

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

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE 1

FACULTE DES SIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :27/DS/2021

Série :03/Phy/2021

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité

SCIENCES DES MATÉRIAUX

Option

Semi-conducteurs

THEME :

***Synthèse par Sol-gel et caractérisation structurale et optique de nano
poudres de ZnO pures et dopées en Aluminium***

(0.1, 0.5 , 0.75 , 1 , 5 , 7,10,15 et 20 % at)

Présentée par :

Fatima Mahcene

Soutenu le: 08 /3/2021

Devant le jury :

| | | |
|-------------------|---|------------|
| Nahman Boukheit | Pr. Université Mentouri de Constantine1 | Président |
| Abdelhami Chari | Pr. Université Mentouri de Constantine1 | Rapporteur |
| Abdelkader Nouiri | Pr. Université Oum El –Bouaghi | Examineur |
| Samiha Chaguetmi | MCA. Université 20 août 1955-Skikda | Examineur |

Remerciements

A la fin de ce modeste travail j'ai réalisé que j'ai pu l'accomplir grâce à la contribution d'un grand nombre de personnes, et que quoi que je dise, je ne pourrai jamais tous autant les remercier.

*Mais avant ça je remercie **DIEU** le tout puissant de m'avoir accordé son infinie bonté le courage, la force et la patience pour réaliser cet humble travail.*

*Après cela, Je tiens à remercier profondément mon directeur de thèse Monsieur **Chari Abde Alhamid**, professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine 1, pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ce travail, pour son soutien et ses conseils ; grâce à qui mes efforts ont pu aboutir et avec qui j'ai beaucoup appris.*

*Aussi je tiens beaucoup et avec un plaisir particulier à remercier Monsieur **Kazouitte.S** pour ses conseils avisés ainsi que pour son aide. J'adresse mes sincères remerciements à monsieur **Boukheit Nahman** professeur à l'Université de Constantine1 de m'avoir fait l'honneur de présider le jury. J'adresse mes sincères remerciements à monsieur **Nouiri Abdelkader** Professeur au Département de Physique de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université de Oum-El- Bouaghi qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail , et madame **Chaguetmi Samiha** Maître de Conférences A(MCA) à l'Université de 20 août 1955-Skikda, encore,qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail je tiens à remercier les Professeurs **Zaabat et Chaieb** .*

Mes remerciements également à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail au niveau du laboratoire de physique et chimie en semi-conducteur

Ouided** , Nawal et a tout les amies **Nadjeh ,Zayneb, Marwa , Wafa ,Hanane,Hadjer et Soumia.

A mes Frères Adel , Sami et mes Soeurs Hayat , Fadila , Fouzia ainsi que leurs Familles .

A mes parents.....Tahar et Nouara

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| CHAPITRE I | |
| Introduction | 3 |
| I.L'Oxyde de Zinc « ZnO » | 4 |
| I.1.Les Propriétés du ZnO | 5 |
| I.1.1.Les propriétés cristallographique | 5 |
| I.2.1.1.La phase Würtzite du ZnO | 6 |
| I.2.2.Les propriétés électromécaniques du cristal de ZnO | 9 |
| I.2.3.Propriétés électriques (effet varistance) | 9 |
| I.2.4.Propriétés optiques | 11 |
| I.2.4.1.Structure électronique de bande | 11 |
| I.2.5.Propriétés de luminescence | 14 |
| I.2.6.Les propriétés chimiques et catalytiques | 16 |
| I.2.Les nanomatériaux | 17 |
| I.2.1. Les nanoparticules | 18 |
| I.2.2.Propriétés structurales et morphologiques | 18 |
| I.2.3.Propriétés mécaniques | 22 |
| I.2.4.Propriétés Thermiques | 22 |
| I.2.5.Propriétés électriques et électroniques | 23 |
| I.2.6.Propriétés optiques | 24 |
| I.3.Applications de ZnO | 25 |
| I.4.Applications des nanomatériaux | 26 |
| CHAPITRE II | |
| II.1.Introduction | 28 |
| II.2.Méthodes d'élaboration des nanoparticules | 29 |

| | |
|---|----|
| II.3.Méthodes de synthèse de nano-objets d'oxyde de zinc | 29 |
| II.3.1.La méthode « sol-gel ». | 29 |
| II.3.1.1.Le sol | 30 |
| II.3.1.2.Le gel | 30 |
| II.3.2.Le rôle de la chimie des précurseurs | 31 |
| II.3.3.Réactivité des précurseurs à l'état sol | 31 |
| II-3-3.1.Voie colloïdale | 31 |
| II.3.3.2.Voie polymérique | 32 |
| II.3.3.2.a. Réaction d'hydrolyse | 32 |
| II.3.3.2.b.Réaction de condensation | 33 |
| II.3.4. La transition sol-gel | 33 |
| II.3.5.Les Paramètres influent sur les réactions | 34 |
| II.4. Avantages et inconvénients du sol-gel | 35 |
| II.5.Les applications de la technique | 36 |
| II.7. La méthode de microémulsion | 36 |
| II.7. La méthode de précipitation | 38 |
| II.8. Elaboration des nanopoudres de ZnO | 39 |
| II.8.1. Elaboration des nanopoudre de ZnO par sol gel | 39 |
| II.8.2.Dopage de la poudre | 43 |
| II.8.3. Techniques de caractérisation de nanopoudre de ZnO | 43 |
| II.8.3. 1.Caractérisation des propriétés structurales | 43 |
| II.8.3.1.1.La diffraction des RX | 43 |
| II.8.3.1.1.a.Appareillage | 43 |
| II.8.3.1.1.b.Principe de la DRX | 45 |
| II.8.3.1.2.Analyse des spectres de diffraction de rayon X | 46 |
| II.8.3.1.3.Identification de la composition et la structure du matériau | 46 |
| II.8.3.1.4.Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille | 46 |
| II-8-3.1.5.Détermination de la taille des grains | 47 |
| II-8-4.1.1. Le microscope électronique a balayage (MEB) | 47 |
| II.8.4.1.1.1.Principe | 48 |
| II.8.5.1.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) | 49 |

| | |
|---|----|
| II.8.4.1.Caractérisations des propriétés optiques | 50 |
| II.8.4.1.1.Spectroscopie UV-visible | 50 |
| II.8.4.1.1.a.Introduction | 50 |
| II.8.4.1.1.b.Principe | 51 |
| CHAPITRE III | |
| III.1.Introduction | 53 |
| III.2.Caractérisations structurales | 53 |
| III.2.1.Cas des nanopoudres de ZnO pur | 55 |
| III.2.1.a.Influence de l'acide citrique | 55 |
| III.2.1.b.Influence de la température de recuit | 59 |
| III.2.2.Cas des poudres ZnO dopées à l' Aluminium | 62 |
| III.2.2.a. Dopage à l'aide de poudre nanométrique solide Al_2O_3 | 62 |
| III.2.1.2.b.Dopage à l'aide de $AlCl_3$ (solution) | 65 |
| III.2.3.Perte de masse | 67 |
| III.2.4. Calcul de la taille des grains | 68 |
| III.2.4.a.Cinétique de cristallisation | 70 |
| III.2.4.b.Evolution de la taille des grains avec la température | 70 |
| III.2.4.b.Evolution de la taille des grains avec le dopage | 71 |
| III.3.Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) | 73 |
| III.3.1.Images MEB de ZnO dopé Al_2O_3 | 72 |
| III.3.2.Images MEB de ZnO pur et dopée 20% (addition de $AlCl_3$) | 75 |
| III.3.3.Spectrophotométrie Infrarouge | 77 |
| III.3.3.a.à l'aide d'une phase solide | 75 |
| III.3.3.b.à l'aide d'une solution | 78 |
| II.4.Caractérisation des propriétés optiques | 79 |
| III.4.1.Spectroscopie UV-visible | 79 |
| III.4.1.a.Poudres de ZnO pures et dopées avec Al_2O_3 | 80 |
| III.4.1.b.Gap optique du ZnO | 86 |

| CHAPITRE I | |
|---|----|
| Fig. I.1 Évolution du nombre de publications (bleu) et de brevets (rouge) par année et depuis 1920 jusqu'à 2011. Données concernant les publications obtenues à partir du moteur de recherche « Scopus » et pour les brevets à partir de la base de données. | 5 |
| Fig. I.2 Représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonal wurtzite | 6 |
| Fig. I.3 Structure hexagonale de ZnO (b) : Maille élémentaire de la structure wurtzite ZnO. | 7 |
| Fig. I.4 Schéma de fonctionnement d'une varistance ZnO selon la tension appliquée. | 9 |
| Fig. I.5 Caractéristique électrique d'une varistance ZnO | 10 |
| Fig. I.6 Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) | 12 |
| Fig. I.7 Courbe de dispersion des indices de réfraction n_e (a) et n_o (b) | 14 |
| Fig. I.8 Energie de liaison de l'exciton (libre) pour les semiconducteurs III-V et IIVI($m_h^* > m_e^*$). | 16 |
| Fig. I.9 Différentes nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes de déposition : a) nano fils b) nanotubes, c) nano punaise d) nano pointes, e) nano hélices et f) nanoanneau | 20 |
| Fig. I.10 plans cristallographiques des différents types de nanostructure du ZnO. De gauche à droite : Nanofil, Nano rubans de type I et de type II et nanorubans polaires | 21 |
| Fig. I.11 Diminution de la température de fusion des nano cristaux de CdS par rapport au cristal massif | 23 |
| Fig. I.12 Diagramme des niveaux d'énergie d'un semi-conducteur massif et un Semi-conducteur | 24 |
| CHAPITRE II | |
| Fig. II.1 Schéma général d'élaboration d'oxydes métalliques par voie «sol-gel» | 30 |
| Fig. II.2 schématisation du processus d'hydrolyse | 32 |

| | |
|---|----|
| | |
| Fig.II.3 processus de condensation | 33 |
| Fig.II.4 Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel. tg correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte | 34 |
| Fig.II.5 Schéma général de la microémulsion inverse | 37 |
| Fig.II.6 Histogramme représentant la nature des précurseurs utilisés dans la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc par précipitation | 38 |
| Fig.II.7 Le dispositif expérimental utilisé pour la préparation des poudres par la voie sol-gel | 42 |
| Fig.II.8 Définition des angles de diffraction de rayons X | 44 |
| Fig.II.9 Diffractomètre de type (PANalytical). | 45 |
| Fig.II.10 principe de la diffraction des rayons X par un matériau | 46 |
| Fig.II.11 Schéma de principe du diffractomètre | 46 |
| Fig.II.12 Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction des rayons | 47 |
| Fig.II.13 Microscope électronique à balayage (MEB) La transition sol-gel | 48 |
| Fig.II.14 Principaux composants d'un microscope électronique à balayage : Source d'électrons, colonne électronique et détecteur Everhart- Thornley | 48 |
| Fig.II.15 Spectroscopie vertex70 | 51 |
| CHAPITRE III | |
| Fig.III.1 Diffractogramme X de ZnO [03-0891] extrait du fichier ASTM | 54 |
| Fig.III.2 Spectre DRX de la poudre ZnO pur préparée par Sol-Gel:0.5g acide citrique T = 750° C/ 1h | 54 |
| Fig.III.3 Diffractogrammes RX pour des échantillons non dopés, à la différent température de recuits et préparée avec différent acide citrique : a, : 0.5g , b:1g , et c: 2.5 g d' acide citrique | 56 |
| Fig.III.4 Evolution des spectres DRX des nanopoudres de ZnO pur avec l'acide citrique (a) : 450°C (b) : 750 °C | 57 |
| Fig.III.5 Elargissement et décalage des pics les plus intenses (100) , (002) et (101) à la température de recuit :750C° | 58 |
| Fig.III. 6 Elargissement et décalage des pics les plus intenses: (100) , (002) et (101) à la température de recuit : 450 C | 59 |

| | |
|---|----|
| Fig.III.7 Evolution des spectres DRX des nanopoudres de ZnO pur préparé à partir de 0.5g acide citrique (a) : 450 ,750C° et (a ₁):500 et 900C° | 60 |
| Fig.III.8 diagrammes XRD pour des échantillons de ZnO pur recuits à différentes températures. L'insertion montre un zoom avant sur le pic (101) | 60 |
| Fig. III.9 taille des grains d'échantillons de ZnO non dopés recuits à différentes températures | 61 |
| Fig. III.10 Diffractogrammes RX pour des échantillons non dopés, recuits à différentes températures 450, 500, 750 et 900 °C et préparé avec 0.5g acide citrique | 62 |
| Fig.III.11 diffractions des rayons X de nano-poudres de ZnO dopée 0.5% et d'autre dopée 5 % Al recuit à T= 750 ° C pendant 1h e | 62 |
| Fig.III.12 Elargissement et décalage des pics les plus intenses (100) , (002) et (101)Pour : a ₀ : 0%, 0.5%Al et b ₀ ;0% , 5 %Al ; recuit à 750 ° C | 63 |
| Fig.III.13 diffractions des rayons X de nano-poudres de ZnO non dopés et dopées à 750°C et 450°C et élargissement des pics les plus intenses (100) , (002) et (101) | 64 |
| Fig.III.14 Diffractogrammes RX pour des échantillons non dopés et dopés, recuits à deux températures différentes 450 et 750C° Les pics de ZnAl ₂ O ₄ sont mis en surbrillance avec des astérisques | 65 |
| Fig.III.15 diagrammes XRD pour des échantillons de ZnO dopés avec AlCl ₃ et calcinés à 500 ° C et 900 ° C. Les pics de ZnAl ₂ O ₄ sont mis en surbrillance avec des astérisques | 66 |
| Fig.III.16 Diffractogrammes RX pour des échantillons non dopés et dopés 20% recuit une température de 500 °C, et pour des échantillons dopés à 20% et recuit à différentes températures. Noter la disparition du pic à 58° et l'apparition des pics de la phase spinel | 67 |
| Fig.III.17 L'évolution de la perte en masse du gel avec la température du recuit Chaque étape a une durée d'une heure | 67 |

| | |
|---|----|
| Fig.III.18 Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X | 68 |
| Fig.III.19 variation de la taille des grains et de la perte en masse avec le temps de recuit pour une température $T=450^{\circ}\text{C}$ | 70 |
| Fig.III.20 Effet de la variation de la température du recuit sur la taille des grains | 71 |
| Fig.III.21 Evolution de la taille des grains en fonction de dopage s'attend également à ce que la taille du grain augmente au-dessus du seuil de densification de 600°C | 72 |
| Fig.III.22 Micrographies MEB de la morphologie des nano-poudres de ZnO dopé à Al_2O_3 prises avec un grandissement de 20 kv. (a) : 0.75%, (b) : 0.1% (c) 0.5%, (d) 1% à la température de recuit 450°C | 73 |
| Fig.II.23 Micrographies MEB de la morphologie des nanopoudres de ZnO dopé à Al_2O_3 prises avec un grandissement de 20 kv (a) :0.75%, (b) : 0.1%, (c) : 0.5%, (d): 1% | 74 |
| Fig.III.24 Micrographies MEB des nano-poudres de ZnO pur et dopé à 20% | 76 |
| Fig.III.25 Spectres FTIR pour des échantillons de ZnO dopés avec Al_2O_3 | 77 |
| Fig.III.26 Spectres FTIR pour des échantillons de ZnO dopés avec AlCl_3 | 79 |
| Fig.III.27 Spectre d'absorption pour le nano-poudre ZnO non dopé (a_0), et la courbe de la dérivée seconde de l'absorbance (b_0) | 80 |
| Fig.III.28 Spectre d'absorption pour le nano-poudre dopé 0.1 %Al (a_0), et la courbe de la dérivée seconde de l'absorbance (b_0) | 80 |
| Fig.III.29 Spectre d'absorption pour le nano-poudre dopé 0.5 %Al (a_0), et la courbe de la dérivée seconde de l'absorbance (b_0) | 81 |
| Fig.III.30 Spectre d'absorption pour le nano-poudre dopé 0.75 %Al (a_0), et la courbe de la dérivée seconde de l'absorbance (b_0) | 81 |
| Fig.III.31 Spectre d'absorption pour le nano-poudre dopé 1 %Al (a_0), et la courbe de la | 81 |

| | |
|--|----|
| dérivée seconde de l'absorbance (b_0) | |
| Fig.III.32 Spectre d'absorption pour le nano-poudre dopé 1.5 %Al (a_0), et la courbe de dérivée seconde de l'absorbance (b_0) | 82 |
| Fig.III.33 Spectre d'absorption pour le nano-poudre dopé 5 %Al (a_0), et la courbe de la dérivée seconde de l'absorbance (b_0) | 83 |
| Fig.III.34 Spectre d'absorption pour le nano-poudre dopé 7 %Al (a_0), et la courbe de la dérivée seconde de l'absorbance (b_0) | 83 |
| Fig.III.35 Spectre d'absorption pour le nano-poudre dopé 10 %Al (a_0), et la courbe de la dérivée seconde de l'absorbance (b_0) | 84 |
| Fig.III.36 Spectre d'absorption pour le nano-poudre dopé 15 %Al (a_0), et la courbe de la dérivée seconde de l'absorbance (b_0) | 84 |
| Fig.III.37 Spectre d'absorption pour le nano-poudre dopé 20 %Al (a_0), et la courbe de dérivée seconde de l'absorbance (b_0) | 85 |
| Fig III.38 Spectre d'absorption pour le nano-poudre de ZnO non dopé et dopées | 85 |
| Fig.III.39 Bande interdite optique pour échantillons de ZnO non dopés et dopés à l'aide d'Al ₂ O ₃ | 86 |

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Cette thèse a pour but de présenter les principaux résultats obtenus lors du doctorant en science en physique des matériaux, option Semi -Conducteur et effectué au sein du laboratoire de physique-chimie des semi-conducteurs, de l'Université Frères Mentouri Constantine 1.

La synthèse de nanoparticules semi-conductrices est au cœur des activités de ce laboratoire, à la fois en vue d'une compréhension fondamentale de leur croissance et de leurs propriétés électroniques, mais également pour leurs multiples applications, notamment en électronique grandes surfaces et pour la dépollution.

Le but de ce travail a été d'explorer, de façon systématique, l'effet des étapes de recuit des nanoparticules de ZnO, synthétisées par les méthodes Sol-Gel, et notamment de comparer deux méthodes de préparations .

La recherche dans le domaine des matériaux consiste à imaginer et concevoir de nouvelles architectures offrant de meilleures performances que les matériaux déjà existants. Depuis une vingtaine d'années, les efforts se sont en partie portés sur le développement des nanomatériaux, qu'ils prennent la forme de particules, de films minces ou d'échantillons massifs Comparés aux matériaux dits conventionnels, les nanomatériaux présentent des propriétés physiques nouvelles qui ouvrent des perspectives prometteuses en termes d'application que ce soit dans le domaine du magnétisme, de la mécanique, de la catalyse ou de l'optique.

La stratégie de choix d'un matériau résulte d'un compromis entre les performances physiques optimales pour l'application envisagée et les capacités de mise en forme et de tenue mécanique requises pour une utilisation sous sollicitation. De nombreuses études se sont intéressées à la fabrication de matériaux métalliques massifs nanostructures. Deux approches existent pour leur élaboration, l'approche dite « bottom up » qui consiste à synthétiser des poudres nanométriques qui sont ensuite consolidées

Les nanomatériaux envahissent de plus en plus le monde en raison de l'extraordinaire apport qu'ils procurent à savoir ; la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique, chose qui était impossible auparavant, permettant ainsi d'explorer ce monde si mystérieux et de dévoiler les propriétés intrigantes de la matière à cette échelle [1].

Les nano cristaux sont des matériaux qui se placent entre les cristaux massifs et les molécules. L'intérêt principal des nanomatériaux réside dans les propriétés physiques qui sont considérablement modifiées par rapport à celles des cristaux massifs [2]. donc l'étude des propriétés physiques des matériaux de tailles nanométriques ou nanostructures présente un grand intérêt par la communauté scientifique et industrielle. En effet, lorsque l'on diminue la taille d'un objet pour atteindre une taille nanométrique, les propriétés physiques de ces objets s'en trouvent modifiées. La synthèse de micro- et nano systèmes est également un enjeu majeur au niveau industriel, où la course à la miniaturisation des systèmes fait rage.

À l'heure actuelle, des recherches intenses ont été relancées sur l'étude de l'oxyde de zinc (ZnO), en raison de sa disponibilité à la surface de la Terre, L'oxyde de zinc est un composé semi conducteur transparent de type II-VI avec une conductivité naturelle de type n[3]. Cet oxyde est utilisé dans plusieurs domaines d'applications tels que les transducteurs piézo-électriques, les guides d'onde optiques, l'optoélectronique, l'acousto-optique[4], les diodes électroluminescentes et les électrodes transparentes (cellules solaires), ainsi que dans le domaine médical (blocage des UV dans les crèmes dermatologiques) [5, 6].

L'oxyde de zinc (ZnO) présente des propriétés très intéressantes. A l'état naturel, il est de couleur rouge Rubie se trouve abondamment dans les minerais, tandis que celui préparé artificiellement est incolore ou blanc. Si les propriétés de ZnO naturel sont connues depuis longtemps, les chercheurs se sont récemment penchés sur l'oxyde de zinc obtenu artificiellement [7, 8]. A titre d'exemple ce n'est que vers les années 30 qu'on proposa l'hypothèse suivante : les variations de sa conductivité étaient dues à des imperfections dans son réseau cristallin. Ainsi ; le ZnO se présente comme un excellent émetteur de lumière dans l'Ultra-Violet (UV) notamment grâce à sa grande valeur d'énergie de bande interdite (3.37) eV à température ambiante). et une grande énergie de liaison d'exciton (60 meV) à température ambiante [9, 10]. En raison de l'intérêt croissant que revêt le ZnO nous avons choisi d'élaborer dans ce Travail de thèse des nanopoudres de ZnO pures et dopées à l'Aluminium en vue d'étudier leurs propriétés structurales et cristallographiques et optiques [2]. Les nanopoudres de ZnO sont préparées par la méthode chimique sol-gel, une méthode de chimie douce peu couteuse et simple à mettre en œuvre. Le manuscrit s'articule de la façon suivante :

:

Le chapitre I, comprend les résultats d'une recherche bibliographique, on présente les méthodes d'élaborations et les applications des nanomatériaux d'une façon générale, après avoir les propriétés et les applications de ZnO sous ses formes : massif et nanomatériau. Ce chapitre se termine par l'étude de dopage suivant les types et les méthodes de dopage.

Dans le chapitre II on a énuméré quelques méthodes d'élaboration de nanopoudres, en détaillant la méthode chimique sol-gel, qui est utilisée dans ce travail pour la synthèse de nanopoudres de ZnO pur et dopées avec l'Aluminium. La deuxième partie de ce chapitre cite les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des nanopoudres synthétisées.

