

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



Faculté des sciences exactes
Département physique
Laboratoire de Génie de l'Environnement

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT

Domaine : Sciences de la matière Filière : Physique

Spécialité : Matériaux et Nanocomposites

Présentée par

OUAREZ Lydia

Thème

**Synthèse de couches minces nanostructurées d'oxyde de zinc dopé
avec des métaux nobles pour des applications en photonique et en
plasmonique**

Soutenue le : 11/04/2021

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

Mr Djouadi Djamel

Professeur

Univ. de Béjaïa Président

Mr Chelouche Azeddine

Professeur

Univ. de Béjaïa Rapporteur

Mr Souici Abdelhafid

Professeur

Univ. de Béjaïa Examineur

Mr Bouloufa Abdessalam

Professeur

Univ. de Sétif 1 Examineur

Année Universitaire : 2020-2021

Remerciements

Ce manuscrit conclut cinq ans de thèse effectuée à l'université A. Mira - Bejaia dans l'équipe « Synthèse et caractérisation des Nano matériaux » du Laboratoire Génie de l'Environnement (LGE).

Tout d'abord je tiens à remercier Dieu, le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force, l'intelligence et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Je remercie le directeur du laboratoire de recherche LGE pour la chance qu'il m'a accordée en m'accueillant au sein de son laboratoire en avril 2016. Mes vifs remerciements vont également à toutes les équipes de recherche et les ingénieurs du Laboratoire.

Je remercie sincèrement mon directeur de thèse, le Professeur Azeddine CHELOUCHE ; il s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce travail. Je le remercie également pour sa rigueur scientifique et sa clairvoyance qui m'ont beaucoup appris. Il a bien veillé à ma formation grâce à ses qualités scientifiques et humaines. Je le remercie aussi de m'avoir confié et dirigé ce travail avec aptitude.

J'exprime ma reconnaissance à monsieur Djamel DJOUADI, Professeur à l'Université A. Mira –Bejaia qui a bien voulu accepter de présider mon jury de soutenance.

A monsieur Abdelhafid SOUCI, Professeur à l'Université A. Mira - Bejaia et monsieur Abdesselam BOULOUPA, Professeur à l'Université Sétif 1 qui malgré leurs nombreuses occupations, ont bien voulu juger mon travail, je les prie d'accepter mes sincères remerciements.

Mes sincères remerciements vont aussi à mes amies et à mes collègues enseignants et doctorants qui m'ont toujours soutenu et conseillé : SLIMI Ouidette, MADDOURI Malaaz, BOUDJOUAN Farès. Je remercie particulièrement mes chères amies DJAMA Kenza, DJIDJELI Chahinez, KHELFI Roumaissa, TOUNSI Amel, AZI Ilham et ABIDER Houda.

A titre plus personnel, je tiens à témoigner ma reconnaissance à mes très chers parents Abderzak et MANADI Samira, à mes chères sœurs Razika et Ouarda, à mon frère Lyes qui ont toujours cru en moi et qui m'ont soutenu dans ce projet de thèse et tout au long de ces nombreuses années d'étude, sans eux, je n'en serais pas là.

A tous ceux et celles qui m'ont aidé et encouragé de près ou de loin dans la réalisation de ce travail, par leur patience, leurs compétences et leurs interventions adéquates aux plans technique et moral. Il me serait difficile de les citer tous. Qu'ils trouvent ici, l'expression de ma reconnaissance.

Je garde le mot de fin pour OUAMRI Lyes, mon époux chéri ainsi que toute ma belle-famille. Je leur témoigne ma reconnaissance pour leur soutien permanent, pour leur patience et leur compréhension.

Sommaire

Liste de tableaux

Liste des figures

Introduction générale.....	1
Chapitre I : L'oxyde de zinc et les effets plasmoniques dans les métaux nobles	5
Première partie :.....	5
I. L'oxyde de zinc : généralités	5
I.1 Propriétés de ZnO :.....	5
I.1.1 Propriétés structurales :.....	5
I.1.2 Propriétés optiques	6
I.1.3 Propriétés électroniques et électriques.....	6
I.2 Domaines d'application de l'oxyde de zinc	7
Deuxième partie	8
I.3 La plasmonique dans les métaux nobles : Historique	8
I.4 Les plasmons	9
I.4.1 Plasmon de volume	9
I.4.2 Plasmon de surface	9
I.4.2.1 Le plasmon de surface délocalisé	9
I.4.2.2 Le plasmon de surface localisé	9
I.5 Propriétés optiques des métaux : Modèle de Drude.....	10
I.6 La fonction diélectrique de l'or.....	11
I.7 Relation de dispersion et longueur de propagation	11
I.7.1 Longueur de propagation d'un plasmon de surface	13
I.7.2 Profondeur de pénétration	14
I.8 LSPR, influence de divers paramètres.....	14
I.8.1 Influence de la nature du métal	15
I.8.2 Influence de la taille et de la forme des NPs.....	16
I.8.3 Influence du milieu environnant des NPs	18

I.9 Les applications des propriétés plasmoniques des nanoparticules métalliques	18
---	----

Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces de ZnO et des nanoparticules d'Ag et Au..... 20

II. Introduction	20
II.1 Méthodes physiques :	21
II.1.1 Épitaxie par jet moléculaire (MBE)	21
II.1.2 Dépôt par évaporation.....	21
II.1.3 Ablation laser	22
II.2 Méthodes chimiques	22
II.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	22
II.2.2 Électrodéposition (électrolyse).....	23
II.2.3 La technique sol-gel : historique et définition	23
II.2.3.1 Réalisation des matériaux par sol-gel.....	24
II.2.3.2 La synthèse du « sol ».....	24
II.2.3.3 Gélification (la transition sol-gel)	25
II.2.3.4 Vieillissement	25
II.2.3.5 Traitement thermique :.....	25
II.3 Méthodes de dépôt des couches minces par voie sol-gel.....	26
II.3.1 Spin-coating (tournette)	26
II.3.2 Dip-coating (trempage-retrait)	26
II.4 Méthodes de synthèse des nanoparticules de métaux nobles	27
II.4.1 Méthode Turkevich (Synthèse par la voie citrate)	28
II.4.2 Méthode Brust (Synthèse par la voie NaBH_4)	28
II.4.3 Procédé Polyol.....	28
II.5 Techniques de caractérisation	29
II.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)	29
II.5.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) :	30
II.5.3 Microscope à force atomique	31
II.5.4 Spectrophotométrie UV-Visible.....	33
II.5.5 Photoluminescence (PL)	34
II.5.6 Spectroscopie Raman.....	35
II.5.7 Potentiel Zêta et Diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	37

II.5.7.1 Potentiel Zêta.....	37
II.5.8 Caractérisation électrique par Effet Hall	39
II.6 Synthèse des couches minces ZnO dopé Au et élaboration des nanoparticules de métaux nobles	41
II.6.1 Elaboration des couches minces de ZnO dopé Au.....	41
II.6.1.1 Elaboration des sols	42
II.6.1.2 Nettoyage des substrats.....	42
II.6.1.3. Dépôt des couches minces	43
II.6.1.4 Séchage et recuit des couches minces	43
II.7 Elaboration des nanoparticules métalliques	43
II.7.1 Nanoparticules d'argent.....	43
II.7.2 Nanoparticules d'or	46
II.7.3 Elaboration des couches composites ZnO:NPsAg.....	47
Chapitre III : Effets des dopages fort et modéré Au sur les couches minces de ZnO	48
III. Introduction.....	48
Première partie : Fort dopage en Au	49
III.1 Résultats et discussion.....	49
III.1.1 L'effet du dopage Au sur les propriétés structurales	49
III.1.2 L'effet du dopage Au sur les propriétés morphologiques.....	51
III.1.3 L'effet du dopage Au sur les propriétés optiques	54
Deuxième partie : dopage modéré	61
III. 2 Résultats et discussion.....	61
III.2.1 L'effet du dopage modéré en Au sur les propriétés morphologiques ..	61
III.2.2 L'effet du dopage modéré sur les propriétés morphologiques	62
III.2.3 L'effet du dopage modéré sur les propriétés optiques	64
Chapitre IV : Effets des stabilisants sur la taille des nanoparticules Ag et Au et les propriétés des couches minces nanocomposites ZnO/Ag	68
IV. Introduction.....	68
IV.1 Résultats et discussion.....	69
IV.1.1 Nanoparticules d'argent	69
IV.1.1.1 Nanoparticules d'argent réduites et stabilisées par les citrates de sodium	69
IV.1.1.2 Nanoparticules d'Ag réduites et stabilisées par le NaBH ₄	71

IV.1.1.3 DRX des nanoparticules d'argent synthétisées par la voie citrate et NaBH ₄	74
IV.1.1.4 Nanoparticules d'argent préparées selon le procédé polyol	75
IV.1.2 Nanoparticules d'or.....	78
IV.2 Couches minces nanocomposites ZnO-NPs Ag.....	81
IV.2.1 L'effet sur les propriétés structurales.....	81
IV.2.2 L'effet du dépôt des nanoparticules d'Ag sur les propriétés optiques .	83
IV.2.3 Photoluminescence.....	85
Conclusion générale et perspectives	88
Références bibliographiques.....	91

Liste des figures

1	Figure I.1 : Structure Wurtzite de l'Oxyde de Zinc [46].	5
2	Figure I.2 : Structure de bande de ZnO [53].	7
3	Figure I.3 : Coupe de Lycurgue. Figure fournie par le musée britannique [67].	8
4	Figure I.4 : Schéma illustrant deux types de plasmons de surface (a) les plasmons polaritons et (b) les plasmons localisés [70, 71].	10
5	Figure I.5 : Illustration d'une interface métal/diélectrique [73].	11
6	Figure I.6 : Longueur de propagation L du plasmon de surface se propageant à l'interface métal / diélectrique [74].	12
7	Figure I.7 : Relation de dispersion d'un plasmon de surface. La droite en pointillés est la dispersion de la lumière dans le diélectrique de l'interface métal/diélectrique [75].	13
8	Figure I.8 : Profondeur de pénétration du plasmon de surface suivant la direction transverse à l'interface (Oz) [74].	14
9	Figure I.9 : Domaines spectraux d'apparition des résonances plasmon pour quelques métaux et quelques géométries de particules [78].	15
10	Figure I.10 : Résonance plasmonique de nanoparticules métalliques sphériques de rayons allant de 20 à 80 nm [79].	16
11	Figure I.11 : Spectres d'absorption de nanoparticules d'or sphériques de diamètres différents [80].	17
	Figure I.12 : Spectres de diffusion de nanoparticules d'argent individuelles de différentes formes [81].	17
	Figure I.13 : Images MEB de nanobâtes d'argent individuelles avec leurs spectres de diffusion normalisés correspondants [82].	18
	Figure I.14 : Section efficace de diffusion des particules d'Au de 100 nm dans un milieu d'indice croissant [83].	18
15	Figure II.1 : Méthodes générales de dépôt de couches minces.	20
16	Figure II.2 : Schéma de fonctionnement d'un bâti d'épitaxie par jet moléculaire [93].	21

17	Figure II.3 : Bâti de dépôt par évaporation thermique [94].	21
18	Figure II.4 : Le principe de l'ablation laser [95].	22
19	Figure II.5 : Schéma de principe de l'appareil de dépôt chimique en phase vapeur [96].	22
20	Figure II.6 : Montage à trois électrodes servant à la réalisation de l'électrodéposition [97].	23
21	Figure II.7 : (a) Spin-coating et (b) dip-coating, les deux procédés de dépôt des films minces [101].	26
22	Figure II.8 : Formation du film mince lors du retrait du substrat par dip-coating [102].	27
23	Figure II.9 : Diffraction des rayons X sur les plans réticulaires (hkl) [114].	29
24	Figure II.10 : L'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon dans un microscope électronique à balayage [115].	30
25	Figure II.11 : Courbe de Lennard-Jones [116].	32
26	Figure II.12 : Principe d'un spectrophotomètre [118].	33
27	Figure II.13 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau [119].	34
28	Figure II.14 : Représentation schématique du principe de la photoluminescence [119].	35
29	Figure II.15 : La diffusion Raman [121].	36
30	Figure II.16 : La diffusion Rayleigh, Raman Stokes et Raman anti-Stokes [122].	36
31	Figure II.17 : Schéma de la double couche et du potentiel Zêta [123].	37
32	Figure II.18 : Dispositif typique de la technique de la (DLS) [124].	38
33	Figure II.19 : Les trois étapes d'une mesure par la DLS : acquisition (1), corrélation (2), inversion (3) [125].	39
34	Figure II.20 : Mesure de la tension de Hall en géométrie parallélépipédique [126].	39
35	Figure II.21: Dip-Coater KSV [126].	43

36	Figure II.22 : Image des solutions préparées avec 1mM de AgNO_3 pour différents rapports volumiques citrate de sodium / AgNO_3 (a) : 1/8 ;(b) : 1/4 ; (c) : 3/8 ;(d) : 1/2.	44
37	Figure II.23 : Image des solutions préparées avec 1mM de AgNO_3 pour différents rapports volumiques $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ (a) : 1/6 ; (b) : 1/3 ;(c) : 2/3 ; (d) : 1.	45
38	Figure II.24 : Solutions préparées avec 0,1 M AgNO_3 stabilisées par différentes concentrations de PVP (0,1 M, 0,2 M, 0,3 M et 0,4 M).	46
39	Figure II.25 : Suspensions de nanoparticules d'or préparées en utilisant le citrate de sodium et le NaBH_4 comme agents réducteurs.	47
40	Figure III.1 : Diagrammes DRX des films minces de ZnO non dopés et dopés en Au. L'encart montre le diagramme de diffraction des rayons x du ZnO: Au 20 at% seul.	50
41	Figure III.2 : Micrographies MEB (sur le côté gauche) et histogrammes de la répartition granulométrique (sur le côté droit) de couches minces de ZnO non dopé et dopé Au.	52
42	Figure III.3 : Images AFM 2D et 3D des couches minces de ZnO dopées en Au: (a) Au = 0%, (b) Au = 10%, (c) Au = 20% et (d) Au = 30 à%.	53
43	Figure III.4 : Spectres Raman à température ambiante des films minces de ZnO non dopés et dopés en Au.	54
44	Figure III.5 : Spectre de transmittance des couches minces de ZnO non dopé et dopé Au.	55
45	Figure III.6 : Courbes de la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie des couches minces de ZnO non dopé et dopé Au.	56
46	Figure III.7 : Evolution de la concentration des porteurs des films de ZnO avec dopage Au.	56
47	Figure III.8 : Spectres PL à température ambiante des films minces de ZnO non dopés et dopés en Au. L'encadré montre un grossissement de la région d'émission visible.	57
48	Figure III.9 : Spectre PL à température ambiante de la région UV des films minces de ZnO non dopés et dopés en Au utilisant un filtre à 360 nm.	58

49	Figure III.10 : Illustration schématique de l'effet de la concentration en Au sur les émissions UV de ZnO: (a) non dopé, et dopé à (b) 10, (c) 20 et 30 % . at en Au.....	60
50	Figure III.11 : Diffractogrammes DRX des couches minces de ZnO dopées à 0, 3 et 6 % .at.	61
51	Figure III.12 : Micrographes des couches minces de ZnO dopé Au : (a) 0 % .at, (b) 3 % .at et (c) 6 à .% Au.	63
52	Figure III.13 : Spectres d'absorption optique des sols préparés à différentes concentrations d'or.	64
53	Figure III.14 : Les spectres de transmission des couches minces de ZnO non dopées et faiblement dopées or.....	65
54	Figure III.15 : Dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie des couches minces de ZnO à différentes concentrations d'or.	66
55	Figure III.16 : Spectres PL à température ambiante des couches minces de ZnO non dopées et faiblement dopées Au.	66
56	Figure IV.1 : Spectres d'absorption optiques des colloïdes d'argent réduits et stabilisés par citrate de sodium.	70
57	Figure IV.2 : Histogrammes de distribution de taille des nanoparticules d'argent préparées par AgNO_3 réduites et stabilisées par citrate de sodium avec les rapports volumiques $\text{AgNO}_3/\text{citrate}$: (a) : 1/8, (b) : 1/4, (d) : 1/2.	71
58	Figure IV.3 : Spectres d'absorption optiques des colloïdes d'argent réduits par différentes quantités de NaBH_4	72
59	Figure IV.4 : Histogrammes de distribution de taille des nanoparticules d'argent préparées par AgNO_3 réduites par NaBH_4 avec les rapports volumiques $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$: (a) : 1/6, (b) : 1/3, (c) : 2/3 et (d) : 1.....	73
60	Figure IV.5 : Spectres DRX des NPs-Ag préparées par les deux protocoles NaBH_4 et citrate de sodium.	74
61	Figure IV.6 : Absorption normalisée des nanoparticules d'Ag synthétisées à différentes concentrations de PVP.	75
62	Figure IV.7 : Analyse DLS des nanoparticules d'argent synthétisées par le procédé polyol : (a) distribution de taille (b) potentiel zêta.....	77

63	Figure IV.8 : Les spectres d'absorption UV-Visible des NPs Au préparées par le procédé citrate et par le procédé NaBH_4 .	79
64	Figure IV.9 : Taille et distribution de taille des nanoparticules d'or.	80
65	Figure IV.10 : Potentiel zêta des nanoparticules d'or.	81
66	Figure IV.11 : Diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pur et des couches minces composites ZnO-Ag.	83
67	Figure IV.12 : Transmission optique des couches nanocomposites de ZnO-Ag.	84
68	Figure IV.13 : Energie de gap optique des couches minces de ZnO et des couches nanocomposites ZnO-Ag.	85
69	Figure IV.14 Spectres de photoluminescence des couches minces nanocomposites ZnO-Ag.	86
70	Figure IV.15 : Spectres d'absorption des couches minces de ZnO pur et des couches composites ZnO-Ag.	86

Liste des tableaux

Tableau II.1 : les produits chimiques utilisés pour la synthèse des échantillons.	41
2Tableau II.2 : Masses et volumes des produits utilisés pour la préparation des sols.	42
3Tableau III.1 : La taille des cristallites (nm) calculée en utilisant la formule de Scherrer.....	50
4Tableau III.2 : La taille des cristallites et l'énergie de gap.	62
5Tableau IV.1 : Position des maximas d'absorption des nanoparticules stabilisées par citrate.	70
6Tableau IV.2 : Position des maximas d'absorption des nanoparticules stabilisées par NaBH_4	72
7Tableau IV.3 : Taille moyenne des NPs-Ag obtenues par les protocoles citrate et NaBH_4	75
8Tableau IV.4 : Décalage du maximum de la bande d'absorption des nanoparticules d'argent en fonction de la quantité du PVP.	76
9Tableau IV.5 : Taille des cristallites ZnO	82

Introduction générale

L'histoire des nanomatériaux remonte à 1959, lorsque le physicien Richard P. Feynman, a prédit leur avènement. Dans l'une de ses conférences, il a déclaré : "Il y a beaucoup de place au fond" et a suggéré que le fait de se réduire à l'échelle du nanomètre et de commencer par la base étaient la clé des technologies et des progrès futurs [1].

Les structures allant de 1 à 100 nm de taille représentent un grand intérêt scientifique, permettant le développement de nouvelles applications dans de nombreux domaines tels que la catalyse, l'optique, la microélectronique, etc. Elles constituent un pont entre les matériaux à l'état massif et les structures atomiques ou moléculaires. Dans cette échelle, les propriétés des nanostructures sont différentes du même matériau à l'état macroscopique. Deux raisons sont à l'origine de ce changement de propriétés[2, 3] :

- Le rapport élevé des atomes en surface / atomes en volumes.
- Le confinement quantique de taille.

Les nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs propriétés électriques et optiques intéressantes, telles qu'une large et directe bande interdite (3,37 eV) et une grande énergie de liaison des excitons (60 meV). Cette dernière est assez importante par rapport à celle du GaN (25 meV) à température ambiante [4]. Ces propriétés ont fait du ZnO un candidat potentiel pour des applications dans les cellules solaires [5], les capteurs de gaz [6] et les diodes électroluminescentes (LED en anglais) [7]. Cependant, la plupart des applications nécessitent la synthèse de nanostructures de ZnO présentant une importante émission ultraviolette et des conductions de type n et p stables. La luminescence du ZnO consiste généralement en une forte émission UV et une large bande visible liée aux défauts ou aux impuretés [8]. Dans la plupart des travaux rapportés sur la luminescence de ZnO, il a été constaté que c'est l'émission visible qui domine[8-10]. Des efforts importants ont été déployés pour élaborer du ZnO présentant une émission efficace dans l'ultraviolet (UV) afin de l'utiliser pour la fabrication de sources de lumière UV [11].

Dans un autre monde de nanomatériaux, l'histoire de l'or colloïdal (suspension de particules de taille nanométrique) remonte à l'époque romaine où il était utilisé pour teinter le verre pour des raisons décoratives [12]. Cependant, l'évolution des travaux scientifiques sur l'or colloïdal n'a pas commencé qu'avec les travaux de Michael Faraday. Ce dernier a synthétisé, pour la première fois, des nanoparticules d'or de couleur rouge en ajoutant de manière contrôlée du phosphore jaune au tétra-chloroaurate [13, 14]. Il a constaté que ces nanoparticules ont des propriétés différentes de celles de l'or massif. Après 50 ans des travaux de Faraday, Turkevich et al.[15] ont observé des nanoparticules d'or avec un microscope électronique à balayage. Les

caractéristiques apportées par la réduction des métaux à l'échelle nanométrique sont non seulement les couleurs mais aussi les comportements catalytiques provenant de la surface spécifique extrêmement grande [16].

Comme les nanoparticules d'or, les nanoparticules d'argent, en raison de leurs propriétés physico-chimiques, ont eu une attention considérable dans l'imagerie biomédicale utilisant les SERS (surface-enhanced raman scattering)[17]. En effet, la résonance plasmonique de surface et la grande surface de diffusion des nanoparticules font d'argent un candidat idéal pour le marquage moléculaire [18].

Les nanoparticules métalliques présentent de nombreuses caractéristiques dont la plupart d'entre elles sont liées à la surface. A titre d'exemple, la lumière ne peut pas pénétrer dans un métal à l'état massif. Cependant, en le réduisant à l'échelle nanométrique, un phénomène de résonance (résonance plasmon de surface (SPR) dans le domaine visible du spectre) entre le champ électrique de la lumière incidente et les électrons de surface du métal est déclenché. La technologie qui utilise cet effet est appelée *Plasmonique*. Les articles de revue sur les nanoparticules métalliques qui ont été publiés récemment, témoignent que la plasmonique est un domaine de recherche très actif[19-21].

Parmi les solutions proposées pour surmonter le problème de luminescence d'oxyde de zinc dans le visible, le revêtement de nanostructures de ZnO par des métaux nobles peut convenir en raison de l'apparition de forts effets plasmoniques localisés qui augmentent l'absorption optique et l'émission optique [11, 22, 23]. Il a été constaté que le revêtement en or améliore l'émission UV du ZnO et réduit son émission visible. Une autre solution proposée pour améliorer l'émission UV est de fixer des nanoparticules d'or sur des nano bâtonnets de ZnO[22]. Il a été rapporté que cette amélioration est due à la génération de résonance de plasmons de surface et au transfert d'électrons à partir des sites de défauts sur le ZnO aux surfaces de nanoparticules Au [24-26]. Des couches minces et des nano-poudres de ZnO dopé Au ont également été étudiées en raison de leurs propriétés de détection et photocatalytiques intéressantes [27, 28]. Récemment, Xia et al. [29] et Suematsu et al. [30] ont synthétisé des nanoparticules Au / ZnO présentant des bonnes performances de détection de gaz. Wang et al. [31] ont démontré que le temps de vieillissement des précurseurs a une incidence sur les propriétés structurales et morphologiques des nanoparticules d'or dispersées sur des films de ZnO préparés par voie sol-gel. L'effet de la température de recuit sur les propriétés de luminescence des films de ZnO dopés en or et déposés sur le quartz par pulvérisation magnétron à haute fréquence a été étudié par Xu et al. [32]. Il a été souligné que le recuit thermique effectué à une température supérieure à 600 °C conduit à la précipitation de certains atomes d'or aux joints de grains des cristallites de ZnO pour former des clusters d'or.

Sahu et al. [33] ont étudié l'effet de faibles concentrations de chlorure d'or (moins de 0,003 M) sur les propriétés des nanostructures dopées en Au synthétisées par la méthode chimique assistée par ultrasons. Kumari et al. [34] ont investigué l'effet du temps de dépôt électrochimique de nanoparticules Au sur des couches minces de ZnO.

Le développement de couches minces nanocomposites par l'incorporation de nanoparticules métalliques plasmoniques, telles que l'argent (Ag) ou l'or (Au), pour des applications optiques et électroniques [35-37] est signalé comme un moyen d'améliorer les propriétés chimiques et physiques du film [38]. Cette amélioration résulte de la résonance des plasmons de surface localisés (LSPR) [39, 40]. La possibilité de combiner les excellentes propriétés du ZnO et la réponse plasmonique des nanoparticules de métaux nobles permet l'obtention de nouvelles propriétés. Ces dernières pourraient être utilisées dans plusieurs types d'applications notamment l'amélioration de la photoluminescence [41]. L'activité photo-catalytique des nanomatériaux de ZnO n'est pas assez élevée en raison du taux élevé de recombinaison des paires électron-trou. L'utilisation de nano-composites de métaux nobles (Ag, Pt, Au)-ZnO est une stratégie visant à améliorer les propriétés photo-catalytiques des matériaux à base de ZnO [42-45].

Les objectifs de cette thèse portent, d'une part, sur l'étude de l'effet des dopages modéré et élevé avec de l'or sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces de ZnO préparées par la méthode sol-gel. D'autre part, l'investigation des effets des stabilisants sur la taille des nanoparticules (NPs) de métaux nobles et de leur influence sur les couches minces nanocomposites ZnO/NPs.

Ce mémoire de thèse comporte quatre chapitres. Dans le premier chapitre, après une brève introduction sur les nanostructures d'oxyde de zinc et de nanoparticules de métaux nobles, nous présentons dans sa première partie des généralités sur l'oxyde de zinc et ses principaux domaines d'applications. Dans la deuxième partie nous exposons un aperçu sur la plasmonique dans les métaux nobles.

Le deuxième chapitre est consacré aux différentes techniques d'élaborations et de caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc ainsi que la synthèse des nanoparticules d'argent, d'or et des couches minces composites ZnO/NPsAg.

Le troisième chapitre est réservé à l'étude de l'effet des concentrations modérée et élevée du dopage en Au sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces de ZnO.

Le chapitre 4 est dédié à l'étude de l'effet de la concentration du stabilisant sur la taille des nanoparticules d'or et d'argent ainsi que l'influence de la taille des nanoparticules d'argent

sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces nano-composites ZnO/NPs Ag.

Une synthèse des principaux résultats significatifs obtenus dans ce travail, et sur les perspectives de recherche envisageables conclut la thèse.

Chapitre I :

L'oxyde de zinc et les effets plasmoniques dans les métaux nobles

Première partie :

I. L'oxyde de zinc : généralités

Les semiconducteurs II-VI cristallisent dans les trois structures suivantes : Zinc Blende, Rocksalt ou Wurtzite. Les composés à base de « Zn » notamment l'oxyde de zinc (ZnO) existe sous forme naturelle sous le nom « zincite » et peut aussi être synthétisé artificiellement. Cette première partie du chapitre I regroupe les résultats d'une recherche bibliographique consacrée à la description des différentes propriétés de ZnO et ses divers domaines d'applications.

I.1 Propriétés de ZnO :

I.1.1 Propriétés structurales :

Dans le cas de l'oxyde de zinc, la structure Wurtzite est la plus stable dans les conditions normales de température et de pression. Cette structure a une maille primitive hexagonale de paramètres de maille : $a = 0,32495 \text{ nm}$ et $c = 0,52069 \text{ nm}$. Elle appartient au groupe d'espace $P6_3mc$ qui est décrit par une succession d'atomes (les cations Zn^{2+} et les anions O^{2-}) selon la direction $[1000]$ formant ainsi un empilement des plans (0001) suivant la séquence $ABAB$ (figure I.1).

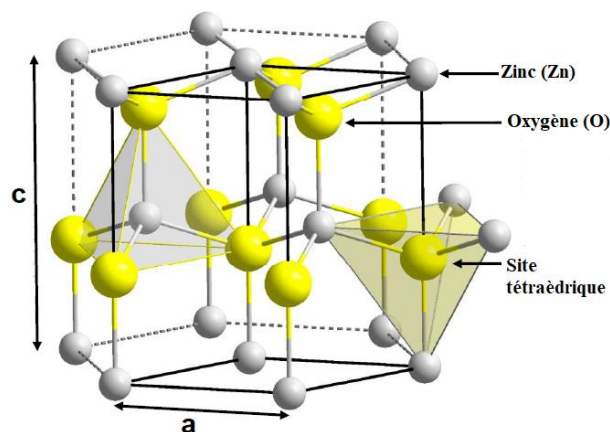


Figure I.1 : Structure Wurtzite de l'Oxyde de Zinc[46].

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre et inversement. Selon les rayons ioniques de $\text{Zn}^{2+} = 0,06 \text{ nm}$ et de $\text{O}^{2-} = 0,138 \text{ nm}$ [47], on peut considérer que la structure cristalline de ZnO est ouverte, c'est-à-dire

que les atomes n'occupent que 40% du volume du cristal [48]. De ce fait, les petits atomes ou même les atomes de Zinc en excès peuvent se loger en position interstitielle.

I.1.2 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc possède des propriétés optiques très intéressantes dans le domaine du proche ultra-violet (UV) et du visible. Il fait partie de la famille des oxydes transparents avec un indice de réfraction égale à 2 à l'état massif [49]. L'anisotropie de sa structure cristalline provoque le phénomène de la biréfringence de la lumière qui se propage dans un cristal de ZnO. Sous l'action d'un faisceau lumineux d'énergie supérieure ou égale à son énergie de gap ($E_g = 3,37 \text{ eV}$) ou d'un bombardement d'électrons, le ZnO émet des photons caractéristiques de sa luminescence. L'oxyde de zinc présente deux luminescences distinctes, une dans le proche UV correspondant à la transition bande à bande et l'autre dans le visible, corrélée à la présence de défauts structuraux (notamment les lacunes d'oxygène (V_O) et les interstitiels de zinc (Zn_i)) [49-52].

I.1.3 Propriétés électroniques et électriques

L'oxyde de zinc est un semiconducteur à bande interdite directe et large de 3,37 eV à température ambiante. Cette énergie résulte des transitions entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction suite à une excitation externe. La figure I.2 représente la structure de la bande de ZnO dans l'espace réciproque obtenue par calcul DFT-LDA de Lambrecht[53]. Le point Γ correspond à un minimum d'énergie de la bande de conduction et à un maximum d'énergie de la bande de valence (caractéristique d'un semi-conducteur à gap direct).

La structure de bande de ZnO est liée aux configurations électroniques de l'oxygène ($1S^2 2S^2 2P^4$) et du zinc ($1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10} 4S^2$). Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence tandis que les états 4s de zinc constituent la bande de conduction. D'autre part, le ZnO possède la plus large bande excitonique (60 meV à température ambiante) dans la famille des semi-conducteurs II-VI.

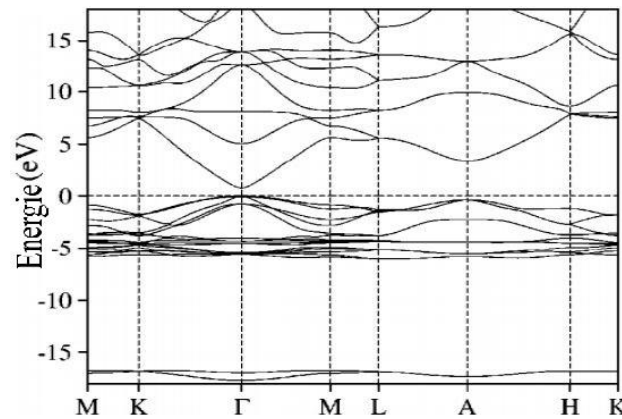


Figure I.2 : Structure de bande de ZnO[53].

L'oxyde zinc est naturellement un semiconducteur dégénéré de type n en raison des atomes de Zn en position interstitielle [54-56]. Il est possible de changer sa résistivité électrique en modifiant sa stœchiométrie par l'introduction des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène. Le dopage par des atomes étrangers de valence différente est une autre opération qui permet de modifier le nombre de charges libres (la conductivité dans ce cas peut être de type n ou p). Le ZnO est difficilement dopé 'p'. Cette difficulté est due à la compensation des dopants par des défauts natifs existant dans le matériau tels que (V_O et Zn_i) ou les impuretés d'hydrogène, ...etc.

I.2 Domaines d'application de l'oxyde de zinc

Les propriétés de ZnO font de lui un matériau intéressant pour une variété d'applications, y compris les cellules solaires, sondes pour produits chimiques ou encore pour la détection des gaz [57]. L'oxyde de zinc sous forme de nanofils permet d'optimiser la structure des cellules solaires et d'améliorer leur rendement [58, 59]. Sa particularité d'absorber le rayonnement UV tout en étant transparent dans le visible encourage son utilisation comme revêtement photo-protecteur (couche de protection anti UV). L'énergie du premier exciton (60 meV) le rend très promoteur pour des applications dans le domaine des lasers. Cette dernière application nécessite la résolution du problème du dopage 'p' [60].

Deuxième partie

I.3 La plasmonique dans les métaux nobles : Historique

L'étude de l'interaction de la lumière avec les nanostructures métalliques, a connu un vif intérêt dans le domaine de la recherche. Les métaux nobles nanostructurés présentent de nouvelles propriétés qui diffèrent considérablement de celles du même matériau à l'état massif en raison du confinement quantique et la grande énergie de surface. Or, leurs propriétés dépendent fortement de la taille et de la forme des nanoparticules. En effet, elles peuvent être utilisées comme matériaux pour la catalyse [61], dispositifs plasmoniques [62], capteurs [63], coloration des verres induit par le phénomène de résonance de plasmons de surface localisées (LSPR) [64], photocatalyse [65] et revêtement antibactérien [66].

Dans l'antiquité, la coupe de Lycurgue à titre d'exemple, une coupe datant du IV^{ème} siècle constituée d'un verre particulier appelé rubis doré change de couleur selon l'éclairage [67]. Si elle est éclairée de l'extérieur (réflexion) elle apparaît opaque et verte. En revanche, la même coupe apparaît rouge et translucide si elle est éclairée de l'intérieur (transmission).

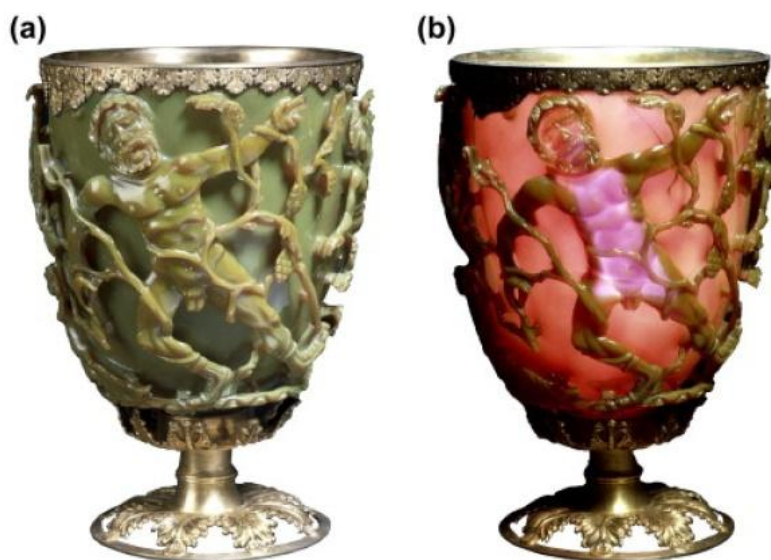


Figure I.3 : Coupe de Lycurgue. Figure fournie par le musée britannique [67].

Au début du XXI^{ème} siècle, il a été montré que ce comportement est due à la composition particulière de cette coupe : un verre contenant des nanoparticules d'argent, d'or et de cuivre de proportions respectives 66,2%, 31,2% et 2,6% [68]. Le changement de couleur est dû aux résonances de plasmon de surface (Surface Plasmon Resonance SPR) des nanoparticules incluses dans le verre. Ce phénomène se manifeste alors par une oscillation collective des électrons libres à la surface du métal.

Deux types de plasmons sont énumérés dans la littérature : les plasmons de volume et les plasmons de surface (localisés et délocalisés).

I.4 Les plasmons

I.4.1 Plasmon de volume

Les plasmons de volume sont des oscillations de plasma quantifiées dans le volume d'un métal. La fréquence propre de ces vibrations est la fréquence plasma, définie par :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N \cdot e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (\text{I.1})$$

N : Étant la densité d'électrons libres, m_e la masse d'électron libre, e sa charge. ω_p est la fréquence d'oscillation d'un plasma d'électron dans un métal. On associe le quantum $\hbar\omega_p$ à cette oscillation appelée "plasmon de volume".

I.4.2 Plasmon de surface

Ils sont classés en deux catégories :

I.4.2.1 Le plasmon de surface délocalisé

Noté également surface plasmon polariton (SPP) en anglais, ce plasmon résulte de l'oscillation des électrons libres d'un métal suite à l'interaction avec une onde électromagnétique à l'interface d'un métal et d'un diélectrique (figure I.4(a)). Ils sont associés à une onde de surface évanescence perpendiculaire à la direction de propagation[69].

I.4.2.2 Le plasmon de surface localisé

La résonance plasmon de surface localisée (LSPR) désigne l'oscillation collective des électrons de surface d'une nanostructure métallique, qui pourrait être produite au voisinage de la nanoparticule par l'interaction avec la lumière incidente d'une longueur d'onde spécifique.

Une nanoparticule métallique peut être décrite comme un réseau d'ions positifs fixes et d'électrons de conduction qui se déplacent librement à l'intérieur de la nanoparticule. Lorsque la nanoparticule métallique est irradiée par un rayonnement électromagnétique, le champ électrique de ce rayonnement exerce une force sur ces électrons de conduction, ce qui les amène à se déplacer collectivement à la surface de cette nanoparticule. En même temps, l'attraction coulombienne entre ces électrons déplacés et le réseau ionique positif conduit à une force de rappel. La présence de ces deux forces entraîne une oscillation collective des électrons libres de conduction.

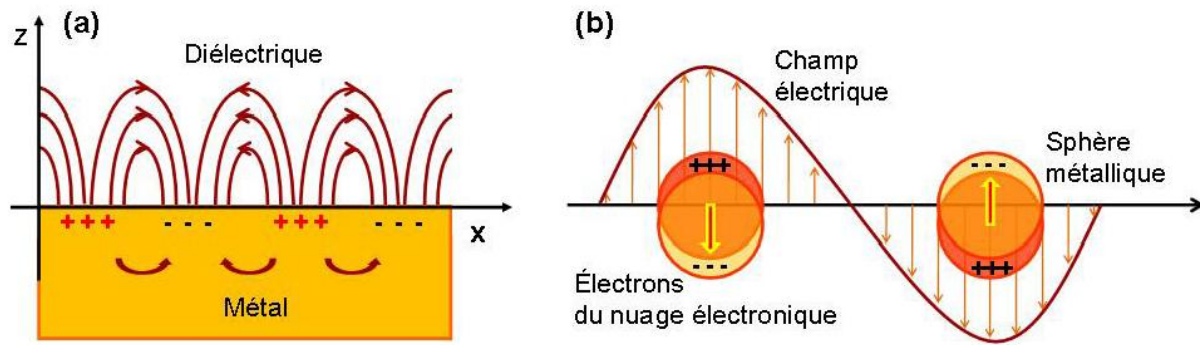


Figure I.4 : Schéma illustrant deux types de plasmons de surface (a) les plasmons polaritons et (b) les plasmons localisés [70, 71].

Un dipôle électrique est induit dans la nanoparticule métallique. Les électrons sont délocalisés dans une direction et la charge positive (noyaux + électrons de cœur) se trouvent dans le côté opposé de la nanoparticule (voir la figure I.4 (b)). Ce dipôle génère un champ électrique à l'intérieur de la nanoparticule, opposé à celui de la lumière incidente qui tend à ramener les électrons délocalisés à leur position d'équilibre.

Lorsque la fréquence des photons incidents est en résonance avec l'oscillation cohérente collective des électrons de conduction de la nanoparticule, une bande d'absorption est créée dans le domaine du visible ou du proche ultraviolet. Pour que ce phénomène se produise, la particule doit être beaucoup plus petite devant la longueur d'onde de la lumière incidente ($\lambda \gg R$). Cette bande dépend de la taille et de la forme des nanoparticules. On parle alors de la résonance plasmons de surface localisé (LSPR-Localized Surface Plasmon Résonance).

Afin de comprendre la réponse d'un métal suite à une sollicitation extérieure, plusieurs modèles microscopiques sont présentés.

I.5 Propriétés optiques des métaux : Modèle de Drude

Il permet d'évaluer la constante diélectrique d'un métal (décrit les propriétés optiques du métal) en assimilant ses électrons de conduction à un gaz d'électrons libres. La permittivité du métal dans le modèle de Drude s'exprime :

$$\varepsilon_m = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (\text{I.2})$$

Où ω est la fréquence angulaire de la radiation excitatrice. Dans le vide $\varepsilon(\omega) = 1$. Pour tous les types de matériaux, la notion complexe de $\varepsilon(\omega)$ s'écrit sous cette forme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{I.3})$$

Dans le domaine visible, les métaux ont une constante diélectrique négative $\varepsilon_1(\omega) < 0$. ε est lié à l'indice optique complexe par :

$$\varepsilon = \tilde{n} = [n + ik]^2 \quad (I.4)$$

En considérant $\omega \gg \Gamma$ où l'absorption est négligée et seuls les électrons libres contribuent à la constante diélectrique. La fonction diélectrique est donnée par :

$$\varepsilon_{Drude} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \approx 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \quad (I.5)$$

Tel que Γ la constante d'amortissement. Si ω est plus petit que ω_p , la partie réelle de $\varepsilon_{Drude}(\omega)$ devient négative avec des valeurs autour de « -10 » pour les ondes électromagnétiques dans le domaine visible. Cependant, les propriétés optiques des métaux nobles ne peuvent pas être décrites complètement par le modèle de Drude. La contribution des électrons liés (bande d et bande sp de conduction) est absente.

