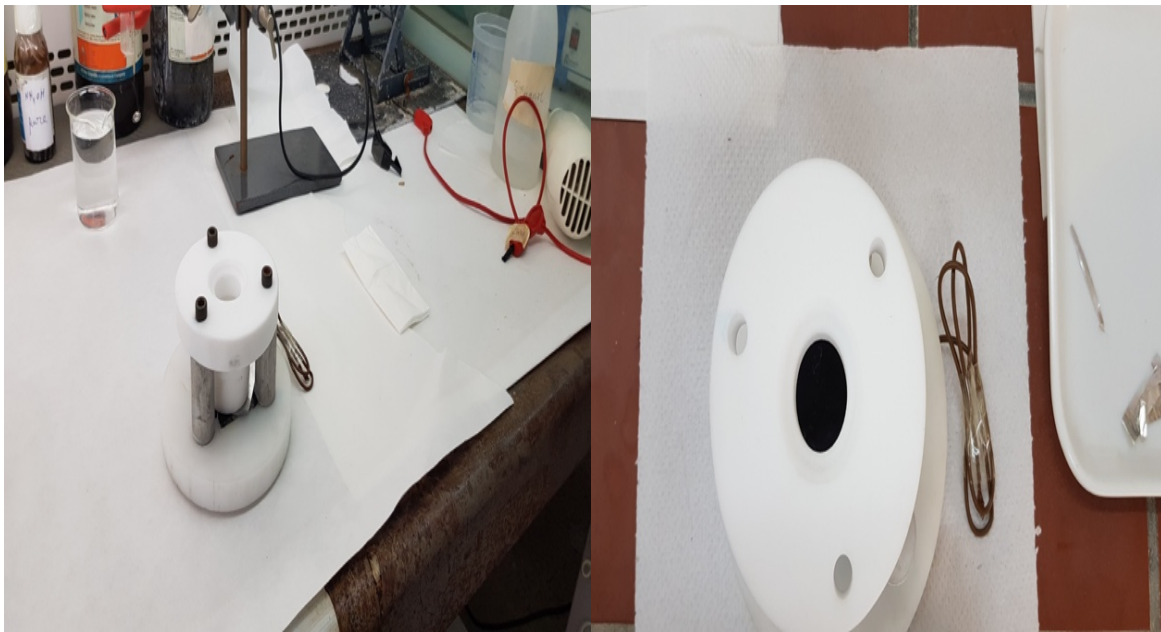


Figure 22: Cellule utilisée au Laboratoire LMSSEF, pour fabriquer le silicium Mésoporeux.

## 6.2 Fabrication de Macro-PSi par la photogravure :

Pour la formation de PSi macroporeux, des substrats cristallins monocristallins de silicium de type n avec une orientation (100), (5-10)  $\Omega\text{cm}$  de résistivité, et une épaisseur de (280-300)  $\mu\text{m}$  ont été utilisés. Avant de commencer le processus de gravure, les substrats de silicium ont été rincés pendant quelques minutes dans une solution de HF à 10% pour éliminer la couche native de  $\text{SiO}_2$ , lavés dans de l'eau déionisée (18  $\text{M}\Omega$ ) et finement séchés à l'Azote. Le processus de gravure photo-électrochimique du silicium a été réalisé à 21°C avec  $J=10 \text{ mA/cm}^2$  pendant 33 min sous l'éclairage d'une lampe halogène. La solution d'électrolyte utilisée dans cette opération était composée d'éthanol (99,9 %), d'acide fluorhydrique (50 % en poids HF) et de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans un rapport volumétrique de [50 :150: 20] $\text{mL}=[\text{HF} : \text{ETH}:\text{H}_2\text{O}_2]$ . L'échantillon a été ensuite lavé dans une solution d'éthanol et séché à l'aide d'un pistolet à azote.

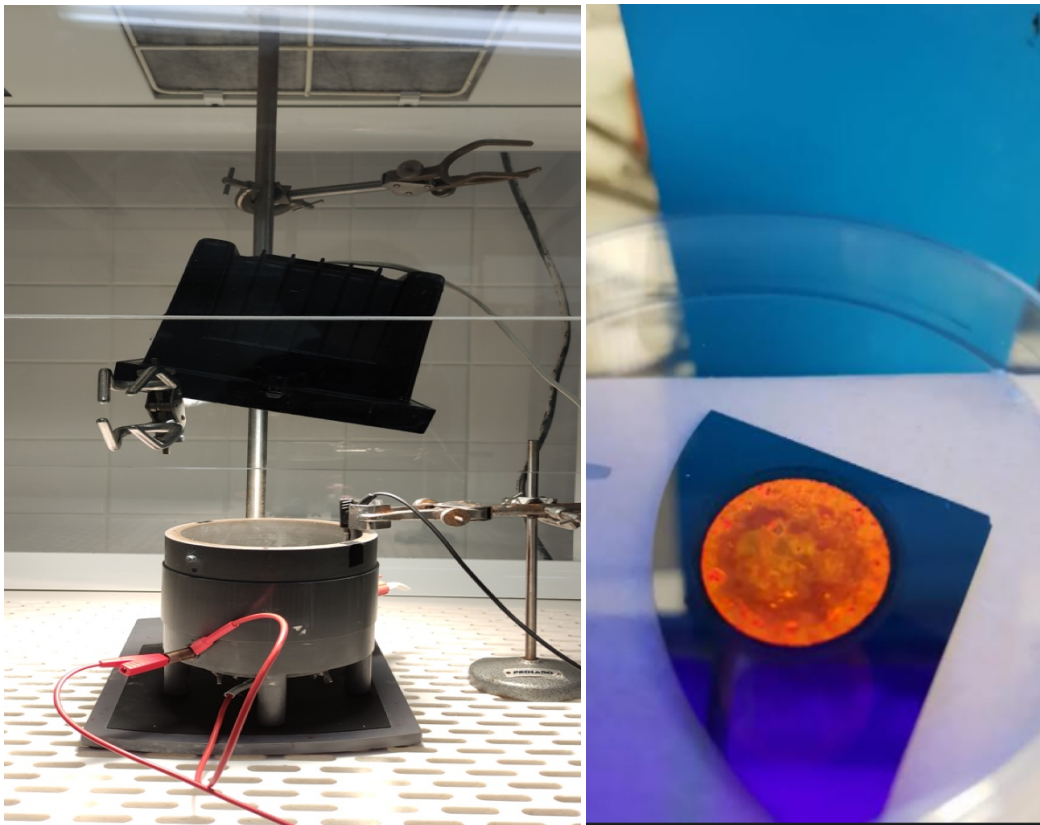


Figure 23: Système expérimental de la gravure photo-électrochimique à l'institut FOTON, et photoluminescence de PSi fabriqué sous UV.

**Références :**

- [1] K.D. Hirschman, L. Tsybeskov, S.P. Duttagupta, P.M. Fauchet, Silicon-based visible light-emitting devices integrated into microelectronic circuits, *Nature*. 384 (1996) 338–341. <https://doi.org/10.1038/384338a0>.
- [2] A. Uhler Jr., Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon, *Bell System Technical Journal*. 35 (1956) 333–347. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1956.tb02385.x>.
- [3] P. Gupta, A.C. Dillon, A.S. Bracker, S.M. George, FTIR studies of II, 0 and I and O decomposition silicon surfaces, *Surf. Sci.* 245 (1991) 360–372.
- [4] A.C. Dillon, M.B. Robinson, M.Y. Han, S.M. George, Diethylsilane Decomposition on Silicon Surfaces Studied Using Transmission FTIR Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 537–543. <https://doi.org/10.1149/1.2069252>.
- [5] R.C. Anderson, R.S. Muller, C.W. Tobias, Investigation of porous silicon for vapor sensing, Lawrence Livermore National Lab.(LLNL), Livermore, CA (United States ..., 1989.
- [6] L.T. Canham, Bioactive silicon structure fabrication through nanoetching techniques, *Adv. Mater.* 7 (1995) 1033–1037. <https://doi.org/10.1002/adma.19950071215>.
- [7] L.T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1046–1048. <https://doi.org/10.1063/1.103561>.
- [8] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi, Porous silicon as a quantum sponge structure for optoelectronic application, *Surf Sci Rep.* 38 (2000) 1.
- [9] K.H. Jung, S. Shih, D.L. Kwong, Developments in Luminescent Porous Si, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 3046–3064. <https://doi.org/10.1149/1.2220955>.
- [10] A. Halimaoui, Porous silicon: material processing, properties and applications, in: J.-C. Vial, J. Derrien (Eds.), *Porous Silicon Science and Technology*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1995: pp. 33–52. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-03120-9\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-662-03120-9_3).
- [11] M. Kloul, Contribution à la mise au point de méthodes de contrôle et de caractérisation de guides d'ondes composites silicium poreux et silice poreuse / molécules organiques à propriétés optiques non linéaires, These de doctorat, Le Mans, 2005. <https://www.theses.fr/2005LEMA1028> (accessed October 5, 2021).
- [12] R.P. Vasquez, R.W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov, T.L. Lin, Electronic structure of light-emitting porous Si, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 1004–1006. <https://doi.org/10.1063/1.106503>.
- [13] F.A. Harraz, Porous silicon chemical sensors and biosensors: A review, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 202 (2014) 897–912. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.06.048>.
- [14] K. Behzad, W.M.M. Yunus, Z.A. Talib, A. Zakaria, A. Bahrami, Effect of preparation parameters on physical, thermal and optical properties of n-type porous silicon, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 8266–8275.
- [15] Z.C. Feng, R. Tsu, Porous silicon, (1994).
- [16] J.-C. Vial, J. Derrien, *Porous Silicon Science and Technology: Winter School Les Houches, 8 to 12 February 1994*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [17] M. Azraf, *Formation of Porous Silicon Application*, Universiti Teknologi Malaysia, 2013.
- [18] L. Canham, ed., *Handbook of Porous Silicon*, 2nd ed., Springer International Publishing, 2018. <https://www.springer.com/gp/book/9783319713793> (accessed November 1, 2020).
- [19] L. Remache, *Silicium poreux passivé par des nitrures et des oxydes de silicium. Application aux revêtements antiréfléchissants*, 2011, PhD Thesis, thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, n.d.
- [20] G. Bomchil, R. Herino, K. Barla, J.C. Pfister, Pore Size Distribution in Porous Silicon Studied by Adsorption Isotherms, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 1611. <https://doi.org/10.1149/1.2120044>.
- [21] X.G. Zhang, Mechanism of Pore Formation on n-Type Silicon, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3750. <https://doi.org/10.1149/1.2085494>.
- [22] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand, J.L. Ginoux, Porosity and Pore Size Distributions of Porous Silicon Layers, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1994. <https://doi.org/10.1149/1.2100805>.
- [23] K. Rumpf, P. Granitzer, P. Poelt, H. Krenn, Transition metals specifically electrodeposited into porous silicon, *Physica Status Solidi c.* 6 (2009) 1592–1595. <https://doi.org/10.1002/pssc.200881020>.
- [24] X. Li, H.-S. Seo, H.-D. Um, S.-W. Jee, Y.W. Cho, B. Yoo, J.-H. Lee, A periodic array of silicon pillars fabricated by photoelectrochemical etching, *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 6978–6982. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.06.094>.
- [25] R.C. Anderson, R.S. Muller, C.W. Tobias, Investigation of porous silicon for vapor sensing, Lawrence Livermore National Lab.(LLNL), Livermore, CA (United States ..., 1989.
- [26] M.C. Arenas, M. Vega, O. Martínez, O.H. Salinas, Nanocrystalline porous silicon: structural, optical, electrical and photovoltaic properties, Chapter from the Book “Crystalline Silicon—Properties and Uses. (2011) 251–274.

- [27] Qassim Ahmed Mekeef, characteristics of nanocrystalline silicon produced, University of Technology Iraq, 2010. [https://uotechnology.edu.iq/appsciences/indexhome/thesis/2010/Msc/Qassim\\_Ahmed\\_Mekeef.pdf](https://uotechnology.edu.iq/appsciences/indexhome/thesis/2010/Msc/Qassim_Ahmed_Mekeef.pdf).
- [28] A. Pascual, J.F. Fernández, C.R. Sánchez, S. Manotas, F. Agulló-Rueda, Structural Characteristics of p-Type Porous Silicon and their Relation to the Nucleation and Growth of Pores, *Journal of Porous Materials*. 9 (2002) 57–66. <https://doi.org/10.1023/A:1014312107140>.
- [29] C. Peng, K.D. Hirschman, P.M. Fauchet, Carrier transport in porous silicon light-emitting devices, *Journal of Applied Physics*. 80 (1996) 295–300. <https://doi.org/10.1063/1.362783>.
- [30] R.J. Martín-Palma, R. Guerrero-Lemus, J.D. Moreno, J.M. Martínez-Duart, Determination of the spectral behaviour of porous silicon based photodiodes, *Solid-State Electronics*. 43 (1999) 1153–1157. [https://doi.org/10.1016/S0038-1101\(99\)00039-8](https://doi.org/10.1016/S0038-1101(99)00039-8).

## *Chapitre 3 :*

# *Synthèses et caractérisations des nanoparticules de ZnO et de SnO<sub>2</sub>*

Comme indiqué dans le premier chapitre, différentes techniques ont été utilisées pour préparer les couches minces d'oxydes métalliques, Cependant, nombre d'entre elles présentent des inconvénients tels qu'un temps de post-traitement long, des cibles, des précurseurs et des appareils coûteux. Les techniques de spray pyrolyse : ultrasonique (USP) et par Nébulisation (NSP) sont peu coûteuses et est donc les plus adaptée à l'exploitation commerciale en raison de leurs capacités à produire des couches minces de haute qualité.

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord brièvement les éléments de base des méthodes spray pyrolyse : USP et NSP. La synthèse par voie hydrothermale, adoptée dans ce travail pour faire croître les nanofils de ZnO (ZnO-NWs) sera aussi présentée en détails, ainsi que les paramètres utilisés pour chaque méthode. Enfin, nous décrivons les différentes méthodes choisies pour étudier les propriétés structurales, optiques et électriques des oxydes métalliques déposés.

## 7 Synthèse des nanoparticules de ZnO et de SnO<sub>2</sub> par spray pyrolyse :

### 7.1 Description générale de la méthode spray pyrolyse :

Chamberlin et Skarmanont proposa la méthode spray pour la première fois en 1963 pour faire le dépôt de CdS, ensuite elle a été appliquée pour déposer une grande variété de couches minces. Ces couches ont été utilisées dans divers dispositifs, où les propriétés des couches minces déposées dépendent des conditions de préparation.

La méthode spray pyrolyse est une technique de traitement utilisée dans la recherche pour préparer des couches minces et épais, des revêtements céramiques et des poudres. Contrairement à de nombreuses autres techniques de dépôt, la méthode spray pyrolyse représente une manière de traitement simple et relativement peu coûteuse. Elle offre une technique extrêmement facile pour préparer des films de toute composition. Cette méthode ne nécessite pas de substrats ou de produits chimiques de haute qualité. Ainsi, elle a été utilisée pour le dépôt des couches denses, et/ou poreuses et pour la production des poudres. Même les films multicouches peuvent être facilement préparés à l'aide de cette technique polyvalente. La méthode spray pyrolyse est utilisée depuis plusieurs décennies dans l'industrie du verre et dans la production de cellules solaires [1,2]. Le dépôt de couches minces par spray pyrolyse peut être divisé en trois étapes principales : atomisation de la solution précurseur, transport de l'aérosol résultant et la décomposition du précurseur sur le substrat [3].

#### (i) Atomisation de la solution de précurseur

La qualité de la couche et la taille des gouttelettes de l'aérosol sont généralement déterminées par la technique d'atomisation. Les techniques les plus couramment utilisées pour générer des gouttelettes sont :

- 1) La méthode pneumatique (PS) : un flux d'air relativement pressurisé transporte la solution qui contient les précurseurs.
- 2) La méthode de pulvérisation ultrasonique (USP) : un générateur d'ondes ultrasoniques atomise la solution. La taille des gouttelettes est plus régulière et plus fine dans la buse de pulvérisation ultrasonique que dans la pulvérisation pneumatique. En conséquence, la vitesse des gouttelettes est plus faible pour la méthode USP que pour la méthode PS, cela pourra affecter la croissance des films déposés[4].

**(ii) Transport de l'aérosol résultant**

Lors du transport de l'aérosol, les gouttelettes doivent être déplacées vers le substrat, sans composer de particules de poudre ou de sel. Le mécanisme de croissance de la couche de SnO<sub>2</sub> a été étudié par Sears et Gee [5]. En revanche, une discussion de l'effet des forces qui déterminent la trajectoire des gouttelettes et l'évaporation a été présenté, ainsi qu'un modèle de croissance de la couche mince est proposé tout en prenant en compte les forces gravitationnelles, thermophorétiques électriques et de Stokes.

Après avoir quitté la buse, plusieurs forces s'exercent sur la gouttelette et doivent être prises en compte :

$$F = F_g + F_e + F_t + F_s \quad (12)$$

La force totale est la somme des forces gravitationnelle, électrique, thermophorétique et de Stokes. Nous ne sommes intéressés que par les composantes de ces forces dans la direction y car l'aérosol est censé se déplacer avec la vitesse du flux d'air dans la direction x.

La force  $-mg$  de la gravité sur les gouttelettes est considérée trop faible pour provoquer une déviation verticale importante sur l'échelle de temps de la pulvérisation.

La force électrique  $-qE$ , cependant, est capable de provoquer une grande déviation. La force ressentie par les gouttelettes dépendra du champ produit par la plaque de déflexion ainsi que du degré de charge. Dans l'hypothèse d'une charge de champ, les gouttelettes obtiendront une charge de :

$$q = \frac{q_s}{1 + \tau/t} \quad (13)$$

où  $q_s$  est la charge de saturation

$$q_s = \frac{12\varepsilon_r}{\varepsilon_r + 2} \pi \varepsilon_0 R^2 E \quad (14)$$

et  $\tau$  la constante de temps de charge

$$\tau = \frac{4\varepsilon_0 E}{J} \quad (15)$$

R est le rayon de la gouttelette, E l'intensité du champ électrique et J c'est la densité du courant corona produit par le couteau.  $\epsilon_r$  est supposé être d'environ 75 et une valeur typique pour J est de  $1 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ . La densité moyenne des gouttelettes est initialement d'environ  $1,14 \text{ g cm}^{-3}$ . Une troisième force sur les particules d'aérosol est la force thermophorétique. Cette force peut être comprise en imaginant une paroi située dans un gradient thermique. Les molécules de gaz du côté le plus chaud de la paroi rebondissent avec une énergie cinétique plus élevée que celles du côté le plus froid. Cela a pour effet de pousser la paroi (ou la gouttelette) vers le bas dans le gradient thermique et donc de l'éloigner d'une source chaude. Dans le cas où le rayon de la gouttelette est beaucoup plus grand que le libre parcours moléculaire moyen, la force thermophorétique peut s'écrire comme suit :

$$F_t = \frac{-9\pi K_a \eta_a^2 R}{2K_a + K_d \rho_a T_a} \Delta T_a \quad (16)$$

où  $K_a$  et  $K_d$  sont les conductivités thermiques de l'air ( $3 \times 10^{-2} \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) et la gouttelette d'aérosol ( $6.3 \times 10^{-1} \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) respectivement,  $\eta_a$  est la viscosité de l'air ( $2.2 \times 10^{-5} \text{ N s m}^{-2}$ ),  $\rho_a$  est la densité de l'air ( $9.5 \times 10^{-1} \text{ kg m}^{-3}$ ), et  $\Delta T_a$  est le gradient thermique de l'air.

La quatrième force, mais aussi la plus importante, qui s'exerce sur la gouttelette est la force de Stokes ou force de traînée. Dans la région du continu de la dynamique des particules, elle peut s'écrire comme suit:

$$F_S = -6\pi\eta_a R(V_d - V_a) \quad (17)$$

où  $V_d$  and  $V_a$  sont les vitesses de la gouttelette et de l'air respectivement.

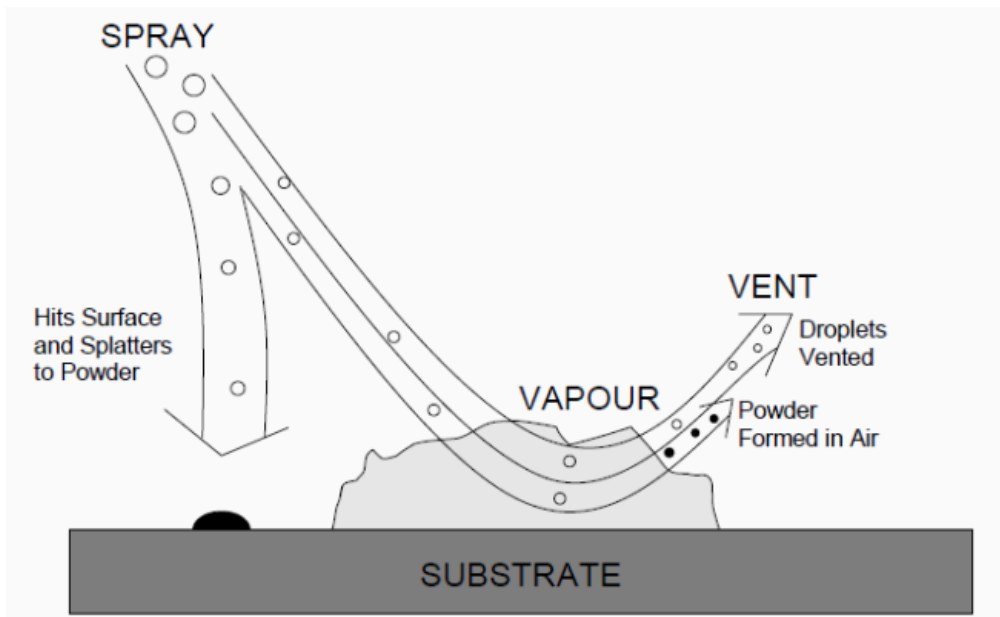


Figure 24: Modèle de croissance de la couche mince déposée par spray pyrolyse proposé par Sears et Gee [5]

### (iii) Décomposition du précurseur sur le substrat

Lors de la décomposition du précurseur, plusieurs opérations auront lieu simultanément : évaporation du solvant résiduel, étalement de la gouttelette et décomposition du précurseur. Il existe au moins quatre types de pistolets de pulvérisation : pneumatique, sans air, pneumatique sans air et le pistolet à ultrasons.

Dans le système pneumatique, l'atomisation de la solution se fait par l'action de l'air comprimé sur un jet fin de la solution à pulvériser. Ce jet est brisé par le flux de gaz à haute pression, comme le montre la Figure 25: La rupture d'un jet de liquide par un gaz à haute pression, qui pousse le liquide en le faisant sortir de l'atomiseur à travers un orifice étroit.

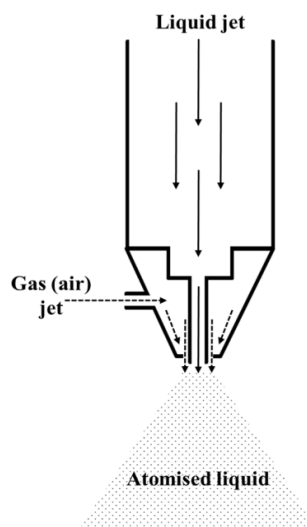


Figure 25: La rupture d'un jet de liquide par un gaz à haute pression.

Le deuxième type d'atomiseur est le type sans air ou centrifuge, où l'atomisation est obtenue en forçant la solution directement à travers un orifice spécialement conçu sous haute pression. Avec cette méthode, les gouttelettes qui quittent l'atomiseur ont une vitesse suffisante pour être transportées sur le substrat sans avoir besoin d'un gaz porteur. Le troisième type d'atomiseur est une combinaison de (1) et (2), Cette combinaison a pour but de produire des gouttelettes de taille plus uniforme. Le quatrième type de pulvérisateur est celui à ultrasons dans lequel une solution est vibrée fortement, ce qui produit des gouttelettes de taille très réduite [6].

## 8 Propriétés des réactifs utilisés :



Figure 26: L'acétate de zinc

- Noms chimiques : Acide acétique, sel de zinc, Acide acétique, sel de zinc (II), Dicarbométhoxy zinc, Diacétate de zinc
- Formule chimique :  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (dihydrate).
- Masse molaire : 219,50 g/mol (dihydrate), 183,48 g/mol (anhydre).
- Aspect : Solide blanc (toutes formes).
- Densité 1,735 g/cm<sup>3</sup> (dihydrate)
- Point de fusion : Se décompose à 237 °C (459 °F ; 510 K) (le dihydrate perd de l'eau à 100 °C)
- Point d'ébullition : Se décompose à
- Solubilité dans l'eau : 43 g/100 mL (20 °C, dihydrate),
- Solubilité dans le méthanol : 1,5 g/100 mL (méthanol)
- Numéro CAS : 557-34-6 (anhydre) vérifier, 5970-45-6 (dihydrate) vérifier

- **Tin (II) chloride dihydrate**



Figure 27: Chlorure d'étain

-Noms chimiques : Chlorure stanneux, chlorure stanneux dihydraté , chlorure stanneux dihydraté , dichlorure d'étain dihydraté , stannochlorure, Stannochlor.

-Apparence : Solide cristallin blanc

-Formule moléculaire :  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

-Poids moléculaire : 225,63 g/mol

- Densité : 2,71 g/cm<sup>3</sup>.

- Point de fusion : 38 °C

- Point d'ébullition : 652 °C

- Référence [C.A.S] : 10025-69-1

- **Méthanol**

-Noms chimiques : Méthanol ; Alcool méthylique ; Alcool de bois ; Carbinol ;

-Formule moléculaire :  $\text{CH}_4\text{O}$  ou  $\text{CH}_3\text{OH}$

- Aspect : Liquide incolore

-Poids moléculaire : 32,042 g/mol.

- Densité : 0,16 g/cm<sup>3</sup> à 20 °C.

- Point de fusion : -97.8 °C

- Point d'ébullition : 65°C

- Référence [C.A.S] : 67-56-1.

Dans toutes nos expériences, nous avons utilisé de l'eau déminéralisée d'une résistivité de 18,4 MΩ.cm.

## 9 Solutions de départ (source) :

La couche déposée et sa composition est déterminée par les réactifs dissous dans le solvant selon le rapport stœchiométrique prédéterminé.

La solution de pulvérisation utilisée dans ce travail a été préparée en utilisant deux types de précurseurs, l'acétate de zinc [Zn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O] (de Sigma Aldrich) et le chlorure d'étain(SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) (de Sigma Aldrich), dilués dans un volume de solution absolue de méthanol (pureté 99,995%) utilisé comme un solvant, puis nous avons ajouté quelques gouttes d'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH) comme stabilisateur, la solution du mélange a été agitée à température ambiante pendant 1 h en utilisant un agitateur-mélangeur magnétique pour obtenir une solution claire et homogène.

Les solutions de pulvérisation sont composées d'une concentration de 0,2 M d'acétate de zinc et de chlorure d'étain dissous dans le méthanol.

Elles ont été préparées avec différents rapport R défini comme suit :

$$R = \frac{[\text{Sn}]}{([\text{Zn}] + [\text{Sn}])}, \quad (18)$$

R variant de 0 à 100% en changeant le poids du chlorure d'étain ajouté dans la solution au détriment de l'acétate de zinc (pour R=0 le film préparé est du ZnO pur, alors que pour R=100% le film préparé est du SnO<sub>2</sub> pur.

## **10 Nettoyage des substrats**

Le nettoyage des substrats dans la technologie des couches minces est une étape importante avant le dépôt. Il est nécessaire d'éliminer les contaminants qui pourraient affecter considérablement les propriétés du film. Le nettoyage consiste à éliminer les contaminants sans endommager le substrat. Pendant le nettoyage, les liens entre les contaminants sont rompus et les contaminants sont libérés des substrats. Les propriétés qui peuvent être affectées par la présence de contaminants sont la morphologie, la nucléation, les propriétés électroniques et l'interface substrat-film. [7].

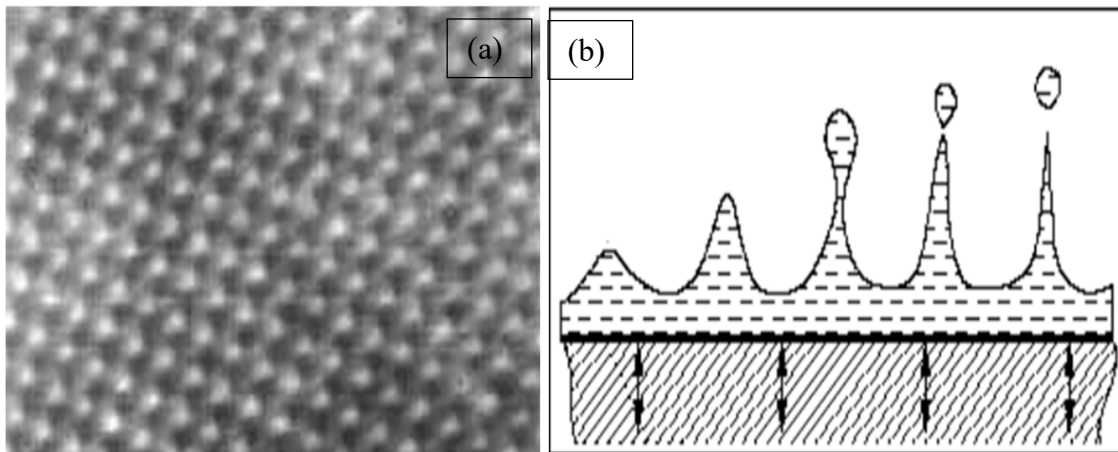
Dans un premier temps, les substrats de verre et silicium ont été essuyés avec du coton pour éliminer les contaminants visibles tels que la poussière de l'air, puis, ils ont été successivement soniqués dans de l'acétone et de l'eau déionisée pendant 05 minutes chacune. Les substrats ont été rincés avec du méthanol avant la sonication. Enfin, ils ont été séchés avec l'azote.

Concernant les substrats de silicium poreux, ils sont nettoyés avec l'éthanol et séché avec l'azote, car ils sont déjà nettoyés pendant la gravure, ils ont subi à l'acide HF, avant et pendant la gravure, ce qui va attaquer les liaisons des contaminants. Les substrats de silicium poreux sont exploités juste après leur gravure pour éviter d'éventuels oxydation et contamination.

La solution pulvérisée sur le substrat est un flux continu et le temps de déposition est fixé à 10 min pour l'ensemble des échantillons. Trois substrats différents de type : verre, Si et PSi sont utilisés en même temps pour garantir les mêmes conditions d'expérimentation.

## 11 Technique Spray pyrolyse ultrasonique (USP) :

Dans le cas d'un spray ultrasonique, une couche fine de liquide formée sur une surface vibrante à haute fréquence se brise en un spray fin et uniforme. La vibration ultrasonique induit des ondes de surface dans la couche liquide. Lorsque la fréquence est ajustée, des cellules carrées très régulières peuvent être observées sur la surface libre juste avant d'atteindre la fréquence de résonance (Figure 28: (a) Configuration des ondes de surface stationnaires pendant l'atomisation ultrasonique (eau,  $f=50\text{kHz}$ ), (b) Mécanisme de rupture des gouttelettes lors de l'atomisation par des fréquences ultrasons.). Lorsque la résonance est atteinte, l'amplitude



augmente jusqu'à la rupture des gouttelettes (Figure 28: (a) Configuration des ondes de surface stationnaires pendant l'atomisation ultrasonique (eau,  $f=50\text{kHz}$ ), (b) Mécanisme de rupture des gouttelettes lors de l'atomisation par des fréquences ultrasons.). Les cellules carrées très régulières génèrent des gouttelettes de taille uniforme [5].

Figure 28: (a) Configuration des ondes de surface stationnaires pendant l'atomisation ultrasonique (eau,  $f=50\text{kHz}$ ), (b) Mécanisme de rupture des gouttelettes lors de l'atomisation par des fréquences ultrasons.

### 11.1.1 Décomposition du précurseur :

Plusieurs processus se produisent simultanément lorsqu'une gouttelette atteint la surface du substrat tel que l'évaporation du solvant résiduel, étalement de la gouttelette et décomposition du solvant. Plusieurs modèles existent pour la décomposition d'un précurseur.

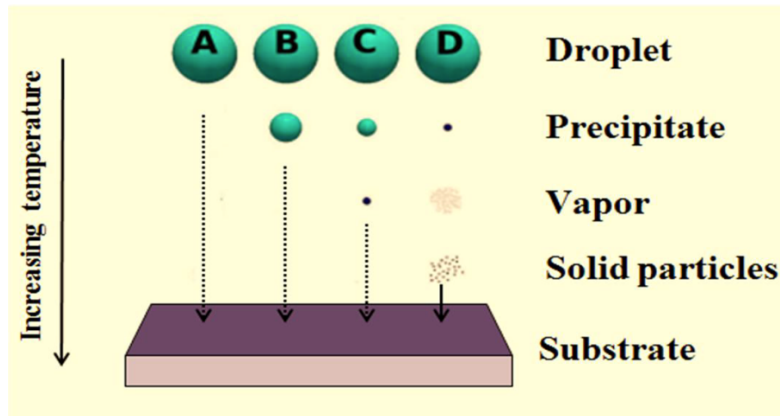


Figure 29: Description des processus de dépôt qui se produisent lors de l'augmentation de la température du substrat.[7]

Viguie et Spitz [8] ont proposé les processus qui se produisent lorsque la température du substrat augmente.

**Processus A :** la goutte de solution se projette directement sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et le précurseur se décompose pour obtenir une couche de produit. Pour les films épais, ce procédé nécessite un dépôt en continu pour obtenir des films denses ( $<1 \mu\text{m}$ ).

**Processus B :** Le solvant s'évapore avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou réagit chimiquement pour former la couche de matériau souhaitée. Il ne passe pas par la phase gazeuse.

**Processus C :** Le solvant s'évapore également le temps qu'il s'approche à la surface du substrat. Le précurseur entre en phase gazeuse près de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, elle diffuse, puis elle forme des produits par décomposition et/ou réactions chimiques ultérieures.

**Processus D :** Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD). La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines[3].

### 11.1.2 Le montage expérimental utilisé :

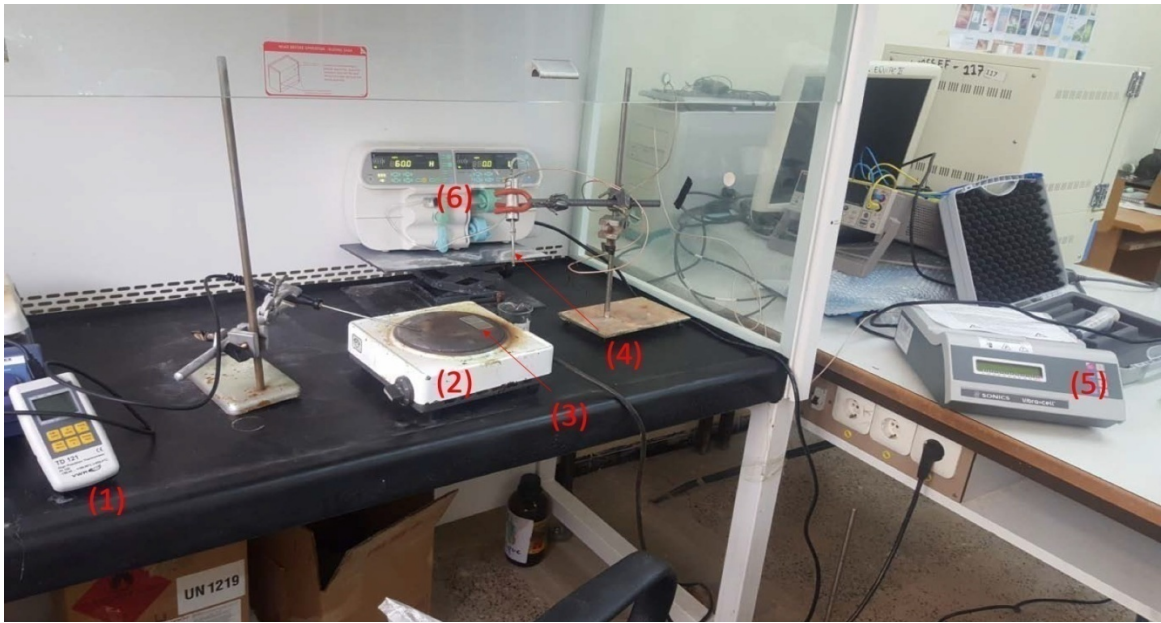


Figure 30: Le montage expérimental de la technique (USP) utilisé dans le laboratoire LMSSEF pour préparer les couches de ZnO [9].

- (1) Thermomètre digitale
- (2) Plaque chauffante
- (3) Substrat
- (4) Atomiseur ultrasonique
- (5) Générateur d'ultrasons de 40 KHz.
- (6) pousse-seringue

Nos films ont été déposés en utilisant un système spray pyrolyse monté au niveau du laboratoire des Matériaux et structure des systèmes électromécanique et leur fiabilité (LMSSEF) de l'université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi.

## 12 Technique de spray pyrolyse par nébulisation (NSP) :

La technique de pyrolyse par pulvérisation est largement adoptée en raison de sa rentabilité et de son applicabilité sur des grandes surfaces. Le fonctionnement critique et efficace de la technique spray pyrolyse dépend de la préparation de fines gouttelettes de taille uniforme, suivie de la décomposition thermique contrôlée de ces gouttelettes en termes d'environnement, du lieu et du temps. En général, les pistolets des dispositifs spray commercialisés sont utilisés pour le spray et ces atomiseurs ne sont pas suffisants pour générer des gouttelettes de taille inférieure au micron ou au nanomètre de manière reproductible ni pour contrôler leur

distribution de taille. Par conséquent, certaines techniques d'atomisation modifiées ont été développées et utilisées efficacement pour la préparation de films minces[9].

Pour obtenir un dépôt uniforme, la buse de pulvérisation a été modifiée. Raj et al. [10] ont utilisé un atomiseur rotatif avec un mouvement de balancier, ce qui permet de former des films homogènes avec des propriétés reproductibles. Gottlieb et al.[11] ont modifié la technique de pulvérisation pour faire croître des films d'épaisseur uniforme sur une grande surface (10 cm<sup>2</sup> 10 cm<sup>2</sup>) en prenant des dispositions pour déplacer la buse dans les directions x- y au-dessus du substrat. De plus, Sethupathi et al. [12] ont conçu un générateur de spray utilisant un nébuliseur à jet. Dans une autre étude, Peaker et al.[13] ont utilisé une méthode qui préchauffait le brouillard de pulvérisation séparément du chauffage du substrat, ce qui a entraîné une baisse de température relativement faible à la surface du substrat par rapport à celle d'autres procédés pyrolytiques. La pyrolyse par nébulisation à jet (JNS) est une méthode qui permet le dépôt à grande échelle de films de haute qualité en une seule étape de chauffage et à faible coût. De plus, cette technique présente un grand avantage, qui réside dans le fait que le matériau peut être déposé à une température relativement basse et avec diverses nanostructures. Il s'agit d'une technique peu coûteuse et sans vide destinée à des applications sur de grandes surfaces, qui permet de produire un film de haute qualité avec un faible volume de précurseur. Le fonctionnement de la méthode NSP est basé sur le principe de Bernoulli. C'est-à-dire que lorsqu'un flux d'air sous pression est dirigé à travers un orifice rétréci, la vitesse du flux d'air augmente pour créer un jet. L'impact d'un jet de gaz avec un liquide produit des particules d'aérosol (taille des particules < 5 µm). La forme en brouillard de la solution permet d'améliorer la qualité du film et d'obtenir une croissance uniforme grâce à une nucléation progressive avec un minimum de pertes.