Dans le chapitre III, nous présentons les résultats obtenus concernant les propriétés structurales cristallographiques et optiques des nanopoudres de ZnO pur et dopé avec l'Al, dans lequel on a ajouté une comparaison entre les poudres de ZnO pur et dopé.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale sur les résultats d'analyses expérimentales obtenues.

Chapitre I

Étude Bibliographique

Introduction :

Ce premier chapitre est consacré à une description générale de l'oxyde de zinc ,dans une première partie, nous nous intéressons à un état de l'art de ses principales propriétés telles que sa structure cristalline, sa structure de bandes électroniques , ses caractéristiques électriques et optiques. Puis nous poursuivons en présentant les domaines des applications de l'oxyde de zinc (les résultats d'une recherche bibliographique). Enfin nous terminons ce chapitre par l'étude de dopage suivant les types et les méthodes de dopage.

I.L'Oxyde de Zinc « ZnO »

L'oxyde de zinc pur ou allié avec d'autres métaux ou oxydes n'a cessé de susciter l'intérêt des chercheurs et des industriels, car il présente des propriétés intéressantes couvrant un très large domaine d'utilisations.L'oxyde de zinc (ZnO), se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle , c'est un semi-conducteur II-VI à large bande interdite directe dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stœchiométrie. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain.

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc étaient axées sur les domaines de l'industrie du pneu (36%), des céramiques (26%), et chimique (fabrication de stéarates phosphates) (20%), dans l'alimentation animale (12%) et dans la peinture (3%). Les 3% restant sont employés dans les domaines de l'électronique (bobine ferrite, résistors variables ou varistors), pour le bout des allumettes et l'industrie pharmaceutique. (crèmes solaires, pansements dentaires...).dans les années 1920, le ZnO était également utilisé en tant que transducteur dans les récepteurs des premières radios sans fil (effet piézoélectrique). Le ZnO a été étudié de manière importante depuis le début des années 1950 avant d'être relativement délaissé dans les années 1970. La renaissance du ZnO a eu lieu à partir de 1995 lors de l'obtention des émissions laser UV dans des couches minces du ZnO à température ambiante [11] .et elle a également été poussée par l'intérêt technologique pour ses couches minces et ses nanostructures. Dans le domaine de l'optoélectronique, le ZnO est vu comme un concurrent direct du GaN, matériau avec lequel il partage de nombreuses propriétés tant structurales qu'électroniques. A l'heure actuelle, l'intérêt sur l'obtention des couches minces et des nanostructures du ZnO a augmenté comme le montre le nombre des articles scientifiques publiés ces dernières années (Figure I.1)).

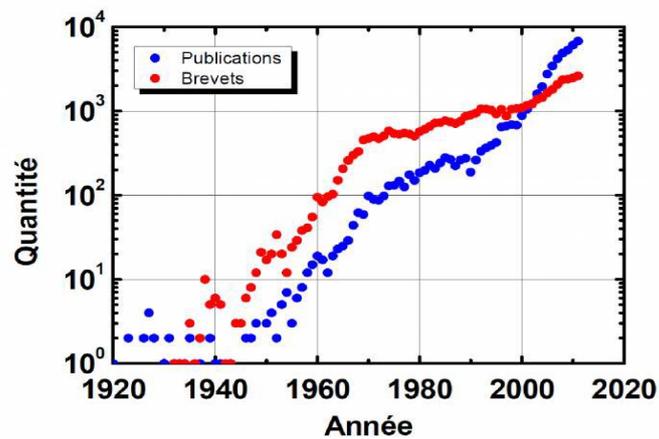


Figure I.1 Évolution du nombre de publications (bleu) et de brevets (rouge) par année et depuis 1920 jusqu'à 2011. Données concernant les publications obtenues à partir du moteur de recherche « Scopus » et pour les brevets à partir de la base de données « Orbit » [12].

I.1 .Les Propriétés du ZnO

Dans ce paragraphe nous allons atteler à décrire succinctement les différentes propriétés connues du ZnO, que ce soit d'un point de vue cristallographique, électrique ou bien encore optique.

Morkoç et U. Ozgur , C Jagadish et S. J. Pearton, ainsi que C. Klingshirn et *al.*, ont publié un état de l'art exhaustif des propriétés du ZnO dans un article de revue [1,13,14] ainsi que dans deux ouvrages [15, 16] dont nous rappelons ici quelques unes les plus importantes.

I.1. 1. Les propriétés cristallographique

L'oxyde de zinc (ZnO) que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de Zincite. L'oxyde de zinc peut se présenter sous trois différentes formes cristallines : la structure Wurtzite hexagonale B4 cubique de Zinc blende B3 ou la structure cubique de sel gemme métastable B1 (Rocksalt, même structure que le chlorure de sodium) qui se forme à haute pression (10-15 GPa) A température et pression ambiante, le ZnO cristallise suivant une structure Wurtzite avec une maille hexagonale suivant le groupe d'espace $P63mc$. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon la direction [002] appelé également l'axe c. Les paramètres de la maille élémentaire sont $a = 0.32496$ nm, $c = 0.52042$ nm et $\beta = 120^\circ$ [6], avec un rapport de $c/a=1.601$ qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a = 1.633$) (Figure I.2) [17]. Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre covalentes de type sp^3 .

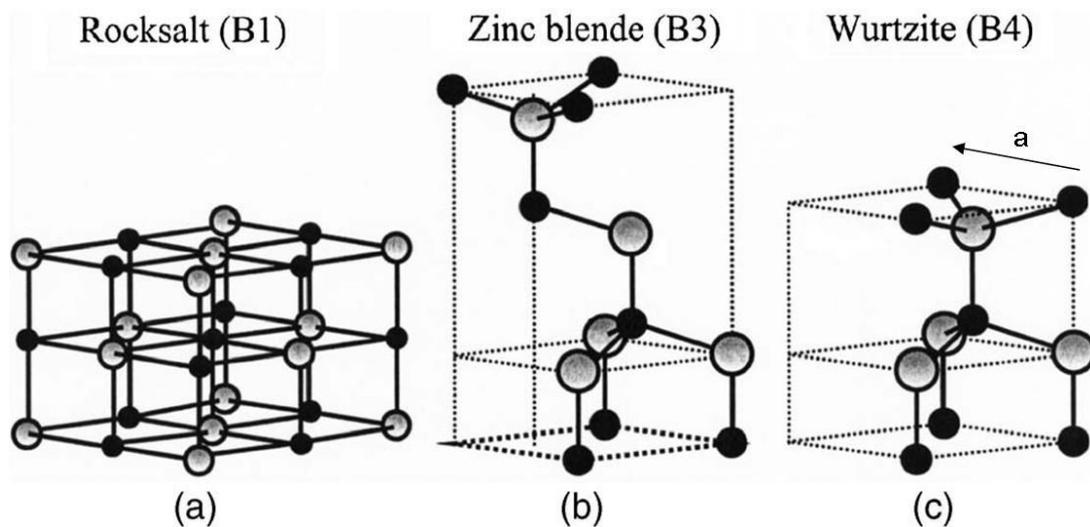


Figure I.2 Représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende et (c) hexagonale wurtzite.

Comme la plupart des composés binaires tels que GaN, AlN, α -SiC, CdSe, CdS, CdTe cristallisent généralement dans une structure wurtzite. Dans cette mémoire nous nous intéressons uniquement à la structure de type Würtzite.

I.2. 1. 1. La phase Würtzite du ZnO

La figure 1.2 représente la maille primitive de la structure hexagonale Würtzite ZnO dont les paramètres a et c précèdent [18]. La structure est décrite par deux réseaux type hexagonal compact; l'un de Zn^{2+} et l'autre de O^{2-} décalés d'un vecteur $\mu = 0,379 c$ qui correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux. Il en résulte une structure avec un empilement de tétraèdres Zn [O] imbriqués les uns dans les autres.

La maille élémentaire de la structure Würtzite de ZnO (Fig. I.3) est composée de quatre atomes sont: O^{2-} : $(0, 0, 0)$; $(2/3, 1/3, 1/2)$ et Zn^{2+} : $(0, 0, 3/8)$; $(2/3, 1/3, 7/8)$ [1]. Le volume de la maille élémentaire est de $47,58 \text{ \AA}^3$. On peut décrire simplement la structure par deux réseaux de type hexagonal compact (HC), l'un de Zn^{2+} et l'autre d' O^{2-} décalés d'une valeur U , qui correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux. U est défini par la relation suivante:

La distance séparant les plans réticulaires d'indices (h, k, l) est donnée par la relation suivante:

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

La maille primitive de ZnO, comprend un plan polaire (001), et un plan (0 $\bar{1}$ 0) non polaire (fig. 2), les cations de Zn²⁺ sont représentés en rouge, les anions de O²⁻ en violet. Cette structure, permet à l'oxyde de zinc d'avoir des propriétés piézoélectriques. La maille élémentaire de l'oxyde de zinc présente deux motifs de ZnO par maille avec un taux de remplissage de 0,48.

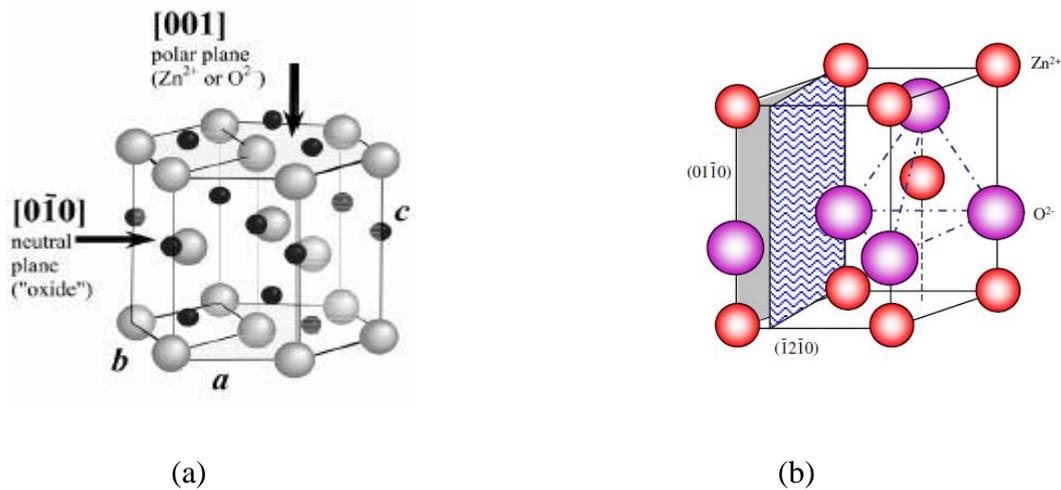


Figure I.3. (a) :Structure hexagonale de ZnO (b) :Maille élémentaire de la structure wurtzite du ZnO.

Le tableau I.1 présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes du zinc et de l'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [13], laissant des espaces vides de rayon 0.95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes du zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [14].

| Réseau | Hexagonal Würtzite | |
|---|--|--|
| Paramètres de maille | $a=3.2499 \text{ \AA}$ $c=5.2060 \text{ \AA}$ $\Rightarrow c/a=1.6019$ | |
| Distance entre O^{2-} et Zn^{+2} , (les plus proches voisins) | Suivant l'axe c | $d=1.96 \text{ \AA}$ |
| | Pour les trois autres | $d=1.98 \text{ \AA}$ |
| Rayon ionique pour une coordination tétraédrique | Liaison covalente | Zn neutre = 1.31 \AA O neutre = 0.66 \AA |
| | Liaison ionique | $Zn^{+2} = 0.60 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1.38 \text{ \AA}$ |
| | | $Zn^{+2} = 0.74 \text{ \AA}$ |
| Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique | | $O^{2-} = 1.24 \text{ \AA}$ |

Tableau I.1 Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO .

I.2. 2. Les propriétés électromécaniques du cristal de ZnO

La structure du cristal ZnO appartient au groupe de symétrie C_{4v} ($P6_3mc$). Le cristal de ZnO présente des propriétés de piézoélectricité, c'est-à-dire que sous l'effet d'une tension mécanique le cristal se polarise (effet direct) et que à l'inverse, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal (effet inverse). Le cristal de ZnO étant anisotrope, ses constantes de piézoélectricité sont différentes selon son orientation. Les coefficients piézoélectriques e_{31} et e_{33} varient respectivement autour de $-0,52 \text{ C/m}^2$ et de $+1,20 \text{ C/m}^2$ [15].

I.2. 3. Propriétés électriques (effet varistance)

Par définition les varistances sont des éléments électroniques présentant une caractéristique courant-tension non-linéaire et sont susceptibles de ce fait, de recevoir de nombreuses applications. Les varistances sont utilisées, en général, pour la protection des circuits et des composants électriques contre les surtensions, et d'autre part, comme parafoudre sur les lignes de haute tension, comme protecteurs des fours micro-ondes, et comme récepteurs TV ... etc.

Le fonctionnement des varistances est schématisé sur la figure I.4 : elles sont montées en parallèle avec l'élément à protéger, toute tension supérieure à une valeur de seuil V_s fait passer le courant à travers la varistance, au lieu de l'élément à protéger

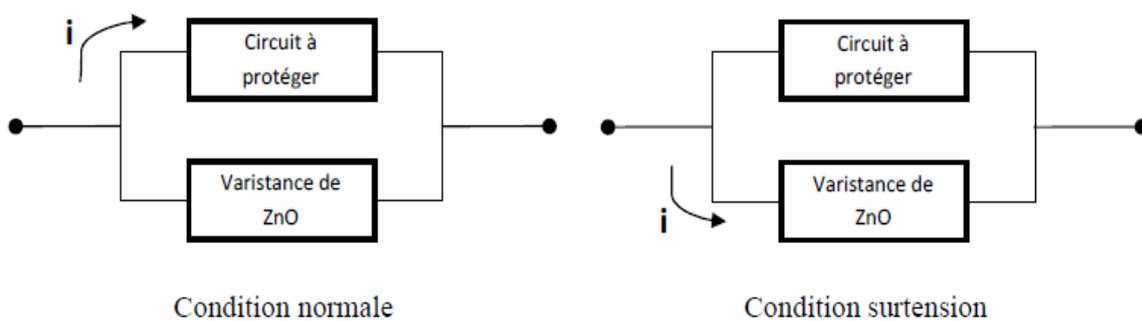


Figure I.4 Schéma de fonctionnement d'une varistance ZnO selon la tension appliquée

On peut aussi définir, l'effet varistance par la chute de la résistance (fig. I.5.b). Ces composants sont caractérisés par une courbe $I(V)$ non linéaire (équation I.3). A basse tension, le matériau se comporte comme une thermistance. A partir d'une tension critique, appelée aussi tension de seuil V_s , la résistance décroît brutalement, mais il ne s'agit pas d'un claquage, car le processus est réversible (Fig. I.5.a). [16, 19, 20].

$$I = K \cdot V^\alpha \quad (I.2)$$

I : courant électrique ou densité de courant.

V : Tension appliqué.

K : constante qui dépend de la géométrie de la varistance.

α : Coefficient de non linéarité.

La caractéristique $I(V)$ d'une varistance présente trois régions (figure I.4.a):

- La première région a un caractère ohmique ; la résistivité est élevée, elle varie de 10^{10} - $10^{12}\Omega.cm$. Les caractéristiques électriques de cette région dépendent de la température de mesure et permettent la mesure de la résistivité en fonction de la température. Elles sont reliées par l'équation :

$$\rho = \rho_0 e^{\Phi_B/kT} \quad (I.3)$$

Où : ρ est la résistivité, ρ_0 une constante, k est la constante de Boltzmann et T la température en K. Cette relation nous permet de déterminer la hauteur de la barrière de potentiel Φ_B .

- La deuxième région possède une caractéristique non linéaire (équation I.3) où α varie de 20-100.
- La troisième région possède un caractère ohmique ; elle présente un phénomène de saturation, elle est caractérisée par une faible résistivité de l'ordre de $10 \Omega.cm$.

L'origine de l'effet varistance est dû essentiellement à la microstructure, autrement dit aux barrières de potentiel des joints de grains. Plus le nombre de ceux-ci augmente plus l'effet varistance est accentué. Et plus la diversité de la taille des grains est grande plus les propriétés électriques sont mauvaises.

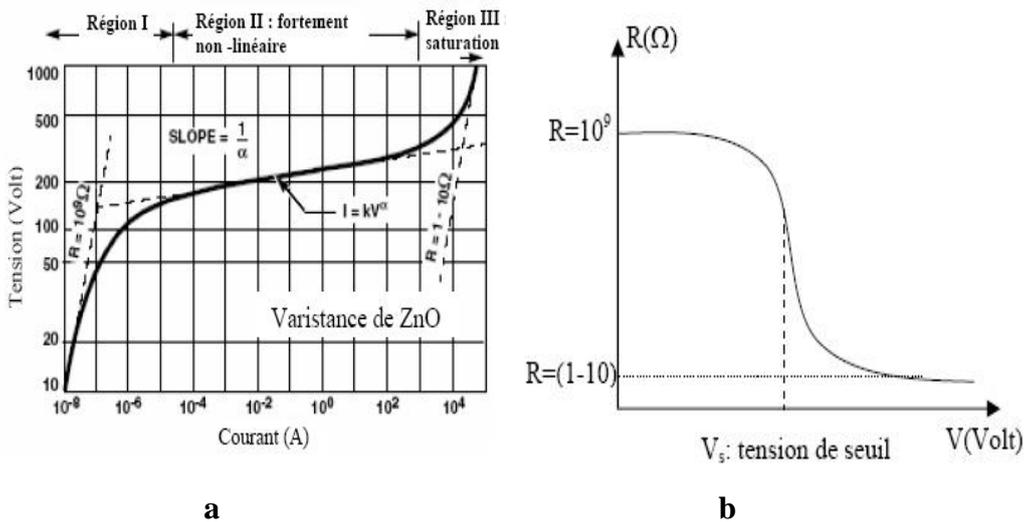


Figure I.5 Caractéristique électrique d'une varistance ZnO

Diverses additions, 3 à 10% d'oxydes, dans les varistances à base de ZnO, sont nécessaires, ils jouent un rôle très important dans l'effet varistance et leurs propriétés électriques sont étroitement liées à la composition et à la microstructure [21], donc la compréhension de l'effet

de chacun des additifs est très importante, leurs effets sur les grains et les joints de grains dans ZnO sont encore mal compris.

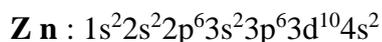
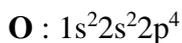
Komatsu [22] a observé que l'ajout de l'aluminium retarde la densification de ZnO et F.A.Selim et al[23] ont vu que l'Al fait inhiber la taille des grains de ZnO [24, 25].

L'Al augmente aussi le coefficient de non linéarité (α) qui passe de 16 à 31 pour un dopage de ZnO de 0% à 0,02% en poids de Al₂O₃, respectivement, dans le domaine de courant (0,5-750A/cm²), par contre fait diminuer la résistivité des grains qui passe de 0,76 à 0,18 Ω .cm/K/cm [26]. Le coefficient de non linéarité dépend de la teneur d'Al₂O₃ ajoutée à la varistance [27].

I.2. 4. Propriétés optiques

I.2.4.1. Structure électronique de bande

Le ZnO est composé d'atomes de Zinc et d'Oxygène appartenant au II et VI groupes du tableau des éléments périodiques. Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO. La figure I.4 représente la structure de bande du ZnO non dopé. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ [28].

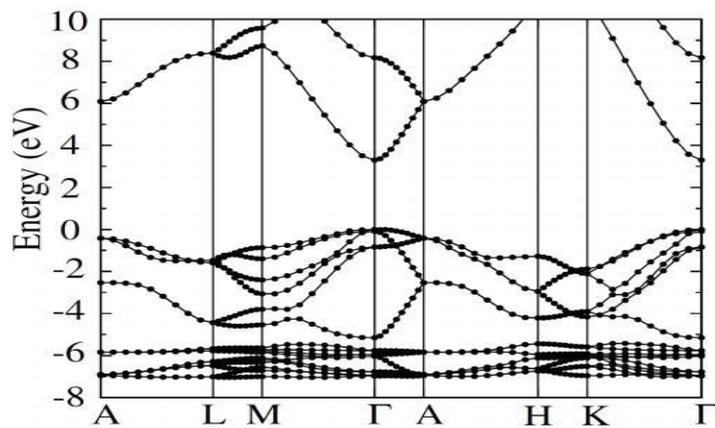


Figure I.6 Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [29]

La largeur de la bande interdite du ZnO sous la forme massive est de l'ordre de 3.37 eV [30]. Ce qui correspond à un seuil d'absorption proche à l'ultraviolet d'environ 380 nm. Cette caractéristique de ZnO est très importante en optique puisqu'un électron dans la bande de conduction a la possibilité de se désexciter en émettant un photon UV. Une énergie supérieure ou égale à celle du gap peut créer un électron libre dans la bande de conduction en laissant derrière lui un trou dans la bande de valence. Ces deux particules sont liées par l'interaction de coulomb en formant une seule quasi-particule appelée l'exciton, d'une énergie estimée à 60 meV, cette énergie de liaison est supérieure à l'énergie thermique à 300 K qui est d'environ 25 meV, ce qui signifie que l'exciton ne sera pas annihilé thermiquement. D'une manière générale, les propriétés électriques de l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi conducteur de type n. Il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de zinc par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons, et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [31]. Ainsi, de nombreuses études ont montré qu'un traitement thermique adéquat après la croissance des cristaux de ZnO (recuit à haute température) peut changer considérablement les propriétés électriques des cristaux. Par exemple il a été remarqué que pour des cristaux de ZnO présentant une haute résistivité et avec une grande concentration des porteurs de charge, un traitement sous air ou sous oxygène donne un effet opposé diminuent la résistivité [32] c'est-à-dire la résistivité électrique dépend du nombre des porteurs libres et de leur mobilité. Selon le mode de préparation, on peut obtenir des mobilités différentes [33] ont montré que la mobilité dépend de la température du recuit in-situ et de la

taille des cristallites du ZnO. On peut montrer aussi qu'il est possible de modifier largement les propriétés de l'oxyde de zinc par dopage :

- Soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [34].
- Soit en substituant les atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III: F⁻, Cl⁻ par exemple).

Le gap de ZnO dépend faiblement de la température T et est donné par la loi empirique [35] suivante :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (I.4)$$

$E_g(0)$: Energie du gap à 0K, qui est de l'ordre de 3.4392 eV, T température en K, α et β sont des constantes :

α : est une constante de l'ordre de $5,70 \cdot 10^{-4}$ eV/K.

β : représente la température de Debye, de l'ordre de 420 K).

| Composé | GaAs | ZnO | GaN |
|----------------------------|------|------|------|
| Energie du gap (eV) à 300K | 1.41 | 3.37 | 3.20 |

Tableau I.2 Comparaison du gap de différents semi-conducteurs couramment utilisés dans l'industrie de la microélectronique [3].