I.6 La fonction diélectrique de l'or

La formule I.5 est légèrement modifiée en remplaçant le facteur 1 par une constante ε_∞ qui tient compte des transitions qui ne s'expriment pas explicitement dans la gamme du visible.

$$\varepsilon_{Drude} = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (1.6)$$

Dans le cas de l'or, la fréquence du plasma et la constante d'amortissement sont données par [72]:

$$\begin{cases} \hbar\omega_p = 8,95 \text{ eV} & \omega_p = 1,36 \times 10^{16} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \\ \hbar\Gamma = 65,8 \text{ meV} & \Gamma = 1,0 \times 10^{14} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \\ \varepsilon_\infty = 9,5 \end{cases} \quad (1.7)$$

I.7 Relation de dispersion et longueur de propagation

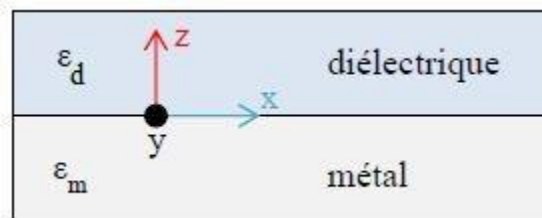


Figure I.5 : Illustration d'une interface métal/diélectrique [73].

Le couplage entre les électrons libres du métal/photons dans la région du visible et du proche infrarouge se produit à des conditions précises décrites par les équations de Maxwell. Selon les solutions de ces équations, lorsque le SPP est généré à l'interface métal (ε_m)/ diélectrique

(ε_d) (figure I.5), un champ électromagnétique EM sera généré à l'intérieur de chaque milieu dont l'intensité diminue de façon exponentielle (Figure I.6). Pour chaque milieu, le champ EM est quantifié par le vecteur d'onde (k) réel et positif, et sa valeur est directement liée à la constante diélectrique du milieu. Les vecteurs de propagation dans chaque milieu sont égaux, ce qui nécessite que ε_m soit réel et < 0 .

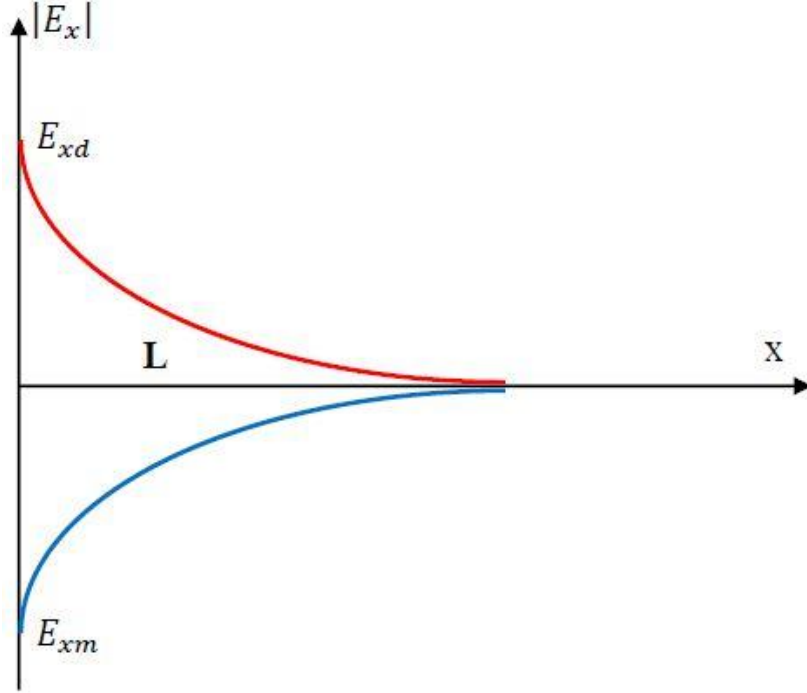


Figure I.6 : Longueur de propagation L du plasmon de surface se propageant à l'interface métal / diélectrique [74].

La relation entre le vecteur d'onde du champ EM et la constante diélectrique du milieu permet d'établir la relation de dispersion de SPP (k_{SPP}). Le vecteur d'onde du plasmon entre un milieu diélectrique d'indice ε_d et un métal d'indice ε_m à une certaine énergie $E = \hbar\omega$ prend la forme[75]:

$$k_x = k_{SPP} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} \quad (I.8)$$

k_{SPP} représente le vecteur d'onde suivant la direction x .

Cette équation prouve que les SPP dépendent des milieux formant l'interface (ε_m et ε_d) et de la fréquence angulaire des photons incident. La fréquence angulaire est liée à la longueur d'onde (λ) par $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$.

Où c est la célérité de la lumière dans le vide, et k_0 le vecteur d'onde de la lumière à la même énergie. Cette fonction est tracée sur la figure I.6. Où $n_d = \sqrt{\varepsilon_d}$ est l'indice du diélectrique.

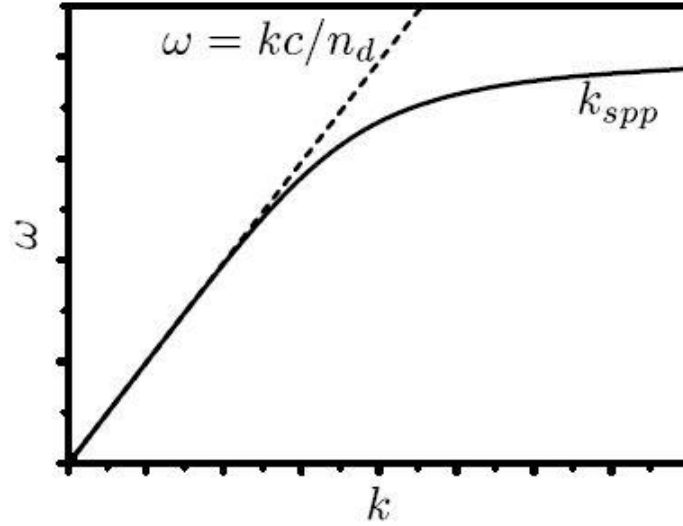


Figure I.7 : Relation de dispersion d'un plasmon de surface. La droite en pointillés est la dispersion de la lumière dans le diélectrique de l'interface métal/diélectrique[75].

Dans les conditions réelles, les plasmons de surface ne se propagent pas à l'infini. Il y a principalement des pertes d'énergie liées au métal ($\epsilon_m = \epsilon'_m + i\epsilon''_m$). Pour traduire cette atténuation, le vecteur d'onde s'écrit sous forme d'une somme d'une partie réelle et d'une partie imaginaire : $k_{SPP} = k'_{SPP} + ik''_{SPP}$, où k'_{SPP} et k''_{SPP} sont réels.

En supposant $|\epsilon'_m| \gg \epsilon''_m$:

$$k'_{SPP} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon'_m \epsilon_d}{\epsilon'_m + \epsilon_d}} \quad (\text{I.9})$$

$$k''_{SPP} = k_0 \left(\frac{\epsilon'_m \epsilon_d}{\epsilon'_m + \epsilon_d} \right)^{3/2} \frac{\epsilon''_m}{2\epsilon'_m} \quad (\text{I.10})$$

k''_{SPP} exprime alors l'absorption interne ; l'énergie absorbée par le film peut être mesurée par une cellule photo-acoustique.

I.7.1 Longueur de propagation d'un plasmon de surface

L'atténuation est utilisée pour définir la longueur de propagation du plasmon de surface L_{SPP} qui est définie comme la distance à laquelle l'intensité du plasmon de surface a diminué jusqu'à $\frac{1}{e}$ par :

$$L_{SPP} = \frac{1}{2k''_{SPP}} \quad (\text{I.11})$$

La connaissance de L_{SPP} est importante car elle conditionne la résolution latérale lors des applications en Spectroscopie Raman exaltée de surface, par exemple (SERS).

I.7.2 Profondeur de pénétration

Le plasmon de surface est guidé à l'interface des deux milieux et évanescence dans les directions perpendiculaires. Les profondeurs de pénétration dans les deux milieux (figure I.8) sont données par [74, 76] :

$$\text{Dans le diélectrique : } Z_d = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{|\varepsilon'_m + \varepsilon_d|}{\varepsilon_d^2} \right)^{1/2} \quad (\text{I.12})$$

$$\text{Dans le métal : } Z_m = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{|\varepsilon'_m + \varepsilon_d|}{\varepsilon_m'^2} \right)^{1/2} \quad (\text{I.13})$$

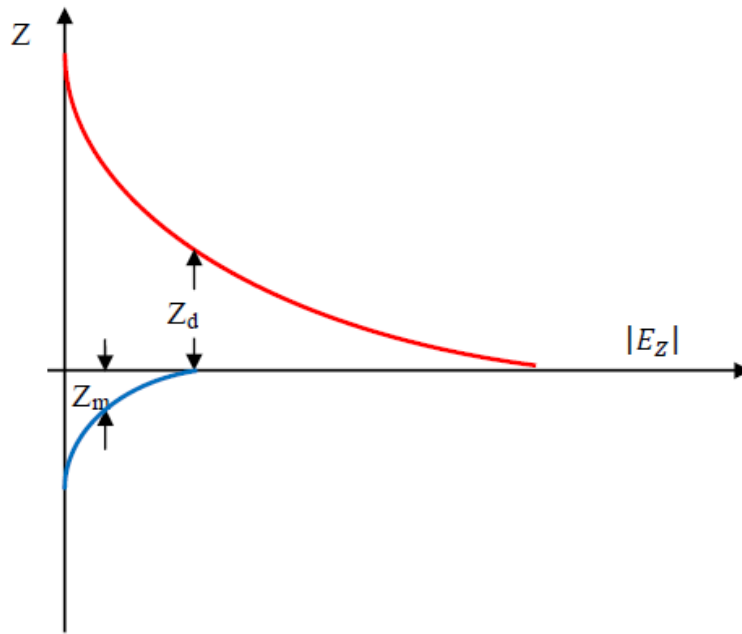


Figure I.8 : Profondeur de pénétration du plasmon de surface suivant la direction transverse à l'interface (Oz) [74].

Pour une interface Ag/air à $\lambda = 600 \text{ nm}$, ces profondeurs sont de $Z_{Ag} = 39 \text{ nm}$ dans l'argent, et de $Z_{air} = 260 \text{ nm}$ dans l'air [75]. Ces longueurs donnent les distances auxquelles les particules plasmoniques sont susceptibles d'influencer ou être influencées dans leur environnement. La connaissance de cette profondeur de « peau » est très importante pour l'étude des champs électriques à la surface des matériaux plus précisément pour l'étude des phénomènes d'adsorption, l'étude des couches ultra minces ou encore l'étude des capteurs à résonance plasmons de surface (SPR) [74].

I.8 LSPR, influence de divers paramètres

Il a été démontré expérimentalement que la LSPR est très sensible à plusieurs facteurs, tels que la nature du métal, la géométrie de la nanoparticule (taille et la forme) et le milieu environnant [77].

I.8.1 Influence de la nature du métal

Les propriétés résonantes d'une nanoparticule dépendent de la structure électronique du métal. Ils apparaîtront dans des domaines spectraux différents selon la nature du métal (figure I.9). La nature du métal est un paramètre important car les changements de l'indice de réfraction du matériau peuvent provoquer des changements dans la position de résonance des NPs de même taille et forme.

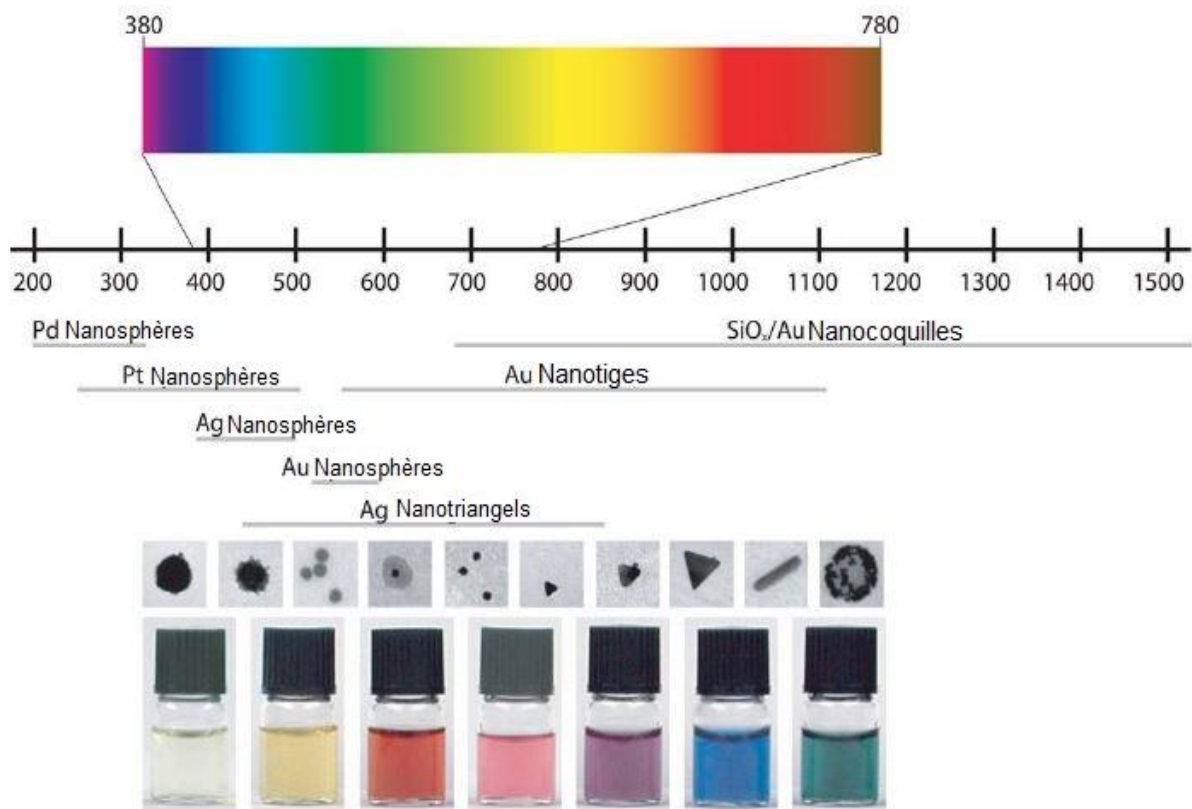


Figure I.9 : Domaines spectraux d'apparition des résonances plasmon pour quelques métaux et quelques géométries de particules [78].

La figure I.10 ci-après montre que la résonance induite par les NPs métalliques se produit à différentes longueurs d'onde, ce qui dépend en grande partie de la nature du matériau utilisé. Pour les NPs avec un rayon de 20 nm, la LSPR correspond à 400 nm pour l'argent, 530 nm pour l'or et 550 nm pour le cuivre.

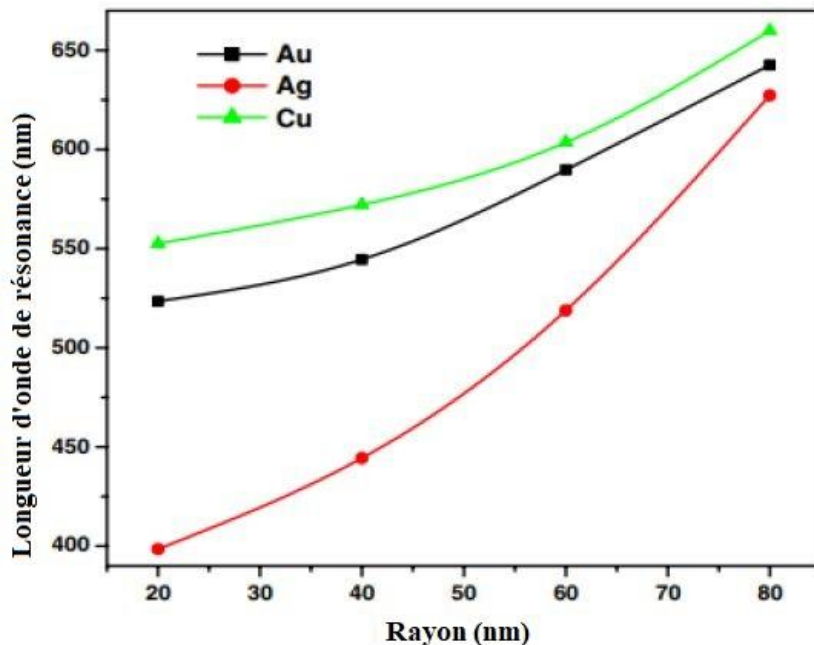


Figure I.10 : Résonance plasmonique de nanoparticules métalliques sphériques de rayons allant de 20 à 80 nm [79].

I.8.2 Influence de la taille et de la forme des NPs

Le mode résonance des nanoparticules est également affecté par leur géométrie (taille et forme) (voir la figure I.11). Dans le cas de la géométrie sphérique, la position spectrale de la résonance varie faiblement avec la taille de la particule si la condition $R \ll \lambda$ est vérifiée (figure I.11)[80].

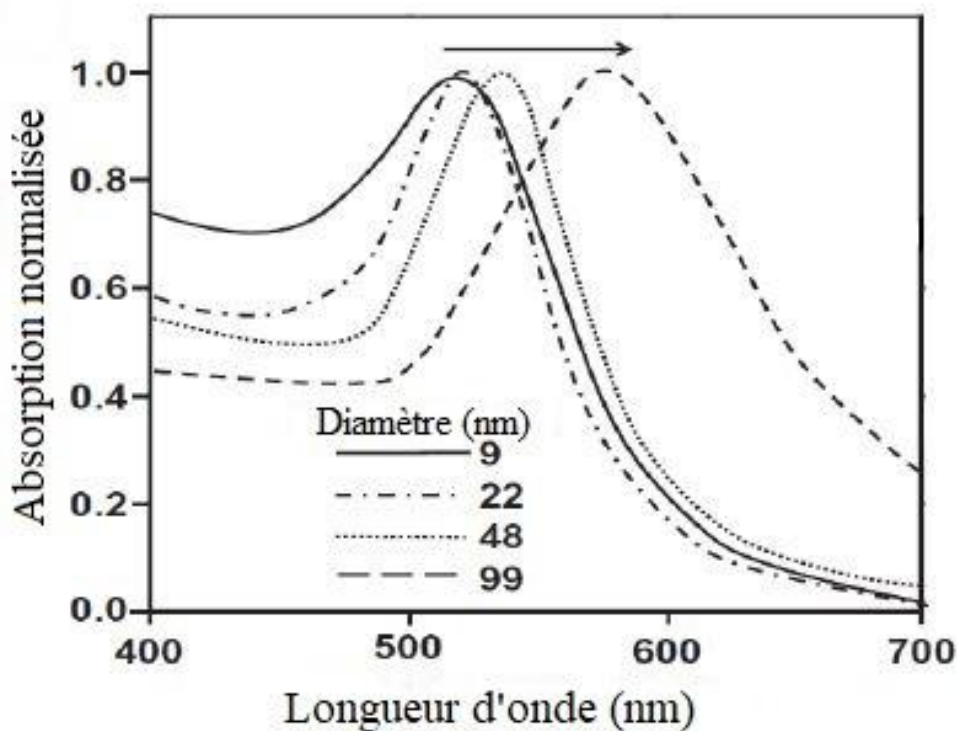


Figure I.11 : Spectres d'absorption de nanoparticules d'or sphériques de diamètres différents [80].

Dès que l'objet présente une anisotropie de forme ou encore $R \gg \lambda$ (figure I.12)&(figure I.13) on aura affaire à des résonances plasmon distinctes[81, 82].

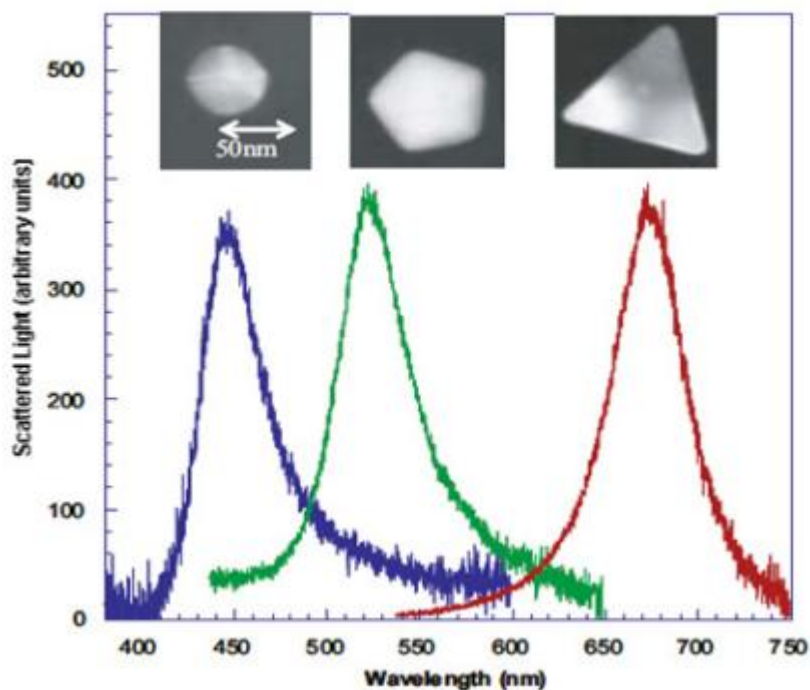


Figure I.12 : Spectres de diffusion de nanoparticules d'argent individuelles de différentes formes [81].

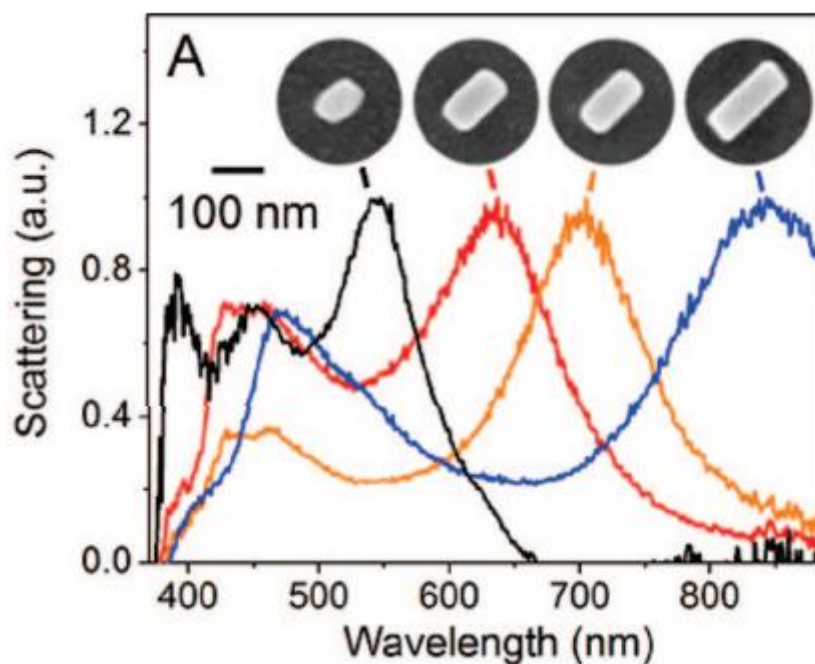


Figure I.13 : Images MEB de nanobarres d'argent individuelles avec leurs spectres de diffusion normalisés correspondants[82].

I.8.3 Influence du milieu environnant des NPs

La réponse optique des nanoparticules métalliques est modifiée de manière significative par l'environnement local parce que l'interaction entre les NPs a lieu principalement au voisinage de l'interface métal/diélectrique. Cela est directement lié à l'indice optique du milieu diélectrique, la résonance se décale vers les grandes longueurs d'onde et sa largeur s'accroît pour un changement croissant de l'indice de réfraction (voir la figure I.14).

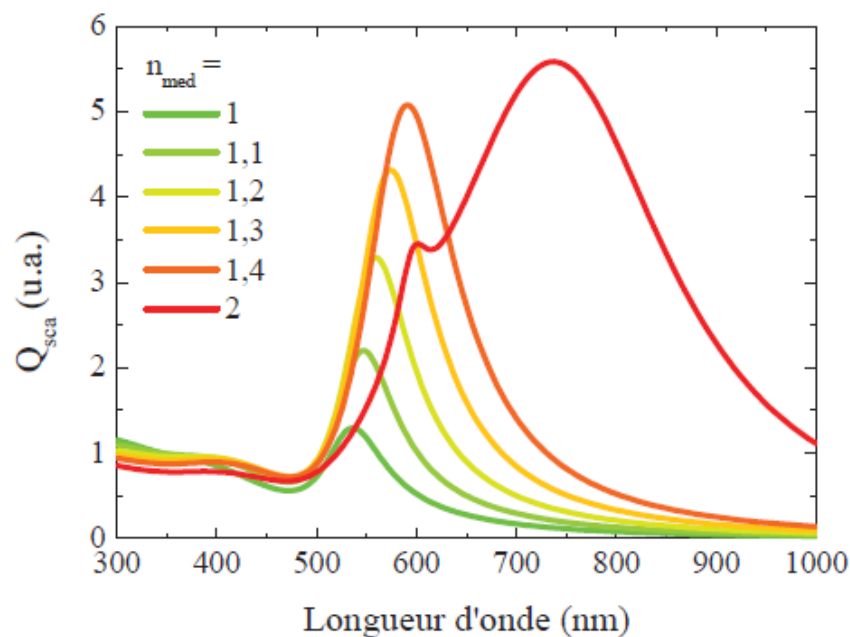


Figure I.14 : Section efficace de diffusion des particules d'Au de 100 nm dans un milieu d'indice croissant [83].

I.9 Les applications des propriétés plasmoniques des nanoparticules métalliques

Les applications fondées sur les effets plasmoniques des nanostructures métalliques sont nombreuses car elles présentent plusieurs caractéristiques intéressantes à savoir, la grande sensibilité de leur réponse optique au milieu environnant, l'exaltation locale du champ EM et leur biocompatibilité (en particulier pour l'Au qui est chimiquement inerte). Parmi les applications qui pourraient s'avérer substantielles, on peut citer :

- Les guides d'ondes plasmoniques [84].
- Détecteurs/marqueurs chimiques ou biologiques [85, 86].
- Biomédical (traitement du cancer par hyperthermie) [87].
- Les cellules solaires photovoltaïques organiques et inorganiques [88, 89].
- Superlentilles [90].

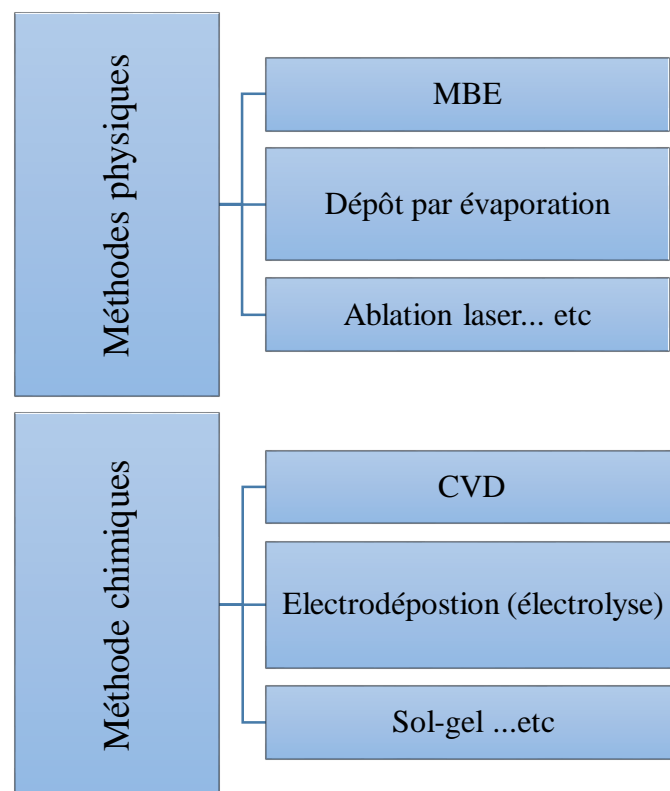
- Capteurs [91].
- La spectroscopie Raman exaltée de Surface (SERS) [92].

Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces de ZnO et des nanoparticules d'Ag et Au

II. Introduction

Dans l'industrie, on choisit les matériaux en fonction de l'usage, des coûts de la matière primaire et de la fabrication d'un produit. Donc, il est nécessaire de connaître les propriétés de ces matériaux. Les différentes techniques de caractérisation mesurent ces propriétés et facilitent ainsi leur classification en matériaux pour l'optique, la photonique, l'électronique, l'optoélectronique ... etc. La fabrication des nanostructures en utilisant l'approche ascendante (Bottom-Up) a été un domaine de recherche essentiel au cours de ces dernières années et a trouvé de nombreuses applications suite à l'amélioration des propriétés des matériaux.

En général, un matériau sous forme de couches minces peut être élaboré par deux voies : dépôt de la phase vapeur (méthode physique) et dépôt de la phase chimique (méthode chimique). Le schéma ci-dessous résume les principaux procédés d'élaboration dans les deux approches.



FigureII.1 : Méthodes générales de dépôt de couches minces.

Dans ce qui suit, on va donner une brève définition des méthodes illustrées ci-dessus tout en se basant sur la technique sol-gel suivie pour élaborer nos échantillons.

II.1 Méthodes physiques :

II.1.1 Épitaxie par jet moléculaire (MBE)

Il s'agit de construire des matériaux en manipulant des atomes et des molécules. Sur un substrat chauffé à quelques centaines de degrés Celsius, un ou plusieurs jets moléculaires issue du chauffage des matériaux à déposer (chauffés de sorte qu'ils se présentent sous forme de gaz) projetant différents types de molécules sur ce substrat dans un vide très poussé (10^{-10} torr) (figure II.2).

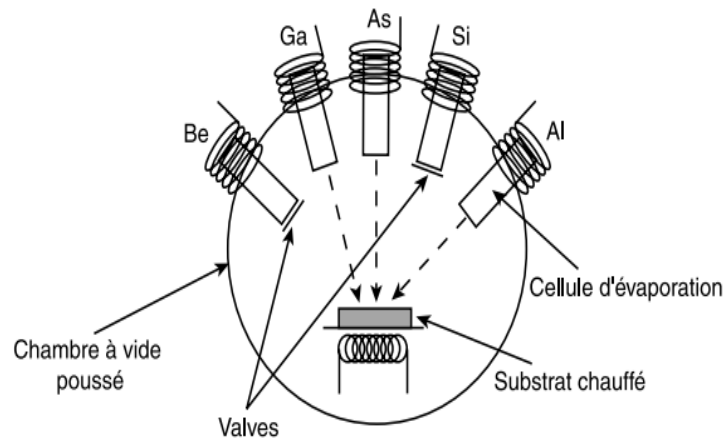


Figure II.2 : Schéma de fonctionnement d'un bâti d'épitaxie par jet moléculaire [93].

II.1.2 Dépôt par évaporation

C'est une technique très utilisée en industrie (micro-usinage). Elle consiste à évaporer sous vide une source chauffée à haute température. Ensuite, le dépôt se fait par condensation des molécules de vapeur de la matière évaporée et conduit à la formation d'une couche mince sur un substrat.

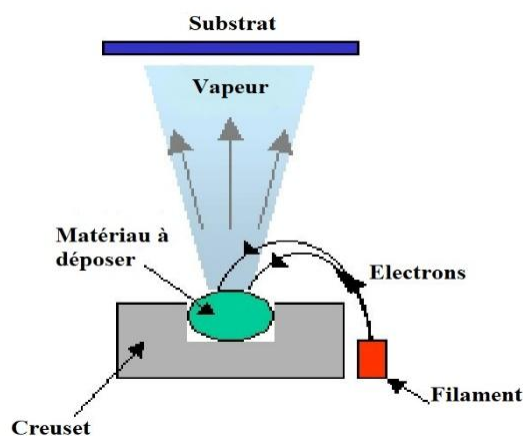


Figure II.3 : Bâti de dépôt par évaporation thermique [94].

II.1.3 Ablation laser

Le principe du dépôt de couches minces par ablation consiste à focaliser un faisceau laser impulsionnel sur une cible placée à l'intérieur d'une chambre ultravide. Les espèces ablatées (vaporisées) sont ensuite éjectées sur un substrat placé en vis-à-vis. L'avantage de cette technique est la possibilité d'obtention des couches minces de même stœchiométrie (absence de contaminations) et la possibilité de déposer des hétérostructures.

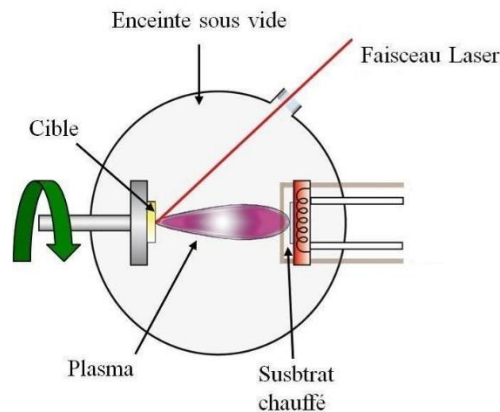


Figure II.4 : Le principe de l'ablation laser [95].

II.2 Méthodes chimiques

II.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

C'est un procédé qui consiste à élaborer des couches minces en faisant intervenir des réactions chimiques entre des précurseurs (de différents éléments chimiques) sous formes gazeuses pour former des films déposés sur un substrat. Cette technique est un excellent moyen pour obtenir des couches minces ayant de meilleures qualités, mais la méthode nécessite des dispositifs expérimentaux assez complexes et coûteux.

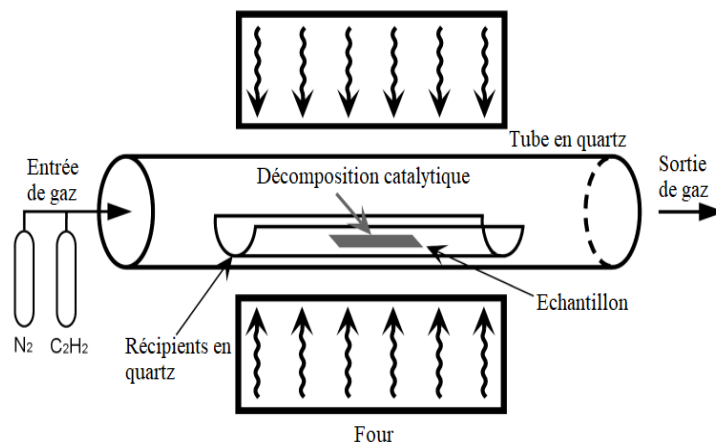


Figure II.5 : Schéma de principe de l'appareil de dépôt chimique en phase vapeur [96].

II.2.2 Électrodéposition (électrolyse)

C'est une technique qui permet de déposer une ou plusieurs couches métalliques sur un substrat conducteur (qui est souvent un métal) par l'intermédiaire d'une solution électrolytique. La qualité et l'épaisseur de la couche dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique comme la densité du courant, la température, la concentration et composition chimique de l'électrolyte.

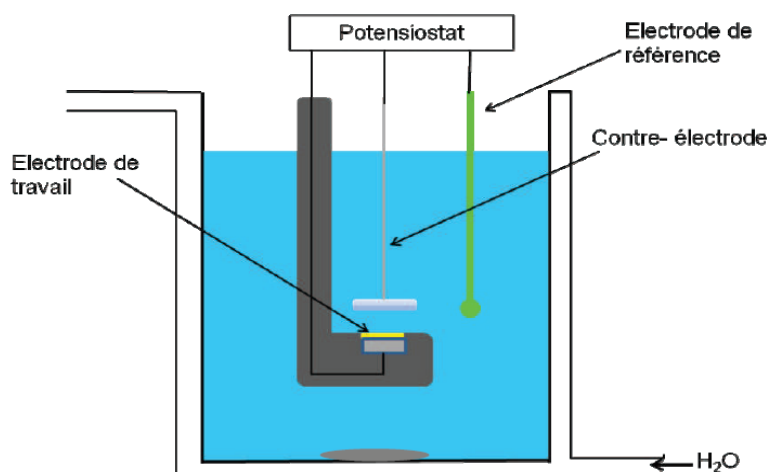


Figure II.6 : Montage à trois électrodes servant à la réalisation de l'électrodéposition [97].

II.2.3 La technique sol-gel : historique et définition

Le premier alcoxyde métallique a été préparé à partir de SiCl_4 et d'alcool par le chimiste français J.J. Ebelmen en 1845 [98]. Ci-dessous ses observations [99]:

« Sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide et transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide »

Un siècle après, Geffcken a finalement reconnu dans les années 1930 que les alcoxydes pouvaient être utilisés dans la préparation de films d'oxyde [100]. En 1939, le procédé sol-gel a été développé par la société Schott Glass en Allemagne pour la réalisation de rétroviseur automobile, et la technique a été très bien comprise comme l'explique l'excellente revue « Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing » [100]. La méthode sol-gel est développée durant ces 50 dernières années pour la préparation des verres, des céramiques et des composés hybrides organo-minéraux [98].

Dans sa définition, le terme sol-gel est l'abréviation de « solution-gélification » : c'est le passage de l'état liquide (précurseurs en solution) à l'état gel (structure tridimensionnelle) en passant par des réactions d'hydrolyse et de condensation dans les conditions dites de chimie

douce. Dans cette technique, la nature du précurseur, le solvant et les paramètres environnants (humidité et température...etc) jouent un rôle important dans la synthèse du matériau final.

II.2.3.1 Réalisation des matériaux par sol-gel

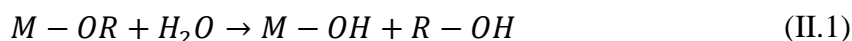
L'élaboration des matériaux par le procédé sol-gel passe par quatre étapes importantes :

- 1- Hydrolyse et condensation des molécules (formation d'un sol).
- 2- Gélification (transition sol-gel).
- 3- Vieillissement.
- 4- Séchage et calcination.

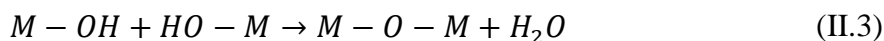
II.2.3.2 La synthèse du « sol »

La synthèse du sol se fait à température ambiante, le mécanisme chimique de transformation est équivalent à une substitution nucléophile à deux étapes :

a- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation et se représente comme suit :



b- La condensation- polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes et se schématise par la réaction suivante :



Les alcoxydes métalliques sont des précurseurs qui réagissent facilement avec l'eau. La réaction est appelée hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH, car un ion hydroxyle se fixe à l'atome de métal. M définit le métal, R représente un proton ou un autre ligand (si R est un alkyle, le -OR est un groupe alcoxy) et ROH est un alcool. Selon les conditions initiales, l'hydrolyse peut se terminer ou s'arrêter alors que le métal n'est que partiellement hydrolysé.

Les réactions de condensation consistent en la conversion des fonctions hydroxy conduisant à la formation des liaisons (M-O-M). Les groupements actifs générés au cours d'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau, soit avec la molécule d'alcoxyde M-OR en donnant une molécule d'alcool.

Les principaux paramètres qui influent sur la cinétique des réactions mises en jeu sont : la température, le choix d'alcoxyde et sa concentration, le catalyseur, le solvant, pH ...etc.

II.2.3.3 Gélification (la transition sol-gel)

La transition s'effectue lorsque le système se transforme d'une phase unique 'le sol' en une biphasé 'sol-gel' pour former une matrice poreuse imbibée de solvant. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation et à mesure que le sol s'aggrave, la viscosité augmente jusqu'à ce qu'un gel se forme. Les molécules forment des germes qui, ensuite, se développent en amas de particules. Quand la taille des amas devient infinie, la viscosité de la solution est aussi infinie, on parle alors du point de transition sol-gel.

II.2.3.4 Vieillissement

Le mode opératoire suivi influe directement sur les deux étapes clés du procédé à savoir les réactions en solution et *le vieillissement* du gel. Au cours de la phase de vieillissement, la structure du gel peut se modifier. A ce stade, les réactions d'hydrolyse et de condensation sont réversibles. Il s'agit du phénomène de dissolution-reprécipitation, là où les particules élémentaires en solution forment un réseau solide plus stable thermodynamiquement par dissolution des petites particules dans les plus grosses (mûrissement d'Ostwald). Les changements structuraux qui se produisent pendant le vieillissement ont un effet important sur l'étape de séchage.

II.2.3.5 Traitement thermique :

a- Séchage

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient massives, en couches minces ou en poudre. Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés. Le séchage est un traitement thermique à basse température en atmosphère contrôlée (à pression atmosphérique) pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure du gel. Après l'opération de séchage, les couches minces sont amorphes. Cependant, toutes les utilisations de ces matériaux se basent sur leurs propriétés à l'état cristallin. De ce fait, un traitement thermique approprié (recuit) est nécessaire pour obtenir le matériau désiré.

b- Recuit ou calcination

Le recuit sert à éliminer les espèces organiques présentes et à la densification du matériau. Les températures de densification dépendent du type de matériau et des propriétés visées. Les recuits réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C sont appelés recuits conventionnels. Alors qu'à des températures supérieures, ces recuits sont appelés recuits à hautes températures.