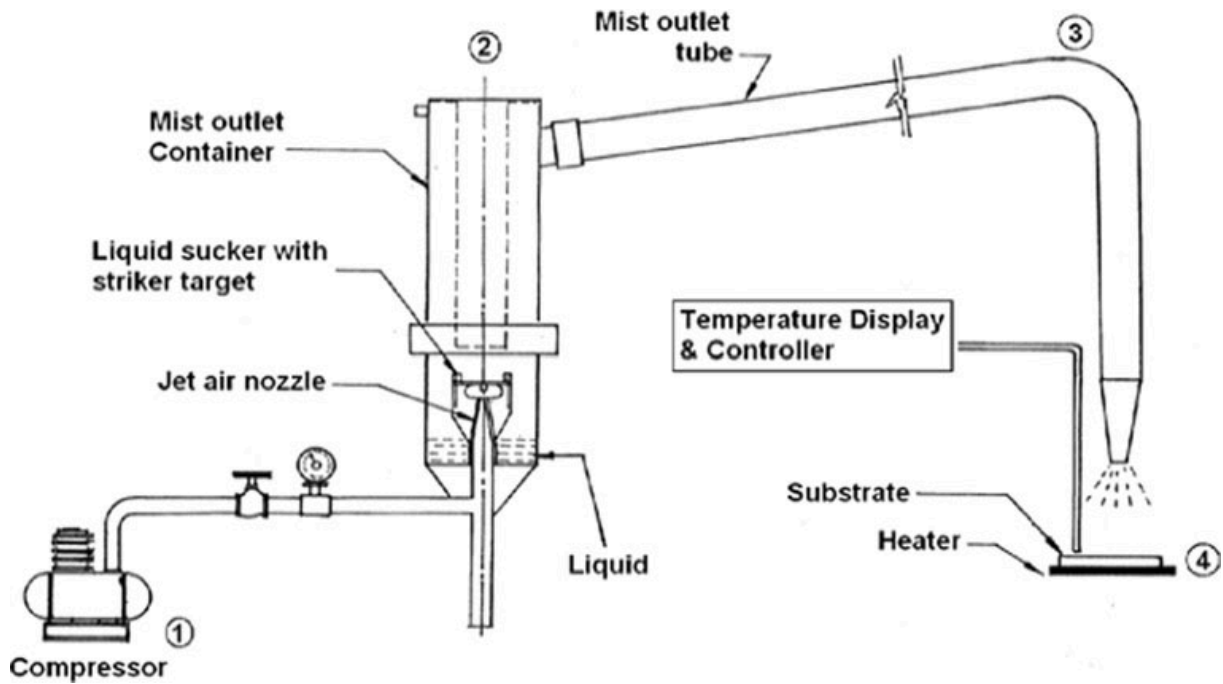


Figure 31: Schéma de l'installation de pyrolyse du Jet Nebulizer spray (JNS) : (1) compresseur d'air, (2) assemblage du jet Nébuliseur, (3) tube de sortie du brouillard et (4) chauffage avec régulateur de température. [12]

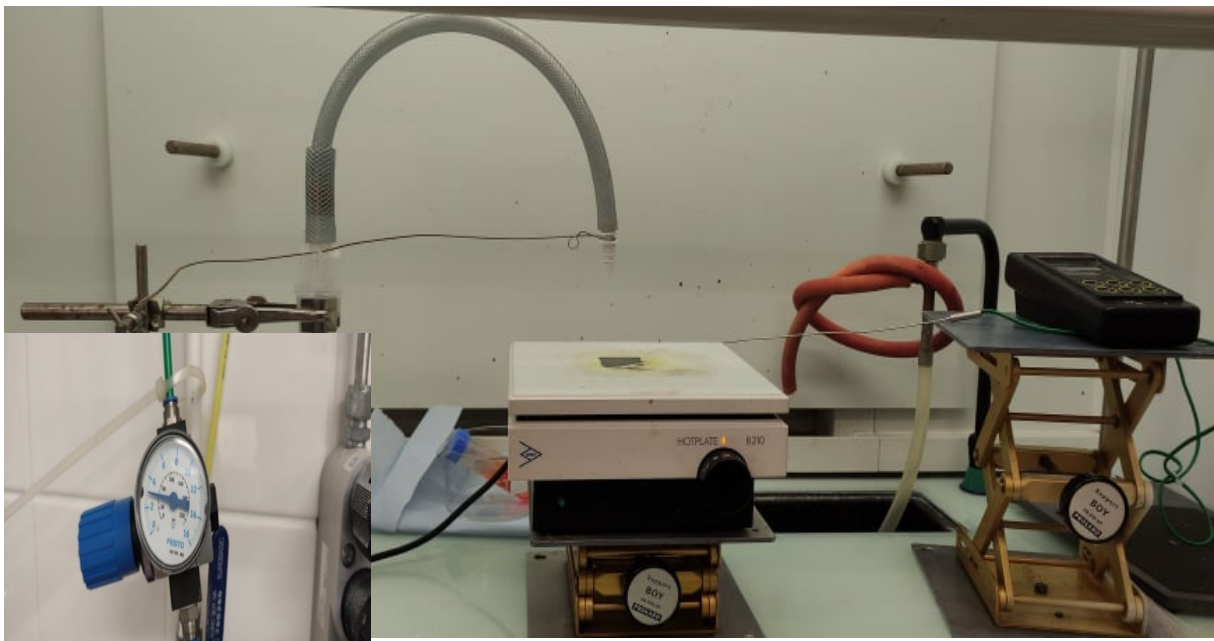
Figure 31: Schéma de l'installation de pyrolyse du Jet Nebulizer spray (JNS) : (1) compresseur d'air, (2) assemblage du jet Nébuliseur, (3) tube de sortie du brouillard et (4) chauffage avec régulateur de température. [12] montre le schéma de la technique de spray pyrolyse par nébuliseur à jet (NSP), qui comprend un compresseur d'air avec une valve de contrôle, l'unité principale de l'assemblage du nébuliseur à jet est composée d'un tube porteur de brouillard avec une buse de pulvérisation conique et d'un réchauffeur électrique relié à un contrôleur de température. Le nébuliseur à Jet est une petite machine d'atomisation, qui acquiert la capacité de convertir la solution précurseur en très petites gouttelettes par un processus à double collision, lorsqu'elle est alimentée par un compresseur d'air. Dans l'unité de nébulisation, l'air comprimé est libéré par la buse Jet de 3 mm de diamètre et produit des gouttelettes de taille inférieure au micron et un brouillard d'aérosol formé et délivré par la buse du tube porteur. Lorsque le brouillard d'aérosol touche le substrat chauffé, l'évaporation du solvant a lieu, suivie d'une réaction hétérogène, qui conduit à la formation d'une couche mince d'oxyde métallique sur le substrat.

### 12.1.1 Le montage expérimental de la technique (NSP) :

L'idée de Sethupathi et al [12] proposée en 2012 a été adoptée dans le laboratoire LMSSEF à Oum El Bouaghi en utilisant un nébuliseur médical, mais il y avait plusieurs inconvénients de cette méthode notamment:

- La durée de dépôt (le temps de fonctionnement) qui ne dépasse pas 20 min.
- Les impuretés aspirées pendant la compression de l'aire.
- L'inhomogénéité de la couche déposée (Les couleurs interférentielles).
- Limitation de volume de départ (8 ml de solution par dépôt), ce qui implique une limitation d'épaisseur de la couche déposée.

A cet effet, un système de spray pyrolyse (NSP) a été monté au niveau de laboratoire FOTON-Lannion de l'université RENNES1, par l'auteur, à partir des dispositifs simples et disponibles au laboratoire FOTON auxquels j'ai apporté certaines modifications pour rectifier les défauts déjà cités afin de réaliser des couches d'oxydes métalliques pures, minces, et homogènes. La source de pression utilisé est l'azote à 2,5 bars, ce gaz est pur et inerte pour le dépôt, il nous permet de produire des particules d'aérosols homogènes, aussi bien pour avoir une durée de dépôt illimitée. La distance entre l'ouverture de la buse et le substrat est de 5cm, cette distance est optimisée pour que le flux couvrira toute la surface de l'échantillon. Le thermomètre digital (thermocouple PT100) est utilisé pour contrôler la température de dépôt qui a été fixé à 450°C. Le nébuliseur a été modifié pour qu'il possède une augmentation de volume des solutions sans interruption de l'opération de dépôt, chose qui nous permet de modifier ce paramètre selon nos besoins et selon l'épaisseur désirée. Ce nébuliseur a été testé avec le (NaCl 0,9%), et il a donné un débit de nébulisation de 0,4 ml/min avec un diamètre aérodynamique de masse médiane (MMAD)= 3,5 µm. Ce débit de nébulisation change en changeant le type de solvant.



*Figure 32: Le montage expérimental (NSP) utilisé pour déposer les oxydes ZnO et SnO<sub>2</sub>.*

### **13 Croissance des nanofils de ZnO par voie de chimie douce (sol-gel/hydrothermale) :**

Le silicium poreux (PSi) a une morphologie de surface rugueuse qui fournit des bons sites pour réduire le stress de la croissance du ZnO[14]. En particulier, le PSi a une structure avec des dimensions de pore ajustables et une bonne compatibilité avec la technologie IC[15]. Sa structure ouverte et sa grande surface font du PSi un bon candidat pour les modèles et les applications de détection[16]. Chacun des deux matériaux le ZnO et le mPSi offre des propriétés élevées et prometteuses dans différents domaines d'application.

Dans le but de proposer un nouveau matériau fonctionnel pour d'éventuelles applications de détection, nous avons dirigé notre travail afin d'optimiser l'élaboration de cette structure (ZnO-NWs/macro-Psi) par la méthode hydrothermale en utilisant les techniques de spin coating et dip coating, ainsi que son application dans le domaine de la dépollution de l'air.

À l'heure actuelle, la technique hydrothermale est la méthode la plus utilisée pour l'élaboration des nanofils de ZnO. Elle offre plusieurs avantages, tels qu'une basse température de croissance, le faible coût et la facilité de réalisation. Cette méthode est basée sur la croissance dans une solution aqueuse et permet d'obtenir des nanostructures de bonne qualité avec des tailles et morphologies variées. Ce procédé s'effectue tout d'abord en déposant une couche tampon qui peut être déposée par plusieurs techniques telles que : spray pyrolyse, PLD, PVD, le Sol-gel (dip-coating et spin-coating) .... Cette couche tampon sera soumise à un recuit pour créer des sites de germination, sur lesquels s'effectuera la croissance des nanofils. Le substrat ainsi recouvert de germes de ZnO est plongé dans une solution appelée la solution de croissance qui est composée d'un sel de Zn qui apporte les ions Zn<sup>+2</sup> nécessaires à la formation des nanofils de ZnO, et une solution à base d'hydroxyde (NaOH, KOH, NH<sub>4</sub> OH) ou d'une espèce aminée (HMTA, EA, DETA, NH<sub>3</sub>), qui vont conduire à la formation des précurseurs de la synthèse en solution de ZnO. La croissance des nanofils de ZnO se déroule à basse température généralement moins de 100°C.

## 14 Synthèse des nanofils de ZnO :

La synthèse des nanofils de ZnO s'effectue en deux étapes principales :

- (i) Le dépôt de la couche tampon.
- (ii) La croissance des nanofils par voie Hydrothermale.

### 14.1 Le dépôt de la couche tampon :

Le dépôt de la couche tampon est une étape essentielle pour faire croître les nanofils de ZnO, cette couche peut être préparée en utilisant plusieurs méthodes telles que : spray pyrolyse, PLD, PVD, le Sol-gel (dip-coating et spin-coating),... etc. Le choix de la méthode de dépôt de la couche tampon est relié au type du substrat utilisé pour la croissance des nanofils, car les propriétés de surface (rugosité, orientation cristalline) peuvent affecter l'homogénéité de la couche tampon, ce qui va influencer par la suite l'homogénéité des nanofils de ZnO. Dans notre étude on a utilisé deux types de substrats : (i) Le silicium monocristallin de type N faiblement dopé, et (ii) le silicium macro-poreux fabriqué à partir du même type de silicium. Vu la grande rugosité de silicium poreux, nous avons décidé d'utiliser dans un premier temps le spin-coating pour préparer la couche tampon. Avant le dépôt de cette couche, les substrats sont nettoyés pour obtenir une meilleure homogénéité et reproductibilité, cette procédure s'effectue en plusieurs étapes :

- Nettoyage avec une solution de tensio-actif.
- Rinçage à l'eau distillée
- Séchage par flux d'air.
- Nettoyage de la surface sous Plasma-Cleaner.

La solution de la couche tampon est constituée de 2g de PVA (Poly(vinylalcohol)) dissous dans 25 ml d'eau déminéralisée chauffée à 70-80°C et agitée pendant 60 min. 0,25 g de Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O est ajoutée à la solution, l'agitation se poursuit pendant 2h à température ambiante. Les microbulles générées par l'agitation seront éliminées la solution est préservée au repos pendant une nuit.

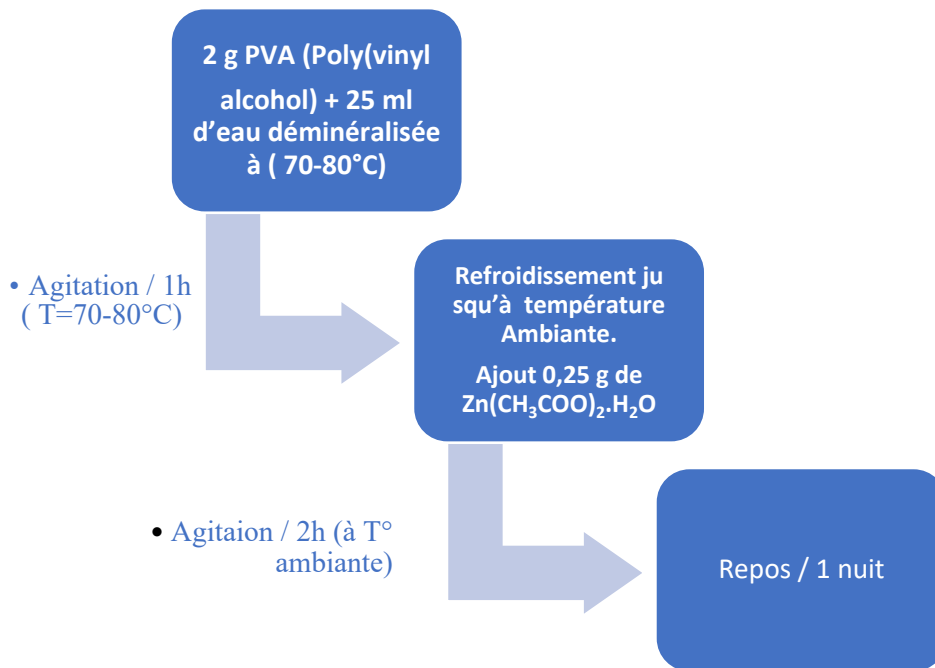


Figure 33: Schéma illustrant les étapes de préparation de la solution tampon.

La couche tampon est obtenue par la méthode spin coating. Une quantité de 200 $\mu$ L/cm<sup>2</sup> de La solution sera déposée et étalée uniformément sur la surface de l'échantillon avec une vitesse de rotation de 3000tr/min pendant une minute. La distribution de la solution sur la surface lisse du silicium est uniforme, contrairement aux matériaux poreux, la pénétration de la solution dans les pores n'est pas complète et homogène à cause de sa grande tension superficielle, cela signifie que la solution n'a pas le temps de s'infiltrer et de mouiller les parois des macro-pores du substrat soumis à une rotation à grande accélération. C'est pour cette raison on a utilisé la deuxième technique (dip-coating) pour déposer la couche tampon. Cette dernière a été réalisé par la préparation d'une solution alcoolique de 0,01M en diluant de l'acétate de zinc dans de l'éthanol et puis tremper l'échantillon dans la solution pendant 10h avec 3 Cycles de dip-coating. Une fois que la couche est étalée, nous allons passer l'échantillon au four à 500°C pendant 3h. La décomposition de l'acétate de zinc se déroule à 240°C, les produits de cette décomposition sont des nano-cristaux de ZnO, qui seront considérées par la suite comme des sites de nucléation pour la croissance des nanofils de ZnO.

Les réactions qui décrivent le phénomène réalisé sont :

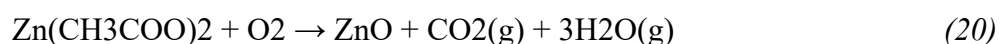




Figure 34: De gauche à droite, photos du Plasma Cleaner, du Spin-coater et employés lors de l'élaboration des échantillons.

### 14.2 La croissance des nanofils par voie Hydrothermale :

Afin de réaliser la croissance des nanofils de ZnO, une solution de croissance contenant 12,5 mM de HMTA et 25 mM de Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O a été introduite dans un réacteur cylindrique en PTFE de 60 ml. Après homogénéisation du mélange, le réacteur autoclave est placé dans un four chauffé à 95°C.

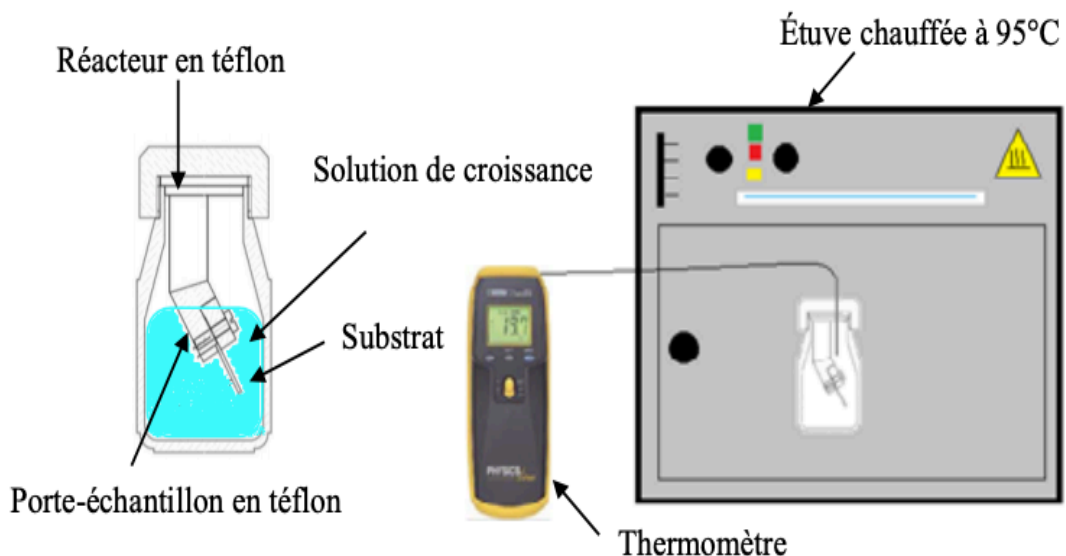


Figure 35: Procédé de chauffage pendant la croissance des nanofils de ZnO [17].

Une fois que la solution de croissance atteint ~90°C, le substrat est introduit dans le milieu réactionnel avec une certaine inclinaison, pour le protéger de toute formation d'hydroxyde lors

de la réaction. Il est fixé par un porte-échantillon en téflon spécialement conçu à cet effet. La température dans le réacteur est contrôlée par un capteur de température, et le temps de réaction est fixé pour deux valeurs : 1h et 2h.

La Figure 36: Les étapes de synthèse des nanofils de ZnO par la méthode hydrothermale montre les étapes principales pour la croissance des nanofils de ZnO :

- 1- Dépôt de la couche tampon par la méthode Spin-Coating ou dip-coating.
- 2- Étalement de la couche tampon à base de PVA et d'Acétate de Zinc.
- 3- Recuit de l'échantillon à 500°C pour la formation de nano-cristallites de ZnO.
- 4- Croissance des nanofils de ZnO dans la solution de croissance à 95°C.

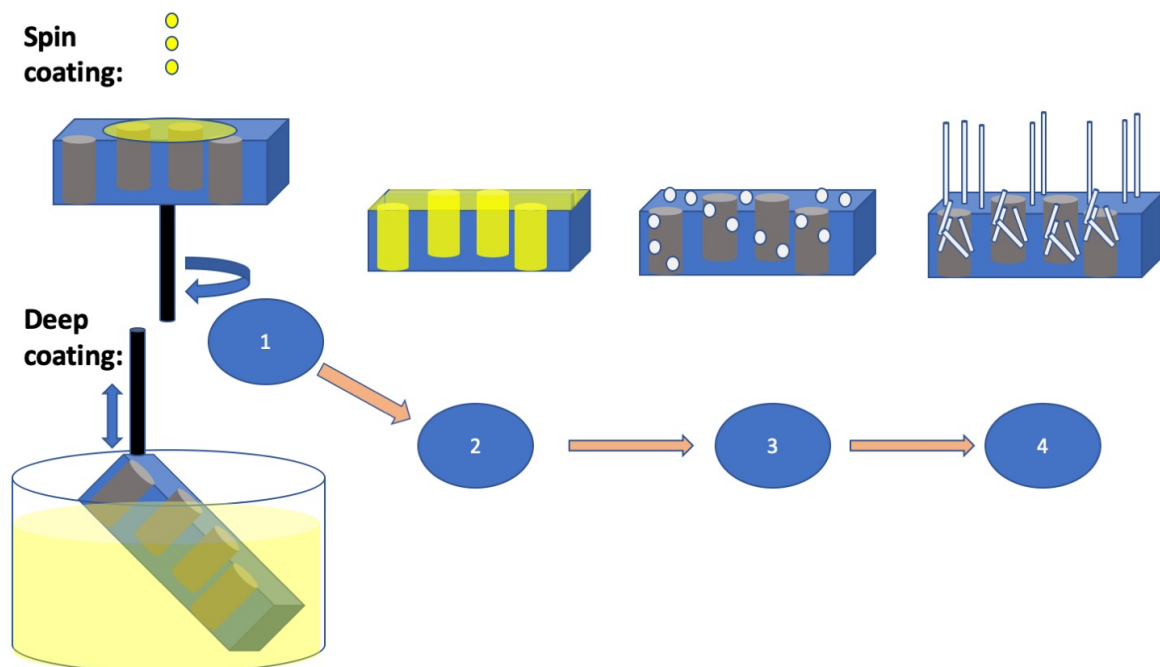


Figure 36: Les étapes de synthèse des nanofils de ZnO par la méthode hydrothermale

## 15 Méthodes de Caractérisations :

Cette section vise à présenter les techniques permettant d'analyser les matériaux déposés ainsi que les substrats préparés de silicium poreux. Les deux méthodes de caractérisation des films les plus utilisées sont le microscope électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie par diffraction des rayons X (DRX). Une grande partie des films ont également été examinés par spectroscopie UV-VIS, FT-IR, et par la méthode de quatre pointes et deux pointes pour les mesures électriques.

### 15.1 Caractérisations structurales :

#### 15.1.1 Technique de diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une des nombreuses techniques expérimentales utilisées pour déterminer les paramètres du réseau, l'orientation préférée du cristal, la composition de la phase (qualitative et quantitative) et les caractéristiques de l'échantillon. L'orientation préférentielle du cristal, la composition des phases (qualitativement et quantitativement), la taille des grains, la déformation du réseau et la contrainte résiduelle, etc[18].

Les équipements de diffraction des rayons X que nous avons utilisés sont présentés dans la Figure 37: les instruments DRX utilisés:

- ARL EQUINOX 100 X-ray Diffractomètre utilisé dans le laboratoire LMSSEF en Algérie.
- D2 phaser Bruker AXS équipé d'un détecteur Linxeye utilisé à l'IUT-Lannion, Université Rennes1 France.

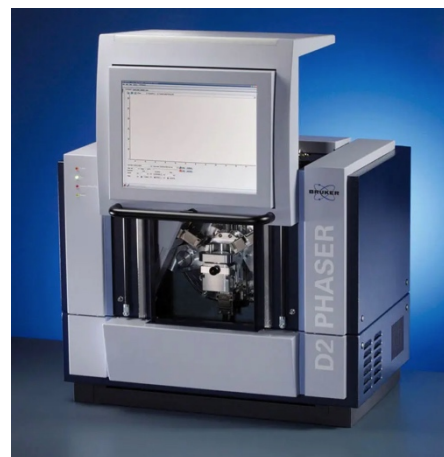


Figure 37: les instruments DRX utilisés

Les rayons X sont une source de rayonnement dont les longueurs d'onde interagissent avec les cristaux contenant des réseaux symétriques d'atomes dans des rangées ou des plans pour former des interférences constructives et destructives, c'est-à-dire des diffractions.

Cela se produit lorsque des rayons X d'une fréquence spécifique frappent un atome, entraînant une interaction avec ses électrons qui les fait vibrer à la même fréquence que le faisceau de rayons X incident. Ces vibrations induites vont provoquer la réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence, ce phénomène est appelé diffusion de **Rayleigh**.

Selon la direction de l'espace, on aura donc des flux de rayons X très importants ou très faibles, et ces changements selon les directions forment des phénomènes de diffraction des rayons X. Ce phénomène découvert par Max Von Laue (prix Nobel en 1914) a ensuite été étudié en détail par Sir William Henry Bragg et son fils Sir William Lawrence Bragg (prix Nobel en 1915). La longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de distance interatomique (quelques Å), l'interférence des rayons diffusés va alterner de manière constructive ou destructive. La direction d'interférence constructive, appelée pic de diffraction, peut être déterminée très simplement par la formule suivante, appelée loi de Bragg[19]:

$$n\lambda=2d \sin\theta \quad (21)$$

Où  $d$  est la distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, et l),  $\lambda$  est la longueur d'onde de la source,  $n$  est un nombre entier et  $\theta$  est l'angle du rayonnement incident. Dans cette étude, nous avons mesuré les propriétés cristallines des films par diffraction des rayons X (XRD) en utilisant des diffractomètres de longueur d'onde  $\lambda=1.5406$ . La XRD a été opérée à une tension d'accélération de 30 kV et un courant de 10 mA avec l'angle  $2\theta$  allant de 15° à 90° à la vitesse de balayage de 0,5°/min (intervalles de 0,02°) pour le D2 PhaserBruker. Les diagrammes de diffraction obtenus expérimentalement sont comparés avec les spectres de phases connues de composées de référence stockés dans la base de données, par exemple le COD id N°9004181 pour le ZnO [20].

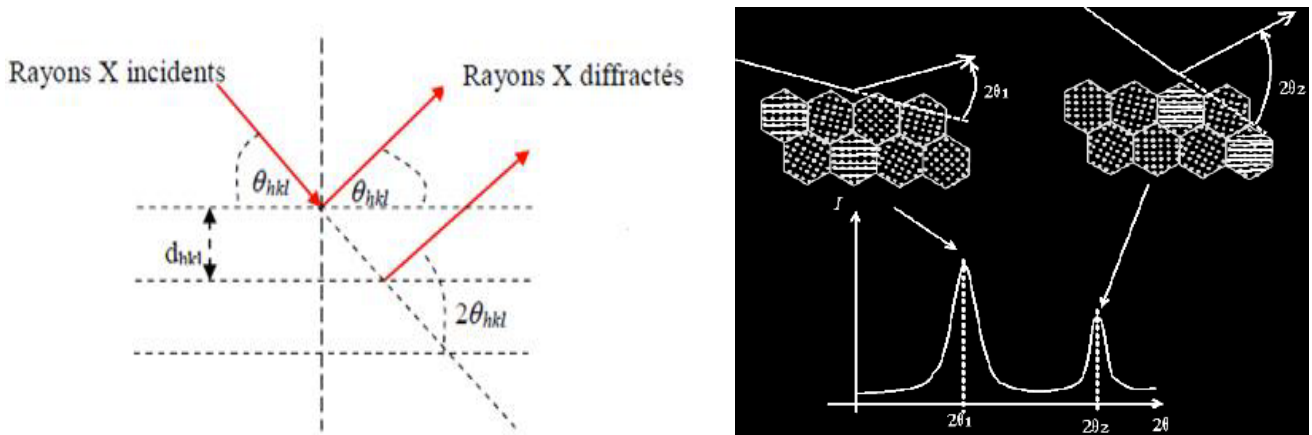


Figure 38: Géométrie de diffraction et la loi de Bragg .

La diffraction des rayons X fournit une série d'informations notamment :

1. Le nombre de raies donne des indications sur le caractère mono ou poly-cristallin.
2. La finesse de la raie renseigne sur la qualité cristalline.
3. Les intensités des pics permettent de trouver les orientations préférentielles, par comparaison des coefficients de texture  $TC_{(hkl)}$  des différents pics de chaque diagramme.
4. Les positions des pics permettent d'identifier la phase cristalline, les paramètres de mailles, et les contraintes internes des couches.
5. La largeur à mi-hauteur, avec la position des pics permet de mesurer la taille des grains.

#### 15.1.1.1 Calcul de la taille des cristallites :

La taille moyenne des cristallites des dépôts est estimée à partir de la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction le plus intense par la formule de Scherrer comme suit[3] :

$$D = K\lambda/\beta \cos \theta \quad (22)$$

Où  $D$  est le diamètre des particules,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X incidents,  $K$  est la constante de forme, sa valeur est environ 0,9,  $\beta$  est la largeur totale à mi-hauteur (FWHM), et observé à l'angle de diffraction de Bragg ( $\theta$ ).

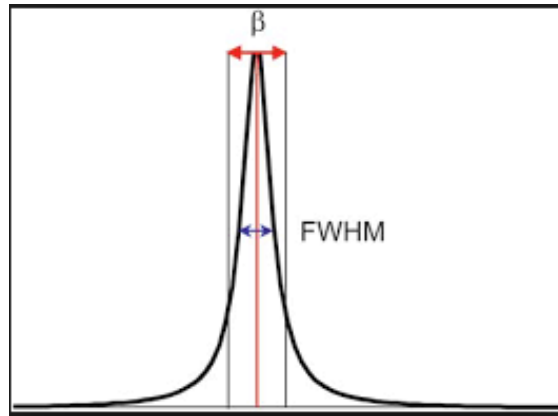


Figure 39: Illustration montrant la détermination de  $\beta$  à partir des courbes de diffraction des rayons X.

### 15.1.1.2 Détermination les paramètres de maille :

L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permet de déterminer les paramètres de maille. En effet, d'après la formule de Bragg, à chaque angle  $\theta$  de diffraction correspond un plan réticulaire (hkl) et une distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ . Ces grandeurs sont reliées aux paramètres de maille de l'échantillon.

Les constantes de réseau (a et c) de ZnO ont été calculées selon l'équation [21] :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(K^2 + hK + h^2) + \frac{l^2 a^2}{c^2}}} \quad (23)$$

Et selon les deux équations pour le SnO<sub>2</sub>[7]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{K^2 + h^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (24)$$

$$c/a=0,672 \quad (25)$$

### 15.1.1.3 Détermination du coefficient de texture :

Le degré d'orientation préférentielle peut être évalué en comparant les intensités mesurées dans un diagramme de diffraction à une référence d'une poudre massive. Barret et Massalski[22] ont adapté une méthode pour réaliser cela, appelée le coefficient de texture :

$$TC_{hkl} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{N^{-1} \sum I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \quad (26)$$

TC : le coefficient de texture d'un plan donné (hkl)

I : l'intensité mesurée

I<sub>0</sub> : l'intensité d'une poudre massive

N : le nombre de réflexions observées dans le motif.

#### 15.1.1.4 Détermination de la densité de dislocation ( $\delta$ )

La densité de dislocation ( $\delta$ ) est définie comme la longueur des lignes de dislocation par unité de volume du cristal, a été estimée en utilisant les valeurs de la taille des cristallites et la formule de Williamson et Smallman[21][3]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (27)$$

Où D est taille des cristallites

La valeur de strain  $\varepsilon$  est calculée en utilisant l'équation[23]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (28)$$

#### 15.1.2 Microscope électronique à balayage (MEB) :

Le MEB est un outil efficace qui permet de voir le monde invisible de la micro et de la nano dimension. Les microscopes conventionnels utilisent une série de lentilles en verre pour courber les ondes lumineuses et créer une image agrandie. Le MEB crée des images agrandies en utilisant des électrons au lieu d'ondes lumineuses. Ces électrons sont libérés par une source d'émission de champ. L'objet est balayé par les électrons selon des motifs en zigzag.

Les électrons sont libérés par une source d'émission de champ et accélérés dans un gradient de champ électrique élevé. Dans les colonnes à vide poussé, ces électrons primaires sont focalisés et déviés par des lentilles électroniques pour produire un faisceau à balayage étroit qui bombarde l'objet. En conséquence, des électrons secondaires sont émis à partir de chaque point de l'objet. Comme l'énergie des électrons secondaires est très faible, ceux qui sont générés dans les régions profondes de l'objet sont rapidement absorbés par l'objet lui-même, tandis que seuls ceux qui sont générés au sommet des surfaces sont émis hors de l'objet. Cela signifie que les électrons secondaires sont très sensibles aux surfaces. L'angle et la vitesse de ces électrons secondaires dépendent également de la structure de la surface de l'objet. Un détecteur capte les

électrons secondaires et produit un signal électronique. Ce signal est amplifié et transformé en une image de balayage vidéo qui peut être vue sur un moniteur ou en une image numérique qui peut être enregistrée et traitée ultérieurement. En fait, le MEB peut produire des images à très haute résolution de la surface d'un échantillon, révélant des détails d'une taille inférieure à 1 à 5 nm. En raison du faisceau d'électrons très étroit, les micrographies MEB ont une grande profondeur de champ, ce qui donne un aspect tridimensionnel caractéristique utile pour comprendre la structure de surface d'un échantillon. De nos jours, les caractéristiques tridimensionnelles peuvent être observées grâce à la grande profondeur de champ disponible dans le MEB.

Pour étudier la morphologie de la surface de nos films, nous avons utilisé des microscopes électroniques à balayage de la marque :

- FEI Quanta FEG 650 (Algérie).
- JEOL JSM 6360 LV (Institut Foton) et SU-3500 Hitachi MEB (IUT- Lannion).
- Merlin Carl Zeiss (Université Gustave Eiffel)

L'ajout d'un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie combiné au traitement numérique des images est un outil très efficace dans l'étude des matériaux, tout en permettant une bonne analyse chimique du matériau. Le MEB est un outil majeur dans la recherche et le développement de la science des matériaux.

Dans la plupart des applications, les données sont collectées sur une zone présélectionnée de la surface de l'échantillon, puis une image 2D est générée pour montrer les différentes variations spatiales. Les MEB conventionnels avec une plage de grossissement de 20X à 30000X et une résolution spatiale de 50-100 nm peuvent balayer des zones qui varient de 1 cm à 5µm de largeur. Les MEB ont également la capacité d'analyser des points particuliers comme on peut le voir lors des opérations EDX qui aident à déterminer la composition chimique de l'échantillon concerné[24].

À des fins d'observation utilisant le MEB, les objets sont d'abord rendus conducteurs à l'aide d'un revêtement d'une couche extrêmement fine (1,5 à 3,0 nm) d'or ou d'or-palladium. Les objets doivent ensuite supporter et maintenir dans le vide.

Pour l'analyse structurelle, un petit morceau de substrat qui contient les produits déposés est collé sur le porte-échantillon à l'aide du ruban de carbone. La laque d'argent a été utilisée pour coller l'échantillon au porte-échantillon et une fine couche d'or ou de platine a été déposée sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une pulvérisation par faisceau d'ions pour éviter la charge de l'objet. L'objet est inséré à travers une chambre d'échange dans la partie à vide poussé du

microscope et ancré sur une platine mobile. L'objet peut être déplacé dans les directions horizontale et verticale, et peut également être incliné, tourné et déplacé

### **15.1.3 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie :**

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS ou EDX) est une technique d'analyse utilisée pour l'analyse élémentaire ou la caractérisation chimique d'un échantillon. Cette technique est un type de spectroscopie par fluorescence X qui étudie un échantillon par le biais d'interactions entre le rayonnement électromagnétique et la matière, qui consiste à analyser les rayons X émis par la matière suite à l'impact de particules chargées. Ses capacités de caractérisation sont dues en grande partie au principe fondamental selon lequel chaque élément a une structure atomique unique, ce qui permet d'identifier de façon unique les rayons X caractéristiques de la structure atomique d'un élément.

Avec l'EDS, un spectre de rayons X est acquis à partir de petites régions de l'échantillon illuminées par un faisceau d'électrons focalisé, en utilisant généralement un détecteur de rayonnement à semi-conducteur. Les rayons X caractéristiques de chaque élément sont utilisés pour déterminer les concentrations des différents éléments dans le spécimen. Dans la présente étude, l'analyse élémentaire a été réalisée à l'aide d'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie ajouté au MEBFlexSEM 1000 II à l'IUT de Lannion de l'université de Rennes1.

### **15.1.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :**

La physique des atomes individuels et des molécules simples peut être comprise en étudiant leur interaction avec les radiations électromagnétiques. Cette étude s'appelle la spectroscopie. En spectroscopie, on laisse le rayonnement électromagnétique d'une fréquence particulière ou d'une gamme de fréquences tomber sur un échantillon. Le rayonnement qui sort de l'échantillon est ensuite analysé en termes d'intensité à différentes fréquences. Cela indique la ligne absorbée ou émise par la molécule, et donne donc une image des niveaux d'énergie moléculaire. Le terme FTIR fait référence à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, lorsque l'intensité en temps de sortie de l'interféromètre est soumise à une transformée de Fourier pour la convertir en un spectre infrarouge familier (intensité-fréquence). L'énergie du rayonnement infrarouge correspond à la différence des modes d'énergie vibratoire dans une molécule. La spectroscopie infrarouge est donc une sonde du mouvement vibratoire d'une molécule. La technique repose sur le fait que les liaisons et les groupes de liaisons vibrent à des fréquences caractéristiques. L'analyse FT-IR fournit des informations sur les liaisons chimiques ou la structure moléculaire des matériaux, qu'ils soient

organiques ou inorganiques. La Figure 40: Photographie de l'instrument Vertex 70 Bruker utilisée pour l'analyse FT-IR. présente l'image réelle d'un instrument FT-IR.



Figure 40: Photographie de l'instrument Vertex 70 Bruker utilisée pour l'analyse FT-IR.

## 15.2 Caractérisation optique :

### 15.2.1 Spectroscopie UV-Vis :

L'intensité de la lumière après son passage à travers l'échantillon, peut être reliée à la transmittance ( $T$ ). La transmittance est la fraction de la lumière qui passe à travers l'échantillon. Elle peut être calculée à l'aide de l'équation [25] :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (29)$$

Où  $I$  est l'intensité lumineuse après que le faisceau de lumière ait traversé l'échantillon et  $I_0$  est l'intensité lumineuse avant que le faisceau de lumière traverse l'échantillon.