La conductivité thermique de ZnO est relativement importante par rapport à celle des autres oxydes ($234 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ environ). De nombreux auteurs [36], ont trouvé que la conductivité augmente avec la température et pensent qu'elle résulte de l'augmentation du nombre d'électrons produits par l'ionisation d'atomes de zinc interstitiels.

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [37]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'absorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm) [38]. L'indice de réfraction (n) est un paramètre important lorsque on désire fabriquer des systèmes optoélectroniques. La structure du cristal de ZnO est de type hexagonal des systèmes optoélectroniques. La structure du cristal de ZnO est de type hexagonal compact, ce qui conduit à une anisotropie des propriétés physiques. Dans le cas de l'indice de réfraction on obtient deux indices différents selon l'orientation du cristal.

l'un note n_o (polarisation E// a l'axe c du cristal) et l'autre note n_e (polarisation E \perp a l'axe c du cristal). La figure I.7 montre la dispersion des indices de réfraction n_o et n_e en fonction de la longueur d'onde [39]. L'indice de réfraction de ZnO sous la forme massive est égal à 2.0 [32]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1.7 et 2.2 selon les auteurs [40, 13]. L'amélioration de la stœchiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et a une augmentation de l'énergie de la bande interdite [41, 12].

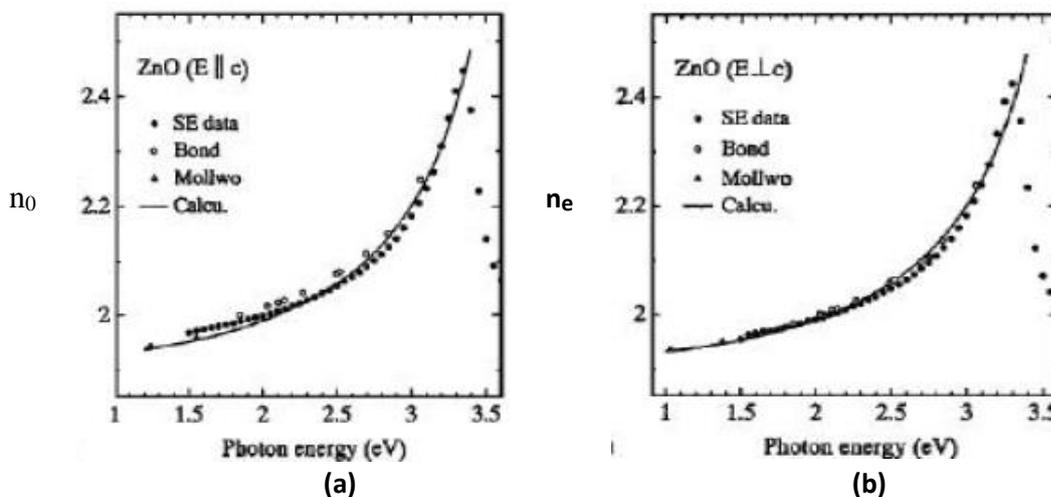


Figure I.7 Courbe de dispersion des indices de réfraction n_o (a) et n_e (b).

I.2.5 .Propriétés de luminescence

Après les propriétés optiques en fait que l'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un indice de réfraction égale à 2 sous la forme massive. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra violets [6]. Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-

conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.37eV, supérieure à celle des semi-conducteurs classiques (Energie de gap-eV- à 300K, Si (1.12), GaN (3.20), GaAs (1.41)), c'est un paramètre fondamental pour les applications de type émission de lumière (diodes et lasers). Sous l'effet d'un champ électromagnétique intense, d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite, l'oxyde de zinc émet des photons, c'est ce qu'on appelle la photoluminescence. En pratique, différentes émissions (bandes de luminescence) c'est-à-dire sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3.4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons; ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées :elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). [18 , 42] Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. La conductivité thermique de ZnO est relativement importante par rapport à celle des autres oxydes ($234 \text{ mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ environ). De nombreux auteurs, ont trouvé que la conductivité augmente avec la température et pensent qu'elle résulte de l'augmentation du nombre d'électrons produits par l'ionisation d'atomes de zinc interstitiels [43]. Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité luminescente élevée, de sa propriété ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21meV) (fig. I.8) [44]et de plus, ZnO peut être préparée à une plus basse température que ces deux autres matériaux, ce qui confère à ce matériau un intérêt supplémentaire.

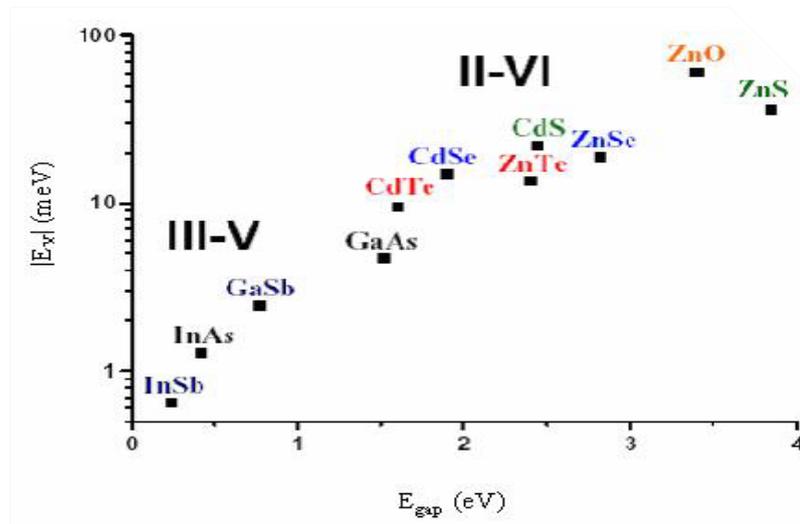


Figure I.8 Energie de liaison de l'exciton (libre) pour les semi-conducteurs III-V et II-VI ($m_h^* > m_e^*$) [45].

I.2.6 .Les propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en position interstitiels) [46].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [47, 9]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [48], ou encore l'oxydation des phénols [49]. Des travaux plus récents ont étudié de nouvelles mises en forme de ZnO (ZnO poreux) pour des applications en tant que catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $Zn(OH)_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [50].

Le tableau I.2 résume les principales propriétés citées auparavant :

| PROPRIETES | Valeur |
|---|---|
| Paramètres cristallins à 300 K | |
| c ₀ | 0,52069nm |
| a ₀ / c ₀ | 1,602 (structure hexagonal idéal : 1,633) |
| Phase stable à 300K | Wurtz ite (groupe d'espace 186, note C ₆ ⁴ v ou P6 ₃ mc) |
| Densité | 5,606 |
| Point de fusion | 1975°C |
| Conductivité thermique | 0,6 ; 1-1,2 |
| Coefficient de dilatation linéaire (/C) | a ₀ : 6,5x10 ⁻⁶ c ₀ : 3,0x10 ⁻⁶ |
| Constante diélectrique statique | 8,656 |
| Indice de réfraction | 2,008 |
| Énergie de gap | 3,37 eV, gap direct |
| Concentration des porteurs intrinsèques | < 10 ⁶ cm ⁻³ |
| Énergie de liaison des excitons | 60 meV |
| masse effective des électrons | 0,24 m ₀ |
| masse effective des trous | 0,59 m ₀ |

Tableau I.2 Propriétés de l'oxyde de zinc [51] .

I.2. Les nanomatériaux

Les matériaux de taille nanométrique sont regroupés sous le terme de « nanomatériaux » Ils sont constitués de particules ou de granules manufacturées dont la taille est inférieure à 100 nm selon le comité SCENIHR en 2010 (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks) qui se réunit tous les ans à la demande de la Commission Européenne. De nombreux auteurs croient que les nanomatériaux comme des matériaux dont la structure interne a des dimensions nanométriques ne sont guère quelque chose de nouveau à la science. Toute fois, on s'est rendu compte que certaines formations d'oxydes, de métaux de céramiques, et d'autres substances sont des nanomatériaux. Par exemple, le carbone ordinaire (noir) a été découvert au début de 1900, il est entré en exploitation commerciale en

1940. Toute fois, ce n'est que récemment qu'il est devenu clair que les particules constituant cette substance sont nanométriques.

I.2.1. Nanoparticules

Une nanoparticule ou une particule ultra fine est la composante la plus fondamentale dans la fabrication d'une nano structure .Elle est définie come étant un nano objet dont les diminutions sont réduites à l'échelle nanométrique .Sa taille estimée entre 1-100nm . Autrement dit une particule peut être formé de 10^3 à 10^6 d'ensemble d' atomes ou de molécule. La forme des particules n'a aucune importance dans cette définition. Les nanoparticules possèdent des propriétés physico-chimies particulières [52], cela est dû en partie au nombre d'atomes en surface qui n'est pas négligeable par rapport à celui présent dans le cœur de la particule. Dans ces conditions, il est évident que la surface joue un rôle dans la connaissance des propriétés des nanoparticules.

Les semi-conducteurs II-VI, sous forme nanométrique, ont des propriétés électroniques et optiques qui diffèrent de celles du microcristal par le fait de confinement quantique des excitations électroniques dans un volume réduit: c'est un domaine de dimensions pour lequel on observe le passage des propriétés du cristal massif à celle de la molécule.

I.2.2. Propriétés structurales et morphologiques

En 1967, Ino et Owaga ont montré que les formes et les structures des nanoparticules peuvent être différentes de celles des microcristaux [53], la raison principale étant le rôle joué par la surface. En effet, les forces d'interaction entre atomes y sont différentes des forces en volumes, ce qui affecte la cohésion des particules.

Dans le cas des nanomatériaux, la notion classique de "microstructure" doit être remplacé par celle de "nanostructure". Ce terme couvre quatre formes classées par ordre de leurs dimensions externes [1,54] (Fig. I.9):

- Nanomatériaux de dimension 0 (**0D**) : matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.
- Nanomatériaux de dimension 1 (**1D**): matériaux sous forme de nano fils ou de nanotubes.
- Nanomatériaux de dimension 2 (**2D**) : matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.

- Nanomatériaux de dimension 3 (**3D**): matériaux comportant des nanocristallites.

Pour la caractérisation des structures, les méthodes utilisées doivent être adaptées aux nanomatériaux. Ainsi, la structure, peut être identifiée, principalement, par diffusion aux petits angles des rayons X [55, 56] et des neutrons, par diffraction des rayons X [57,58]. La microscopie électronique à transmission peut fournir des informations sur la structure, les défauts de réseau, la morphologie, la distribution de taille et la dimension des cristallites [59]. La taille des nano cristaux peut être estimée par observation par microscopie électronique à transmission de haute résolution (fig. I.9) ou à partir des spectres de diffraction des rayons X sur les poudres formées par ces nano cristaux. Dans ce cas on utilise la formule de Scherrer [60, 61] :

$$\Phi = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (I.5)$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés.

θ est la position angulaire du pic de diffraction correspondant aux cristallites orientées dans la direction correspondant à θ .

B est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (FHMW) en radian.

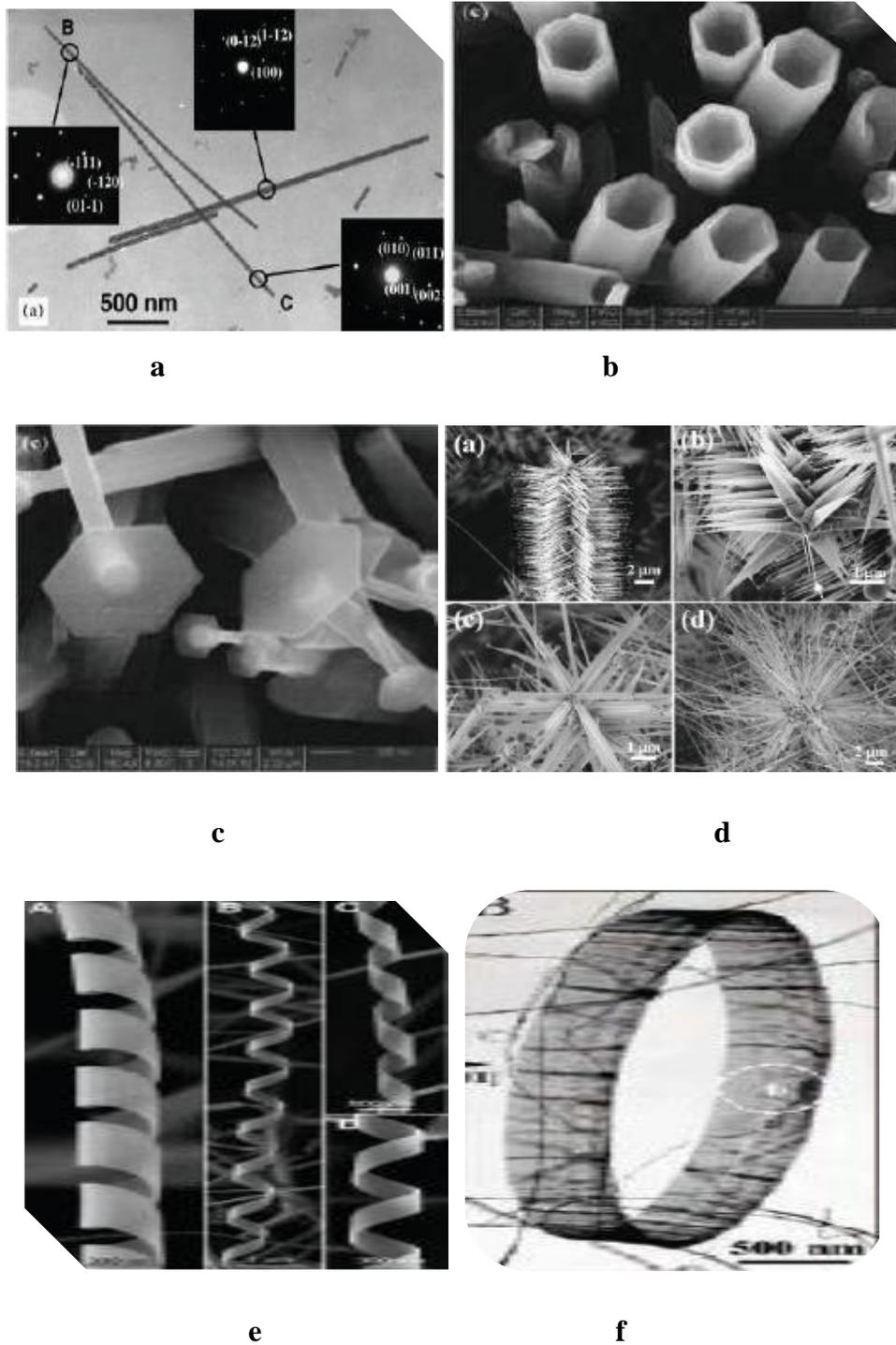


Figure I.9 Différentes nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes de déposition : a) nano fils [62], b) nano tubes [63], c) nano punaise [63], d) nano pointes [64], e) nano hélices [65] et f) nano anneau [66].

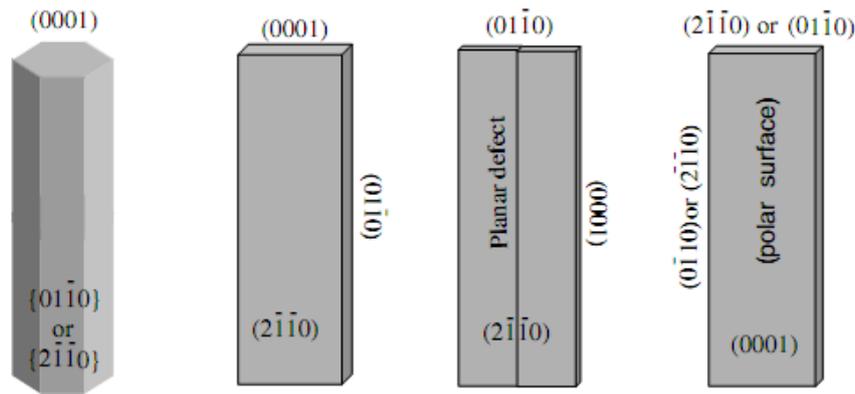


Figure I.10 : plans cristallographiques des différents types de nanostructure du ZnO. De gauche à droite :Nano fil, Nano rubans de type I et de type II ,et nano rubans polaires[67].

La synthèse de nanostructures de bonne qualité cristallographique, leur caractérisation et leur application est au cœur de très nombreux travaux de recherche. La morphologie des nanoparticules de ZnO dépend fortement de la méthode de synthèse et des traitements thermiques utilisés.

En première approximation et dans l’hypothèse de nano cristaux sphériques, le gap E_g d’un nano cristal de rayon r est donné par la formule suivante [68]

$$E_g^{nana} = E_g^{masif} + \frac{h^2}{8m_0 r^2} + \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{\pi 4r\epsilon\epsilon_0} \quad (I.6)$$

Dans cette formule :

* le premier terme correspond au gap du cristal massif vers lequel tend E_g lorsque r croît indéfiniment.

* le deuxième terme en $1/r^2$ est le terme de « confinement quantique » calculé dans l’hypothèse d’un puits de potentiel sphérique dans lequel sont confinés un électron et un trou de masses effectives respectives et (paramètres sans dimension), m_e étant la masse de l’électron ($m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg) et la constante de Planck réduite

*le dernier terme est le terme d’attraction coulombienne entre l’électron et le trou, ϵ_r (sans dimension) étant la permittivité diélectrique statique du matériau relative à celle du vide ϵ_0

($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m).Le confinement quantique entraîne une augmentation du gap lorsque r diminue d’autant plus marquée que r est faible (variation en $1/r^2$). Le rayon de Bohr de l’exciton r_B permet de caractériser ce domaine de forte évolution pour un matériau donné. Il

correspond à la distance moyenne entre l'électron et le trouet peut être calculé dans le cadre du modèle « Planétaire » de Bohr de l'atome d'hydrogène avec les paramètres du matériau semi-conducteur constitutif du nano cristal [69] :

$$r = \frac{\pi h^2 4r \epsilon \epsilon_0}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_e} + \frac{1}{m_e m_h^*} \right)$$

$$r = 0,053 \left(\frac{\epsilon}{m_e^*} + \frac{\epsilon}{m_h^*} \right)$$

$$r = 0,053 \left(\frac{8,2}{0,28} + \frac{8,2}{0,54} \right)$$

$$r = 2,4 \text{ nm}$$

I.2.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des solides, en général, traduisent leur réaction à l'intervention de certains facteurs extérieurs. Dans le cas le plus simple de tels facteurs sont les actions mécaniques : compression, traction, flexion, choc, torsion. Outre les interventions mécaniques, elles peuvent être thermiques, électriques, magnétiques, ...etc.

A l'échelle atomique, les propriétés mécaniques sont déterminées, en premier lieu, par les forces de liaison qui interviennent entre les molécules ou les atomes constitutifs d'un solide.

La plupart des propriétés des nanomatériaux dépendent des particularités de leur structure atomique. L'élaboration de la théorie des imperfections, en particulier la théorie des dislocations, est devenue incontournable dans le développement de la théorie physique de la résistance des nanomatériaux [70]. Il s'est avéré que la résistance mécanique dépend surtout des dislocations et que les faibles perturbations de la disposition des atomes du réseau cristallin modifient brusquement une propriété structurale aussi sensible à la déformation plastique que la résistance.

Expérimentalement, la limite élastique des matériaux cristallins dépend de la taille des grains, cette dépendance est gouvernée par la loi empirique de Hall-Petch [71] qui ont décrit le phénomène comme étant la conséquence de l'interaction des dislocations avec les joints de grains, qui constituent un obstacle à leur propagation : des empilements de dislocations se forment jusqu'à ce que la dislocation en tête de l'empilement soit soumise à une contrainte seuil lui permettant de se transmettre au grain voisin. Cette croissance de la limite élastique,

quand la taille du grain décroît, s'accompagne d'un déplacement vers les hautes températures de fusion de la transition fragile-ductile .

I.2.4. Propriétés Thermique

On sait depuis les travaux de Pawlov [72], en 1909, que la température de fusion diminue avec la taille des particules. Un effet très intéressant est celui de la diminution de la température de fusion avec la diminution de la taille. C'est-à-dire à l'état cristallin, les positions des atomes, selon la sollicitation externe, ne sont pas rigoureusement fixes. L'agitation thermique conduit à une vibration coordonnée des atomes autour de leur position d'équilibre. Lorsque l'on atteint la température de fusion, les mouvements deviennent désordonnés et un changement de phase apparaît.

Par exemple la diminution de la température de fusion de CdS (fig. I.11) diminue de 1000°C par rapport à celle du cristal massif pour les nano cristaux de 10 nm [73, 74-79].

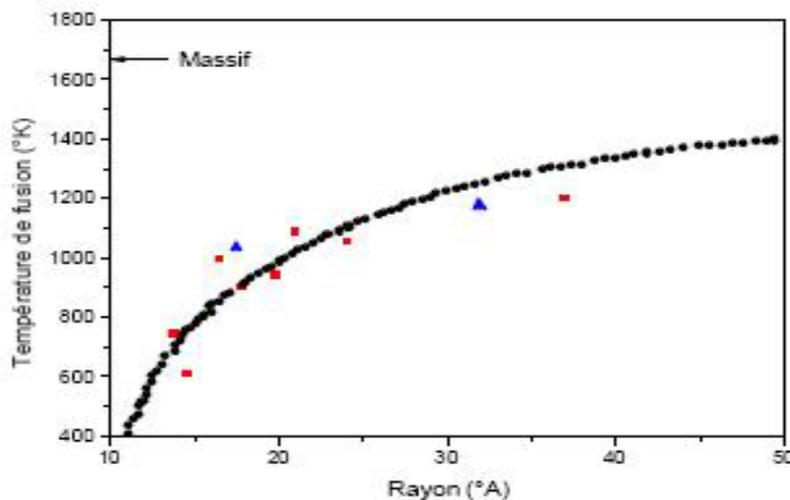


Figure I.11 :Diminution de la température de fusion des nanocristaux de CdS par rapport au cristal massif [73].

I.2.5. Propriétés électriques et électroniques

Les propriétés électroniques des nano cristaux semi-conducteurs sont dues à leur très faible taille qui induit un effet de confinement des excitations optiques. Les porteurs de charges générés lors de l'absorption d'un faisceau lumineux exciteur sont libres de se déplacer dans tout le cristal semi-conducteur massif, par contre dans un nano cristal, ils se trouvent limités par les parois de la particule. Le confinement des excitations, en particulier de l'exciton, se traduit par deux effets:

- L'apparition de transitions électroniques d'énergie discrètes au lieu de la structure

de bande habituelle.

➤ Un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies, traduisant ainsi un élargissement du gap, au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue [80].

Les nanomatériaux possèdent une grande densité de défauts de structure (défauts ponctuels, joints de grains, dislocations,...), ce qui modifie leur structure atomique, électronique et influence les propriétés de transport de ces matériaux : conductivité électrique et diffusion atomique.