II.3 Méthodes de dépôt des couches minces par voie sol-gel

Plusieurs techniques ont été développées pour le dépôt des couches minces par voie sol-gel. Cette dernière méthode, est particulièrement bien adaptée pour la réalisation de couches minces. Il existe deux techniques principales :

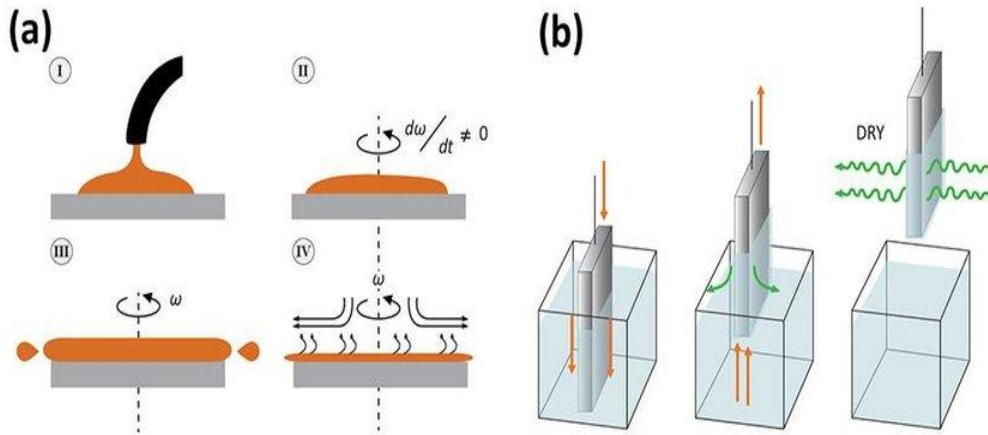


Figure II.7 : (a) Spin-coating et (b) dip-coating, les deux procédés de dépôt des films minces [101].

II.3.1 Spin-coating (tournette)

Un excès de solution est déposé sur un substrat plan de petite surface (quelques cm^2), puis centrifugé avec une faible vitesse au départ pour bien étaler la solution (figure II.7 (a)). Ensuite, la rotation est accélérée pour permettre l'éjection de l'excès du sol et la formation d'un film uniforme et d'épaisseur faible.

II.3.2 Dip-coating (trempage-retrait)

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le «sol» pour un temps donné et à le remonter avec une vitesse constante pour obtenir un film d'épaisseur régulière (la vitesse de retrait dépend directement de la viscosité de la solution)(figure II.7 (b)). En présence d'un liquide *Newtonien* dont la viscosité η est élevée et la vitesse de tirage V_0 est suffisamment importante, l'épaisseur h du film est gouvernée par la vitesse de tirage et la force de la pesanteur g :

$$h = 0,8 \sqrt{\frac{\eta V_0}{\rho g}} \quad (\text{II.4})$$

Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles, on tient compte de la tension superficielle γ_{LV} selon la relation de Landau-Levitch suivante :

$$h = 0,94 \frac{(\eta V_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \sqrt{(\rho g)}} \quad (\text{II.5})$$

La figure II.8, schématise l'étape de dépôt stable du processus dip-coating. Les espèces polymériques diluées composent le liquide déposé sur le substrat, subit une évolution rapide par drainage, évaporation des solvants et d'autres réactions de condensation. Il y a formation d'un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques rempli de solvant qui sera éliminé par séchage.

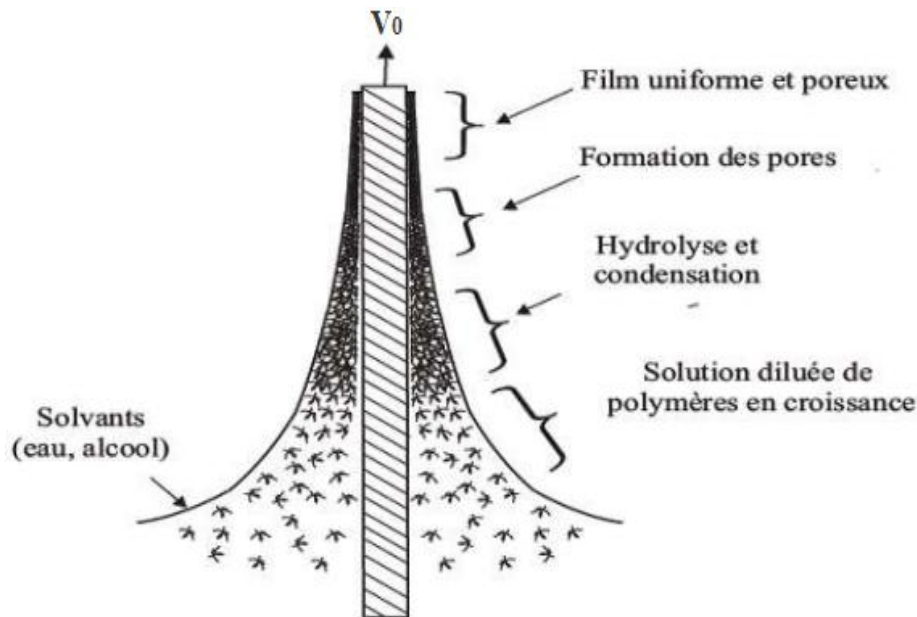


Figure II.8 : Formation du film mince lors du retrait du substrat par dip-coating [102]

II.4 Méthodes de synthèse des nanoparticules de métaux nobles

Les nanoparticules de métaux nobles ont aussi reçu une grande popularité. Les nanoparticules métalliques ont montré certaines propriétés qui ouvrent de nombreuses nouvelles voies dans les différents domaines de la nanotechnologie. Plusieurs méthodes physiques et chimiques ont été utilisées pour synthétiser et stabiliser les nanoparticules métalliques en particulier: la décomposition thermique [103], l'ablation au laser [104], la réduction sonochimique et d'autres techniques qui utilisent le dépôt physique et chimique en phase vapeur ainsi que la réduction par des agents réducteurs [105-107]. La réduction chimique à l'aide de divers agents réducteurs organiques et inorganiques est la plus privilégiée. C'est une méthode simple et économique, et elle permet un meilleur contrôle de la taille et de la distribution de la taille en optimisant les paramètres expérimentaux. Dans ce qui suit on va citer quelques méthodes chimiques pour la synthèse des colloïdes métalliques.

II.4.1 Méthode Turkevich (Synthèse par la voie citrate)

Cette méthode de synthèse a été formalisée en 1951 par J. Turkevich. Bien qu'elle puisse sembler ancienne, elle est largement utilisée car elle permet la réduction de l'or sous forme HAuCl_4 (Au^{3+}) en Au^0 par le citrate de sodium (il joue le rôle d'un agent réducteur et stabilisant au même temps) et d'obtenir des nanoparticules d'or entre 15 et 150 nm avec une grande simplicité et rapidité [108]. Cette taille peut être diminuée en présence d'acide tannique [109, 110].

II.4.2 Méthode Brust (Synthèse par la voie NaBH_4)

La méthode de synthèse la plus connue dans la réduction des ions métalliques par les borohydrures de sodium est celle développée par Brust et al. [111]. Elle facilite la synthèse de nanoparticules de petites tailles (1-5 nm) à température ambiante. Cependant, il est très difficile de contrôler la taille des particules du fait de la cinétique rapide de la réaction.

II.4.3 Procédé Polyol

La voie de synthèse polyol a été introduite pour la première fois en 1989 par le groupe Fievet, qui a utilisé le terme polyol pour la synthèse des NP métalliques [112]. La méthode du polyol consiste à mettre en suspension le précurseur métallique en utilisant des alcools (éthylène glycol (EG), propylène glycol (PG), butylène glycol (BG), di-éthylène glycol (DG)...etc) à température modérées (chauffage à reflux) pour produire des nanoparticules. Le polyol joue un double rôle : il est à la fois solvant et agent réducteur du précurseur utilisé [113].

II.5 Techniques de caractérisation

II.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est utilisée pour l'étude des matériaux cristallins. La diffraction ne peut se produire que si les rayons X sont diffusés par un réseau périodique de particules. Les rayons X incidents diffusés sur différents plans constitutifs du matériau interfèrent les uns avec les autres d'une manière constructive ou destructive (figure II.9). Des maxima d'interférences (pics de diffraction) apparaissent dans certaines directions, et ne dépendent que de la distance entre les plans cristallins et de l'angle incident du faisceau de rayons X. Ces directions sont données par les conditions de Laüé, dont on peut déduire la relation de Bragg :

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

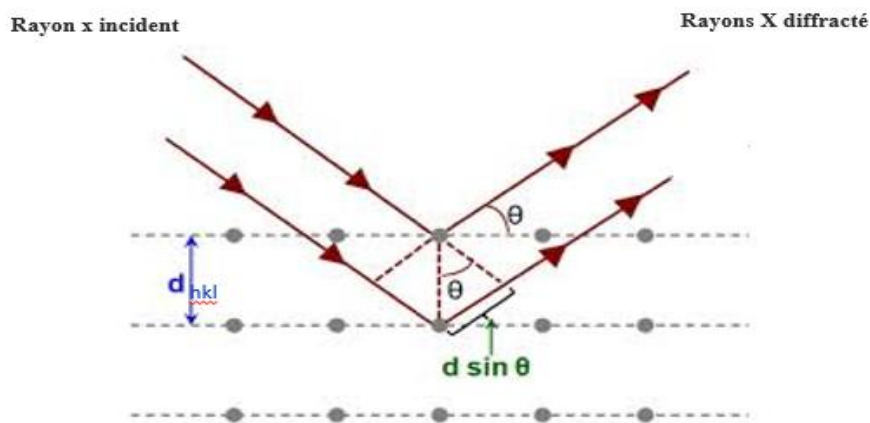


Figure II.9 : Diffraction des rayons X sur les plans réticulaires (hkl)[114].

La largeur à mi-hauteur (FWHM) d'un pic de diffraction est inversement reliée à la taille des grains. La taille moyenne de grains D peut être estimée à partir de FWHM selon la formule de Scherrer :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \sin \theta} \quad (\text{II.7})$$

Avec λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X utilisés ($1,5406 \text{ \AA}$), θ est l'angle de diffraction exprimé en radians et β est la largeur à mi-hauteur en radians. Pour les films minces d'oxyde de zinc (ZnO) de structure cristalline hexagonale Wurtzite, les paramètres de maille a et c sont déduits par les relations suivantes :

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (\text{II.8}) \quad a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad (\text{II.9})$$

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

La contrainte peut être obtenue par la formule suivante :

$$\varepsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c_0} \times 100\% \quad (\text{II.10})$$

où c est le paramètre de maille des films de ZnO qui a subi une contrainte, calculé à partir des données de diffraction des rayons X et $c_0 = 5.2066 \text{ \AA}$ est le paramètre de maille de ZnO de la fiche JCPDS N° : 36-1451.

La caractérisation structurale de l'ensemble des échantillons étudiés dans ce travail a été réalisée à l'aide de deux diffractomètres, PANalytical X'Pert Pro MPD et Rigaku Mini flex-II en utilisant la radiation k_α de cuivre de longueur d'onde ($\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$).

II.5.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Dans la technique MEB, un faisceau d'électrons avec une énergie allant jusqu'à 40 keV est concentré et balaye l'échantillon dans des lignes parallèles. Plusieurs signaux sont générés suite à l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon apportant des informations sur sa topographie ou sur sa composition chimique selon le détecteur qui est activé (figure II.10).

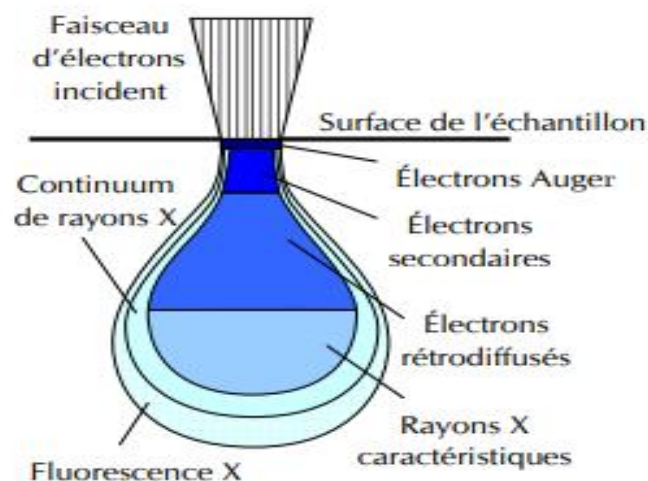


Figure II.10 : L'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon dans un microscope électronique à balayage[115].

Ces signaux sont collectés pour former des images de surface, ce sont principalement :

- Les électrons secondaires avec une énergie de quelques dizaines d'eV : ces électrons ne peuvent parcourir qu'un faible trajet dans l'échantillon. Les images obtenues représentent donc essentiellement la topographie de l'échantillon.
- Les électrons rétrodiffusés du faisceau primaire. Afin de récolter le maximum d'électrons rétrodiffusés, le détecteur est généralement placé à la verticale de l'échantillon. La composition chimique est bien distinguée par le contraste de phase visualisé sur les images récoltées (les zones de l'échantillon avec numéro atomique élevé seront donc plus blanches que celles ayant un numéro atomique faible).
- Les rayons X caractéristiques de l'échantillon : le faisceau d'électrons est capable d'éjecter des électrons situés sur les couches électroniques plus profondes des atomes constituant le matériau observé. Lorsqu'un électron est éjecté, il est remplacé par un électron d'une couche supérieure. Un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux couches est émis.

La morphologie de surface des films a été analysée avec un microscope électronique à balayage à émission de champ (FESEM, Jeol JSM7401F) à l'Institut National de Recherche Scientifique INRS à Montreal Canada. Les histogrammes de distribution des grains ont été déterminés à l'aide d'un logiciel de détection de taille des particules (SPIP, Image Metrology).

II.5.3 Microscope à force atomique

La microscopie à force atomique est une méthode dont le principe repose sur l'interaction d'une pointe avec l'échantillon, permettant de réaliser une cartographie (topographie de l'échantillon) tridimensionnelle d'un matériau à l'échelle nanométrique. Ce type de microscope mesure le champ de force qui s'établit entre les atomes de surface de l'échantillon et l'extrémité de la pointe située directement en dessus. Cette technique permet de travailler sous vide, à l'air ambiant et dans des milieux liquides.

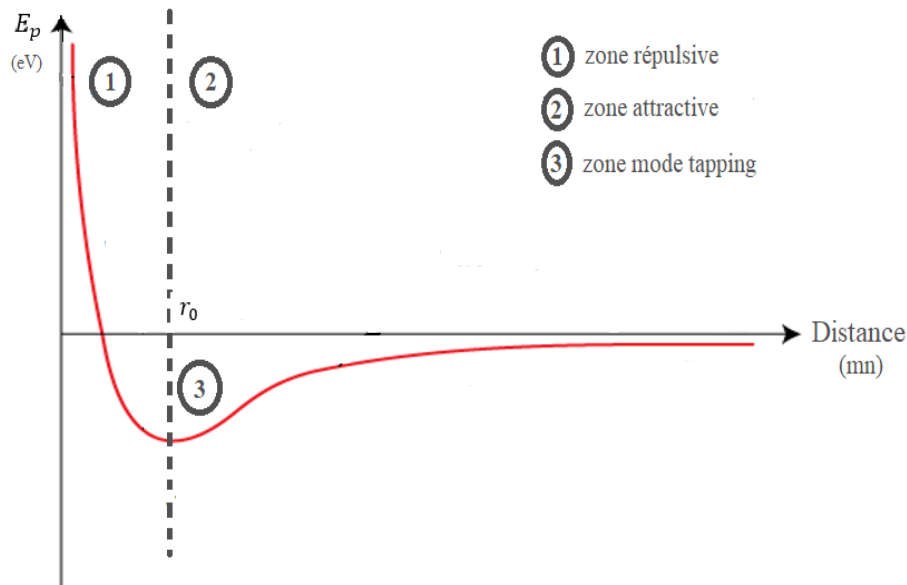


Figure II.11 : Courbe de Lennard-Jones [116].

Il existe de nombreuses forces qui entrent en jeu dans le processus de mesure. Ces forces sont liées aux atomes constituant l'extrémité de la sonde et les atomes de l'échantillon simultanément et dépendent du milieu de mesure. Selon leur distance, le champ des forces émis provoque l'attraction ou la répulsion de deux atomes. La force exercée par ces deux atomes est représentée par l'énergie en fonction de leur distance à travers le potentiel de Lennard Jones (figure II.11 ci-dessus) [117].

Proposé pour la première fois en 1924, le modèle de Lennard-Jones décrit d'une manière approximative les interactions entre une paire d'atomes ou de molécules neutres. L'expression la plus courante du potentiel de Lennard-Jones est la suivante :

$$E_p(r) = 4E_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{II.11})$$

Où E_0 représente la profondeur du potentiel d'interaction, r_0 la distance finie à laquelle le potentiel interparticulaire est nul (égalité des forces attractive et répulsive) et r représente la distance entre les particules.

A l'air ambiant, les principales forces gouvernant le processus de mesure sont les suivantes :

- Les forces de Van der Waals : sont des forces électromagnétiques, agissantes sur de très grandes distances, pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètres.
- Les forces de répulsion : en rapprochant la pointe de la surface à quelques angströms (10^{-10} m), les nuages électroniques des atomes de la pointe commencent à recouvrir ceux de la surface de l'échantillon créant une force répulsive qui augmente rapidement, si l'on continue de rapprocher les deux objets.

Il existe d'autres forces telles que les forces de capillarité, les forces électrostatiques et forces magnétiques.

La morphologie de surface et la rugosité des films étudiés ont été analysées avec un microscope à force atomique (AFM, Veeco Digital Instruments) de l'Institut National de Recherche Scientifique INRS à Montreal Canada.

II.5.4 Spectrophotométrie UV-Visible

Dans cette analyse non destructive, l'échantillon est simplement exposé à un rayonnement électromagnétique (UV, Visible, IR).

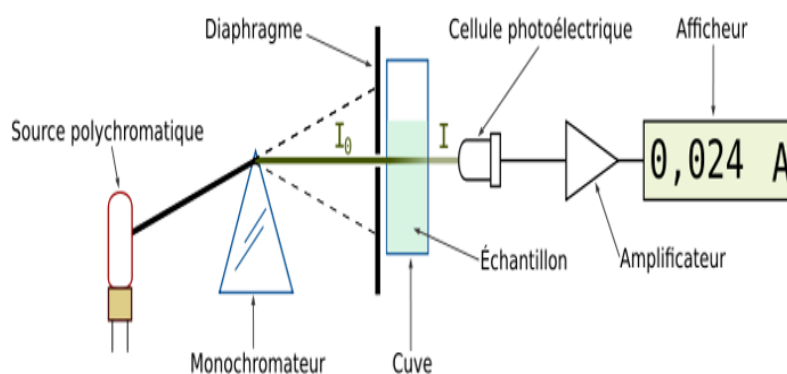


Figure II.12 : Principe d'un spectrophotomètre[118].

Le spectrophotomètre est constitué d'une source (lampe de deutérium et de tungstène) qui génère une large bande électromagnétique. Un monochromateur (un prisme) est utilisé pour disperser la lumière continue provenant de la source.

Dans un spectrophotomètre à double faisceau (figure II.13), la lumière sélectionnée est séparée en deux faisceaux qui traversent l'échantillon et la référence respectivement afin d'optimiser les résultats de mesure. Le détecteur convertit le signal lumineux en un signal électrique à l'aide d'une cellule photoélectrique (photodiode) et un amplificateur permet de comparer l'intensité de radiation de sortie par rapport à l'intensité d'émission de la source.

Un spectrophotomètre permet de mesurer et tracer la transmission et l'absorption d'un échantillon et de calculer la largeur de sa bande interdite (matériau semiconducteur) et les indices optiques.

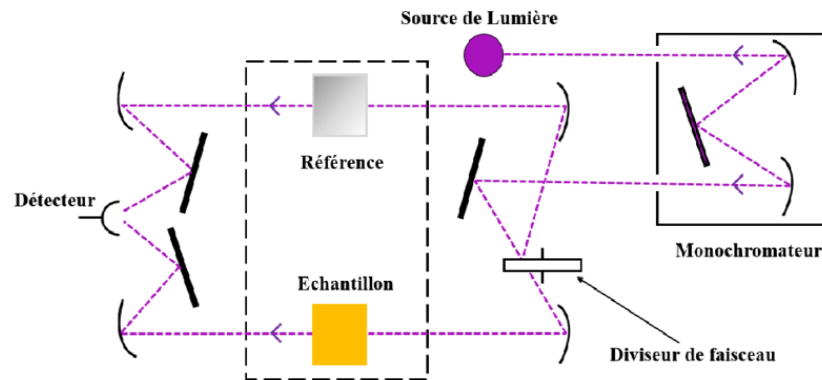


Figure II.13 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau[119].

Les spectres de transmission optique des films de ZnO dopé Au ont été mesurés par un spectrophotomètre UV – Vis (Safas UVmc2) dans la plage de longueurs d'onde de 200 à 1100 nm du laboratoire de Génie de l'Environnement de l'université A. Mira -Béjaia.

II.5.5 Photoluminescence (PL)

C'est une technique non destructive qui peut être utilisée pour caractériser les paramètres d'un matériau en étudiant sa structure électronique[120]. Elle résulte de l'excitation optique d'un matériau par une source lumineuse.

Le gap optique des semiconducteurs est délimité par la bande de valence « BV » et la bande de conduction « BC », entrecoupé par des niveaux de défauts présents dans le matériau (niveaux accepteurs près de la BV et donneurs près de la BC). Compte tenu des impuretés présentes ; la longueur d'onde d'émission peut être accordée sur une large plage du spectre.

La transition bande à bande apparaît lorsque la température de l'échantillon dépasse celle associée à l'énergie d'activation des impuretés. Lors de l'excitation, un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction (niveau d'énergie supérieur), une paire électron-trou se forme alors. Le retour à l'état fondamental nécessite la recombinaison de cette paire électron-trou en émettant un photon caractéristique de la transition considérée et de la chaleur. Cette relaxation est appelée photoluminescence (PL). La figure II.14 ci-dessous schématise le phénomène de la photoluminescence.

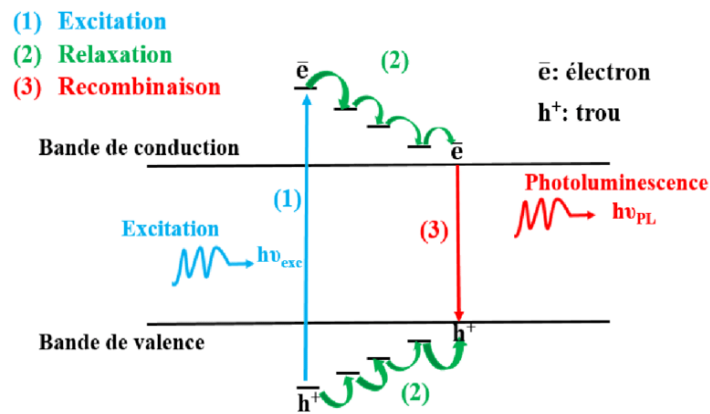


Figure II.14 : Représentation schématique du principe de la photoluminescence [119].

Les propriétés de photoluminescence ont été mesurées à la température ambiante à l'aide d'un monochromateur TRIAX 550 Horiba – Jobin Yvon de l'université Clermont Auvergne, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, France. Une partie des échantillons investigués est caractérisé et à l'aide d'un spectrofluorophotomètre SHIMADZU RF-6000 du Laboratoire de physico chimie des matériaux et catalyse de l'université A. Mira Béjaia.

II.5.6 Spectroscopie Raman

Lorsqu'un faisceau monochromatique intense (provenant d'une source laser) traverse une matière il interagit avec les modes de vibration des molécules de la substance. La spectroscopie Raman utilise la diffusion inélastique des photons. Si l'on analyse la lumière diffusée, on observe un spectre de raies appelé spectre Raman.

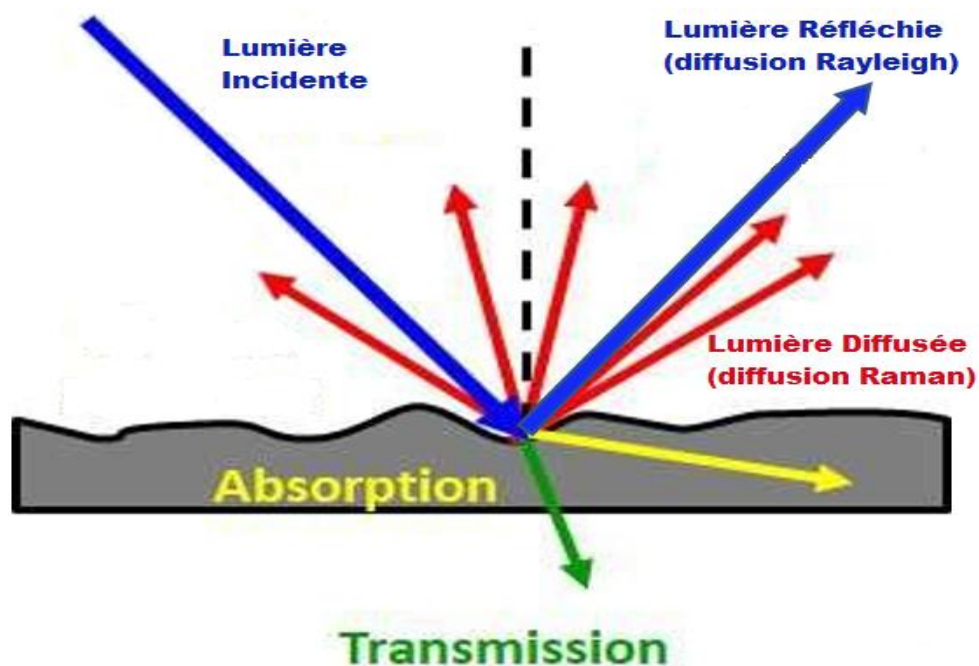


Figure II.15 : La diffusion Raman [121].

Les bandes Raman observées correspondent à l'écart en énergie entre les niveaux vibrationnels de la molécule analysée. L'analyse de cette lumière diffusée met en évidence deux types de signaux : le premier est de même longueur d'onde que le faisceau excitateur correspond à la diffusion élastique Rayleigh ; le second c'est la diffusion inélastique ou la diffusion Raman. Dans cette technique de spectroscopie vibrationnelle, la matière absorbe ou cède de l'énergie aux photons incidents produisant une émission à une fréquence plus faible (raie Stokes) ou plus élevée (raie anti-Stokes) que celle de la radiation incidente (figure II.16 ci-dessous). Comme indiqué sur cette figure II.16, l'excitation dans l'infrarouge correspond à un saut entre niveaux d'énergie virtuels. La molécule peut absorber une fraction d'énergie (ΔE) du rayonnement incident, qui représente un saut énergétique entre deux niveaux d'énergie permis (de rotation ou de vibration translation). C'est les raies Stokes. Les raies anti-Stokes peuvent avoir lieu si une molécule excitée (très peu probable) cède de l'énergie à un photon incident.

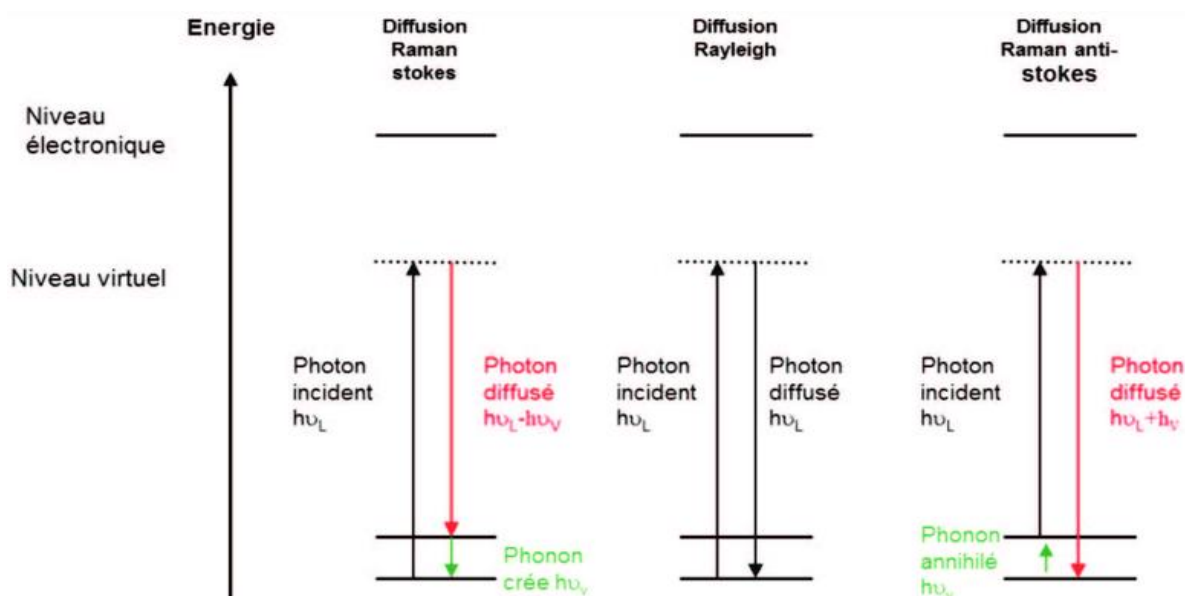


Figure II.16 : La diffusion Rayleigh, Raman Stokes et Raman anti-Stokes [122].

Les spectres Raman ont été enregistrés à la température ambiante avec un spectromètre Senterra à microscope Raman BrukerOptik GmbH utilisant un objectif Olympus 100 × MPLN. Un laser à He-Cd ($\lambda = 325 \text{ nm}$) a été utilisé comme source d'excitation.

II.5.7 Potentiel Zêta et Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

II.5.7.1 Potentiel Zêta

Les particules colloïdales en suspension mises en mouvement induit par un courant électrique, possèdent une charge négative d'ions qui s'accroche à la particule formant ainsi une couche adhérente dite couche dense. Cette couche dense est entouré par des charges d'ions positifs stationnaires qui forment une couche non liée dite couche diffuse ou couche de Stern. En effet, l'ensemble de ces deux couches d'ions organisés s'appelle « double couche électrique » (voir la figure II.17 ci-après).

Le *potentiel Zêta* est la différence de potentiel entre le milieu de dispersion et le potentiel au plan de cisaillement qui délimite les deux couches denses et diffuse. Il permet de connaître l'acidité des produits étudiés et donne une information sur la stabilité d'un colloïde. Sa mesure permet donc de comprendre les causes de dispersion, d'agrégation ou de floculation d'une solution.

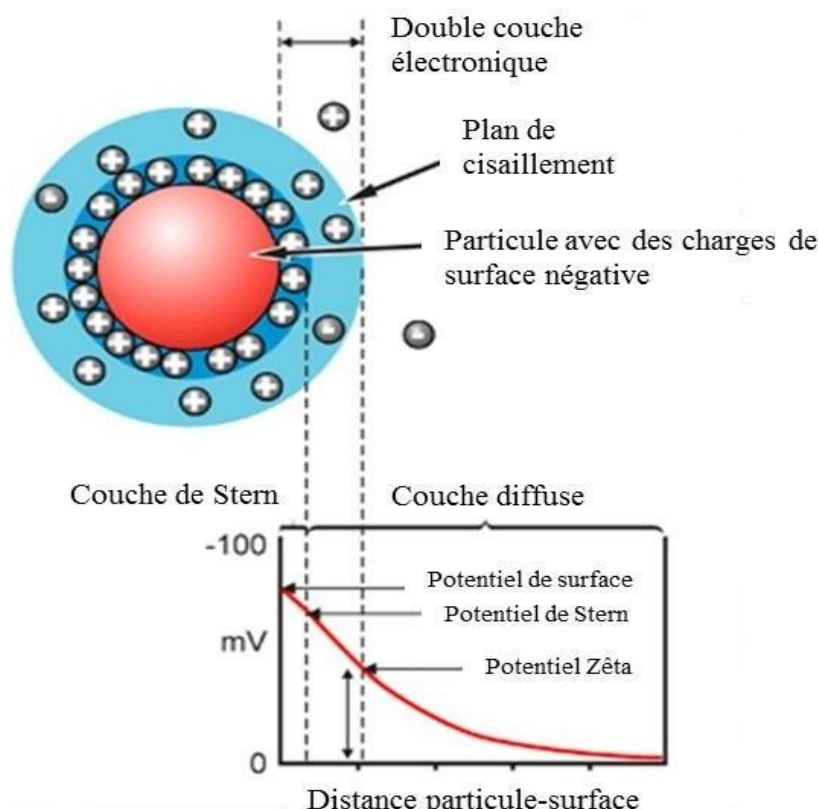


Figure II.17 : Schéma de la double couche et du potentiel Zêta[123].

II.5.7.2 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

C'est une méthode efficace utilisée pour déterminer la taille et la distribution de taille des particules en suspension par le mouvement Brownien et le décalage Doppler induit par un faisceau laser.

En effet, les particules en suspension dans une solution sont soumises aux chocs avec les molécules du solvant, c'est le mouvement Brownien. En 1905, Albert Einstein donna la description physique du mouvement Brownien. En assimilant les particules à des sphères dures sans interactions, Einstein a établi une relation entre le coefficient de diffusion D , le diamètre hydrodynamique des particules Φ et les propriétés du milieu liquide.

$$D = kT/3\pi\eta\Phi \quad (\text{II.12})$$

η est la viscosité du solvant, T la température du solvant, k la constante de Boltzmann.

Dans la mesure DLS, la lumière diffusée issue de l'interaction entre le faisceau monochromatique du laser et les nanoparticules en suspension est ensuite collectée par un détecteur à comptage de photons de haute sensibilité (voir le montage ci-dessous en figure II.18).

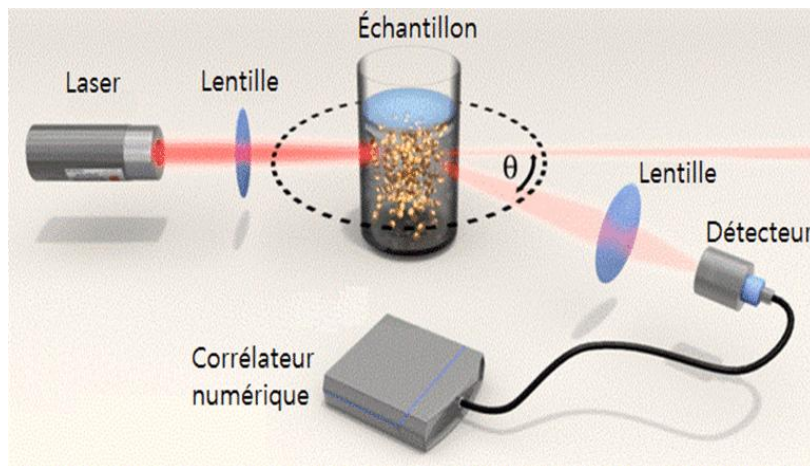


Figure II.18 : Dispositif typique de la technique de la (DLS) [124].

La figure II.19 ci-dessous illustre les trois étapes d'une mesure de DLS : le détecteur convertit les fluctuations d'intensité diffusée en un signal électronique qui est ensuite traité numériquement pour générer une fonction d'autocorrélation par une carte électronique dédiée. La dernière étape de traitement consiste à utiliser des algorithmes d'inversion qui permettent de « fitter » le corrélogramme et d'extraire le diamètre hydrodynamique ainsi que l'indice de polydispersité (PDI) des particules.

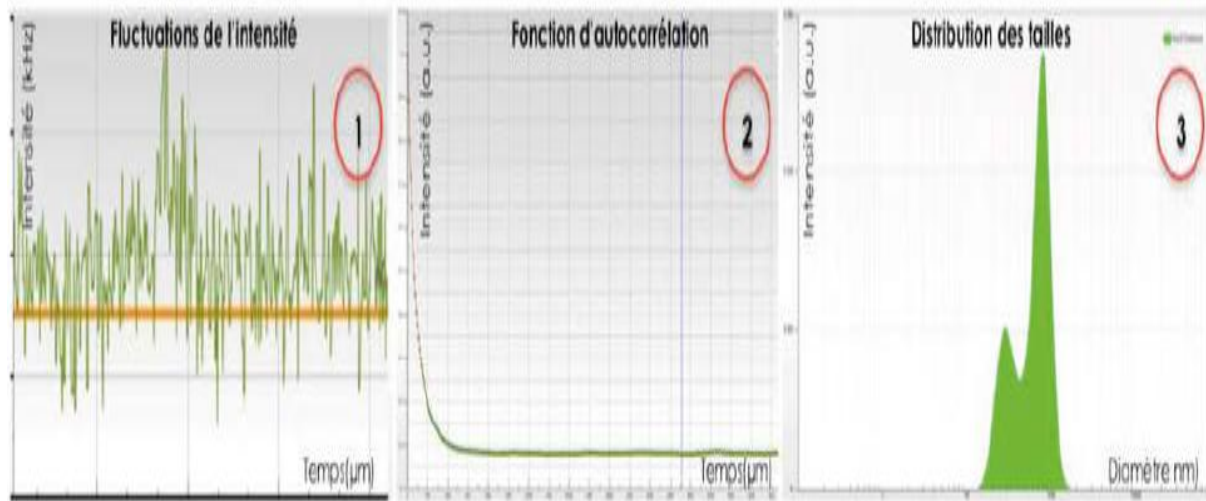


Figure II.19 : Les trois étapes d'une mesure par la DLS : acquisition (1), corrélation (2), inversion (3)[125].

La mesure de la taille et du potentiel zêta ont été effectués en utilisant un zétamètre de type HORIBA nanoPARTICA Sz-100 de l'unité de recherche des matériaux de l'université de Sétif 1.

II.5.8 Caractérisation électrique par Effet Hall

Edwin Herbert Hall en 1879 avait déterminé le signe des porteurs de charge d'un conducteur. La figure II.20 illustre le principe de l'expérience de Hall.

Dans un ruban conducteur parallélépipédique parcouru par un courant I et immergé dans un champ magnétique \vec{B} , une charge q est animée d'une vitesse \vec{v} . La force de Lorentz s'écrit :

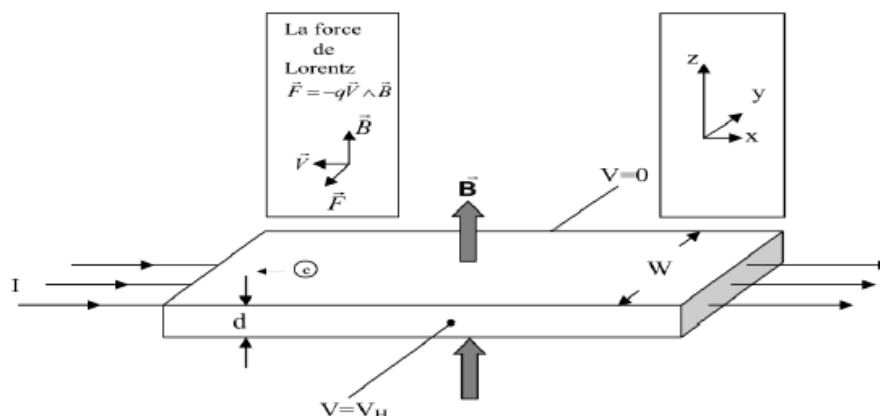
$$\vec{F}_m = \pm q \vec{v} \wedge \vec{B}$$


Figure II.20 : Mesure de la tension de Hall en géométrie parallélépipédique [126].

Ainsi les porteurs de charge, quel que soit leur signe, sont déviés vers l'une des surfaces latérales de la plaque métallique où ils s'accumulent, créant une tension perpendiculaire à la direction du courant et du champ magnétique. C'est la tension de Hall.

Le signe de cette tension va donc dépendre de celui de la charge des porteurs. La mesure de la tension de Hall V_H donne en effet accès aux paramètres principaux d'un semiconducteur, à savoir la nature des porteurs (électrons, trous) et leur densité N . En combinant cette mesure à celle de la résistivité, on peut remonter à leur mobilité μ .

La séparation des porteurs produit un champ électrique dans la direction y appelée champ de Hall. Son expression est donnée dans l'équation suivante :

$$E_y = R_H J_p B_z \quad (\text{II.13})$$

Pour un semiconducteur de type p : B_z est le champ magnétique appliqué suivant la direction z , J_p la densité de courant des trous mobiles, R_H le coefficient de Hall (négatif pour les électrons, positif pour les trous) qui dépend de la densité des porteurs n_s , la charge électrique q et l'épaisseur d de cette plaque, donnée par l'équation suivante :

$$R_H = \frac{d}{qn_s} \quad (\text{II.14})$$

Lorsque R_H est de signe négatif (porteurs de charges négatives) on parle d'effet Hall normal et lorsqu'il est de signe positif (porteurs de charges positives), on parle d'effet Hall anormal. La tension de Hall V_H est déterminée expérimentalement en mesurant le champ électrique induit par l'application d'un champ magnétique. Un V_H positif indique une conduction de type p et V_H négatif indique un matériau de type n. La densité des porteurs n_s (en cm^{-3}) est alors donnée par :

$$n_s = \frac{IB}{qV_H} \times 10^{-4} \quad (\text{II.15})$$

Où : I est le courant injecté, B le champ magnétique appliqué, V_H est la tension de Hall. Afin de déterminer la concentration des porteurs volumiques majoritaires en cm^{-3} , on utilise l'équation suivante :

$$n_b = \frac{n_s}{d} \quad (\text{II.16})$$

Les mesures électriques par effet Hall ont été effectuées à la température ambiante à l'aide d'un système Ecopia HMS-5000 dans la configuration Van der Pauw.

II.6 Synthèse des couches minces ZnO dopé Au et élaboration des nanoparticules de métaux nobles

L'intégralité des échantillons sont réalisés au niveau du laboratoire de Génie de l'Environnement de l'université de A. Mira Béjaia.

Les produits chimiques utilisés dans l'élaboration des couches minces de ZnO ainsi que les nanoparticules d'argent et d'or, sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : les produits chimiques utilisés pour la synthèse des échantillons.