La transmittance est liée à l'absorption ( $A$ ) par l'expression :

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (30)$$

En notant que l'absorbance représente la quantité des photons qui sont absorbés. La Figure 41: Schéma de principe de la lumière qui traverse un échantillon. illustre la transmittance de la

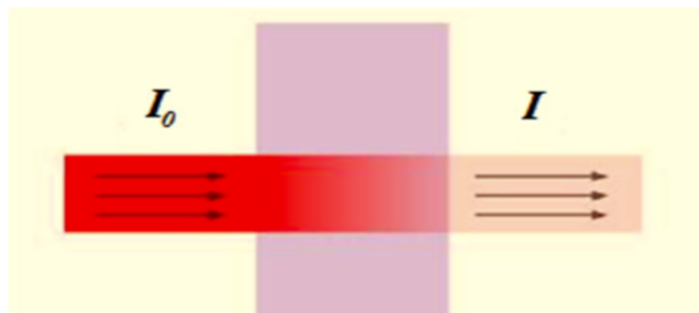


Figure 41: Schéma de principe de la lumière qui traverse un échantillon.

lumière à travers un échantillon.

La lumière est dirigée depuis la source par des optiques dans l'instrument et frappe la surface de l'échantillon dans laquelle la lumière est distribuée en trois parties : Transmission (T), Réflexion (R) et Absorption (A). Le total de ces trois parties doit être égal à la lumière d'entrée. Par conséquent, si nous estimons que la somme de la lumière d'entrée est égale à 1, on peut écrire :

$$A + T + R = 1 \quad (31)$$

Un spectrophotomètre UV/Vis mesure l'intensité de la lumière qui traverse un échantillon ( $I$ ), et la compare à l'intensité de la lumière avant qu'elle traverse l'échantillon ( $I_0$ ) exprimée en absorbance (A) ou en transmittance (T). Le spectrophotomètre est de type monochromateur avec une source des radiations visibles et proches de l'infrarouge UV-Vis-NIR.

Les données de la spectroscopie UV-Vis ont permis d'obtenir un spectre de transmittance optique de la couche déposée dans la gamme de longueur d'onde de 200 à 1100 nm. En utilisant ces données, nous pouvons calculer : le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, l'énergie de la bande interdite et l'énergie d'Urbach.

### 15.2.2 Coefficient d'absorption :

En général, l'intensité de la lumière  $I_0$  qui traverse l'échantillon peut être divisée en une partie réfléchie  $I_R$ , une partie absorbée  $I_A$  et une partie transmise  $I$ .

Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) des couches, présenté par la relation de Beer-Lambert, suppose que la lumière réfléchie est négligeable [25] :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha} \longrightarrow \alpha = \frac{-1}{d} \ln(T) \quad (32)$$

Où T est la transmittance normalisée, d est l'épaisseur du film obtenue par MEB, et  $\alpha$  est le coefficient d'absorption.

### 15.2.3 Gap optique :

Dans la région de forte absorption, les photons induisent des transitions électroniques de la bande de valence vers les états d'énergie vides de la bande de conduction.

En utilisant la relation de Tauc [16], on peut évaluer dans cette zone la valeur de la bande interdite optique :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (33)$$

$\alpha$  : coefficient d'absorption

$h\nu$  : l'énergie du photon

$E_g$  : énergie du gap optique (eV).

$n$  et  $A$  : constants .

Le constant  $n$  identifie le type optique de la transition et prend les valeurs 1/2 ou 2 (selon le type du Gap : directes ou indirectes).

On a remarqué que les graphes de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  sont linéaires sur une large gamme d'énergies photoniques montrant le type direct des transitions. L'extrapolation de la partie droite de la courbe sur l'axe d'énergie présente l'énergie de la bande interdite telle qu'elle est représentée dans la Figure 42: Détermination du Gap optique  $E_g$  par extrapolation de la partie linéaire de la courbe. [3].

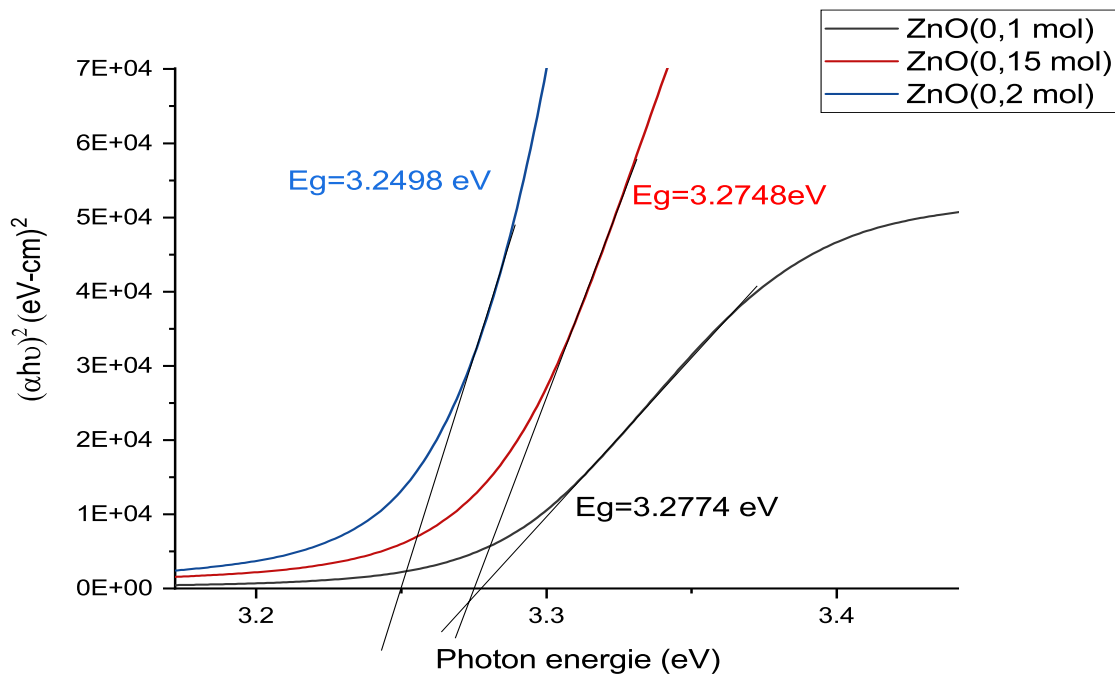


Figure 42: Détermination du Gap optique  $E_g$  par extrapolation de la partie linéaire de la courbe.

#### 15.2.4 Indice de réfraction et coefficient d'extinction :

Pour les matériaux semi-conducteurs, l'indice de réfraction joue un rôle substantiel pour déterminer les propriétés optiques et électriques des cristaux, et représente une considération importante dans la conception des dispositifs optoélectroniques ainsi que des cellules solaires[26].

L'indice de réfraction  $n$  à différentes longueurs d'onde a été calculé en utilisant la courbe enveloppe pour  $T_{max}$  et  $T_{min}$  dans les spectres de transmission. L'expression de l'indice de réfraction est donnée par[27] :

$$n = [N + (N^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (34)$$

$$N = \frac{(n_s^2 + 1)}{2} + 2n_s \frac{(T_{max} - T_{min})}{T_{max}T_{min}} \quad (35)$$

Où  $n_s$  est l'indice de réfraction du substrat.  $T_{max}$  et  $T_{min}$  sont les transmittances maximale et minimale transmittances à la même longueur d'onde dans les courbes d'enveloppe ajustées sur le spectre de transmittance.

Le coefficient d'extinction peut également être calculé par les équations suivantes [28] :

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (36)$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption et  $\lambda$  est la longueur d'onde.

Plusieurs modèles ont été proposés pour relier l'indice de réfraction et la bande interdite par des relations empiriques simples. Ces relations entre l'indice de réfraction et la bande interdite sont indépendantes de la température et de l'énergie photonique incidente.

Ravindraet al[29]. ont présenté une forme linéaire empirique de l'indice de réfraction en fonction de la bande interdite comme :

$$n = 4.807 - 0.85 E_g \quad (37)$$

### 15.3 Caractérisation électrique :

#### La technique des quatre pointes :

Le but de la sonde à quatre points est de mesurer la résistivité de tout matériau semi-conducteur. Elle peut mesurer des échantillons en vrac ou en couche mince, chacun d'entre eux étant constitué d'une expression différente.

La résistivité électrique d'un matériau est sa capacité de résister au passage d'un courant électrique extérieur. La résistivité  $\rho$  d'un échantillon prismatique de section S et de longueur L est :

$$\rho = R \cdot \frac{S}{L} [\Omega \cdot m] \quad (38)$$

La configuration la plus couramment utilisée est la sonde à quatre points dans laquelle 4 électrodes sont utilisées pour la mesure, où le courant est injecté par deux sources ponctuelles (électrodes de courant, C1 et C2) et la différence de potentiel est mesurée entre les deux électrodes restantes (P1 et P2). Un modèle de montage schématique ainsi que l'appareil utilisés sont présentés à la Figure 43: La sonde à quatre pointes.

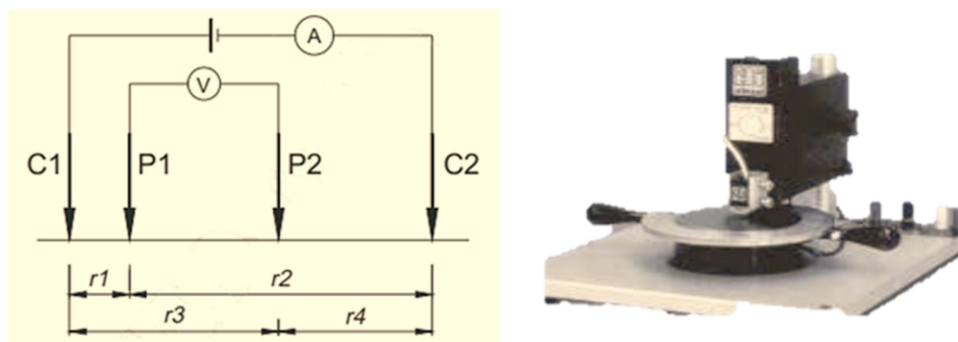


Figure 43: La sonde à quatre pointes

La résistivité électrique est trouvée par :

$$\rho = \frac{2\pi}{\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) - \left(\frac{1}{r_3} - \frac{1}{r_4}\right)} \cdot \frac{\Delta V}{I} \quad (39)$$

Où  $\Delta V$  est la différence de potentiel électrique entre P1 et P2, I est l'intensité du courant électrique. Cette formule est validée pour un milieu homogène. L'un des types de mesure à quatre points les plus utilisés est la configuration de Wenner (développée par Wenner, 1915). Dans cette configuration, les quatre sondes sont séparées par une distance identique le long d'une ligne droite.

Pour une couche très mince où l'épaisseur de l'échantillon  $t \ll s$ , nous supposons une protubérance cylindrique de courant émanant des pointes extérieures de la sonde [19]. La résistance différentielle est de :

$$dR = \rho \left( \frac{dx}{A} \right) \quad (40)$$

L'expression de la surface est :

$$A = 2\pi xt \quad (41)$$

Nous effectuons l'intégration entre les sondes intérieures (où la tension est mesurée) :

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi xt} = \int_s^{2s} \frac{\rho}{2\pi t} \frac{dx}{x} = \frac{\rho}{2\pi t} \ln 2 \quad (42)$$

Où  $s$  est l'espace identique entre les sondes. En raison de la superposition du courant aux deux pointes extérieures,  $R = V/2I$ .

Nous arrivons à l'expression de la résistivité des couches minces suivante :

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \left( \frac{V}{I} \right) \quad (43)$$

La résistance de la couche mince  $R_S = \frac{\rho}{t}$  peut être exprimée comme :

$$R_S = 4.53V/I \quad (44)$$

## 16 Références:

- [1] S. Kozhukharov, S. Tchaoushev, Spray pyrolysis equipment for various applications, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 48 (2013) 111–118.
- [2] L. Filipovic, S. Selberherr, G.C. Mutinati, E. Brunet, S. Steinhauer, A. Köck, F. Schrank, Modeling spray pyrolysis deposition, in: *Proceedings of the World Congress on Engineering*, 2013: pp. 987–992.
- [3] A. Rahmani, L. Remache, M. Guendouz, M. s. Aida, Z. Hebboul, Impact of the meso-PSi substrate on ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique for UV photodetectors, *Appl. Phys. A*. 127 (2021) 396. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04548-z>.
- [4] Q. Fan, D. Li, J. Li, C. Wang, Structure and piezoelectricity properties of V-doped ZnO thin films fabricated by sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds*. 829 (2020) 154483. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154483>.
- [5] W.M. Sears, M.A. Gee, Mechanics of film formation during the spray pyrolysis of tin oxide, *Thin Solid Films*. 165 (1988) 265–277. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(88\)90698-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(88)90698-0).
- [6] A.J.C. Fiddes, Deposition of zinc oxide by spray pyrolysis, PhD Thesis, Durham University, 1993.
- [7] K. Bennaceur, Elaboration and characterization of SnO<sub>2</sub>: In thin films deposited by spray pyrolysis technique, PhD Thesis, University Mohamed Khider Biskra, 2020.
- [8] J.C. Viguie, J. Spitz, Chemical vapor deposition at low temperatures, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 585–588.
- [9] P.S. Patil, Versatility of chemical spray pyrolysis technique, *Materials Chemistry and Physics*. 59 (1999) 185–198. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00049-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00049-8).
- [10] A. Moses Ezhil Raj, K.C. Lalithambika, V.S. Vidhya, G. Rajagopal, A. Thayumanavan, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja, Growth mechanism and optoelectronic properties of nanocrystalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by chemical spray pyrolysis of metal-organic precursor, *Physica B: Condensed Matter*. 403 (2008) 544–554. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.09.076>.
- [11] B. Gottlieb, R. Koropecski, R. Arce, R. Crisalle, J. Ferron, Characterization of fluorine-doped tin oxide produced by the pyrosol method, *Thin Solid Films*. 199 (1991) 13–21. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90047-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90047-2).

- [12] N. Sethupathi, P. Thirunavukkarasu, V.S. Vidhya, R. Thangamuthu, G.V.M. Kiruthika, K. Perumal, H.C. Bajaj, M. Jayachandran, Deposition and optoelectronic properties of ITO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn) thin films by Jet nebulizer spray (JNS) pyrolysis technique, *J Mater Sci: Mater Electron.* 23 (2012) 1087–1093. <https://doi.org/10.1007/s10854-011-0553-0>.
- [13] A.R. Peaker, B. Horsley, Transparent Conducting Films of Antimony Doped Tin Oxide on Glass, *Review of Scientific Instruments.* 42 (1971) 1825–1827. <https://doi.org/10.1063/1.1685015>.
- [14] V. Kidalov, A. Dyadenchuk, Y. Bacherikov, A. Zhuk, T. Gorbaniuk, I. Rogozin, V. Kidalov, Structural and optical properties of ZnO films obtained on mesoporous Si substrates by the method of HF magnetron sputtering, *Turk J Phys.* 44 (2020) 57–66.
- [15] Y. Kumar, M. Herrera, F. Singh, S.F. Olive-Méndez, D. Kanjilal, S. Kumar, V. Agarwal, Cathodoluminescence and photoluminescence of swift ion irradiation modified zinc oxide-porous silicon nanocomposite, *Materials Science and Engineering: B.* 177 (2012) 1476–1481. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.01.017>.
- [16] J. Mizsei, Gas sensor applications of porous Si layers, *Thin Solid Films.* 515 (2007) 8310–8315. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.033>.
- [17] Y.G. Habba, Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l’environnement: détection de gaz et dépollution de l’eau, PhD Thesis, Université Paris-Est, 2017.
- [18] C. Jin, Growth and Characterization of ZnO and ZnO-Based Alloys Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O and Mn<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O, North carolina state university, 2004. <https://repository.lib.ncsu.edu/bitstream/handle/1840.16/5498/etd.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- [19] A. Bouhdjer, Study of Thin Layers of Indium Oxide (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Elaborated by Chemical Means, PhD Thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2016.
- [20] K. Kihara, G. Donnay, Anharmonic thermal vibrations in ZnO Model: 3-c, at T = 473 K, (1985). <https://www.crystallography.net/cod/9004181.html> (accessed July 5, 2021).
- [21] D. Komaraiah, E. Radha, Y. Vijayakumar, J. Sivakumar, M.V.R. Reddy, R. Sayanna, Optical, Structural and Morphological Properties of Photocatalytic ZnO Thin Films Deposited by Pray Pyrolysis Technique, *Modern Research in Catalysis.* 5 (2016) 130–146. <https://doi.org/10.4236/mrc.2016.54011>.
- [22] C.S. Barrett, T.B. Massalski, Structure of metals; crystallographic methods, principles, and data, McGraw-Hill, New York, 1966.

- [23] S.A. Hasoon, I.M. Ibrahim, R.M. Al-Haddad, S.S. Mahmood, Fabrication of nanostructure CdS thin film on nanocrystalline porous silicon, *International Journal of Current Engineering and Technology*. 4 (2014) 594–601.
- [24] Scanning Electron Microscope FlexSEM 1000 II, (n.d.). <https://www.hitachi-hightech.com/global/science/products/microscopes/electron-microscope/sem/flexsem1000.html> (accessed July 29, 2021).
- [25] A. Muthukumar, G. Giusti, M. Jouvert, V. Consonni, D. Bellet, Fluorine-doped SnO<sub>2</sub> thin films deposited on polymer substrate for flexible transparent electrodes, *Thin Solid Films*. 545 (2013) 302–309. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.085>.
- [26] P. Chand, A. Gaur, A. Kumar, Effect of Cr and Fe doping on the structural and optical properties of ZnO nanostructures, *Int. J. Chem. Nucl. Mater. Metall. Eng.* 8 (2014) 1238–1241.
- [27] M. Caglar, Y. Caglar, S. Ilican, The determination of the thickness and optical constants of the ZnO crystalline thin film by using envelope method, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 8 (2006) 1410.
- [28] H.S. Bolarinwa, M.U. Onuu, A.Y. Fasasi, S.O. Alayande, L.O. Animasahun, I.O. Abdulsalami, O.G. Fadodun, I.A. Egunjobi, Determination of optical parameters of zinc oxide nanofibre deposited by electrospinning technique, *Journal of Taibah University for Science*. 11 (2017) 1245–1258. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2017.01.004>.
- [29] N.M. Ravindra, V.K. Srivastava, Variation of refractive index with energy gap in semiconductors, *Infrared Physics*. 19 (1979) 603–604. [https://doi.org/10.1016/0020-0891\(79\)90081-2](https://doi.org/10.1016/0020-0891(79)90081-2).

# *Chapitre 4 :*

## *Résultats et interprétations*

Dans ce chapitre on va présenter les différents résultats obtenus lors de synthèse des couches minces de ZnO et SnO<sub>2</sub> par les différentes méthodes. Les deux types de silicium poreux (macro et méso) sont présentés à la première partie ainsi que les propriétés de chaque morphologie. L'effet de silicium mésoporeux sur la couche de ZnO sera étudié en le comparant avec l'effet des substrats de silicium et du verre, ainsi que leurs applications dans le domaine de la photodétection. On va présenter aussi l'effet de diamètre de la buse sur la couche mince de ZnO déposée sur le méso-PSi. L'incorporation des nanoparticules de ZnO et SnO<sub>2</sub> dans la matrice de mPSi sera présenté en utilisant la méthode spray pyrolyse. La méthode Hydrothermale est utilisée dans la dernière partie pour la croissance des nanofils de ZnO dans la matrice de mPSi. Les résultats de l'hétérostructure (ZnO-NWs /mPSi) où la couche tampon est préparée par les deux techniques (spin et deep coating) seront présentés.

Nous terminerons ce chapitre par l'étude des structures de (ZnO/mPSi) fabriquées par les deux méthodes (spray et hydrothermale) dans le domaine de La dépollution de l'air intérieur par effet photocatalytique sous UV.

## 17 Propriétés morphologiques de silicium poreux

Les couches de silicium poreux peuvent être caractérisées par de nombreux paramètres, La Figure 44: (a) Image photo de silicium mésoporeux, (b) Image photo de silicium macro-poreux montre des photos de silicium poreux méso et macro. La figure montre une couche grise homogène sur toute la surface gravée de  $2\text{cm}^2$ . La structure poreuse est responsable de la couleur de la surface en raison de la modification de la structure du silicium due à l'épaisseur des couches et à la porosité. On peut distinguer à l'œil nu la couleur marronne qui définit la circonférence de la surface gravée suite au changement des paramètres de gravure au bord de la surface gravée. Par conséquent la couleur uniforme de la surface gravée signifie l'homogénéité de la couche poreuse ainsi fabriquée.

Des échantillons de silicium mésoporeux ont été préparés par gravure électrochimique d'un substrat de silicium monocristallin (CSi) de type P dopé au bore (100) avec une résistivité de (0,015--0,018)  $\Omega\text{cm}$  et une épaisseur de (280—300)  $\mu\text{m}$ . Le processus d'anodisation a été réalisé à température ambiante, en utilisant une solution d'électrolyte composée d'acide fluorhydrique (40 % en poids de HF) et d'éthanol (99,9 %) dans un rapport volumétrique de [1 : 1] pour préparer le silicium poreux avec une densité de courant de  $120\text{ mA/cm}^2$  pendant 6 min. Pour la formation de PSi macroporeux, des substrats cristallins monocristallins de silicium de type n avec une orientation (100), (5-10)  $\Omega\text{cm}$  de résistivité, et une épaisseur de (280-300)  $\mu\text{m}$  ont été utilisés. Avant de commencer le processus de gravure, les substrats de silicium ont été rincés pendant quelques minutes dans une solution de HF à 10% pour éliminer la couche native de  $\text{SiO}_2$ , lavés dans de l'eau déionisée (18 M $\Omega$ ) et finement séchés à l'Azote. Le processus de gravure photo-électrochimique du silicium a été réalisé à  $21^\circ\text{C}$  avec  $J=10\text{ mA/cm}^2$  pendant 33 min sous l'éclairage d'une lampe halogène. La solution d'électrolyte utilisée dans cette opération était composée d'éthanol (99,9 %), d'acide fluorhydrique (50 % en poids HF) et de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans un rapport volumétrique de [50:150:20]mL=[HF : ETH:H $2\text{O}_2$ ]. L'échantillon a été ensuite lavé dans une solution d'éthanol et séché à l'aide d'un pistolet à azote.

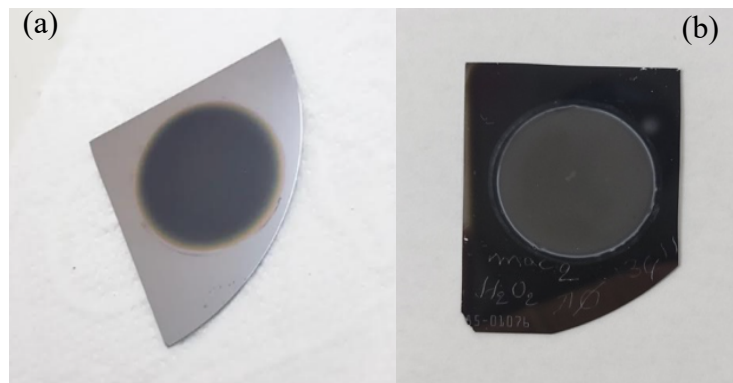


Figure 44: (a) Image photo de silicium mésoporeux, (b) Image photo de silicium macro-poreux

La vérification de la porosité et l'homogénéité des couches macroporeuse est faisable directement après la gravure grâce au grand diamètre des macropores. On a utilisé un microscope optique avec des agrandissement x100 ou x50. La Figure 45: vérification de la morphologie de macroporeux à l'aide d'un microscope optique Nikon avec un agrandissement x100. montre l'existence de la morphologie des structures fabriquées en utilisant le microscope

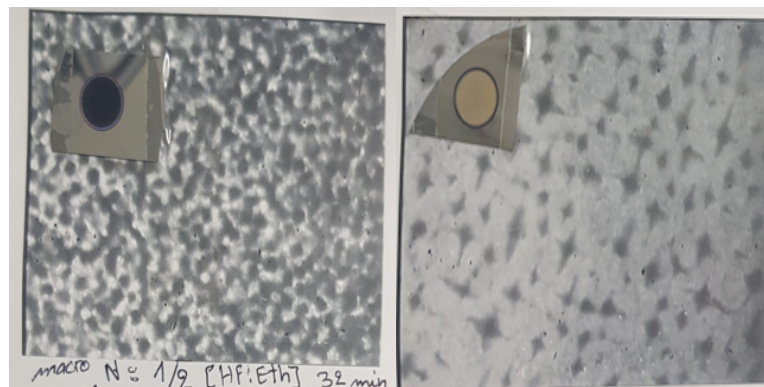


Figure 45: vérification de la morphologie de macroporeux à l'aide d'un microscope optique Nikon avec un agrandissement x100.

optique avant de faire des observations par au microscope électronique à balayage (MEB).

## 18 Propriétés morphologiques de silicium poreux :

### 18.1 Le Silicium mésoporeux :

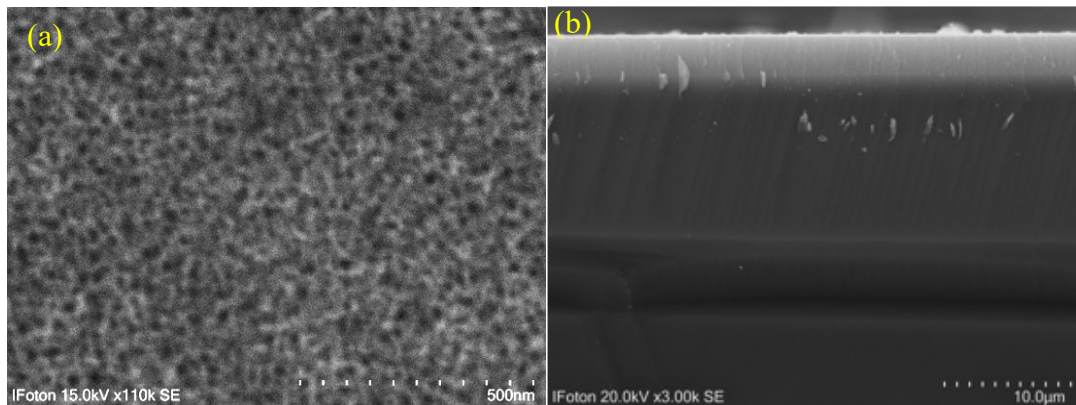


Figure 46: Observations MEB du silicium mésoporeux, (a) vue de surface (b) et vue en section.

La Figure 46: Observations MEB du silicium mésoporeux, (a) vue de surface (b) et vue en section. montre la morphologie du silicium mésoporeux, les pores sont uniformément distribués sur la surface avec une forme semi-circulaire et un diamètre variant de 20 à 45 nm.

La structure est spongieuse. En coupe transversale, on peut distinguer la couche poreuse qui a une épaisseur d'environ 18 µm.

### 18.2 La surface spécifique du silicium poreux :

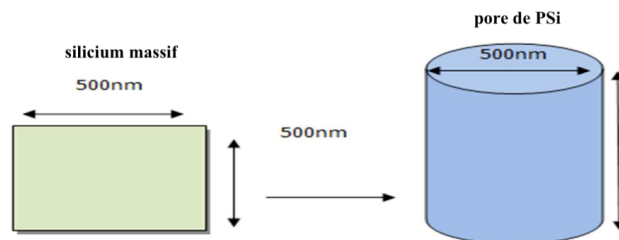


Figure 47: Mécanisme d'augmentation de la surface du silicium par porosité

La Figure 47: Mécanisme d'augmentation de la surface du silicium par porosité montre le mécanisme d'augmentation de la surface du silicium par porosité. Le silicium poreux peut avoir une surface un million de fois supérieure à celle d'une surface plane (plus de 100 m<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup> de matériau gravé) [1]. Lorsqu'un silicium monocristallin de dimension 500x500nm est gravé par la méthode électrochimique, il est transformé à des pores de forme cylindriques, sa surface augmente à 1138250 nm, ce qui signifie une augmentation de la surface d'environ 4,553 fois. Cependant, l'augmentation du nombre de pores augmente la surface spécifique.

### 18.3 Le Silicium macroporeux (mPSi) :

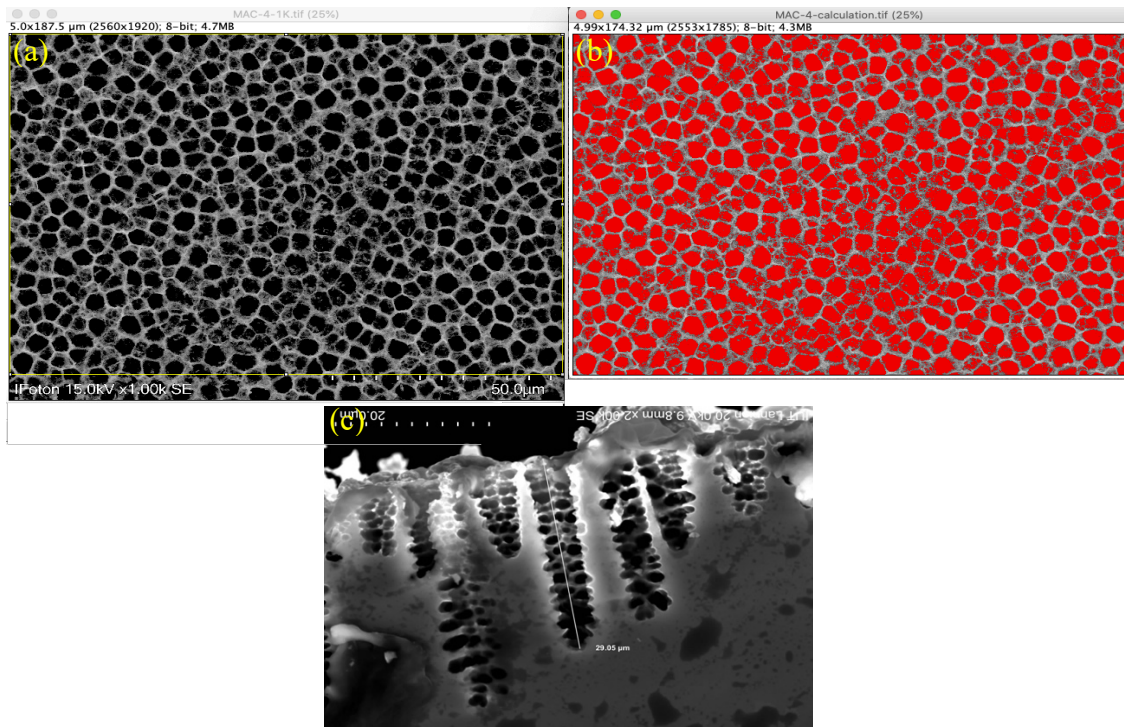


Figure 48: Observations MEB du silicium macroporeux : (a) vue de surface (b) calcul de la surface des pores en 2D et (c) vue en section.

La Figure 48: Observations MEB du silicium macroporeux : (a) vue de surface (b) calcul de la surface des pores en 2D et (c) vue en section. montre que la structure du mPSi est constituée de pores non complétés répartis de manière aléatoire, de formes irrégulières et semi-cubiques en raison du chevauchement des pores. Ce processus de chevauchement entre les pores au cours de la fabrication a lieu parce que la gravure est une voie tridimensionnelle avec différentes vitesses de gravure. Les diamètres des pores ont un intervalle d'environ (0,9-5)  $\mu\text{m}$  et le diamètre moyen est de 4,8  $\mu\text{m}$ . La surface des pores en 2D est d'environ 55.32 % (Figure 48: Observations MEB du silicium macroporeux : (a) vue de surface (b) calcul de la surface des pores en 2D et (c) vue en section. b) calculé par le rapport :

$$\frac{\text{Surface des macropores}}{\text{Surface totale}} \times 100 = \frac{481.171}{869.856} \times 100 = 55.32\% (\pm 5\%) \quad (45)$$

## 19 L'effet de silicium mésoporeux sur la couche de ZnO déposé par spray pyrolyse :

Les couches minces de ZnO ont été déposées par spray. La solution de précurseur est préparée par l'acétate de zinc  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  dissous dans de l'eau DI avec une concentration de 0.2 Mol. La distance entre la buse et le substrat est de 5 cm. La température du substrat est maintenue à 450°C. La solution pulvérisée sur le substrat était un flux continu et le temps de déposition a été fixé à 10 min pour tous les échantillons. Trois substrats différents de type : verre, Si et PSi ont été utilisés en même temps pour garantir les mêmes conditions d'expérience. En outre, un photodétecteur avec une structure planaire du type (métal-semiconducteur-métal) (MSM) a été réalisé avec de la laque d'argent comme électrode.

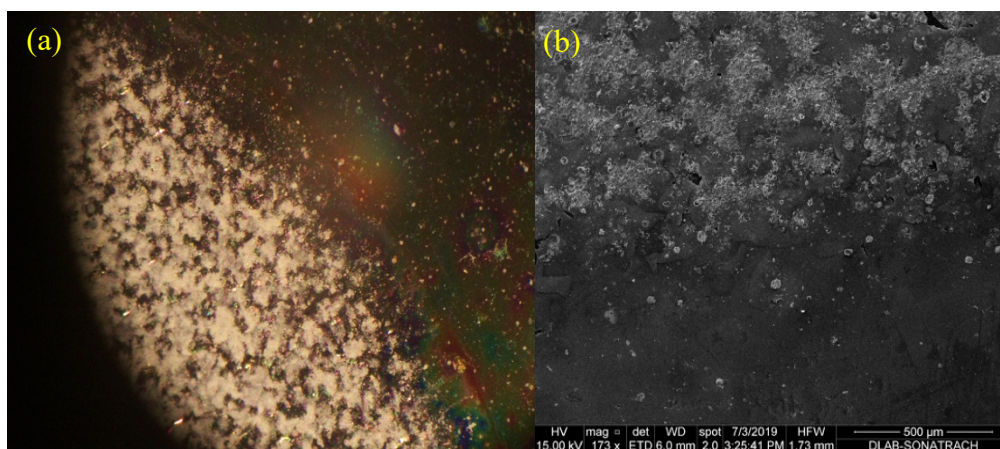


Figure 49: Images photos acquises avec un microscope optique avec des agrandissements  $\times 10$  et  $\times 173$  de la couche de ZnO déposée sur silicium et sur silicium poreux

La Figure 49: Images photos acquises avec un microscope optique avec des agrandissements  $\times 10$  et  $\times 173$  de la couche de ZnO déposée sur silicium et sur silicium poreux montre les photos avec des agrandissements ( $\times 10$ ) et  $\times (173)$  de la couche mince de ZnO déposée par spray pyrolyse sur Silicium et Silicium Poreux (Psi) du même échantillon et avec les mêmes conditions d'expérience. Il est clair à l'œil nu que la différence entre la couche de ZnO déposée sur le PSi et Si est parfaitement constatée. Ainsi le film de ZnO déposé sur le silicium poreux a une couleur blanche et d'une morphologie neigeuse, par contre la couche de ZnO déposée sur la surface polie du silicium a une surface lisse avec une couleur interférentielle. Nous pouvons également conclure à partir de l'image que la couche poreuse est le facteur principal qui influe sur le changement de la morphologie de la couche de ZnO. Par conséquent, pour mieux comprendre l'effet des défauts de la surface sur la couche de ZnO déposée par spray pyrolyse et leurs propriétés morphologiques, optiques et structurales, nous avons déposé le film sur trois types de substrats : verre, silicium et silicium poreux.

## 19.1 Propriétés morphologiques :

### 19.1.1 ZnO sur Verre :

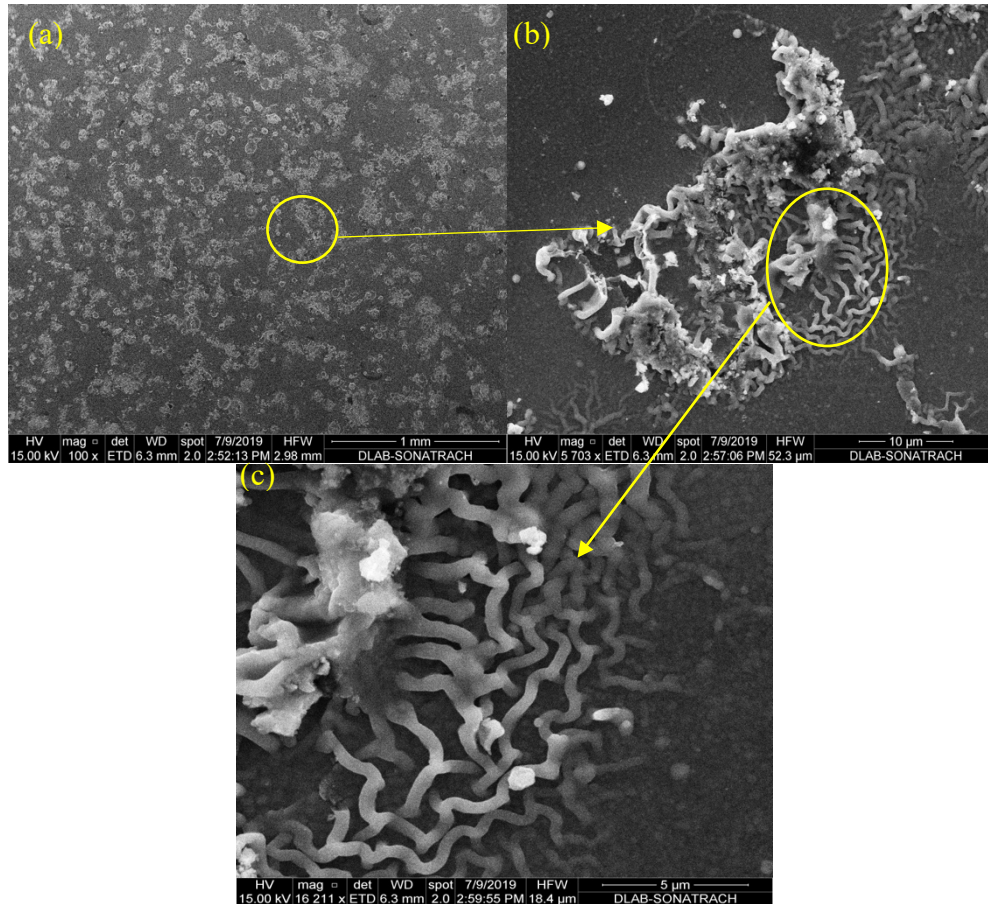


Figure 50: Images MEB d'une couche mince de ZnO pur déposée par la technique spray pyrolyse sur verre avec différents agrandissements {(a) : '100, (b) : x 5,7k, et (c) : '16,2k}.