I.2.6. Propriétés optiques

Plusieurs propriétés optiques principales et essentielles ont été mises en évidence :

- ✚ Une absorption supplémentaire est observée dans le visible ou le proche infrarouge associée aux particules métalliques.
- ✚ Une absorption anormale dans l'infrarouge lointain (possibilité d'un effet quantique).
- ✚ Comportement critique des propriétés optiques [1, 81].
- ✚ Une augmentation significative de la bande interdite avec diminution de la taille est le résultat des effets de confinement (fig. I.12). Ainsi, dans le cas d'un nano cristal de CdTe de 25Å de diamètre, on note une augmentation de 1.3 eV par rapport au cristal massif. Mais, cette augmentation est seulement 1 eV pour un nano cristal de CdTe de 30Å de diamètre

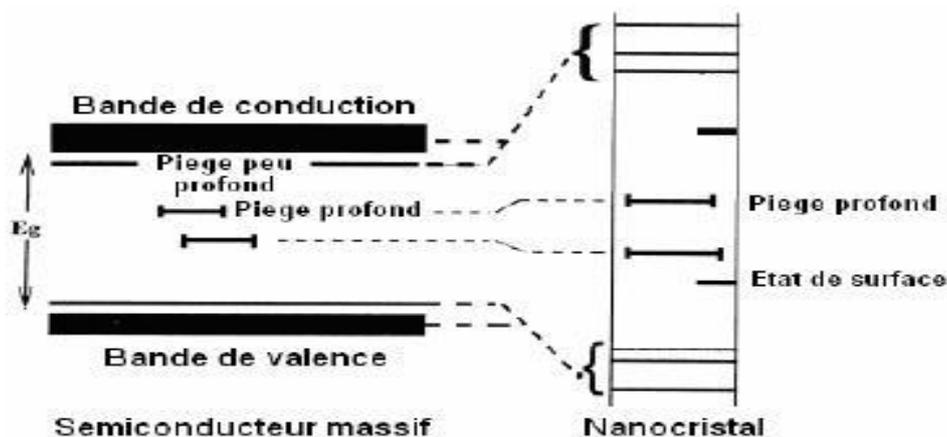


Figure I.12 Diagramme des niveaux d'énergie d'un semi-conducteur massif et un semi-conducteur nanocristallin [82]

Les spectres d'absorption optique montrent qu'il y a un décalage du bord d'absorption vers les grandes énergies dans le cas des nano cristaux, ce qui signifie que le gap d'énergie augmente avec la diminution de la taille des nanocristallines (Fig. I.17) [83, 84].

I.3.Applications de ZnO

Quelques applications utiles de nanostructures de ZnO ont déjà été soulignées en introduction, tout en discutant de l'importance de ce matériau. Les espoirs futurs d'applications qui sont en partie déjà réalisées concernent divers domaines:

- les nanostructures de ZnO formeront un élément important pour la prochaine génération de dispositifs optoélectroniques tels que diodes électroluminescentes (DEL), les diodes laser.
- l'électronique transparente, basée sur la grande bande interdite de ZnO, sous la forme de transistors à effet de champ (FET) ou des transistors transparents en couches minces (TFT ou TTFT, respectivement), [82] qui ne nécessitent pas forcément de jonction p-n.
- L'utilisation de ZnO: Al comme un oxyde fortement conducteur transparent (TCO).
- L'utilisation de ZnO comme un capteur de gaz, en raison de la forte sensibilité de sa conductivité de surface en présence de certains gaz environnants.
- L'utilisation de pointes de nanotubes ZnO en tant qu'émetteurs à effet de champ
- L'utilisation de ZnO pour la piézoélectricité conduit à la fabrication de capteurs de vibrations; de nano résonateurs qui peuvent être utilisés pour contrôler le mouvement de pointes en microscopie à sonde locale; de nano générateurs, qui peuvent être utilisés dans la construction de capteurs sans fil, de dispositifs biomédicaux implantables et d'électronique portable [7, 86, 87]. Les nano générateurs bases sur la piézoélectricité ont le potentiel de convertir l'énergie mécanique, vibratoire, hydraulique en électricité et d'alimenter des nano dispositifs [88].

L'application dans les cellules solaires.

Il est à noter que 100 000 tonnes par an de ZnO sont déjà utilisées comme additif au béton ou à la gomme des pneus et en plus petites quantités comme additif pour l'alimentation humaine et animale, comme bloqueur UV dans les crèmes soleil, comme anti-inflammatoires dans les crèmes et les onguents, comme pigment blanc dans les peintures et les verres, comme catalyseur. etc.

Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [89].

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Des travaux réalisés montrent la grande efficacité des

couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly-éthylène-téréphtalate (PET) [90] ou le polyéthers éther cétone (PEEK) [7] contre la photo dégradation.

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD [91]. D'autres polymères, comme le polyester [92] et le poly-éthylène-naphthalate (PEN) [93], revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

I.4.Applications des nanomatériaux

Aucun secteur industriel ne restera à l'écart de la révolution « Nano ». Des applications se dégagent dans le secteur médical, les prothèses à base des matériaux bio nanomatériaux et les supports de médicaments pour cibler et traiter les maladies. Les nanomatériaux à surface spécifique élevée, apporte des solutions pour améliorer le rendement des systèmes énergétiques et développer les énergies propres. On peut citer les nanopoudres de carbone pour les piles à combustible, les nanotubes pour le stockage de l'hydrogène. La miniaturisation et l'intégration dans le domaine des technologies de l'information sont des enjeux importants où interviennent les nanomatériaux. Les applications présentes et potentiels de ces nanomatériaux sont extrêmement variées et se retrouvent dans tous les domaines, allant du magnétisme à l'optique en passant par la catalyse les batteries, l'environnement, la mécanique... etc.

- Ces nanopoudres sont déjà utilisés dans de nombreuses applications industrielles Par exemple :
 - Les fumées de silice dans le béton, pour améliorer sa fluidité et ses propriétés mécaniques.
 - L'alumine ultrafine destinée au polissage des disques durs en microélectronique.
 - Le noir de carbone utilisé dans les encres d'imprimante et les pneumatiques.
- Les pigments colorés organiques et minéraux pour peintures et vernis.

Chapitre II

Méthodes d'Elaboration et Techniques de Caractérisations

Ce chapitre décrit la technique d'élaboration et les méthodes de Caractérisation utilisées pour réaliser le travail de thèse.

La première partie de Ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour la fabrication des nanostructures de l'oxyde de zinc (ZnO) en l'occurrence la technique de Sol-gel Cette méthode présente l'avantage d'être simple La deuxième partie traite les différentes méthodes de caractérisation utilisées pour analyser la structure, les propriétés optiques et électriques des nanostructures de d'oxyde de zinc (ZnO).

II.1.Introduction

La synthèse de nanoparticules représente un domaine important dans l'industrie et suscite beaucoup de curiosité scientifique. Les applications couvrent un large domaine comme le bâtiment (ciment, plâtre, peinture,...), la chimie fine (réactifs, supports de catalyseurs, catalyseurs,...) et médical (Produits cosmétiques, pansement dentaire, prothèses, ...).

Aujourd'hui, l'enjeu scientifique et technique se situe au niveau de l'élaboration des nanoparticules, et notamment le contrôle de leur taille et leur morphologie.

Dans ce chapitre nous mentionnons quelques méthodes d'élaboration, des nanoparticules.

Nous détaillerons ensuite le procédé sol-gel utilisé dans ce stage pour la préparation des poudres de ZnO pur et dopées avec l'aluminium.

Différents méthodes de synthèse ont été développées pour la croissance des nanostructures de ZnO dans le but d'intégrer ces matériaux dans l'industrie actuelle des semi-conducteurs. Ces méthodes de fabrication sont maintenant capables de réaliser la synthèse de nanostructures aux propriétés radicalement différentes leurs formes macroscopiques, ouvrant la porte à des dispositifs jusqu'alors impossibles. La synthèse de ZnO sous forme de nanorods est particulièrement intéressante.

II.2.Méthodes d'élaboration des nanoparticules.

Les procédés de production de poudres sont classifiés selon une grande variété de techniques, liées à la diversité des applications et la maîtrise de certaines de leurs caractéristiques de base telles que la morphologie, la taille, la distribution en taille, la surface spécifique auxquelles s'ajoutent des propriétés propres a leurs applications (contrôle de la réactivité, propriétés optiques,...). Ainsi, un nombre important de procédés a été développé, pouvant être regroupés par familles en fonction de leurs caractéristiques principales:

- ❖ La première famille rassemble les procédés où la poudre, obtenue à partir d'un solide préexistant, est amenée dans l'état de dispersion souhaité par une étape de broyage mécanique. De manière générale, les procédés en phase solide (broyage) sont bien adaptés pour la production d'importants tonnages, mais la taille des particules peut être augmentée par agglomération ou granulation et les problèmes de contamination, limitent leur développement dans la fabrication de matériaux ultra-purs à granulométrie contrôlée.

- ❖ La deuxième famille concerne les procédés où les matériaux finement divisés sont générés au cours d'un changement d'état physique:
 - ✓ Cristallisation, atomisation, pulvérisation à partir d'une solution liquide.
 - ✓ Granulation-solidification, cristallisation, pulvérisation à partir d'un milieu fondu.
 - ✓ Evaporation-condensation à partir d'un matériau sublime [1].

La troisième famille rassemble les procédés d'élaboration mettant en œuvre une réaction chimique :

- Une première voie consiste à mélanger deux fluides miscibles, ce qui conduit à la formation du matériau désiré qui précipite dans le milieu. Dans ce cas, si la réaction chimique a lieu en phase liquide, une suspension est obtenue.
- Une deuxième voie, plus récente, consiste à élaborer les poudres par réaction dans un plasma.

Une troisième voie concerne l'élaboration de poudres par polymérisation en suspension ou en émulsion [1].

II.3. Méthodes de synthèse de nano-objets d'oxyde de zinc

Dans ce paragraphe nous avons regroupé l'ensemble des méthodes chimiques d'élaboration de nanoparticules d'oxyde de zinc décrites dans la littérature, à savoir :

II.3.1. La méthode « sol-gel »

Le procédé «sol-gel» est généralement utilisé pour préparer des oxydes métalliques par hydrolyse de précurseurs métalliques, généralement des alcoxydes en solution alcoolique ou des sels métalliques en solution aqueuse. La condensation des molécules d'hydroxydes formées, par élimination d'eau, conduit à la formation d'un réseau. La gélification est atteinte et un gel poreux et dense est obtenu (Figure II.1). L'élimination des solvants par séchage permet la formation d'un réseau poudre ultrafine d'hydroxyde métallique. Un traitement thermique de l'hydroxyde conduit à l'oxyde métallique correspondant. Le taux d'hydrolyse et de condensation sont des paramètres importants qui influent sur les propriétés du produit final. Une hydrolyse lente et contrôlée conduit généralement à des tailles de particules plus petites. Kim et al [30]. ont obtenu des nanoparticules d'oxyde de zinc avec 30 nm de diamètre par le procédé «sol-gel», en utilisant $[\text{LiOH}]/[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ comme réactifs [2].

II.3.1.1. Le sol :

l'abréviation de solution, est une suspension colloïdale, constituée d'une phase solide, de granulométrie comprise entre un nanomètre et un micromètre, dispersée dans un liquide. La stabilité rhéologique de cette dispersion est généralement assurée par la présence d'une charge électrique de surface qui est imposée par les conditions catalytiques du milieu réactionnel (stabilité par effet électrostatique).

II.3.1.2. Le gel :

est un état intermédiaire entre un liquide et un solide, qui se forme à partir d'un sol par augmentation de la concentration dispersée. La transition sol-gel est accompagnée d'un accroissement de viscosité, en créant un réseau tridimensionnel qui emprisonnera le solvant [94].

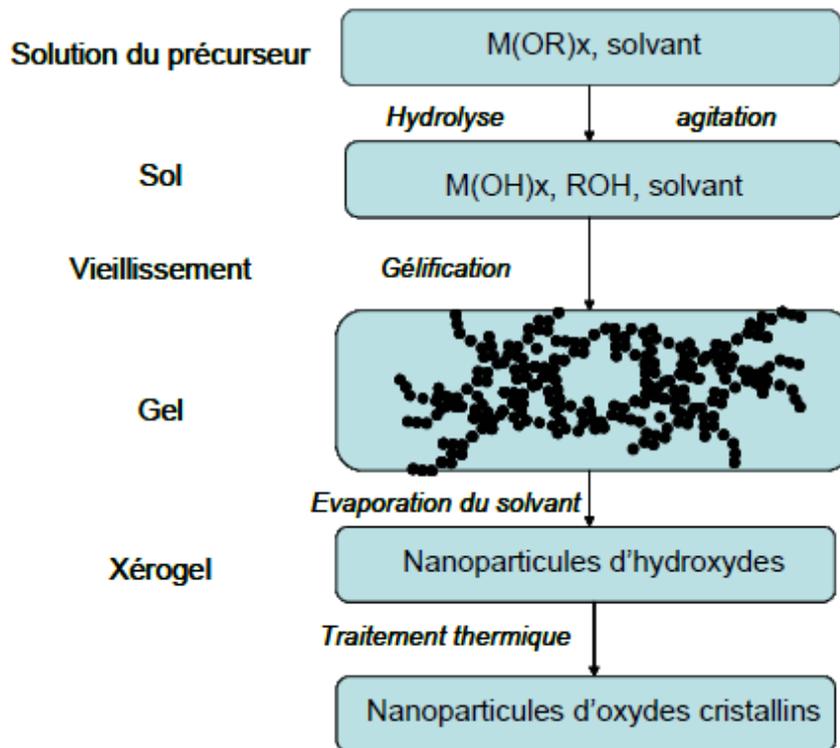
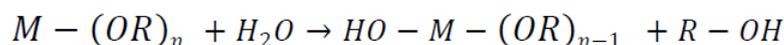


Figure II.1 : Schéma général d'élaboration d'oxydes métalliques par voie «sol-gel».

Pour la synthèse d'oxyde de zinc, plusieurs précurseurs de zinc ont été utilisés : le nitrate de zinc, le chlorure de zinc, l'acétylacétonate de zinc, l'acétate de zinc ou des al oxydes de zinc tels que l'éthoxyde de zinc $Zn(CH_3CH_2O)_2$, ou le propoxyde de zinc $(Zn(CH_3CH_2CH_2O)_2$. Les sels métalliques sont souvent plus utilisés en raison de leurs faibles coûts, de leur facilité d'utilisation, et de leurs disponibilités. A côté de ces avantages, il existe

quelques inconvénients pour la préparation de solutions colloïdales de ZnO transparentes et stables, comme la présence d'ions nitrate ou d'acétate résiduels difficile à éliminer [2].

L'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques impliquent des réactions nucléophiles avec l'eau comme suit:



Le mécanisme de cette réaction implique l'ajout d'un groupe HO chargé négativement au centre métallique chargé positivement (M). Le proton chargé positivement est ensuite transféré à un groupe alcoxy, suivi de l'élimination de ROH:

II.3.2. Le rôle de la chimie des précurseurs

Le choix des précurseurs et les réactions chimiques mises en jeu aura une influence déterminante sur la suite du procédé sol-gel. Deux sortes de précurseurs moléculaires peuvent être utilisés : des sels métalliques en milieu aqueux et des composés métal-organique en milieu organique. Dans les deux cas on aura polycondensation de ces espèces pour former un réseau tridimensionnel conduisant à un gel mais dans des conditions très différentes pour chaque famille de précurseurs. Il existe deux voies d'obtention des poudres: La voie colloïdale et la voie polymérique correspondant aux milieux aqueux et organique respectivement.

II.3.3. Réactivité des précurseurs à l'état sol

La voie colloïdale et la voie polymérique correspondant aux milieux aqueux et le milieu organique respectivement.

Les propriétés de certains matériaux oxydes peuvent être modifiées de façon importante en fonction de la présence ou non d'une petite quantité d'éléments dopants.

II-3-3.1. Voie colloïdale

L'obtention des espèces condensées en milieu aqueux à partir des sels métalliques est réalisé par la méthode dite "Déstabilisation de Solution Colloïdale" (DSC) ; ce procédé est basé sur la dispersion, dans un liquide, de grains ayant un diamètre inférieur à 1000Å. Ces grains sont généralement obtenus par précipitation contrôlée à partir d'une solution homogène de sels des métaux correspondant aux oxydes souhaités. L'absorption d'électrolyte tel que HNO₃, HCl, NH₄OH... induit une charge de surface de même signe sur les particules, ce qui permet leur maintien en suspension (péptisation) par répulsion électrostatique mutuelle, on obtient un sol qui sera converti en gel par diminution de volume disponible pour les particules (déstabilisation des

particules colloïdales). Au cours de la gélification la viscosité du milieu croit jusqu'au blocage total des particules ainsi un gel de réseau tridimensionnel est formé, emprisonnant une phase interstitielle liquide. La nature des espèces formées ainsi que leur possibilité de condensation peuvent être décrites par le modèle des charges partielles. Pour avoir une vue plus approfondie de ce modèle, plusieurs articles de base peuvent être consultés[2].

II.3.3.2. Voie polymérique

Pour un précurseur métal-organique en milieu organique deux réactions, l'hydrolyse et la condensation, sont à la base de l'évolution du système réactionnel.

Les précurseurs utilisés sont principalement des al oxydes de formule chimique $M(OR)_n$, obtenue par combinaison d'un métal M de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$, ils sont mis généralement en solvant alcoolique (R-OH) permettant l'obtention d'une solution homogène, le mécanisme est de polycondensation conduit à un gel homogène et transparent suivant les réactions suivantes:

II.3.3.2.a. Réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux ions H^+ et OH provenant de la dissolution de l'eau (figure II-7). Donc, c'est la substitution nucléophile d'un ligand -OH par un ligand -OR. Cette réaction s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool c'est les groupements hydroxyles (R-OH) comme le montre la réaction chimique suivante :

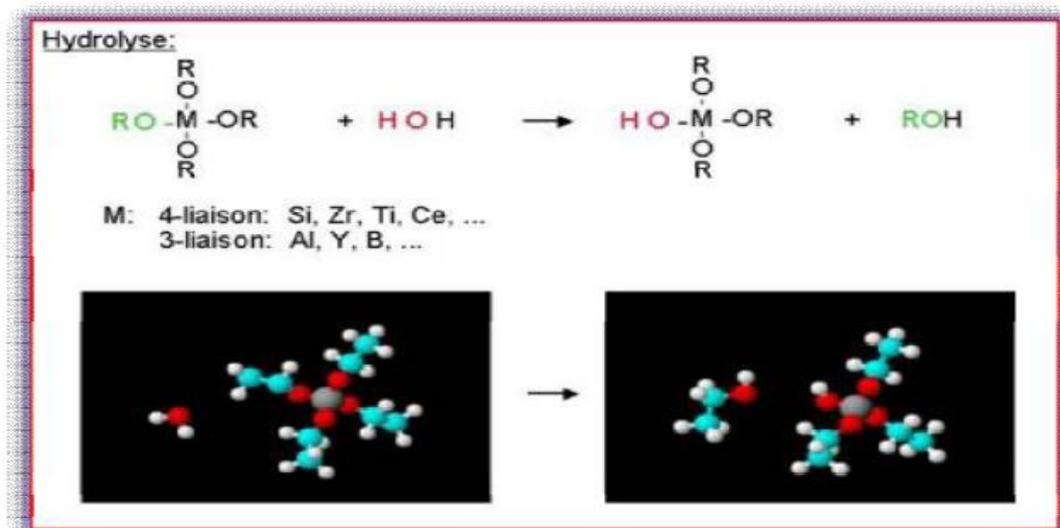


Figure II-2 : schématisation du processus d'hydrolyse [95]

II.3.3.2.b. Réaction de condensation

Les groupements (HO-M (-OR)_{n-1}) générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau (réaction 2), soit avec une molécule de l'alcoxyde M(-OR) en donnant une molécule d'alcool (réaction 1) entraînant ainsi la création des ponts M-O-M ou chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M. Ceci conduit à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps, ce gel contient des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagi.

Ce processus est régi par les réactions suivantes à température ambiante :



La deuxième réaction peut aussi être schématisée comme suit :

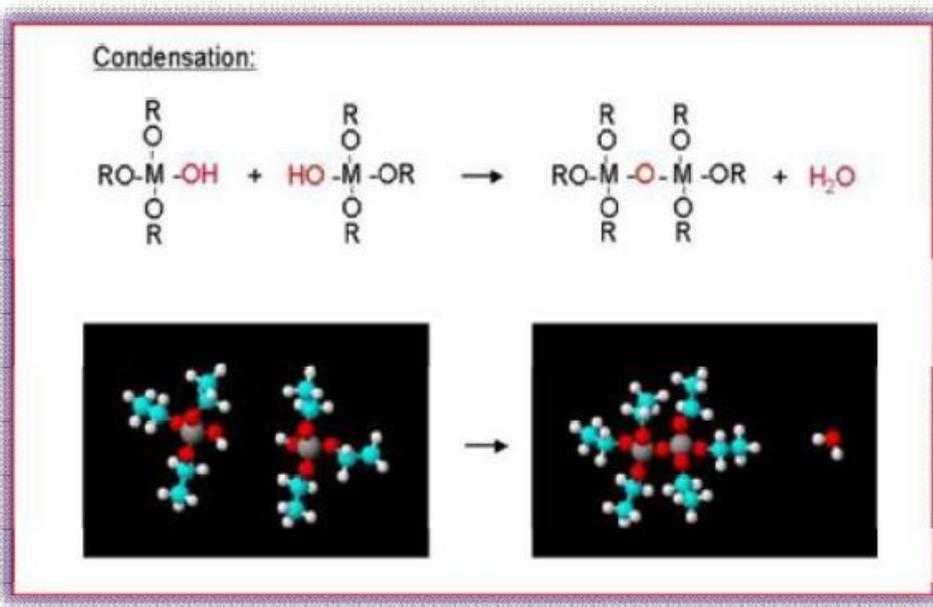


Figure II-3 : processus de condensation [95].

II.3.4. La transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions de l'hydrolyse et de la condensation, des amas polymériques, dont

la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est-à-dire de façon pratique la taille du récipient). La viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant l'amas infini appelé "fraction gel" continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. Il se traduit par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique (ou module de Coulomb) en phase de gel [96]. La figure II-4 représente l'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. Cette structure contient des masses liquides emprisonnées [97]. Leurs éliminations se fait par évaporation par séchage.