	Protocole 1 : ZnO dopé Au	Protocole 2 : nanoparticules métalliques
Précurseur	-Acétate de zinc dihydraté Zn (CH ₃ COO), 2H ₂ O) (AnalaR NORMAPUR) - Chlorure d'or hydraté (III) (HAuCl ₄ , H ₂ O) (Sigma Aldrich)	-Nitrate d'argent (AgNO ₃) (Merck Millipore) -Chlorure d'or hydraté (III) (HAuCl ₄ , H ₂ O)(Sigma Aldrich)
Solvant	-Ethanol absolu(C ₂ H ₅ OH) (Merck Millipore) -Eau di ionisée	
Stabilisateur & Agent réducteur	-Monoéthanolamine (MEA, C ₂ H ₇ NO) (Sigma Aldrich)	-Poly(N-vinylpyrrolidone) (PVPMw = 40,000) (Spectrum Chemical) -Citrate de sodium (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇) (Merck Millipore) -Tétrahydruoborate de sodium (NaBH ₄)(Hefei TNJ Chemical Industry)

II.6.1 Elaboration des couches minces de ZnO dopé Au

Les produits chimiques cités ci-dessus sont mélangés dans des proportions atomiques et volumiques adéquates pour en obtenir des solutions avec différents pourcentages de dopage. Les masses de l'acétate de zinc et de chlorure d'or hydraté sont indiquées dans le tableau II.2 suivant :

Tableau II.2 : Masses et volumes des produits utilisés pour la préparation des sols.

Concentration de la solution(0,4M)	Masse d'acétate de zinc (g)	Volume d'éthanol (ml)	Volume de MEA (ml)	Masse de chlorure d'or hydraté (g)
ZnO pur	1,756	20 ml	0,48	/
ZnO :Au(10 %.at)	1,756	20 ml	0,48	0,2718
ZnO :Au(20 %.at)	1,756	20 ml	0,48	0,5366
ZnO :Au(30 %.at)	1,756	20 ml	0,48	0,8154
Concentration de la solution(0,75M)	Masse d'acétate de zinc (g)	Volume d'éthanol (ml)	Volume de MEA (ml)	Masse de chlorure d'or hydraté (g)
ZnO pur	3, 2926	20 ml	0,90	/
ZnO :Au(3 %.at)	3, 2926	20 ml	0,90	0,1529
ZnO :Au(6 %.at)	3, 2926	20 ml	0,90	0,3058

II.6.1.1 Elaboration des sols

Dans une fiole de 25 ml, on dissout une masse d'acétate de zinc dans un volume de 20 ml d'éthanol absolu ; le mélange est posé sur une plaque chauffante réglée à 50 °C et une vitesse d'agitation de 350 tr/min pendant 5 minutes. On rajoute le volume nécessaire de MEA à l'aide d'une pipette (goutte à goutte). On remarque que la couleur blanchâtre de la solution disparaît instantanément et la solution devient limpide. On laisse le mélange agiter d'une façon continue pendant 1 heure jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Pour le dopage, on ajoute au mélange précédent la source de dopage qui est le chlorure d'or hydraté. Le nouveau mélange est alors laissé sous agitation magnétique continue pendant une heure jusqu'à l'obtention d'une solution stable et homogène.

II.6.1.2 Nettoyage des substrats

Avant le dépôt des solutions, les substrats en verre ont subi un nettoyage minutieux pour éliminer toute trace de graisse et de poussière car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées. Le nettoyage de la surface du substrat se fait comme suit :

- Lavage avec du détergent puis rinçage à l'eau ;

- Immersion dans un bain d'éthanol sous ultrasons pendant 15 minutes ;
- Rinçage à l'eau distillée ;
- Immersion dans un bain d'acétone sous ultrasons pendant 15 minutes ;
- Rinçage à l'eau ultra pure ;
- Séchage dans une étuve à 100 °C pendant 15 min.

II.6.1.3. Dépôt des couches minces

Le dépôt a été effectué en utilisant un Dip-Coater de type KSV (figure II. 21), où les sections trempage et tirage s'effectuent dans des conditions contrôlées grâce à un programme de contrôle par un micro-ordinateur pour obtenir une couche d'épaisseur régulière. Pour tous les échantillons élaborés, la vitesse de retrait est fixée à 1,5 cm / min[126].



Figure II.21:Dip-Coater KSV.

II.6.1.4 Séchage et recuit des couches minces

Après chaque dépôt, les films ont été préchauffés à 200 °C pendant 10 minutes pour évaporer le solvant et éliminer les résidus organiques. Ce processus a été répété cinq fois. Enfin, les films ont été recuits à 500 °C pendant 1 heure.

II.7 Elaboration des nanoparticules métalliques

II.7.1 Nanoparticules d'argent

La synthèse nécessite la préparation d'une solution contenant la source des nanoparticules et l'autre un agent réducteur. Trois procédés ont été utilisés dans la synthèse des NP-Ag: la réduction par les ions citrates (méthode turkevich[127]), la réduction par NaBH_4 [128] et par le procédé polyol [129].

***Voie citrate**

Dans 50 ml d'eau déminéralisée, on dissout 0,0085 g de nitrate d'argent AgNO_3 utilisée comme source d'argent. D'autre part, une solution de 10 mM de citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) est préparée en dissolvant 0,1471g dans de l'eau déminéralisée. Les deux solutions sont chauffées sous agitation magnétique à 60 °C pendant 30 min.

L'effet du volume de citrate de sodium ajouté sur la taille des NP-Ag a été étudié. Dans quatre flacons contenant chacun 4 ml de la solution AgNO_3 mise dans un bain à 60 °C (température contrôlée à l'aide d'un thermomètre), on ajoute (goutte à goutte) sous agitation magnétique vigoureuse 0,5 ml, 1 ml, 1,5 ml et 2 ml de la solution de citrate de sodium, respectivement. Une fois que tout le volume de l'agent stabilisant est ajouté, la température de réaction est augmentée à 70 °C pour 20 min supplémentaire. Les colloïdes obtenus ont des colorations différentes selon le volume du stabilisant ajouté comme montré sur la figure II.22.

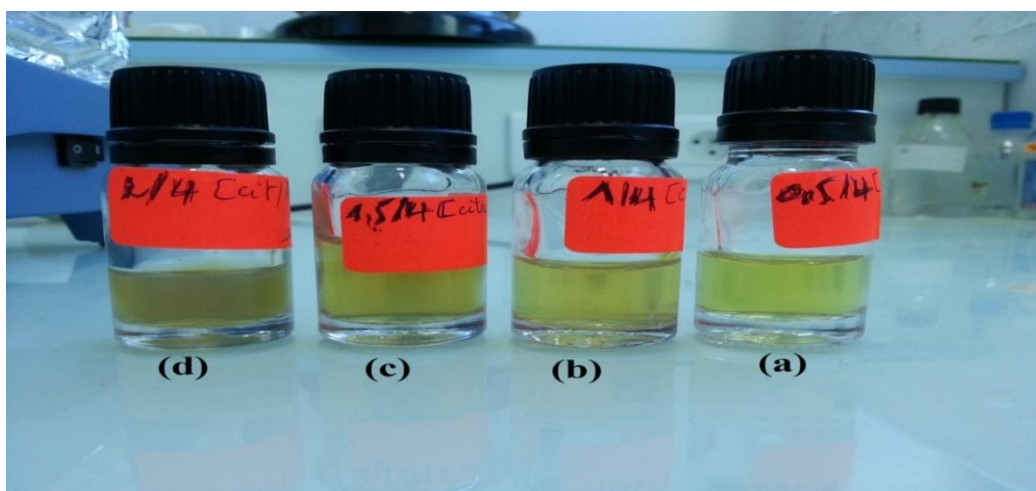


Figure II.22 : Image des solutions préparées avec 1mM de AgNO_3 pour différents rapports volumiques citrate de sodium / AgNO_3 (a) : 1/8 ;(b) : 1/4 ; (c) : 3/8 ;(d) : 1/2.

***Voie NaBH_4**

On a préparé une solution de 2mM de NaBH_4 en dissolvant 0,0037 g de NaBH_4 dans 50 ml d'eau déminéralisée. Cette solution est mise dans un bain de glace (0 °C) avec une agitation magnétique pendant 30 minutes. A 50 ml environ d'eau déminéralisée placés dans un erlenmeyer de 100 ml, on ajoute 0,0085 g de AgNO_3 pour préparer une solution de 1 mM, avec une agitation magnétique pendant 30 minutes à température ambiante.

L'effet de la quantité de AgNO_3 ajoutée au stabilisant sur la taille des NPs Ag a été étudié. Dans quatre flacons contenant chacun 6 ml de la solution NaBH_4 mise dans un bain de glace, on ajoute (goutte à goutte) sous agitation magnétique vigoureuse 1 ml, 2 ml, 4 ml et 6 ml de la solution de 1mM de AgNO_3 , respectivement. L'agitation est arrêtée une fois que tout le

volume des nitrates d'argent est ajouté. Les suspensions colloïdales obtenues sont illustrées dans la figure II.23.

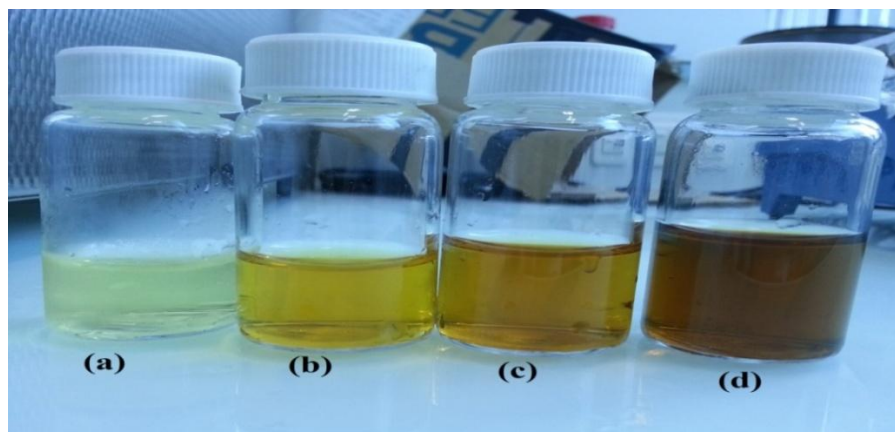


Figure II.23 : Image des solutions préparées avec 1mM de AgNO_3 pour différents rapports volumiques $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ (a) : 1/6 ; (b) : 1/3 ; (c) : 2/3 ; (d) : 1.

***Procédé polyol**

Les nanoparticules d'argent ont été préparées selon la procédure décrite par Chen et al. en utilisant le procédé polyol [129]. Des nitrates d'argent AgNO_3 ont été dissoutes dans de l'éthanol absolu pour obtenir une solution de 0,1 M et stabilisées avec différentes concentrations de PVP (Poly(N-vinylpyrrolidone)) aussi dissous dans l'éthanol pour obtenir les concentrations suivantes : 0,1 M, 0,2 M, 0,3 M et 0,4 M. 10 ml de solution de nitrate d'argent ont été placés dans une fiole de 25 ml équipé d'un agitateur magnétique. Ensuite, cette fiole a été placée dans un bain à 30 °C contrôlé par un thermomètre, et 10 ml de solution de PVP ont été ajoutés (goutte à goutte) à un taux de 0,5 ml/min à l'aide d'une burette graduée. Le mélange réactionnel a été poursuivi par un chauffage à 60 °C pendant 45 minutes supplémentaires et en le laissant vieillir pendant une semaine. Les suspensions obtenues sont représentées dans la figure II.24.

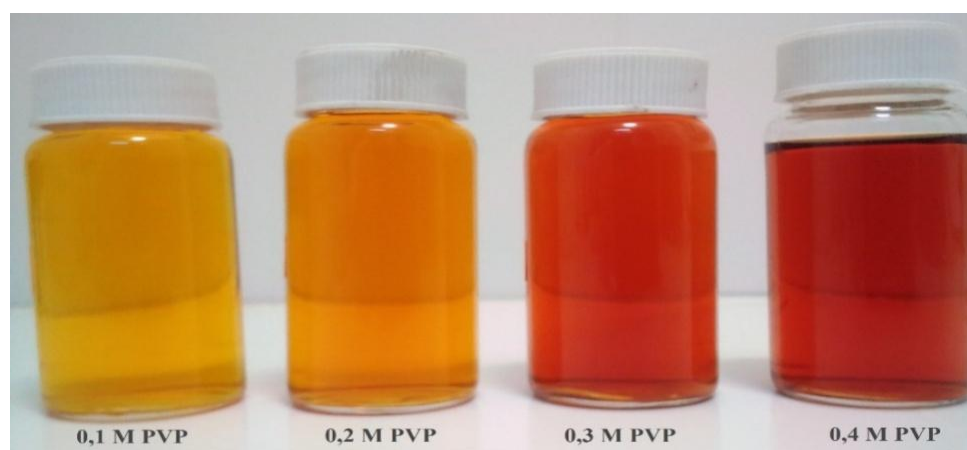


Figure II.24 : Solutions préparées avec 0,1 M AgNO_3 stabilisées par différentes concentrations de PVP (0,1 M, 0,2 M, 0,3 M et 0,4 M).

II.7.2 Nanoparticules d'or

*Voie citrate

Solution 1 :

50 ml d'une solution aqueuse de $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,25 mM) ont été chauffées à 95°C, tout en remuant, 0,17 ml de la solution aqueuse de citrate de sodium d'une concentration 340 mM a été rapidement ajouté. La couleur de la solution a changé, passant du jaune pâle au bleu foncé, puis à rouge-bourgeois profond dans environ 10 min. L'agitation et le chauffage ont été maintenus pendant 1 heure après l'ajout de citrate de sodium. La solution a été maintenue sous agitation sans chauffage, jusqu'à ce qu'elle soit refroidie à température ambiante.

Solution 2 :

Une méthode similaire est utilisée pour les NP d'Or avec une légère modification où le pH de la solution a été ajusté à ~7 avec du NaOH (10 mM) avant le chauffage (pH initial est égal à 3,6). Le chauffage a été maintenu pendant 4 heures après l'ajout de citrate de sodium.

*Voie NaBH_4

A une solution aqueuse (150 ml) de $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,25 mM), on a ajouté 0,22 ml d'une solution de citrate de sodium de concentration 340 mM. Le mélange a été agité vigoureusement dans un bain de glace. Pour cette solution, un volume de 0,375 ml d'une solution à 0°C de NaBH_4 (100 mM) a été ajouté (pH final est égal à 8,14). Un changement de couleur instantané, du jaune pâle au jaune foncé puis finalement rouge-orange a été noté après l'ajout de NaBH_4 .

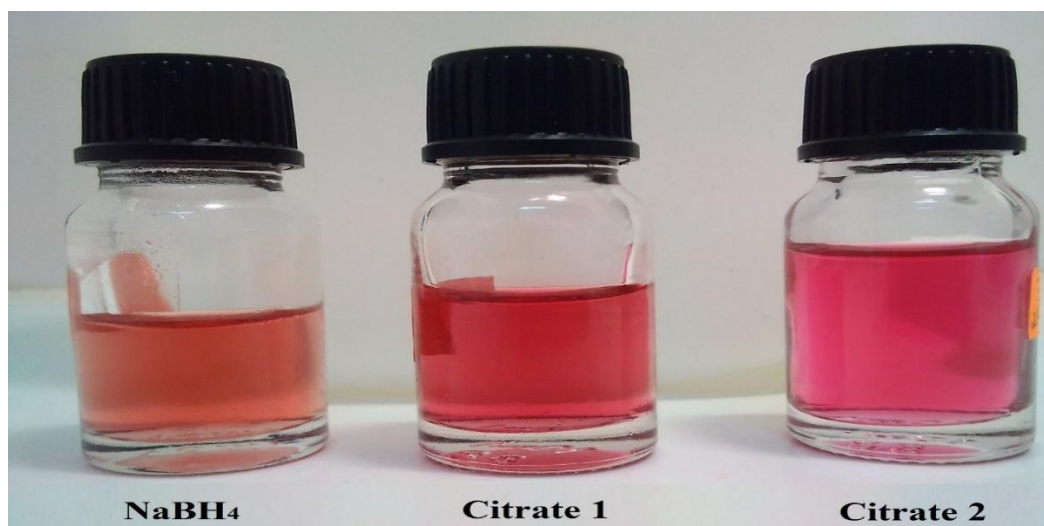


Figure II.25 : Suspensions de nanoparticules d'or préparées en utilisant le citrate de sodium et le NaBH_4 comme agents réducteurs.

II.7.3 Elaboration des couches composites ZnO:NPsAg

On a élaboré (04) échantillons par dépôt de couches alternées entre l'oxyde de zinc et les nanoparticules d'argent. Les dépôts sur substrat en verre ont été effectués à température ambiante à l'aide d'un dip-coater *KSV*. Une première couche de ZnO a été déposée à une vitesse de retrait égale à 1,5 cm/min. Le dépôt est séché à 350 °C pendant 15 minutes. Comme deuxième couche, la solution des nanoparticules d'argent stabilisée par PVP a été déposée dans les mêmes conditions que la couche de ZnO, suivie par séchage à 150 °C pendant 15 minutes. Ce processus a été répété cinq fois. Enfin, les films ont été recuits à 500 °C pendant 1h.

Chapitre III : Effets des dopages fort et modéré Au sur les couches minces de ZnO

III. Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO) est considéré comme un matériau très intéressant en raison de ses nombreuses propriétés avantageuses telles que, la non-toxicité, l'abondance et une large et directe bande interdite à température ambiante (3,37eV). Cette dernière propriété fait de l'oxyde de zinc un matériau promoteur pour des applications dans les dispositifs optoélectroniques, principalement sous forme de diodes électroluminescentes (DELs) et de diodes laser (LDs) bleues, violettes et ultraviolettes (UV) [130]. La modification de la surface du ZnO avec des nanoparticules de métaux nobles (NP) est une méthode bien connue qui génère des plasmons de surface offrant un moyen efficace pour améliorer l'émission du ZnO[131-134].

Chen et ses collaborateurs [24] ont synthétisé des nanofils de ZnO avec des nanostructures hybrides de nanoparticules d'or (Au) fixées dessus. Ils ont découvert que les nanoparticules de taille d'orde 40 nm stabilisées aux citrates, sont efficaces pour abaisser l'émission verte et augmenter l'émission UV des nanofils de ZnO. Pernumal et al. [135] ont rapporté la synthèse de nanotiges hybrides d'oxyde de zinc pulvérisés avec des revêtements de Au de différentes épaisseurs. Il a été démontré que des épaisseurs spécifiques des couches de Au conduisent à l'amélioration de l'émission bande à bande et à la disparition de l'émission verte du ZnO dans le visible.

Jusqu'à présent, la plupart des ouvrages publiés sur la photoluminescence des nanostructures Au-ZnO sont principalement consacrés aux revêtements Au/ZnO et aux nanofils de ZnO décorés Au. A notre connaissance, un seul travail sur l'effet de la teneur en Au sur les propriétés structurales et optiques des nanopoudres de ZnO: Au synthétisées par la méthode chimique humide assistée par ultrasons a été rapporté [33].

Dans ce chapitre, des couches minces de ZnO non dopé et dopé or (Au) ont été synthétisées par un procédé de dépôt dip-coating associé à la méthode de synthèsesol-gel. L'effet des teneurs élevées (10, 20 et 30 %.at) et modérées (3 et 6 at.%) en Au sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques et de photoluminescence des couches minces de ZnO est étudié.

Première partie : Fort dopage en Au

III.1 Résultats et discussion

III.1.1 L'effet du dopage Au sur les propriétés structurales

L'analyse cristallographique par diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée dans l'intervalle angulaire 2θ - 60° . La figure III.1 montre une série de diffractogrammes des rayons X des films minces de ZnO non dopés et dopés avec des concentrations élevées en Au (10, 20 et 30 % at). Tous les films sont monocristallins avec un seul pic de diffraction (002) correspondant à la structure wurtzite hexagonale de ZnO (carte JCPDS n° 36-1451). Ce résultat indique que la croissance de ZnO se produit dans une direction préférentielle [0002], suggérant la formation de films de structure wurtzite suivant l'axe c, perpendiculaire à la surface du substrat. L'intensité du pic (002) diminue considérablement avec l'augmentation de la concentration en Au jusqu'à 20 % at et ne change pas pour les niveaux de dopage plus élevés. La diminution de l'intensité du pic de diffraction indique la détérioration de la qualité cristalline qui peut être due à la formation de défauts Au_{Zn} et/ou à la ségrégation des atomes de Au au niveau des joints de grains, comme rapporté par Lu et al. [136]. Aucun signal de diffraction provenant de l'or ou de ses composés n'est rapporté dans les films non dopés et dopés à 10% at. Un léger décalage du pic (002) vers des petits angles de diffraction est observé uniquement pour l'échantillon dopé à 10% at, indiquant une augmentation du paramètre de maille c. Ce comportement peut-être dû à la substitution de Zn^{2+} (0,74 Å) par des ions Au^+ (1,37 Å) dans le réseau de ZnO [34]. Cependant, un faible pic à $38,90^\circ$ attribué à la diffraction par le plan (111) de cristaux d'or de structure cubique est observé dans les films dopés à 20 et 30 % at, comme le montre clairement l'encadré de la figure III.1 pour le film dopé à 20%. Liu et al [137] ont montré par les calculs DFT que les atomes d'or ont tendance à combler les lacunes en Zn et l'énergie thermique provoque l'expulsion des atomes d'Au hors du réseau de ZnO pour former des nanoparticules à la surface. Xu et al [32] ont trouvé que les atomes d'or forment des défauts Au_{Zn}^+ dans le film ZnO: Au et que le recuit au-dessus de 600°C entraîne la précipitation des Au_{Zn}^+ pour former le métal Au dans les joints de grains du film ZnO: Au. Wang et al. [138] ont également rapporté que pour un niveau de dopage élevé en Au, l'or existe dans le ZnO à un état chimique métallique dans les joints de grain. Dans le présent travail, il est suggéré qu'aux faibles concentrations, des atomes d'or sont incorporés en tant que défauts ponctuels dans les interstices octaédriques du réseau de ZnO [139]. Cependant, la solubilité de Au est réduite pour une concentration plus élevée du dopant. Ceci atteste la diminution de la qualité cristalline des films minces de ZnO.

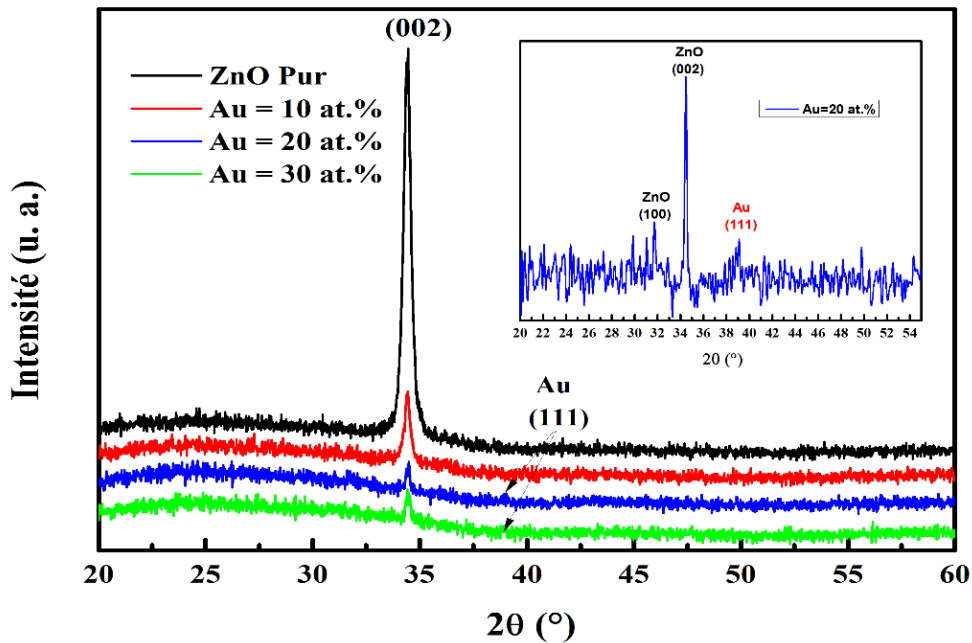


Figure III.1 : Diagrammes DRX des films minces de ZnO non dopés et dopés en Au. L'encart montre le diagramme de diffraction des rayons x du ZnO: Au 20 at% seul.

La taille moyenne des cristallites, D , des films de ZnO non dopés et dopés en Au peut être estimée à partir du pic (002) à l'aide de la formule de Scherrer:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.1})$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X, β est la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction à un angle θ (en radians).

Tableau III.1 : La taille des cristallites (nm) calculée en utilisant la formule de Scherrer.

Dopage (%.at)	2θ (°)	FWHM(°)	La taille des cristallites (nm)
00	34,423	0,372	22,4
10	34,408	0,291	28,6
20	34,457	0,242	34,4
30	34,456	0,249	33,4

Le diamètre moyen des cristallites de ZnO augmente de 22,4 nm à une valeur maximale de 34 nm lorsque la concentration en Au augmente de 0 à 30% at. Ce résultat est similaire à celui rapporté par Sahu et al. [33]. Une telle augmentation de taille avec le dopage peut être associée à l'augmentation du nombre de défauts internes de structure, qui améliorent à la fois la mobilité des atomes aux joints de grains et le taux de croissance [140].

III.1.2 L'effet du dopage Au sur les propriétés morphologiques

L'effet du dopage Au sur la morphologie et la rugosité de surface des couches minces de ZnO a été étudié par les techniques FE-SEM et AFM. La Figure III.2 montre des micrographies MEB et la distribution granulométrique des couches minces de ZnO non dopées et dopées Au. La Figure III.2, montre que la morphologie de surface de tous les films est de structure granulaire de type sphérique uniformément répartis. On constate que la densité des films augmente pour la teneur 10 at % en Au et diminue pour les concentrations en Au plus élevées, ce qui indique une plus grande compacité du film dopé à 10 at% Au. Ce résultat indique que la concentration de dopage en Au joue un rôle important dans la séparation des grains. De plus, la distribution de taille représentée par les histogrammes a révélé que la taille moyenne des grains augmente de 22,1 à 34,6 nm lorsque la concentration en Au augmente de 0 à 30% at. Ce résultat est en accord avec les données DRX qui montrent que les grains de ZnO restent isolés et ne s'agglomèrent pas. Nous avons également noté une augmentation de la distribution de taille des particules de ZnO à mesure que la quantité de Au augmente. Les images AFM bidimensionnelles (2D) et tridimensionnelles (3D) des couches minces de ZnO dopé Or à différentes concentrations analysées sur une surface de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ sont illustrées dans la figure III.3. La rugosité moyenne quadratique (R_{rms}) a été estimée à partir des images AFM en utilisant le logiciel d'analyse Gwyddion[141]. Les films ont une morphologie uniforme et dense constituée de grains quasi-sphériques. La taille des grains et les R_{rms} augmentent avec l'augmentation de la concentration en Au. Le R_{rms} augmente de 2,54 à 13,90 nm lorsque la teneur en Au augmente de 0 à 30%. Ces résultats sont en accord avec ceux des données DRX et de l'analyse MEB.

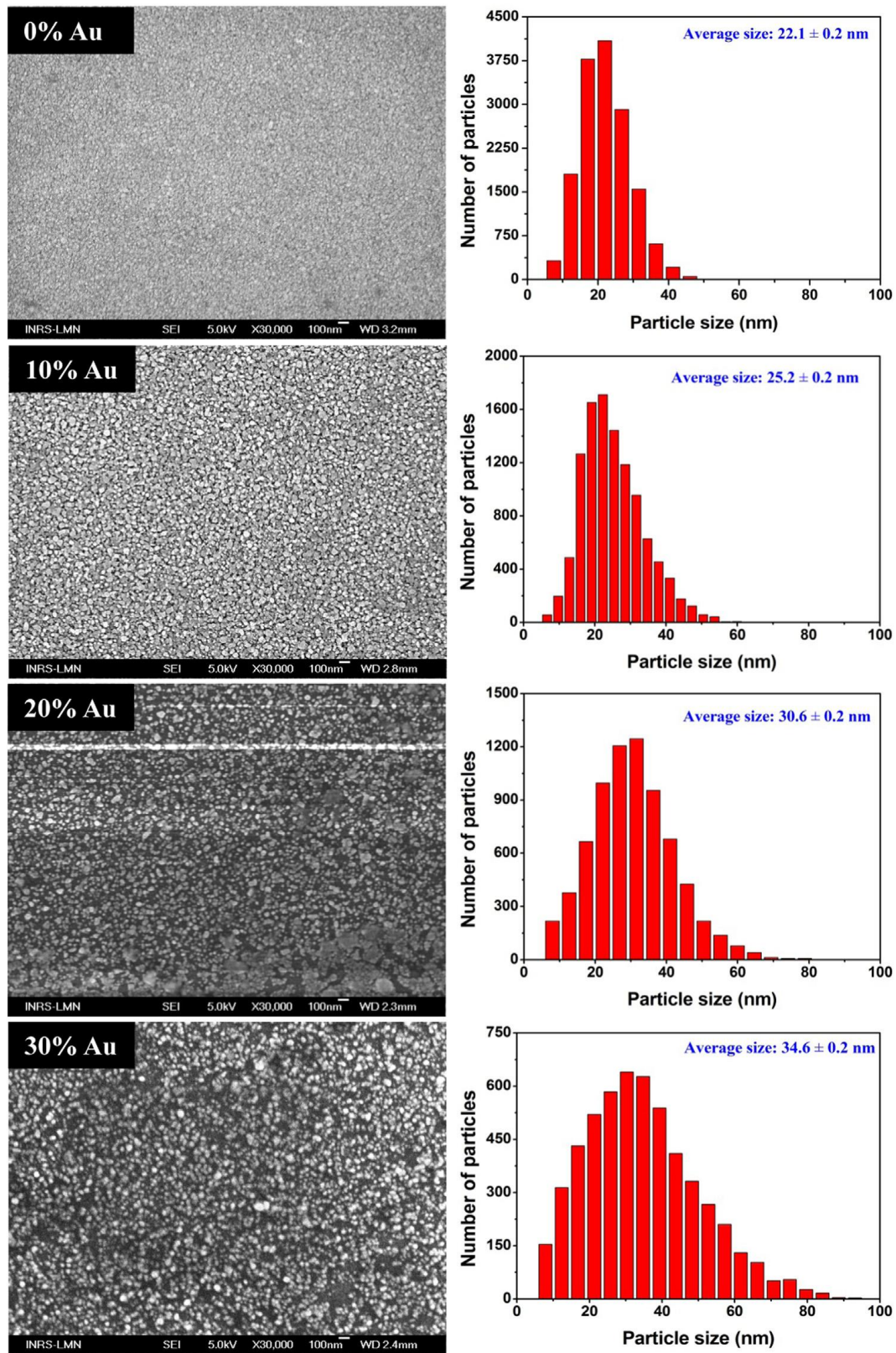


Figure III.2 : Micrographies MEB (sur le côté gauche) et histogrammes de la répartition granulométrique (sur le côté droit) de couches minces de ZnO non dopé et dopé Au.

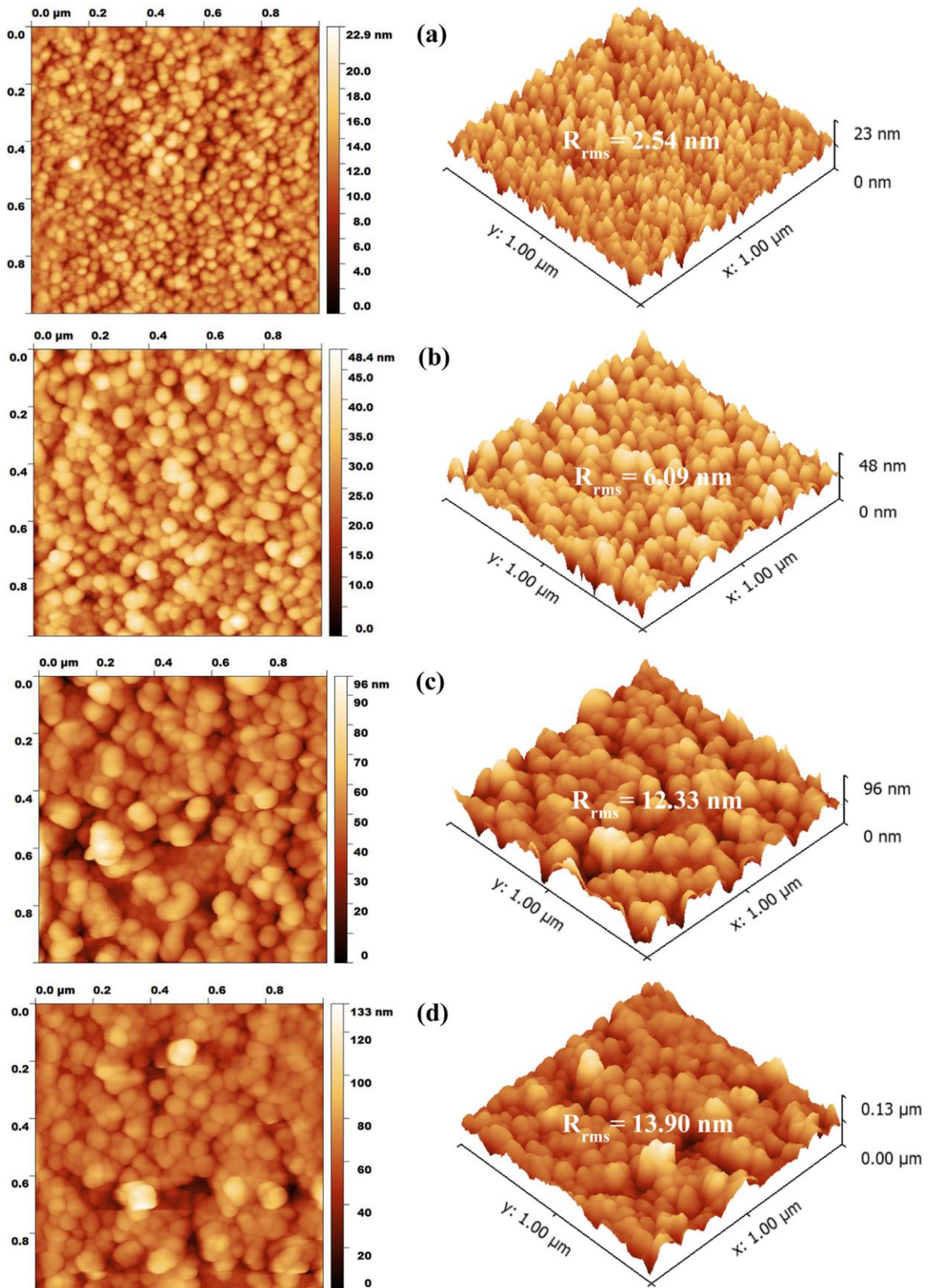


Figure III.3 : Images AFM 2D et 3D des couches minces de ZnO dopées en Au: (a) Au = 0%, (b) Au = 10%, (c) Au = 20% et (d) Au = 30 à%.

III.1.3 L'effet du dopage Au sur les propriétés optiques

La structure cristalline et la qualité des films de ZnO ont ensuite été étudiées par spectroscopie Raman. La figure III.4 montre des spectres Raman de films minces de ZnO non dopés et dopés Au enregistrés à température ambiante dans la gamme des nombres d'onde de 100 à 800 cm^{-1} . Tous les échantillons montrent des formes spectrales similaires. Ils révèlent l'apparition des modes propres de ZnO : le mode optique E_2 (haut) à 444 cm^{-1} , ce qui montre également que les cristallites de ZnO sont fortement orientées selon l'axe c [142]. De plus, la nature asymétrique de ce pic est typique du mode actif de Raman spécialement observé dans la structure wurtzite[143]. Le mode qui pourrait être attribué au mode de phonon optique longitudinal A_1 (LO) est traduit par l'apparition d'un pic à 562 cm^{-1} . Ce pic peut être associé à la présence de certains défauts non stœchiométriques tels que les interstices de zinc et les lacunes en oxygène et / ou une modification de la concentration en porteurs libres [144-146]. On peut clairement remarquer que la cristallinité des films s'est dégradée avec l'augmentation de la teneur en Au, comme indiqué par la diminution de l'intensité du mode E_2 (haut). Par conséquent, les résultats Raman sont cohérents avec l'analyse DRX.

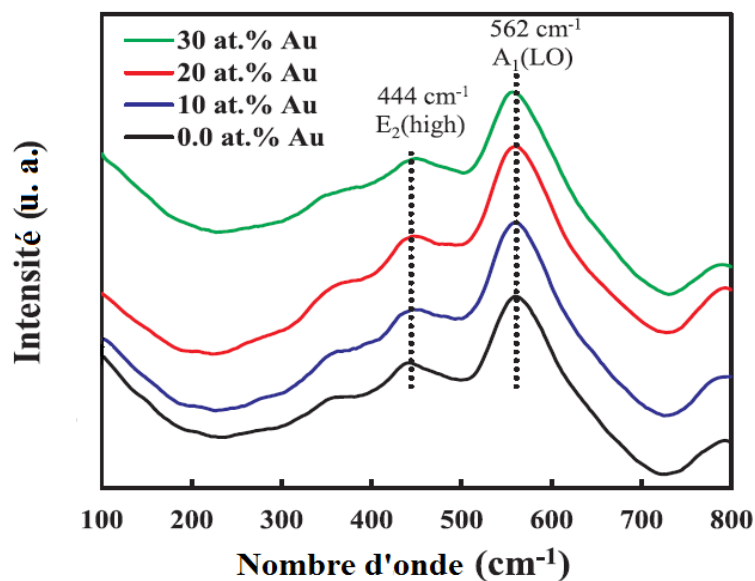


Figure III.4 : Spectres Raman à température ambiante des films minces de ZnO non dopés et dopés Au.

La Figure III.5, illustre les spectres de transmittance optique des couches minces de ZnO non dopé et dopé Au, mesurés dans la plage spectrale 200 - 1100 nm pour trois concentrations différentes en Au. À 500 nm, on constate que la transparence des films augmente avec le dopage Au. La transmission optique des films augmente de 70,1% dans le film non dopé à 90,5% dans l'échantillon dopé à 30% at. La transparence du film non dopé augmente dans le domaine des grandes longueurs d'onde, alors que pour les films dopés, elle augmente d'abord

jusqu'à une valeur maximale dans le domaine visible, puis diminue dans la région proche infrarouge. À des concentrations plus élevées en Au, on constate également que le seuil d'absorption optique est décalé vers le bleu, indiquant l'élargissement de la bande interdite. Dans le présent travail, l'augmentation de la transparence optique avec le dopage en Au peut être attribuée à l'augmentation de la porosité et de la taille des grains des films de ZnO, comme indiqué récemment dans la littérature [147]. Cette tendance de la transmittance optique semble concorder avec les analyses DRX et MEB.

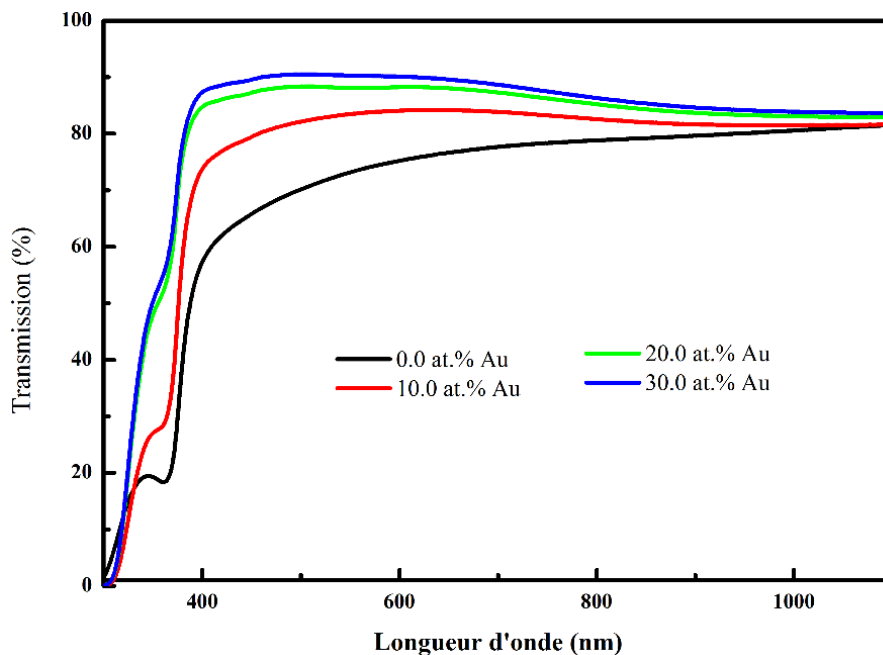


Figure III.5 : Spectre de transmittance des couches minces de ZnO non dopé et dopé Au.

Compte tenu du fait que le ZnO a une bande interdite optique directe, la technique utilisant la première dérivée de la transmittance (T) par rapport à l'énergie (E), dT/dE , peut être utilisée pour déterminer la largeur de la bande interdite (E_g), pour chaque concentration de dopage en Au. Cette méthode donne des résultats précis comme cela a été rapporté dans la littérature [148, 149]. Les courbes dT/dE des couches minces de ZnO non dopées et dopées en Au à différentes concentrations sont présentées dans la Figure III.6, où la largeur de la bande interdite de ZnO non dopée est de 3,298 eV. Cette valeur est très proche de celle rapportée par Khomyak et al. [150]. Cependant, lorsque la concentration en Au est augmentée à 10, 20 et 30% at%, E_g augmente à 3,307, 3,315 et 3,325 eV, respectivement. Ce comportement peut être attribué à l'effet Moss Burstein [151, 152], confirmé par l'augmentation de la concentration en porteurs, comme illustré sur la Figure III.7 ci-après. Rahman et al. [153] ont récemment signalé l'élargissement de la bande interdite avec l'augmentation du contenu en Au dans les films de ZnO : Au.