La Figure 50: Images MEB d'une couche mince de ZnO pur déposée par la technique spray pyrolyse sur verre avec différents agrandissements {(a) : '100, (b) : x 5,7k, et (c) : '16,2k} .montre l'image MEB des couches minces de ZnO déposées sur le substrat de verre avec différents agrandissements. La figure montre que le film de ZnO présente une morphologie de type racine. Dans la littérature, la morphologie en forme de racine est rarement observée. D'autres études ont suggéré une corrélation entre le diamètre des nanofibres et le pourcentage de dopant [2]. Dans notre cas, le diamètre des nanofibres varie entre 311 et 603 nm. Cette variation du diamètre des nanofibres est probablement due à la différence de température à laquelle chaque fibre est exposée pendant le dépôt[2,3].

Comme on peut le voir, les extrémités de ces nanofibres s'agglomèrent spontanément, cela peut être dû à la superposition des gouttelettes de pulvérisation sur le réseau de nanofibres car trois

étapes principales pour la formation de la couche déposée par la technique de spray pyrolyse sont distinguées, notamment : (i) la formation de gouttelettes par atomisation de la solution, (ii) Le contact avec la surface chauffée et l'étalement des gouttelettes sur la surface chauffée, et (iii) éventuellement la réaction de surface, qui contribue à la formation du solide.

### 19.1.2 ZnO sur Silicium :

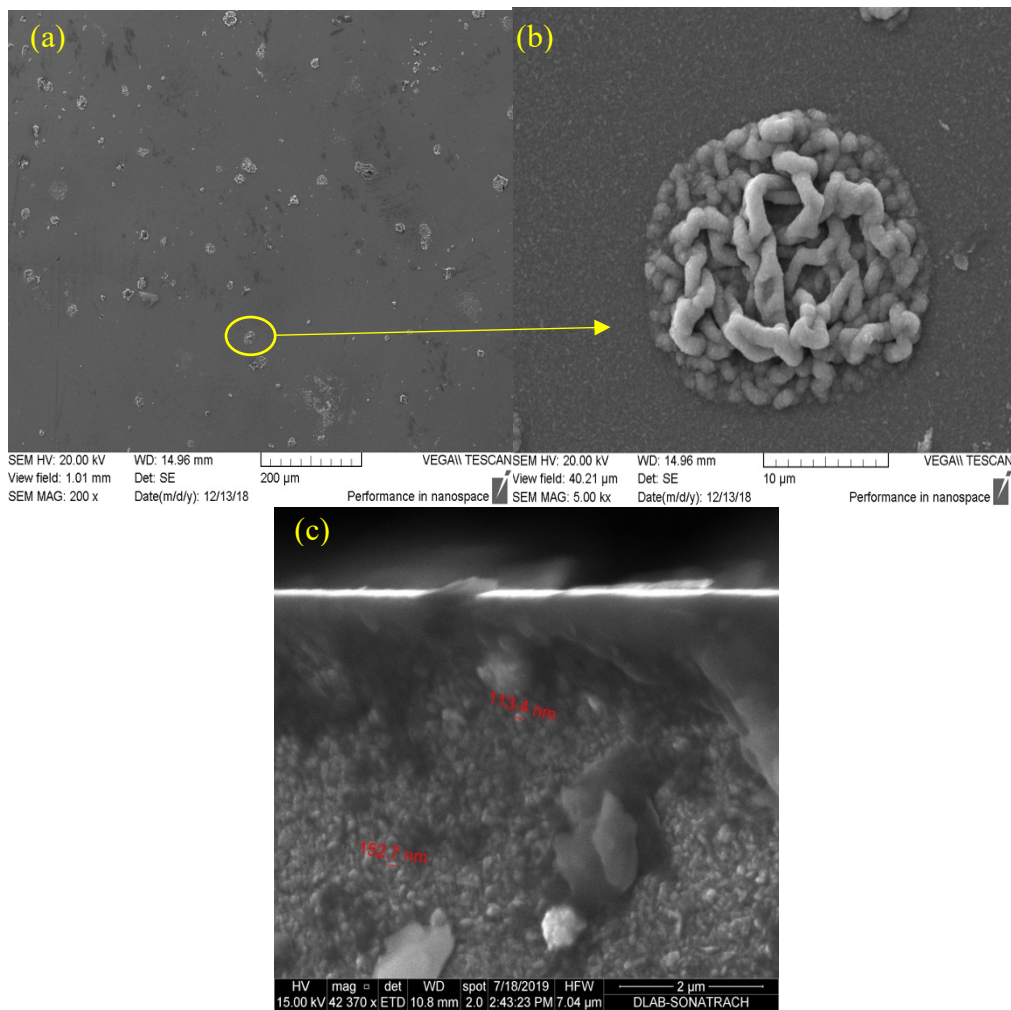


Figure 51: Images MEB d'une couche mince de ZnO déposée par la technique de spray pyrolyse sur silicium{(a) et (b) : vue de surface, (c) : vue en section}.

La Figure 51: Images MEB d'une couche mince de ZnO déposée par la technique de spray pyrolyse sur silicium{(a) et (b) : vue de surface, (c) : vue en section}. montre l'image MEB des films minces de ZnO déposés sur le substrat de silicium. L'image révèle que la surface granulaire de ZnO sur le silicium est rugueuse, dense, dépourvue de trou/ de porosité et elle couvre bien la surface du substrat de silicium. Nous pouvons également voir la gouttelette pulvérisée, qui ressemble à un disque d'un diamètre d'environ  $23\mu\text{m}$  (Figure 8.b). Ce disque est constitué de nanofibres cerclées pour donner une forme de natte. Sur les bords, les nanofibres

sont bien cerclées et s'élargissent au milieu pour créer quelques vides. De plus, le diamètre des nanofibres change à partir du bord vers le centre du substrat, allant de 940 à 1359 nm. Ces vides au centre sont dus à l'évacuation de la vapeur qui crée une variété de diamètre de nanofibres. La vapeur est le produit de la décomposition de l'acétate de zinc dissous pour former le film mince de ZnO pendant l'opération de pyrolyse par pulvérisation[3]. Nous avons remarqué que la différence entre le diamètre des nanofibres déposées sur les substrats de silicium (940-1359 nm) et de verre (311-603 nm) peut être due au fait que le processus de formation des nanofibres qui naissent à l'instant de la chute de la goutte et s'étend vers l'extérieur, pour cette raison le diamètre devient plus petit quand on s'éloigne du centre et plus grand au centre (position de départ). La rugosité et les défauts de surface (silicium poreux, verre et silicium poli) contribuent aussi à la propagation des gouttelettes et donc au diamètre des nanofibres.

### 19.1.3 ZnO sur Silicium mésoporeux :

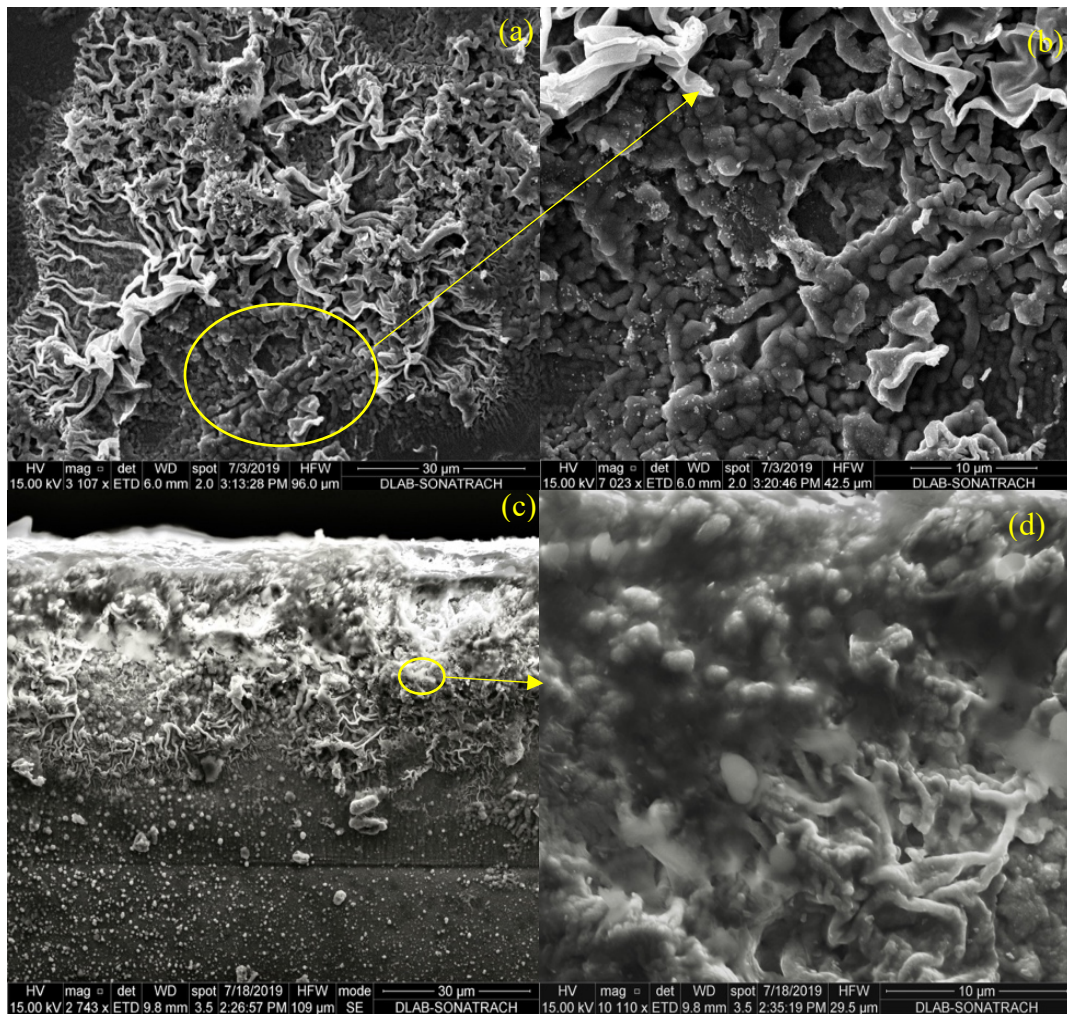


Figure 52: 9Images MEB d'une couche mince de ZnO déposée par la technique de spray pyrolyse sur méso-PSi{(a) et (b) : vue de surface, (c) et (d) : vue en section}.

Comme le montrent les Figures 52: 9 Images MEB d'une couche mince de ZnO déposée par la technique de spray pyrolyse sur méso-PSi {(a) et (b) : vue de surface, (c) et (d) : vue en section}..a, b, c et d la morphologie de (ZnO/PSi) est constituée de plusieurs éléments :

- (i) Des nanofibres en forme de racines, dirigées vers le haut : Les nanofibres de ZnO ne sont pas incluses dans les pores, dont les diamètres proches de la position des pores (la partie inférieure des nanofibres) commencent à 129 nm et augmentent jusqu'à 1209 nm (la partie supérieure). La présence des pores sur le substrat de Si modifie la diffusion du liquide pendant la croissance des nanofibres, ce qui conduit à une morphologie différente de celle des substrats lisses et plats comme le verre ou le silicium. Cette variation des diamètres peut être due à la vapeur qui est l'un des produits de la réaction du dépôt de ZnO. La vapeur sort des pores du silicium et limite la propagation des nanofibres et les dirige vers le haut. Les diamètres des nanofibres augmentent avec la diminution du flux de vapeur.
- (ii) Des nanofibres bien nouées qui apparaissent comme des grains (figure 9.d) tout en formant des pores. Ces nœuds sont formés grâce à la diminution du flux de vapeur qui permet aux nanofibres d'être nouées.
- (iii) Des nano-feuilles Figure 9.b au bord des pores avec une orientation verticale et une épaisseur de 223 nm, cela confirme clairement que les larges pores ont été créés par l'évacuation de la vapeur.

## 19.2 Propriétés structurales :

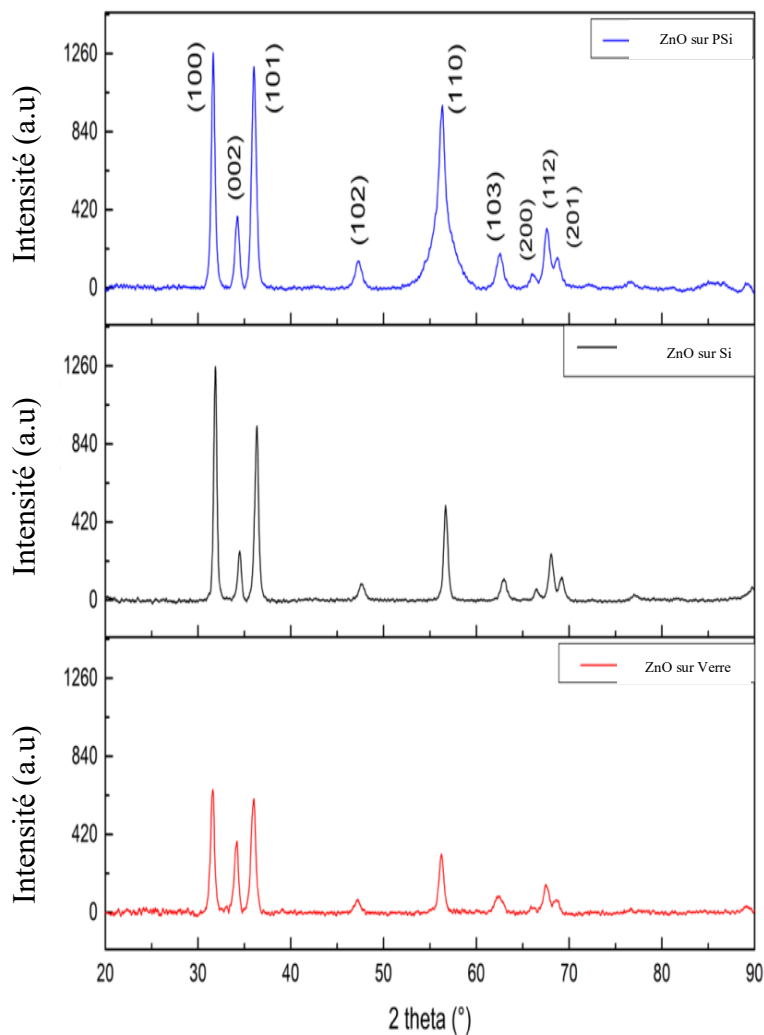


Figure 53: Diagrammes de DRX des couches minces de ZnO déposées sur différents types de substrats : Verre, Silicium et Silicium Poreux.

Les propriétés structurales des couches déposées ont été analysées en utilisant la méthode de diffraction des rayons X. La figure 10 présente les diagrammes de DRX des couches de ZnO déposées sur différents types de substrats : verre, silicium et silicium poreux. Nous avons constaté que les pics de tous les échantillons correspondent à la structure hexagonale polycristalline Wurtzite du ZnO (COD id N°9004181 [4]). Chaque film présente neuf pics de diffraction majeurs (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), et (201) correspondant à la phase du plan Zincite. L'orientation préférée des films de ZnO déposés sur le verre et le silicium est la direction (100). De plus, nous avons observé une augmentation de l'intensité des

pics lorsque nous changeons le type de substrat. Dans le cas du substrat en verre, tous les pics affichent une intensité plus faible par rapport au substrat de silicium, sauf le pic (002). Dans le cas du silicium poreux, nous avons obtenu des pics plus nets et plus intenses par rapport aux autres substrats. La direction (100) présente une intensité approximativement identique à celle du pic (101). En revanche, la largeur et l'intensité du pic (110) sont également très différentes.

Tableau 5: Paramètres structuraux des couches minces de ZnO déposées sur des substrats de verre de Si et de PSi.

Type de substrat	2 theta (°)	2 theta (°) JCPDS	FWHM	Crystallite size D(nm)	d(A°)	d(A°) JCPDS	hkl	$\delta \cdot 10^{-3}$ (nm <sup>-2</sup> )	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
<b>Verre</b>	31,558	31.737	0,518	15,918	2,832	2.817	100	3,946	8,008
	34,123	34.420	0,542	15,328	2,625	2.603	002	4,255	7,707
	35,960	36.225	0,616	13,556	2,495	2.477	101	5,441	8,283
	47,178	47.515	0,688	12,590	1,924	1.912	102	6,308	6,879
	56,234	56.536	0,642	14,011	1,634	1.626	110	5,093	5,249
	62,421	62.836	0,939	9,8847	1,486	1.477	103	10,23	6,767
	66,095	66.304	0,582	16,261	1,412	1.408	200	3,781	3,908
	67,545	67.893	0,728	13,126	1,385	1.379	112	5,803	4,750
68,624	69.015	0,647	14,858	1,366	1.359	201	4,529	4,138	
<b>Silicium</b>	31,628	31.737	0,516	15,979	2,826	2.817	100	3,916	7,960
	34,222	34.420	0,608	13,657	2,618	2.603	002	5,360	8,625
	36,024	36.225	0,634	13,175	2,491	2.477	101	5,760	8,508
	47,298	47.515	1,096	7,906	1,920	1.912	102	15,994	10,928
	56,302	56.536	1,942	4,638	1,632	1.626	110	46,476	15,839
	62,540	62.836	1,047	8,875	1,483	1.477	103	12,693	7,523
	66,181	66.304	1,406	6,743	1,410	1.408	200	21,988	9,414
	67,592	67.893	0,683	13,988	1,384	1.379	112	5,110	4,454
68,699	69.015	1,235	7,786	1,365	1.359	201	16,494	7,889	
<b>PSi</b>	31,859	31.737	0,411	20,098	2,806	2.817	100	2,475	6,284
	34,471	34.420	0,467	17,793	2,599	2.603	002	3,158	6,574
	36,317	36.225	0,510	16,364	2,471	2.477	101	3,734	6,796
	47,647	47.515	0,754	11,517	1,907	1.912	102	7,539	7,451
	56,706	56.536	0,552	16,335	1,622	1.626	110	3,74	4,468
	62,965	62.836	0,750	12,408	1,475	1.477	103	6,495	5,349
	66,530	66.304	0,653	14,537	1,404	1.408	200	4,73	4,347
	68,075	67.893	0,636	15,059	1,376	1.379	112	4,409	4,112
69,185	69.015	0,683	14,116	1,356	1.359	201	5,018	4,325	

Il existe des contraintes résiduelles en raison de la différence des coefficients de dilatation thermique et des constantes de réseau entre les matériaux des substrats et les films minces de ZnO. Dans le tableau 2, nous avons listé les valeurs de microdéformation calculées. La largeur des pics du (ZnO/Si) est plus grande que ceux déposés sur les substrats PSi et verre, ce qui indique que la cristallinité du substrat affecte celle des films minces déposés.

Tableau 6: Les paramètres de la maille des couches minces de ZnO

Substrate type	a (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	c/a	L (nm)	Strain $\epsilon_{zz}$
JCPDS (ZnO)	3,253	5,207	47,720	1,600	1,979	
Glass	3,270	5,249	48,651	1,605	1,990	0,837
Silicon	3,244	5,199	47,623	1,604	1,974	-0,132
Porous Silicon	3,265	5,233	48,305	1,604	1,987	0,577

La taille des cristallites confirme également l'effet de la cristallinité du substrat sur la couche de ZnO déposée. D'autre part, l'espacement interplanaire augmente du substrat de silicium jusqu'au substrat de verre, qui a des valeurs plus élevées, les défauts de la cristallinité augmentent le volume cellulaire. La surface terminée par du Zn est représentée par le plan préférentiel (100) qui serait moins lisse et comprendrait plus d'oxygène [5], cet arrangement rend la couche mince un candidat prometteur dans le domaine de la détection UV et des applications de détection de gaz [3]. La superposition des morphologies (fondation de nanoparticules, nanofibres, nano-feuilles) est liée à cette multi-orientation. L'augmentation de l'intensité du plan (101) et du plan (110) représente peut-être la formation des nano-feuilles montrées dans les résultats MEB du substrat de silicium poreux. La contrainte biaxiale est de type traction pour le silicium et compression pour le verre et le silicium poreux. La couche mince de ZnO déposée sur le substrat de silicium poreux a la plus petite taille de cristallite en comparaison avec le ZnO déposé sur le substrat de silicium qui a des valeurs plus grandes. La petite taille des cristallites a une surface plus élevée, ce qui confirme les résultats de l'analyse SEM.

### 19.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

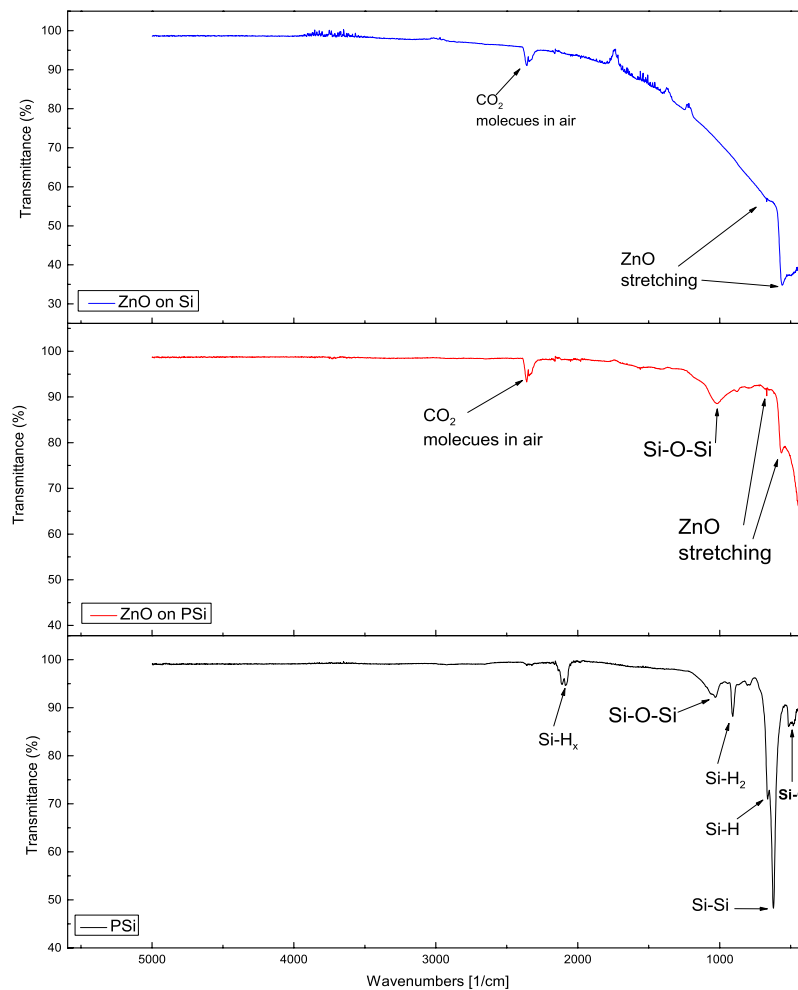


Figure 54: Spectre FTIR de Silicium Poreux et la couche mince de ZnO déposée par spray pyrolyse sur Silicium et Silicium Poreux.

Pour déterminer la composition de la surface, les interactions intermoléculaires et les groupes fonctionnels qui sont présents dans trois échantillons : PSi, ZnO/PSi et ZnO/Si, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée à température ambiante dans la gamme de  $(450-4500) \text{ cm}^{-1}$ . La figure 11.a (en noir) montre le spectre FTIR de méso-PSi. Le pic à  $482 \text{ cm}^{-1}$  montre une vibration de la bande Si-O, le pic à  $621 \text{ cm}^{-1}$  est dû à une oscillation Si-Si, les bandes de fréquences inférieures à  $662$  et  $907 \text{ cm}^{-1}$  sont dues à une oscillation Si-H et Si-H<sub>2</sub>, tandis que les pics à  $2086 \text{ cm}^{-1}$  et à  $2110 \text{ cm}^{-1}$  sont attribués à une oscillation Si-H<sub>x</sub>. La signature de l'hydrogène à la surface du silicium poreux est exactement ce que l'on pourrait attendre d'une surface de Si après l'anodisation électrochimiques avec HF. De plus, le petit pic situé à  $1031 \text{ cm}^{-1}$  est attribué à la vibration de branchement du Si-O-Si. Gorbanyuk et al[6] ont trouvé les mêmes pics FTIR pour le silicium mésoporeux. Les figures 11.b et c (rouge et bleu) montrent les spectres FTIR des structures ZnO/PSi et ZnO/Si. Les spectres indiquent clairement l'existence du mode de liaison de ZnO dans la coordination tétraédrique en montrant deux pics

à  $565$  et  $547\text{ cm}^{-1}$ [7] pour (ZnO/PSi) et (ZnO/Si) respectivement. Le pic à  $669\text{ cm}^{-1}$  dans ZnO/PSi et ZnO/Si est une bande très faible due aux vibrations des liaisons Zn-O dans les arrangements octaédriques[8]. Les liaisons Zn-O dans les arrangements tétraédriques sont plus répandues et plus fortes que les arrangements octaédriques sur les substrats Si et PSi. De ce fait, l'étude des spectres FTIR confirme la structure wurtzite des nanoparticules de ZnO déposées par spray pyrolyse[9]. L'absence de pics Si-H et Si-H<sub>2</sub> dans le cas des structures ZnO/PSi et ZnO/Si est due à la température de dépôt  $T = 450^\circ\text{C}$ , qui casse les liaisons d'hydrogène et les remplace par les liaisons de la couche de ZnO. L'existence de bandes Si-O-Si à  $1031\text{ cm}^{-1}$  peut être due à l'adsorption de l'oxygène par les pores de silicium à  $T = 450^\circ\text{C}$  [10].

#### 19.4 Caractérisations optiques

L'effet de la concentration du précurseur sur les propriétés optiques des couches minces de ZnO déposé par spray pyrolyse a été étudié par spectroscopie UV-Visible en utilisant le mode de transmittance à température ambiante en fonction de la longueur d'onde.

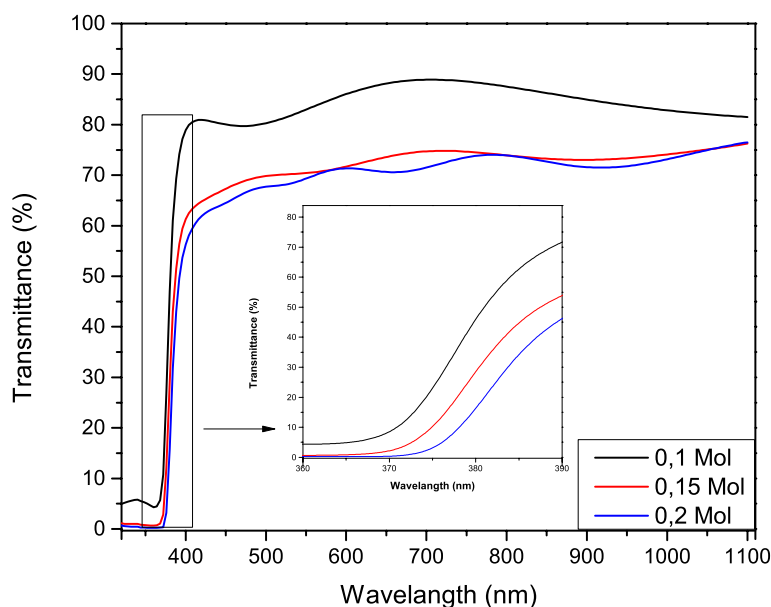


Figure 55: : Variation de la transmittance optique des couches minces de ZnO en fonction de la concentration molaire des précurseurs

Nous avons varié la valeur de la molarité pour connaître l'effet de la concentration sur les propriétés optiques des couches minces de ZnO déposées et pour déterminer la meilleure valeur de la concentration qui sera utilisée pour les autres types de substrats (Si et PSi). La figure 12 montre la transmittance des nanofibres de ZnO déposés sur du verre et mesurés à plusieurs concentrations (0.1, 0.15 et 0.2 Mol) dans la gamme de 320-1100 nm. La transmittance pour tous les échantillons augmente rapidement lorsque la longueur d'onde augmente dans la gamme de 370-390 nm et augmente ensuite lentement à des longueurs d'onde plus élevées. La transmittance dans la région visible varie selon la concentration du précurseur de 70 à 88%. Nous avons constaté que la transmission des nanofibres de ZnO diminue lorsque la concentration molaire des précurseurs augmente. Ces observations sont en accord avec d'autres études[11,12]. La diminution de la transmission peut être attribuée à l'augmentation de la taille des particules et de la rugosité des couches minces de ZnO. Ce résultat montre que les propriétés optiques des nanofibres de ZnO peuvent être contrôlées par la concentration du précurseur. Comme le montre le détail de la figure 12, un décalage red-shift des bords d'absorption se produit dans la gamme 370-385 nm avec l'augmentation de la concentration.

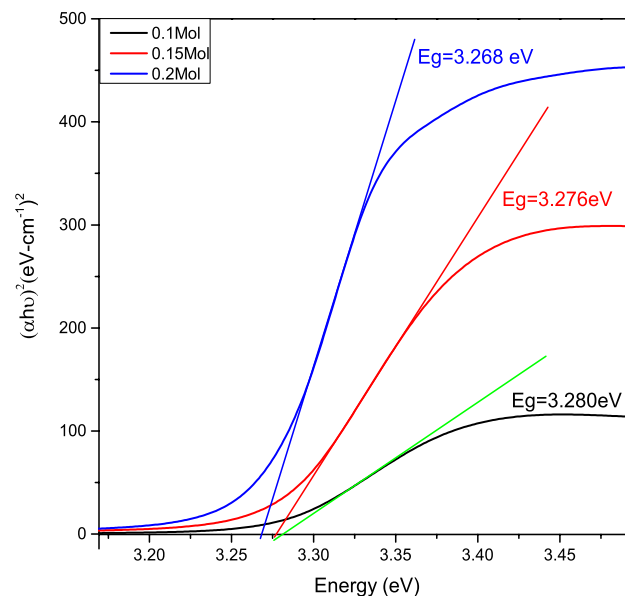


Figure 56: La dépendance de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ) pour les couches de ZnO préparés à plusieurs concentrations

La figure 13 montre les valeurs du gap optique ( $E_g$ ) des nanofibres de ZnO pour les échantillons préparés à 450°C. Les valeurs de ce gap sont respectivement : 3.280, 3.276 et 3.268 eV pour le ZnO déposé en utilisant différentes concentrations avec  $C_M = 0.1, 0.15$  et  $0.2$  Mol. L'énergie la plus basse est atteinte avec la plus grande concentration, et les valeurs de la bande interdite

déterminées sont significativement inférieures à la valeur de la bande interdite du ZnO massif (3,37 eV). Plusieurs facteurs tels que le désordre aux limites des grains, les défauts, les impuretés chargées, la déformation et le confinement de la taille des particules affectent l'énergie de la bande interdite du ZnO [13].

Les propriétés optiques des couches de ZnO calculés à 500 nm sont affichées dans le tableau 3.

*Tableau 7: Propriétés optiques des films minces de ZnO pulvérisés nanofibres*

ZnO Molarity (Mol)	Eg (eV)	indice de refraction n	Coefficient d'extinction [14] $K \times 10^{-2}$	Constante diélectrique :	
				$\epsilon_r$	$\epsilon_i$
0,1	3,28	2,046	0,862	3,443	3,529
0,15	3,276	2,048	1,409	2,211	5,775
0,2	3,268	2,053	1,531	1,874	6,289

## 20 Photo-détection d'ultraviolet :

Deux électrodes planaires circulaires en Argent (Ag) ont été déposées sur la surface pour mesurer les propriétés électriques avec une distance de 5 mm entre les deux électrodes.

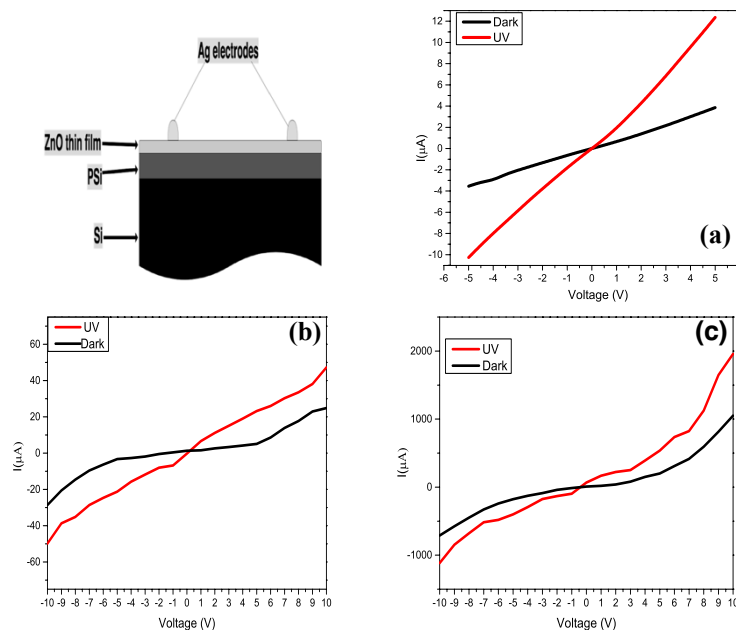


Figure 57: Caractéristiques  $I(V)$  mesurées dans l'obscurité et sous illumination UV pour : (a) ZnO/Verre, (b) ZnO/Si et (c) ZnO/PSi.

La figure 14 montre les caractéristiques courant-tension (I-V) mesurées dans l'obscurité complète et sous un éclairage Ultraviolet de 6W à  $\lambda = 365$  nm. Le bon contact ohmique entre

les électrodes et les couches minces de ZnO a été vérifié par les courbes I(V) qui sont linéaires et presque symétriques. Les valeurs du photo-courant mesurées pour les structures ZnO/Verre, ZnO/Si et ZnO/PSi avec une polarisation de 5 V sont respectivement de 12.42 $\mu$ A, 23.36 $\mu$ A et 534.97 $\mu$ A. La valeur de photo-courant la plus élevée est observée pour la couche mince de ZnO déposée sur le substrat PSi. Cependant, l'amélioration du mécanisme de photo-détection est due à la surface spécifique élevée des nanofibres de ZnO. Le système de détection comprend une réaction de surface entre l'air ambiant et les porteurs libres accompagnant le processus d'adsorption/désorption d'oxygène[15]. Dans l'obscurité, lorsqu'un champ électrique est appliqué, les molécules d'oxygène de l'air atmosphérique environnant sont adsorbées sur la surface des nanofibres de ZnO en capturant les électrons libres qui existent dans la bande de conduction selon la réaction ci-dessous :



Où :  $O_{2(ad)}^{-}$  est l'oxygène adsorbé sur les surfaces des nanofibres de ZnO,  $e^{-}$  est un électron libre, et  $O_{2(gas)}$  est une molécule d'oxygène.

Des paires électron-trou photo-générées sont créées lorsque les nanofibres de ZnO sont éclairés par la lumière UV :



Où  $h^{+}$  est le trou photogénéré,  $h\nu$  est l'énergie du photon et  $e^{-}$  est l'électron photogénéré.

Par la suite, les ions oxygène absorbés se recombinent avec les trous photo-générés et produisent des molécules d'oxygène, qui se désorbent ensuite de la surface des nanofibres selon la réaction :



Le nombre des électrons photogénérés entraîne l'accumulation des électrons de conduction, ce qui diminue la zone de déplétion. Ainsi, la mobilité du porteur augmente et le courant global du système. L'adsorption élevée de l'oxygène est due à la grande surface spécifique des nanofibres de ZnO déposées sur le substrat PSi, ce qui suggère que la structure (ZnO/PSi) est une bonne candidature pour les autres systèmes de détection basés sur l'absorption de l'oxygène, comme la détection de gaz.

## 21 L'effet de diamètre de l'orifice sur la couche de ZnO déposé par spray pyrolyse :

Dans cette partie, nous avons augmenté le diamètre de l'orifice de pulvérisation utilisée dans la première partie (de 3 mm à 18 mm) pour fabriquer l'hétérojonction ZnO/PSi. Les effets du diamètre de l'orifice sur les propriétés morphologiques, structurales et optiques de la couche mince de ZnO ont été étudiés. Enfin, les mécanismes responsables de ces morphologies acquises ont également été suggérés et discutés.

### 21.1 Propriétés structurales :

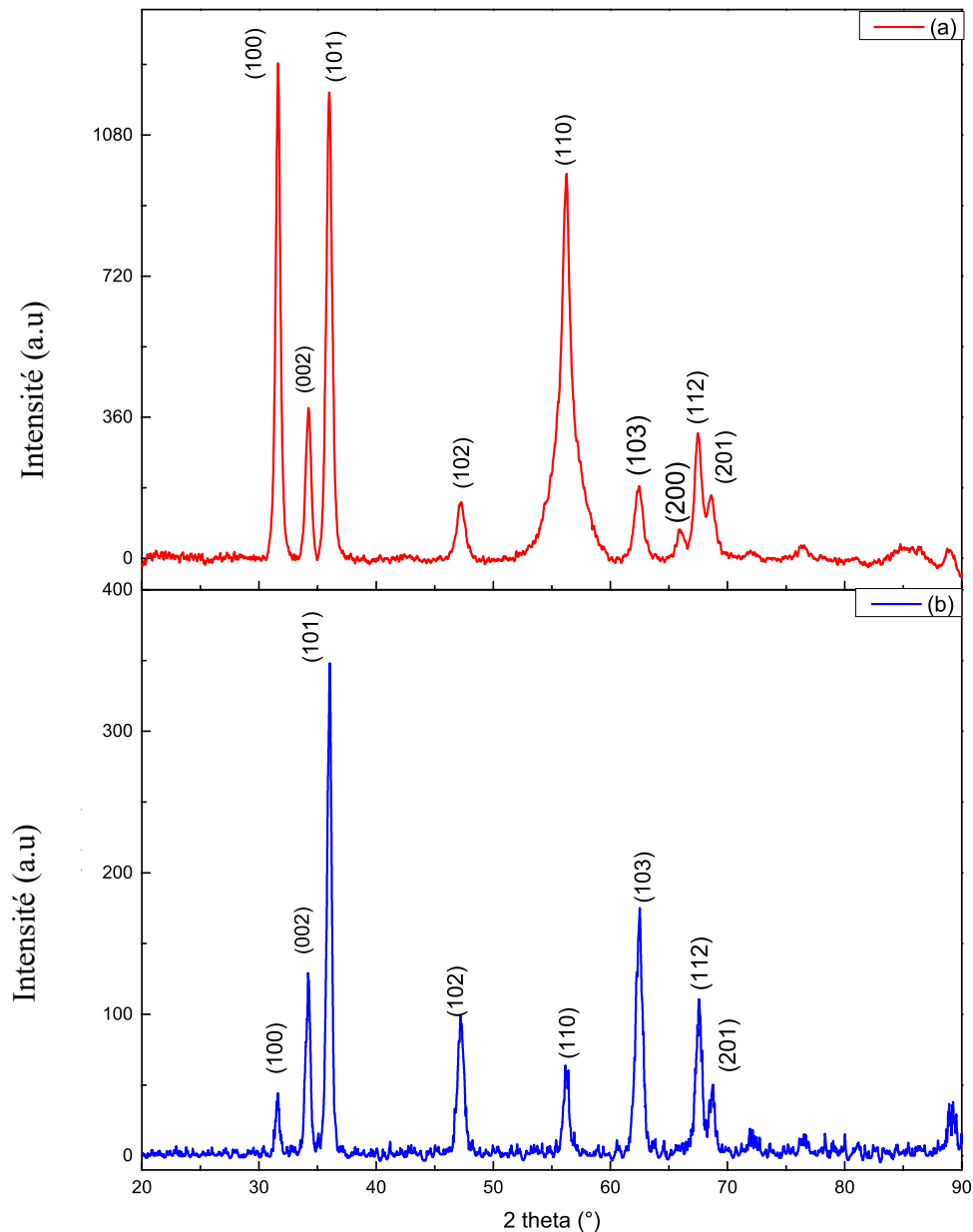


Figure 58: Les spectres de DRX des nanostructures de ZnO sprayées avec (a) un diamètre de 3 mm et (b) un diamètre d'orifice de 18 mm

Les propriétés structurales de l'hétérojonction (ZnO/PSi) ont été déterminées en utilisant la diffraction des rayons X (DRX). La figure 15 : montre les spectres DRX du (ZnO/PSi) préparé par la méthode spray pyrolyse en utilisant deux valeurs de diamètre d'ouverture de la buse (a) 3 mm et (b) 18mm. La structure de la Wurtzite polycristalline hexagonale est identifiée par l'utilisation de la carte (JCPDS n° 36-1451) pour les deux les couches de ZnO déposées avec les deux valeurs de diamètres (3 et 18 mm) et représentée par les pics (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) et (201). Pour le diamètre de la buse de 3 mm, le pic de diffraction (002) est plus fin que le pic (101), qui est à son tour, plus grand que le pic (100). Cela dévoile une asymétrie dans la forme de la cristallite qui forme les nanofibres. On pensait que les cristallites avaient la forme d'un prisme cylindrique, où la hauteur (direction de l'axe c) est supérieure au diamètre de la base (axe du cristal, a et b)[16]. Le pic (200) n'apparaît pas pour le diamètre de la buse de 18 mm. De plus, l'orientation (101) est l'orientation préférée pour les films déposés avec la deuxième valeur de diamètre. Toutes les données XRD et les résultats des films minces de ZnO déposés par spray pyrolyse avec un diamètre d'ouverture de buse de 3 mm et 18 mm sont présentés dans le tableau 4.