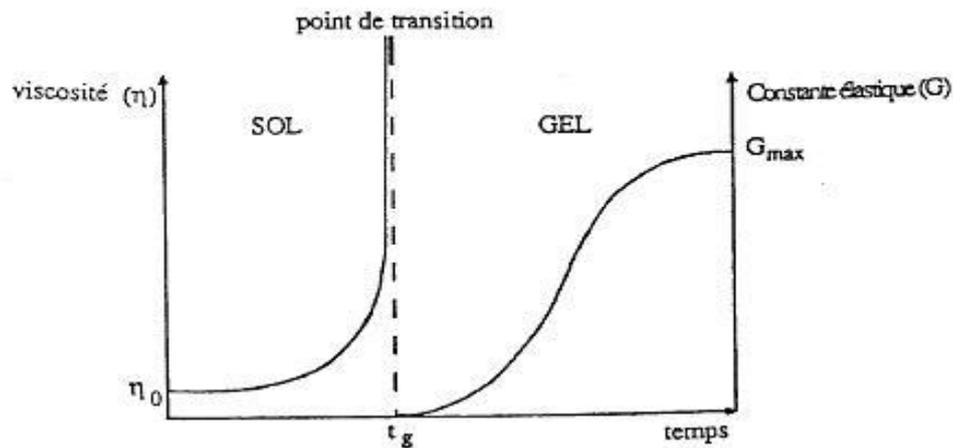


Figure II.4 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel. t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte. [98]

II.3.5. Les Paramètres influent sur les réactions

La température, la nature du précurseur, du solvant et les concentrations des réactifs ont une grande influence sur la cinétique des réactions. de ce fait :

L'hydrolyse : est l'un des paramètres les plus importants car les étapes de gélification ou de précipitation sont fortement liées à la quantité d'eau rajoutée lors de l'hydrolyse. Une quantité importante des groupements OH⁻ liés au métal peut bloquer la polymérisation et causer la précipitation. De plus, un fort taux d'hydrolyse favorise la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique, tandis qu'un taux faible d'hydrolyse favorise la nucléation d'où la

formation d'une solution colloïdale[99].

- La nature chimique du métal de l'alcoxyde en cause, va déterminer la cinétique de la réaction d'hydrolyse. Les alcoxydes de métaux présentent une charge δ_+ élevée, ce qui explique la très grande instabilité et l'humidité du précurseur. Il est donc important d'utiliser dans ce cas des agents stabilisants. [100]
- La nature du groupe alkyl ($-C_nH_{2n+1}$) influe sur la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation.
- La température : c'est un facteur déterminant, par exemple dans le séchage du gel qui constitue une étape très délicate car il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. L'augmentation de la température peut aussi activer la transition sol gel.
- Les solvants n'affectent pas uniquement la viscosité et les forces de tension superficielle, mais aussi les propriétés de l'oxyde, telles que la densité du gel et par conséquent sa porosité et la taille des pores du matériau.

II. 4. Avantages et inconvénients du sol-gel

Les principaux avantages de la méthode sol-gel sont :

- ✚ Une meilleure pureté.
- ✚ Une meilleure homogénéité.
- ✚ Une distribution de taille des particules pouvant être très étroite (échelle nanométrique).
- ✚ Des températures de préparation plus basse, au lieu de passer par la fusion, avec les autres méthodes.
- ✚ La possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe.
- ✚ L'adaptation de plusieurs mises en forme telles que : les couches minces, les poudres monolithe et les fibres.
- ✚ On obtient des matériaux totalement originaux, les hybrides organo-minéraux, des véritables nano composites, dans lesquels des espèces organiques et métalliques sont mélangées l'échelle moléculaire.
- ✚ Des obstacles viennent cependant freiner le développement du procédé sol-gel :
- ✚ Le prix élevé des alcoxydes.
- ✚ Les procédés sol-gel ne sont pas compétitifs pour la production de forts tonnages de poudre.
- ✚ Le problème de manipulation de grandes quantités de solvants.
- ✚ Certains composés chimiques sont dangereux pour la santé humaine.

II. 5. Les applications de la technique

Les matériaux issus de la technologie sol-gel se retrouvent dans quatre principales activités industrielles à savoir :

- Les applications chimiques qui reprennent les synthèses de poudres, de catalyseurs, de membranes.
- Les applications optiques qui incluent des revêtements ophtalmiques, des synthèses de fibres optiques,
- Les applications biochimiques qui comprennent la formulation de médicaments, le développement de nouveaux traitements, des formulations cosmétiques, des tissus osseux artificiels, la dentisterie. Ces applications, bien que peu nombreuses sur le marché, sont promises à un développement important. Elles nécessiteront cependant les contraintes de productions les plus sévères.
- Les applications de « structure » pour fabrication de verres, de céramiques, d'isolants, de matériaux réfractaires ou composites, de fibres, d'abrasifs et de revêtements représentent la majorité des applications dans le monde.

II-6. La méthode microémulsion

Cette méthode permet de former des microréacteurs (micelles inverses) en dispersant un milieu réactionnel polaire (eau, alcool) au sein d'une phase apolaire (huile, ex...).

La microémulsion inverse est l'une des voies prometteuses d'élaboration de matériaux nanocristallins. Des surfactants dissous dans des solvants organiques forment des agrégats sphéroïdaux appelés micelles inverses. En présence d'eau, les groupes polaires des molécules de surfactant (tête polaire) s'organisent autour des gouttelettes d'eau dispersées dans une phase continue organique.

Les micelles inverses sont utilisées pour préparer des nanoparticules en utilisant une solution aqueuse de précurseurs réactifs qui peuvent être convertis en nanoparticules insolubles. La synthèse des nanoparticules à l'intérieur des micelles peut être obtenue par diverses méthodes, y compris l'hydrolyse des précurseurs réactifs tels que les alcoxydes métalliques, et par réaction de précipitation de sels métalliques.

Des nanoparticules d'oxyde de zinc ayant une taille autour de 10nm ont été obtenues par calcination d'oxalates de zinc synthétisés à partir d'un système eau dans l'huile à partir d'acide oxalique présent dans la phase aqueuse et d'un surfactant de type di-2-éthylhexyl sulfosuccinate de zinc, en présence d'isooctane et d'éthanol dans la phase organique. Les avantages de cette méthode sont la préparation de très petites particules et la capacité à

contrôler leur taille. Parmi les inconvénients, un faible rendement de production et la nécessité d'utiliser de grandes quantités de liquides sont notés.

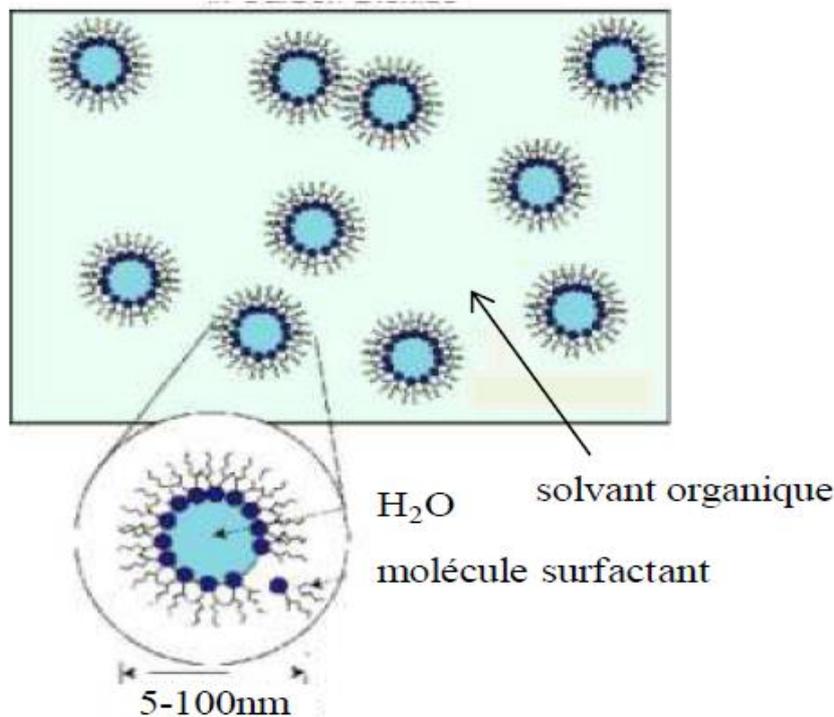


Figure II.5 Schéma général de la microémulsion inverse [101]

Les micelles inverses sont utilisées pour préparer des nanoparticules en utilisant une solution aqueuse de précurseurs réactifs qui peuvent être convertis en nanoparticules insolubles. La synthèse des nanoparticules à l'intérieur des micelles peut être obtenue par diverses méthodes, y compris l'hydrolyse des précurseurs réactifs tels que les alcoxydes métalliques, et par réaction de précipitation de sels métalliques [102].

Des nanoparticules d'oxyde de zinc ayant une taille autour de 10nm ont été obtenues par calcination d'oxalates de zinc synthétisés à partir d'un système eau dans l'huile à partir d'acide oxalique présent dans la phase aqueuse et d'un surfactant de type di-2-éthylhexyl sulfosuccinate de zinc, en présence d'isooctane et d'éthanol dans la phase organique [103].

Un autre exemple de synthèse de nanoparticules de ZnO de diamètre allant de 15 à 50nm est rapporté dans la littérature, utilisant un réacteur micro-ondes comme source de chaleur [103].

Les avantages de cette méthode sont la préparation de très petites particules et la capacité à contrôler leur taille. Parmi les inconvénients, un faible rendement de production et la nécessité d'utiliser de grandes quantités de liquides sont notés.

II.7. La méthode de précipitation

La précipitation: formation d'une phase solide au sein d'une solution liquide. La précipitation est un procédé rapide, consistant en l'addition dans la solution d'un agent rendant le produit insoluble ou modifiant le pH [3].

D'après les données de la littérature, la synthèse d'oxyde de zinc à l'échelle nanométrique, par la réaction de précipitation, peut être considérée comme une succession de plusieurs étapes. Dans le cas de l'oxyde de zinc, plusieurs précurseurs métalliques ont été utilisés comme $Zn(CH_3COO)_3$, $ZnSO_4$, $ZnCO_3$, $ZnCl_2$... et sont regroupés dans la Figure II.6

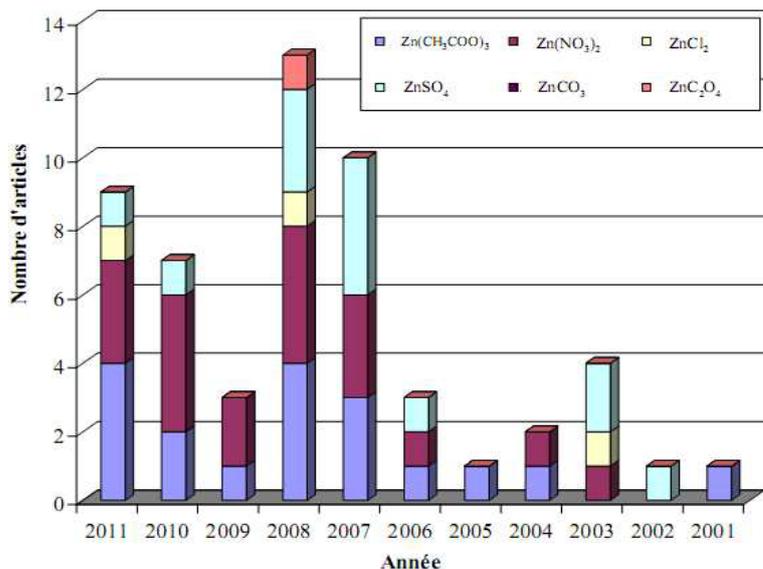


Figure II.6 Histogramme représentant la nature des précurseurs utilisés dans la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc par précipitation [104]

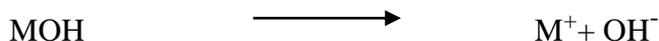
L'acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$) est parmi les précurseurs le plus utilisé. Les différentes étapes de synthèse réalisées à partir de ce précurseur sont détaillées ci-dessous. La première étape correspond à une dissolution préalable du précurseur dans l'éthanol ou de l'eau en présence d'une base.

Dissolution



dans éthanol

Solvant



($M^+ = K^+, Na^+, Li^+, NH_4^+$)

La deuxième étape est une réaction chimique entre les espèces présentes en solution pour former la précipitation d'hydroxyde métallique.



La dernière étape de vieillissement est suivie d'un traitement thermique pour convertir les particules d'hydroxyde de zinc en oxyde de zinc.



Le tableau suivant indique les ordres de grandeur des tailles de nanoparticules de ZnO élaborées selon les trois méthodes chimiques.

| Méthode de synthèse | Morphologie des nano-objets | Taille de particule (nm) | Référence |
|----------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------|
| Le procédé «sol-gel» | nanoparticules | 20-40 | 105 |
| La microémulsion | nanoparticules | 15-35 | 106 |
| | nanoparticules | 10-20 | 107 |
| La précipitation | nanoparticules | 20 | 108 |
| | nanoparticules | 5 | 109 |
| | nanoparticules | 5 | 110 |

Tableau.II.1. Méthodes de synthèse de nano-objets d'oxyde de zinc et leur morphologie

II.8. Elaboration des nanopoudres de ZnO

II.8.1. Elaboration des nanopoudre de ZnO par sol gel

Dans notre synthèse des poudres d'oxyde de zinc pur et dopé avec l'aluminium, nous avons opté pour la méthode sol-gel en utilisant la série suivante :

- **Acétate de zinc** : c'est un alkoxyde, sa décomposition conduit des particules d'oxyde de zinc.
- **Acide citrique**: joue le rôle d'une défloculation pour maintenir les particules en suspension

- **Oxyde d'aluminium (Al₂O₃) et Chlorure d'aluminium (AlCl₃)** : c'est les deux sources du dopant d'aluminium.

Le tableau (II-2) représente les propriétés physiques et l'aspect morphologique de différents éléments utilisés pour préparer ce travail :

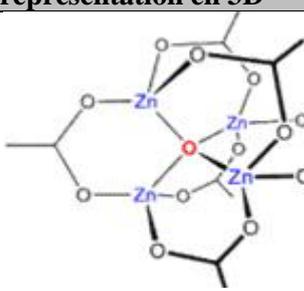
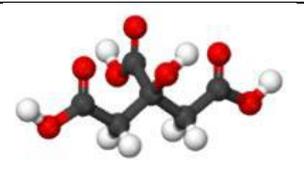
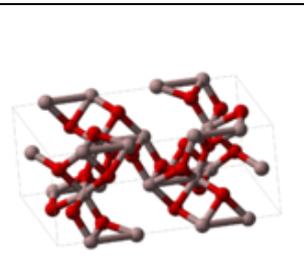
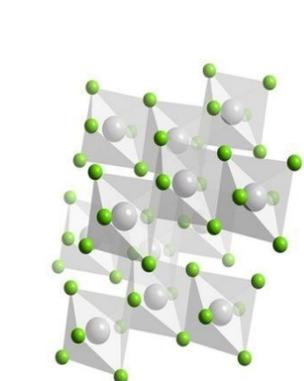
| Produit Chimique | Masse Molaire (g/mol) | Point de fusion (°C) | Densité (g/Cm3) | Apparence | Formule chimique | Formule semi développée et représentation en 3D |
|-----------------------------|-----------------------|--|-----------------------|---|---|---|
| Acétate de Zinc | 219.51 | Décomposition 237°C (hydrate) Perdre l'eau à 100°C) | 1.735 g/cm3 (hydrate) | Solide blanc | C ₄ H ₆ O ₄ Zn.2H ₂ O |  |
| Acide Citrique | 210.14 | 153°C | 1,655 | Cristaux blancs, faiblement déliquescents | C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O |  |
| Oxyde d'aluminium | 101,9613 | 2 050°C | 3,97 | Poudre blanche, cristaux hexagonaux | Al ₂ O ₃ |  |
| Chlorure d'aluminium | 133.341 | 192.6°C | 2.48 | solide blanc | AlCl ₃ |  |

Tableau II.2. Des propriétés physiques et chimiques des précurseurs utilisés.

Pour la préparation de nano cristaux de ZnO on a utilisé une, méthode simple à mettre en œuvre dite par diffusion qui présente l'avantage d'être peu coûteuse, ne nécessitant pas un équipement lourd.ni de conditions extrêmes de vide et de température. Pour La préparation

des nanocristaux de ZnO, nous avons utilisé des matériaux basiques : l'acétate de Zinc bi hydrate $[Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O]$ en poudre et de l'acide citrique en poudre ($C_6H_8O_7$) comme précurseurs .Ces composés sont préalablement bien mélangés pour obtenir un gel.La préparation du gel se fait selon les séquences suivantes:

Séié A

- ✓ **première solution**: la solution 1 est préparée à partir de la dissolution de **25.05 g d'acétate de zinc dans 120 ml de eau.**
- ✓ **deuxième solution**: on dissout **1 g d'acide citrique dans un 120 ml d'éthanol.**

On mélange à température ambiante les deux solutions,après agitation à la température ambiante pour environs 5 heures, on obtient un gel laiteux blanc.

L'homogénéité et la fixation de la température, assurée par un thermo-contact, du bain sont assurées à l'aide d'une agitation magnétique. Le dispositif expérimental est placé dans une hotte aspirante par mesure de sécurité ; en effet certaines vapeurs peuvent être nocives.

Finalement et dans une nacelle on a soumis ce gel dans un four à l'air à température variable afin d'éliminer toutes fonctions organiques qui peuvent être présentes dans le gel (acide acétique, eau...) et on a obtenu à la fin une poudre très fine d'oxyde de zinc avec des résidus solides carbonés. Les poudre est ensuite cristallisée dans un four à deux températures différent de 450 et 750°C.

****pour la série A nous conservons la même solution 1 et nous changeons la solution 2 qu'en changeant la valeur de l'acide citrique **de 0.5g et de 2.5g**, en plus de suivre les même étapes pratiques de préparation de la solution spécial de la série A

C'est ce que nous remarquerons à travers les résultat présenté dans la DRX.

Séié B

- ✓ **Première solution**: la solution 1 est préparée par dissolution de **25.05 g d'acétate de zinc dans 120 ml d'eau.**
- ✓ **Deuxième solution**: on dissout **1g d'acide citrique dans 120 ml d'éthanol.**

Les même étapes de préparation de nano-poudres de **séié A** On mélange à la température ambiante les deux solutions, en ajoutant de l' $AlCl_3$ à la solution de Zn après agitation à la température ambiante environs 5 heures, on obtient un gel laiteux blanc. L'homogénéité et la fixation de la température, assurée par un thermo-contact.

Finalement et dans une nacelle on a soumis ce gel dans un four à l'air à température variable afin d'éliminer toutes fonctions organiques qui peuvent être présentes dans le gel (acide acétique, eau...) et on a obtenu à la fin une poudre très fine d'oxyde de zinc .Les

poudre est ensuite cristallisée dans un four à les températures suivant, 500et 900°C. le mélange subira diverses transformations intermédiaires à l'intérieur du four telle une gazéification au tour de 300°C pour faire échapper le carbone et le gaz tels l'hydrogène à et en fin une calcination à 500 et 900°C. dans l'air [111].Donc nous obtenons une poudre un peu grisâtre marquant le passage par une gazéification et calcination.

Le montage d'élaboration est représenté dans la figure suivante : (fig. II.7).



Figure II.7 Le dispositif expérimental utilisé pour la préparation des poudres par la voie sol-gel

II.8.2. Dopage de la poudre

Le choix du dopant est motivé par l'amélioration des propriétés électriques des nanopoudres de ZnO.

Le dopage de la poudre de ZnO en aluminium est obtenu de la manière suivante :

*****pour première série (Série A)** : Le gel de « ZnO » obtenu et séché et mélangé à la poudre nanométrique d'alumine Al_2O_3 ($\leq 500\text{nm}$), pour obtenir des taux de dopage atomique de 0.1%, 0.5%, 0.75% , 1%, 10%,15% et 20%. avec une masse m de gel et mélanger à une masse m de l'alumine.

Le mélange obtenu est recuit à 450°C et 750°C pendant 1h. Le recuit dans ce cas sert à la cristallisation ou dopage.

*****pour deuxième série (Série B)**: en ajoutant l' Chlorure d'Aluminium (AlCl_3), à la solution de Zn pour obtenir des taux de dopage atomique de 2%, 4%, 6% , 10%,15% et 20%. Le mélange obtenu est recuit à 500,700 et 900°C pendant 1h. , (le gradient de température jusqu'à la stabilisation à 500 ,700 et 900°C).

II.8.3. Techniques de caractérisation de nanopoudre de ZnO

Dans ce but nous avons caractérisé les nanopoudres d'oxyde de zinc par différentes techniques : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation de la microstructure l'infrarouge (IR) pour l'analyse en composition, la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques.

II.8.3. 1.-Caractérisation des propriétés structurales

II.8.3.1.1. La diffraction des RX

II.8.3.1.1. a.Appareillage

Nous avons utilisés un diffractomètre de poudre standard $\theta - 2\theta$ en géométrie classique de Bragg-Brentano (figure I.4); C'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette ; cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan. Le détecteur effectue un angle 2θ alors que la plaquette porte échantillon tourne d'un angle θ [36].

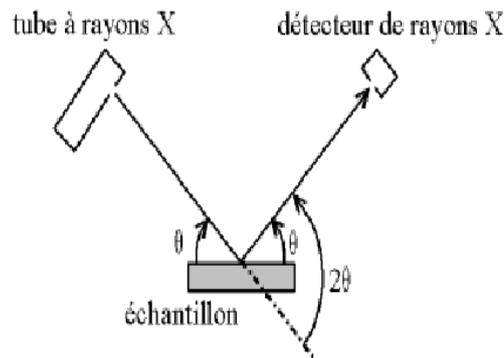


Figure II.8: Définition des angles de diffraction de rayons X

Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte-échantillons (θ - 2θ) ou pour le tube à rayons X (θ - θ). Ce dispositif s'appelle un «goniomètre» (figure II.10), puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction.

On utilise un faisceau incident la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) obtenue par un monochromateur germanium.

La théorie a été élaborée concomitamment par W.L. Bragg et G.Wulff : on l'appelle la relation de Wulff-Bragg. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ sera réfléchi par une famille de plan (hkl) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle dit angle de Bragg tel que:

$$2 d \sin \Theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement diffracté, n l'ordre de diffraction, d_{hkl} la distance inter-réticulaire du plan cristallographique correspondant et θ_{hkl} l'angle de diffraction.

Les acquisitions sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre de type PANalytical EMPYREAN dans le laboratoire de microstructure et défaut dans les matériaux (LMDM) dans l'université Constantine 1, comme montre la figure (II-3). La radiation utilisé est la raie $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,541838 \text{ \AA}$).