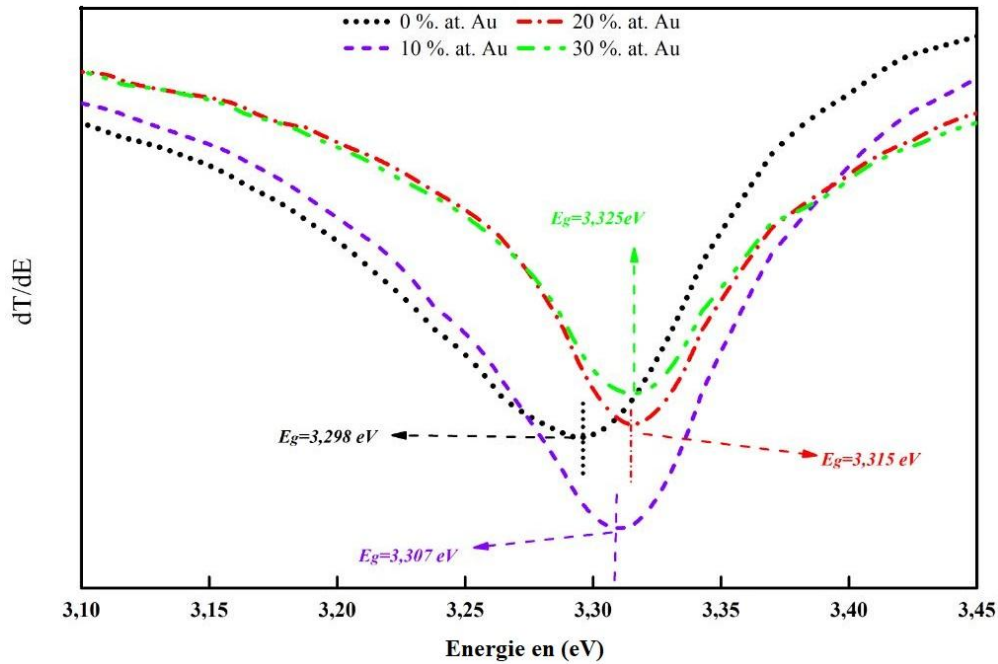


Figure III.6 : Courbes de la dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie des couches minces de ZnO non dopé et dopé Au.

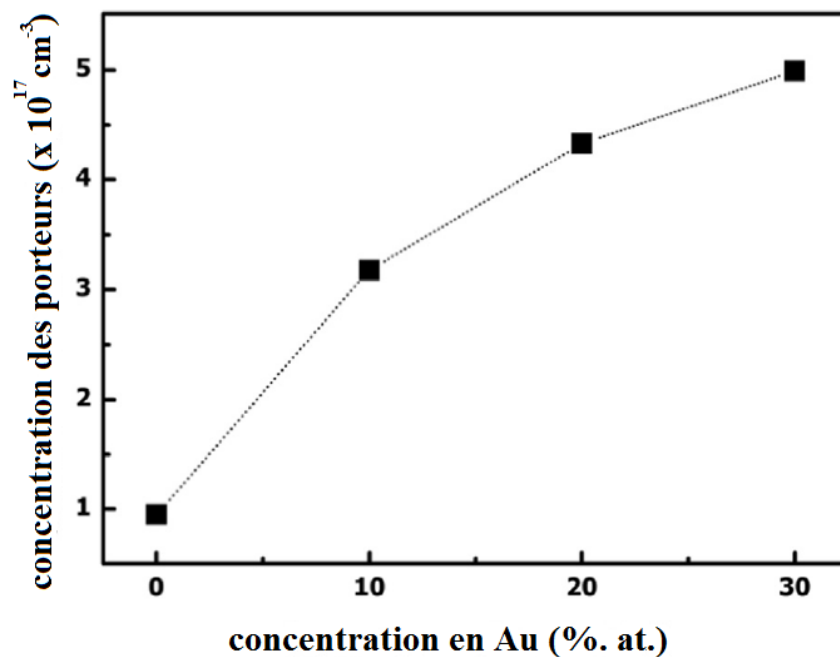


Figure III.7 : Evolution de la concentration des porteurs des films de ZnO avec dopage Au.

La figure III.8 ci-dessous, montre les spectres PL à la température ambiante des couches minces de ZnO non dopées et dopées Au, enregistrées à une excitation de 365 nm et utilisant un filtre large. Tous les spectres présentent des caractéristiques PL similaires, consistant en une forte et nette émission UV à 373 nm, un épaulement à 385 nm et cinq bandes de faibles intensité centrées à 486, 541, 582, 607 et 625 nm, respectivement. Mortezaali et al. [154] ont également signalé de fortes émissions visibles dans des films minces de ZnO préparés par

pulvérisation. L'intensité de toutes les bandes visibles augmente avec la teneur en Au, comme indiqué dans l'encadré de la Figure III.8.

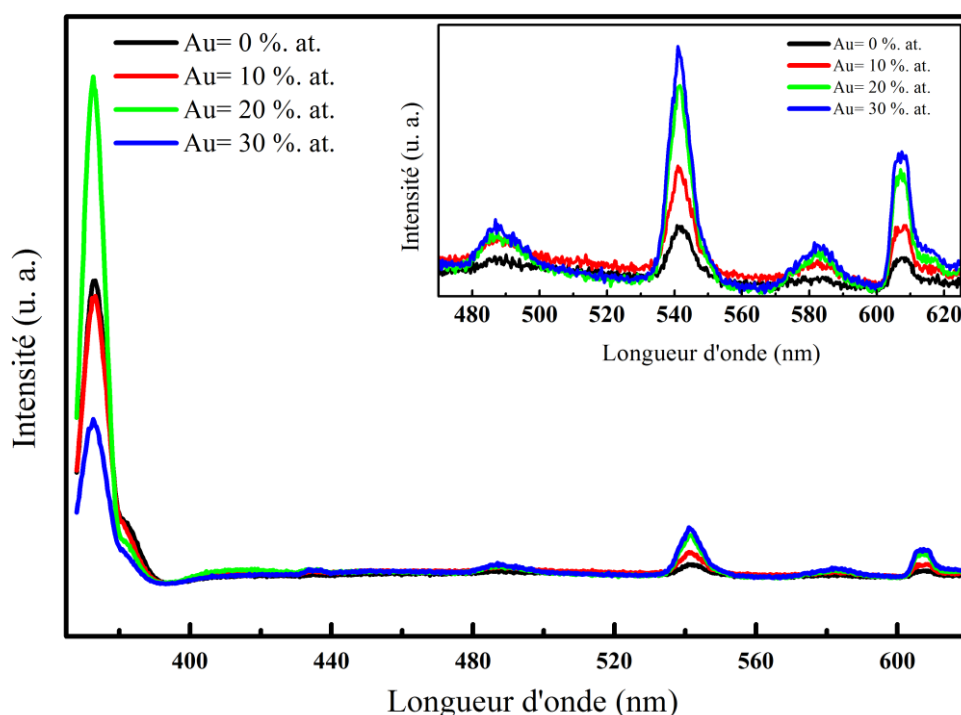


Figure III.8 : Spectres PL à température ambiante des films minces de ZnO non dopés et dopés en Au. L'encadré montre un grossissement de la région d'émission visible.

Il est établi que l'émission visible de ZnO est due à la présence de défauts natifs tels que les lacunes d'oxygène (V_O) et de zinc (V_{Zn}), les interstices d'oxygène (O_i) et de zinc (Zn_i) dans le réseau de ZnO [155]. L'augmentation de l'intensité des pics d'émission dans le visible indique l'augmentation des densités de défauts. L'émission bleue-verte centrée à 486 nm (2,55 eV) est attribuée à la transition radiative d'un électron du niveau de donneur peu profond de Zn_i à un niveau accepteur neutre de V_{Zn} [156-158]. L'émission verte centrée à 541 nm (2,29 eV) a été observée dans les travaux de Boudjouan et al. [159] et peut être attribuée à O_{Zn} ou à la présence de traces de $Zn(OH)_2$ à la surface. Le pic d'émission de PL aux alentours de 580 nm a été observé par Sahu et al. [33] et Peralta et al. [10] dans les nanobâtonnets de ZnO dopé en Au. Ils ont indiqué que l'intensité de ce signal augmente pour des concentrations en Au plus élevées. Étant donné que le dopage Au rend le ZnO plus pauvre en oxygène, les émissions vert-jaune peuvent provenir de lacunes en oxygène. Le pic d'émission à 607 nm est également fortement augmenté avec l'introduction d'atomes de Au. Sahu et al. [33] ont attribué l'émission à 608 nm d'agrégats de ZnO dopés argent et synthétisés par ultrasons à l'impureté Ag. Par conséquent, dans notre cas, la bande observée à 607 nm est liée aux impuretés de l'atome d'Or. L'augmentation de cette émission lorsque la concentration en Au augmente, indique

l'augmentation des impuretés Au dans le réseau de ZnO. L'émission à 625 nm peut être attribuée aux interstices d'oxygène O_i [160].

L'émission UV à 373 nm (3,32 eV) est attribuée à l'émission proche des bords de bande (NBE) de ZnO[161], associée à la recombinaison des électrons des bandes de conduction avec des trous de la bande de valence. L'intensité des émissions de NBE augmente avec la teneur en Au jusqu'à 20 at% et diminue pour les concentrations en Au plus élevées.

Dans la littérature, il existe un consensus selon lequel l'amélioration de l'émission de la bande interdite dans les nanostructures de ZnO: Au est liée aux plasmons de surface localisés [10, 11, 22, 24-26, 160, 162, 163]. Plusieurs schémas sur le principe de ces transitions ont été proposés pour expliquer ce phénomène. Cette interprétation est appropriée lorsque les nanostructures de ZnO sont décorées par des nanoparticules de Au ou revêtues par une couche d'Or. Afin de mieux illustrer les détails de l'émission UV, nous avons enregistré les spectres PL de couches minces de ZnO non dopées et dopées Au avec un filtre de 360 nm. Les résultats sont rapportés dans la Figure III.9.

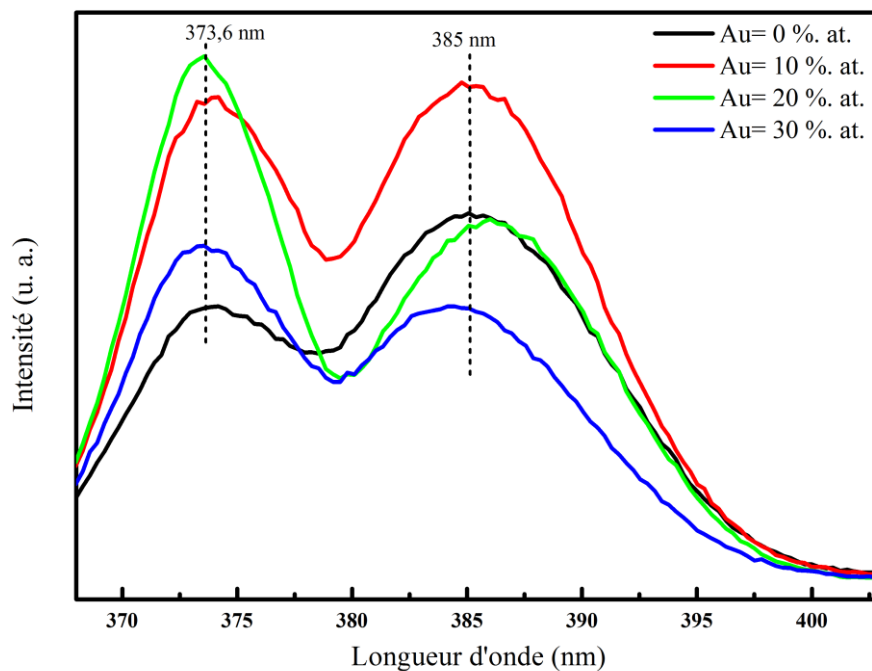


Figure III.9 : Spectre PL à température ambiante de la région UV des films minces de ZnO non dopés et dopés en Au utilisant un filtre à 360 nm.

Outre les émissions de NBE à 373,6 nm, les courbes montrent l'émergence d'une autre émission à 385 nm (3,22 eV). L'émission à 373,6 nm augmente d'abord de sa valeur minimale dans le film non dopé, atteint une intensité maximale dans le film dopé à 20% at puis diminue. L'émission à 385 nm a un comportement différent : elle augmente d'abord jusqu'à une intensité maximale pour l'échantillon dopé à 10% et diminue pour les teneurs en

Au plus élevées. L'origine de cette émission, généralement observée à basses températures, est une question controversée. Plusieurs auteurs ont attribué cette émission à la recombinaison d'un électron à un niveau donneur peu profond avec un trou à un niveau d'accepteur peu profond communément appelé DAP [164]. Cependant, il a été rapporté que l'émission DAP est désactivée lorsque la température augmente et donne lieu à une transition de la bande de conduction vers le même accepteur (transitions e-A). Lorsque la température augmente, les transitions DAP sont progressivement remplacées par des transitions e-A due à la thermalisation d'électrons du donneur superficiel à la bande de conduction [164, 165]. Dans le cas présent, nous suggérons l'existence de fortes densités d'accepteurs de V_{Zn} dans nos échantillons étant donné que le sol utilisé est riche en oxygène. Par conséquent, la probabilité d'activer la transition radiative e-A à 385 nm est élevée.

Les mécanismes possibles d'émission UV proposés sont illustrés dans la Figure III.10. Les échantillons étant déposés dans des conditions riches en oxygène, la formation de sites accepteurs est favorisée et le film non dopé peut contenir une densité d'accepteur V_{Zn} relativement élevée [166]. Par conséquent, pour les échantillons non dopés (figure III.10(a)), il est prévu que la probabilité de transition radiative à 385 nm (e-A) est supérieure à celle du NBE. Cependant, pour un dopage à 10 at% (figure III.10(b)), les atomes de Au peuvent être considérés comme des défauts ponctuels dans le réseau de ZnO. Yu et al. [139] ont démontré que les atomes d'or « préféraient » occuper des positions d'interstice octaédrique en tant qu'atomes interstitiels. Il a été constaté que cette caractéristique augmentait la densité électronique dans la bande de conduction de ZnO, conduisant ainsi à une augmentation des émissions de (e-A) et de NBE. Selon les résultats de DRX, à 20% at de dopage en Au, des nanoparticules d'or peuvent se précipiter. Le niveau d'énergie des états de défaut et le niveau de Fermi de Au sont très proches l'un de l'autre. Par conséquent, les électrons peuvent être transférés des niveaux de défaut du donneur vers la bande de conduction de ZnO via l'interaction avec des plasmons de surface localisés (Figure III.10(c)). Cela provoque non seulement une augmentation de la densité électronique résonante, mais crée également des électrons énergétiques dans des états d'énergie supérieure. Ces électrons résonants sont si actifs qu'ils peuvent revenir dans la bande de conduction de ZnO. En conséquence, la densité électronique dans la bande de conduction de ZnO augmente de manière significative, ce qui entraîne une augmentation considérable de l'intensité d'émission de NBE [11, 22, 24, 26, 32, 162, 163]. Pour des concentrations plus élevées (30 at% de Au), la rugosité élevée et la compacité faible de l'échantillon provoquent la diffusion d'une partie de la lumière d'excitation, affaiblissent l'absorption et gênent également la lumière émise [167]. Par conséquent, la densité d'électrons excités vers la BC diminue, ce qui entraîne une diminution des émissions de NBE et d'e-A.

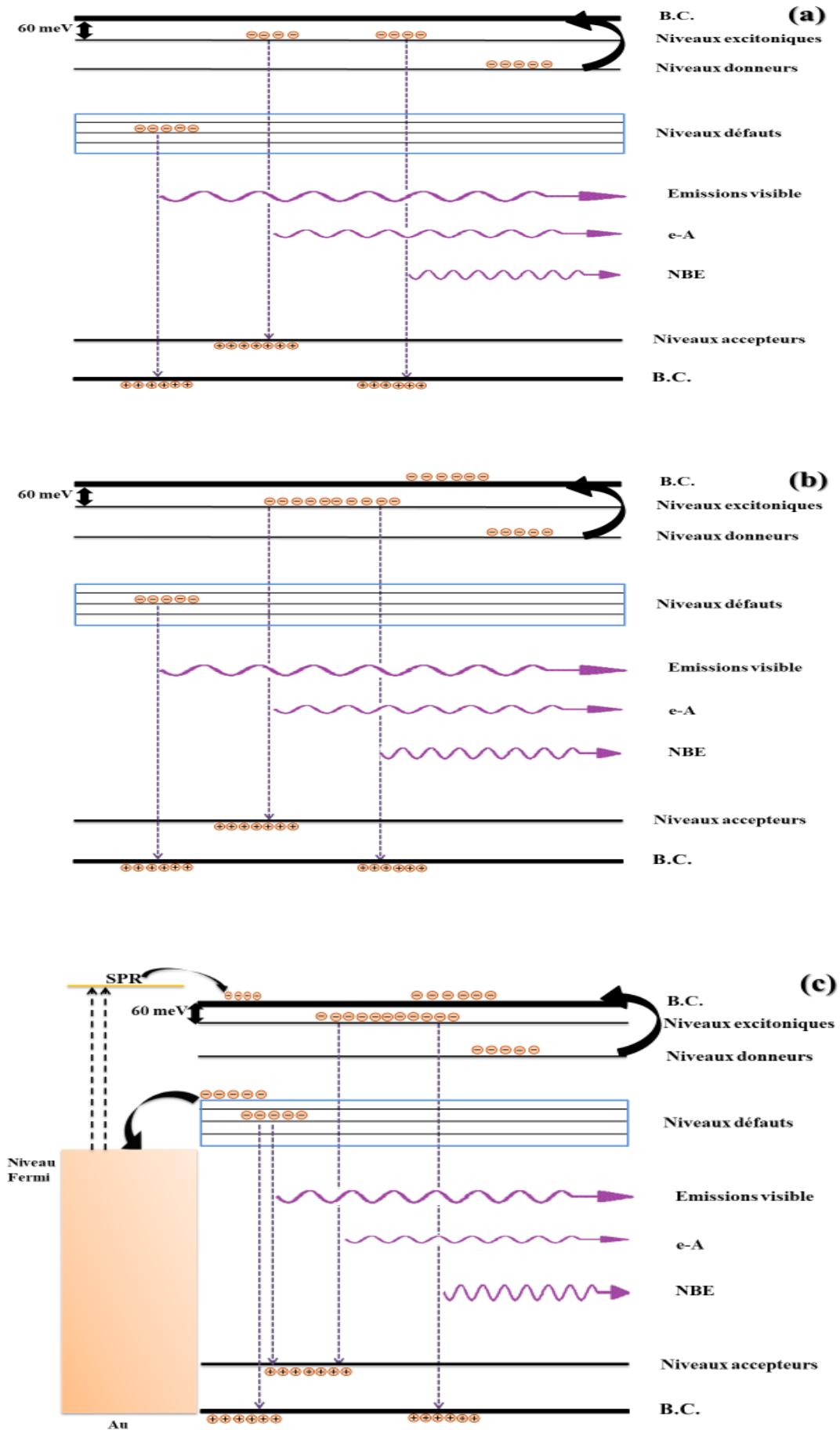


Figure III.10 : Illustration schématique de l'effet de la concentration en Au sur les émissions UV de ZnO: (a) non dopé, et dopé à (b) 10, (c) 20 et 30 %. at en Au.

Deuxième partie : dopage modéré

III. 2 Résultats et discussion

III.2.1 L'effet du dopage modéré en Au sur les propriétés morphologiques

La figure III.11, montre les diffractogrammes DRX des couches minces de ZnO dopées à l'or à différentes concentrations (0, 3 et 6 en %.at). L'allure de ces diffractogrammes montre que tous les films se développent préférentiellement dans une direction perpendiculaire au substrat suivant l'axe c avec un seul pic de famille de plan (002) de la structure Würtzite hexagonale de ZnO (JCPDS 36 -1451). Aucun pic de diffraction provenant de l'or ou de ses composés n'est observé dans tous les échantillons analysés.

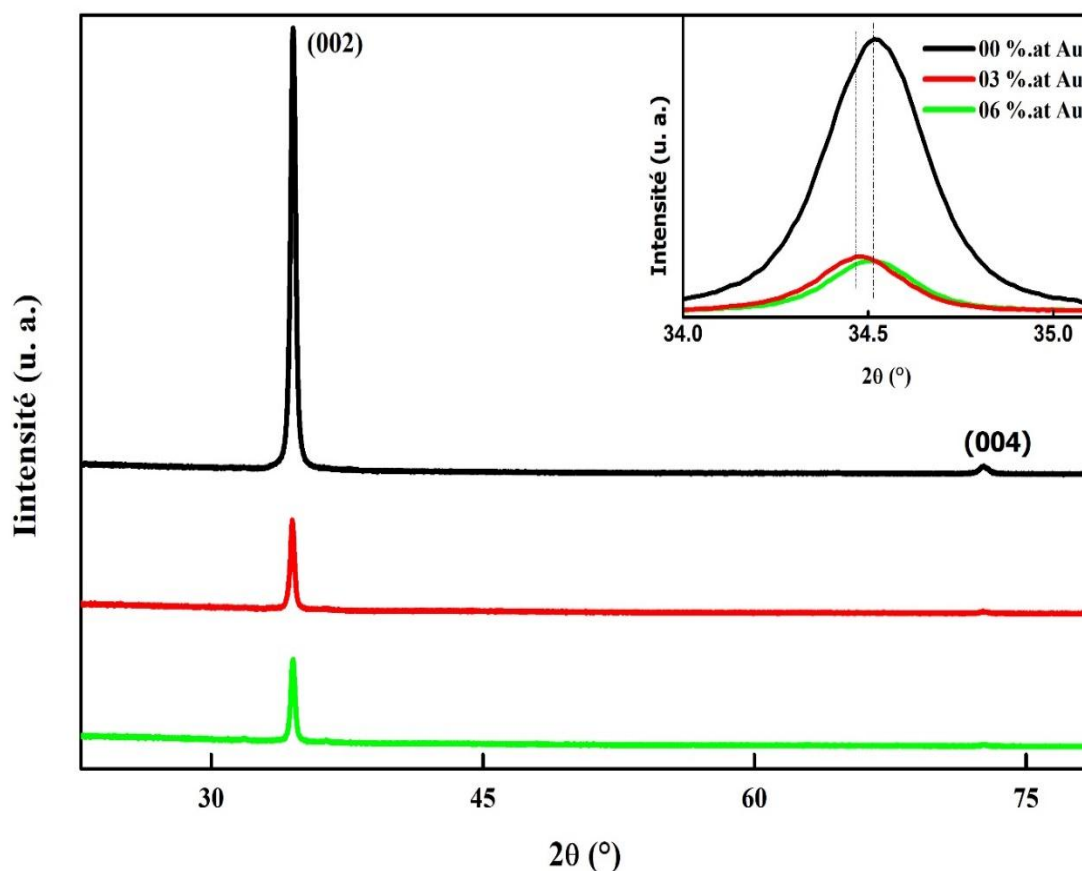


Figure III.11 :Diffractogrammes DRX des couches minces de ZnO dopées à 0, 3 et 6 %.at.

Ce résultat suggère que les atomes de Au sont bien incorporés comme dopant dans le réseau cristallin de ZnO. Comme on peut le voir, l'intensité du pic (002) diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant. Cela indique que la cristallinité des échantillons commence à se dégrader progressivement à mesure que les pourcentages de dopage augmentent. De plus, un léger décalage vers les petits angles du pic (002) est observé pour le film dopé à 3%. at.Ce résultat peut être attribué à l'augmentation du paramètre c qui peut être expliqué par la substitution d'ions Zn^{2+} par des ions Au^+ . Cependant, on n'observe pas un décalage de pic

pour le film dopé à 6 % at. Ce comportement est attribué à une variation des paramètres du réseau dans la structure cristalline du ZnO[168-170].

La taille moyenne des cristallites estimée à l'aide de la formule de Scherrer est indiquée dans le tableau III.2. Comme on peut le voir, la taille moyenne des cristallites augmente avec l'augmentation de la teneur en Au. Ce résultat peut-être dû à l'augmentation du paramètre de réseau c comme indiqué par Sahu et al [33].

Tableau III.2 : La taille des cristallites et l'énergie de gap.

Au (%. at)	Taille des cristallites(nm)	Eg (eV)
00	27,1	3,24
03	31,7	3,27
06	33,2	3,29

III.2.2 L'effet du dopage modéré sur les propriétés morphologiques

La figure III.12 ci-après, montre les micrographes MEB des couches minces de ZnO dopées à différentes concentrations de Au et déposées sur des substrats en verre. Tous les films sont denses et ont une répartition homogène de grains quasi-sphériques. On remarque que la taille des grains augmente avec la concentration en Au. En se référant aux résultats de la DRX.Ce comportement peut être attribué à l'augmentation de la taille des cristallites.

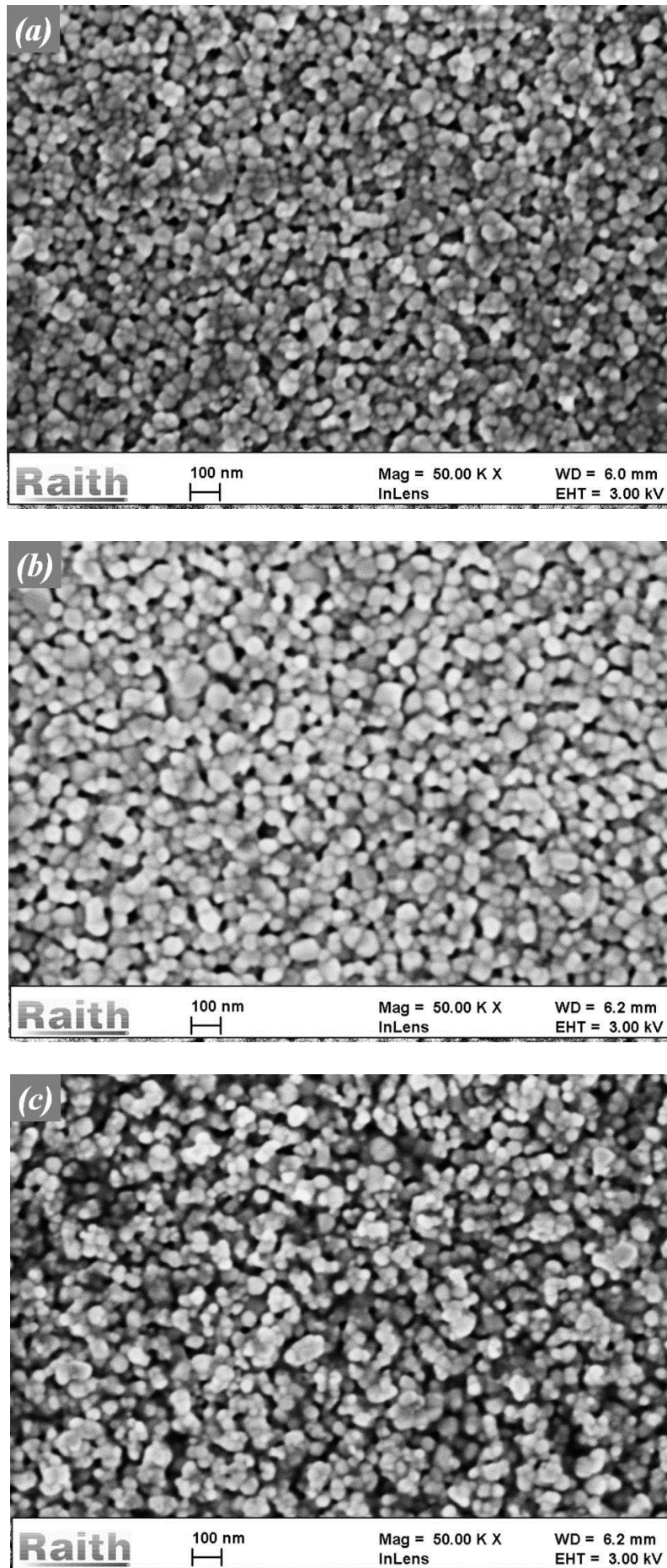


Figure III.12 : Micrographes des couches minces de ZnO dopé Au : (a) 0 %.at, (b) 3 %.at et (c) 6 à. % Au.

III.2.3 L'effet du dopage modéré sur les propriétés optiques

La figure III. 13, illustre les spectres d'absorption optique des sols utilisés pour le dépôt de films de ZnO. Comme on peut le voir, les spectres montrent la présence d'une bande d'absorption à 450 et 520 nm pour les échantillons avec 3 %.at et 6 %.at d'or, respectivement. Les bandes observées sont attribuées aux phénomènes de résonance plasmonique de surface (SPR) des nanoparticules d'or [171, 172]. Ce résultat peut être accordé à la formation des phases Au ou Au_2O_3 .

La position des pics indique que la taille moyenne des clusters d'or dans le sol contenant 3%. at. de chlorure d'or est inférieure à celle du sol contenant 6 %. at. La non détection de ces phases dans les films de ZnO par XRD est probablement due à leur faible quantité dans les films.

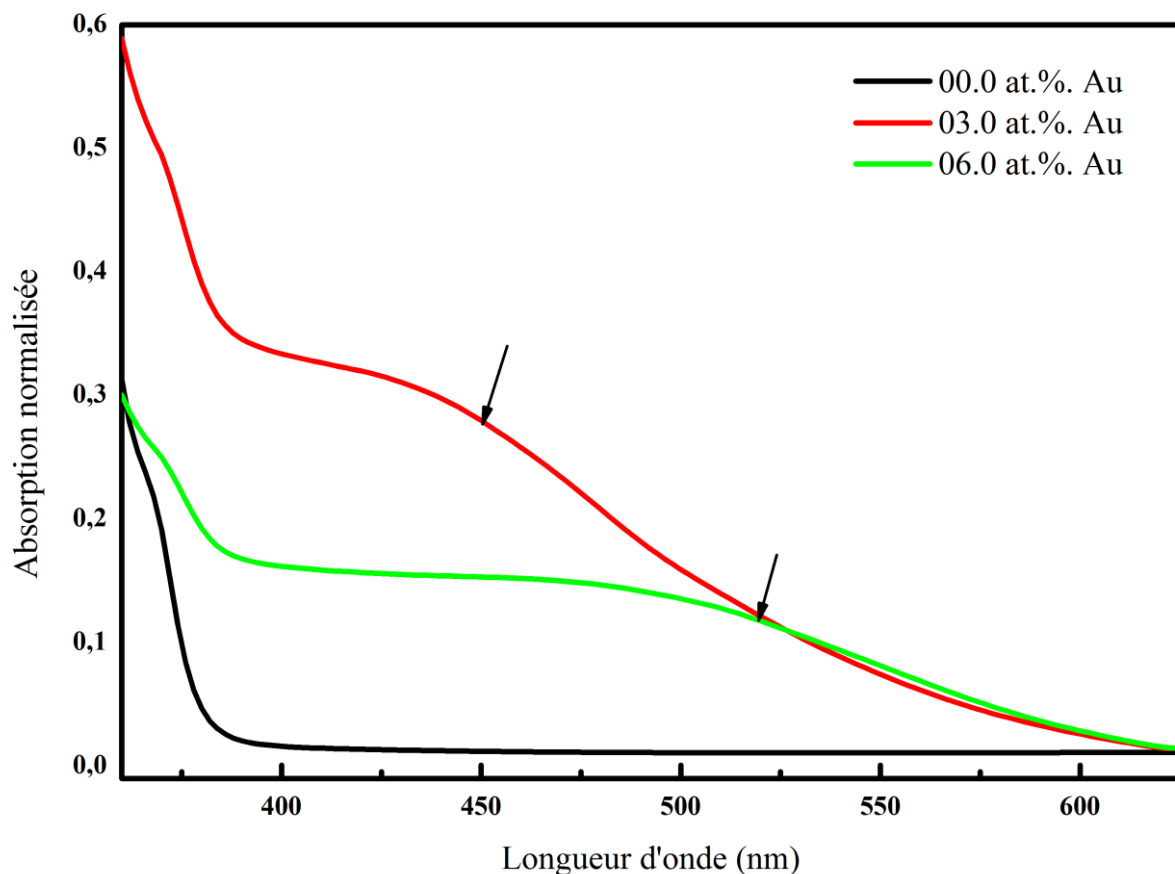


Figure III.13 : Spectres d'absorption optique des sols préparés à différentes concentrations d'or.

La figure III.14, montre les spectres de transmission optique des films minces de ZnO dopés avec des teneurs modérées de Au, dans la gamme 280 - 1000 nm. Comme observé, la transmission optique des films est améliorée : elle passe de 90% pour le film non dopé à 94,5% pour le ZnO: Au 6 %. at dans le domaine visible. Le seuil d'absorption subit un

décalage vers les petites longueurs d'onde, comme bien illustré dans l'encadré (b) de la figure III.14

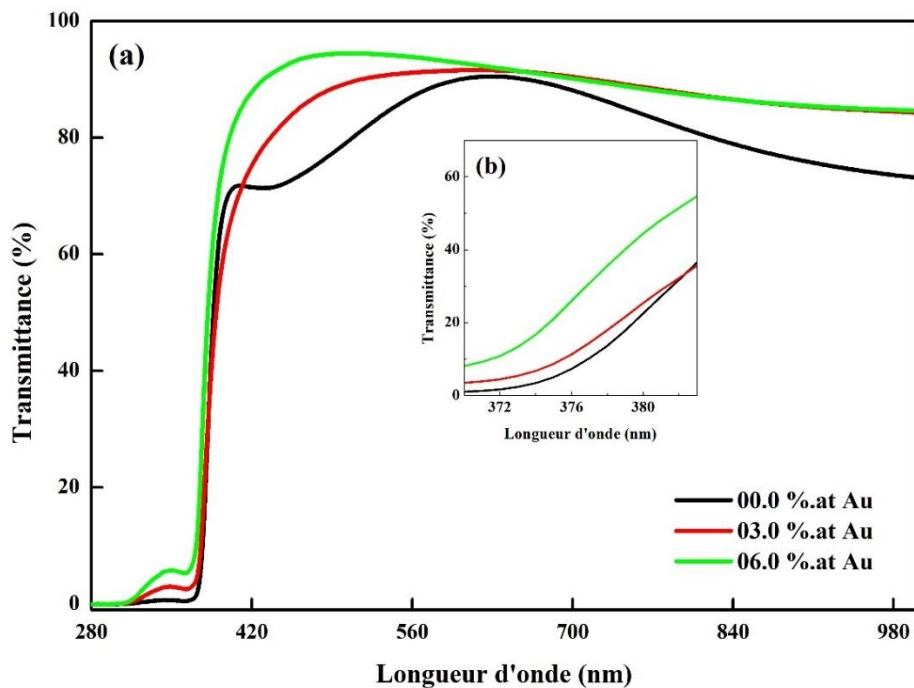


Figure III.14 : Les spectres de transmission des couches minces de ZnO non dopées et faiblement dopées or.

Les valeurs de la bande interdite (gap optique) E_g , estimées à partir de la première dérivée des spectres de transmission des films sont représentées dans la figure III. 15. L'augmentation de l'énergie de la bande interdite est toujours expliquée par la théorie de Burstein-Moss [173].

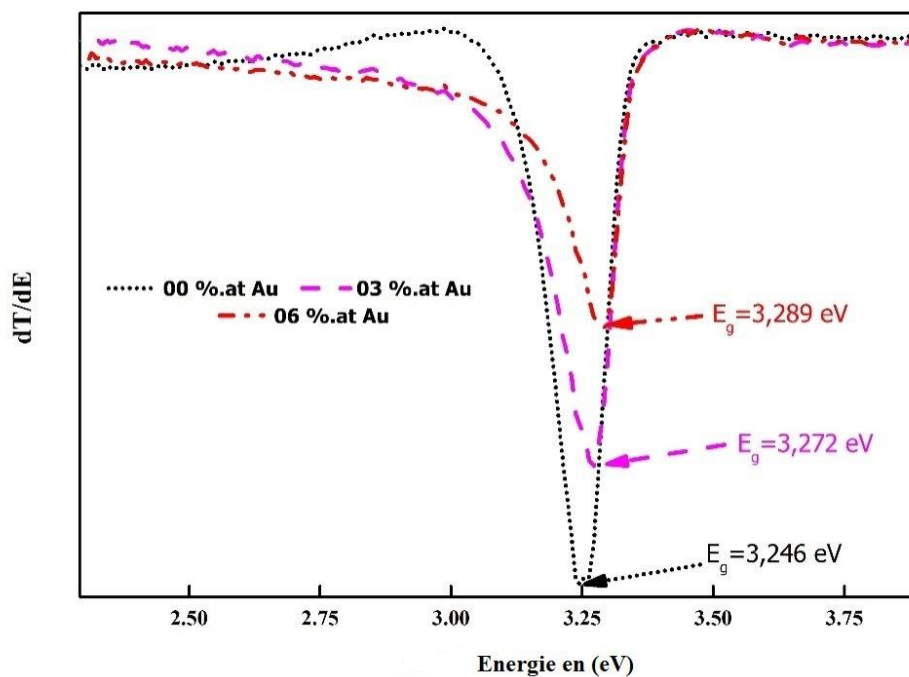


Figure III.15 : Dérivée de la transmittance par rapport à l'énergie des couches minces de ZnO à différentes concentrations d'or.

La figure III.16 montre les spectres de photoluminescence, obtenus sous excitation de 350 nm, dans la région UV des échantillons de ZnO en fonction de la teneur en Au. Tous les spectres sont caractérisés par une forte émission UV correspondant à l'émission bande à bande (NBE)[133, 174]. L'intensité des émissions UV a été améliorée et décalée vers le bleu après le dopage avec 3 %.At en Au.

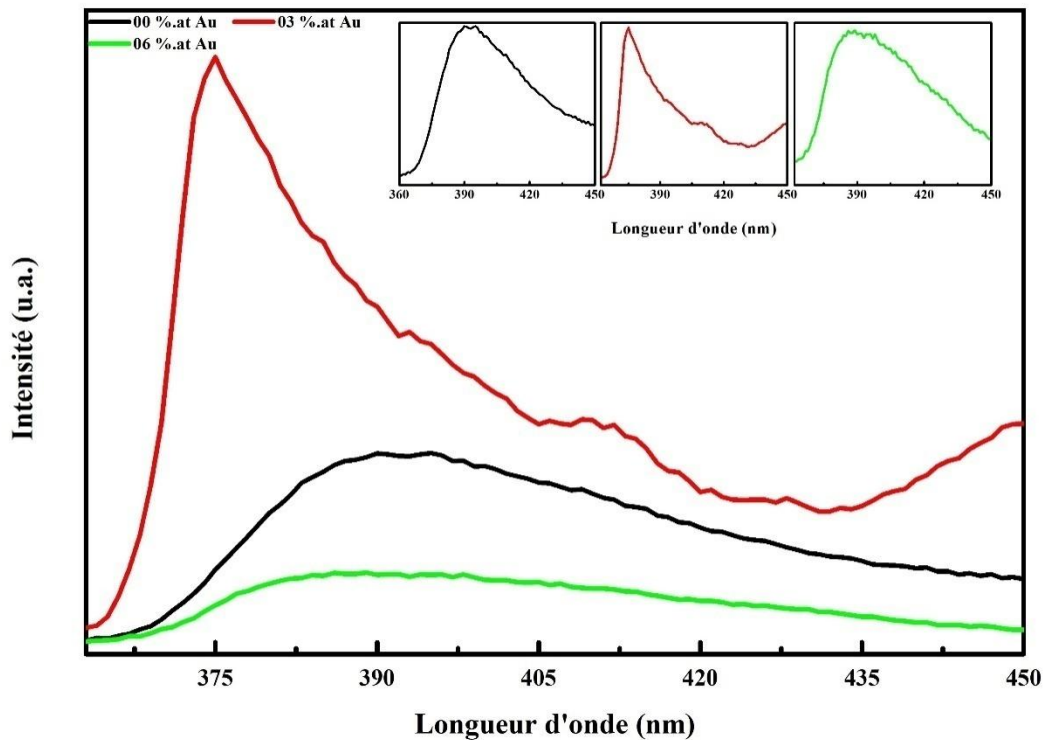


Figure III.16 : Spectres PL à température ambiante des couches minces de ZnO non dopées et faiblement dopées Au.

En général, l'augmentation de l'intensité de l'émission d'un échantillon indique l'augmentation du nombre de transitions radiatives. Après le dopage, les ions Au^+ ont la capacité d'occuper le réseau ZnO par substitution des ions Zn^{2+} (Au_{Zn}) et des sites interstitiels (Au_i) [175].

D'après les résultats de la DRX, la concentration de défauts augmente avec le pourcentage de dopage. Une fois que les couches minces sont excitées à 350 nm, les électrons des dernières orbitales de Au^+ s'arrachent plus facilement que ceux de Zn^{2+} . Les probabilités de formation d'excitons et de leurs recombinaisons sont plus élevées[176]. Par conséquent, l'émission UV est améliorée lorsque le dopage en or augmente. Cependant, pour des concentrations plus élevées, des défauts Au_i se forment au niveau du réseau cristallin de ZnO. Ces défauts peuvent agir comme des pièges à électrons. De ce fait, la densité d'électrons dans la bande de

conduction est réduite, ce qui diminue l'émission UV dans le film dopé à 6 at. %. Des résultats similaires ont été rapportés par R. S. Zeferino et al. dans le ZnO dopé Ag[177].

Chapitre IV : Effets des stabilisants sur la taille des nanoparticules Ag et Au et les propriétés des couches minces nanocomposites ZnO/Ag

IV. Introduction

Les nanoparticules (NPs) sont des entités dont la taille varie entre 1 et 100 nm. Les propriétés de ces matériaux dépendent fortement de leur forme, leur taille et de leur morphologie. Ces matériaux ont un rapport surface/volume et une réactivité chimique élevée [178].