Les résultats de l'étude DRX montrent que la largeur des pics de ZnO est plus grande pour les dépôts avec le diamètre le plus petit. Les valeurs moyennes de la taille des cristallites déduites (14,27 nm pour le diamètre de 3 mm et 19,01 nm pour le diamètre de 18 mm), suggèrent que le diamètre de la buse influence la cristallinité des films minces déposés, et que la meilleure cristallinité est celle du film déposé avec un large diamètre.

Tableau 8: Paramètres structuraux des couches minces de ZnO déposées un diamètre de 3 mm et de 18 mm.

Diamètre de la buse	2 $\theta$ (°) Exp	2 $\theta$ (°) Ref	$\Delta\theta$	hkl	FWHM	Crystallite size D(nm)	d (Å°)	Les paramètres de la maille		Volume (Å <sup>3</sup> )	L (nm)
								a (Å°)	c (Å°)		
<b>3mm</b>	31,62814	31,737	0,108	100	0,516	15,979	2,826	3,265	5,233	48,305	1,987
	34,22253	34,420	0,197	002	0,608	13,657	2,618				
	36,02465	36,225	0,200	101	0,634	13,175	2,491				
<b>18mm</b>	31.58315	31,737	0,153	100	0,371	22,221	2,830	3,269	5,240	48,503	1,974
	34.18948	34,420	0,230	002	0,475	17,464	2,620				
	36.00615	36,225	0,218	101	0,480	17,3679	2,492				

## 21.2 Propriétés morphologiques :

La figure 15 montre les images de la microscopie électronique à balayage (MEB) des couches minces de ZnO déposés par spray pyrolyses avec des orifice de 3 mm et 18 mm de diamètres sur des substrats de Si et de PSi (a, b, c et d).

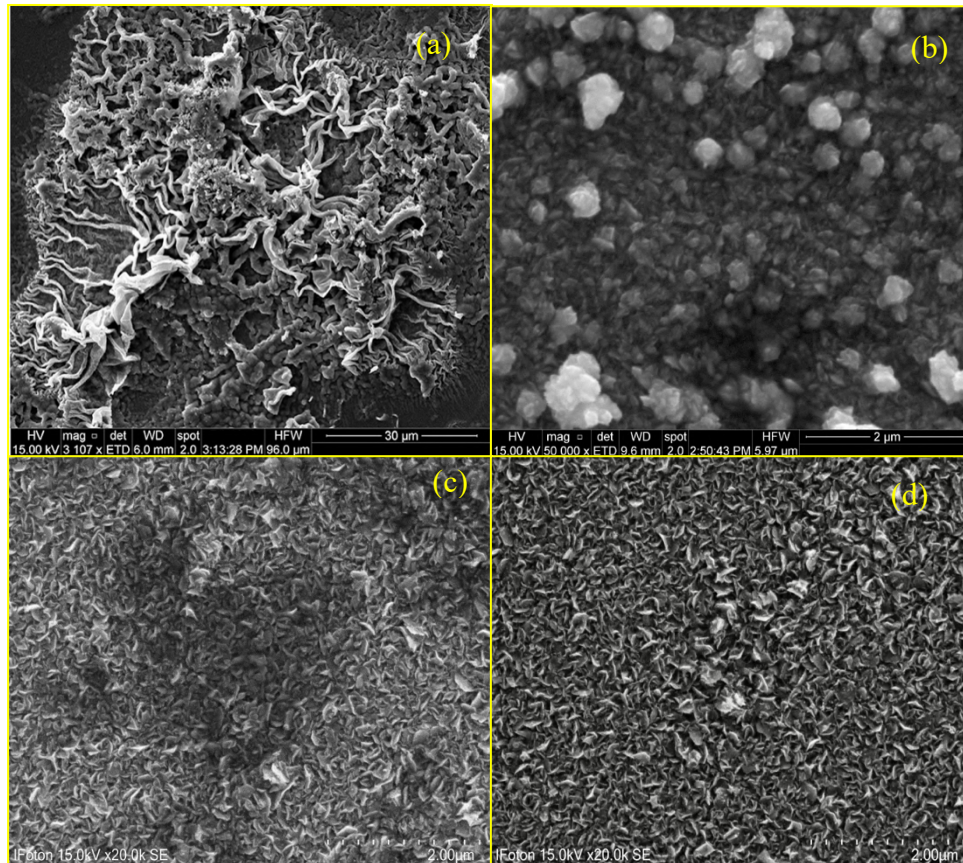
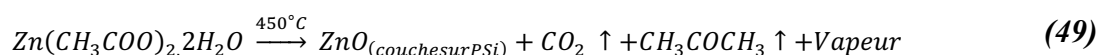


Figure 59: Images MEB (Vue en surface) des films de ZnO déposés : (a) sur PSi par un orifice de 3mm, (b) sur Si par un orifice de 3mm, (c) sur PSi par un orifice de 18mm, (d) sur Si par un orifice de 18mm

D'après la figure (16.a), nous pouvons voir la vue de surface de la couche de ZnO déposée avec un diamètre de 3 mm sur le substrat (PSi), la morphologie est représentée par des nanofibres en forme de racines avec une orientation vers le haut et un diamètre variable. Ces nanofibres ont une apparence granuleuse et sont bien attachées, produisant ainsi un grand nombre de pores. Cette morphologie peut être expliquée par la vapeur, qui résulte du processus de décomposition de l'acétate de zinc dissous pour former le ZnO, comme suit [17] :



La vapeur restreint la distribution des nanofibres, et les guide vers le haut. Les nœuds sont créés en diminuant le flux de la vapeur qui conduit à un accrochage des nanofibres. La figure (b) montre la couche mince de ZnO déposée avec 3 mm de diamètre sur un substrat de silicium. Les variations morphologiques entre les structures (ZnO/PSi) et (ZnO/Si) préparées dans les mêmes conditions expérimentales confirment l'effet du substrat sur la morphologie du ZnO.

Les images MEB des figures (c et d) montrent la nanostructure de la couche mince de ZnO déposée avec 18 mm de diamètre sur des substrats de (PSi) et (Si). La morphologie de la couche présente des nano-pétales homogènes et orientées de manière aléatoire, et couvrent les deux types de substrat. D'après ce qui précède, les morphologies de nos nano-pétales et nanofibres dépendent de deux paramètres essentiels :

- (i) Le mécanisme de jet qui est à son tour lié au diamètre de l'orifice.
- (ii) La valeur de l'enthalpie de dissociation de la solution d'acétate de zinc (0,1 kcal/mol)[18].

Selon le principe de Bernoulli [19] :

$$P_1 + \frac{1}{2}\rho v_1^2 + \rho g h_1 = P_2 + \frac{1}{2}\rho v_2^2 + \rho g h_2. \quad (50)$$

où :  $\rho$  = densité du fluide,  $g$  = accélération due à la gravité,  $P_1$  = pression à la hauteur 1,  $v_1$  = vitesse à la hauteur 1,  $h_1$  = hauteur à la position 1,  $P_2$  = pression à la hauteur 2,  $v_2$  = vitesse à la hauteur 2,  $h_2$  = hauteur à la position 2.

La pression  $P_1$  dans le tube est plus grande que dans la buse, la pression  $P_2$  dans la buse doit être atmosphérique puisqu'elle émerge dans l'atmosphère sans autre changement de conditions. Si  $P_1$  est plus grande que  $P_2$  dans l'équation, alors  $V_1$  doit être inférieure à  $V_2$  pour que l'égalité tienne. La minimisation du diamètre de l'orifice de la buse rend la vitesse de la solution plus rapide qu'auparavant ( $V_{3\text{mm}} > V_{18\text{mm}}$ ), ce qui lui donne la force nécessaire pour atteindre la surface du substrat. La force de réaction de la gouttelette sur la surface du PSi donne la forme de la nano-fibre ascendante. Dans le cas du diamètre de 18 mm, la solution pulvérisée est dissociée rapidement avant de toucher le substrat. Pour cette raison, la morphologie du ZnO (nano-pétales) reste la même sur les deux substrats (Si et PSi) comme le montre les figures (c et d). Ces paramètres définissent la forme des couches minces de ZnO et contribuent à un mécanisme de croissance spécifique. La figure 17 montre le mécanisme proposé pour la croissance du ZnO pulvérisé avec des diamètres de 3 et 18 mm.

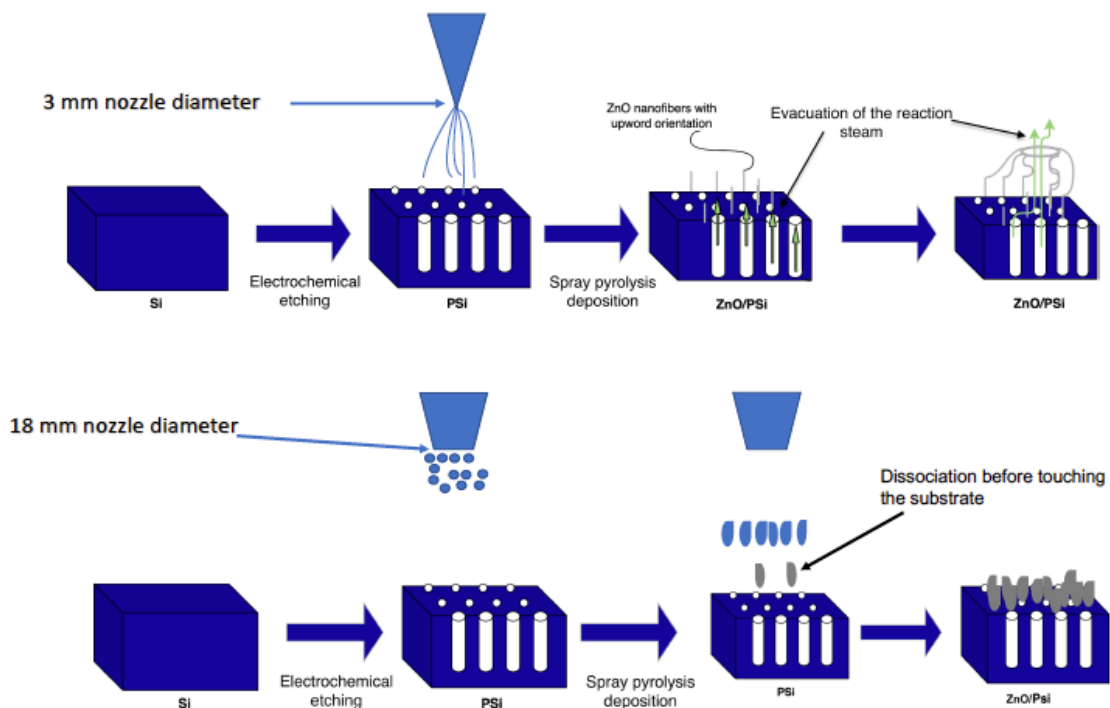


Figure 60: Le mécanisme proposé pour la croissance des nanofibres et des nanopétales de ZnO.

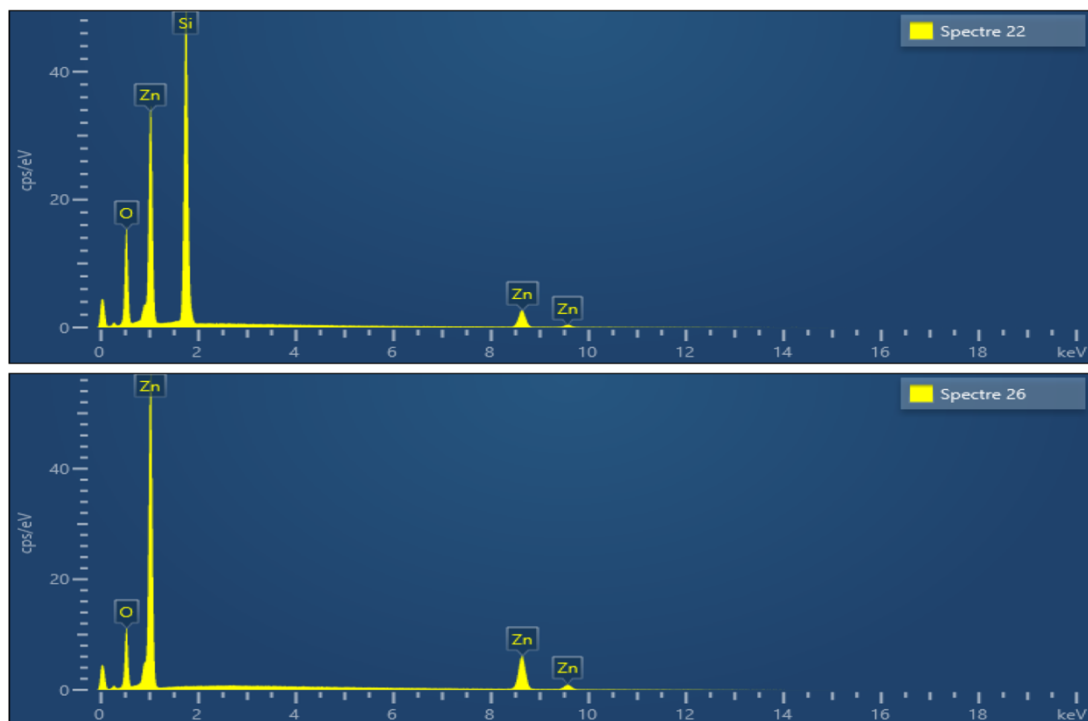


Figure 61: Spectre EDX représentatif des couches minces de ZnO (Spectre 22) déposée avec le diamètre de 18 mm et (Spectre 26) avec le diamètre de 3 mm

La figure 18 montre un spectre EDX représentatif des couches minces de ZnO pulvérisées (Spectre 22) avec le diamètre de 18mm et (Spectre 26) avec le diamètre de 3mm. La composition élémentaire de la couche déposée par le diamètre de 3mm est confirmée par deux pics élevés correspondant aux éléments Zn et O alors que nous pouvons détecter le troisième pic de l'élément Si pour la couche déposée par le diamètre de 18mm. L'absence de l'élément silicium dans le cas de diamètre le plus petit est dû à la différence de la morphologie qui donne une différence d'épaisseur.

Tableau 9: Analyse élémentaire des couches minces de ZnO préparées par deux diamètres d'orifice

Diamètre de l'orifice	Pourcentage des éléments %		
	Zn	O	Si
18mm	17,52	46,80	35,69
3mm	48,34	51,66	--

Comme indiqué dans le tableau 5, le rapport Zn:O est proche de la valeur 1:1 pour l'ouverture de petit diamètre (3mm). La quantité totale d'élément O dans les couches minces de ZnO préparées par le diamètre de 18 mm est beaucoup plus importante que l'élément Zn. Ces différences peuvent être expliquées par l'homogénéité et la morphologie des films de ZnO déposés.

### 21.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie FT-IR a été exécutée à la température ambiante dans la gamme de 450-4500  $\text{cm}^{-1}$  afin de comparer les interactions de l'inter-moléculaire dans les échantillons préparés.

La figure 19 montre les spectres FTIR des structures meso-PSi et (ZnO/PSi) préparées par deux diamètres de buse de 3 mm et 18 mm côte à côte. Le pic à 462  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre PSi indique la vibration de la bande Si-O. La bande Si-Si a été identifiée par le pic à 621  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes de fréquences inférieures à 662  $\text{cm}^{-1}$  et 907  $\text{cm}^{-1}$  sont obtenues à partir de l'étirement de Si-H et Si-H<sub>2</sub>. Les pics à 2110  $\text{cm}^{-1}$  et 2086  $\text{cm}^{-1}$  sont dus à la vibration d'étirement de Si-H<sub>x</sub>. Après les traitements électrochimiques, la signature de l'hydrogène sur la surface du PSi est exactement comme on pourrait s'y attendre. Des études précédentes fournissent le même spectre FT-IR du silicium mésoporeux [20,21]. Les liaisons Zn-O ont été identifiées à 446 et 920  $\text{cm}^{-1}$  [22,23] pour la couche mince de ZnO préparée par la buse de 18 mm de diamètre.

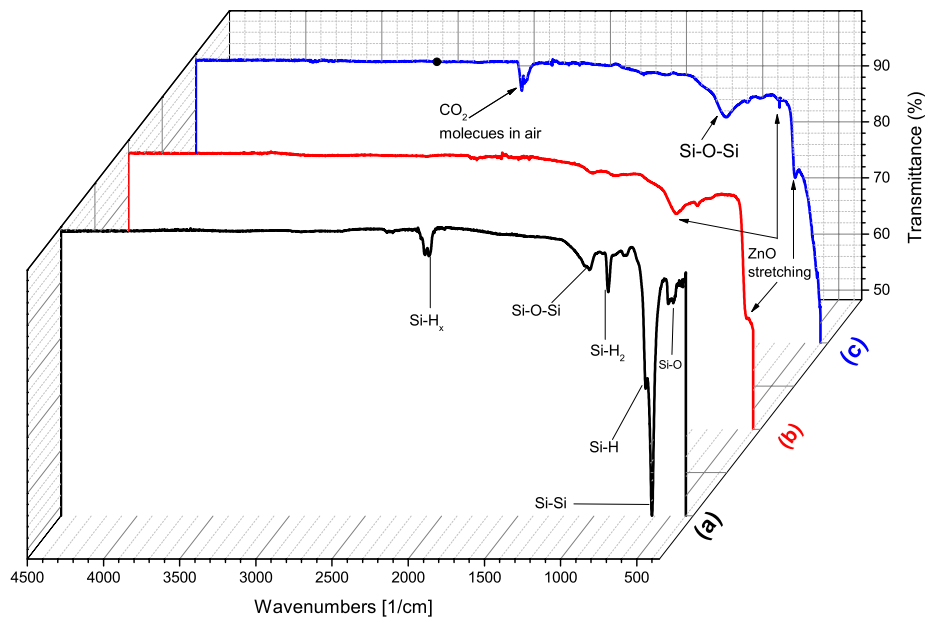


Figure 62: Spectre FTIR (a) du substrat Psi, (b) la couche mince de ZnO déposée par spray pyrolyse avec 18mm et (c) avec 3mm de diamètres.

Les pics à 565  $\text{cm}^{-1}$  et 669  $\text{cm}^{-1}$  du spectre de 3 mm de diamètre représentent respectivement les liaisons ZnO dans les arrangements octaédriques et tétraédriques.[23] Le pic à 2360  $\text{cm}^{-1}$  provient des molécules de  $\text{CO}_2$  présentes dans l'air pendant la caractérisation.

#### 21.4 Propriétés optiques :

L'effet du diamètre de l'ouverture sur les propriétés optiques des couches minces de ZnO a été étudié par la spectroscopie UV-Visible en mode transmittance à température ambiante en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de 320 à 1100 nm et les énergies de gap mesurées sont présentées dans la Figure.20.

Lorsque la longueur d'onde augmente dans la région de 370 à 390 nm, la transmittance de la couche mince de ZnO déposée avec 3 mm de diamètre augmente rapidement, puis augmente lentement à des longueurs d'onde plus élevées. D'autre part, la transmittance de la couche mince de ZnO déposée par 18 mm de diamètre augmente rapidement de 320 à 342 nm, puis diminue légèrement jusqu'à 364 nm, et augmente à nouveau rapidement jusqu'à 494 nm puis diminue faiblement en fonction de la longueur d'onde. Ces variations du spectre de transmission sont dues aux interférences lumineuses des surfaces compactes et lisses[24]. Il a été constaté que la transmission de la couche mince de ZnO déposée par 18 mm de diamètre est supérieure à celle de la couche mince déposée par 3 mm de diamètre, cela est dû à la surface spécifique et à l'épaisseur plus élevées de cette dernière.

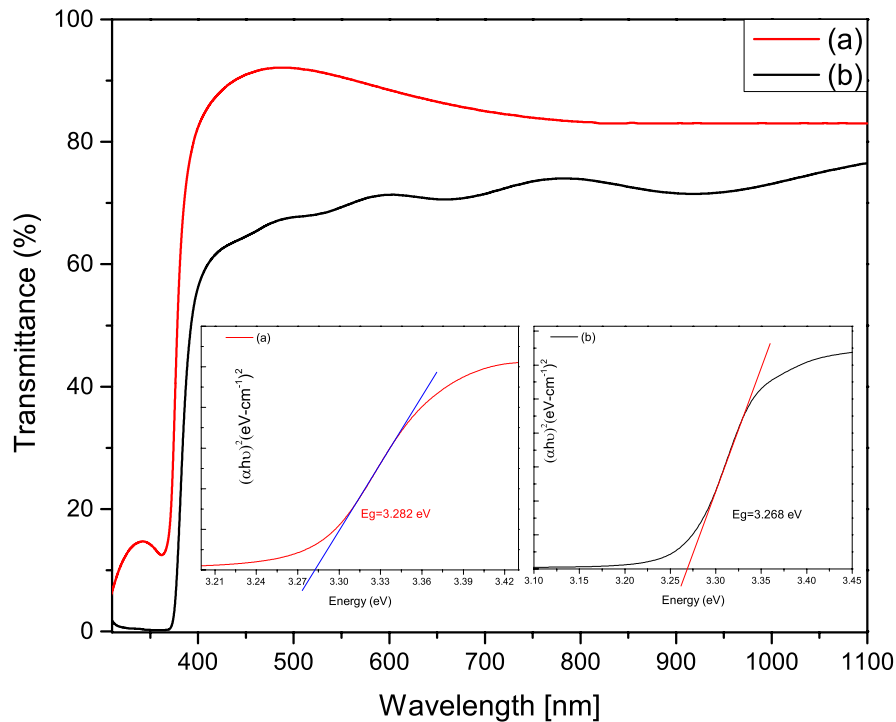


Figure 63: Transmittance et énergies de la bande interdite ( $E_g$ ) des couches minces de ZnO déposées avec (a) 18 mm et (b) 3 mm de diamètres.

L'énergie de la bande interdite des couches ( $E_g$ ) a été estimée à 3,28 eV et 3,26 eV pour les couches de ZnO préparées respectivement par 18 mm et 3 mm de diamètre, ce qui correspond à l'énergie interdite de la structure cristalline Wurtzite du ZnO [25,26]. La petite taille de la cristallite a une plus grande surface qui peut induire des effets supplémentaires de courbure de la bande, ce qui pourra expliquer la différence des valeurs de la bande interdite.

Le tableau 6 montre les paramètres optiques calculés à 500 nm.

Tableau 10: Propriétés optiques des couches minces de ZnO à 500nm déposées par 3 et 18mm de diamètre.

Diameter nozzle	$E_g$ (eV)	Refractive index $n$	$K \times 10^{-2}$	$\epsilon_r$	$\epsilon_i$
3mm	3,268	2,053	1,531	1,874	6,289
18mm	3.280	2,046	0,565	3,866	2,312

## 22 Étude de l'incorporation des nanoparticules de ZnO et SnO<sub>2</sub> déposées par spray pyrolyse dans la matrice de silicium macroporeux :

### 22.1 Caractérisation morphologique :

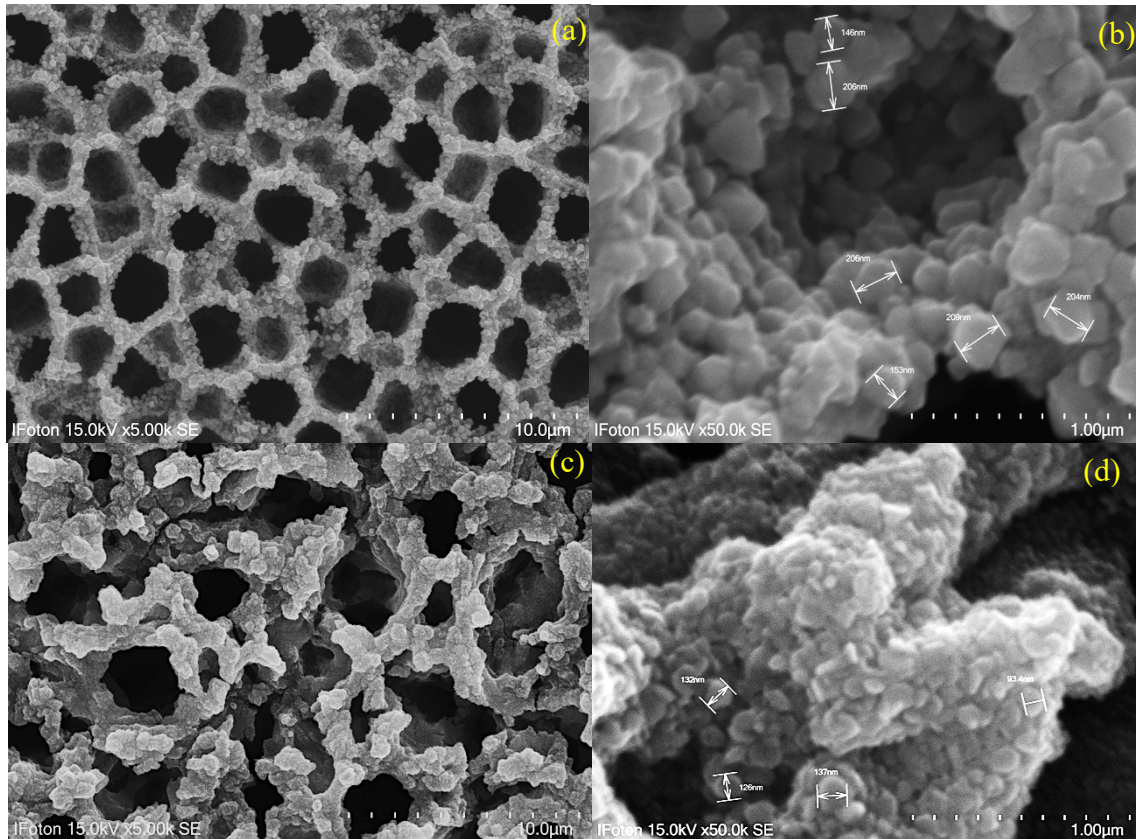


Figure 64: Images MEB des couches minces d'oxydes métalliques déposées par la technique spray pyrolyse sur mPSi (a et b) SnO<sub>2</sub>, (c et d) ZnO.

La figure.21 (a et b) montre la couche mince de SnO<sub>2</sub> déposées par la technique de spray pyrolyse sur un substrat de mPSi. La figure montre que la forme des nanoparticules de SnO<sub>2</sub> est granuleuse avec un diamètre moyen de 206 nm, les nanoparticules sont superposées en créant une couche mince et dense. On peut bien distinguer l'incorporation des nanoparticules dans la structure poreuse. Le profond des pores est bien couvert ainsi que les murs, chose qui montre l'efficacité de cette méthode de dépôt des couches minces de SnO<sub>2</sub> sur les substrats poreux. D'après ce qui précède on a obtenu une structure poreuse de SnO<sub>2</sub> à travers la structure macroporeuse de silicium. Les pores deviennent plus petits et presque de géométrie circulaire avec un diamètre de 1.9 jusqu'à 2.87 nm, et une épaisseur des parois de 1,292 μm au lieu de 515

nm dans le cas de mPSi. Par conséquent la porosité de la structure SnO<sub>2</sub> devienne plus faible que la porosité initiale du silicium macroporeux.

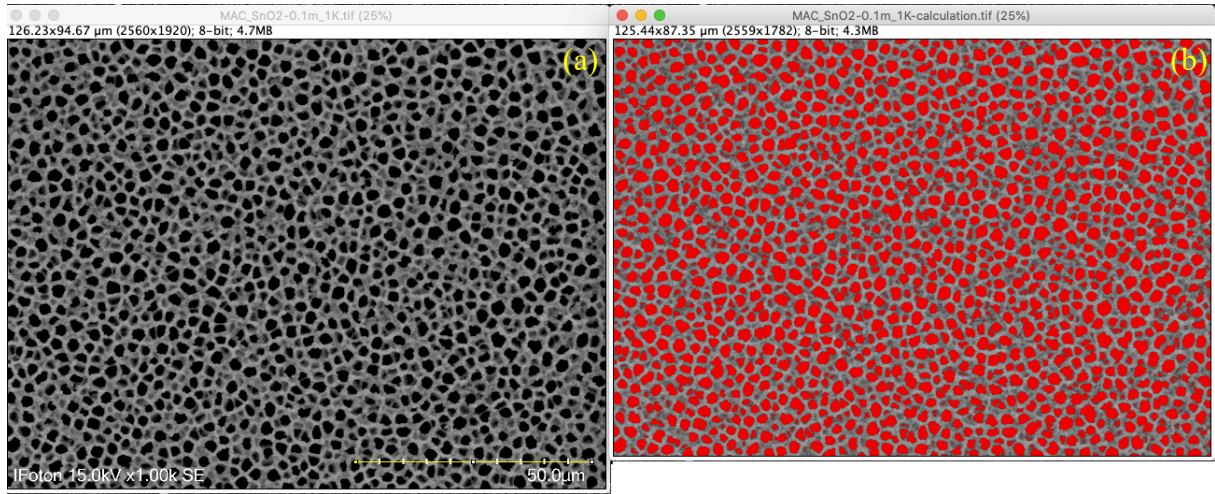


Figure 65: Images MEB (a) de la couche mince de SnO<sub>2</sub> déposée sur mPSi, (b) calcul de la surface des pores après le dépôt.

La valeur de la surface des pores en 2D de la structure (SnO<sub>2</sub>/mPSi) est :

$$P_{SnO_2}(\%) = \frac{\text{Surface des macropores}}{\text{Surface totale}} \times 100 = 38.36\% \quad (51)$$

La figure.21 (c et d) montre la vue de surface de la couche mince de ZnO déposées par la technique de spray pyrolyse sur un substrat de mPSi. Les nanoparticules de ZnO ont la forme des flocons. Le diamètre de ces nanoparticules est compris entre 93.4nm et 137nm, avec une valeur moyenne de 126 nm. La superposition des nanoparticules crée une couche inhomogène. Cette couche est distribuée sur la surface poreuse et elle bouche beaucoup de pores. L'incorporation de ZnO dans les pores est beaucoup moins que l'oxyde d'étain. Cette distribution de la couche est due à la grande valeur de la tension superficielle ainsi que la dissociation rapide de la solution avant qu'elle pénètre les pores [27]. Le bouchage des pores rend la structure moins poreuse et la valeur de la surface des pores en 2D de la structure (ZnO/mPSi) est :

$$P_{(ZnO/mPSi)}(\%) = \frac{\text{Surface des macropores}}{\text{Surface totale}} \times 100 = 13.11\% \quad (52)$$

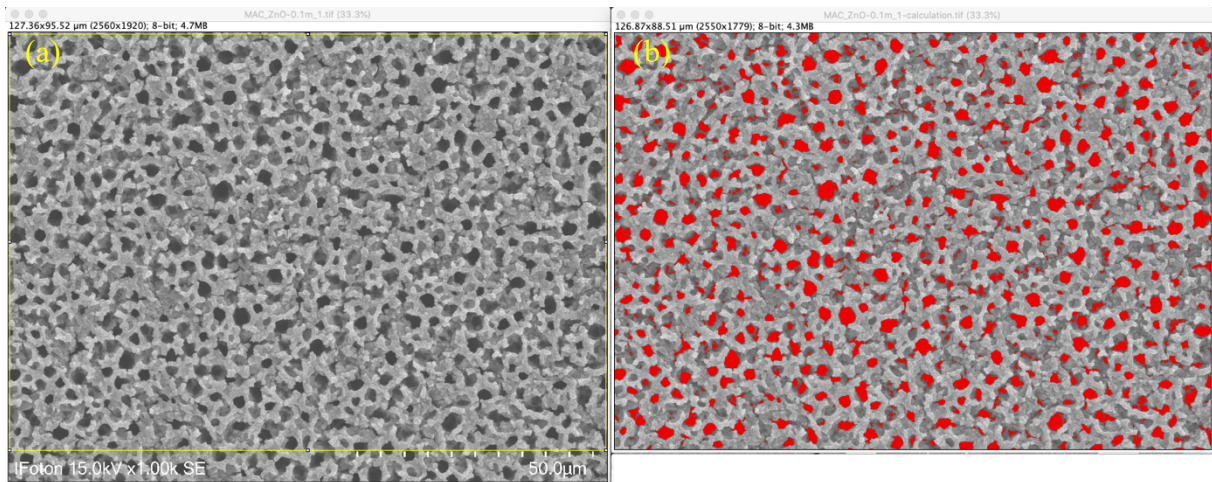


Figure 66: Images MEB (a) de la couche mince de ZnO déposée sur mPSi, (b) calcul de la surface des pores après le dépôt.

## 22.2 Analyse élémentaire et observation des nanoparticules :

### 22.2.1 L'incorporation des nanoparticules de SnO<sub>2</sub> :

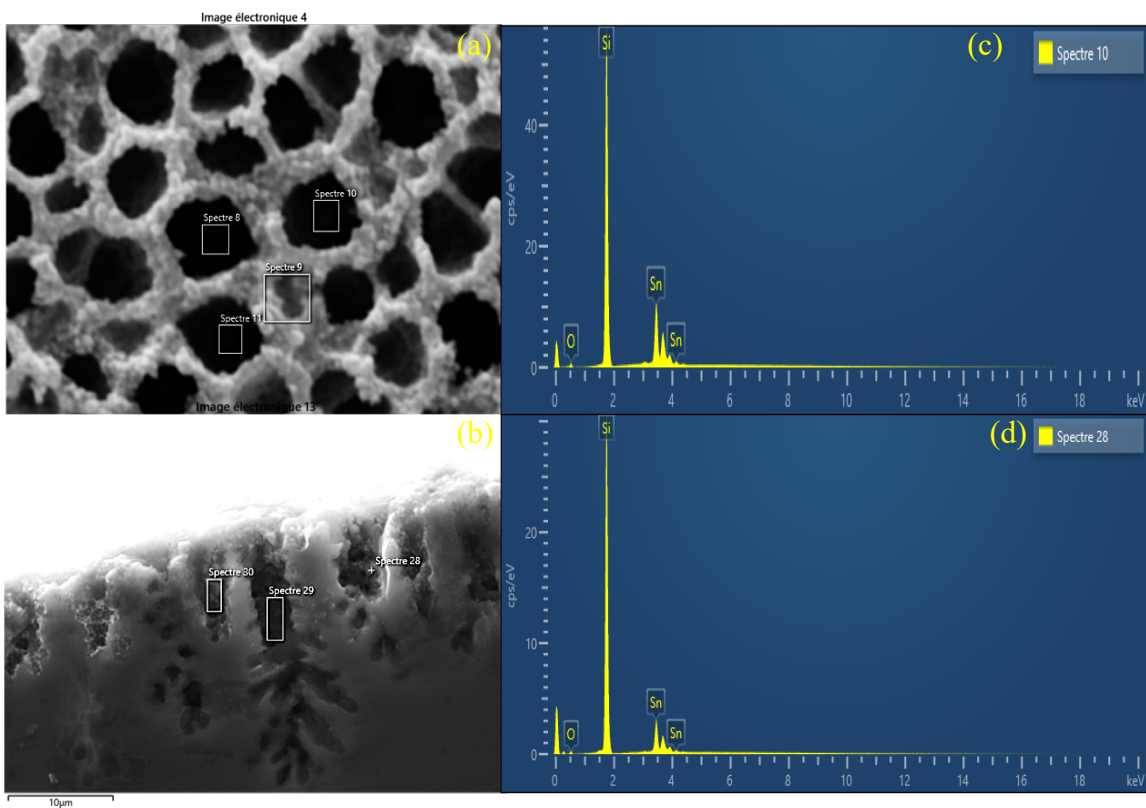


Figure 67: Images MEB de la couche mince de SnO<sub>2</sub> déposée sur mPSi (a et b) Vues en surface et en section, (c et d) Analyse élémentaire des nanoparticules de SnO<sub>2</sub> sur la surface et dans les macropores.

La figure.24 représente les images MEB de la couche SnO<sub>2</sub> (a et b) vue en surface et en section ainsi que l'analyse élémentaire des nanoparticules de SnO<sub>2</sub> sur la surface et dans les pores. (Spectre 9 et 28).

La vue en section confirme le dépôt de la couche sur les murs des pores et montre l'efficacité de la méthode spray pyrolyse pour les couches minces de SnO<sub>2</sub> sur des substrats poreux.