Figure II.9 : Diffractomètre de type (PANalytical)

II.8.3.1.1. b.Principe de la DRX

L'échantillon est bombardé par un faisceau de rayon provenant du tube à RX ces rayons sont diffusés suivant des directions de l'espace c'est la diffraction qui est le résultat de l'interaction des RX avec la matière elle représente aussi le résultat de l'interférence des ondes diffusées par chaque point (ces interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X . Toutes ces données sont collectées pour former le diagramme de diffraction ou diffractogramme, ces derniers sont caractéristiques des phases cristallisées et permettent de les identifier. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, sont appelées les raies ou pics de diffraction, peuvent être déterminées très simplement par la formule (II.1)

$$2 d \sin \Theta_{hkl} = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

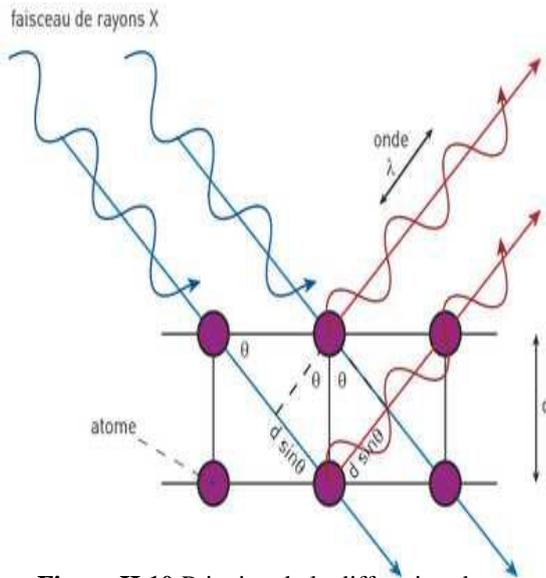


Figure II.10: Principe de la diffraction des rayons X par un matériau

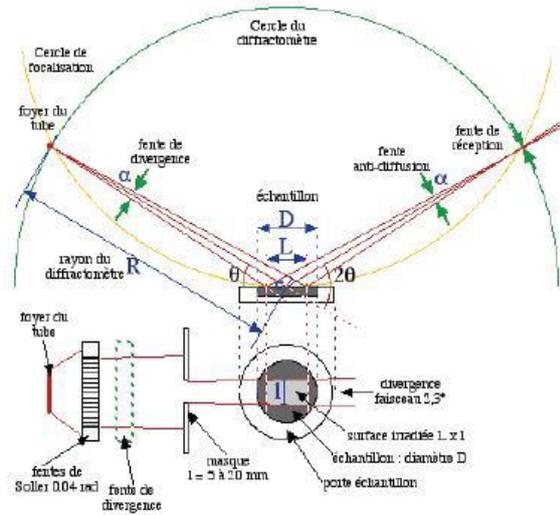


Figure II.11 : Schéma de principe du diffractomètre[40]

II.8.3.1.2. Analyse des spectres de diffraction de rayon X

Le diffractogramme, ou autrement dit spectre de diffraction de rayons X, est un registre de l'intensité diffractée en fonction de l'angle $2\theta_{hkl}$ formé avec le faisceau incident. L'analyse du spectre permet de révéler une quantité d'information importante sur les propriétés structurales tels que : la composition, la structure cristalline, la taille de grains, le taux de défauts et la texture.

II.8.3.1.3. Identification de la composition et la structure du matériau

Le spectre de rayons X constitue une empreinte des différents éléments et phases constituant l'échantillon. L'identification des matériaux et de la structure est effectuée par une comparaison à une base de données sous forme de tableaux nommés Fiche ASTM (American Society of Testing Materials) ou ICDD (International Center for diffraction Data).

II.8.3.1.4. Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille.

Les distances inter-réticulaires des différentes familles de plans d_{hkl} sont calculées au moyen de la loi de Bragg. La relation reliant les distances inter-réticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

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

Cette équation nous permet de calculer les paramètres de maille a, b et ce expérimentales et de faire une comparaison avec les valeurs théoriques répertoriées dans la base de donnée ASTM.

II-8-3.1.5. Détermination de la taille des grains

Le spectre de diffraction des rayons X peut servir à apprécier la taille des cristallites de notre composé le ZnO. En effet tout en supposant a priori la forme sphérique des cristallites en se servant de la relation de Scherrer [110,111]. c'est à dire La largeur à mi-hauteur des pics dans un spectre(figure II.12) permet de calculer la taille des grains Φ en utilisant la formule suivant :

$$\Phi(\text{nm}) = \frac{0.9 \lambda(\text{nm})}{\beta(2\theta_{hkl}) \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{II.3})$$

Où:

Φ : désigne la taille de grain.

θ_{hkl} :la position du pic.

λ :la longueur d'onde de diffraction.

β : la largeur à mi-hauteur exprimé en radian.

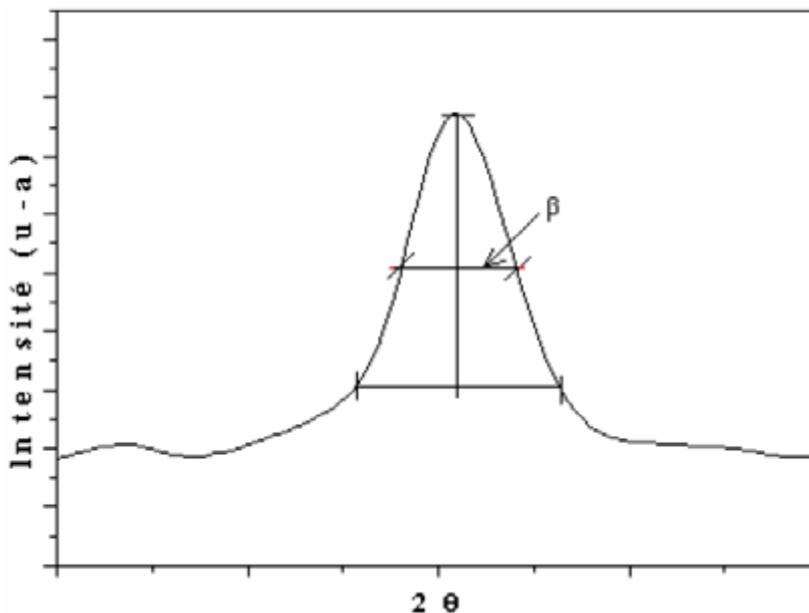


Figure II.12: Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction des rayons X.

II-8-4.1.1. Le microscope électronique a balayage (MEB)

microscopie électronique à balayage (MEB), ou l'abréviation en anglais (SEM) pour Scanning Electron Microscopy, est une technique de caractérisation basée sur l'interaction électron-matière. Elle permet l'observation d'un échantillon à des grossissements qui peuvent

aller jusqu'à 100 000 fois, avec une profondeur de champ importante, ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux.

La microscopie électronique à balayage est basée sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisés, d'énergie de quelques keV (5 à 20 keV) et la détection d'électron réémis par l'échantillon.

Nous avons utilisé un Microscope Electronique à Balayage de marque TESCAN VEGA TS 5130 MM, disponible dans le laboratoire de Microstructure et Défauts des Matériaux (LMDM). (Figure II-13).



Figure II.13: Microscope électronique à balayage (MEB)

II.8.4.1.1.1.Principe

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode (un faisceau émis par un filament de tungstène soumis à une haute tension) et la détection de signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et un échantillon. L'envoi par différentes lentilles électromagnétiques d'un faisceau d'électrons incidents d'énergie E_0 (2 à 30 kV) sur la surface d'un échantillon entraîne un certain nombre de phénomènes dont la formation d'électrons secondaires rétrodiffusés et l'émission de photons X qui sont les principaux signaux utilisés en microscopie électronique à balayage (Figure II.14).

Chacun de ces éléments présente des caractéristiques liées aux propriétés chimiques du matériau et au relief du matériau. Le volume maximum d'interaction est d'environ $1 \mu\text{m}^3$.

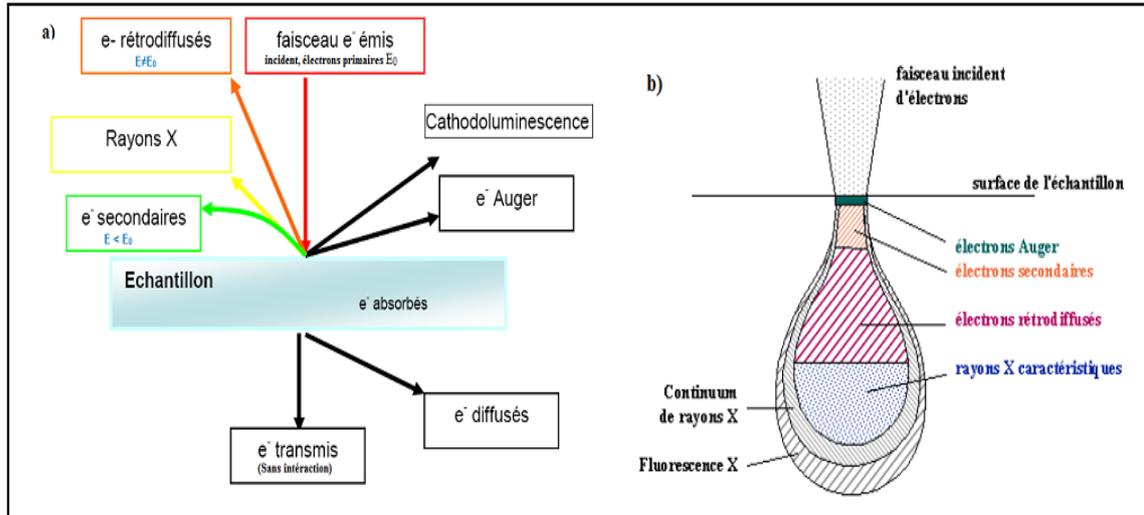


Figure II.14 a) schéma descriptif des types d'électrons mis en jeu lors de l'utilisation du MEB
b) : poire de diffusion

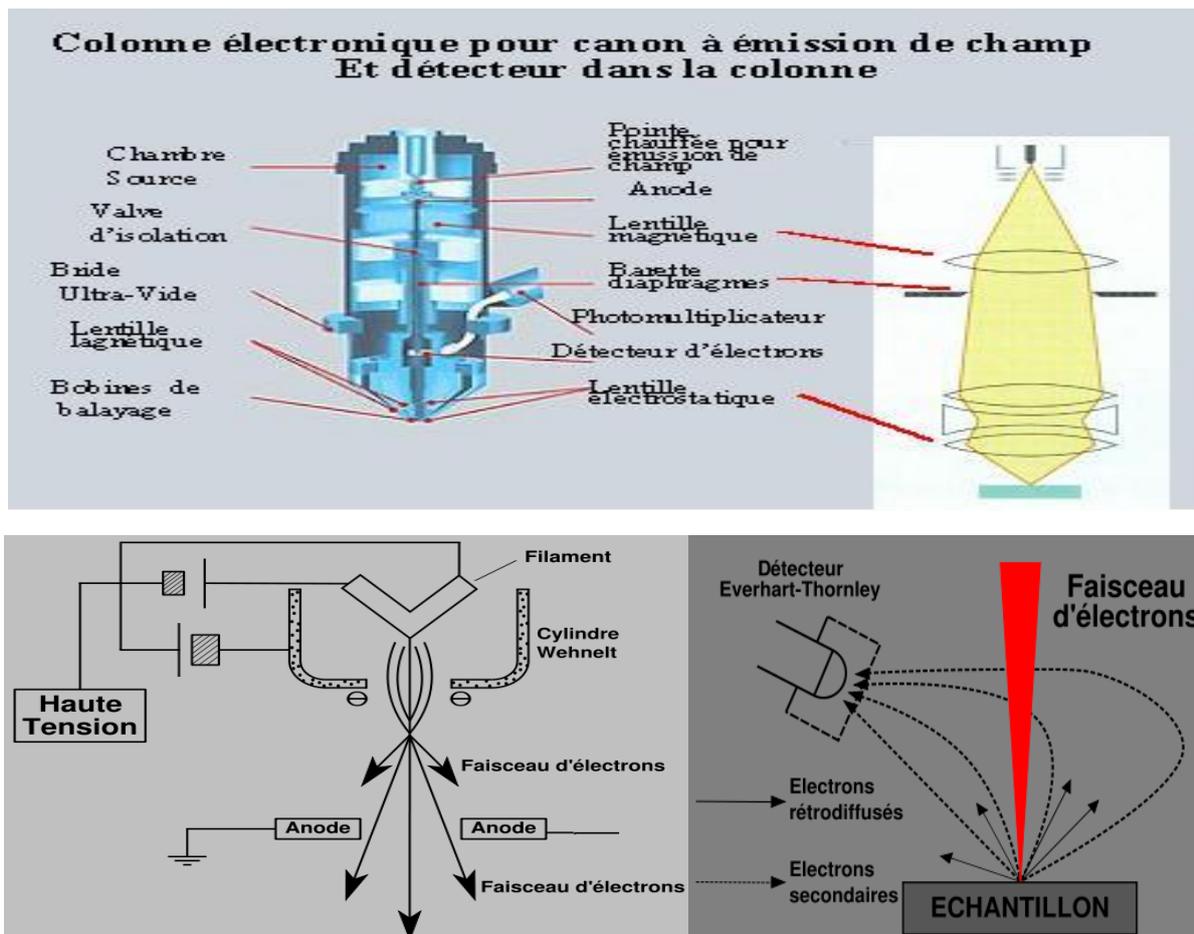


Figure II.14* : Principaux composants d'un microscope électronique à balayage : Source d'électrons, colonne électronique et détecteur Everhart-Thornley

II.8.5.1.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed Infrared spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à une comparaison aux tableaux des fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées, ces tableaux permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

On a effectué des analyses à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type Thermo Nicolet disponible au laboratoire LMDM (Laboratoire de Microstructure et Défauts

des Matériaux, Constantine1). Il est piloté par un micro-ordinateur, et sa gamme de travail est de 4000 à 400 cm^{-1} . Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface :

- Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.
- Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge : montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- Films polymères : montage en transmission (si épaisseur faible $<10\mu\text{m}$), si non montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- Poudres (dispersée dans une pastille de KBr) : montage transmission.

II.8.4.1. Caractérisation des propriétés optiques

II.8.4. 1. 1.Spectroscopie UV-visible

II.8.4. 1. 1.a.Introduction

Un semi conducteur massif présente une configuration électronique en bandes. les électrons sont repartis selon la bande de valence et la bande de conduction , par contre les nano cristaux semi-conducteurs eux présentent une discrétisation des niveaux d'énergies [114-117]. Qui se traduit par l'élargissement de la bande interdite. Par conséquent un spectre d'absorption optique est constitué d'un ensemble de pics et de bandes d'absorption spécifiques au matériau étudié. Une analyse qualitative de ce spectre permet de mettre en évidence dans le cas de notre étude la présence nanocristaux semi-conducteurs ZnO[118,68] La caractérisation par la technique Spectrophotomètre UV-Vis est très importante elle permet de mettre en évidence l'effet de la taille nanométrique des grains sur les propriétés optiques du matériau et par suite consolider les résultats obtenus par la diffraction des RX.

La **spectroscopie ultraviolet-visible** ou **spectrométrie ultraviolet-visible** mettant en jeu les *photons* dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'*ultraviolet* (200 nm – 400 nm) du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1 400 nm) [119].

II.8.4. 1. 1.b.Principe

Le principe de la spectroscopie UV-Vis repose sur la transition d'un électron d'une molécule d'un état fondamentale vers un état excité, cette transition nécessite l'absorption d'une énergie sous forme, dans ce cas, d'un photon.

A partir du spectre d'absorption d'une poudre , on peut calculer le gap optique du matériau

Par la méthode de dérivée seconde.



Figure 15 :Spectroscopie vertex 70 .

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre sont discutées les résultats de notre travail d'élaboration et de caractérisation des nanopoudres d'oxyde de zinc pures et dopées à l'Aluminium. L'élaboration a été faite par chimie -douce ,et la caractérisation a utilisé la diffraction des rayons R X (DRX) pour l'étude des propriétés structurales des nanopoudres pures et dopées Al ,la microscopie électronique à balayage (MEB) pour déterminer leur morphologie et leur microstructure, l'infra-rouge par transformation de Fourier (FTIR) en vue de déterminer les différentes liaisons qui y sont présentes et enfin la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques.

Nous avons porte notre attention, plus particulièrement, sur l'interprétation des effets du dopage avec Al_2O_3 et avec $AlCl_3$ sur les propriétés structurales et optiques,par comparaison avec celles des poudres non dopées .

III.2. Caractérisations structurales

III.2.1.Cas des nanopoudres de ZnO pur

Plusieurs paramètres peuvent influencer la structure des nanopoudres de ZnO pur préparées par voie sol-gel : On peut identifier la concentration des précurseurs, la température et le temps de calcination. L'objectif est de déterminer les conditions optimales pour l'élaboration de nanopoudres de taille nanométrique et avec un bon comportement optique.

Dans ce but nous avons utilisé la diffraction des RX ,est un phénomène de diffusion cohérente et élastique qui se produit dans le réseau atomique dont le résultat et la détermination des plans diffractauts permettant l'identification de la structure par comparaison avec des banques de données existant sous forme de fichier ASTM (American Society for Testing Materials) dont un exemple est représenté sur la figure III.1.

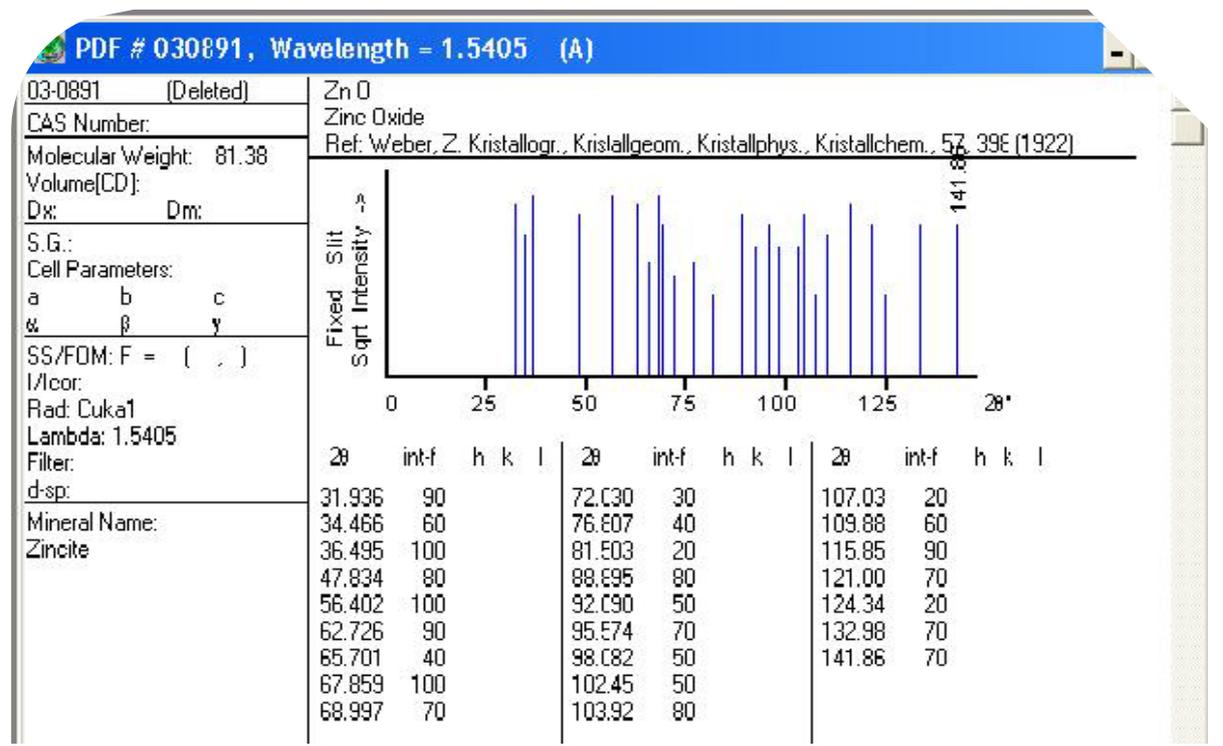


Figure III.1. Diffractogramme X de ZnO [03-0891] extrait du fichier ASTM.

Par comparaison avec les données du fichier ASTM, nos spectres de DRX pour les poudres de ZnO pur, montrent qu'elles sont toujours sous forme hexagonale comme le montre pour l'exemple le spectre de la figure III.2 qui représente le résultat pour des nano poudres préparées par sol-gel avec 0.5g d'acide citrique et calcinées à la température de 750°C pour une durée d'une heure (figure III.2). En conséquence de ce résultat, tous nos spectres sont réalisés dans une bande d'angles de diffraction de Bragg, en deux thêtas comprise entre 20 et 70° pour un pas de 2° par minute. Les spectres comprennent une série de pics de diffraction

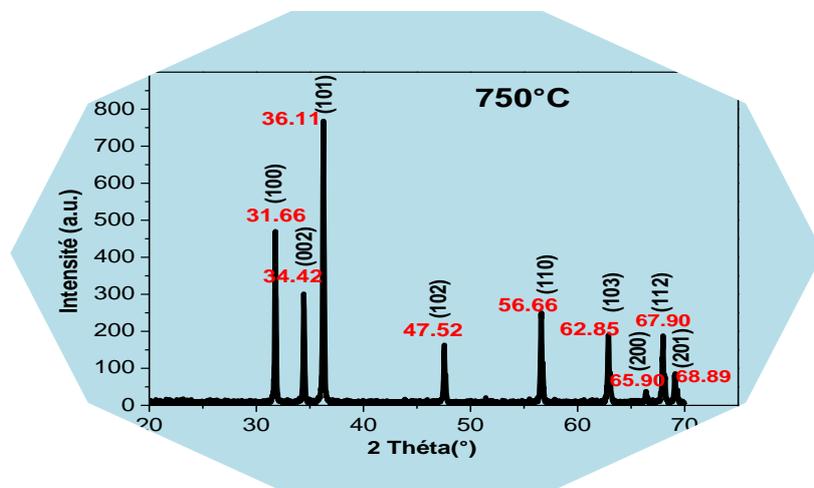


Figure III.2. Spectre DRX de la poudre ZnO pur préparée par Sol-Gel: 0.5g acide citrique T = 750° C/ 1h.

avec différentes intensités pour les positions en 2θ de 31.75° , 34.36° , 36.29° , 47.43° , 56.50° et 62.80° correspondant respectivement aux plans de diffractions (100),(002),(101),(102),(110) et (103) pour une structure de type wurtzite qui est hexagonale.

La loi de Bragg pour la diffraction des rayons X permet d'avoir accès aux paramètres a et c de la maille en utilisant la formule

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{3}{4}(h^2+k^2+hk)+l^2\frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{III.1})$$

et de faire une comparaison avec les valeurs théoriques répertoriées pour les cristaux massifs et que sont $a = 3,2495$ et $c = 5,2069 \text{ \AA}$.

L'observation des pics (100) et (002) pour déterminer expérimentalement les paramètres a et c ce qui nous permet aussi d'avoir une idée sur l'état des contraintes des nanopoudres, état de contrainte qui se traduit par un déplacement des pics de diffraction sur le diffractogramme. La figure (III.3) présente un ensemble de diffractogrammes pour des échantillons non dopés et pour des températures de calcination de 450 et 750°C .