Le ZnO est un semiconducteur très intéressant en raison de sa large bande interdite $\sim 3,37$ eV, sa grande énergie de liaison des excitons à température ambiante (60 meV), sa forte activité, son faible coût, sa grande stabilité, sa non-toxicité et son inertie chimique [179]. D'autre part, les nanoparticules d'or comme les nanoparticules d'argent (NP) présentent des propriétés plasmoniques intéressantes lorsqu'elles sont excitées avec une longueur d'onde spécifique. Leur absorption et leur diffusion peuvent être ajustées en contrôlant leur taille et leur forme [180]. Les nanomatériaux à base d'or et d'argent ont été largement étudiés au cours des dernières décennies en raison de leurs propriétés intéressantes applicables dans divers domaines tels que : le traitement des déchets, les dispositifs électriques et les capteurs, ainsi que leurs potentielles applications en biomédical [178, 181].

Les nanocomposites (NCs) d'oxyde de zinc ZnO/métaux nobles ont été largement étudiés en raison de leur applicabilité prometteuse dans la plasmonique [182, 183], la photocatalyse [184, 185] et les détecteurs de gaz [186]. Différentes configurations sont possibles dans le cas des nanocomposites plasmoniques métal-semiconducteur citons : les nanostructures cœur-coquille, le métal supporté sur une surface semiconductrice ou encore métal dispersé dans une matrice semiconductrice [187]. Ils présentent des propriétés et des fonctionnalités exceptionnelles qui ne peuvent être obtenues en utilisant des nanoparticules de métaux nobles seules ou juste un semiconducteur à base de ZnO. L'utilisation d'oxydes semiconducteurs en contact avec des nanoparticules plasmoniques suscite un intérêt croissant afin de bénéficier des propriétés opto-électroniques améliorées par la résonance des plasmons de surface localisés (LSPR).

Récemment, des recherches approfondies ont été menées afin d'améliorer les propriétés des nanocomposites d'Ag-ZnO pour des applications spécifiques en utilisant de nombreuses techniques. Venugopal et al. [188] ont étudié les propriétés structurales, morphologiques et optiques de films multicouches transparents conducteurs en ZnO/Ag/ZnO préparés à l'aide de la technique de pyrolyse par pulvérisation ultrasonique et d'évaporation thermique. Sun et al. [185] ont étudié la photocatalyse de nanocomposites d'Ag/ZnO synthétisés par une méthode

sol-gel. Singh et ses collaborateurs [183] ont étudié l'effet de la température de recuit sur la formation de nanoparticules d'argent (Ag) dans une matrice de ZnO synthétisée par pulvérisation magnétron RF.

Dans ce chapitre, nous présentons quelques résultats préliminaires de notre étude concernant la synthèse des nanoparticules d'or et d'argent en essayant plusieurs procédés et les propriétés structurales, optiques et de photoluminescence des multicouches ZnO-NPs Ag déposées sur un substrat en verre.

IV.1 Résultats et discussion

IV.1.1 Nanoparticules d'argent

IV.1.1.1 Nanoparticules d'argent réduites et stabilisées par les citrates de sodium

Les spectres d'absorption UV-Visible des nanoparticules d'argent, dispersées dans l'eau déionisée, préparées en utilisant les citrates de sodium comme agent réducteur avec différents rapports volumiques AgNO_3 /citrates sont présentés dans la figure IV.1. La couleur des solutions varie entre le jaune pâle et le jaune trouble (voir chapitre II). Le pic d'absorption (SPR) de toutes les solutions colloïdales d'argent est obtenu dans le visible (voir le tableau IV. 1). Les bandes d'absorption dans la région de 426 nm à 437 nm sont caractéristiques des nanoparticules d'argent, ce résultat est en bon accord avec les résultats de la littérature [189-191]. La position du maximum d'absorption se déplace vers les grandes longueurs d'ondes ce qui signifie l'augmentation de la taille des particules. Pris [192] a utilisé le même protocole pour étudier l'effet de la concentration du trisodium citrate sur les nanoparticules d'argent. Il a remarqué que lorsque la concentration de l'agent réducteur est trop faible, le processus de réduction est très lent, ce qui influe sur la stabilité de l'échantillon et la dispersion de taille finale. Tandis que lorsque la concentration est trop élevée, les solutions se sont rapidement agrégées. Les ions Ag^+ ont tendance à former des complexes (Ag^{2+} -citrates) ce qui entraîne la formation des clusters d'argent. Paradoxalement, au fur et à mesure que la température et la concentration du citrate de sodium augmente (cinétique de réaction plus rapide) il est impossible de contrôler l'étape de croissance du processus de cristallisation, ce qui conduit à une aggrégation rapide et incontrôlée.

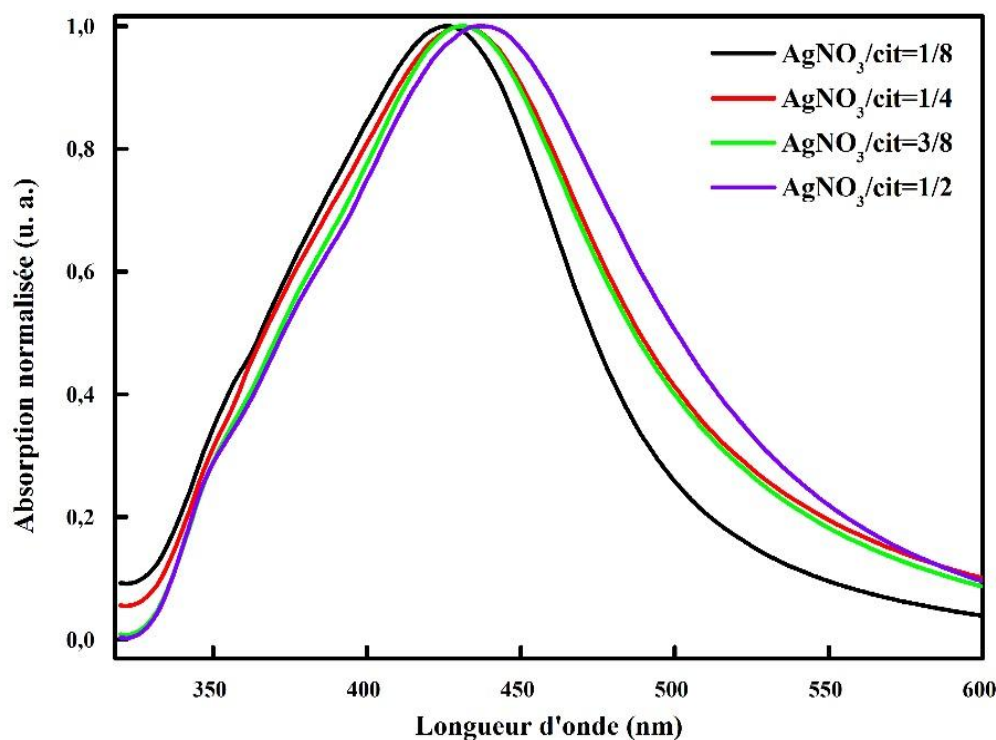


Figure IV.1 : Spectres d'absorption optiques des colloïdes d'argent réduits et stabilisés par citrate de sodium.

Tableau IV.1 : Position des maxima d'absorption des nanoparticules stabilisées par citrate.

Rapport volumique [AgNO ₃ /Citrate]	1/8	1/4	3/8	1/2
Maximum d'absorption (nm)	426	431	431	437

Des expériences utilisant la méthode DLS ont été menées afin de mesurer la taille et la distribution de taille des nanoparticules. Une distribution monomodale a été trouvée, comme le montre la figure IV.2. Selon la méthode de Turkevich, la taille moyenne est très peu affectée par le rapport précurseur/stabilisant (0,5-1,1 nm). Lorsque le rapport est supérieur à $\frac{1}{4}$ les nanoparticules s'agrègent rapidement du fait qu'une forte concentration d'agent réducteur entraîne une grande quantité de particules primaires (Ag⁰). Ces particules primaires auront tendance à s'agréger les unes aux autres pour former de grosses particules ce qui indique une distribution un peu plus large et une légère augmentation de la taille moyenne pour le colloïde avec un rapport égal à $\frac{1}{2}$. Ce résultat concorde bien avec celui de Zhang et al [193].

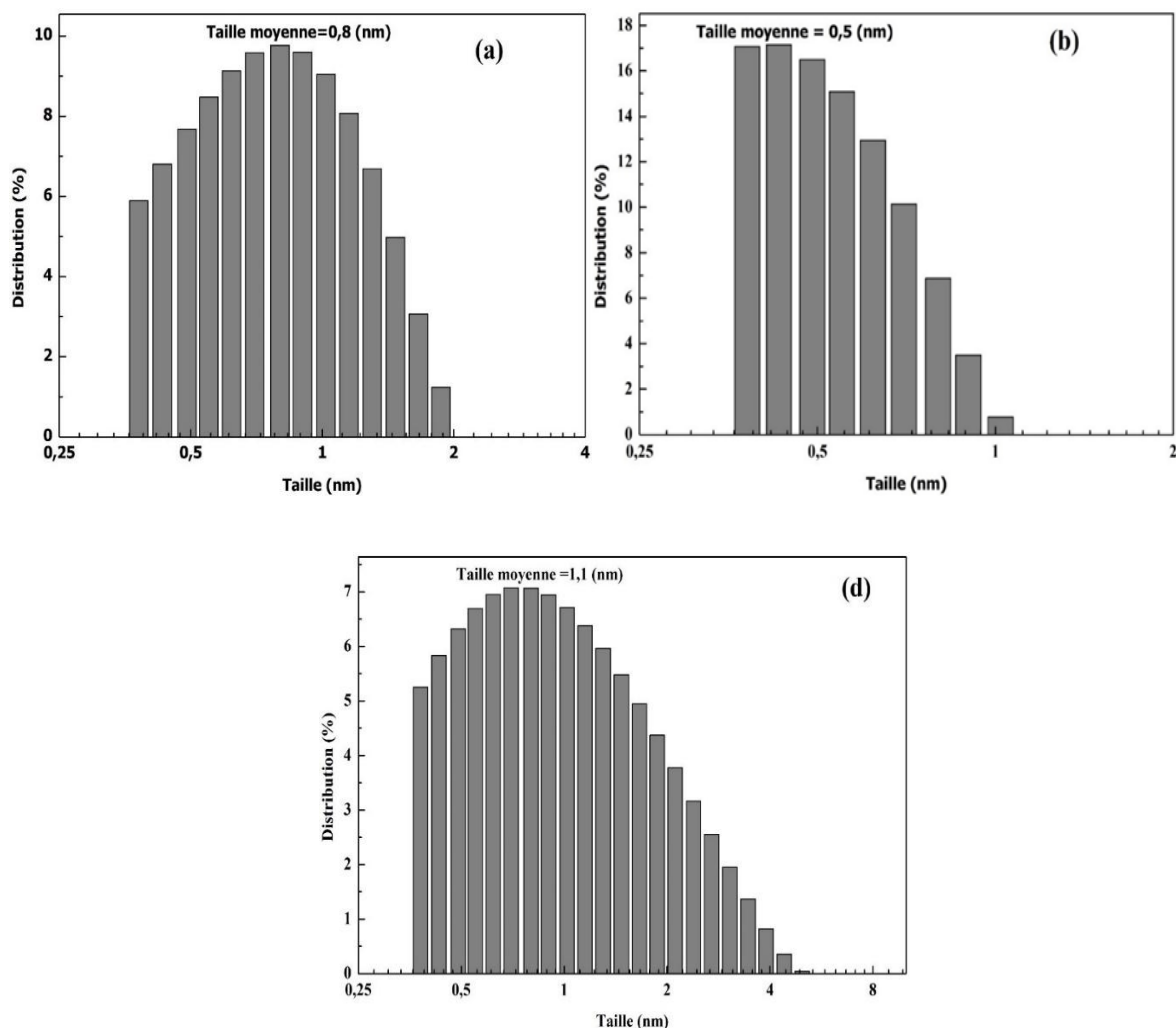


Figure IV.2 : Histogrammes de distribution de taille des nanoparticules d'argent préparées par AgNO_3 réduites et stabilisées par citrate de sodium avec les rapports volumiques $\text{AgNO}_3/\text{citrate}$: (a) : 1/8, (b) : 1/4, (d) : 1/2.

IV.1.1.2 Nanoparticules d'Ag réduites et stabilisées par le NaBH_4

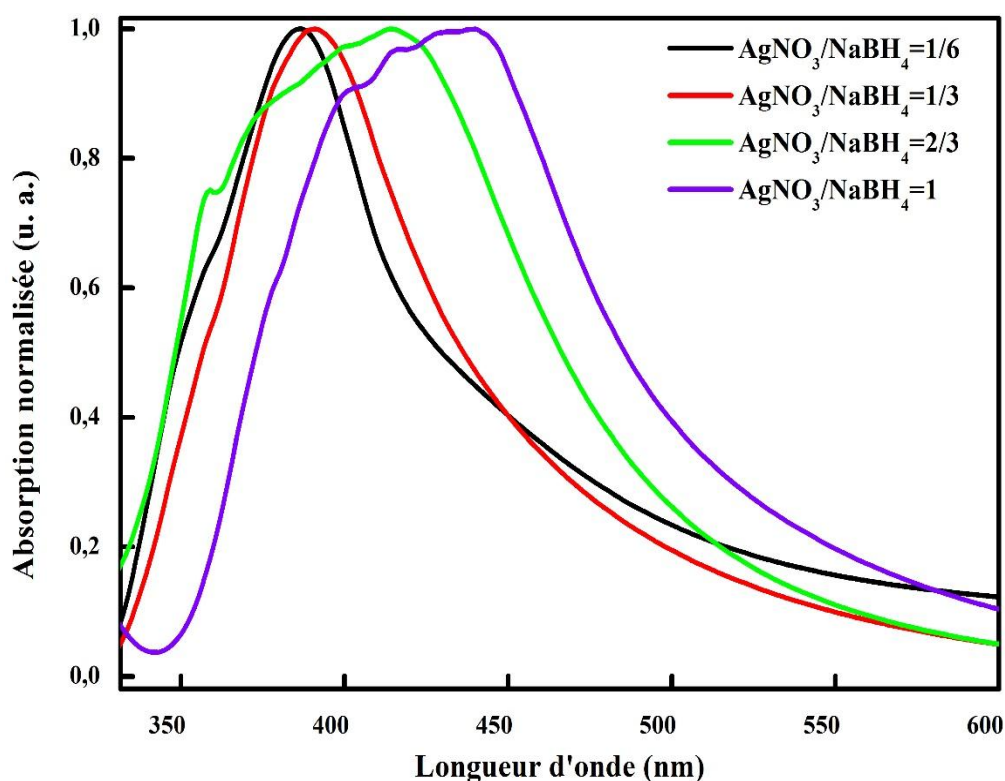
Après l'ajout des solutions AgNO_3 aux solutions de NaBH_4 à 0 °C, un changement rapide de couleur est remarqué, cela est due au fait que le borohydrure de sodium est un agent réducteur très puissant. La couleur des sols obtenus varie entre le jaune pâle et le marron foncé pour des rapports $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ allant de 1/6 à 1 (voir chapitre II). La figure IV.3 montre les caractérisations UV-Vis correspondantes.

On peut voir que les solutions avec rapport inférieur à 1/3 présentent un pic d'absorption distinct avec une petite largeur à mi-hauteur (FWHM). Pour des rapports plus élevés, les solutions présentent une bande d'absorption large avec un FWHM qui augmente avec le volume de AgNO_3 ajouté (voir la figure IV.3). Les larges bandes d'absorption indiquent que la distribution des nanoparticules est large.

Tableau IV.2 : Position des maxima d'absorption des nanoparticules stabilisées par NaBH_4 .

Rapport volumique $[\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4]$	1/6	1/3	2/3	1
Maximum d'absorption (nm)	386	391	414	420

L'ajout de volumes plus grands de la solution de AgNO_3 engendre le décalage de la position du maximum du pic de résonance plasmonique vers le rouge (tableau IV. 2) de 386 à 420 nm ainsi qu'un important élargissement de la bande d'absorption. Gakiya-Teruya et al ont suggéré que les suspensions avec des positions similaires de pics et des FWHM relativement larges sont généralement associées aux nanoparticules qui sont inférieures à 10 nm et supérieures à 50 nm [194].

Figure IV.3 : Spectres d'absorption optiques des colloïdes d'argent réduits par différentes quantités de NaBH_4 .

Afin de confirmer cette suggestion, des mesures utilisant la DLS ont été menées et deux modes de tailles ont été trouvés pour des rapports inférieurs ou égaux à 1/3, comme le montre la figure IV.4 ci-dessous.

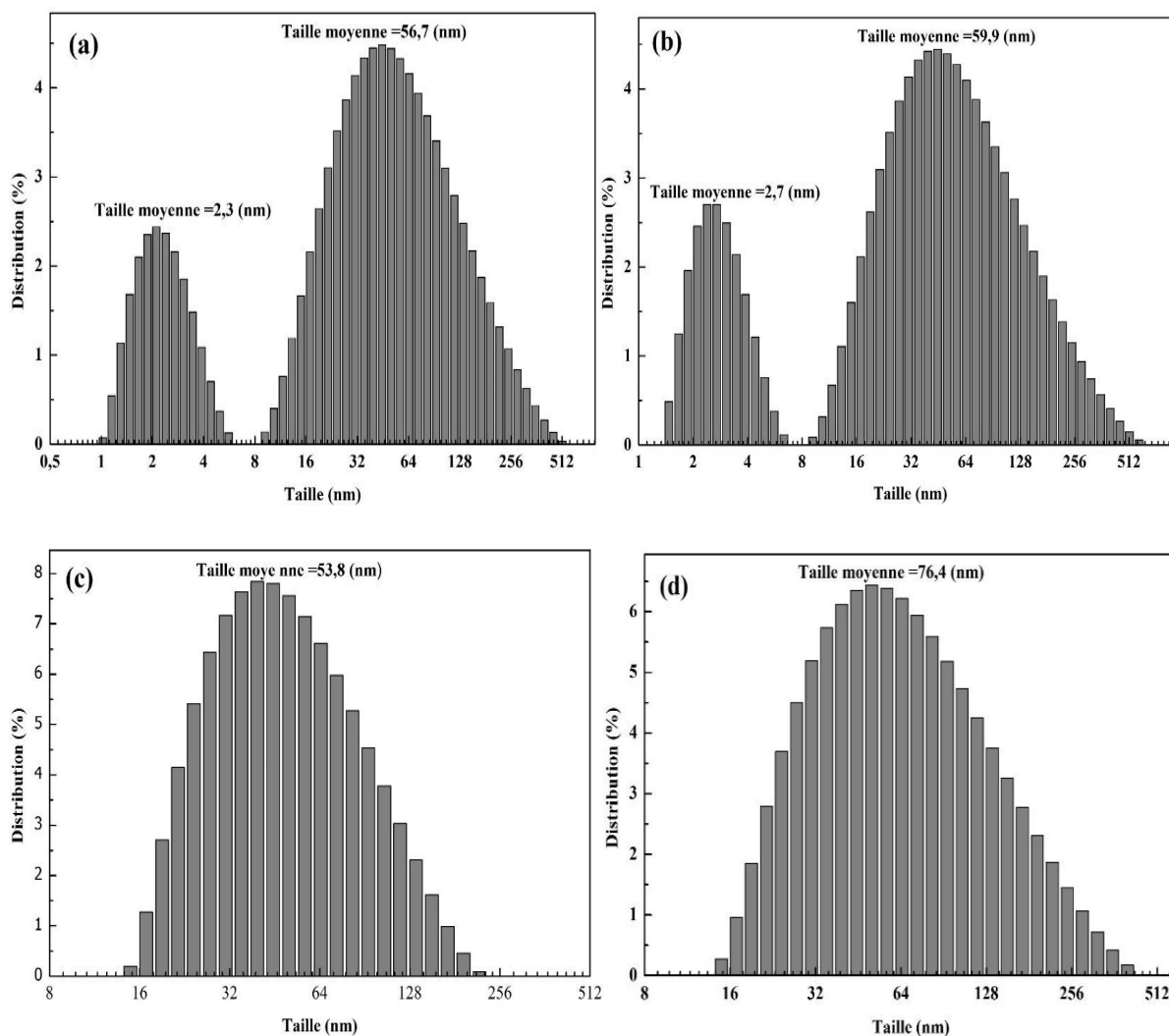


Figure IV.4 : Histogrammes de distribution de taille des nanoparticules d'argent préparées par AgNO_3 réduites par NaBH_4 avec les rapports volumiques $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$: (a) : 1/6, (b) : 1/3, (c) : 2/3 et (d) : 1.

On distingue deux modes de distributions de taille autour de 2,3 et 56,7 nm pour la solution avec 1 ml d' AgNO_3 . On obtient également deux modes de distribution de taille centrées autour de 2,7 et 59,9 nm pour la solution avec 2 ml d' AgNO_3 . Pour des volumes supérieurs à 2 ml d' AgNO_3 , un seul mode de distribution de taille est trouvé avec une taille moyenne qui augmente de 53,8 nm à 76,4 nm en augmentant le volume de AgNO_3 de 4 à 6 ml. Pendant la réaction, les ions Ag^+ sont réduits en Ag^0 . Le processus de réduction et de cristallisation se déroule au même temps. Il existe deux mécanismes permettant aux particules primaires de former des nanoparticules métalliques. Soit par une diffusion supplémentaire d'atomes (Ag^0) sur des particules primaires, soit par l'agrégation de particules primaires[192]. Aux faibles concentrations d' AgNO_3 , les deux distributions observées peuvent s'expliquer par la coexistence des deux mécanismes. Les petites particules sont formées par le mécanisme de diffusion tandis que les grandes particules sont formées par le mécanisme d'agrégation. A des

concentrations élevées en AgNO_3 , la formation de nanoparticules monomodale se fait par le mécanisme d'agrégation. Le taux élevé des Ag^0 en solution le favorise.

IV.1.1.3 DRX des nanoparticules d'argent synthétisées par la voie citrate et NaBH_4

La caractérisation des NP-Ag a été réalisée par diffraction des rayons X après centrifugation des solutions avec les rapports volumiques égaux à 1 du protocole NaBH_4 et 1/2 du protocole utilisant les citrates de sodium comme agent réducteur. Ces deux solutions ont été centrifugées à 2500 Trs /min pendant 15min. Le précipité récupéré est séché à 100 °C pendant 30 min sur une lame de verre puis calciné à 300 °C pendant 1 h. Les diffractogrammes des rayons X des NP-Ag des deux protocoles sont présentés sur la figure IV.5.

On remarque la présence de deux pics de diffraction aux positions angulaires 38.11° et 44.7° . Ces pics sont respectivement le (111) et (200) de l'argent de structure cubique faces centrées (JCPDS N ° 04-0783). Ce résultat confirme la formation des NPs-Ag en suspension colloïdale dans ces deux échantillons.

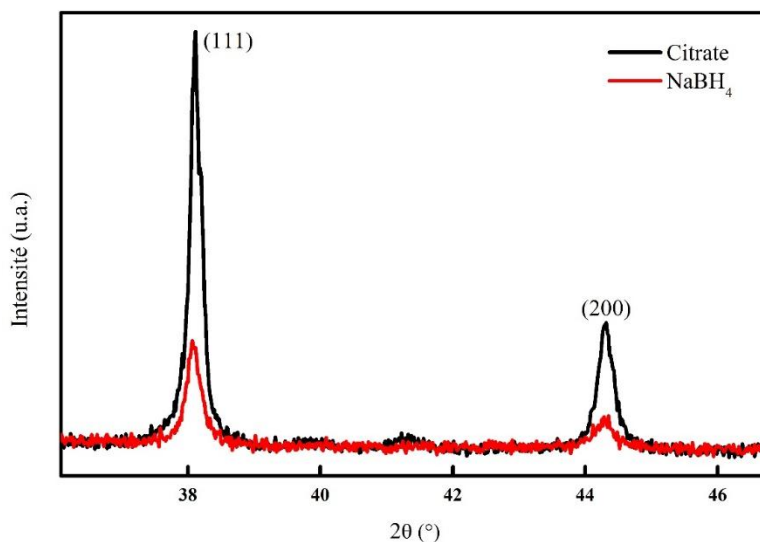


Figure IV.5 : Spectres DRX des NPs-Ag préparées par les deux protocoles NaBH_4 et citrate de sodium.

La taille moyenne des cristallites estimée à partir du pic (111) en utilisant la formule de Scherrer est représentée dans le tableau IV. 3 ci-dessous. La taille moyenne des nanoparticules d'argent réduites par citrate estimée à partir de la DRX est plus grande que celle calculée par la technique DLS, cela est peut-être dû à la coalescence des petites particules cristallines pour former des cristallites plus larges à cause du recuit. Pour les nanoparticules préparées par NaBH_4 , la taille moyenne des cristallites est beaucoup moins

inférieure à celle mesurée par DLS puisque la taille donnée par cette dernière nous donne le diamètre hydrodynamique de la particule (tient compte même de la couche protectrice).

Tableau IV.3 : Taille moyenne des NPs-Ag obtenues par les protocoles citrate et NaBH_4 .

Agent réducteur	$X_c(^{\circ})$	FWHM ($^{\circ}$)	D (nm)
Citrate	38.117	0.21	39.2
NaBH_4	38.085	0.2581	32.6

IV.1.1.4 Nanoparticules d'argent préparées selon le procédé polyol

Les solutions finales des nitrates d'argent AgNO_3 réduites dans l'éthanol et stabilisées par le poly (N-vinylpyrrolidone) (PVP) ont une coloration qui varie entre le jaune orangé et le rouge brique pour les différentes concentrations du stabilisant (voir chapitre II). Ce changement de couleur indique la formation de nanoparticules de différentes tailles. La figure IV.6 montre les spectres UV-Vis des quatre solutions de nanoparticules d'argent stabilisées par différentes concentrations de PVP.

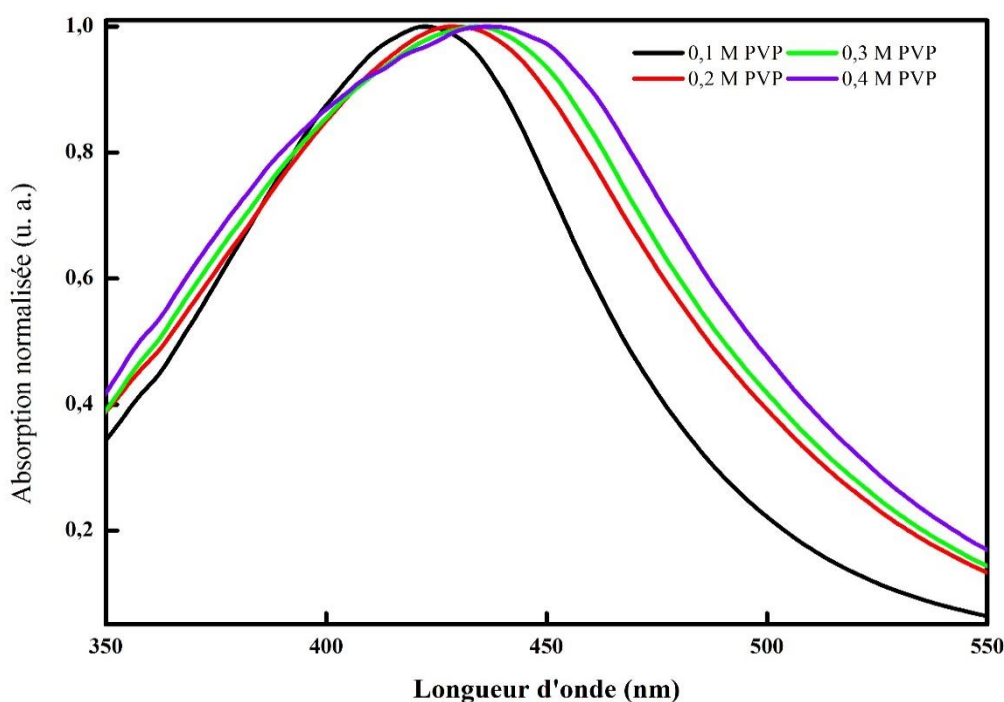


Figure IV.6 : Absorption normalisée des nanoparticules d'Ag synthétisées à différentes concentrations de PVP.

Toutes les solutions présentent une forte bande d'absorption caractéristique des nanoparticules d'argent (NPs Ag)[195] dont le pic varie de 423 nm à 436 nm selon la concentration de PVP. Le maximum d'absorption se décale vers la partie rouge du spectre (représenté dans le tableau

IV.4 ci-dessous) lorsque la concentration de PVP est augmentée témoignant ainsi de l'augmentation de la taille moyenne des particules.

Tableau IV.4 : Décalage du maximum de la bande d'absorption des nanoparticules d'argent en fonction de la quantité du PVP.

Concentration de PVP (mol.L⁻¹)	0,1	0,2	0,3	0,4
Maximum d'absorption (nm)	423	429	434	436

La distribution de taille (figure IV.7 a) et le potentiel zêta (Figure IV.7 b) illustrés ci-après, ont été mesurés par la technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS) à température ambiante. L'analyse des résultats obtenus indique que la distribution de taille dans les colloïdes étudiés est sensible à la quantité du stabilisant utilisé. Les diamètres hydrodynamiques des particules (diamètre de la nanoparticule métallique + une couche superficielle de l'agent stabilisant) mesurés par DLS sont illustrés dans les figures IV. 7 (a). Pour des concentrations inférieures ou égales 0,3 M en PVP, une distribution bimodale est enregistrée avec des tailles inférieures à 10 nm et supérieures à 200 nm. On suggère que pour des concentrations faibles de PVP, une fraction minimale des Ag réduits sont stabilisés. Les autres particules continuent la croissance pour former les nanoparticules qui dépassent les 250 nm. Pour une concentration de 0,4 M de PVP, une seule distribution de taille est enregistrée et la taille moyenne des nanoparticules vaut 1,1 nm. On peut considérer qu'à cette concentration, toutes les nanoparticules sont stabilisées.

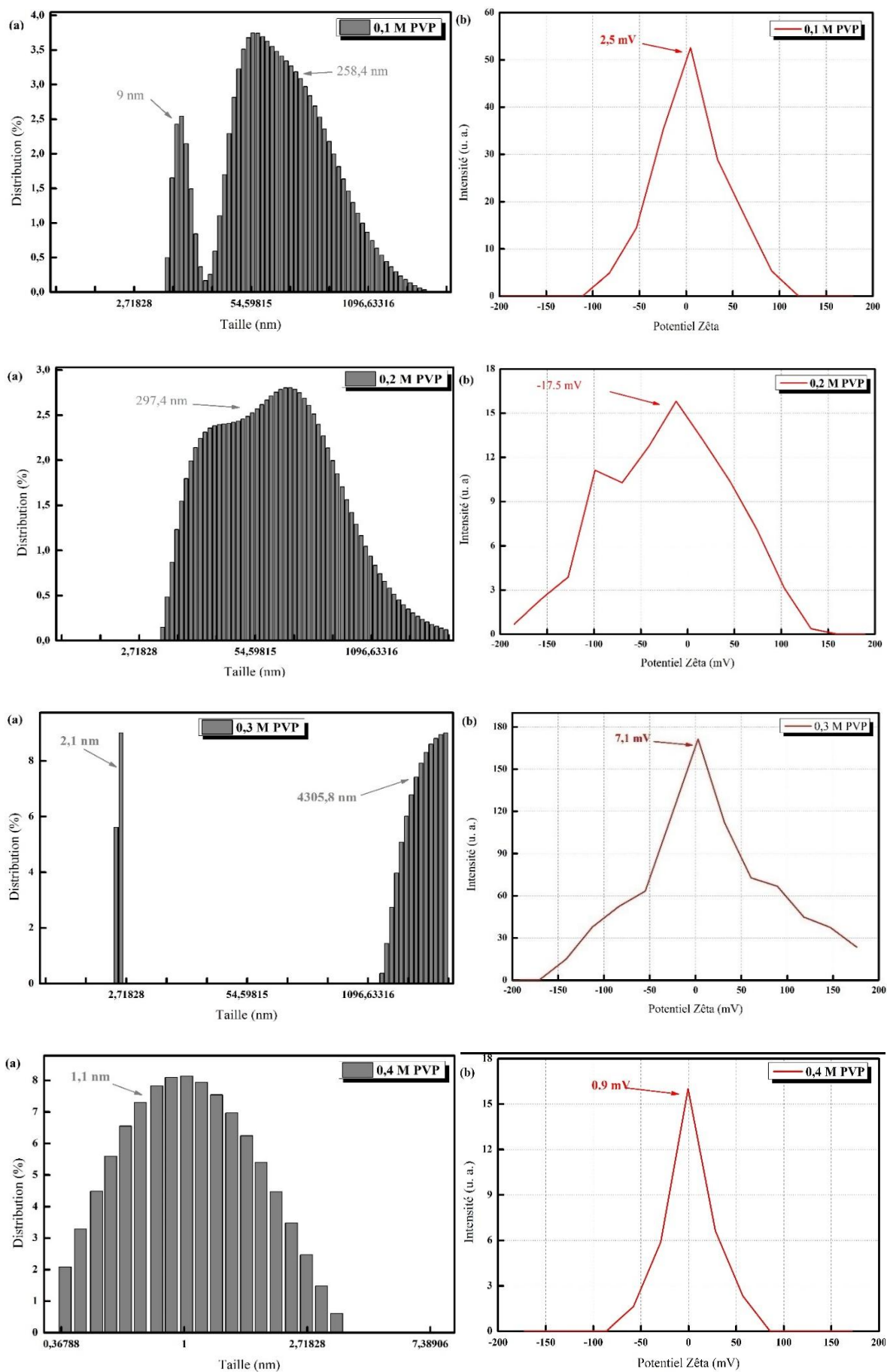


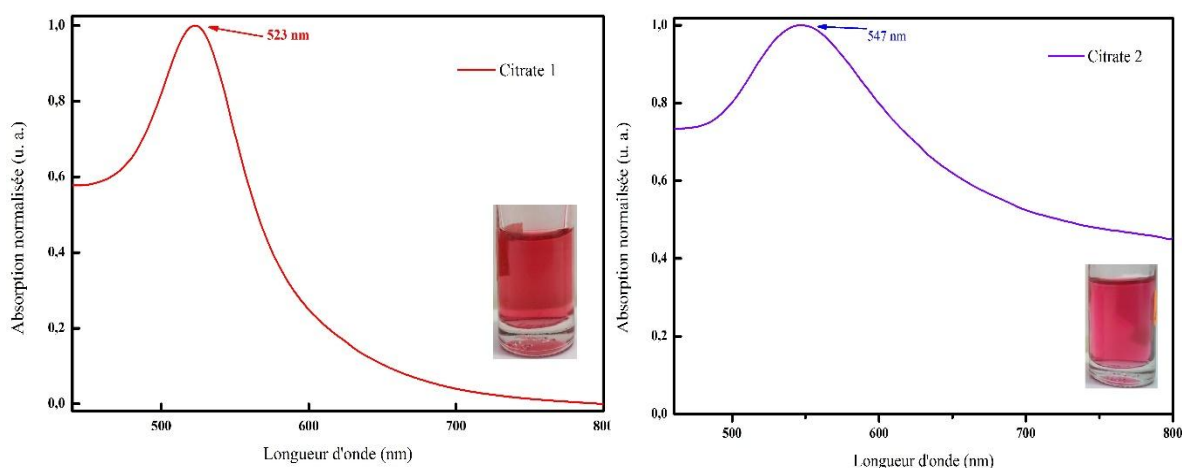
Figure IV.7 :Analyse DLS des nanoparticules d'argent synthétisées par le procédé polyol :
(a) distribution de taille (b) potentiel zêta.

Lorsque le potentiel Zêta tend vers zéro, les forces attractives deviennent prépondérantes et le système se déstabilise (risque d'agrégation). Il est bien connu que sur la base de la valeur du potentiel zêta, nous pouvons prédire la stabilité du système colloïdal. Les valeurs du potentiel zêta supérieures +20 mV et inférieures à -20 mV indiquent la stabilité de la dispersion [196]. Les maxima du potentiel Zêta indiqués dans la figure IV. 7 (b) ci-dessus, valent 2,5 mV, -17,5 mV, 7,1 mV et 0,9 mV pour les concentrations 0,1 M, 0,2 M, 0,3 et 0,4 M de PVP, respectivement. La valeur positive du potentiel pourrait être due à la dissolution des Ag NPs en Ag⁺. L'adsorption de Ag⁺ sur la surface des Ag NP fait augmenter la charge de surface à des valeurs positives[197]. Parmi les colloïdes préparés, les nanoparticules d'argent stabilisées par 0,2 M de PVP sont les plus stables.

IV.1.2 Nanoparticules d'or

La figure IV. 8 montre les spectres d'absorption UV-Visible des nanoparticules d'or (NPs Au) préparées en utilisant deux agents réducteurs différents (le citrate de sodium et le NaBH₄). Les photos des solutions de NPs Au synthétisées sont insérées sur les figures. Les solutions des particules d'or colloïdales ont une couleur rouge distincte.

La position des maxima d'absorption dépend de la taille des particules. Un pic d'absorption intense à 523 nm pour les nanoparticules synthétisées par le protocole citrate 1 est observé. La position du maximum d'absorption se déplace vers 547 nm pour le protocole de citrate 2. Le pic de résonance des plasmons de surface des particules d'or est décalé vers le rouge cela est due à l'augmentation de la taille des particules, conformément à la théorie de Mie [198]. Les nanoparticules préparées par le procédé NaBH₄ représente un maxima d'absorption à 512 nm. Ces pics sont généralement attribués à l'excitation plasmonique de surface des particules d'or sphériques [198-200].



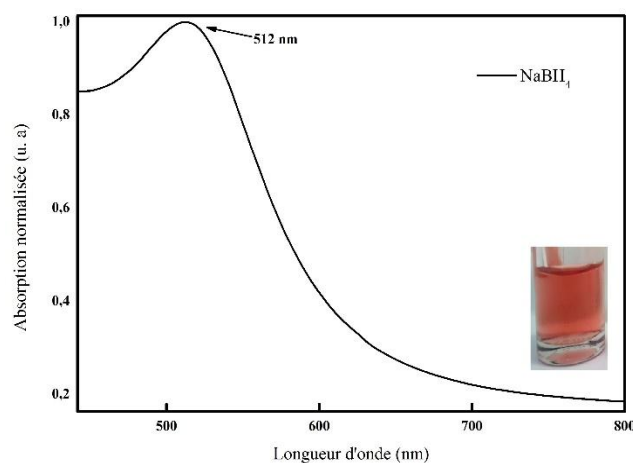
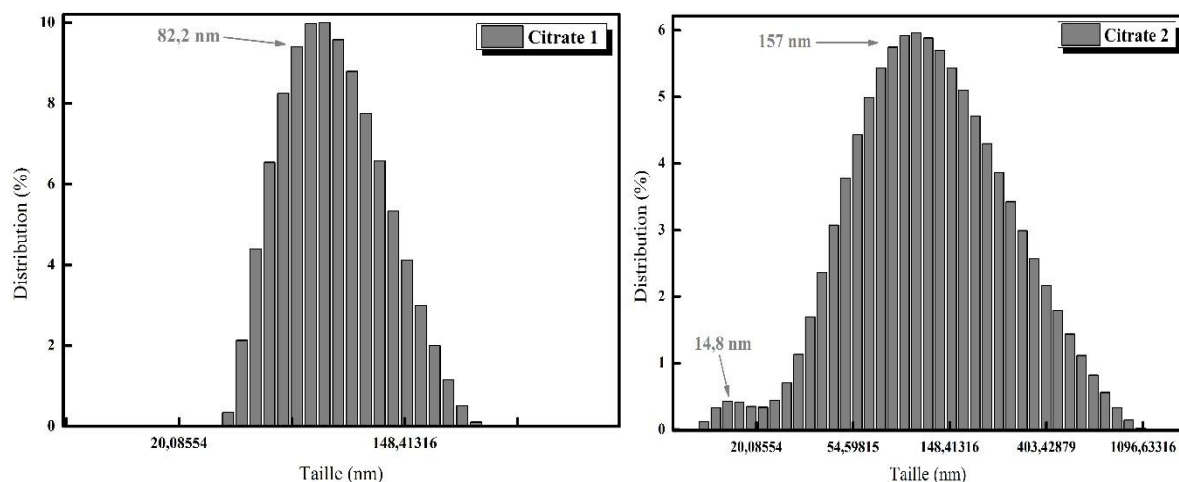


Figure IV.8 : Les spectres d'absorption UV-Visible des NPs Au préparées par le procédé citrate et par le procédé NaBH_4 .

La distribution de taille des particules mesurée par la technique DLS nous donne la taille moyenne des particules dans les colloïdes préparés (Figure IV.9). Pour le procédé citrate 1 ($\text{pH} = 3,6$) un seul mode de distribution des nanoparticules est enregistré avec une taille moyenne égale à 82,2 nm. L'analyse DLS révèle une distribution de taille bimodale claire des NP d'Au obtenue lorsque le pH de la solution est augmenté à 7 (procédé citrate 2) et pour les nanoparticules préparées par le procédé NaBH_4 (pH basique 8,14) avec les tailles suivantes : (14,8 et 157 nm) et (14 et 185,4 nm), respectivement. La formation de NP d'Au plus petites souligne la nucléation secondaire [201].



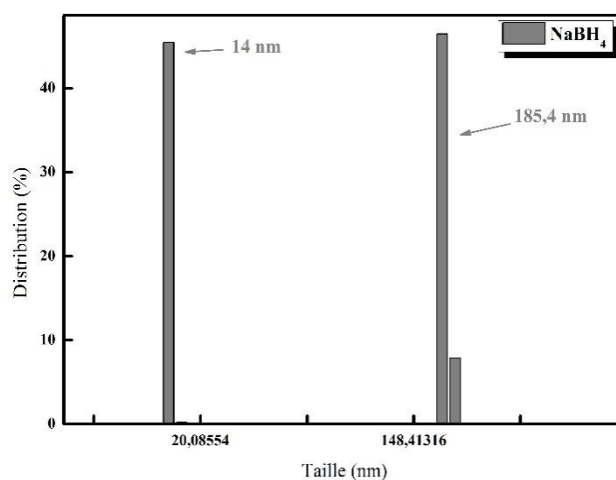


Figure IV.9 :Taille et distribution de taille des nanoparticules d'or.