### 22.2.2 L'incorporation des nanoparticules de ZnO :

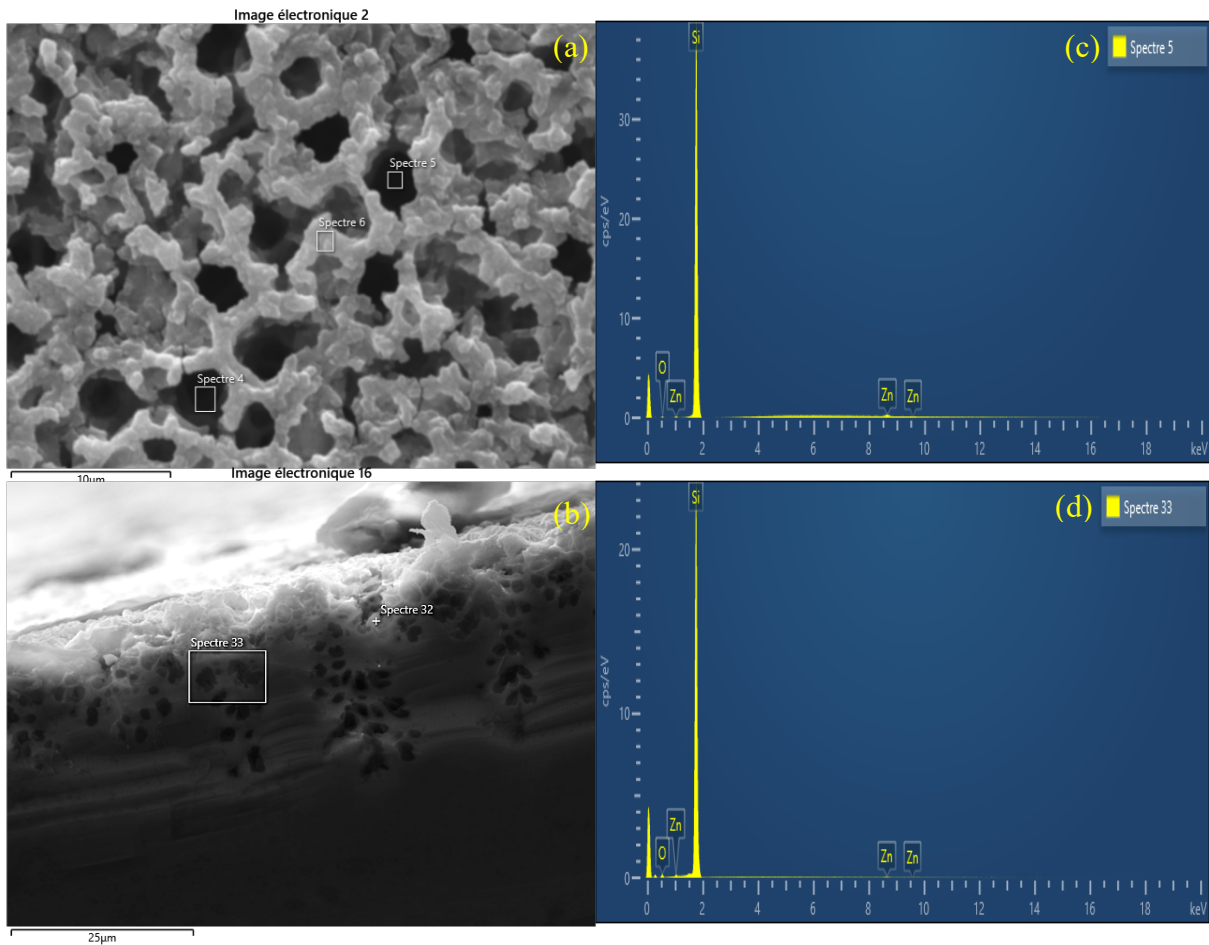


Figure 68: Images MEB de la couche mince de ZnO déposée sur mPSi (a et b) Vues en surface et en section, (c et d) Analyse élémentaire des nanoparticules de ZnO sur la surface et dans les macropores.

La figure 25 représente les images MEB de la couche mince de ZnO (a et b) vues en surface et en section ainsi que la vérification de l'incorporation de la couche déposée (Spectre 5 et 33). Les vues en surface et en section montrent l'absence des nanoparticules de ZnO dans les macropores (en profondeur). Ce qui confirme notre interprétation de la tension superficielle de la solution d'acétate de Zinc et la dissociation rapide de ce dernier.

## 22.3 Propriétés

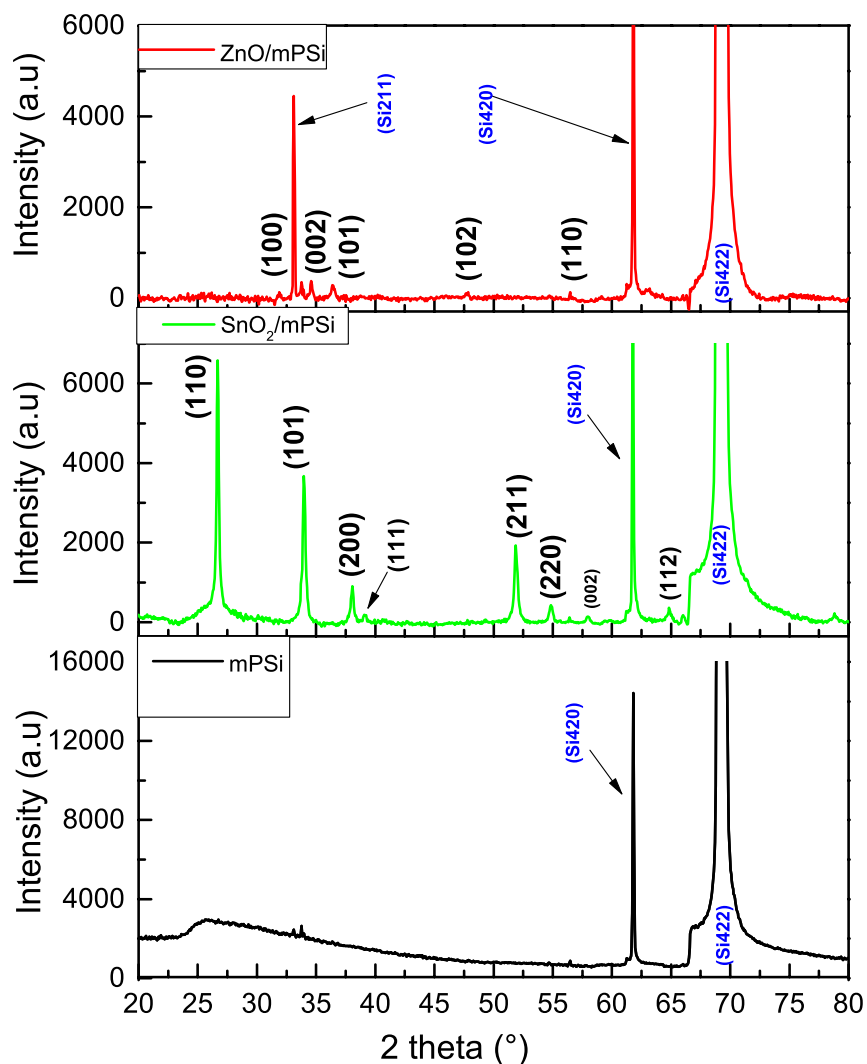


Figure 69: Spectres DRX des nanostructures de ZnO et SnO<sub>2</sub> (rouge et vert respectivement) déposées par la méthode spray pyrolyse sur le substrat macro-poreux, spectre DRX de silicium macroporeux (mPSi en noir).

Les propriétés structurales de l'hétérojonction (ZnO/mPSi) et (SnO<sub>2</sub>/mPSi) ont été déterminées en utilisant la mesure DRX. La figure 26 montre les spectres DRX de ces structures préparées par la méthode de spray pyrolyse, La phase de la Wurtzite polycristalline hexagonale est identifiée (COD #9004181) pour la structure (ZnO/mPSi) représentée par les petits pics de diffraction situés à 2 thêta = 31.8°, 34.5°, 36.4°, 47.7°, 56.4° et correspondent aux plans (100), (002), (101), (102), et (110). La faible intensité des pics de ZnO est due au mauvais dépôt et l'inhomogénéité de la couche de ZnO sur les macropores. La figure 26 présente aussi les pics de nanostructure SnO<sub>2</sub>/mPSi analysée par DRX. Sur la figure les pics de diffraction à 26.6°, 33.9°, 38°, 39.1°, 51.8°, 54.7°, 57.9°, et 64.8° correspondent aux orientations (110), (101), (200), (111), (211), (220), (002), (321), et (112) de la structure est identifiée pour la structure

tétragonale du SnO<sub>2</sub> (carte n° JCPDS 41-1445). De même, les pics intenses indiquent que la structure cristallisée est bien ordonnée. L'absence des pics parasites montre la grande pureté des couches déposées. Les pics de diffraction larges indiquent également que la structure SnO<sub>2</sub> est de taille nanométrique. Les pics à 26.7°, 33.1°, 33.7°, 56.5°, 61.8° correspondent aux substrat de mPSi[28,29].

## 22.4 Propriétés optiques :

Pour comparer les propriétés optiques de chaque type d'oxyde métallique, les couches minces de ZnO et SnO<sub>2</sub> ont été étudié par la spectroscopie UV-Visible en mode transmittance à température ambiante en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de 320 à 800 nm. Les deux couches sont déposées dans les mêmes conditions d'expérience et sur le même type de verre. La couche mince de ZnO présente une grande transmittance ou la valeur maximale est 92.12% à  $\lambda=486\text{nm}$ . La très faible transmittance dans l'UV proche (300-378) nm montre la sensibilité de la couche de ZnO au rayonnement ultra-violet.

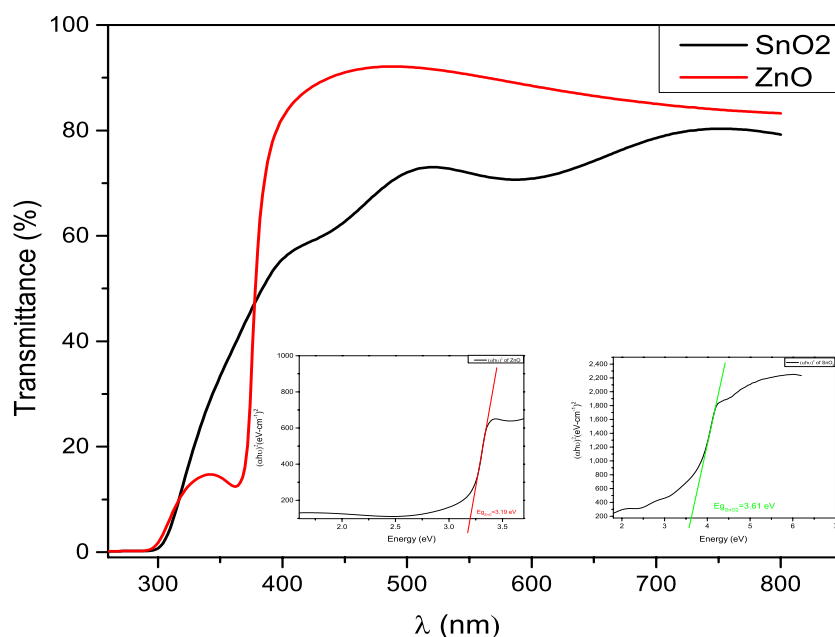


Figure 70: Transmittance et énergies de la bande interdite ( $E_g$ ) des couches minces de ZnO et SnO<sub>2</sub> déposées sur verre avec les mêmes conditions.

Dans cet intervalle la transmittance de la couche mince de SnO<sub>2</sub> est supérieure à celle de ZnO. Elle augmente lentement avec l'augmentation de la longueur d'onde  $\lambda$ . La couche SnO<sub>2</sub> présente des petites franges d'interférence. Ces petites franges montrent l'homogénéité de la couche déposée et donne une idée sur l'épaisseur de cette dernière qui a une valeur autour de 78nm. La valeur de la bande interdite calculée par la méthode tauc plot  $E_g = 3.19\text{ eV}$  et  $3.61\text{ eV}$  pour le ZnO et le SnO<sub>2</sub> respectivement.

## 22.5 Caractérisation électrique :

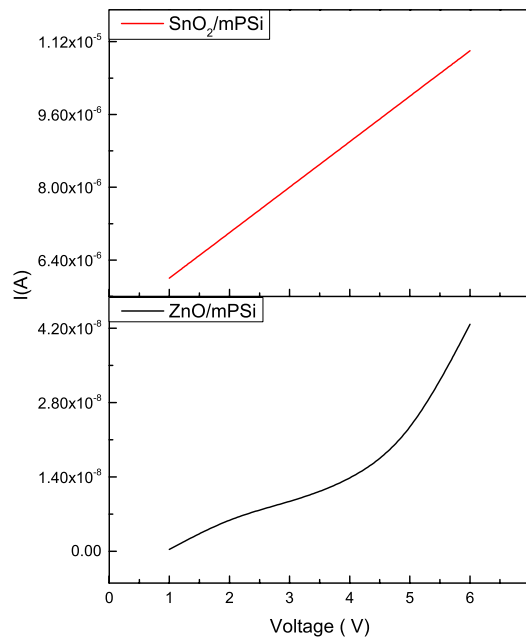


Figure 71: Caractéristiques  $I(V)$  mesurées avec la technique des quatre points pour les structures ( $\text{SnO}_2/\text{mPSi}$ ) et ( $\text{ZnO}/\text{mPSi}$ ).

La figure 28 montre la caractérisation électrique  $i(v)$  des structures ( $\text{SnO}_2/\text{mPSi}$ ) en rouge et ( $\text{ZnO}/\text{mPSi}$ ) en noire mesurée avec la technique quatre pointe dans la température ambiante et sous obscurité pour éviter l'effet de la lumière. Le comportement de la structure ( $\text{SnO}_2/\text{mPSi}$ ) est linéaire où la valeur de courant est  $1.12 \times 10^{-5} \text{ A}$  à 6V contrairement à la structure ( $\text{ZnO}/\text{mPSi}$ ) qui n'est pas linéaire et donne un signal de  $4.2 \times 10^{-8} \text{ A}$  à 6V. le signal de la structure ( $\text{SnO}_2/\text{mPSi}$ ) est  $\times 285,7$  plus grand que celui de ( $\text{ZnO}/\text{mPSi}$ ). Cette grande différence est due à la couverture complète du substrat par la couche mince de  $\text{SnO}_2$ . Le mauvais dépôt et discontinuité de la couche de  $\text{ZnO}$  résulte un mauvais signal électrique.

## **23 Étude de la croissance des nanofils de ZnO dans les macropores de silicium poreux par la méthode hydrothermale :**

Dans le but de proposer un nouveau matériau fonctionnel pour des possibilités d'applications de détection, nous avons déposé des films de ZnO sur du mPSi en utilisant la méthode hydrothermale à base de spin coating et de dip coating sol-gel. L'effet de la méthode de dépôt sur la structure (ZnO/mPSi) a été examiné à l'aide de techniques de caractérisation optique, morphologique et structurelle. Les résultats prouvent que la méthode de deep-coating dans ce travail est efficace pour couvrir la structure poreuse et obtenir des nano-morphologies de ZnO.

### **23.1 L'effet de la méthode de dépôt de la couche tampon sur l'incorporation des nanofils de ZnO :**

### **23.2 Les propriétés optiques :**

La mesure des valeurs du gap pour les couches minces de ZnO a été effectuée par UV-Vis Maya 2000 sur :

- (i) (ZnO/mPSi) déposées par la méthode hydrothermale et préparées avec deux temps de croissance 1h et 2h.
- (ii) (ZnO/Si) déposées par la méthode hydrothermale avec deux temps de croissance 1h et 2h.
- (iii) (ZnO/mPSi) déposée par la méthode de spray pyrolyse.

La figure 29 représente la mesure des valeurs du gap par UV-Vis Maya 2000 en utilisant le diagramme de Tauc-Lorentz déduit de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour la détermination de l'énergie de gap des couches minces de ZnO déposées sur le silicium macroporeux : (a) préparées par la méthode hydrothermale pour un temps de croissance de 1h et (b) par la méthode de spray pyrolyse. On a trouvé que la valeur de gap  $E_g = 3,23\text{eV}$  pour les nanofils et  $E_g = 3,18\text{eV}$  pour la couche déposée par spray pyrolyse. Les résultats  $E_g$  de tous les échantillons calculés par la même méthode sont présentés dans le tableau 7. Les échantillons préparés avec spray pyrolyse montrent plus de bruit et une énergie de gap à peu près moins que

les autres échantillons. Cette différence est due à la morphologie et à l'épaisseur des couches déposées qui influence sur l'absorption de la lumière.

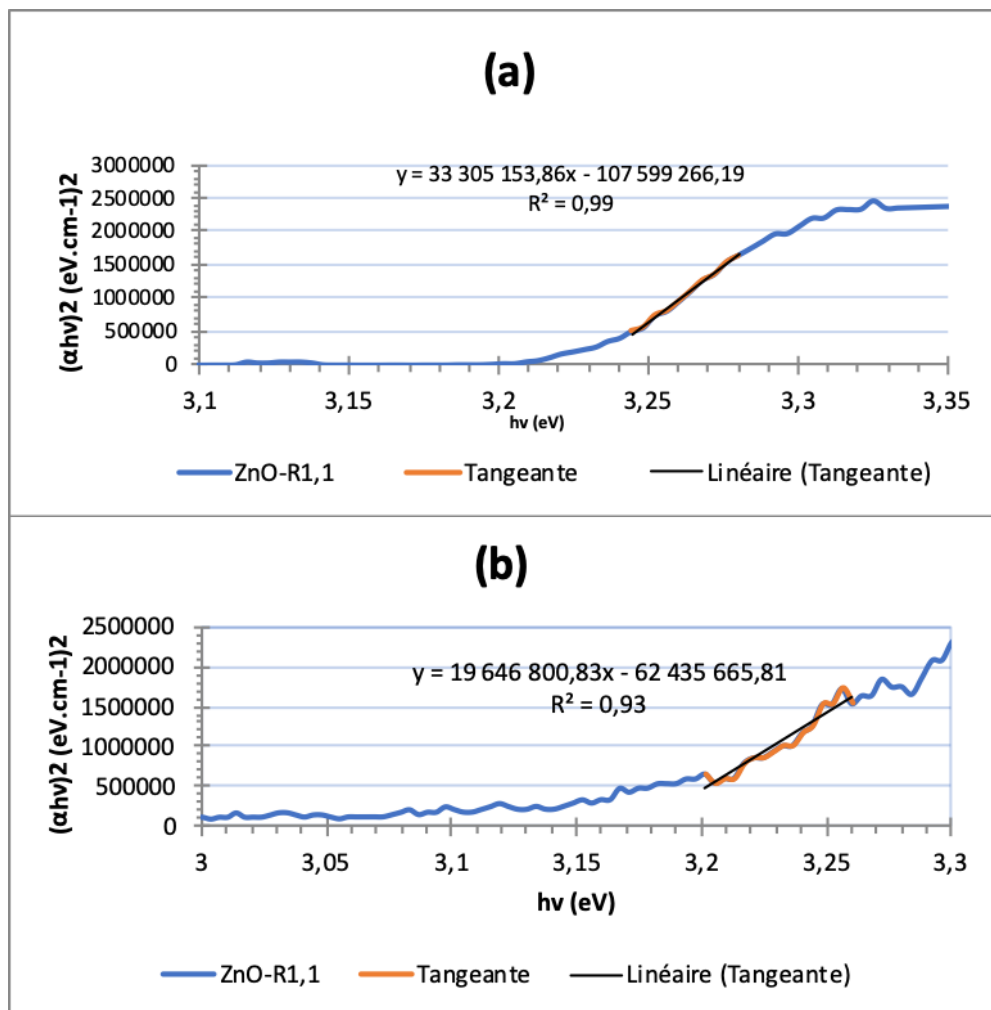


Figure 72: Diagramme de Tauc-Lorentz pour (a) les Nfs de (ZnO/mPSi) déposées avec la méthode hydrothermale pendant 1h (b)(ZnO/mPSi) déposées avec spray pyrolyse.

Tableau 11: Tableau récapitulatif des valeurs de gap de la structure (ZnO/mPSi)

Type de ZnO	Liste des échantillons	$E_{\text{gap}}$ (eV)	$E_{\text{gap}}$ moyenne par échantillon (eV)	Ecart-type (%)	Longueur d'onde absorbée du gap (nm)	Longueur d'onde moyenne (nm)	Ecart-type (%)
ZnO Spray	1	3,18	3,205	0,258%	389,42	386,830	0,257%
		3,20			386,98		
		3,23			384,48		
		3,20			386,91		
		3,20			386,99		
		3,21			386,20		
	2	3,19	3,182	0,097%	389,28	389,684	0,097%
		3,18			390,32		
		3,18			389,56		
		3,18			390,18		
		3,18			389,68		
		3,19			389,08		
	Si	3,23	3,220	0,392%	383,88	385,122	0,395%
		3,24			383,21		
		3,23			384,15		
		3,18			389,58		
		3,22			385,22		
		3,22			384,69		
ZnO NWs	1.2NW_1h	3,23	3,223	0,25%	383,81	384,753	0,25%
		3,23			384,25		
		3,21			386,20		
	1.3NW_2h	3,25	3,255	0,17%	381,61	380,98	0,17%
		3,26			380,47		
		3,26			380,42		
		3,26			380,38		
		3,25			382,01		
	Si 1.2NW_1h	3,29	3,283	0,11%	377,28	377,707	0,11%
		3,28			378,13		
	Si 1.3NW_2h	3,25	3,244	0,21%	381,38	382,199	0,21%
		3,24			383,02		

L'analyse optique montre que tous nos échantillons ont une énergie de gap sensiblement identiques. Les valeurs de l'énergie de gap se situent entre 3.18 eV et 3.29 eV sont en accord avec les valeurs de (ZnO/verre) calculés avant et aussi avec les valeurs de la bande interdite de l'oxyde de zinc déclarées dans la littérature de 3.1-3.5 eV[30,31].

### 23.3 Caractérisation morphologique :

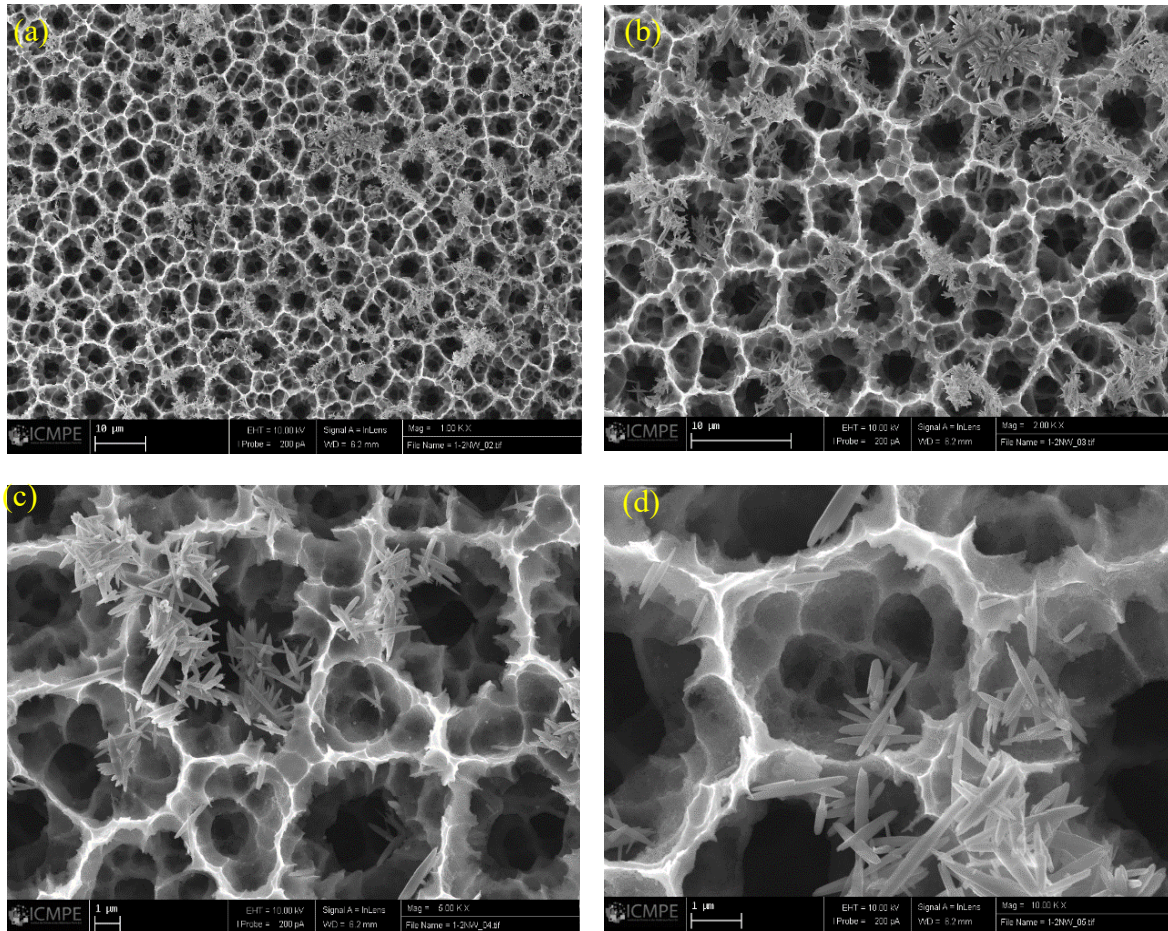


Figure 73: Images MEB des nanofils de ZnO déposées par la technique hydrothermale à  $90^{\circ}\text{C}$  avec différents agrandissements {(a) : x 1k, (b) : x2k, (c) : x 5k, (d) : x 10k}

La figure 30 (a-d) représente les image MEB des nanofils de ZnO déposées par la technique hydrothermale à  $90^{\circ}\text{C}$  avec plusieurs agrandissements. Les figures confirment que les nanofils sont déposés avec succès sur les substrats mPSi. Les nanofils sont localisés sur les parois plus qu'à l'intérieur des pores. La couverture de la surface poreuse n'est pas totale, on peut remarquer des endroits où il n'y a pas de ZnO. Les nanofils ont des orientations aléatoires et se regroupent en créant une forme similaire aux épines des cactus. Cette morphologie est due à la couche tampon déposée par la méthode spin coating. Après un recuit à  $500^{\circ}\text{C}$ , cette couche tampon est considérée comme des germes pour la croissance de ces nanofils de ZnO. La distribution qui n'est pas tout à fait homogène de la couche tampon sur la surface poreuse donne une inhomogénéité des nanofils de ZnO.

### 23.4 Effet de la méthode dip coating sur la croissance des nanofils de ZnO dans les macropores :

Les résultats MEB de la première méthode de dépôt de la couche tampon (PVA par spin coating) ont montré une très faible croissance des nanofils de ZnO dans les macropores de silicium, ce qui montre l'inhomogénéité de la couche tampon à l'intérieures des pores. Cela pourra être expliquer par le fait que la solution d'acétate de zinc a une grande tension superficielle ainsi que la dissociation rapide de ce précurseur, choses qui empêchent la solution de pénétrer dans les macropores de silicium et laisser le dépôt que sur les parois de la structure poreuse.

Pour résoudre ce problème et pour améliorer la croissance des nanofils de ZnO dans les macropores de silicium, on a décidé de changer la première méthode de dépôt de la couche tampon (PVA par spin coating) par la méthode dip-coating d'une solution alcoolique, pour que la solution puisse bien pénétrer dans les macropores de silicium.

Les étapes de dépôt sont comme suit :

- 1) Nettoyage du substrat (Si ou Si macro poreux) :
  - Nettoyage avec une solution de tensio-actif - séchage par flux d'air chaud.
  - Nettoyage de surface sous plasma-cleaner.
- 2) Dépôt de la couche tampon : préparation d'une solution alcoolique 0,01M en diluant de l'acétate de zinc dans de l'éthanol.
  - Trempage dans la solution pendant 10h
  - 3 Cycles de dip-coating
- 3) Croissance des nanofils : à l'étuve en bonbonne en téflon temps de croissance : 2h

## 23.5 Propriétés morphologiques et EDX

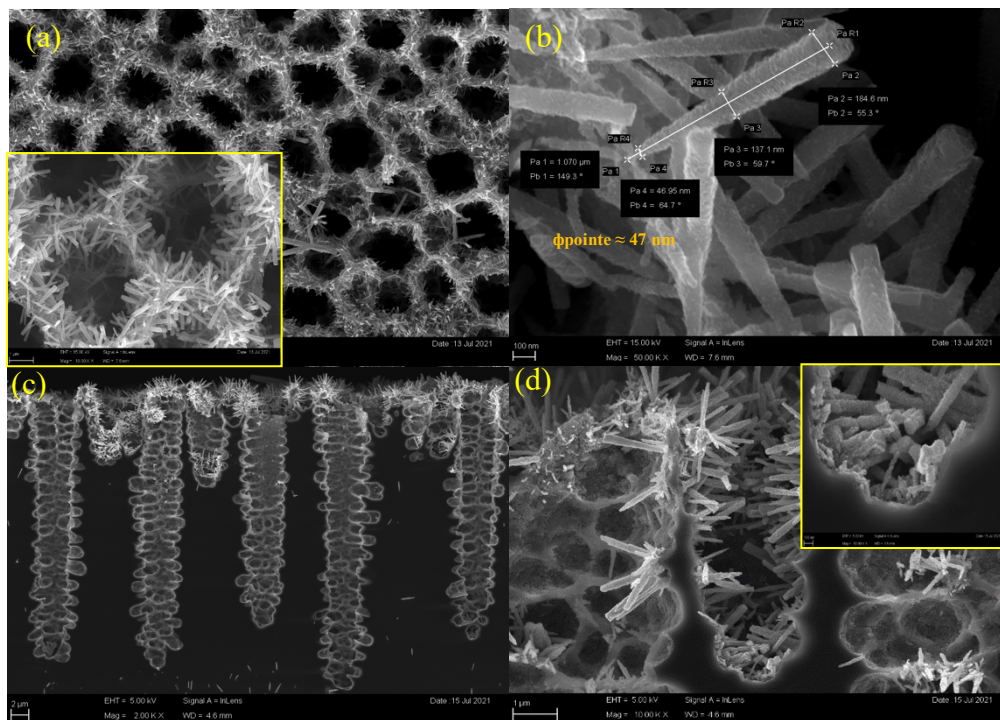


Figure 74: Images MEB de : (ZnO Nws/mPSi) avec différents agrandissements { (a et b) : Vues en surface (x10 k et x50k), (c et d) : Vues en section (x10 k et x50k) }

La figure 31 (a-d) montre les image MEB des nanofils de ZnO déposées par la technique hydrothermale à 90°C avec une couche tampon déposée par la méthode dip-coating. Les figures confirment le dépôt des nanofils avec succès. Les nanofils sont répartis sur toute la structure poreuse. La couverture de la surface poreuse n'est pas totale, on peut remarquer des endroits dépourvus de ZnO. Les nanofils ont des orientations aléatoires et se regroupent en créant une forme similaire aux épines des cactus. Cette morphologie confirme l'effet de la couche tampon déposée par la méthode dip-coating. L'observation des échantillons en vue de profil révèle la présence de nanofils de ZnO dans les pores. Les pores se présentent sous différentes profondeurs avec une moyenne d'environ de **35 μm**. Les nanostructures dans les pores ont différentes morphologies dont des nano-cônes, nano-feuillets. Les dimensions moyennes des nano-cônes sont :

**Hauteur : L 1070μm ;**

**Diamètres :  $\phi_{\text{pointe}} \approx 47 \text{ nm}$**

**$\phi_{\text{mi-hauteur}} \approx 138 \text{ nm}$**

**$\phi_{\text{base}} \approx 185 \text{ nm}$**

La morphologie des nano-cônes est peut-être le résultat de l'inhomogénéité des nano cristaux de la couche tampon à cause de la surface poreuse. L'orientation renversée des nano-cônes dans les pores est due à l'effet de l'angle de croissance qui change avec le changement de la surface poreuse[32].

## **24 La dépollution de l'air intérieur par effet photocatalytique sous UV :**

Ces dernières années, l'intérêt technique et scientifique pour la photocatalyse hétérogène a été représenté dans de nombreuses études. La photocatalyse hétérogène est une technique de dépollution de l'air, de l'eau et plus récemment du sol par l'utilisation d'un semi-conducteur (catalyseur). Elle consiste à minéraliser totalement ou partiellement (génération de produits intermédiaires) de nombreuses molécules organiques, sources de pollution, comme les colorants, les médicaments, les pesticides, les solvants, les composés organiques volatiles ainsi que les composés minéraux principalement les métaux lourds[33].

La génération de paires électron/trou ( $e^-/h^+$ ) lors de l'excitation d'un semi-conducteur (ZnO) c'est la base de la photocatalyse hétérogène, cette génération est faite par des photons suffisamment énergétiques ( $h\nu \geq E_g$ ),  $E_g$  étant le gap optique qui représente l'écart énergétique entre la bande de valence (BV) et de conduction (BC).

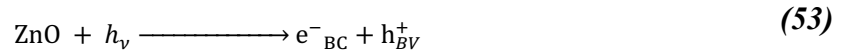
L'électron peut participer à des réactions de réduction et le trou à des réactions d'oxydation.

Plusieurs matériaux semi-conducteurs peuvent être utilisés comme des photo-catalyseurs tels que ZnO, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, CdS, ZnS, CdSe, etc. Le ZnO possède des propriétés très intéressantes (matières premières abondantes, non toxique, synthèse facile et faible coût), ce qui en fait un excellent photocatalyseur pour la dégradation des polluants organiques.

Les paires électron-trou excitées par la lumière peuvent être recombinaison en libérant de l'énergie sous forme de photons ou de phonons. Ces paires électron-trou ont une durée de vie de quelques nanosecondes ( $\sim 0,322$  ns)[34]. La recombinaison doit être empêchée, pour que la photocatalyse soit efficace. Ceci est réalisé en transférant et en piégeant des charges libres à des niveaux d'énergie intermédiaires (molécules avec des structures irrégulières ou adsorbées sur la surface du semi-conducteur).

Des réactions d'oxydation et de réduction se déroulant avec des espèces adsorbées si la migration des charges libre (les électrons et les trous) vers la surface se produit sans recombinaison.

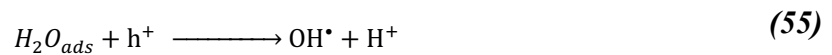
Les électrons sont excités et passent de la bande de valence vers la bande de conduction. Simultanément, il y a une formation d'une lacune ( $h_{VB}^+$ ), qu'on nomme « trou », sur la bande de valence



L'électron peut réduire une molécule d'oxygène adsorbée et former ainsi un radical super oxyde ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) capable de participer à son tour à des réactions d'oxydation :



Le trou peut oxyder une molécule d'eau adsorbée à la surface du catalyseur pour former un radical hydroxyle très réactif[35].



Ces réactions d'oxydation et de réduction sont les mécanismes de base de l'assainissement photocatalytique d'eau / air et la production d'hydrogène photocatalytique, respectivement. La figure 32 représente un schéma simplifié du processus photocatalytique en prenant les nanofils de ZnO comme photocatalyseur.

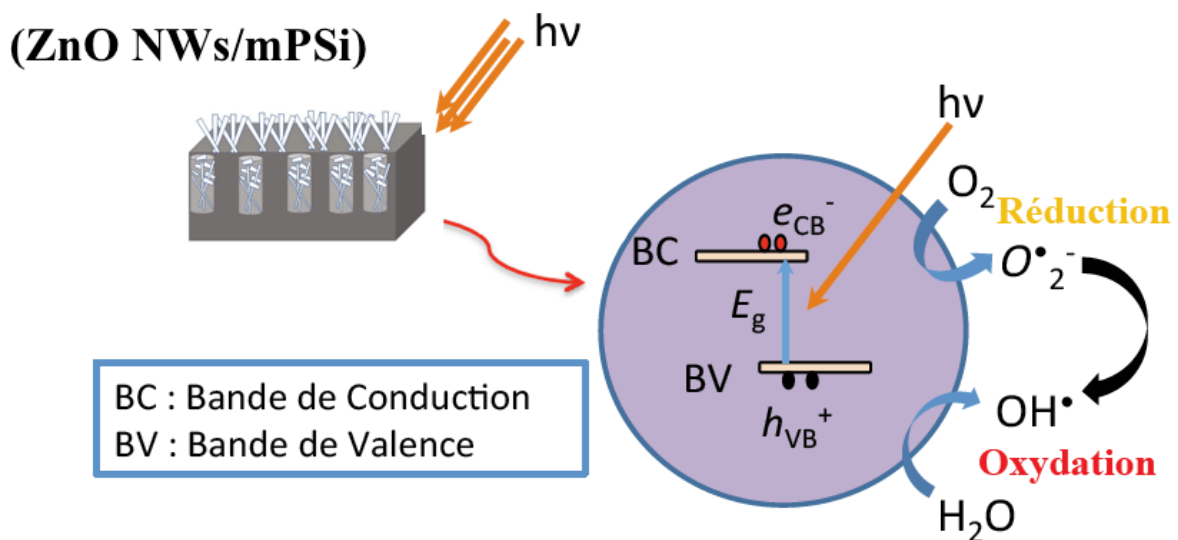


Figure 75: Mécanisme de la photocatalyse à base de (ZnO/mPSi) : le processus électronique.

### 24.1 La dépollution de l'air par effet photocatalytique sous lampe UV :

Dans cette partie, nous avons focalisé notre étude sur la démonstration de l'effet photocatalytique des structures hétérojonction (ZnO/mPSi) préparées par les deux méthodes spray pyrolyse et hydrothermal sur les réactions de dégradation des polluants de l'air, afin d'évaluer ses efficacités dans la purification de l'air intérieur (L'acétone est choisie comme modèles). Par conséquent, les réactions de la photocatalyse ont été suivies en continu à l'aide d'un spectromètre FTIR fonctionnant dans la gamme spectrale de l'infrarouge moyen (MIR) qui contient la cellule de gaz

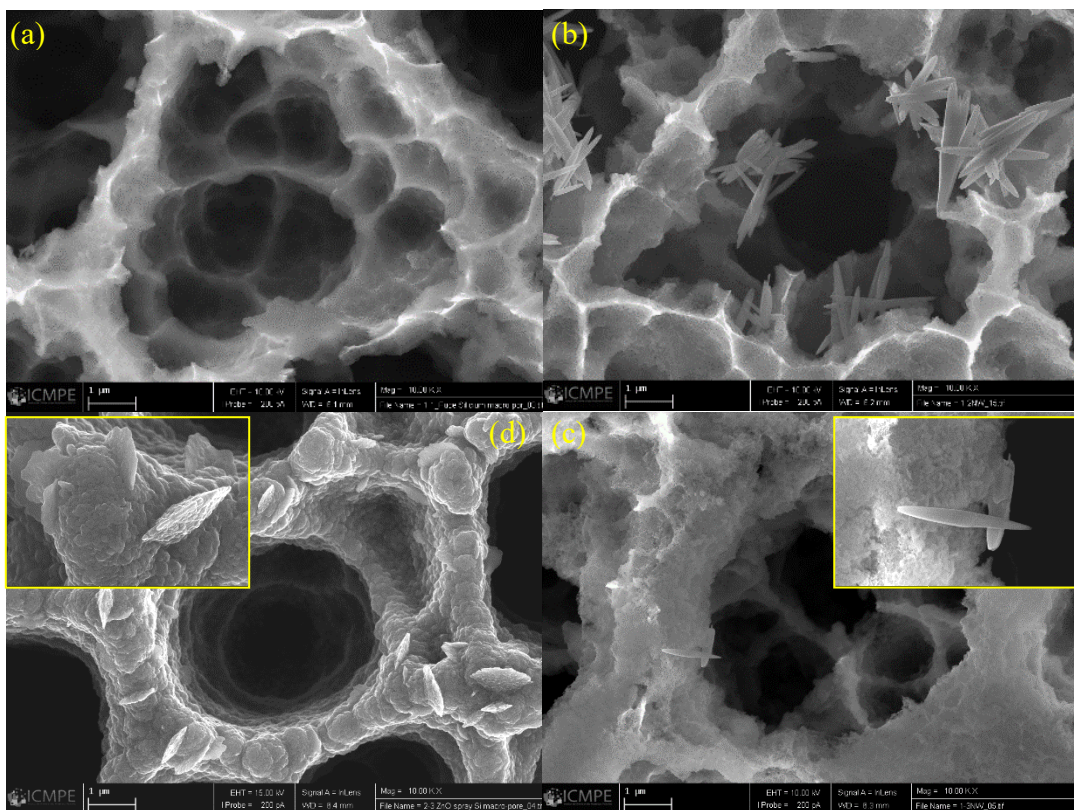


Figure 76: Images MEB des structures utilisées pour la dépollution de l'air : (a) Silicium macroporeux (mPSi), (b) (ZnO-NWs) 1h sur mPSi, (c) (ZnO-NWs) 2h sur mPSi, (d) (ZnO/mPSi) (ZnO/mPSi) déposées par spray pyrolyse à 450°C.