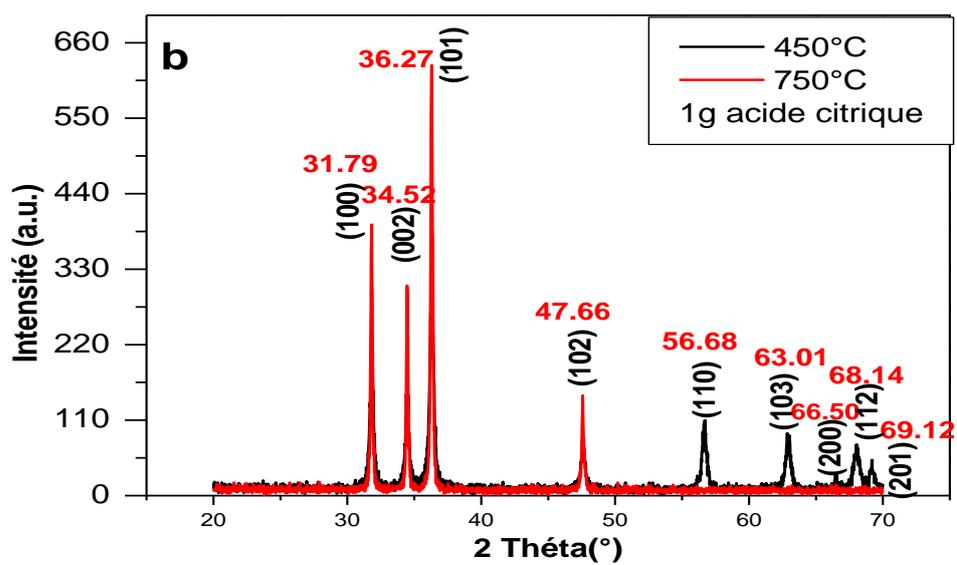
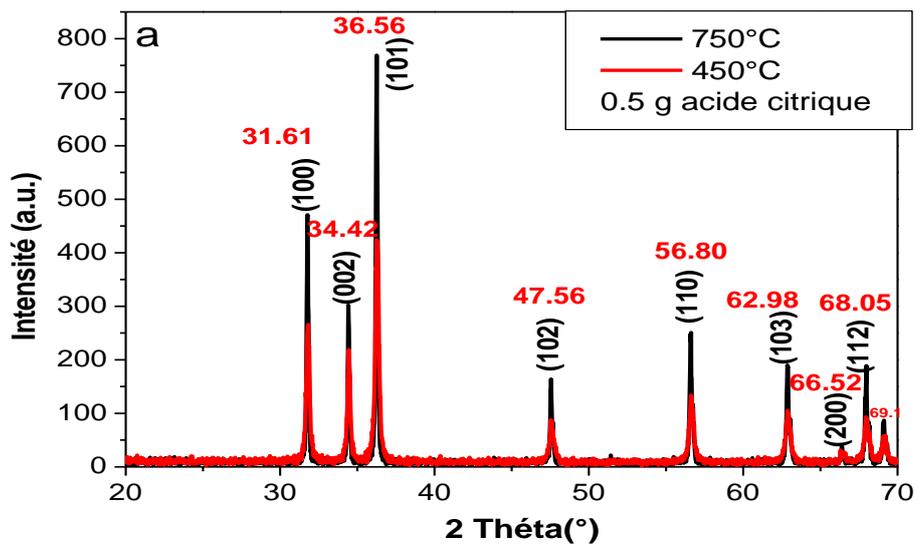
les diagrammes montrent qu'il y a une bonne cristallisation, de nos poudres avec un léger décalage de position des pics (100) (002) et (101) par rapport aux données des fichiers ASTM figure (III.4).

III.2.1.a. Influence de l'acide citrique

Il apparaît sur la figure III.3, que plus on augmente le taux d'acide citrique dans la synthèse plus on accentue la tendance à la texturisation des poudres pures synthétisées.

Les diagrammes (a_0, a_1), (b_0, b_1) et (c_0, c_1) montrent que :

Lorsque le taux d'acide citrique augmente de 0.5g à 1g et 2.5g pour la température de recuit égale 750°C on observe une disparition des pics (110) (103), (200), (110), (112), (201). qui profitent des quatre pics (100), (002), (101) et (102). Cette texturisation n'est pas visible à la température de 450°C .



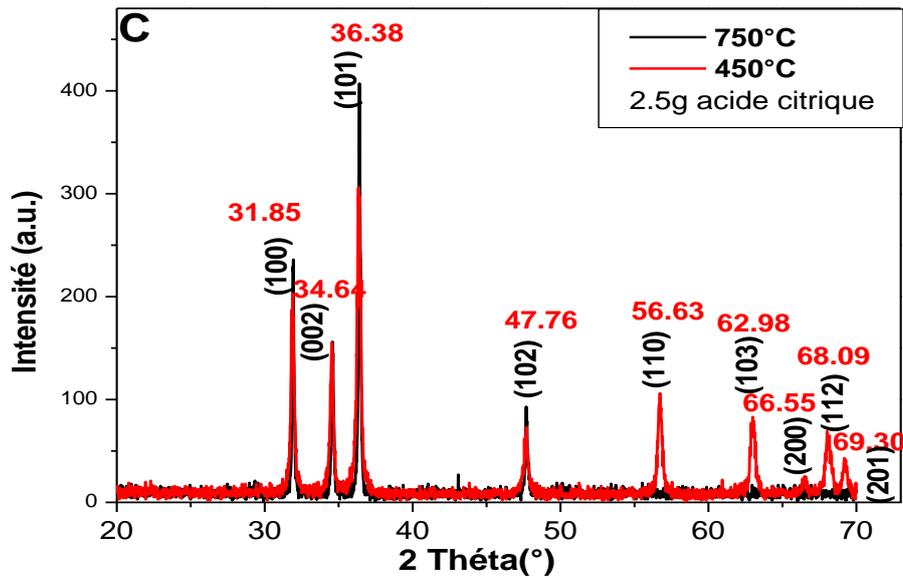


Figure III.3: Diffractogrammes RX pour des échantillons non dopés, à la différent température de recuits et préparée avec différent acide citrique : a: 0.5g , b:1g , et c: 2.5 g d' acide citrique.

La figure (III.4) représente les spectres de diffraction des rayons X pour des poudres pures synthétisées à 450°C et 750°C avec différentes taux d'acide citrique .On remarque que les trois pics les plus intense du spectre sont dû à l'augmentation de taux d'acide citrique.

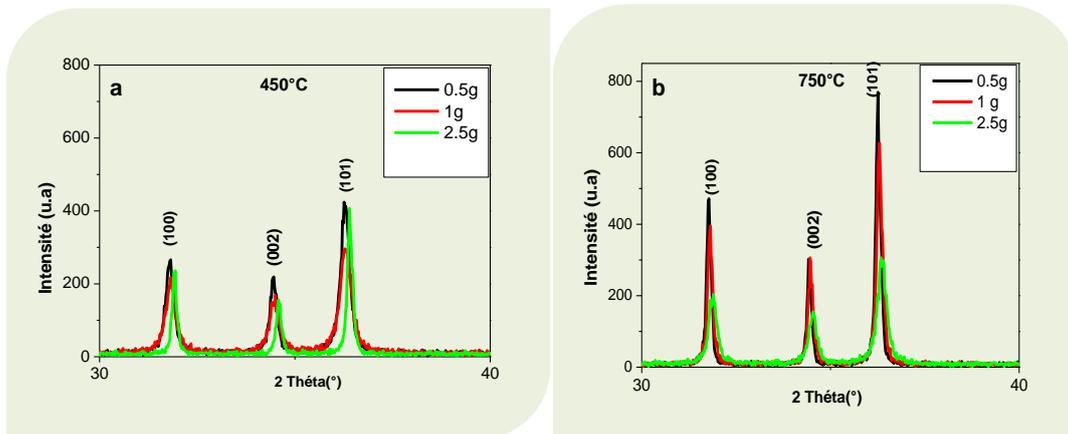


Figure III.4: Evolution des spectres DRX des nanopoudres de ZnO pur avec l'acide citrique (a) : 450 °C (b) : 750 °C.

Les Figure (III.5) et Figure (III.6) montrent en détail l'effet de taux d'acide citrique sur les structures des nanopoudres pures pour les deux températures de cristallisation de 450°C et 750°C . On observe :

- ✚ L'intensité et la position en 2θ des pics les plus intenses varient avec la concentration en acide citrique l'intensité croît quand la concentration en acide citrique décroît.
- ✚ Il apparaît que l'augmentation du taux d'acide citrique diminue la taille des grains et à contribue synthétiser de bonnes structures nanométriques pour ZnO. Par contre il diminue la densification de ces structures nanométriques.
- ✚ La position angulaire des raies de diffraction est décalée vers les grands angles. (Le décalage augmente avec le taux d'acide citrique, il est de 0.16° pour 0.5g d'acide , 0.19° pour 1g d'acide et de 0.35° pour 2.5g d'acide citrique). Le décalage conduit à la diminution de la distance inter-planaire d_{hkl} des plan (hkl) qui correspond à une augmentation du rapport a/c des deux paramètres de maille . Ceci est un complet accord avec le fait que l'augmentation du taux d'acide citrique diminue la densité des poudres nanométriques synthétisées. Sur le plan cristallographique ceci correspond à un tassement de la maille suivant le paramètre c, entraînant une diminution de la taille des cristallites. Ce phénomène apparaît lorsque il ya une compression suivant l'axe c impliquant une dilatation suivant l'axe a. En conséquence ces décalages qui augmentent avec le taux d'acide citrique conduisent à l'existence de contraintes internes dans les poudres fig (III.5 et III.6).

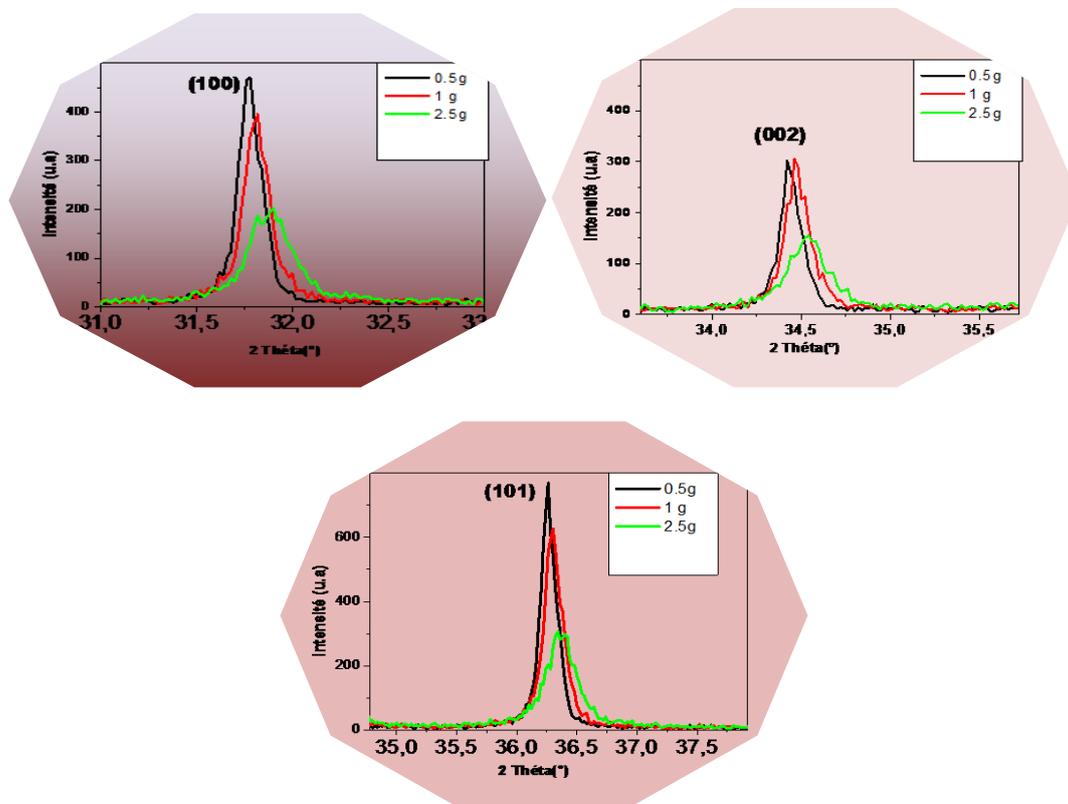


Figure III. 5: Elargissement et décalage des pics les plus intenses (100) , (002) et (101) à différent taux d'acide citrique et recuit à 750 C°

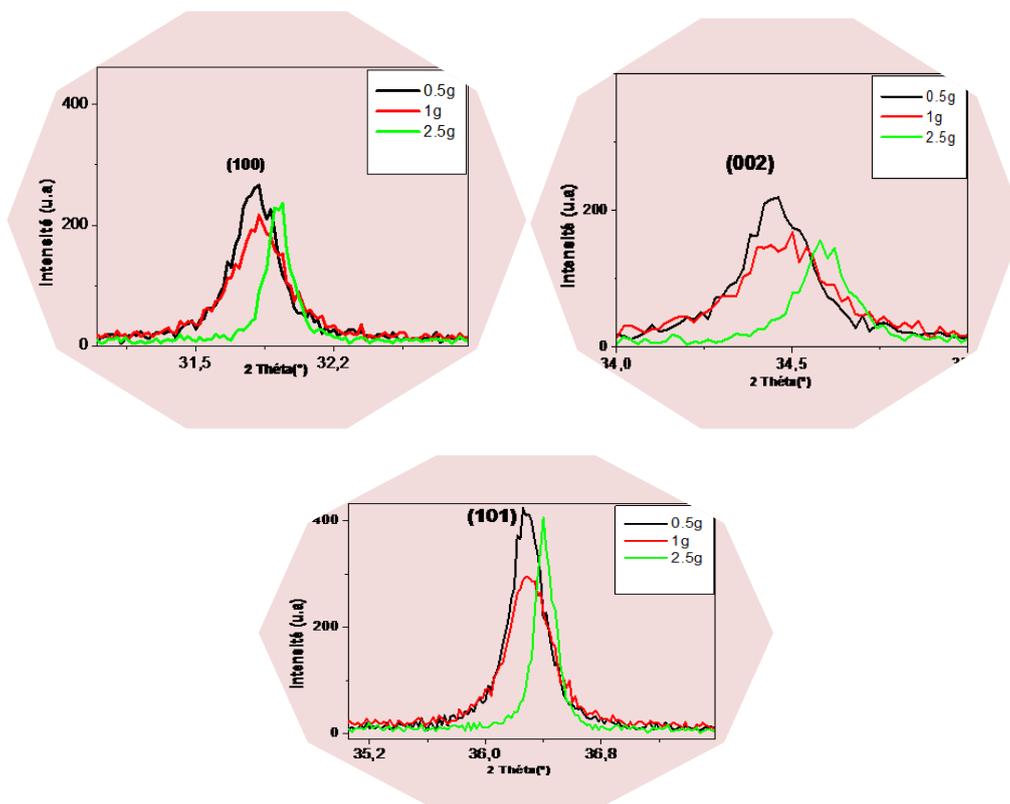


Figure III. 6 : Elargissement et décalage des pics les plus intenses: (100) , (002) et (101) à différent taux d'acide citrique et recuit à 450 C°

III.2.1.b. Influence de la température de recuit

Nous avons déjà vu comparant que l'effet de texturisation (disparition de certains pics au profit d'autres) lorsque la température augmente il ya disparition de certaine orientations dont la position en 2θ supérieur à 40° à l'exception du pic (102) (fig III.3).

La figure III.7 présente les trois pics les plus intenses et qui apparaissent à les températures de calcination.

Il apparaît que plus la température de calcination augmente, plus l'intensité des pics augmente, et plus la largeur à mi-hauteur diminue. entraînant de fait une augmentation de la taille des grains .

Notons que cet effet de diminution de largeur à mi-hauteur (grossissement du grain) lorsque la température augmente est négligeable dans le cas des poudres préparées avec des taux de 2.5g et 1g d'acide citrique en comparaison avec ce qui est observé pour les poudres préparées avec un taux de 0.5g d'acide citrique. .

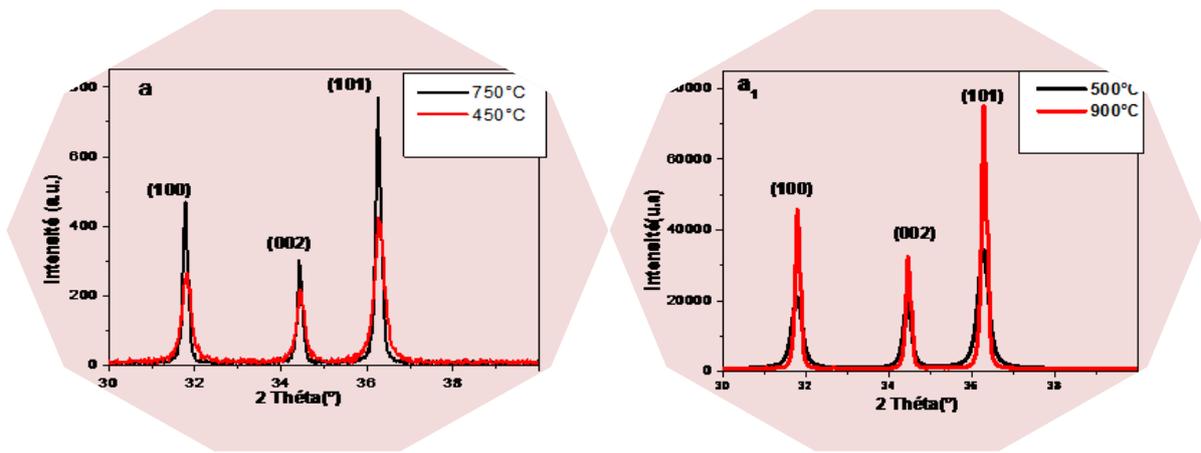


Figure III.7: Evolution des spectres DRX des nanopoudres de ZnO pur préparé à partir de 0.5g acide citrique (a) : 450, 750°C et (a1):500 et 900°C .

La figure III.8 représente un zoom sur le pic (101) à différentes températures .

pour les différentes poudres étudiées , nous avons déterminé la taille des grains à l'aide de la largeur à mi-hauteur tirée des spectres de la DRX et par utilisation de formule de debye – Scherrer on observe que la taille des cristallites augmente quand la température de calcination croit. Elle passe de 11.8. nm pour T= 450 °C à 50. nm pour T= 900 °C. quand la température augmente de 450 °C à 900°C on remarque que la largeur à mi-hauteur et la taille des grains varient dans des sens opposés (illustration en figure III. 9).

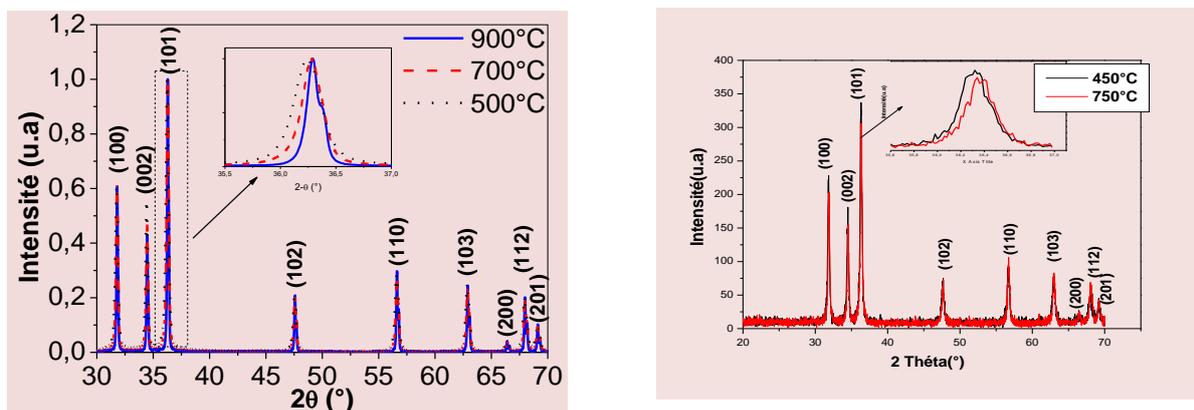


Figure III.8: diagrammes XRD pour des échantillons de ZnO pur recuits à différentes températures. L'insertion montre un zoom avant sur le pic (101).

La figure III. 9 montre la variation de la taille des grain en fonction des différentes températures de recuits

La taille des grains de particules de ZnO non dopées déduites des données XRD augmente de manière monotone avec la température de recuit, d'environ 11.8 nm à 50 nm. Les

images SEM des échantillons confirment également que le ZnO non dopé est constitué de particules sphériques nanométriques dont la taille augmente de façon monotone avec la température. Ce comportement est attendu à partir des considérations thermodynamiques de base, par le traitement des défauts et la mobilité améliorée à température plus élevée [2].

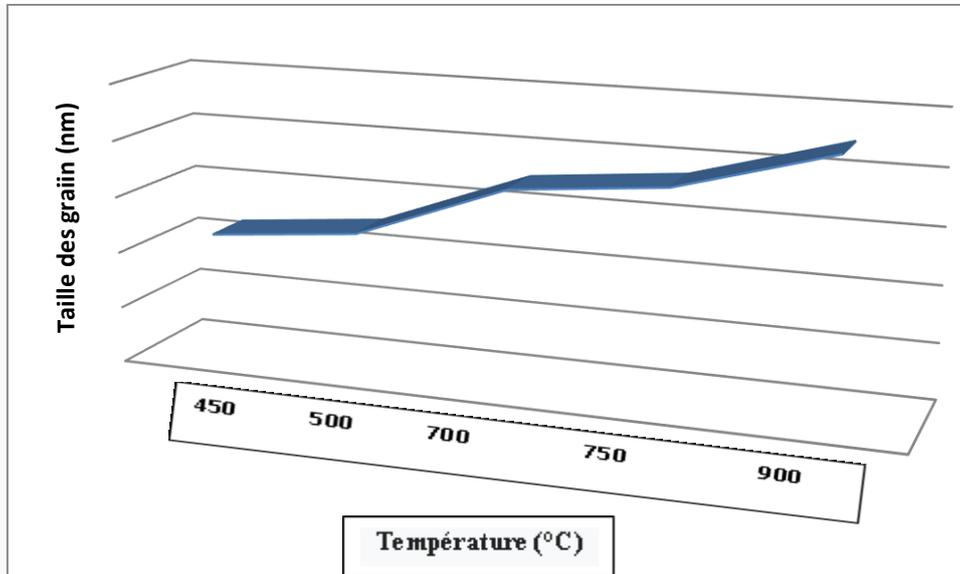


Figure III. 9 : taille des grains d'échantillons de ZnO non dopés recuits à différentes températures

La figure III.10 montre la non disparition des pics (102), (110), (103), (200) et (112) pour les poudres préparées avec 0,5 g d'acide citrique.

ce pendant malgré cela la relative importance des intensités des pics (100), (002) et (101) montre qu'il y a aussi une tendance à la texturisation suivant ces plans.