Dans la première solution on suggère que les ions $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$ sont très réactifs et le taux de nucléation et de croissance des NPs Au est assez rapide [201]. Pour un pH neutre ou basique, l'activité réactive des ions auriques diminue ce qui explique l'augmentation de la taille des nanoparticules. On suggère que les nanoparticules sont formées par l'agrégation et la coalescence de plusieurs particules plus petites plutôt que par un mécanisme de croissance asymétrique. Les noyaux se développent d'abord jusqu'à un rayon auquel l'interaction électrostatique est encore trop faible. Ainsi, un processus dans lequel deux nanoparticules se collent (mûrissement d'Ostwald) pour former des nanoparticules plus grandes [202].

Les valeurs de distribution de taille les plus faibles ont été trouvées dans les colloïdes préparés avec un pH acide. De même, une étude récente [203] a montré qu'une valeur de pH de 5 était optimale pour produire des nanoparticules d'or monodispersées et de forme sphérique, ce qui prouve que le pH acide a un effet sur la distribution de la taille.

En ce qui concerne le potentiel zêta illustré dans la figure IV. 10, les valeurs sont presque similaires dans les colloïdes préparés par le protocole citrate 2 et NaBH_4 et valent -50,7 et -56,6 mV, respectivement. Dans le protocole citrate 1, le potentiel zêta étant de -39,5 mV. La forme de la courbe du potentiel zêta pour le protocole citrate 1 révèle un rétrécissement progressif de la dispersion des NPs d'Au, ce qui explique une plus grande stabilisation des nanoparticules par anions de citrate.

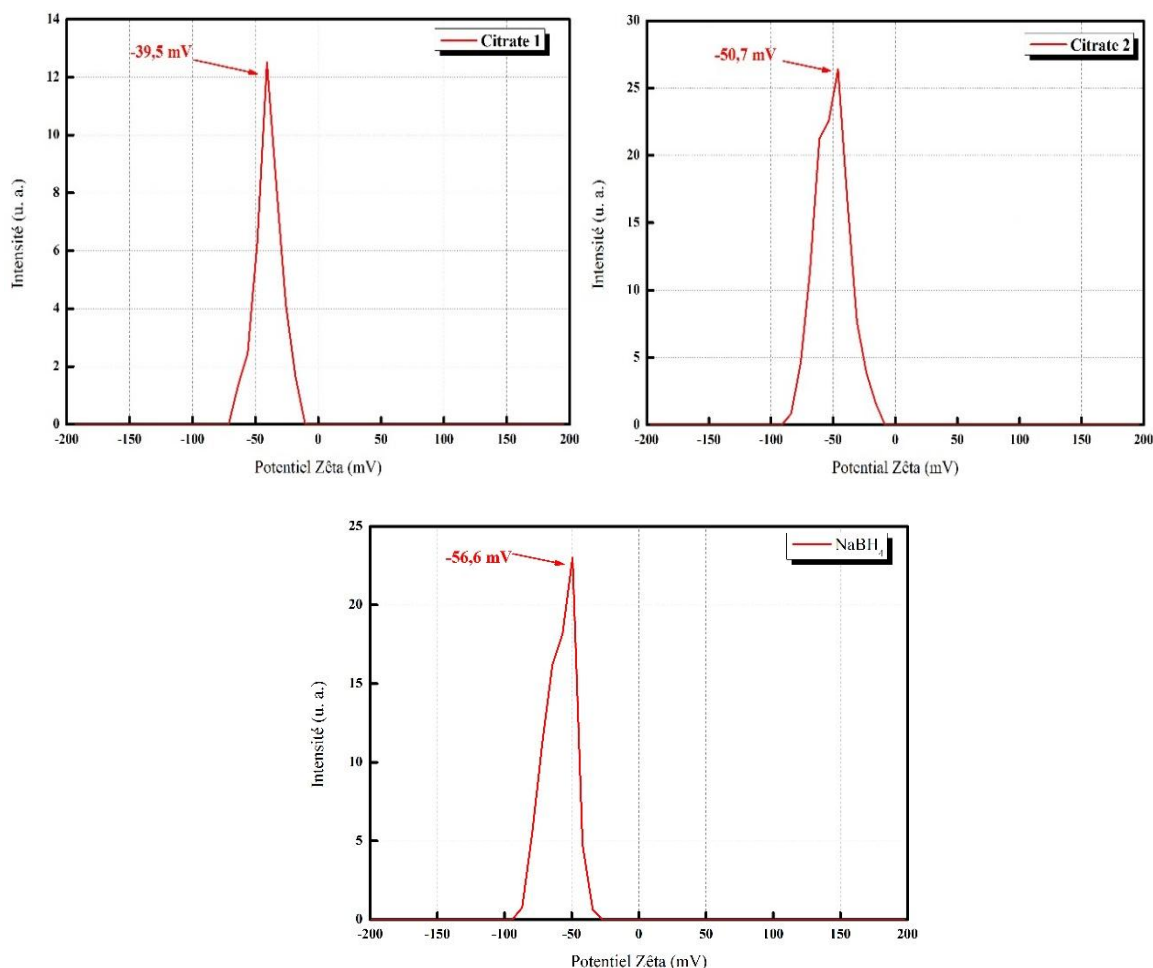


Figure IV.10 : Potentiel zêta des nanoparticules d'or.

IV.2 Couches minces nanocomposites ZnO-NPs Ag

IV.2.1 L'effet sur les propriétés structurales

La Figure IV.11 montre les diffractogrammes DRX des couches minces d'oxyde de zinc pur et des couches composites ZnO-Ag préparées par des nanoparticules d'argent stabilisées en utilisant le PVP à différentes concentrations (0,1 M ; 0,2 M ; 0,3 M et 0,4 M). Les résultats montrent que tous les films ont une direction de croissance préférentielle (002) perpendiculaire au plan de la surface du substrat, correspondant à la phase hexagonale Wurtzite de ZnO. L'amplitude du pic (002) situé à la position $2\theta = 34,5^\circ$ est maximale pour l'échantillon de ZnO pur. L'intensité de ce pic est bien inférieure pour les couches composites ZnO-Ag mais elle est améliorée de plus en plus avec l'augmentation de la quantité du stabilisant, comme le montre clairement l'encart de la figure IV.11. Ceci signifie que le dépôt d'argent altère la propriété cristalline de la structure du ZnO mais celle-ci s'améliore pour des dépôts composites avec des nanoparticules d'argent hautement stabilisées. Le pic de diffraction (111) situé à $2\theta = 38,2^\circ$ correspond à la diffraction des plans cristallins cubiques

à faces centrées (CFC) des cristallites d'argent Ag conformément au fichier standard (JCPDS N ° 04-0783).

La taille D des cristallites du ZnO peut être calculée à partir du FWHM du pic (002) en utilisant la formule de Debye-Scherer [204] :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{IV.1})$$

Le tableau ci-dessous décrit l'évolution de la taille des cristallites de ZnO en fonction des différentes solutions de nanoparticules d'argent déposées :

Tableau IV.5 : Taille des cristallites ZnO

Concentration de PVP (mol.L⁻¹)	ZnO pur	0,1	0,2	0,3	0,4
Taille des cristallites ZnO (nm)	27,1	21,4	23,0	24,5	24,5

La taille des cristallites de ZnO modifiée par des couches de nanoparticules d'argent est inférieure à la taille des cristallites d'oxyde de zinc pur. La ségrégation d'argent dans les joints de grain du ZnO nanocristallin peut empêcher la croissance des nanocristaux de ZnO[205], par conséquent, la taille moyenne des nanocristaux modifiés par les nanoparticules d'argent est plus petite.

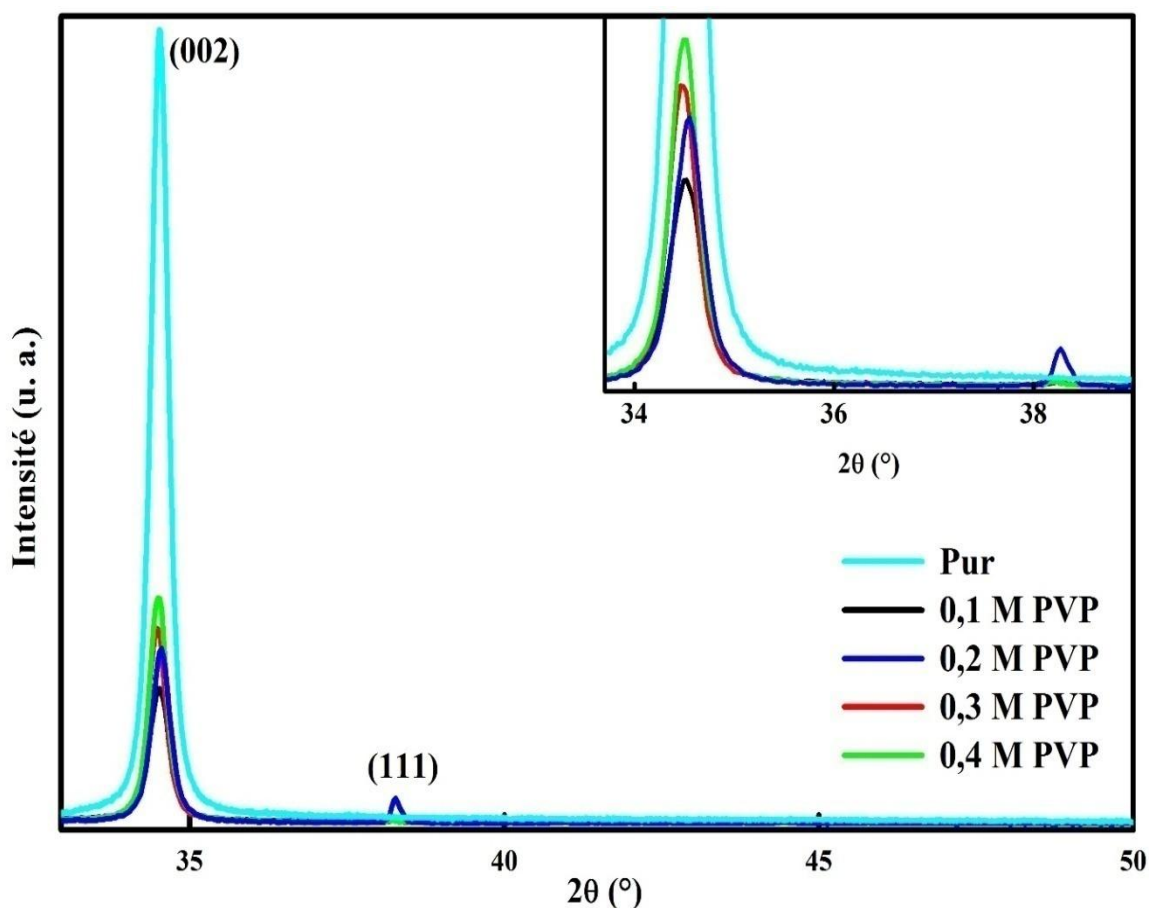


Figure IV.11 : Diffraction des rayons X des couches minces de ZnO pur et des couches minces composites ZnO-Ag.

IV.2.2 L'effet du dépôt des nanoparticules d'Ag sur les propriétés optiques

La figure IV.12 ci-dessous, montre les spectres de transmission optique des couches minces d'oxyde de zinc pur et des couches nanocomposites ZnO-Ag. Les films présentent une transmittance moyenne élevée dans les longueurs d'onde visibles. La valeur la plus élevée de la transmission est d'environ 90,3 % à 650 nm, ce qui correspond au film composite préparé par les nanoparticules d'argent stabilisées à 0,3 M de PVP. Au-delà de cette concentration, la transmittance diminue légèrement pour atteindre 88 %.

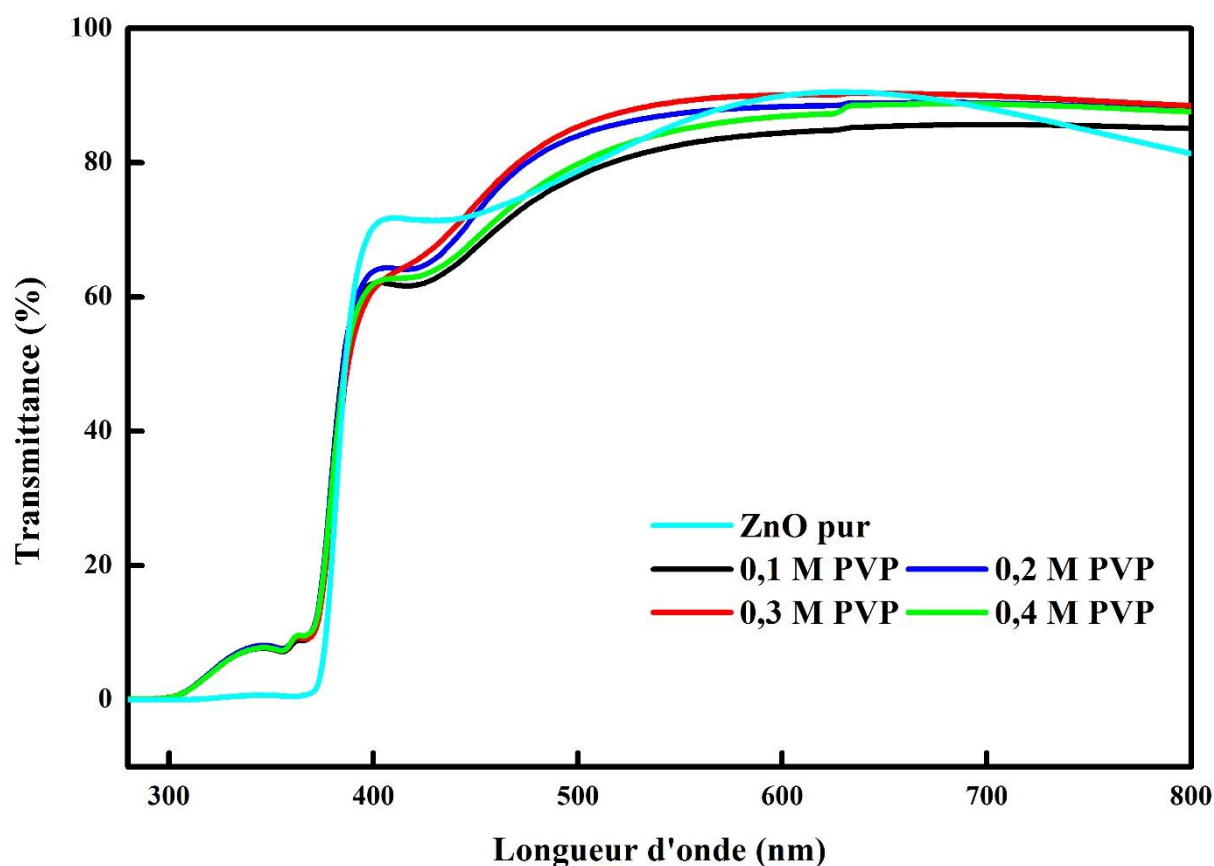


Figure IV.12 : Transmission optique des couches nanocomposites de ZnO-Ag.

La variation du gap optique des couches minces de ZnO en fonctions des couches de nanoparticules d'argent déposées est estimée en calculant la première dérivée de la transmission (voir la figure IV.13 ci-après). La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.24 eV pour les couches minces de ZnO pur. Cette valeur correspond à celle indiquée dans la littérature pour les nanotiges de ZnO[206]. La largeur de la bande interdite augmente à 3.27eV et reste quasiment inchangée pour toutes les couches minces composites. Cette valeur est similaire à celle trouvée par Ahmed et al [207].

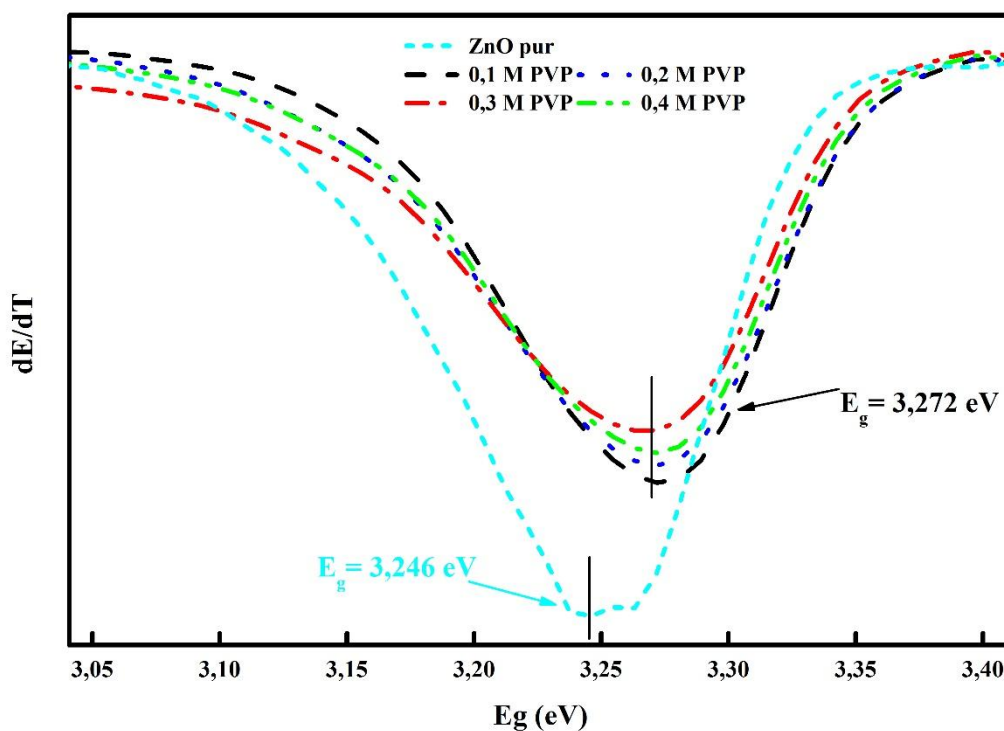


Figure IV.13 : Energie de gap optique des couches minces de ZnO et des couches nanocomposites ZnO-Ag.

IV.2.3 Photoluminescence

Les spectres PL à température ambiante obtenus avec une longueur d'onde d'excitation de 350 nm des couches minces de ZnO pur et des couches nanocomposites ZnO-Ag sont présentés dans la figure IV.14 ci-dessous. Les spectres d'émission PL de tous les échantillons se composent d'une bande de luminescence UV centrée à 389 nm et d'une très faible émission visible. On remarque que, l'intensité de l'émission UV due à l'émission bande à bande (NBE) [208] augmente pour les échantillons préparés par les sols stabilisés par 0,2 M et 0,4 M de PVP. Cependant, l'émission visible liée au défaut augmente lorsque le rapport PVP passe de 0,2 M à 0,3 M et diminue ensuite pour la concentration 0,4 M. Une émission dans le violet apparaît clairement dans l'échantillon à 0,2 M de PVP. Cette dernière, est due à la transition électronique entre la bande de conduction et le niveau des interstitiels de zinc (Zn_i) [209]. Les émissions UV des couches composites préparées par des nanoparticules qui présentent une distribution monomodale (sols à 0,2 M et 0,4 M de PVP) sont bien meilleures que celles données par les couches composites préparées par des nanoparticules à distribution bimodale (sols 0,1 M et 0,3 M de PVP).

On constate que l'émission bande à bande atteint un maximum d'amplitude pour les couches minces composites synthétisées par les nanoparticules d'argent avec une taille moyenne de

1,1 nm (0,4 M de PVP). Ce qui implique que les nanoparticules avec une distribution monomodale et à petite taille sert à mieux améliorer l'émission UV de ZnO.

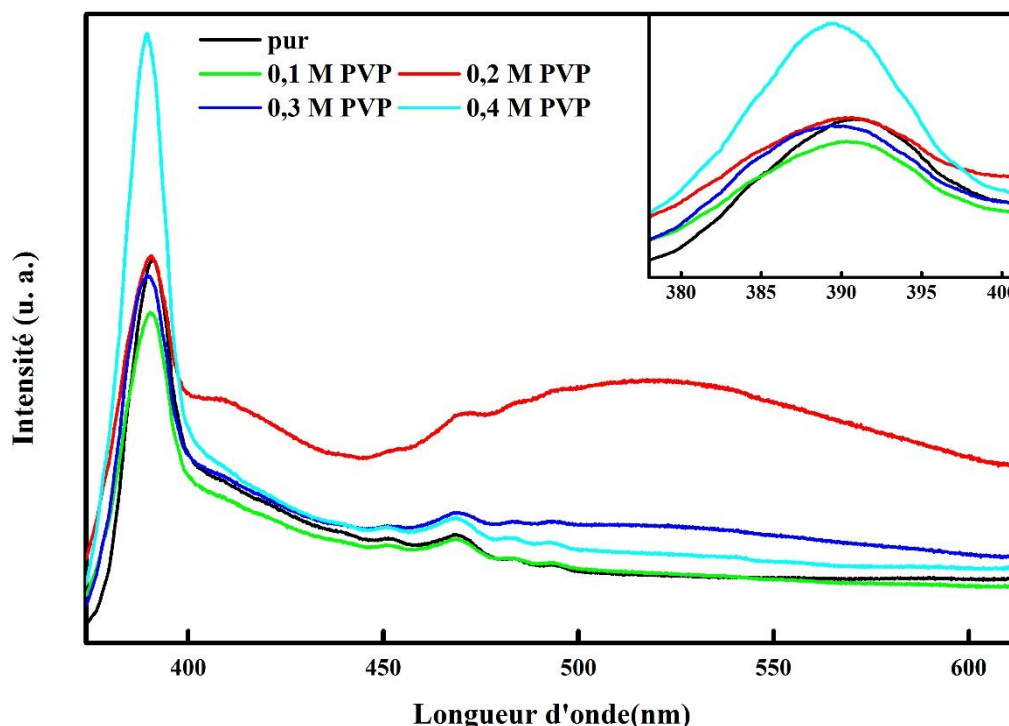


Figure IV.14 Spectres de photoluminescence des couches minces nanocomposites ZnO-Ag.

Pour étudier l'origine de l'amélioration de l'émission UV de la photoluminescence, nous avons réalisé les spectres d'absorption optique des couches minces déposées comme indiqué dans la figure IV.15.

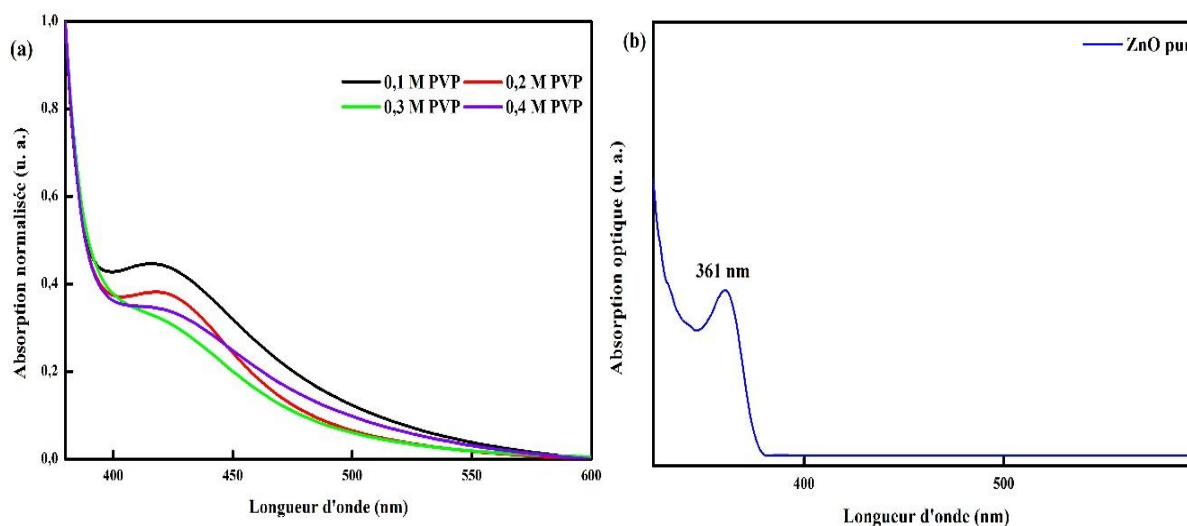


Figure IV.15 : Spectres d'absorption des couches minces de ZnO pur et des couches composites ZnO-Ag.

Le pic d'absorption situé à 361 nm est attribué à l'absorption intrinsèque par les excitons du film de ZnO pur [210], tandis que le pic d'absorption à environ 420 nm peut être attribué à l'absorption par résonance plasmonique de surface SPR des NPs Ag [211] dans les échantillons ZnO-Ag nanocomposites. La position du pic d'exciton du ZnO est proche de la longueur d'onde SPR des Ag NP, ce qui permet de coupler en résonance leurs émissions.

Les excitons dans le ZnO peuvent se transférer aux plasmons de surface (SP) à l'interface métal/semiconducteur lorsque l'énergie d'émission du semi-conducteur et l'énergie du SP sont similaires. Ensuite, la recombinaison des excitons produit des SP au lieu de photons, et ce chemin de recombinaison améliore le taux de recombinaison spontanée[212]. Ainsi, l'amélioration de la photoluminescence peut être attribuée au couplage résonant entre les SP de Ag et l'émission UV de ZnO. En raison de la présence des particules d'Ag de plus grande taille dans le film, la bande SP s'élargit et le coefficient de diffusion est fortement augmenté faisant ainsi diminuer l'émission UV.

Conclusion générale et perspectives

La problématique de la recherche de cette thèse porte sur la synthèse des couches minces de ZnO pur et dopé par l'or, des nanoparticules de métaux nobles (Au et Ag) et de couches minces nanocomposites ZnO-Ag.

La première étape est divisée en deux parties. D'abord la réalisation des couches minces d'oxyde de zinc dopées par des teneurs élevées en Au (10, 20 et 30 %. at). Ensuite, le dopage par des teneurs modérées en or (3 et 6 %. at) .

Les films minces de ZnO pur et fortement dopé Au ont été déposés par dip-coating à température ambiante sur des substrats en verre en utilisant le procédé sol-gel. La microstructure, la morphologie de surface ainsi que les propriétés optiques des couches minces ont été étudiées. Les mesures DRX ont montré que tous les films sont cristallisés dans une structure hexagonale Wurtzite de ZnO fortement orientés selon l'axe c. L'augmentation de la teneur en Au entraîne une dégradation de la qualité cristalline et une augmentation de la taille moyenne des cristallites. Cette analyse a également révélé la formation de cristallites d'or de forme cubique dans la direction (111) pour les films dopés à 20 et 30%. at. Selon les mesures de spectroscopie Raman, tous les pics observés dans les échantillons non dopés et dopés Au correspondent aux modes actifs Raman attribués à la phase hexagonale de ZnO. La qualité cristalline du film est détériorée avec l'augmentation de la teneur en Au. Les résultats de la caractérisation morphologique par MEB et AFM ont montré une répartition homogène des grains sphériques et une augmentation de la taille des grains et de la rugosité de la surface avec la concentration en Au. Les spectres de transmittance indiquent que la transparence et la largeur de la bande interdite des films de ZnO augmentent avec la teneur en Au. Les résultats de PL à la température ambiante indiquent que l'émission de tous les films est dominée par deux bandes UV: une transition NBE explicitée à 373,6 nm et une recombinaison e-A explicitée à 385 nm. L'émission de NBE la plus élevée a été enregistrée sur l'échantillon dopé à 20 at%. Cependant, l'émission la plus élevée d'e-A est observée dans le film dopé à 10 at%.

L'effet du dopage modéré en or sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces de ZnO a aussi été étudié. L'analyse DRX montre que tous les films cristallisent dans une structure hexagonale Wurtzite avec une orientation préférentielle (002) le long de l'axe c et que la qualité cristalline des échantillons a été réduite lorsque la teneur en Au est augmentée. Les images MEB ont indiqué que la distribution de grains sphériques est homogène et que leur taille moyenne augmente avec la concentration en or. Les propriétés optiques dans le domaine UV-visible-proche infrarouge ont révélé la présence de bandes d'absorption optique SPR d'or dans les échantillons dopés, indiquant la formation d'amas d'or.

La transmission optique des films de ZnO est améliorée par le dopage à l'or et la largeur de la bande interdite est augmentée. Les résultats de la PL à température ambiante mettent en évidence que le film dopé à 3 at. % en Au, présente l'intensité d'émission UV la plus élevée.

En deuxième étape, nous avons synthétisé des nanoparticules d'argent et d'or en utilisant plusieurs procédés de synthèses par voie chimique à savoir les protocoles Turekvich, Brust et le procédé polyol. La maîtrise des conditions de synthèse et de croissance était fondamentale afin d'obtenir des nanoparticules de taille contrôlée. L'effet de la concentration des différents stabilisants utilisés (sodium de citrate, borohydrure de sodium (NaBH_4) et PVP) sur la taille des nanoparticules est étudié. Les nanoparticules d'argent et d'or obtenues sont caractérisées par les techniques spectrophotométrie UV-visible, DRX, DLS et Zétamétrie.

Compte tenu des bandes d'absorption obtenues, l'analyse UV-visible des solutions de nanoparticules d'argent stabilisées par citrate de sodium, NaBH_4 et PVP témoigne que les colloïdes d'argent sont bien formés. L'analyse par diffraction des rayons X des nanoparticules d'argent déposées sur substrat en verre confirme la formation de nanoparticules d'argent de forme cubique faces centrées. Les mesures par diffusion dynamique de la lumière révèlent que les nanoparticules d'argent présentent des distributions de taille qui varient en fonction de la concentration du stabilisant utilisé. Les nanoparticules stabilisées par citrate de sodium présentent une distribution de taille monomodale avec des tailles moyennes qui varient entre 0,5 et 1,1 nm. Tandis que, les nanoparticules dans le protocole NaBH_4 présentent une distribution large et une taille moyenne élevée pour des rapports élevés de l'agent stabilisant. Pour de grandes concentrations en PVP, les nanoparticules synthétisées par le procédé polyol ont une distribution de taille étroite de taille moyenne de 1,1 nm.

L'absorption optique des sols de nanoparticules d'or synthétisées par la voie citrate et NaBH_4 nous révèle la présence des bandes d'absorption SPR entre les longueurs d'onde 512 et 547 nm correspondant à l'absorption des nanoparticules d'or. Il se trouve que, la position des maximas d'absorption se décale vers le rouge pour une valeur basique du pH. Une distribution bimodale est enregistrée pour les nanoparticules d'or synthétisées dans un pH neutre ou basique. Seules les nanoparticules synthétisées dans un pH acide représentent une distribution de taille monomode avec une taille moyenne de 82,2 nm. Le potentiel zêta mesuré à température ambiante nous confirme que tous les colloïdes d'or sont stables, avec des valeurs qui dépassent -39 mV.

Dans la dernière partie on a étudié l'effet des nanoparticules d'argent synthétisées par le procédé polyol sur les couches minces d'oxyde de zinc. Les couches minces nanocomposites ZnO-NPsAg ont été déposées sur des substrats en verre par la technique dip-coating. La transmission optique des couches minces composites est affectée par la présence

des nanoparticules d'argent. Les spectres d'absorption optique dans la gamme UV-visible des couches déposées ont montré un pic d'absorption caractéristique des nanoparticules d'argent qui se déplace vers le rouge lorsque la concentration de PVP est augmentée. L'analyse DRX a montré que tous les films sont cristallisés dans une structure hexagonale Wurtzite et sont fortement orientés selon l'axe c en plus de la présence d'une phase cubique d'Ag. Les résultats de la PL à température ambiante montrent que l'émission de tous les films est dominée par l'émission UV à 389 nm qui correspond à l'émission NBE du ZnO. L'émission bande à bande atteint un maximum d'amplitude pour les couches minces composites synthétisées par les nanoparticules d'argent fortement stabilisées (0,4 M de PVP).

Plusieurs perspectives peuvent être développées dans le prolongement des résultats obtenus.

Nous souhaiterions notamment synthétiser des couches minces d'oxyde de zinc dopées or en étudiant profondément l'effet de la concentration des acétates de zinc et du dopant sur les propriétés des couches minces de ZnO.

Dans la continuité de ce qui a été évoqué au dernier chapitre, il faudrait optimiser les conditions réactionnelles et les paramètres de synthèse comme la concentration des précurseurs, agents réducteurs et stabilisants, de pH ainsi que la méthode de réduction pour la synthèse de nanoparticules d'or et d'argent. L'obtention de NPs de distribution étroite et de faible taille permettrait de mieux contrôler la taille et la morphologie des NPs, d'assurer une meilleure stabilité colloïdale mais également des NPs de mêmes propriétés.

Références bibliographiques

- [1] T. Appenzeller, "The man who dared to think small," *Science*, vol. 254 5036, p. 1300, 1991.
- [2] N. A. K. Aznan and M. R. Johan, "Quantum size effect in ZnO nanoparticles via mechanical milling," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, 2012.
- [3] P. N. Navya and H. K. Daima, "Rational engineering of physicochemical properties of nanomaterials for biomedical applications with nanotoxicological perspectives," *Nano convergence*, vol. 3, pp. 1-1, 2016.
- [4] C. Jagadish and S. J. Pearton, *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*: Elsevier, 2011.
- [5] R. Pietruszka, B. S. Witkowski, S. Gieraltowska, P. Caban, L. Wachnicki, E. Zielony, K. Gwozdz, P. Bieganski, E. Placzek-Popko, and M. Godlewski, "New efficient solar cell structures based on zinc oxide nanorods," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 143, pp. 99-104, 2015/12/01/ 2015.
- [6] V. Galstyan, E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, and G. Sberveglieri, "Nanostructured ZnO chemical gas sensors," *Ceramics International*, vol. 41, pp. 14239-14244, 2015/12/01/ 2015.
- [7] D.-K. Hwang, M.-S. Oh, J.-H. Lim, and S.-J. Park, "ZnO thin films and light-emitting diodes," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, p. R387, 2007.
- [8] A. B. Djurišić, Y. H. Leung, K. H. Tam, Y. F. Hsu, L. Ding, W. K. Ge, Y. C. Zhong, K. S. Wong, W. K. Chan, H. L. Tam, K. W. Cheah, W. M. Kwok, and D. L. Phillips, "Defect emissions in ZnO nanostructures," *Nanotechnology*, vol. 18, p. 095702, 2007/01/24 2007.
- [9] A. Chelouche, T. Touam, M. Tazerout, D. Djouadi, and F. Boudjouan, "Effect of Li codoping on highly oriented sol-gel Ce-doped ZnO thin films properties," *Journal of Luminescence*, vol. 188, pp. 331-336, 2017/08/01/ 2017.
- [10] M. D. L. Ruiz Peralta, U. Pal, and R. S. Zeferino, "Photoluminescence (PL) quenching and enhanced photocatalytic activity of Au-decorated ZnO nanorods fabricated through microwave-assisted chemical synthesis," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, pp. 4807-4816, 2012.
- [11] X. Li, Y. Zhang, and X. Ren, "Effects of localized surface plasmons on the photoluminescence properties of Au-coated ZnO films," *Optics express*, vol. 17, pp. 8735-8740, 2009.
- [12] D. A. Giljohann, D. S. Seferos, W. L. Daniel, M. D. Massich, P. C. Patel, and C. A. Mirkin, "Gold nanoparticles for biology and medicine," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, pp. 3280-3294, 2010.
- [13] M. A. Hayat, *Colloidal Gold: Principles, Methods, and Applications*: Academic Press, 1989.
- [14] P. Peter and M. JT, "Fein verteiltes gold-faradays beitrag zu den heutigen nanowissenschaften13," *Angewandte Chemie*, vol. 119, pp. 5576-82, 2007.
- [15] J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold," *Discussions of the Faraday Society*, vol. 11, pp. 55-75, 1951.
- [16] N. Toshima and T. Yonezawa, "Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications," *New Journal of Chemistry*, vol. 22, pp. 1179-1201, 1998.
- [17] C. S. Kumar, *UV-VIS and photoluminescence spectroscopy for nanomaterials characterization*: Springer, 2013.
- [18] S. Schultz, D. R. Smith, J. J. Mock, and D. A. Schultz, "Single-target molecule detection with nonbleaching multicolor optical immunolabels," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 97, pp. 996-1001, 2000.
- [19] A.-I. Henry, J. M. Bingham, E. Ringe, L. D. Marks, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, "Correlated structure and optical property studies of plasmonic nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 9291-9305, 2011.
- [20] S. A. Love, B. J. Marquis, and C. L. Haynes, "Recent advances in nanomaterial plasmonics: fundamental studies and applications," *Applied spectroscopy*, vol. 62, pp. 346A-362A, 2008.
- [21] T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jäkel, T. A. Klar, and J. Feldmann, "Properties and applications of colloidal nonspherical noble metal nanoparticles," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 1805-1825, 2010.

- [22] V. Perumal, U. Hashim, S. C. Gopinath, H. R. Prasad, L. Wei-Wen, S. Balakrishnan, T. Vijayakumar, and R. A. Rahim, "Characterization of gold-sputtered zinc oxide nanorods—A potential hybrid material," *Nanoscale research letters*, vol. 11, pp. 1-11, 2016.
- [23] T. Singh, D. K. Pandya, and R. Singh, "Surface plasmon enhanced bandgap emission of electrochemically grown ZnO nanorods using Au nanoparticles," *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 4646-4649, 2012/05/01/ 2012.
- [24] T. Chen, G. Z. Xing, Z. Zhang, H. Y. Chen, and T. Wu, "Tailoring the photoluminescence of ZnO nanowires using Au nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 19, p. 435711, 2008/09/22 2008.
- [25] H. Lin, C. Cheng, Y. Chou, L. Huang, Y. Chen, and K.-T. Tsen, "Enhancement of band gap emission stimulated by defect loss," *Optics express*, vol. 14, pp. 2372-2379, 2006.
- [26] S. Park, Y. Mun, S. An, W. In Lee, and C. Lee, "Enhanced photoluminescence of Au-functionalized ZnO nanorods annealed in a hydrogen atmosphere," *Journal of Luminescence*, vol. 147, pp. 5-8, 2014/03/01/ 2014.
- [27] E. D. Gaspera and A. Martucci, "Sol-gel thin films for plasmonic gas sensors," *Sensors*, vol. 15, pp. 16910-16928, 2015.
- [28] P. Georgiev, N. Kaneva, A. Bojinova, K. Papazova, K. Mircheva, and K. Balashev, "Effect of gold nanoparticles on the photocatalytic efficiency of ZnO films," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 460, pp. 240-247, 2014/10/20/ 2014.
- [29] J. Xia, K. Diao, Z. Zheng, and X. Cui, "Porous Au/ZnO nanoparticles synthesised through a metal organic framework (MOF) route for enhanced acetone gas-sensing," *RSC advances*, vol. 7, pp. 38444-38451, 2017.
- [30] K. Suematsu, K. Watanabe, A. Tou, Y. Sun, and K. Shimano, "Ultrasensitive toluene-gas sensor: Nanosized gold loaded on zinc oxide nanoparticles," *Analytical chemistry*, vol. 90, pp. 1959-1966, 2018.
- [31] X.-H. Wang, J. Shi, S. Dai, and Y. Yang, "A sol-gel method to prepare pure and gold colloid doped ZnO films," *Thin Solid Films*, vol. 429, pp. 102-107, 2003/04/01/ 2003.
- [32] Y. Xu, B. Yao, Y. F. Li, Z. H. Ding, J. C. Li, H. Z. Wang, Z. Z. Zhang, L. G. Zhang, H. F. Zhao, and D. Z. Shen, "Chemical states of gold doped in ZnO films and its effect on electrical and optical properties," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 585, pp. 479-484, 2014/02/05/ 2014.
- [33] D. Sahu, N. R. Panda, B. S. Acharya, and A. K. Panda, "Enhanced UV absorbance and photoluminescence properties of ultrasound assisted synthesized gold doped ZnO nanorods," *Optical Materials*, vol. 36, pp. 1402-1407, 2014/06/01/ 2014.
- [34] B. Kumari, S. Sharma, V. R. Satsangi, S. Dass, and R. Shrivastav, "Surface deposition of Ag and Au nano-isles on ZnO thin films yields enhanced photoelectrochemical splitting of water," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 45, pp. 299-312, 2015.
- [35] H. Liao, W. Wen, and G. K. Wong, "Photoluminescence from Au nanoparticles embedded in Au:oxide composite films," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 23, pp. 2518-2521, 2006/12/01 2006.
- [36] A. Obstarczyk, D. Kaczmarek, D. Wojcieszak, M. Mazur, J. Domaradzki, T. Kotwica, R. Pastuszek, D. Schmeisser, P. Mazur, and M. Kot, "Tailoring optical and electrical properties of thin-film coatings based on mixed Hf and Ti oxides for optoelectronic application," *Materials & Design*, vol. 175, p. 107822, 2019/08/05/ 2019.
- [37] J. Xu, Z. Chen, J. A. Zapien, C. S. Lee, and W. Zhang, "Surface Engineering of ZnO Nanostructures for Semiconductor-Sensitized Solar Cells," *Advanced Materials*, vol. 26, pp. 5337-5367, 2014.
- [38] S. K. Ghosh and T. Pal, "Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications," *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 4797-4862, 2007/11/01 2007.
- [39] E. Hutter and J. H. Fendler, "Exploitation of localized surface plasmon resonance," *Advanced materials*, vol. 16, pp. 1685-1706, 2004.
- [40] J. Pitarke, V. Silkin, E. Chulkov, and P. Echenique, "Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons," *Reports on progress in physics*, vol. 70, p. 1, 2006.
- [41] W. Chamorro, J. Ghanbaja, Y. Battie, A. E. Naciri, F. Soldera, F. Mücklich, and D. Horwat, "Local Structure-Driven Localized Surface Plasmon Absorption and Enhanced

- Photoluminescence in ZnO-Au Thin Films," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, pp. 29405-29413, 2016/12/29 2016.
- [42] B. Golzad-Nonakaran and A. Habibi-Yangjeh, "Ternary ZnO/AgI/Ag₂CO₃ nanocomposites: Novel visible-light-driven photocatalysts with excellent activity in degradation of different water pollutants," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 184, pp. 210-221, 2016/12/01/ 2016.
- [43] H. Liu, Y. Feng, D. Chen, C. Li, P. Cui, and J. Yang, "Noble metal-based composite nanomaterials fabricated via solution-based approaches," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 3182-3223, 2015.
- [44] M. Pirhashemi and A. Habibi-Yangjeh, "Ultrasonic-assisted preparation of plasmonic ZnO/Ag/Ag₂WO₄ nanocomposites with high visible-light photocatalytic performance for degradation of organic pollutants," *Journal of colloid and interface science*, vol. 491, pp. 216-229, 2017.
- [45] S. Shaker-Agjekandy and A. Habibi-Yangjeh, "Facile one-pot method for preparation of AgI/ZnO nanocomposites as visible-light-driven photocatalysts with enhanced activities," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 34, pp. 74-81, 2015/06/01/ 2015.
- [46] I. Mahmud, "Effect of Surface Energy on Formation of Spin-Coated ZnO Seed Layer and Hydrothermally Grown ZnO Nanowires," 2015.
- [47] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, vol. 32, pp. 751-767, 1976.
- [48] R. V. Krumm, "Nouveau traite de chimie minerale. Volume 5, zinc, cadmium, mercure (Baud, P.; Brusset, J. Jousot-Dubien; Lamure, J.; eds.)," ed: ACS Publications, 1962.
- [49] R. C. Weast, *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*. Cleveland, Ohio: CRC Pr., 1975.
- [50] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Y. Zhu, Q. Li, and J. Xu, "Characteristics of ZnO: Zn phosphor thin films by post-deposition annealing," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 169, pp. 59-63, 2000.
- [51] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, "Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, pp. 2287-2294, 1998.
- [52] K. Vanheusden, C. Seager, W. t. Warren, D. Tallant, and J. Voigt, "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors," *Applied physics letters*, vol. 68, pp. 403-405, 1996.
- [53] W. R. Lambrecht, A. V. Rodina, S. Limpijumnong, B. Segall, and B. K. Meyer, "Valence-band ordering and magneto-optic exciton fine structure in ZnO," *Physical Review B*, vol. 65, p. 075207, 2002.
- [54] A. Janotti and C. G. Van de Walle, "Oxygen vacancies in ZnO," *Applied physics letters*, vol. 87, p. 122102, 2005.
- [55] D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. Sizelove, "Residual native shallow donor in ZnO," *Physical review letters*, vol. 82, p. 2552, 1999.
- [56] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, "Group III impurity doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering," *Japanese journal of applied physics*, vol. 24, p. L781, 1985.
- [57] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, and L. Luo, "Zinc oxide nanorod and nanowire for humidity sensor," *Applied Surface Science*, vol. 242, pp. 212-217, 2005.
- [58] R. Tena-Zaera, M. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, and C. Lévy-Clément, "Compte rendu Chimie," 2006.
- [59] K. Westermarck, H. Rensmo, A. C. Lees, J. G. Vos, and H. Siegbahn, "Electron Spectroscopic Studies of Bis-(2, 2'-bipyridine)-(4, 4'-dicarboxy-2, 2'-bipyridine)-ruthenium (II) and Bis-(2, 2'-bipyridine)-(4, 4'-dicarboxy-2, 2'-bipyridine)-osmium (II) Adsorbed on Nanostructured TiO₂ and ZnO Surfaces," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, pp. 10108-10113, 2002.
- [60] C. Klingshirn, "ZnO: Material, Physics and Applications," *ChemPhysChem*, vol. 8, pp. 782-803, 2007.