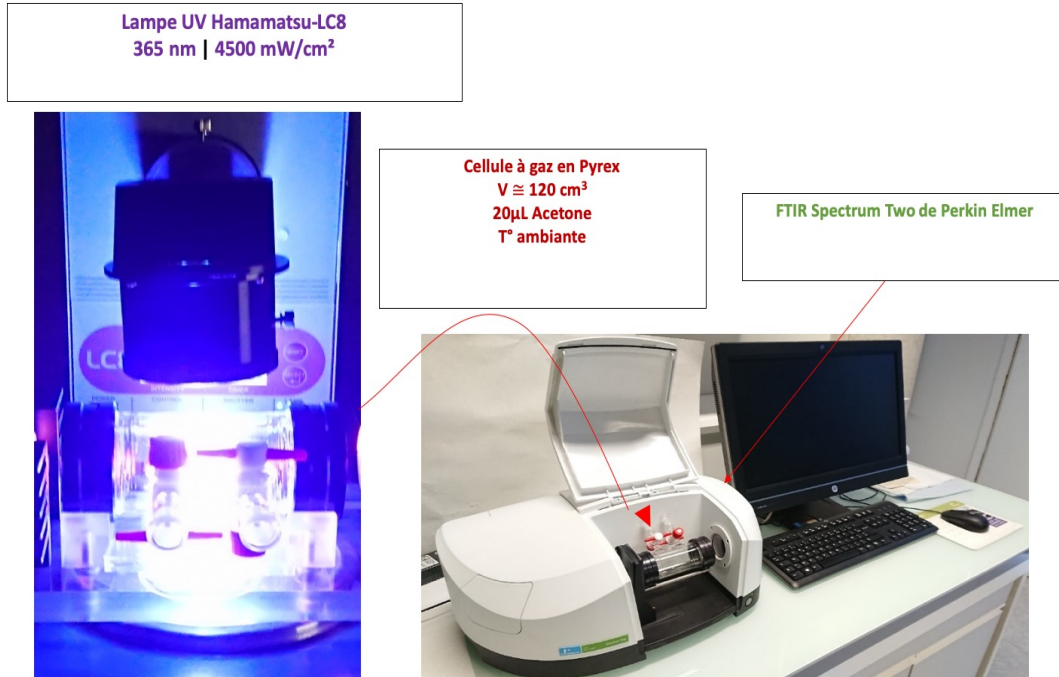


Figure 77: Montage expérimental utilisée pour la caractérisation photocatalytique.

L'ensemble du dispositif est présenté dans la figure 34 La photocatalyse est mise en œuvre comme une solution de traitement pour réduire différents polluants gazeux comme l'acétone. Elle a été réalisée à l'intérieur de la cellule à gaz (le volume de la cellule est  $V_{cell} = 120\text{cm}^3$ ). La paroi de la cellule à gaz est en Pyrex.

Tout d'abord, une mesure de fond a été effectuée avec la cellule à gaz contenant de l'air pur, pris comme référence, tandis que l'échantillon de la structure ZnO/mPSi ( $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ ) est inséré à l'intérieur de la cellule. Ensuite, des polluants ont été ajoutés à l'intérieur de la cellule et le nouveau spectre a été enregistré. En ajoutant un volume contrôlé de polluant à l'état liquide, sa volatilité conduit à une concentration bien contrôlée à l'état gazeux après une évaporation complète. Ensuite, les polluants sont introduits dans la cellule en chauffant l'ensemble de la cellule. Pour l'acétone,  $V_{liquide} = 20\ \mu\text{L}$  sont utilisés et cela correspond à une concentration d'environ 5% qui peut être calculée à partir de l'équation suivante [36]:

$$C(ppm) = \frac{P_{\text{gas}}}{P_{\text{Total}}} = \frac{RT\rho V_{\text{liquid}}}{P_{\text{Total}} V_{\text{cell}} M_W} \quad (56)$$

Où :  $P_{\text{gas}}$  correspond à la pression partielle du polluant,  $P_{\text{Total}}$  est la pression totale à l'intérieur de la cellule gazeuse qui est égale à 1 atm. R est la constante de Boltzmann,  $\rho$  est la densité du polluant à l'état liquide et  $M_W$  est le poids moléculaire du polluant.

La cellule a été exposée à une lampe UV (référence LC8,  $4500\text{ mW/cm}^2$ ,  $\lambda = 365\text{ nm}$ , Hamamatsu, Hamamatsu City, Japon) localisée au-dessus de la cellule avec une distance de 10 cm entre la lampe et l'échantillon de ZnO/mPSi. En raison de l'absorption du Pyrex, nous avons

estimé une intensité de 3263 mW/cm<sup>2</sup> reçue par nos structures ZnO/mPSi. Après le démarrage de l'illumination UV, la concentration en polluants gazeux a été suivie toutes les 20 min pendant 3 h, par le FTIR Spectrum Two de Perkin Elmer.

Le taux d'élimination à un temps d'observation  $t$  est calculé selon l'expression suivante[36] :

$$E(t) = 100 \times \frac{A(t_0) - A(t)}{A(t_0)} \quad (57)$$

Où  $A(t_0)$  et  $A(t)$  représentent l'absorbance à une longueur d'onde donnée au temps initial  $t_0$  et au temps d'observation  $t$ . La valeur d'absorbance à 1366 cm<sup>-1</sup> a été utilisée pour suivre la dégradation de l'acétone avec le temps.

La figure 35 montre la dégradation de l'acétone en fonction de temps, si on observe la diminution de l'absorbance autour de 1366 cm<sup>-1</sup>. Le rapport d'élimination en fonction du temps a été calculé Pour le ZnO/mPSi déposée par la technique de spray pyrolyse et comparé aux échantillons de ZnO<sub>NWs</sub>/mPSi déposées par la méthode hydrothermale pendant 1h et 2h.

L'augmentation de temps de croissance des nanofils de ZnO augmente le taux d'élimination pendant toute la durée de l'observation. Le taux d'élimination après 3 heures est d'environ 41% dans le cas de ZnO déposée par hydrothermale pendant 2h comparé à 32% pour ceux qui sont déposés pendant 1h avec la même méthode, et à 35% pour la couche de ZnO déposée par la méthode spray pyrolyse.

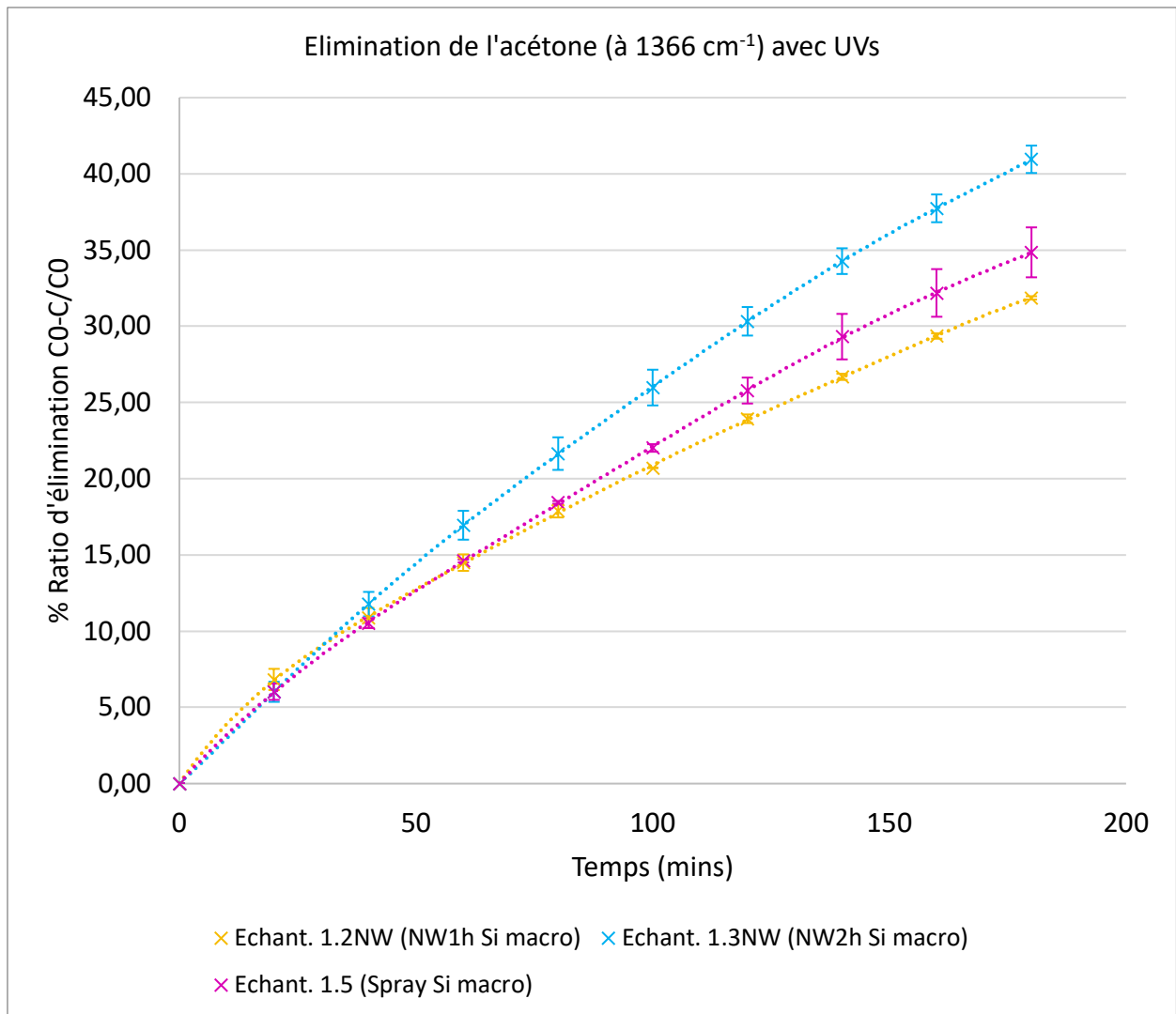


Figure 78: Le rapport d'élimination de l'acétone en fonction du temps pour : (ZnO/mPSi) déposée par spray pyrolyse Ech1.5, (ZnONWs/mPSi) déposée par hydrothermale pendant 1h Echant 1.2 et pendant 2h Echant 1.3.

La méthode spray pyrolyse montre une efficacité pour l'élimination de l'acétone plus que les nanofils déposés pendant 1h, cette efficacité est due à la couche dense qui est bien déposée sur la surface poreuse, contrairement à la deuxième structure (ZnO-NWs)<sub>1h</sub> qui présente que quelque nanofils dispersé sur les parois des pores. La structure (ZnO-NWs)<sub>2h</sub> est plus efficace que les deux structures précédentes car elle présente les deux morphologies de ZnO, une couche tampon bien déposée sur les parois des pores et des nanofils de ZnO sur cette couche. La température de dépôt (90°C) améliore la qualité de la couche tampon déposée ainsi que le taux d'oxygène à l'intérieure des pores. Les trois structures montrent une amélioration importante

par rapport aux études récents sur la dégradation de l'acétone à l'aide des ZnO-NWs déposée sur des substrats des silicium[36].

## **25 Conclusion :**

Dans ce chapitre, les oxydes métalliques de ZnO et SnO<sub>2</sub> sont déposées sur le substrat de silicium macroporeux avec deux méthodes différentes : Spray pyrolyse et Hydrothermale. L'aérosol de la méthode spray est généré avec des ondes d'ultrasons et avec nébuliseur. La méthodes spray pyrolyse est efficaces seulement pour l'incorporation des nanoparticules de SnO<sub>2</sub>, mais dans le cas de ZnO la majorité des nanoparticules restent juste sur les parois des pores.

La méthode hydrothermale est utilisée pour faire croitre les nanofils de ZnO dans la matrice de Silicium poreux, la méthode de dépôt de la couche tampon et le temps de la croissance sont des facteurs importants pour la croissance des nanofils de ZnO dans la matrice de silicium poreux. La photo-détection et la dépollution de l'aire des structures fabriquées sont étudiées.

## Références :

- [1] T.R. Northen, H.-K. Woo, M.T. Northen, A. Nordström, W. Uritboonthail, K.L. Turner, G. Siuzdak, High Surface Area of Porous Silicon Drives Desorption of Intact Molecules, *J Am Soc Mass Spectrom.* 18 (2007) 1945–1949. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2007.08.009>.
- [2] N. Sadananda Kumar, K.V. Bangera, G.K. Shivakumar, Effect of annealing on the properties of zinc oxide nanofiber thin films grown by spray pyrolysis technique, *Appl Nanosci.* 4 (2014) 209–216. <https://doi.org/10.1007/s13204-012-0190-9>.
- [3] T.V.K. Karthik, A.G. Hernández, Yu. Kudriavtsev, H. Gómez-Pozos, M.G. Ramírez-Cruz, L. Martínez-Ayala, A. Escobosa-Echvarria, Sprayed ZnO thin films for gas sensing: effect of substrate temperature, molarity and precursor solution, *J Mater Sci: Mater Electron.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02987-7>.
- [4] K. Kihara, G. Donnay, Anharmonic thermal vibrations in ZnO Model: 3-c, at T = 473 K, (1985). <https://www.crystallography.net/cod/9004181.html> (accessed July 5, 2021).
- [5] Y. Li, J. Wang, Y. Kong, J. Zhou, J. Wu, G. Wang, H. Bi, X. Wu, W. Qin, Q. Li, Micro/Nano hierarchical peony-like Al doped ZnO superhydrophobic film: The guiding effect of (100) preferred seed layer, *Scientific Reports.* 6 (2016) 19187. <https://doi.org/10.1038/srep19187>.
- [6] T.I. Gorbanyuk, A.A. Evtukh, V.G. Litovchenko, V.S. Solnsev, E.M. Pakhlov, Porous silicon microstructure and composition characterization depending on the formation conditions, *Thin Solid Films.* 495 (2006) 134–138. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.188>.
- [7] S. Muthukumar, R. Gopalakrishnan, Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method, *Optical Materials.* 34 (2012) 1946–1953. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.06.004>.
- [8] D. Sharma, R. Jha, Transition metal (Co, Mn) co-doped ZnO nanoparticles: Effect on structural and optical properties, *Journal of Alloys and Compounds.* 698 (2017) 532–538. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.227>.
- [9] S. Kumar, S. Mukherjee, R. Kr. Singh, S. Chatterjee, A.K. Ghosh, Structural and optical properties of sol-gel derived nanocrystalline Fe-doped ZnO, *Journal of Applied Physics.* 110 (2011) 103508. <https://doi.org/10.1063/1.3658221>.
- [10] A.E. Pap, K. Kordás, G. Tóth, J. Levoska, A. Uusimäki, J. Vähäkangas, S. Leppävuori, T.F. George, Thermal oxidation of porous silicon: Study on structure, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 041501. <https://doi.org/10.1063/1.1853519>.
- [11] M. Salem, Z.Y. Alami, B. Bessais, A. Chahboun, M. Gaidi, Structural and optical properties of ZnO nanoparticles deposited on porous silicon for mc-Si passivation, *J Nanopart Res.* 17 (2015) 137. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-2944-2>.
- [12] M.B. Gili, R. Chu, M. Balela, Effects of Molarity Variation on The Optical Property and Topography of ZnO Thin Films Deposited Via Spray Pyrolysis, *J. Phys.: Conf. Ser.* 1191 (2019) 012050. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1191/1/012050>.
- [13] J.R. Rani, V.P. Mahadevan Pillai, R.S. Ajimsha, M.K. Jayaraj, R.S. Jayasree, Effect of substrate roughness on photoluminescence spectra of silicon nanocrystals grown by off axis pulsed laser deposition, *Journal of Applied Physics.* 100 (2006) 014302. <https://doi.org/10.1063/1.2209432>.

- [14] A. Rahmani, L. Remache, M. Guendouz, M. s. Aida, Z. Hebboul, Impact of the meso-PSi substrate on ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique for UV photodetectors, *Appl. Phys. A.* 127 (2021) 396. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04548-z>.
- [15] L.W. Ji, S.M. Peng, Y.K. Su, S.J. Young, C.Z. Wu, W.B. Cheng, Ultraviolet photodetectors based on selectively grown ZnO nanorod arrays, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 203106. <https://doi.org/10.1063/1.3141447>.
- [16] H. Mahdhi, Z.B. Ayadi, J.L. Gauffier, K. Djessas, S. Alaya, Influence of sputtering power on the properties of thin layers of GZO for photovoltaic applications, *J Mater Sci: Mater Electron.* 26 (2015) 3336–3343. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2836-3>.
- [17] D. Komaraiah, E. Radha, Y. Vijayakumar, J. Sivakumar, M.V.R. Reddy, R. Sayanna, Optical, Structural and Morphological Properties of Photocatalytic ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Technique, *Modern Research in Catalysis.* 5 (2016) 130–146. <https://doi.org/10.4236/mrc.2016.54011>.
- [18] N. Lehraki, A. Attaf, M.S. Aida, N. Attaf, M. Othmane, F. Bouaichi, Effect of different Zinc precursors in Structural and Optical properties of ZnO thin films, *ArXiv:2003.08487 [Physics]*. (2020). <http://arxiv.org/abs/2003.08487> (accessed April 26, 2020).
- [19] R. Qin, C. Duan, The principle and applications of Bernoulli equation, *J. Phys.: Conf. Ser.* 916 (2017) 012038. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/916/1/012038>.
- [20] R.J. Martín-Palma, M. Manso-Silván, V. Torres-Costa, Biomedical applications of nanostructured porous silicon: a review, *JNP.* 4 (2010) 042502. <https://doi.org/10.1117/1.3496303>.
- [21] E. Kayahan, White light luminescence from annealed thin ZnO deposited porous silicon, *Journal of Luminescence.* 130 (2010) 1295–1299. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.02.042>.
- [22] R. Sharma, F. Alam, A.K. Sharma, V. Dutta, S.K. Dhawan, ZnO anchored graphene hydrophobic nanocomposite-based bulk heterojunction solar cells showing enhanced short-circuit current, *J. Mater. Chem. C.* 2 (2014) 8142–8151. <https://doi.org/10.1039/C4TC01056F>.
- [23] S. Handani, Emriadi, D. Dahlan, S. Arief, Enhanced structural, optical and morphological properties of ZnO thin film using green chemical approach, *Vacuum.* 179 (2020) 109513. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109513>.
- [24] S. Jongthammanurak, M. Witana, T. Cheawkul, C. Thanachayanont, The effects of carrier gas and substrate temperature on ZnO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Materials Science in Semiconductor Processing.* 16 (2013) 625–632. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.11.009>.
- [25] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, M. Kheirabadi, M. Ebrahimi, A.Z. Moshfegh, Design and tailoring of one-dimensional ZnO nanomaterials for photocatalytic degradation of organic dyes: a review, *Res Chem Intermed.* 45 (2019) 2197–2254. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-03729-5>.
- [26] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, A.Z. Moshfegh, Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis, *Thin Solid Films.* 605 (2016) 2–19. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.064>.
- [27] M. Khammar, S. Guitouni, N. Attaf, M.S. Aida, A. Attaf, Effect of thermo-physical properties of Zn precursors on ZnO thin films grown by ultrasonic spray, *Ceramics International.* 43 (2017) 9919–9925. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.179>.

- [28] N. Rosli, M.M. Halim, K.M. Chahrour, M.R. Hashim, Incorporation of Zinc Oxide on Macroporous Silicon Enhanced the Sensitivity of Macroporous Silicon MSM Photodetector, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 9 (2020) 105005. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/abc6ef>.
- [29] N. Rosli, M.M. Halim, M.R. Hashim, Growth of ZnO Microstructure on Porous Silicon, *SSP*. 290 (2019) 261–266. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.290.261>.
- [30] V. Srikant, D.R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide, *Journal of Applied Physics*. 83 (1998) 5447–5451. <https://doi.org/10.1063/1.367375>.
- [31] S.-S. Lin, J.-L. Huang, Effect of thickness on the structural and optical properties of ZnO films by r.f. magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*. 185 (2004) 222–227. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.11.014>.
- [32] A. Echresh, M. Zargar Shoushtari, M. Farbod, Effect of growth angle and post-growth annealing on the structural and optical properties of ZnO nanorods grown hydrothermally on p-Si substrate, *Materials Letters*. 110 (2013) 164–167. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.08.020>.
- [33] B. Boutra, Contribution de la photocatalyse hétérogène à l'élimination de polluants en milieu aqueux, PhD Thesis, 2019.
- [34] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, J.E. Hoelscher, R.E. Sherriff, M.T. Harris, M.J. Callahan, Time-resolved photoluminescence lifetime measurements of the  $\Gamma_5$  and  $\Gamma_6$  free excitons in ZnO, *Journal of Applied Physics*. 88 (2000) 2152–2153. <https://doi.org/10.1063/1.1305546>.
- [35] M. Buchalska, M. Kobielski, A. Matuszek, M. Pacia, S. Wojtyła, W. Macyk, On Oxygen Activation at Rutile- and Anatase-TiO<sub>2</sub>, *ACS Catal.* 5 (2015) 7424–7431. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01562>.
- [36] A. Fathy, M.L. Pivert, Y.J. Kim, M.O. Ba, M. Erfan, Y.M. Sabry, D. Khalil, Y. Leprince-Wang, T. Bourouina, M. Gnambodoe-Capochichi, Continuous Monitoring of Air Purification: A Study on Volatile Organic Compounds in a Gas Cell, *Sensors*. 20 (2020) 934. <https://doi.org/10.3390/s20030934>.

## *Conclusion générale :*

Dans ce travail de thèse, nous avons montré en premier lieu la morphologie et la porosité de silicium poreux fabriqué. Les couches minces de ZnO ont été préparées en utilisant l'acétate de zinc par la technique de pyrolyse par pulvérisation sur des substrats de verre, de silicium et de silicium mésoporeux. L'influence du type de substrat sur les propriétés des couches minces de ZnO (structure, morphologie, composition chimique, propriétés optiques et électriques) ont été étudiées. Chaque type de substrat a montré une morphologie différente des couches minces de ZnO déposées. L'hétérojonction ZnO/PSi présente une couche de ZnO poreuse avec une surface élevée par rapport aux autres structures. Les spectres XRD indiquent que les couches minces de ZnO ont une structure polycristalline hexagonale Wurtzite. L'analyse FT-IR confirme la pureté et le bon fonctionnement de la pyrolyse à  $T = 450^{\circ}\text{C}$ . La structure Wurtzite avec des arrangements octaédriques et tétraédriques a été confirmée. La mesure de la transmittance de la structure ZnO/verre a indiqué que les propriétés optiques des nanofibres de ZnO étaient affectées par les concentrations du précurseur. Nous avons examiné le photodétecteur MSM (métal-semi-conducteur-métal) UV (ZnO/PSi), qui est plus photosensible que les photodétecteurs MSM (ZnO/Glass) et (ZnO/Si). Les grands rapports surface/volume des nanofibres (ZnO/PSi) en font un bon candidat pour le système de détection basé sur le mécanisme de piégeage lié à l'adsorption/désorption d'oxygène.

Dans la deuxième partie on a étudié l'effet de diamètre de l'orifice sur la couche de ZnO déposé par spray pyrolyse sur des substrats de silicium et de silicium mésoporeux. Deux valeurs de diamètre de la buse ont été utilisées. La couche mince de ZnO préparé avec une buse de 18 mm de diamètre présente des nanopétales de ZnO homogènes, une structure polycristalline hexagonale de type Wurtzite et une orientation préférentielle (100), une taille de cristallite plus importante et une énergie de bande interdite  $E_g=3,28$  eV. Le diamètre de 3 mm donne une morphologie poreuse de ZnO avec une surface élevée et une énergie de bande interdite  $E_g=3,26$  eV. La bonne pyrolyse à  $450^{\circ}\text{C}$  et la pureté des films déposés ont été confirmés par les analyses EDX et FTIR.

## *Conclusion générale*

---

En troisième partie, nous avons étudiés l'incorporation des nanoparticules des oxydes métalliques de ZnO et SnO<sub>2</sub> dans les macropores de silicium. Le dépôt de SnO<sub>2</sub> a été observé dans les pores ainsi que sur les parois, chose qui confirme l'efficacité de la méthode spray pyrolyse pour le dépôt de SnO<sub>2</sub> sur des substrats poreux. La couche de ZnO reste sur la surface de la structure poreuse et bouche la plupart des pores, due à la tension superficielle de la solution de l'acétate de zinc, ainsi que la dissociation rapide de cette solution. La porosité a diminué de 55,32% dans le cas de mPSi à 38,36 % après le dépôt de SnO<sub>2</sub> et à 13,11% après le dépôt de ZnO. La structure SnO<sub>2</sub>/mPSi a montré un signal électrique plus grand que la structure ZnO/mPSi.

Dans la dernière partie, La méthode hydrothermale a été utilisée pour faire croître les nanofils de ZnO dans la matrice de silicium poreux. L'effet de la méthode de dépôt de la couche tampon a été la clé de la réussite de la croissance des nanofils dans les pores. La technique spin coating a été utilisée en premier temps avec 1h et 2 heures de croissance. La plupart des nanofils de ZnO reste sur les parois des pores. La méthode de deep-coating a été utilisée dans un deuxième temps avec 2h de croissance. La croissance des nanofils de ZnO dans les pores ainsi que sur la surface a été vérifié en utilisant le MEB. Une comparaison entre les différentes structures fabriquées a été faite pour connaître l'efficacité sur la dégradation de l'acétone. Une amélioration importante a été remarquée pour la dégradation de l'acétone.



# Impact of the meso-PSi substrate on ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique for UV photodetectors

Abdellah Rahmani<sup>1,2</sup> · Louardi Remache<sup>1</sup> · Mohammed Guendouz<sup>2</sup> · M. s. Aida<sup>3</sup> · Zoulikha Hebboul<sup>4</sup>

Received: 18 March 2021 / Accepted: 20 April 2021 / Published online: 4 May 2021  
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH, DE part of Springer Nature 2021

## Abstract

ZnO thin films were successfully deposited via spray pyrolysis technique over various substrates, including glass, silicon, and mesoporous silicon (PSi). The effect of substrate type on the surface morphological, structural, and electrical properties of ZnO thin film was investigated. Scanning Electron Microscopy confirms the morphology of the meso-PSi substrate and displays the morphologies of the deposited ZnO. The (ZnO/PSi) heterojunction shows a porous ZnO layer with a large surface area by comparison to other structures. The patterns of X-ray Diffraction exposed that the deposited ZnO films have a hexagonal wurtzite polycrystalline structure. Ultraviolet (UV) metal-semiconductor-metal photodetectors have been investigated. The fabricated (ZnO/PSi) UV photodetector showed much higher photocurrent than other structures.

**Keywords** ZnO nanofibers · Thin films · Porous silicon · Spray pyrolysis · UV Photodetection

## 1 Introduction

Zinc oxide is a material of industrial interest used in catalysts [1], varistors [2], detectors [3], paints [4],... etc. ZnO has been extensively studied because of its attractive properties as semiconductor, piezoelectrical, and pyroelectrical [5]. It is one of the most relevant transparent conducting and multifunctional materials, with inherent physical characteristics including wide direct band gap (3.37 eV), high electron mobility and high energy of an excitonic nature [6]. Several methods are created to synthesize ZnO nanoparticles and thin films like: sol-gel [5], chemical bath deposition (CBD)

[7], pulsed laser deposition (PLD) [8], and spray pyrolysis [9]. The spray pyrolysis technique has been commonly used to deposit almost all the semiconductor oxides, as a result of its cost-effectiveness and viability for mass production. This method is based on the production of droplet steam from solutions using ultrasonic waves or compressed gas, hence the droplets are sprayed on a hot surface to grow thin film [10]. The physical properties of ZnO films are determined by several parameters, namely the concentration of the solution, the solvent, the deposition temperature, the annealing, the film thickness, and the type of the substrates [9]. Moreover, the choice of the substrate to deposit the thin layers of ZnO is very important to improve the characteristics mentioned above. In this context, several substrates can be used, like silicon carbide SiC and gallium nitride GaN, nevertheless, their use is generally restricted due to their high price. Therefore, glass substrates are used to study the characteristics of ZnO film because of their low cost, however, due to their insulating properties, it is often difficult to integrate them into circuits. On the other hand, the Si substrate is the most commonly used in the integrated circuit technology, which makes it the preferred substrate used in this field. Several researchers have been involved in the study of ZnO on the glass [11], and silicon substrates [12]. Although the deposition of ZnO thin film on silicon substrate causes a significant mechanical stress between ZnO and Si because of the wide lattice mismatch, this wide stress can be reduced by

✉ Abdellah Rahmani  
rahmaniabdallah02@gmail.com;  
rahmani.abdellah@univ-oeb.dz

<sup>1</sup> Present Address: Laboratoire des Matériaux et Structure des Systèmes Électromécaniques et leur Fiabilité LMSSEF, Larbi Ben M'hidi University, 04000 Oum El Bouaghi, Algérie

<sup>2</sup> Université de Rennes1, CNRS, Institut FOTON, UMR-CNRS 6082, BP80518, F-22305 Lannion Cedex, France

<sup>3</sup> Department of Physics Faculty of Sciences, King Abdulaziz University, Jeddah, Saudi Arabia

<sup>4</sup> Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux (LPCM), Université Amar Telidji de Laghouat, BP 37G, 03000 Laghouat, Algeria

modifying the Si surface [13]. Among the successful methods of silicon surface modification is the formation of porous silicon by the electrochemical etching of silicon wafers. Porous silicon is one of the materials that have attracted researchers' interest in detection fields, due to its significant characteristics such as morphology, large surface area, low price, low power consumption, and the compatibility with the integrated circuit technologies [14]. Karthik et al [15], used the macro-porous silicon as a template of the ZnO layer deposited via chemical bath deposition (CBD). They found that the macro-porous silicon substrate enhances ZnO film's gas-sensing properties. Martínez et al [16], have validated that the (PSi) is an effective substrate for the ZnO deposition using sol-gel method. In addition, they reported a wrinkles morphology that the oxygen vacancies in the ZnO layer is increased by using the porous silicon. Bouzouraa et al [17] have studied the effects of silicon porosity on physical properties of ZnO films using the sol-gel method. They found a hexagonal wurtzite structure. they reported a homogeneous ZnO thin film on the PSi layer, which clogs the pores of the substrate. Some researchers were interested to elaborate porous ZnO thin films using several techniques such as Cd doping in ZnO [18], Paracetamol-assisted zinc oxide [19], carbonaceous source [20]. In this regard, further research of the growth process of undoped ZnO layers as well as the effect of the substrate type on the properties of ZnO appears to be relevant.

In this paper, we present the undoped porous ZnO thin films deposited via spray pyrolysis method using a porous substrate for UV photo-detection. We propose morphological, structural, optical, and electrical studies of three different structures: ZnO/glass, ZnO/Si, and ZnO/PSi. ZnO thin films have been deposited simultaneously on the different substrates to maintain the same experience conditions. The effect of the substrate type on the physical properties of ZnO films was investigated using SEM, XRD, FTIR, and UV-VIS spectrometer. Among these three structures, we prove unambiguously that the undoped ZnO/PSi is the best morphological, structural and electrical structure.

## 2 Materials and methods

### 2.1 Porous silicon formation

Mesoporous silicon samples were prepared by electrochemical etching of P-type Boron doped (100)-oriented monocrystalline Silicon (CSi) wafer with a resistivity of  $(0.015 - 0.018) \Omega\text{cm}$  and a thickness of  $280 - 300 \mu\text{m}$ . The anodization process was carried out at room temperature, using an electrolyte solution composed of hydrofluoric acid (40 wt% HF) and ethanol (99.9%) in a volumetric ratio of 1 : 1 to prepare the porous silicon with  $120 \text{ mA}/\text{cm}^2$

current density during 6 min. Ethanol is a component of electrolyte to improve the release of gas bubbles from the reaction surface. The sample was washed in ethanol and dried with electric dryer.

### 2.2 Synthesis

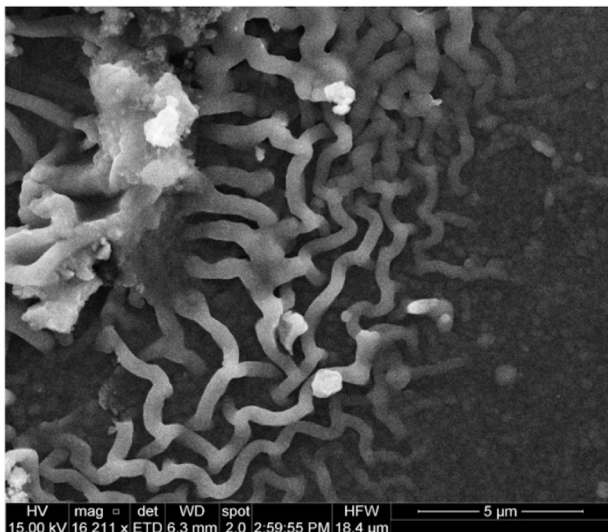
The reagents were purchased from Sigma–Aldrich, for zinc acetate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) used without further purification. ZnO thin films were deposited via spray pyrolysis method. The precursor solution prepared by zinc acetate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dissolved in DI water with a concentration of 0.2 Mol. The distance between the gun nozzle and the substrate was 5 cm. The substrate temperature kept at  $450^\circ\text{C}$  [21]. The sprayed solution on the substrate was a continuous flux and the deposition time was fixed at 10 min for all samples. Three different substrates type: glass, Si and PSi were used at the same time to guarantee the same conditions of experience. In addition, a photodetector with a planar structure of the metal-semiconductor-metal (MSM) has been made of Ag as electrode. Because of its simplicity, Ag paste is commonly used for electrical measurements. X-ray diffraction (XRD) patterns were assessed under ambient conditions using a ARL-EQUINOX 100 X-RAY diffractometer (Cu  $K\alpha 1$  radiation, 40 mA, 40 kV) in the  $(2\theta - 90 \text{ deg})$   $2\theta$  range with a 0.01 step size. The homogeneity and morphologies of the samples were checked by SEM using a VEGA TESCAN electron microscope system attached with a Peltier cooled XFlashTM silicon drift detector, model 410 M, for energy dispersive X-ray (EDX) analysis. The optical spectra of ZnO were recorded using a UV-VIS spectrophotometer Jasco V-630 and FTIR Jasco FT/IR-4200 instrument.

## 3 Result and discussions

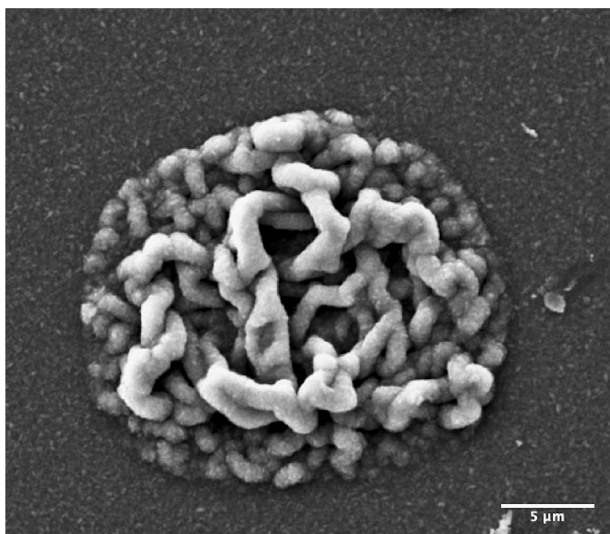
### 3.1 Morphological study

#### 3.1.1 ZnO/Glass structure

Figure 1 shows the SEM image of as-grown ZnO thin films upon the glass substrate. It can be seen that the ZnO film has root-like morphology. In the literature, root-like morphology has seldom been observed. Other studies suggested a correlation between the diameter of nanofibers and dopant percentage [22]. In our case the diameter of the nanofibers varies in the range from 311 to 603 nm, this variation in the nanofiber diameter is probably due to the difference in the temperature of each fiber is exposed to during deposition [9, 22]. As can be seen, the ends of these nanofibers become spontaneously agglomerated, this can be due to the superposition of the spray droplets on the nanofiber network



**Fig. 1** SEM image of as-grown ZnO upon the glass substrate



**Fig. 2** SEM image of ZnO thin film deposited on the silicon substrate

since there are three main steps for films formation by spray pyrolysis namely: (i) Droplet forming by atomization of solution, (ii) droplet landing and spreading on the heated surface, and (iii) eventually surface reaction, which contributes to the solid formation.

### 3.1.2 ZnO/Si structure

Figure 2 shows SEM image of thin ZnO films deposited on the silicon substrate. The image reveals that the granular surface of pure ZnO upon silicon is rough, dense, smooth with no pinholes and well covered on the silicon substrate surface. We can also see the sprayed droplet, which looks

like a disk with a diameter of about  $23 \mu\text{m}$ . This disk is made of nanofibers strapped to form a mat shape. In the edges, the nanofibers are well strapped and widen in the middle to create some voids. In addition, the diameter of nanofiber changes from the edges to the centre ranging from 940 to 1359 nm. these voids in the centre are due to the evacuation of steam which makes the variety of diameters. The steam is the product of the dissolved zinc acetate decomposition to form the ZnO thin film during the spray pyrolysis operation [9]. We noticed that the difference between the diameter of nanofibers deposited on the silicon (940–1359 nm) and the glass (311–603 nm) substrates can be due to the fact that the nanofiber formation starts from the droplet impact position and spreading away from the center, for this reason the diameter become lesser away from the center and denser at the center (starting position). The roughness and surface defects (porous silicon, glass, and polished silicon) also contribute to the droplet spreading, hence to the nanofiber diameter.