- [61] P. L. Freund and M. Spiro, "Colloidal catalysis: the effect of sol size and concentration," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 89, pp. 1074-1077, 1985.
- [62] P. C. Andersen and K. L. Rowlen, "Brilliant optical properties of nanometric noble metal spheres, rods, and aperture arrays," *Applied Spectroscopy*, vol. 56, pp. 124A-135A, 2002.
- [63] A. J. Haes, S. Zou, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, "A nanoscale optical biosensor: the long range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 109-116, 2004.
- [64] J. M. Garnett, "XII. Colours in metal glasses and in metallic films," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, vol. 203, pp. 385-420, 1904.
- [65] E. Grabowska, A. Zaleska, S. Sorgues, M. Kunst, A. Etcheberry, C. Colbeau-Justin, and H. Remita, "Modification of Titanium(IV) Dioxide with Small Silver Nanoparticles: Application in Photocatalysis," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 1955-1962, 2013/01/31 2013.
- [66] M. Raffi, F. Hussain, T. Bhatti, J. Akhter, A. Hameed, and M. Hasan, "Antibacterial characterization of silver nanoparticles against E. coli ATCC-15224," *Journal of materials science and technology*, vol. 24, pp. 192-196, 2008.
- [67] T. B. M. The Lycurgus Cup. Available: http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_objects/pe_mla/t/the_lycurgus_cup.aspx
- [68] M. Loos, *Carbon nanotube reinforced composites: CNT Polymer Science and Technology*: Elsevier, 2014.
- [69] S. A. Maier, "Surface plasmon polaritons at metal/insulator interfaces," in *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, ed: Springer, 2007, pp. 21-37.
- [70] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics," *nature*, vol. 424, pp. 824-830, 2003.
- [71] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment," ed: ACS Publications, 2003.
- [72] O. Pluchery, R. Vayron, and K.-M. Van, "Laboratory experiments for exploring the surface plasmon resonance," *European journal of physics*, vol. 32, p. 585, 2011.
- [73] J. Sauvage-Vincent, "Les modes de plasmon sur film métallique ondulé, appliqués aux documents de sécurité," Saint-Etienne, 2013.
- [74] M. BENDJEBBOUR, "Caractérisation d'une structure hétérogène multicouche Application à la génération des modes plasmoniques," 2011.
- [75] S. A. Guebrou, "Influence des plasmons de surface propagatifs sur la cohérence de systèmes optiques," Université Claude Bernard-Lyon I, 2012.
- [76] D. Nazarova, L. Nedelchev, and P. Sharlandjiev, "Surface plasmon polariton characteristics and resonant coupling in thin Al, Ag and Au layers," *Bulg. Chem. Commun*, vol. 45, pp. 119-123, 2013.
- [77] J. Zhao, X. Zhang, C. R. Yonzon, A. J. Haes, and R. P. Van Duyne, "Localized surface plasmon resonance biosensors," 2006.
- [78] K. Schröder and A. Csáki, "Plasmonic tuning of optical fibers for biosensing," *SPIE Newsroom*, pp. 2-4, 2011.
- [79] J. S. Sekhon and S. Verma, "Refractive index sensitivity analysis of Ag, Au, and Cu nanoparticles," *Plasmonics*, vol. 6, pp. 311-317, 2011.
- [80] S. Link and M. A. El-Sayed, "Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, pp. 8410-8426, 1999.
- [81] J. Mock, M. Barbic, D. Smith, D. Schultz, and S. Schultz, "Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, pp. 6755-6759, 2002.
- [82] B. Wiley, Y. Sun, and Y. Xia, "Synthesis of silver nanostructures with controlled shapes and properties," *Accounts of chemical research*, vol. 40, pp. 1067-1076, 2007.

- [83] O. Lecarme, "Propriétés optiques de colloïdes assemblés: plasmonique et confinement diélectrique," Université de Grenoble, 2011.
- [84] S. A. Maier, P. G. Kik, H. A. Atwater, S. Meltzer, E. Harel, B. E. Koel, and A. A. Requicha, "Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides," *Nature materials*, vol. 2, pp. 229-232, 2003.
- [85] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. Van Duyne, "Biosensing with plasmonic nanosensors," *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, pp. 308-319, 2010.
- [86] K. A. Willets and R. P. Van Duyne, "Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 58, pp. 267-297, 2007.
- [87] P. K. Jain, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, "Au nanoparticles target cancer," *nano today*, vol. 2, pp. 18-29, 2007.
- [88] J. G. Smith, J. A. Fauchaux, and P. K. Jain, "Plasmon resonances for solar energy harvesting: A mechanistic outlook," *Nano Today*, vol. 10, pp. 67-80, 2015/02/01/ 2015.
- [89] H. A. Atwater and A. Polman, "Plasmonics for improved photovoltaic devices," *Materials for sustainable energy: A collection of peer-reviewed research and review articles from nature publishing group*, pp. 1-11, 2011.
- [90] S. Kang, H.-E. Joe, J. Kim, Y. Jeong, B.-K. Min, and K. Oh, "Subwavelength plasmonic lens patterned on a composite optical fiber facet for quasi-one-dimensional Bessel beam generation," *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 241103, 2011.
- [91] J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, "Surface plasmon resonance sensors," *Sensors and actuators B: Chemical*, vol. 54, pp. 3-15, 1999.
- [92] S. Nie and S. R. Emory, "Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering," *science*, vol. 275, pp. 1102-1106, 1997.
- [93] N. Grossard, "Etude théorique et expérimentale d'un convertisseur de polarisation intégré sur semiconducteur de type III-V.," Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, France, 2001.
- [94] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires," Thèse de doctorat, Université d'El oued, Algérie., 2013.
- [95] A. Le Febvrier, "Couches minces et multicouches d'oxydes ferroélectrique (KTN) et diélectrique (BZN) pour applications en hyperfréquences / Thin films and multilayers based on KTN ferroelectric and BZN dielectric oxides for microwave devices," Thèse de doctorat, Université Rennes 1, France., 2012.
- [96] C. Klinke, "Analysis of the catalytic growth of carbon nanotubes," Ph.D. thesis, University of Rostock and Swansea University, Germany., 2003.
- [97] T. BROURI, "Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO," Université Paris-Est, France., 2011.
- [98] Y. Dimitriev, Y. Ivanova, and R. Iordanova, "History of sol-gel science and technology," *Journal of the University of Chemical technology and Metallurgy*, vol. 43, pp. 181-192, 2008.
- [99] F. Collignon, "Cahier technologique sol-gel," *Edité par Certech*, pp. 0-140, 2008.
- [100] J. Zha and H. Roggendorf, "Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing, Ed. by CJ Brinker and GW Scherer, Academic Press, Boston 1990, xiv, 908 pp., bound—ISBN 0-12-134970-5," *Advanced Materials*, vol. 3, pp. 522-522, 1991.
- [101] M. H. Boratto, "Semiconducting and Insulating oxides applied to electronic devices," São Paulo State University, Brazil, 2018.
- [102] C. Brinker, A. Hurd, P. Schunk, G. Frye, and C. Ashley, "Review of sol-gel thin film formation," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 147, pp. 424-436, 1992.
- [103] S. Navaladian, B. Viswanathan, R. Viswanath, and T. Varadarajan, "Thermal decomposition as route for silver nanoparticles," *Nanoscale research letters*, vol. 2, pp. 44-48, 2007.
- [104] R. Tilaki and S. Mahdavi, "Stability, size and optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in different carrier media," *Applied Physics A*, vol. 84, pp. 215-219, 2006.
- [105] G. Cárdenas-Triviño, M. Ruiz-Parra, L. Vergara-González, J. Ojeda-Oyarzún, and G. Solorzano, "Synthesis and Bactericidal Properties of Hyaluronic Acid Doped with Metal Nanoparticles," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2017, p. 9573869, 2017/12/17 2017.

- [106] A. P. Z. Stevenson, D. Blanco Bea, S. Civit, S. Antoranz Contera, A. Iglesias Cerveto, and S. Trigueros, "Three strategies to stabilise nearly monodispersed silver nanoparticles in aqueous solution," *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, p. 151, 2012/02/22 2012.
- [107] D. Wei, Y. Ye, X. Jia, C. Yuan, and W. Qian, "Chitosan as an active support for assembly of metal nanoparticles and application of the resultant bioconjugates in catalysis," *Carbohydrate research*, vol. 345, pp. 74-81, 2010.
- [108] J. Dong, P. L. Carpinone, G. Pyrgiotakis, P. Demokritou, and B. M. Moudgil, "Synthesis of Precision Gold Nanoparticles Using Turkevich Method," *Kona : powder science and technology in Japan*, vol. 37, pp. 224-232, 2020.
- [109] H. Mühlpfordt, "The preparation of colloidal gold particles using tannic acid as an additional reducing agent," *Experientia*, vol. 38, pp. 1127-1128, 2005.
- [110] J. W. Slot and H. J. Geuze, "A new method of preparing gold probes for multiple-labeling cytochemistry," *European journal of cell biology*, vol. 38, pp. 87-93, 1985/07// 1985.
- [111] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, "Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pp. 801-802, 1994.
- [112] B. G. Rao, D. Mukherjee, and B. M. Reddy, "Chapter 1 - Novel approaches for preparation of nanoparticles," in *Nanostructures for Novel Therapy*, D. Ficaï and A. M. Grumezescu, Eds., ed: Elsevier, 2017, pp. 1-36.
- [113] F. Ott, I. Panagiotopoulos, E. Anagnostopoulou, M. Pousthomis, L. M. Lacroix, G. Viau, and J. Y. Piquemal, "21 - Soft chemistry nanowires for permanent magnet fabrication," in *Magnetic Nano- and Microwires*, M. Vázquez, Ed., ed: Woodhead Publishing, 2015, pp. 629-651.
- [114] S. Baskaran, "Structure and Regulation of Yeast Glycogen Synthase," University of California, USA., 2010.
- [115] R. Moulard, "Développement et mise en œuvre d'une méthode de mesure de champs de déformation à l'échelle micrométrique," L'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, France., 2007.
- [116] P. Ceria, "Développement d'un AFM virtuel pour l'évaluation du bilan d'incertitude de l'AFM métrologique du LNE," Université de Toulouse, France, 2017.
- [117] J. E. Jones, "On the determination of molecular fields.—II. From the equation of state of a gas," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 106, pp. 463-477, 1924.
- [118] G. J. Nouairia, "Comparaison de methodes d'extraction de l'ADN de lapin à partir du sang: Fiabilité et coût," Institution de la recherche et de l'éducation supérieure agricole (IRESA), Université de 7 Novembre à Carthage, Tunisie., 2010.
- [119] A. Yangui, "Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche," Université Paris-Saclay, France., 2017.
- [120] T. H. Gfroerer, "Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces," *Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation*, 2006.
- [121] E. C. Caceres, "Impact de la rhéologie des matériaux cimentaires sur l'aspect des parements et les procédés de mise en place," Université Paris-Est, France., 2018.
- [122] N. EL Felss, "Céramiques phosphocalciques fonctionnalisées : étude des propriétés de surface par méthodes spectroscopiques," Université de Limoges, France., 2018.
- [123] E. Siurdyban, "Immobilisation de dérivés du cryptophane-A sur des surfaces planes SiO₂/or et or ainsi que sur des nanoparticules magnétiques," Université de Bordeaux, France., 2015.
- [124] A. BOUALEM, "Estimation de distribution de tailles de particules par techniques d'inférence bayésienne," Université d'Orléans, France., 2016.
- [125] M. Mainard and D. Jacob, "Comprendre. La mesure de taille de nanoparticules par diffusion dynamique de la lumière," *Photoniques*, pp. 40-44, 2016.
- [126] F. Boudjouan, "Synthèse et caractérisations de nanostructures d'oxyde de zinc par voie chimique : vers un dopage de type p pour des applications en optoélectronique.," Université A. Mira Bejaia, Algerie., 2017.
- [127] G. Zhou and W. Wang, "Synthesis of silver nanoparticles and their antiproliferation against human lung cancer cells in vitro," *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 28, p. 651, 2012.

- [128] L. Mulfinger, S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam, S. A. Rutkowsky, and C. Boritz, "Synthesis and Study of Silver Nanoparticles," *Journal of Chemical Education*, vol. 84, p. 322, 2007/02/01 2007.
- [129] D. Chen, X. Qiao, X. Qiu, and J. Chen, "Synthesis and electrical properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications," *Journal of materials science*, vol. 44, pp. 1076-1081, 2009.
- [130] Y. Lare, A. Godoy, L. Cattin, K. Jondo, T. Abachi, F. Diaz, M. Morsli, K. Napo, M. Del Valle, and J. Bernede, "ZnO thin films fabricated by chemical bath deposition, used as buffer layer in organic solar cells," *Applied surface science*, vol. 255, pp. 6615-6619, 2009.
- [131] M. Fukushima, N. Managaki, M. Fujii, H. Yanagi, and S. Hayashi, "Enhancement of 1.54- μ m emission from Er-doped sol-gel Si O 2 films by Au nanoparticles doping," *Journal of applied physics*, vol. 98, p. 024316, 2005.
- [132] N. Hecker, R. Höpfel, N. Sawaki, T. Maier, and G. Strasser, "Surface plasmon-enhanced photoluminescence from a single quantum well," *Applied physics letters*, vol. 75, pp. 1577-1579, 1999.
- [133] D. Tainoff, B. Masenelli, P. Mélinon, A. Belsky, G. Ledoux, D. Amans, C. Dujardin, N. Fedorov, and P. Martin, "Competition between exciton-phonon interaction and defects states in the 3.31 eV band in ZnO," *Physical Review B*, vol. 81, p. 115304, 2010.
- [134] A. Yu, J. Qian, H. Pan, Y. Cui, M. Xu, L. Tu, Q. Chai, and X. Zhou, "Micro-lotus constructed by Fe-doped ZnO hierarchically porous nanosheets: preparation, characterization and gas sensing property," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 158, pp. 9-16, 2011.
- [135] V. Perumal, U. Hashim, S. C. Gopinath, R. Haarindraprasad, W.-W. Liu, P. Poopalan, S. Balakrishnan, V. Thivina, and A. Ruslinda, "Thickness dependent nanostructural, Morphological, Optical and impedometric analyses of zinc oxide-Gold hybrids: Nanoparticle to thin film," *PLoS One*, vol. 10, p. e0144964, 2015.
- [136] J. Lu, Z. Ye, Y. Zeng, L. Zhu, L. Wang, J. Yuan, B. Zhao, and Q. Liang, "Structural, optical, and electrical properties of (Zn, Al) O films over a wide range of compositions," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, p. 073714, 2006.
- [137] M. Liu, J. Li, and Z. Guo, "Electrochemical route to prepare polyaniline-coated meshes with controllable pore size for switchable emulsion separation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 304, pp. 115-120, 2016/11/15/ 2016.
- [138] F. Chen, L. Xu, D. Fang, J. Tang, H. Wang, J. Fan, G. Liu, X. Ma, X. Wang, and X. Wang, "Defect related photoluminescence emission from etched GaAs microstructure introduced by electrochemical deposition," in *2015 International Conference on Optoelectronics and Microelectronics (ICOM)*, 2015, pp. 383-385.
- [139] Q. Yu, L. Jiang, and T. Ai, "Fabrication and characterization of Au-doped ZnO nanocandles synthesized on diamond film," *Materials Letters*, vol. 152, pp. 142-144, 2015/08/01/ 2015.
- [140] J. A. Najim and J. M. Rozaiq, "Effect Cd Doping on the Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films," *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, vol. 15, pp. 137-150, 2013.
- [141] D. Nečas and P. Klapetek, "Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis," *Open Physics*, vol. 10, pp. 181-188, 2012.
- [142] P. Popielarski, K. Paprocki, W. Bala, A. Banaszak-Piechowska, K. Walczyk, K. Fabisiak, and M. Szybowicz, "Raman and impedance spectroscopy of blend polycarbonate and zinc oxide layers grown by sol-gel method," *2012 IEEE International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE)*, pp. 45-46, 2012.
- [143] R. Gayen, K. Sarkar, S. Hussain, R. Bhar, and A. Pal, "ZnO films prepared by modified sol-gel technique," 2011.
- [144] K. A. Alim, V. A. Fonoberov, and A. Balandin, "Origin of the optical phonon frequency shifts in ZnO quantum dots," *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 053103, 2005.
- [145] H.-M. Cheng, K.-F. Lin, Hsu, C.-J. Lin, L.-J. Lin, and W.-F. Hsieh, "Enhanced Resonant Raman Scattering and Electron-Phonon Coupling from Self-Assembled Secondary ZnO Nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 18385-18390, 2005/10/01 2005.

- [146] A. Umar and Y. Hahn, "Aligned hexagonal coaxial-shaped ZnO nanocolumns on steel alloy by thermal evaporation," *Applied physics letters*, vol. 88, p. 173120, 2006.
- [147] M. Sbeta, A. Atilgan, A. Atli, and A. Yildiz, "Influence of the spin acceleration time on the properties of ZnO: Ga thin films deposited by sol–gel method," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 86, pp. 513-520, 2018.
- [148] C. Parker, J. Roberts, S. Bedair, M. Reed, S. Liu, N. El-Masry, and L. H. Robins, "Optical band gap dependence on composition and thickness of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 0.25$) grown on GaN," *Applied Physics Letters*, vol. 75, pp. 2566-2568, 1999.
- [149] M. Wang, E. J. Kim, S. Kim, J. S. Chung, I.-K. Yoo, E. W. Shin, S. H. Hahn, and C. Park, "Optical and structural properties of sol–gel prepared MgZnO alloy thin films," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 1124-1129, 2008/01/30/ 2008.
- [150] V. V. Khomyak, M. M. Slyotov, I. I. Shtepliuk, G. V. Lashkarev, O. M. Slyotov, P. D. Marianchuk, and V. V. Kosolovskiy, "Annealing effect on the near-band edge emission of ZnO," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 74, pp. 291-297, 2013/02/01/ 2013.
- [151] S. Dhara and P. K. Giri, "Improved fast photoresponse from Al doped ZnO nanowires network decorated with Au nanoparticles," *Chemical Physics Letters*, vol. 541, pp. 39-43, 2012/07/10/ 2012.
- [152] F. Meriche, T. Touam, A. Chelouche, M. Dehimi, J. Solard, A. Fischer, A. Boudrioua, and L.-H. Peng, "Post-annealing effects on the physical and optical waveguiding properties of RF sputtered ZnO thin films," *Electronic Materials Letters*, vol. 11, pp. 862-870, 2015.
- [153] F. A. Rahman and K. Foo, "Synthesis and characterization of gold doped zinc oxide nanostructure for biosensor application," in *AIP Conference Proceedings*, 2017, p. 020024.
- [154] A. Mortezaali, O. Taheri, and Z. S. Hosseini, "Thickness effect of nanostructured ZnO thin films prepared by spray method on structural, morphological and optical properties," *Microelectronic Engineering*, vol. 151, pp. 19-23, 2016/02/05/ 2016.
- [155] A. Djurišić, Y. Leung, K. Tam, Y. Hsu, L. Ding, W. Ge, Y. Zhong, K. Wong, W. Chan, and H. Tam, "Defect emissions in ZnO nanostructures," *Nanotechnology*, vol. 18, p. 095702, 2007.
- [156] G. Krishna Reddy, A. Jagannatha Reddy, R. Hari Krishna, B. M. Nagabhushana, and G. R. Gopal, "Luminescence and spectroscopic investigations on Gd³⁺ doped ZnO nanophosphor," *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 5, pp. 350-356, 2017/09/01/ 2017.
- [157] S. Mahamuni, K. Borgohain, B. Bendre, V. J. Leppert, and S. H. Risbud, "Spectroscopic and structural characterization of electrochemically grown ZnO quantum dots," *Journal of applied physics*, vol. 85, pp. 2861-2865, 1999.
- [158] T. Tatsumi, M. Fujita, N. Kawamoto, M. Sasajima, and Y. Horikoshi, "Intrinsic defects in ZnO films grown by molecular beam epitaxy," *Japanese journal of applied physics*, vol. 43, p. 2602, 2004.
- [159] F. Boudjouan, A. Chelouche, T. Touam, D. Djouadi, and Y. Ouerdane, "Influence of Pb doping on the structural, morphological and optical properties of sol–gel ZnO thin films," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 41, pp. 382-389, 2016/01/01/ 2016.
- [160] X. Liu, X. Wu, H. Cao, and R. Chang, "Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, pp. 3141-3147, 2004.
- [161] D. Das and P. Mondal, "Photoluminescence phenomena prevailing in c-axis oriented intrinsic ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering," *RSC Advances*, vol. 4, pp. 35735-35743, 2014.
- [162] T. Singh, D. Pandya, and R. Singh, "Surface plasmon enhanced bandgap emission of electrochemically grown ZnO nanorods using Au nanoparticles," *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 4646-4649, 2012.
- [163] R. Viter, Z. Balevicius, A. Abou Chaaya, I. Baleviciute, S. Tumenas, L. Mikoliunaite, A. Ramanavicius, Z. Gertnere, A. Zalesska, and V. Vataman, "The influence of localized plasmons on the optical properties of Au/ZnO nanostructures," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, pp. 6815-6821, 2015.
- [164] K. Thonke, T. Gruber, N. Teofilov, R. Schönfelder, A. Waag, and R. Sauer, "Donor–acceptor pair transitions in ZnO substrate material," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 308-310, pp. 945-948, 2001/12/01/ 2001.

- [165] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of applied physics*, vol. 98, p. 11, 2005.
- [166] U. Ilyas, R. S. Rawat, T. Tan, P. Lee, R. Chen, H. Sun, L. Fengji, and S. Zhang, "Oxygen rich p-type ZnO thin films using wet chemical route with enhanced carrier concentration by temperature-dependent tuning of acceptor defects," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, p. 093522, 2011.
- [167] Q. Zhu, J. Lu, Y. Wang, F. Qin, Z. Shi, and C. Xu, "Burstein-moss effect behind Au surface plasmon enhanced intrinsic emission of ZnO microdisks," *Scientific reports*, vol. 6, p. 36194, 2016.
- [168] F. Garcés, N. Budini, R. Koropecski, and R. Arce, "Structural analysis of ZnO (: Al, Mg) thin films by X-ray diffraction," *Procedia Materials Science*, vol. 8, pp. 551-560, 2015.
- [169] R. Karmakar, S. Neogi, A. Banerjee, and S. Bandyopadhyay, "Structural; morphological; optical and magnetic properties of Mn doped ferromagnetic ZnO thin film," *Applied surface science*, vol. 263, pp. 671-677, 2012.
- [170] T. Ramesh, K. L. Foo, R. Haarindraprasad, A. J. Sam, and M. Solayappan, "Gold-Hybridized Zinc oxide nanorods as Real-time Low-cost nanoBiosensors for Detection of virulent DNA signature of HPV-16 in cervical carcinoma," *Scientific reports*, vol. 9, pp. 1-17, 2019.
- [171] T. Bora, H. H. Kyaw, and J. Dutta, "Plasmon Resonance Enhanced Zinc Oxide Photoelectrodes for Improvement in Performance of Dye Sensitized Solar Cells," in *Materials Science Forum*, 2014, pp. 91-101.
- [172] X. Huang and M. A. El-Sayed, "Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy," *Journal of Advanced Research*, vol. 1, pp. 13-28, 2010/01/01/ 2010.
- [173] B. R. Bennett, R. A. Soref, and J. A. Del Alamo, "Carrier-induced change in refractive index of InP, GaAs and InGaAsP," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 26, pp. 113-122, 1990.
- [174] J. G. Reynolds and C. L. Reynolds, "Progress in ZnO acceptor doping: what is the best strategy?," *Advances in Condensed Matter Physics*, vol. 2014, 2014.
- [175] S.-T. Kuo, W.-H. Tuan, J. Shieh, and S.-F. Wang, "Effect of Ag on the microstructure and electrical properties of ZnO," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, pp. 4521-4527, 2007.
- [176] Y. Zhang, Z. Zhang, B. Lin, Z. Fu, and J. Xu, "Effects of Ag doping on the photoluminescence of ZnO films grown on Si substrates," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 19200-19203, 2005.
- [177] R. S. Zeferino, M. B. Flores, and U. Pal, "Photoluminescence and Raman scattering in Ag-doped ZnO nanoparticles," *Journal of applied physics*, vol. 109, p. 014308, 2011.
- [178] A. Majdalawieh, M. C. Kanan, O. El-Kadri, and S. M. Kanan, "Recent advances in gold and silver nanoparticles: synthesis and applications," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 14, pp. 4757-4780, 2014.
- [179] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 041301, 2005.
- [180] S. Agnihotri, S. Mukherji, and S. Mukherji, "Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy," *RSC Advances*, vol. 4, pp. 3974-3983, 2014.
- [181] S. B. Yaqoob, R. Adnan, R. M. Rameez Khan, and M. Rashid, "Gold, Silver, and Palladium Nanoparticles: A Chemical Tool for Biomedical Applications," *Frontiers in Chemistry*, vol. 8, 2020-June-03 2020.
- [182] S. Koppala, Y. Xia, L. Zhang, J. Peng, Z. Chen, and L. Xu, "Hierarchical ZnO/Ag nanocomposites for plasmon-enhanced visible-light photocatalytic performance," *Ceramics International*, vol. 45, pp. 15116-15121, 2019.
- [183] S. Singh and R. Singhal, "Thermal-induced SPR tuning of Ag-ZnO nanocomposite thin film for plasmonic applications," *Applied Surface Science*, vol. 439, pp. 919-926, 2018.

- [184] S. A. Ansari, M. M. Khan, M. O. Ansari, J. Lee, and M. H. Cho, "Biogenic synthesis, photocatalytic, and photoelectrochemical performance of Ag-ZnO nanocomposite," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 27023-27030, 2013.
- [185] L. Sun, R. Shao, L. Q. Tang, and Z. D. Chen, "Synthesis of Ag/ZnO Nanocomposite with Excellent Photocatalytic Performance via a Facile Sol-Gel Method," in *Advanced Materials Research*, 2014, pp. 251-256.
- [186] S. K. Sharma, G. S. Ghodake, D. Y. Kim, D.-Y. Kim, and O. Thakur, "Synthesis and characterization of hybrid Ag-ZnO nanocomposite for the application of sensor selectivity," *Current Applied Physics*, vol. 18, pp. 377-383, 2018.
- [187] W. Chamorro, J. Ghanbaja, Y. Battie, A. E. Naciri, F. Soldera, F. Mücklich, and D. Horwat, "Local structure-driven localized surface plasmon absorption and enhanced photoluminescence in ZnO-Au thin films," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, pp. 29405-29413, 2016.
- [188] N. Venugopal and A. Mitra, "Plasmonics properties of ZnO/Ag/ZnO multilayer thin films," in *Advanced Materials Research*, 2012, pp. 214-218.
- [189] R. Das, S. S. Nath, D. Chakdar, G. Gope, and R. Bhattacharjee, "Synthesis of silver nanoparticles and their optical properties," *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 5, pp. 357-362, 2010.
- [190] R. La Spina, D. Mehn, F. Fumagalli, M. Holland, F. Reniero, F. Rossi, and D. Gilliland, "Synthesis of Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles Modified by Thermal and pH Preconditioned Tannic Acid," *Nanomaterials*, vol. 10, p. 2031, 2020.
- [191] M. U. Rashid, M. K. H. Bhuiyan, and M. E. Quayum, "Synthesis of silver nano particles (Ag-NPs) and their uses for quantitative analysis of vitamin C tablets," *Dhaka University Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 12, pp. 29-33, 2013.
- [192] M. Pris, "Influence of different parameters on wet synthesis of silver nanoparticles," University of Twente, 2014.
- [193] W.-p. Zhang, C.-d. Zou, B.-g. Zhao, Q.-j. Zhai, and Y.-l. Gao, "Size control and its mechanism of SnAg nanoparticles," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 24, pp. 750-757, 2014.
- [194] M. Gakiya-Teruya, L. Palomino-Marcelo, and J. C. F. Rodriguez-Reyes, "Synthesis of highly concentrated suspensions of silver nanoparticles by two versions of the chemical reduction method," *Methods and protocols*, vol. 2, p. 3, 2019.
- [195] M. H. Habibi and R. Sheibani, "Preparation and characterization of nanocomposite ZnO-Ag thin film containing nano-sized Ag particles: influence of preheating, annealing temperature and silver content on characteristics," *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 54, pp. 195-202, 2010.
- [196] B. Buszewski, K. Rafiska, P. Pomastowski, J. Walczak, and A. Rogowska, "Novel aspects of silver nanoparticles functionalization," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 506, pp. 170-178, 2016.
- [197] M. J. Haider and M. S. Mehdi, "Study of morphology and zeta potential analyzer for the silver nanoparticles," *International Journal of Scientific and Engineering Research*, vol. 5, pp. 381-385, 2014.
- [198] M. A. K. Abdelhalim, M. M. Mady, and M. M. Ghannam, "Physical properties of different gold nanoparticles: ultraviolet-visible and fluorescence measurements," *J Nanomed Nanotechnol*, vol. 3, pp. 178-194, 2012.
- [199] M. K. Bayazit, J. Yue, E. Cao, A. Gavrilidis, and J. Tang, "Controllable synthesis of gold nanoparticles in aqueous solution by microwave assisted flow chemistry," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 4, pp. 6435-6442, 2016.
- [200] N. Hanžić, T. Jurkin, A. Maksimović, and M. Gotić, "The synthesis of gold nanoparticles by a citrate-radiolytical method," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 106, pp. 77-82, 2015.
- [201] H. Xia, S. Bai, J. r. Hartmann, and D. Wang, "Synthesis of monodisperse quasi-spherical gold nanoparticles in water via silver (I)-assisted citrate reduction," *Langmuir*, vol. 26, pp. 3585-3589, 2010.
- [202] W. Patungwasa and J. H. Hodak, "pH tunable morphology of the gold nanoparticles produced by citrate reduction," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 108, pp. 45-54, 2008.

- [203] B. Contreras-Trigo, V. Díaz-García, E. Guzmán-Gutierrez, I. Sanhueza, P. Coelho, S. E. Godoy, S. Torres, and P. Oyarzún, "Slight pH fluctuations in the gold nanoparticle synthesis process influence the performance of the citrate reduction method," *Sensors*, vol. 18, p. 2246, 2018.
- [204] J. I. Langford and A. Wilson, "Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size," *Journal of applied crystallography*, vol. 11, pp. 102-113, 1978.
- [205] C. Karunakaran, V. Rajeswari, and P. Gomathisankar, "Optical, electrical, photocatalytic, and bactericidal properties of microwave synthesized nanocrystalline Ag-ZnO and ZnO," *Solid State Sciences*, vol. 13, pp. 923-928, 2011/05/01/ 2011.
- [206] A. Sáenz-Trevizo, P. Amézaga-Madrid, P. Pizá-Ruiz, W. Antúnez-Flores, and M. Miki-Yoshida, "Optical Band Gap Estimation of ZnO Nanorods," *Materials Research*, vol. 19, pp. 33-38, 2016.
- [207] I. Ahmad, E. Ahmed, and M. Ahmad, "The excellent photocatalytic performances of silver doped ZnO nanoparticles for hydrogen evolution," *SN Applied Sciences*, vol. 1, p. 327, 2019.
- [208] M. M. H. Farooqi and R. K. Srivastava, "Enhanced UV-vis photoconductivity and photoluminescence by doping of samarium in ZnO nanostructures synthesized by solid state reaction method," *Optik*, vol. 127, pp. 3991-3998, 2016.
- [209] K. D. A. Kumar, S. Valanarasu, A. Kathalingam, V. Ganesh, M. Shkir, and S. AlFaify, "Effect of solvents on sol-gel spin-coated nanostructured Al-doped ZnO thin films: a film for key optoelectronic applications," *Applied Physics A*, vol. 123, p. 801, 2017.
- [210] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, and H. Koinuma, "Band gap engineering based on $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ and $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ternary alloy films," *Applied Physics Letters*, vol. 78, pp. 1237-1239, 2001.
- [211] F. Ren, C. Jiang, C. Liu, D. Fu, and Y. Shi, "Interface influence on the surface plasmon resonance of Ag nanocluster composite," *Solid state communications*, vol. 135, pp. 268-272, 2005.
- [212] W. L. Barnes, "Turning the tables on surface plasmons," *Nature materials*, vol. 3, pp. 588-589, 2004.

Résumé

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la synthèse des couches minces d'oxyde de zinc dopées Au, de nanoparticules d'argent et d'or ainsi que des couches minces nanocomposites ZnO/nanoparticules d'argent pour des applications en photonique et plasmonique. Dans la première partie, nous avons étudié l'effet de la concentration atomique d'or (Au) sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches minces de ZnO. L'analyse DRX a montré que tous les films de ZnO présentent une structure hexagonale Wurtzite avec une orientation préférentielle selon l'axe c. Les micrographies obtenues par MEB et AFM ont indiqué que la morphologie des couches déposées est affectée par les différentes concentrations de dopage utilisées. Les résultats de la transmittance optique ont indiqué que tous les films sont hautement transparents dans le visible et que la largeur de la bande interdite des couches minces dopées 'Au' a montré un décalage vers le rouge par rapport au ZnO pur. Les mesures PL à température ambiante ont révélé l'amélioration de l'émission UV par le dopage. Dans la deuxième partie, nous avons investigué les effets des stabilisants et de leur concentration sur la taille et la distribution de taille des nanoparticules d'argent et d'or. Les résultats de l'absorption optique révèlent la présence des bandes SPR d'argent et d'or. Les mesures par DLS ont montré que la distribution de taille des nanoparticules d'argent et d'or est sensible aux agents stabilisants utilisés ainsi que à leurs concentrations. La stabilité des colloïdes d'argent et d'or étudié par le potentiel zêta à température ambiante dépend des stabilisants utilisés. Dans la troisième partie nous avons exploré les effets de la taille des nanoparticules d'argent sur les propriétés des couches minces de ZnO. Les couches minces composites ZnO/NPs Ag ont une structure hexagonale Wurtzite avec une orientation perpendiculaire au plan du substrat. Les mesures optiques confirment présence des nanoparticules d'argent dans les couches minces de ZnO. Les mesures de PL montre que les films minces de ZnO modifiés par des nanoparticules d'argent de faible diamètre représentent la meilleure émission.

Abstract

In this work we were interested in the synthesis of Au-doped zinc oxide thin films, silver and gold nanoparticles as well as ZnO/silver nanocomposite thin films for applications in photonics and plasmonics. In the first part, we studied the effect of the atomic concentration of gold (Au) on the structural, morphological and optical properties of ZnO thin films. The DRX analysis showed that all ZnO films have an hexagonal Wurtzite structure with a preferential orientation along the c-axis. The micrographs obtained by SEM and AFM indicated that the morphology of the deposited layers is affected by the different doping concentrations used. Optical transmittance results indicated that all films are highly transparent in the visible and that the band gap width of the Au-doped thin films showed a red shift with respect to pure ZnO. PL measurements at room temperature revealed the improvement of UV emission by the doping. In the second part, we investigated the effects of stabilizers and their concentration on the size and size distribution of silver and gold nanoparticles. Optical absorption results reveal the presence of silver and gold SPR bands. DLS measurements showed that the size distribution of silver and gold nanoparticles is sensitive to the stabilizing agents used and their concentration. The stability of the silver and gold colloids studied by the zeta potential at room temperature depends on the stabilizers used. In the third part we explored the effects of the size of silver nanoparticles on the properties of ZnO thin films. The ZnO/NPs Ag composite thin films have an hexagonal Wurtzite structure with an orientation perpendicular to the plane of the substrate. Optical measurements confirm the presence of silver nanoparticles in ZnO thin films. PL measurements show that ZnO thin films modified with silver nanoparticles of small diameter represent the best emission.

ملخص

في هذا العمل قمنا بتصنيع شرائح رقيقة من أكسيد الزنك مطعمة بمعادن والجسيمات النانومترية للذهب والفضة وكذلك الشرائح النانومترية المركبة من أكسيد الزنك وجسيمات نانومترية للمعدن الفضة للتطبيقات في الضوئيات والـ plasmonique. درسنا في الجزء الأول تأثير التركيز الذري لمعدن الذهب على الخصائص التركيبية والمورفولوجية والبصرية لشرائح أكسيد الزنك الرقيقة. أظهر تحليل الأشعة السينية DRX أن جميع العينات ذات بنية سداسية مع اتجاه مفضل نحو المحور c. أشارت الصور المجهرية التي تم الحصول عليها بواسطة AFM و MEB إلى أن مورفولوجيا الطبقات تتأثر بالتركيزات المستخدمة. أشارت نتائج النفاذية الضوئية إلى أن جميع الشرائح شفافة للغاية في النطاق المرئي وأن فجوة النطاق الضوئي للأغشية الرقيقة تزداد مع زيادة تركيز الذهب. كشفت قياسات PL في درجة الحرارة العادية عن تحسن انبعاث الأشعة فوق البنفسجية عن طريق التطعيم بالذهب. في الجزء الثاني، درسنا تأثيرات المثبتات وتركيزها على توزيع حجم وحجم جزيئات الفضة والذهب النانوية. تكشف نتائج الامتصاص البصري عن وجود نطاقات SPR الخاصة بالفضة والذهب. أظهرت قياسات DLS أن توزيع حجم جسيمات الفضة والذهب النانومترية يتأثر بعوامل التثبيت المستخدمة بالإضافة إلى تركيزاتها. يعتمد ثبات محلل الفضة والذهب التي تمت دراستها بواسطة zeta potentiel في درجة حرارة الغرفة على المثبتات المستخدمة. في الجزء الثالث، استكشفنا تأثيرات حجم جسيمات الفضة النانومترية على خصائص أغشية ZnO الرقيقة. وجد أن الأغشية الرقيقة المركبة ZnO / NPs Ag ذو بنية سداسية مع اتجاه عمودي. تؤكد القياسات البصرية على وجود جسيمات الفضة النانومترية في أغشية ZnO الرقيقة. تُظهر قياسات PL أن أغشية ZnO الرقيقة المعدلة بجسيمات فضية نانومترية ذات قطر صغير تمثل أفضل انبعاث.