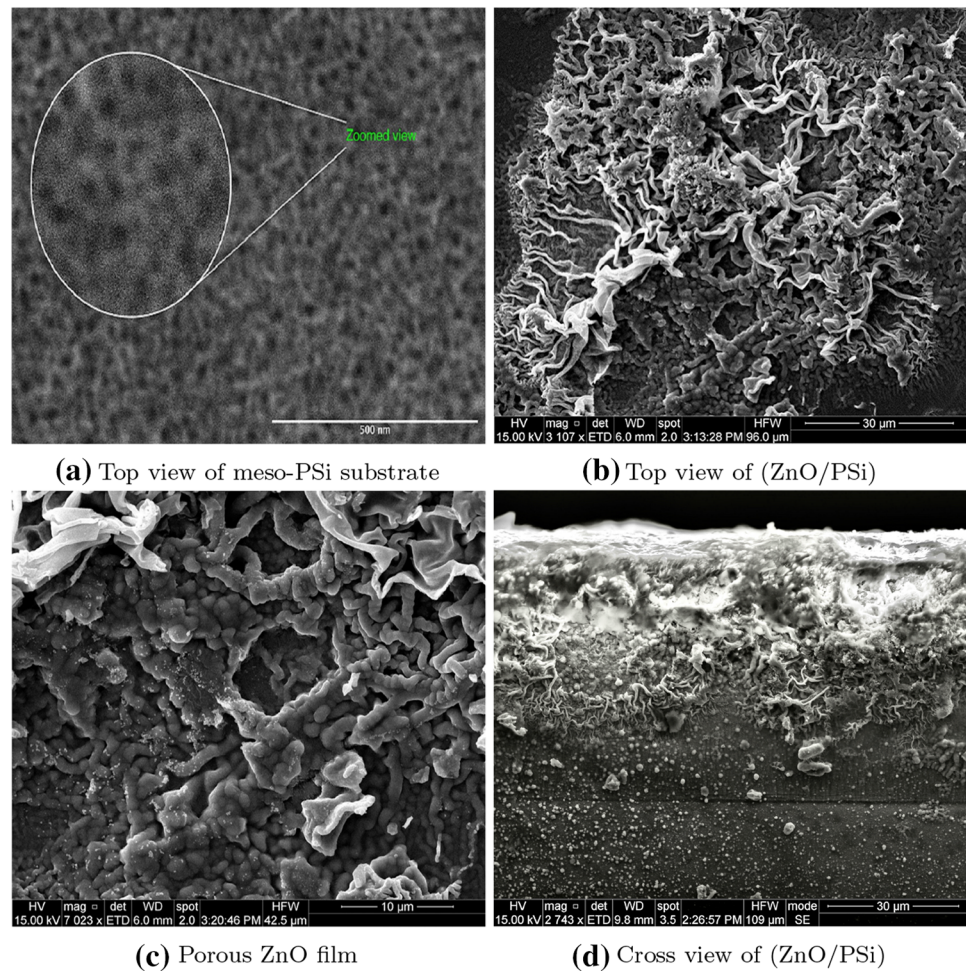
### 3.1.3 ZnO/PSi structure

Figure 3 shows the morphology of the PSi substrate and the deposited ZnO thin film. Figure 3a reveals that the structure of PSi is a pore look-like, the pores are randomly dispersed on the surface with a semi-circular shape and a size in the range from 20 to 45 nm, which confirms the mesoporous morphology of PSi. The thickness of the mesoporous layer is about  $18 \mu\text{m}$  Figure 3d.

As can be see from Figure 3b, c, d the morphology of (ZnO/PSi) consists of:

- (i) The roots-like nanofibers with upward direction. The ZnO nanofibers are not included in the pores for this reason the nanofiber diameter can be larger than the pore diameter, where the diameters close to pores position (the underside of nanofibers) start from 129 nm and increasing until 1209 nm (the upside). The presence of pore on the Si substrate alter the liquid spreading during the nanofiber growth, this leads to morphology different than in the case of smooth and flat substrates such glass or Silicon. This variation in the diameters can be due to the steam which is one of the reaction products of ZnO deposition. The steam comes out from the silicon pores and limits the spread of nanofibers and directs them upward. After then the diameters of nanofibers increase with the decreasing of the steam's flow.
- (ii) The nanofibers well-tied that appear as granular while creating pores. These nodes are formed due to the diminished vapour flow that allows nanofibers to be connected.
- (iii) the nanosheets Figure 3c in the the edge of the gaps with a vertical orientation and a 223 nm of thickness

**Fig. 3** SEM images of (PSi) and (ZnO/PSi) structures



proves that the wide gaps have been created by the evacuation of steam.

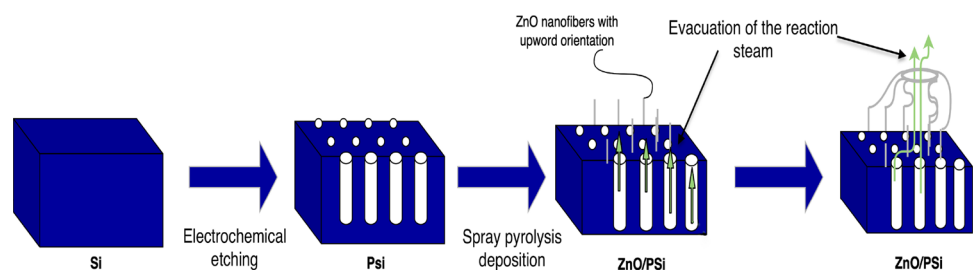
Figure 4 shows the growth mechanism proposed for the ZnO/PSi heterojunction.

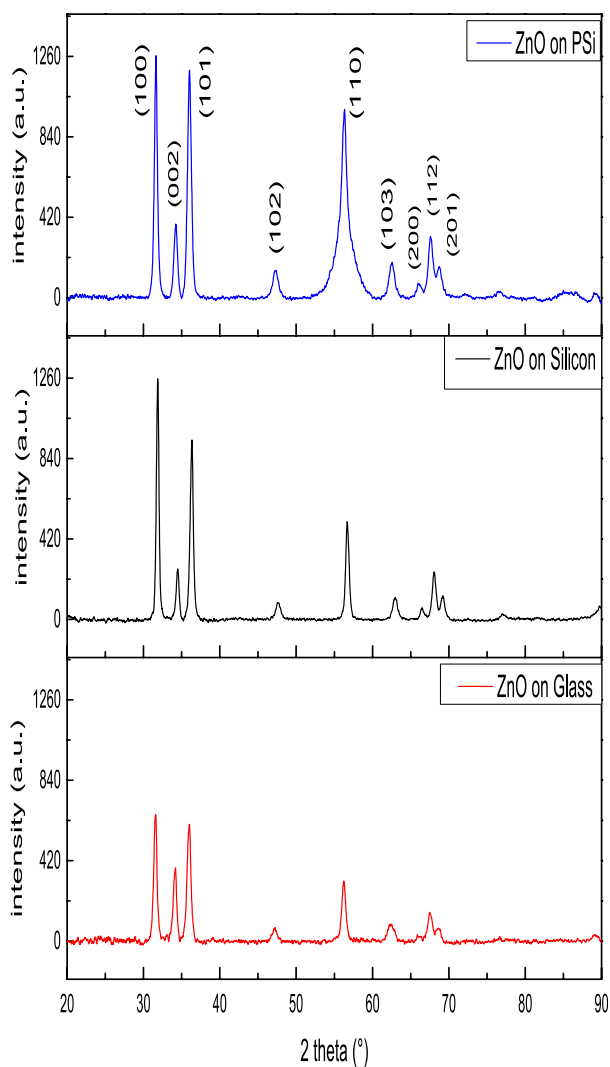
### 3.2 Structural characterizations

The structural properties of the films were analyzed using X-ray diffraction method, Figure 5 reveals XRD patterns of ZnO films deposited upon different type of substrates: glass, silicon, and porous silicon. We found that all the samples'

peaks matched with the hexagonal polycrystalline Wurtzite structure ZnO (COD id N°9004181 [23]). Each film features nine major diffraction peaks (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), and (201) corresponding to the Zincite plane phase. The preferred orientation of ZnO films deposited on glass and silicon is (100) direction. Furthermore, we observed an increase in the peaks intensity when we change the substrate type. In the case of the glass substrate, all the peaks display a lower intensity compared to silicon substrate except the (002) peak. In the case of the porous silicon, we obtained sharper and intense peaks compared to other substrates. The (100) direction has approximately the same

**Fig. 4** The growth mechanism proposed for the ZnO/PSi Morphology





**Fig. 5** XRD patterns of the sprayed ZnO nanofibers deposited upon different substrate type: Glass, Silicon and Porous Silicon

intensity as the (101) peak. As can be seen, there is also a noticeable difference in the width and intensity of the (110) peak. The Debye–Scherrer equation [24] is used to calculate the crystallite size of the samples.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where  $D$  is the diameter of the particles,  $\lambda$  is the wavelength of the incident X-rays,  $K$  is the shape constant, its value is about 0.9,  $\beta$  is the (FWHM) full width at half maximum, and observed at the Bragg diffraction angle ( $\theta$ ).

The lattice constants “ $a$ ” and “ $c$ ” of the deposited ZnO thin films corresponding are calculated by using the equation in reference [24]. The interplanar spacing value was determined using the formula of Bragg. The lattice strain ( $\epsilon$ ) was obtained by Williamson-Hall method [24]. The dislocation density ( $\delta$ ) is deduced using the relation of Williamson and Smallman’s [24]. The cell volume ( $V$ ) is deduced from the latest equation [25]. All XRD data and results were shown in Table 1 for (ZnO/Glass), (ZnO/Si) and (ZnO/PSi) respectively.

In Table 2 we listed the lattice parameters ‘ $a$ ’ and ‘ $c$ ’ and the cell volume compared with the parameters of Reference Pattern (COD id N°9004181 [23]), the  $L$  value (in  $\text{Å}$ ) represents the length of the ZnO–O band, this value is calculated by [26]:

$$L = \sqrt{\left(\frac{a^2}{3} + (0.5 - u)^2 c^2\right)} \quad (2)$$

where  $u$  present in the Wurtzite structure the parameter of position, is the calculation of the displacement of an atom to the nearest one along the ( $c$ ) axis, and is determined by:

$$u = 0.25 + \frac{1}{3} \left(\frac{a}{c}\right)^2 \quad (3)$$

The strain ( $\epsilon_{zz}$ ) in the deposited ZnO films perpendicular to the substrate along the  $c$ -axis was determined using the formula below [26]:

**Table 1** Structural parameters of ZnO thin films deposited on Glass, Si, and PSi substrates

Type of substrate	hkl	$2\theta(^{\circ})$	$2\theta(^{\circ})_{REF}$	$\Delta\theta$	$FWHM(^{\circ})$	Crystallite size(nm)	$d_{spacing}(A^{\circ})$	$d(A^{\circ})_{REF}$	$(\delta) \times 10^{-3}(nm^{-2})$	Strain ( $\epsilon$ ) $\times 10^{-3}$
Glass	100	31.558	31.737	0.178	0.518	15.918	2.832	2.817	3.946	8.008
	002	34.123	34.420	0.296	0.542	15.328	2.625	2.603	4.255	7.707
	101	35.960	36.225	0.264	0.616	13.556	2.495	2.477	5.441	8.283
Silicon	100	31.859	31.737	0.122	0.403	20.492	2.806	2.817	2.381	6.163
	002	34.473	34.420	0.053	0.443	18.774	2.599	2.603	2.836	6.230
	101	36.318	36.225	0.093	0.506	16.498	2.471	2.477	3.673	6.741
Porous Silicon	100	31.628	31.737	0.108	0.516	15.979	2.826	2.817	3.916	7.960
	002	34.222	34.420	0.197	0.608	13.657	2.618	2.603	5.360	8.625
	101	36.024	36.225	0.200	0.634	13.175	2.491	2.477	5.760	8.508

**Table 2** The lattice parameters of ZnO thin films

Substrate type	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$Volume(\text{\AA})^3$	$c/a$	$L(\text{nm})$	$\epsilon_{zz}$
REF [23]	3.253	5.207	47.730	1.600	1.979	–
Glass	3.270	5.249	48.651	1.605	1.990	0.837
Silicon	3.244	5.199	47.623	1.604	1.974	-0.132
Porous Silicon	3.265	5.233	48.305	1.604	1.987	0.577

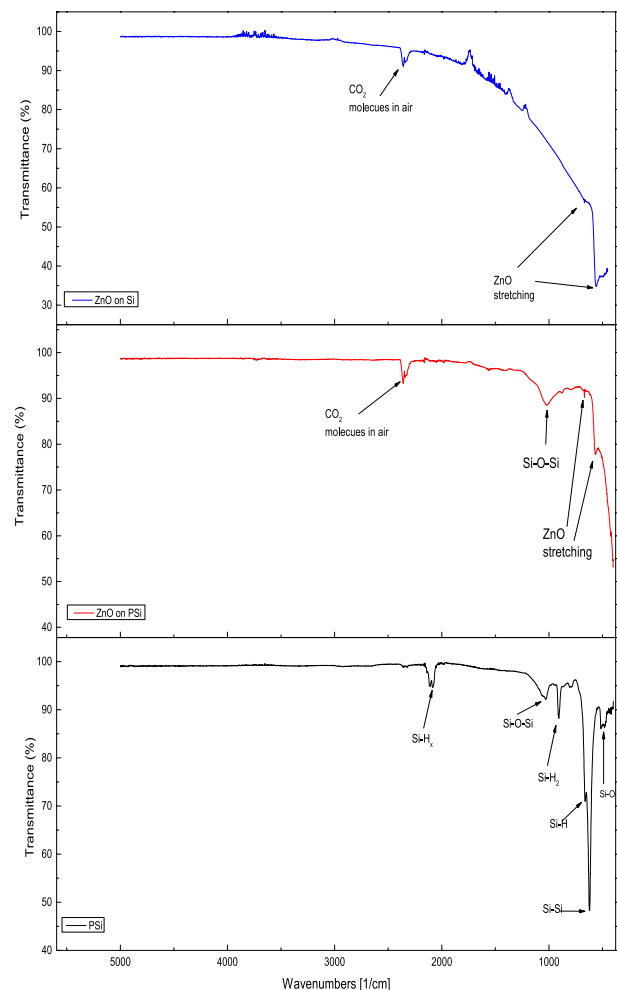
$$\epsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c_0} \times 100\% \quad (4)$$

The  $c$  and  $c_0$  are the lattice parameters of the deposit ZnO and ZnO film without deformation respectively. There are residual stresses as a result of the difference in thermal expansion coefficients and lattice constants between substrates materials and the ZnO thin films. In the Table 2 we listed the calculate micro-strain values. As can be seen the width of the peaks of the (ZnO/Si) is larger than those deposited on the PSi and glass substrates, which indicates that the crystallinity of the substrate affects those of the deposited thin films. The crystallite size confirms also the effect of the crystallinity substrate on the sprayed ZnO film. On the other hand, the interplanar spacing increases from the silicon substrate until the glass substrate, which has higher values, the defects of the crystallinity increase the cell volume. The Zn-terminated surface is represented by the preferential plan (100) that would be less smooth and comprises comparatively higher oxygen vacancy [27], this arrangement will render the thin layer a successful candidate in the field of UV detection and gas-sensing application [9]. The superposition of the morphologies (foundation of nanoparticles, upward nanofibers, nanosheet) is related with this multi-orientation. The increasing in the intensity of the plan (101) and the (110) maybe represents the formation of nano-sheet showed in the SEM results for the porous silicon substrate. The biaxial stress is tensile for the silicon and compressional for the glass and porous silicon. The ZnO thin film deposited on the porous silicon substrate has the lowest crystallite size by comparing with ZnO deposited on silicon substrate which has larger values. The small size of crystallite has a higher surface area which confirms the results of SEM analysis.

### 3.3 Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy analysis

To determine the surface composition, the Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was performed at room temperature in the range of  $(450\text{--}4500)\text{ cm}^{-1}$ , the intermolecular interactions and the functional groups are present in three samples: PSi, ZnO/PSi and ZnO/Si. Figure 6a (black) shows FTIR spectrum of the Meso PSi substrate. The peak at  $482\text{ cm}^{-1}$  shows an Si-O bending vibration, the peak at  $621\text{ cm}^{-1}$  originate from Si-Si stretching, the band

frequencies below  $662$  and  $907\text{ cm}^{-1}$  originate from Si-H and Si- $H_2$  stretching, whereas the peaks at  $2086\text{ cm}^{-1}$  and at  $2110\text{ cm}^{-1}$  are attributed to the Si- $H_x$  stretching vibration. The hydrogen signature at the porous silicon surface is exactly what one could expect from a Si surface after the above chemical treatments. Moreover, the small peak positioned at  $1031\text{ cm}^{-1}$  is attributed to stretching vibration for Si-O-Si. Gorbanyuk et al [28] found the same FTIR peaks for the mesoporous silicon. The Fig. 6b and c (red and blue) show the FTIR spectra of the ZnO/PSi and ZnO/

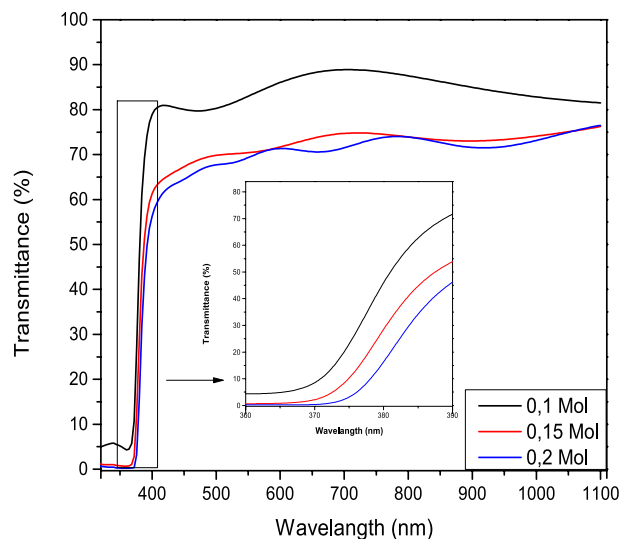


**Fig. 6** FT-IR transmission of: **a** porous silicon, **b** ZnO/PSi and **c** ZnO/Si

Si structures. The spectra depict clearly the existence of ZnO stretching mode in tetrahedral coordination by showing two peaks at  $565$  and  $547\text{ cm}^{-1}$  [29] for (ZnO/PSi) and (ZnO/Si) respectively. The peak at  $669\text{ cm}^{-1}$  [30] in ZnO/PSi and ZnO/Si is a very weak band due to the stretching vibrations of Zn-O bonds in octahedral arrangements. The Zn-O bonds in tetrahedral arrangements are more prevalent and stronger than the octahedral arrangements on Si and PSi substrates. For this reason, the investigation of FTIR spectra further affirms the wurtzite structure of the ZnO nanoparticles deposited by the spray pyrolysis further [31]. The absence of Si-H and Si- $H_2$  peaks in the case of ZnO/PSi and ZnO/Si structures is due to the deposition temperature  $T = 450^\circ\text{C}$ , which breaks the hydrogen bonds and replace them with the ZnO layer bonds. The existence of Si-O-Si bands at  $1031\text{ cm}^{-1}$  may be due to the adsorption of oxygen by the silicon pores at  $T = 450^\circ\text{C}$  [32].

### 3.4 Optical study

The optical properties of thin films and bulk materials are extremely important in the optoelectronics applications. The optical characterization of deposited films gives information about the deposited thin films like refractive index, disturbance intensity (energy Urbach), and energy band holes. The effect of the precursor concentration on optical properties of the sprayed ZnO thin films was investigated via UV-Visible spectroscopy using the transmittance mode at room temperature as a function of the wavelength. We manipulated the value of the molarity to know the effect of the concentration on the optical properties of the deposited ZnO thin films and to fix the best concentration value that will be used for the other types of substrates (Si and PSi). Figure 7 shows the transmittance of the ZnO nanofibers deposited on glass and measured at several concentrations (0.1, 0.15 and 0.2 Mol) in the range of 320–1100 nm. The transmittance for all samples is effectively increasing rapidly as the wavelength increases in the range of 370–390 nm and then increases slowly at higher wavelengths. The transmittance in the visible region varies depending on the precursor concentration from 70 to 88%. It was found that ZnO nanofibers transmission decreases as the molar concentration of the film increase. These observations are in agreement with other studies [33, 34]. The decrease in transmission may be attributed to the increase in the particle size and the roughness of the thin film. This result shows that the optical properties of ZnO nanofibers can be controlled through the precursor concentration. As can be seen in the inset of Fig.7, a redshift of the absorption edges occurs in the range 370–385 nm with increasing concentration. On the other hand, the absorption coefficient of the nanofibers film was determined using the Beer-Lambert law :



**Fig. 7** Optical transmittance spectra of ZnO nanofibers grown with different concentrations

$$\alpha = \ln\left(\frac{1}{T}\right) \times \frac{1}{d} \quad (5)$$

where  $\alpha$  indicates the absorption coefficient,  $T$  is the transmittance of the ZnO nanofibers, and  $d$  is the thickness of the ZnO nanofibers film.

Based on the transmittance spectra in Fig. 7 the linear part of the plot  $(ahv)^2$  versus Energy ( $hv$ ) was extrapolated to get the optical band gap  $E_g$  of the sprayed ZnO nanofiber using the method of Tauc equation [33] :

$$(\alpha hv) = A(hv - E_g)^n \quad (6)$$

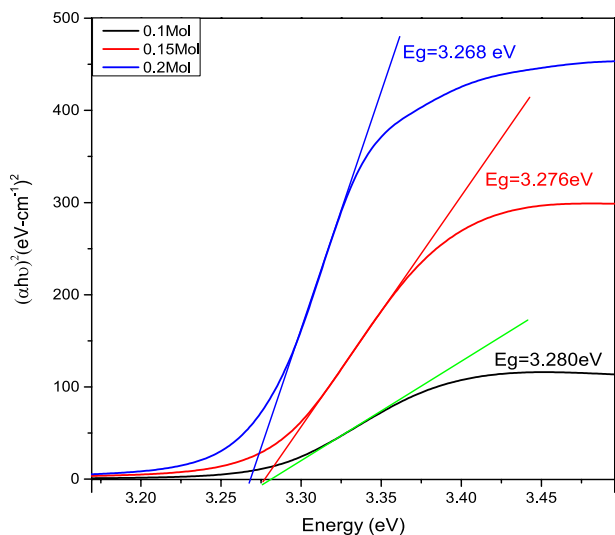
where  $\alpha$  is absorption coefficient,  $h$  is Planck's constant,  $A$  is the band edge sharpness constant,  $hv$  is the photon energy, and the exponent  $n$  depends on the type of optical transition which is 0.5 for all allowed direct transition.

Figure 8 shows the optical band gap ( $E_g$ ) of the ZnO nanofiber values for the samples prepared at  $450^\circ\text{C}$ . The values of the Energy band gap are 3.280, 3.276 and 3.268 eV, respectively, for the ZnO deposited using various solutions with  $C_M = 0.1, 0.15$  and  $0.2\text{ Mol}$ .

The lowest band gap with the largest concentration is reached, and the determined band gap values are significantly lower than the bulk ZnO band gap value (3.37eV). The small size of crystallite has a different surface area (higher) which can trigger more band bending effect [35].

Several factors like disorder at the grain boundaries defects charged impurities, strain, and the particle size confinement affect the sprayed ZnO band gap energy [36].

It is understood that the refractive material index is an important parameter in the optical application. Ravindra



**Fig. 8** The plots of  $(\alpha hv)^2$  versus  $hv$  of ZnO films with different concentrations

relation [37] used to calculate the refractive index of the deposited ZnO thin films elaborated with several molarities [38]:

$$n = 4.08 - (0.62 \times E_g) \tag{7}$$

The extinction coefficient was calculated according to the equation:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \tag{8}$$

where  $\lambda$  is the wavelength and  $\alpha$  is the absorption coefficient. The real and imaginary parts ( $\epsilon_r$  and  $\epsilon_i$ ) of the dielectric constant of the deposited film can be also calculated by using the following equation :

$$\epsilon_r = n^2 - k^2 \tag{9}$$

$$\epsilon_i = 2nk \tag{10}$$

The extinction coefficient and the dielectric constant [39] at 500 nm were shown in the Table 3.

### 3.5 Electrical properties

Two circular Ag electrodes were formed on the surface for electrical conductivity measurements with a distance of 5 mm. The distance between Ag electrodes is chosen in order to ensure the passage of the electric current based on the geometry of the electrical contacts used before [40]. Figure 9 shows the current-voltage (I-V) characteristics measured in complete darkness and under 6W UV illumination at  $\lambda = 365$  nm. The good ohmic contact between the Ag electrodes and the ZnO thin films was observed from the I(V) curves which are linear and symmetrical. The values of photocurrent measured for the ZnO/Glass, ZnO/Si and ZnO/PSi structures with a bias of 5 V are 12.42 $\mu$ A, 23.36 $\mu$ A, and 534.97 $\mu$ A respectively. The highest photocurrent value is observed for ZnO thin film grown on PSi substrate. However, the improved photo-sensing mechanism is made by the high specific surface area of the ZnO nanofibers. The sensing system includes a surface reaction between the surrounding air environment and free carriers accompanying the process of oxygen adsorption/desorption [41].

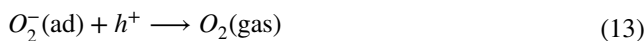
In darkness when an electrical field is applied, oxygen molecules from the surrounding atmospheric air are adsorbed onto the surface of ZnO nanofibers by catching the free electrons that exist in the conduction band according to the reaction below:



where  $O_2^-(\text{ad})$  is the adsorbed oxygen onto ZnO nanofibers surfaces,  $e^-$  is a free electron, and  $O_2(\text{gas})$  is an oxygen molecule. Photogenerated electron-hole pairs are created when ZnO nanofibers are illuminated by the UV light.



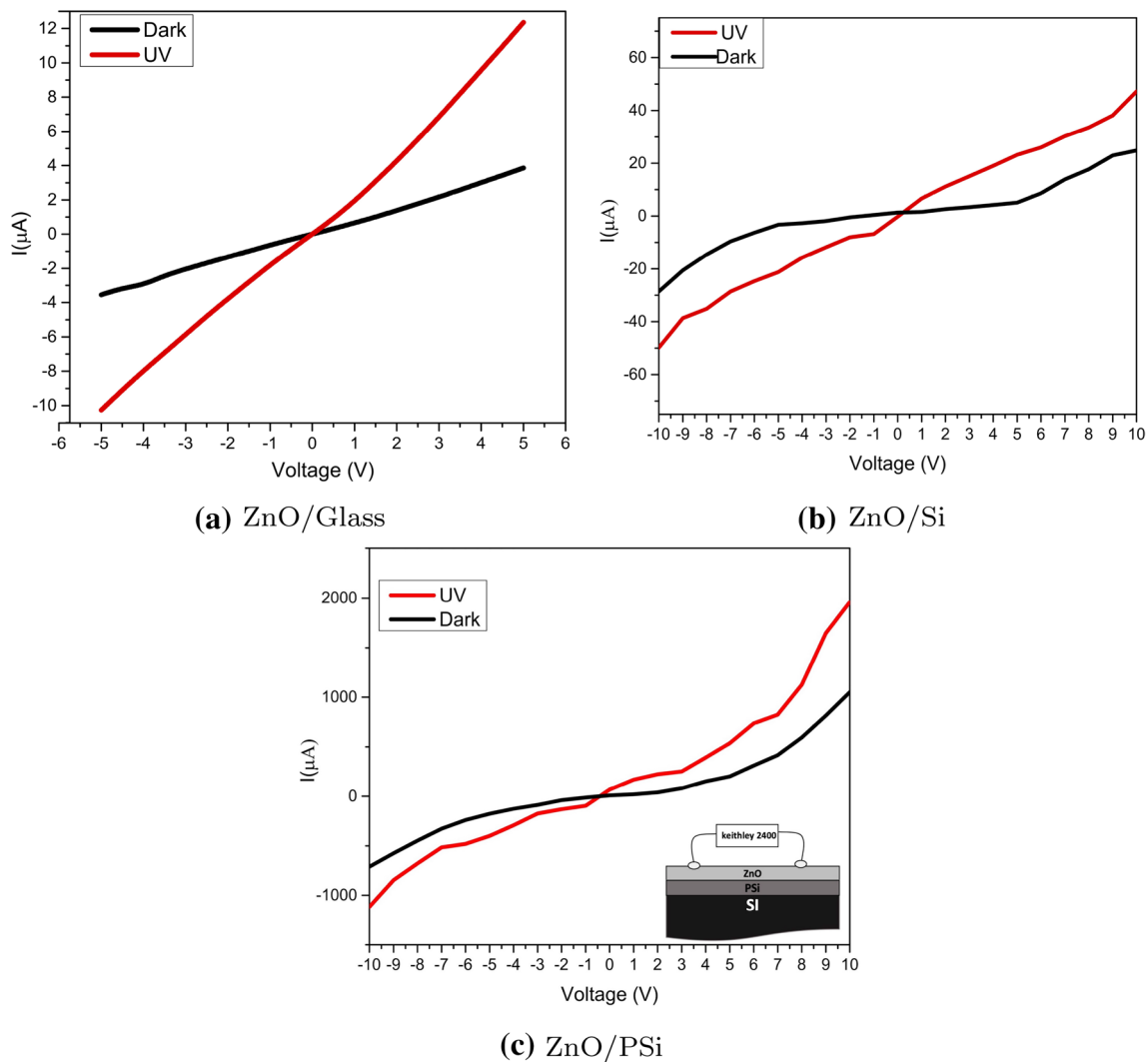
where  $h^+$  is the photogenerated hole,  $h_\nu$  is the photon energy, and  $e^-$  is the photogenerated electron. Subsequently, the adsorbed oxygen ions recombine with the photo-generated holes and produce oxygen molecules, which then desorb from the nanofibers surfaces according to the reaction:



The spike in photogenerated electrons at the same time allows the buildup of conduction electrons and the produced

**Table 3** Optical properties of the sprayed ZnO thin films Nanofibers

ZnO Molarity (Mol)	$E_g$ (eV)	Refractive index(n)	$k \times 10^{-2}$	$\epsilon_r$	$\epsilon_i$	Thickness (nm)
0.1	3.28	2.046	0.862	3.443	3.529	1782.49
0.15	3.276	2.048	1.409	2.211	5.775	1600.58
0.2	3.268	2.053	1.531	1.874	6.289	1349.13



**Fig. 9** I–V characteristics measured in dark and under UV illumination

oxygen, which decreases the depletion layer. Thus, the mobility of the carrier increases and the overall current of the system increases. High oxygen absorption and dissemination on the neighboring ZnO nanofibers are due to the higher surface area of ZnO nanofibers deposited on the PSi substrate, which suggest the (ZnO/PSi) structure as a good candidature for the other sensing system based on the oxygen absorption like gas detection.

## 4 Conclusion

ZnO thin films have been prepared using zinc acetate by spray pyrolysis technique on glass, silicon and mesoporous silicon substrates. The influence of the substrate type on the ZnO thin films properties include structural, morphological, chemical composition, optical, and

electrical properties was investigated. The SEM results confirm the meso-porous silicon fabrication. Each substrate type showed a different morphology of the deposited ZnO thin films. The ZnO/PSi hetero-junction shows a porous ZnO layer with high surface area by comparison to other structures. The XRD spectra indicate that the ZnO thin films have a polycrystalline hexagonal wurtzite structure. The FT-IR analysis confirms the purity and the good pyrolysis operation at  $T = 450^{\circ}\text{C}$ . Wurtzite structure with octahedral and tetrahedral arrangements was confirmed. The transmittance measurement of ZnO/glass structure indicated that the optical properties of ZnO nanofibers were affected by concentrations precursor. We have examined the (ZnO/PSi) UV MSM photo detector, which is more photosensitive than (ZnO/Glass) and (ZnO/Si) MSM photo-detectors. The large surface to volume ratios of (ZnO/PSi) nanofibers makes it a good candidate for the

detection system based on the trapping mechanism related to oxygen adsorption/desorption.

**Acknowledgements** The authors thank the Thematic Research in Science and Technology Agency (ATRST) to finance the project and the CLO technical platform of Institut FOTON for helping in the realization and characterization of the structures.

## Declarations

**Conflict of interest** The authors declare that they have no conflict of interest.

## References

- X. Yan, C. Yi, Y. Wang, W. Cao, D. Mao, Q. Ou, P. Shen, H. Wang, *Separation Purif. Technol.* **231**, 115897 (2020)
- J. Liang, X. Zhao, J. Sun, L. Ren, R. Liao, L. Yang, W. Li, *Ceram. Int.* **46**(10), 15076 (2020)
- C. Kumar, B.K. Kushwaha, A. Kumar, D.K. Jarwal, R.K. Upadhyay, A.P. Singh, S. Jit, *IEEE Photon. Technol. Lett.* **32**(6), 337 (2020). <https://doi.org/10.1109/LPT.2020.2974780>
- E. de Lucas-Gil, J. Menendez, L. Pascual, J.F. Fernandez, F. Rubio-Marcos, *Appl. Sci.* **10**(4), 1322 (2020)
- Q. Fan, D. Li, J. Li, C. Wang, J. Alloys Compd **829**, 154483 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154483>
- H.C. Ong, A.X.E. Zhu, G.T. Du, *Appl. Phys. Lett.* **80**(6), 941 (2002)
- J. Chu, S. Huang, D. Zhang, Z. Bian, X. Li, Z. Sun, X. Yin, *Appl. Phys. A* **95**(3), 849 (2009). <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5084-7>
- A.M. Mostafa, J. Mol. Struct. **1226**, 129407 (2021)
- T.V.K. Karthik, A.G. Hernández, Y. Kudriavtsev, H. Gómez-Pozos, M.G. Ramírez-Cruz, L. Martínez-Ayala, A. Escobosa-Echvarria, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02987-7>
- M. Khammar, S. Guitouni, N. Attaf, M.S. Aida, A. Attaf, *Ceram. Int.* **43**(13), 9919 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.179>
- R. Ebrahimifard, H. Abdizadeh, M.R. Golobostanfard, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **93**(1), 28 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05157-2>
- R. Pietruszka, B.S. Witkowski, E. Zielony, K. Gwozdz, E. Placzek-Popko, M. Godlewski, *Solar Energy* **155**, 1282 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.07.071>
- V. Kidalov, A. Dyadenchuk, Y. Bacherikov, A. Zhuk, T. Gorbaniuk, I. Rogozin, V. Kidalov, *Turk. J. Phys.* **44**(1), 57 (2020)
- F.A. Harraz, *Sens. Actuators B: Chem.* **202**, 897 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.06.048>
- T.V.K. Karthik, L. Martinez, V. Agarwal, *J. Alloys Compd.* **731**, 853 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.070>
- L. Martínez, O. Ocampo, Y. Kumar, V. Agarwal, *Nanoscale Res. Lett.* **9**(1), 437 (2014). <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-437>
- M.B. Bouzourâa, A.E. Naciri, A. Moadhen, H. Rinnert, M. Guendouz, Y. Battie, A. Chaillou, M.A. Zaïbi, M. Oueslati, *Mater. Chem. Phys.* **175**, 233 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.03.026>
- V.S. Rana, J.K. Rajput, T.K. Pathak, L. Purohit, *Appl. Phys. A* **127**(4), 1 (2021)
- A. Hernandez, M. Olvera, O. Pérez-Cortes, H. Gómez-Pozos, T. Karthik, *J. Electron. Mater.* **25**, 1–9 (2021)
- J. Luo, K. Zhang, M. Cheng, M. Gu, X. Sun, *Chem. Eng. J.* **380**, 122625 (2020)
- N.L. Tarwal, V.V. Shinde, A.S. Kamble, P.R. Jadhav, D.S. Patil, V.B. Patil, P.S. Patil, *Appl. Surf. Sci.* **257**(24), 10789 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.099>
- N. Sadananda Kumar, K.V. Bangera, G.K. Shivakumar, *Appl. Nanosci.* **4**(2), 209 (2014)
- K. Kihara, G. Donnay, *The Canadian Mineralogist* **23**(4), 647 (1985). <https://www.crystallography.net/cod/9004181.html>
- D. Komaraiah, E. Radha, Y. Vijayakumar, J. Sivakumar, M.V.R. Reddy, R. Sayanna, *Mod. Res. Catal.* **5**(4), 130 (2016). <https://doi.org/10.4236/mrc.2016.54011>
- C. Zegadi, K. Abdelkebir, D. Chaumont, M. Adnane, S. Hamzaoui, *Adv. Mater. Phys. Chem.* **4**(5), 720 (2014). <https://doi.org/10.4236/ampc.2014.45012>
- G. Srinivasan, R.T. Rajendra Kumar, J. Kumar, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **43**(2), 171 (2007)
- Y. Li, J. Wang, Y. Kong, J. Zhou, J. Wu, G. Wang, H. Bi, X. Wu, W. Qin, Q. Li, *Sci. Rep.* **6**(1), 19187 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep19187>
- T.I. Gorbanyuk, A.A. Evtukh, V.G. Litovchenko, V.S. Solnsev, E.M. Pakhlov, *Thin Solid Films* **495**(1), 134 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.188>
- S. Muthukumaran, R. Gopalakrishnan, *Opt. Mater.* **34**(11), 1946 (2012)
- D. Sharma, R. Jha, *J. Alloys Compd* **698**, 532 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.227>
- S. Kumar, S. Mukherjee, R. Kr, S. Singh, A.K. Ghosh, Chatterjee, *J. Appl. Phys.* **110**(10), 103508 (2011)
- A.E. Pap, K. Kordás, G. Tóth, J. Levoska, A. Uusimäki, J. Vähäkangas, S. Leppävuori, T.F. George, *Appl. Phys. Lett.* **86**(4), 041501 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1853519>
- M. Salem, Z.Y. Alami, B. Bessais, A. Chahboun, M. Gaidi, *J. Nanopart. Res.* **17**(3), 137 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11051-015-2944-2>
- M.B. Gili, R. Chu, M. Balela, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1191**, 012050 (2019). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1191/1/012050>
- R. Vinodkumar, K.J. Lethy, D. Beena, A.P. Detty, I. Navas, U.V. Nayar, V.P. Mahadevan Pillai, V. Ganesan, V.R. Reddy, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **94**(1), 68 (2010).
- J.R. Rani, V.P. Mahadevan Pillai, R.S. Ajimsha, M.K. Jayaraj, R.S. Jayasree, *J. Appl. Phys.* **100**(1), 014302 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2209432>
- D.H. Zhang, Q.P. Wang, Z.Y. Xue, *Appl. Surf. Sci.* **207**(1), 20 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)01225-4](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01225-4)
- V.P. Gupta, N.M. Ravindra, *Phys. Status Solidi (b)* **100**(2), 715 (1980). <https://doi.org/10.1002/pssb.2221000240>
- H.S. Bolarinwa, M.U. Onuu, A.Y. Fasasi, S.O. Alayande, L.O. Animasahun, I.O. Abdulsalami, O.G. Fadodun, I.A. Egunjobi, *J. Taibah Univ. Sci.* **11**(6), 1245 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2017.01.004>
- G.K. Mani, J.B.B. Rayappan, *Appl. Surf. Sci.* **311**, 405 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.075>
- L.W. Ji, S.M. Peng, Y.K. Su, S.J. Young, C.Z. Wu, W.B. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **94**(20), 203106 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3141447>

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.