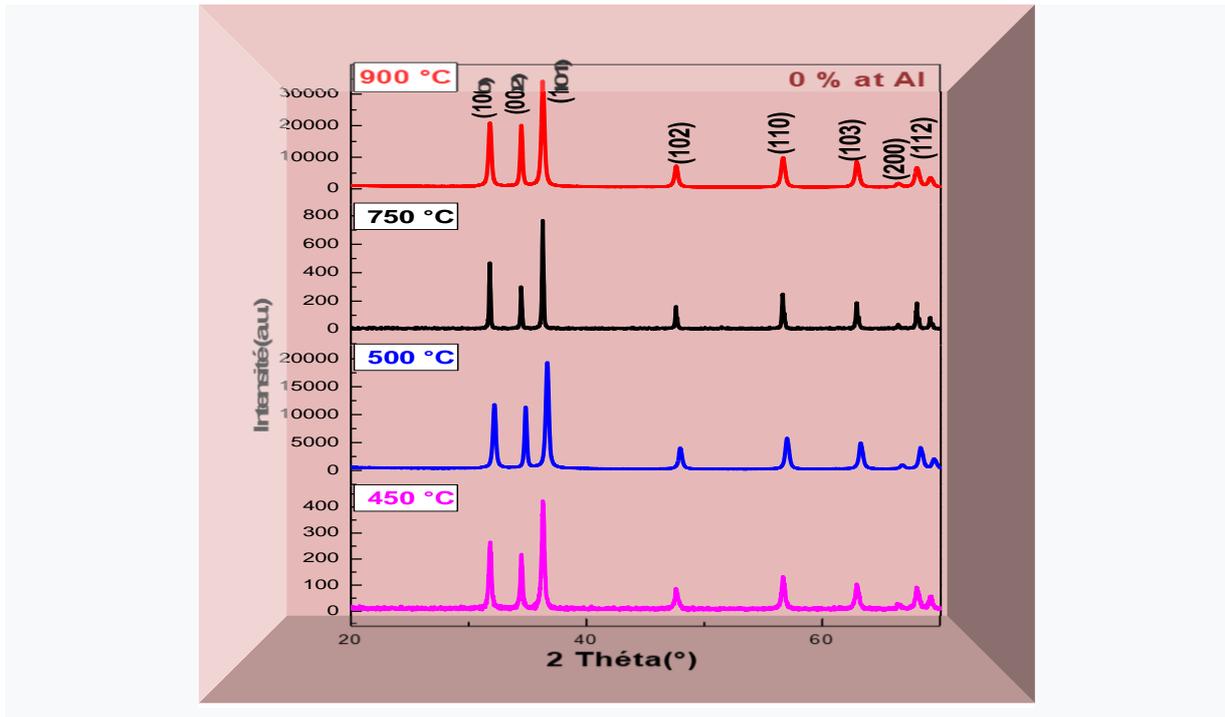


Figure III.10 : Diffractogrammes RX pour des échantillons non dopés, recuits à différentes températures 450, 500, 750 et 900 °C et préparé avec 0.5g acide citrique.

III.2.2. Cas des poudres ZnO dopées à l' Aluminium

III.2.2. a. Dopage à l'aide de poudre nanométrique solide Al_2O_3

La figure (III.11) montre les spectre DRX des nanopoudres de ZnO dopées avec Al_2O_3 à 0.5% et 5 % Al en comparaison avec celui de ZnO pur et cela pour une température de 750°C de recuit de cristallisation et un taux d'acide citrique de 0.5g il apparaît tout de suite que le dopage d'aluminium fait disparaître la tendance à la texturisation des nanopoudres puisque tous les pics de la série wurtzite apparaissent. D'autre part la série des pics s'élargit avec apparition du pic (201) qui n'apparaît pas pour les nanopoudres de ZnO pur.

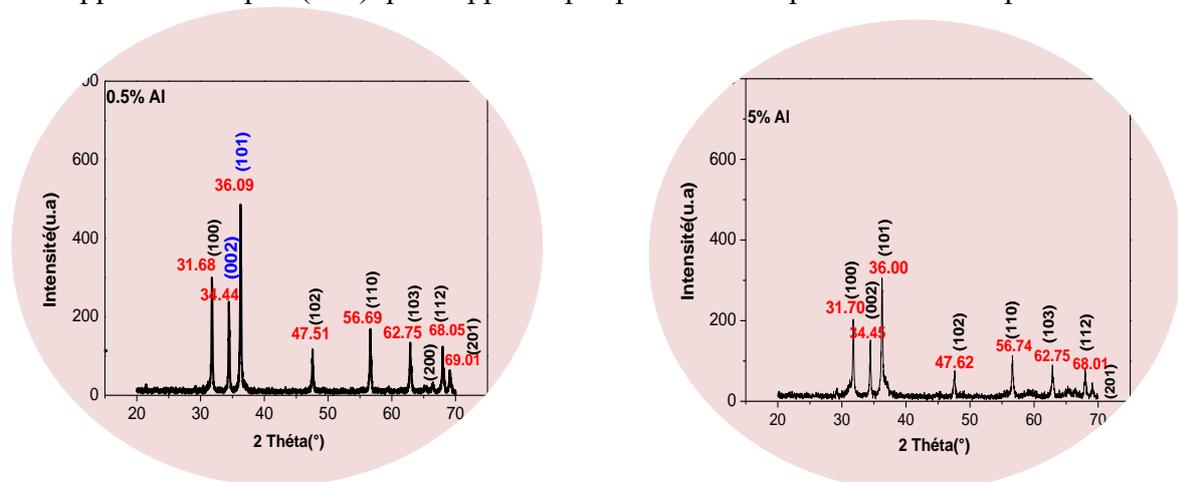


Figure III.11 : diffractions des rayons X de nano-poudres de ZnO dopée 0.5% et d'autre dopée 5 % Al recuit à $T = 750$ °C pendant 1h.

La figure (III.12) montre les diagrammes de RX des trois pics les plus intenses pour les poudres dopées à 0.5% et 5 % en Al et recuites à 750°C, 1 heure.

Il apparaît que le dopage à l'Aluminium réduit l'intensité des pics de plus de 60% pour un dopage à 0.5% et de 70% pour un dopage à 5 % cette réduction est à relier avec l'apparition des autres pics au de $2\theta = 40^\circ$. Par ailleurs il apparaît que le dopage en Aluminium affine légèrement les pics ce qui indique l'augmentation de la taille de la cristallite. C'est ce qui apparaît dans la figure (III.13) plus clairement. Ce résultat est similaire à celui observé dans le ZnO fortement dopé à l'aluminium aussi. [2]

Notons également que des travaux antérieurs montrent que le dopage à l'Aluminium semble densifier les nano poudre de ZnO. Nous avons observé cet effet de la manière suivante :

Dans les nano poudres de ZnO pure, l'intensité du faisceau de RX diffracté varie avec le point d'analyse de la poudre mais dans le cas de nano poudre de ZnO dopées à l'Aluminium l'intensité du faisceau diffracté est sensiblement constante quel que soit le point analysé dans la poudre figures (III.11, III.12, III.13).

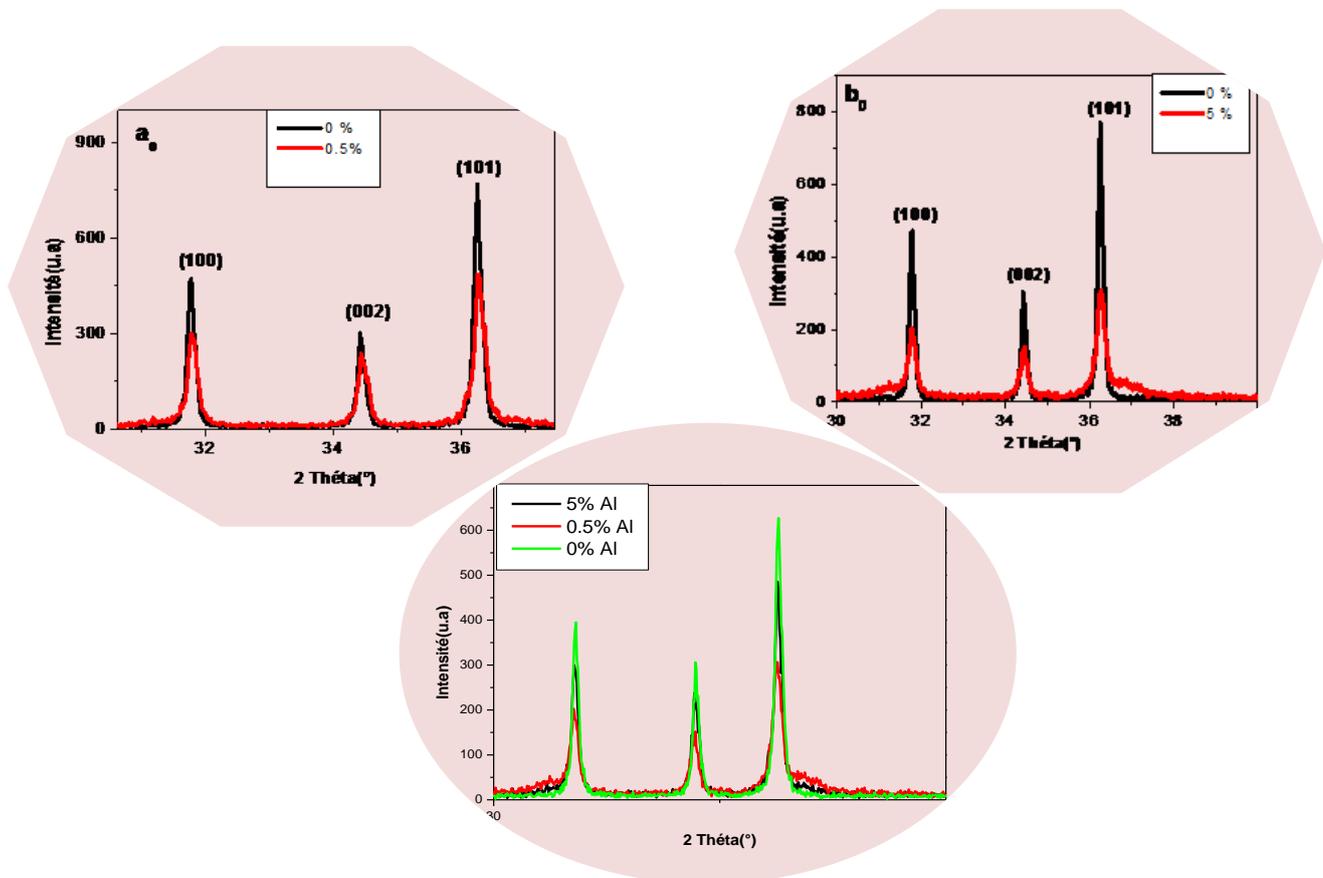


Figure III.12 : Elargissement et décalage des pics les plus intenses (100), (002) et (101) Pour : a₀ : 0%, 0.5%Al et b₀ ; 0%, 5 %Al ; recuit à 750 ° C; 1 /h.

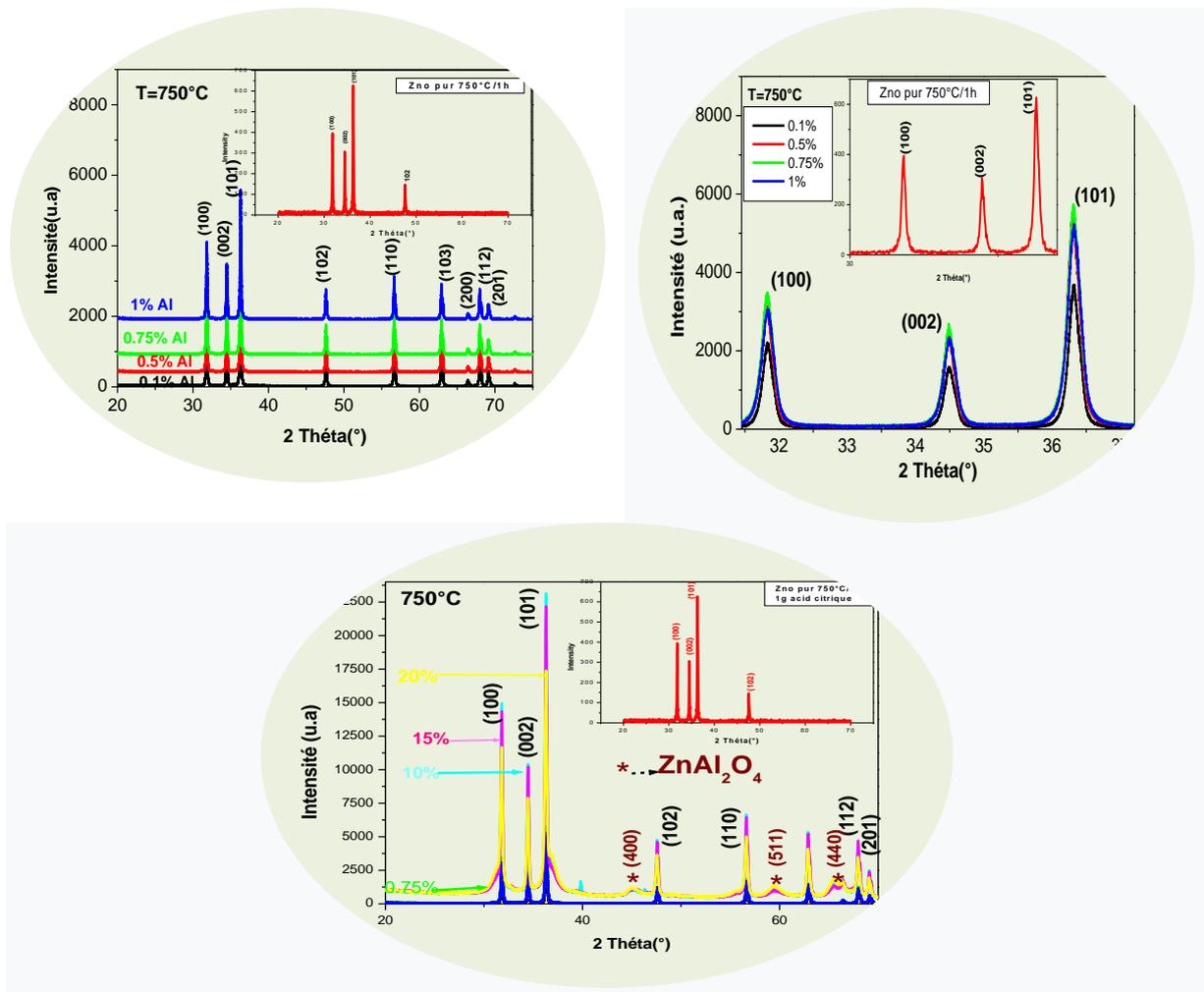


Figure III.13 diffractions des rayons X de nano-poudres de ZnO non dopés et dopées à 750°C et 450°C et élargissement des pics les plus intenses (100) , (002) et (101).

La figure III.14 montre de diagrammes de RX pour des poudres pures et dopées à 1,1.5,10,15 et 20 % de Al et recuite à 450° et 750°C pendant 1heur .

Il apparaît que quelque soit le dopage ,il n'apparaît aucune nouvelle phase dans nos poudres de ZnO recuits à 450°C.Par contre pour les poudres recuit à 750°C. Il apparaît une nouvelle phase attribuée au spinelle $ZnAl_2O_4$ et dont les pics caractéristique sont (400)*,(511)*et(440)*.

Pour plus de détail pour le mécanisme d'apparition de la phase spinelle nous représentons en figure(III.16) les diagrammes de R X de poudres pure et dopées à 20% en Al recuites à 500, 700 et 900°C .dans un domaine 2θ entre 56 et 70°. Nous expliquerons ce mécanisme de la figure 16 . Il apparaît un pic à 58° qu'il on a attribué à des oxydes d'Aluminium $Al_{2-x}O_{3+x}$ ce pic disparate au profit de 2 pics entre 59et 60°et à 65°attribues la phase spinal (les pics de $ZnAl_2O_4$ sont mis en surbrillance avec des astérisques).

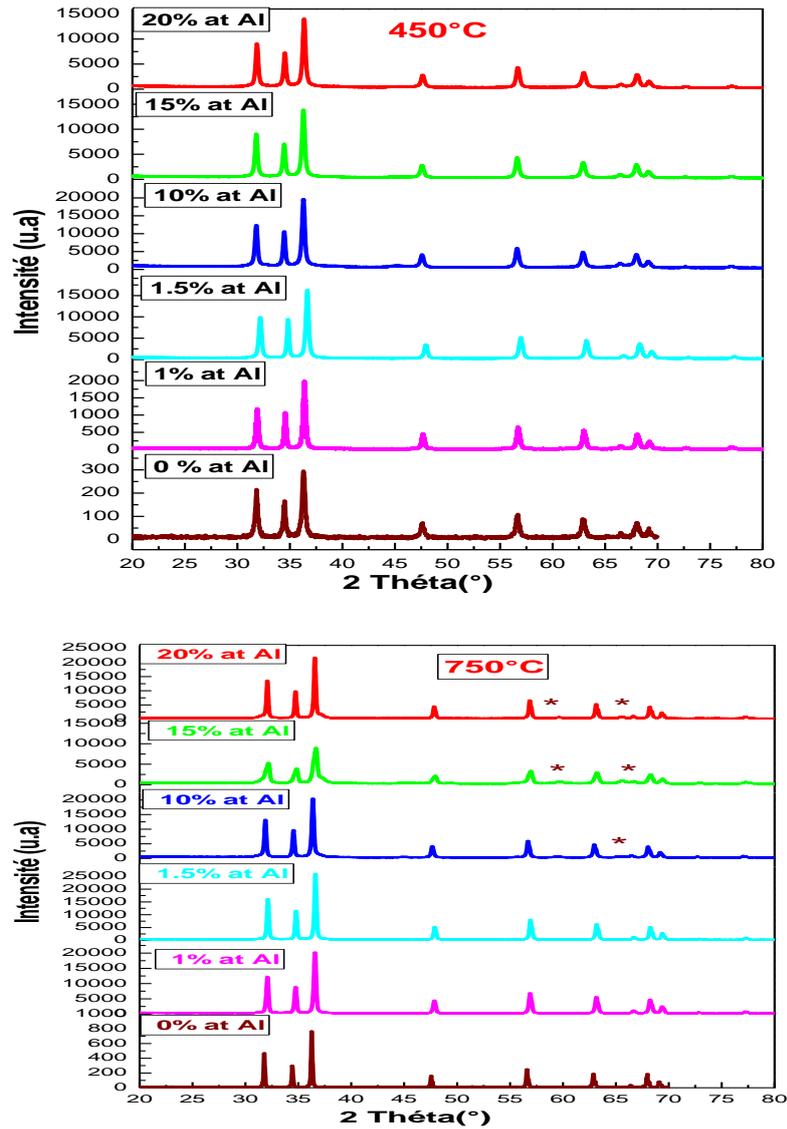


Figure III.14 : Diffractogrammes RX pour des échantillons non dopés et dopés, recuits à deux températures différentes 450 et 750°C

III.2.1.2.b. Dopage à l'aide de AlCl₃ (solution)

La figure III.15 montre des diagrammes de XRD pour le ZnO pur ainsi que pour des échantillons dopés. On peut voir que les pics de diffraction sont cohérents avec la structure wurtzite de ZnO, et on observe aussi pour les échantillons cristallisés et calcinés à 900°C des pics XRD supplémentaires, qui sont attribués à la phase spinelle ZnAl₂O₄ contenant au moins 10% at d'Aluminium. Aucun de ces pics n'est observé pour les échantillons recuits à 500°C.

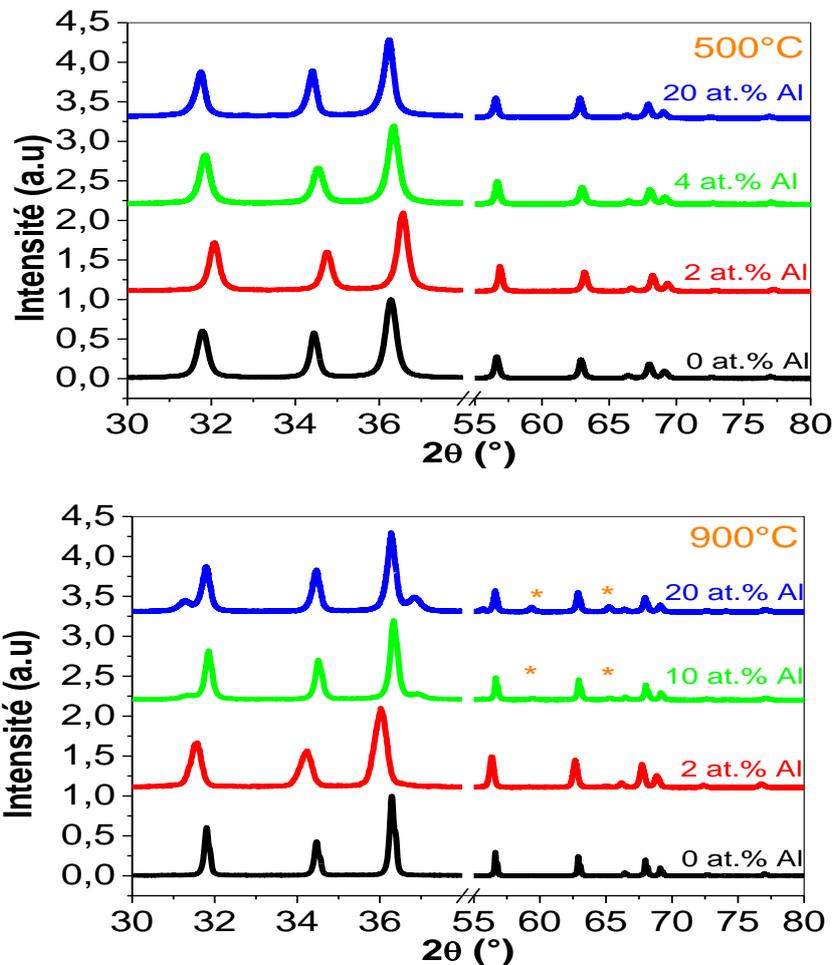


Figure III.15: diagrammes XRD pour des échantillons de ZnO dopés avec AlCl₃ et calcinés à 500 ° C et 900 ° C. Les pics de ZnAl₂O₄ sont mis en surbrillance avec des astérisques.

La figure ci-dessous montre le diffractogramme des rayons X pour des échantillons non dopé et dopé à 20%, en utilisant AlCl₃ et recuit à 500 ,700 et 900 ° C .D'après la figure, on peut montre que :

Les pics correspondants à la structure wurtzite sont visibles dans tous les cas. Dans le cas du dopage à 20%, nous voyons apparaître plusieurs pics de faible intensité, notamment à 11° et 58° que nous n'avons pas encore réussi à identifier. Ces pics correspondent probablement à des formes de sous oxides d'Aluminium car ils ne sont pas observés pour le ZnO non dopé ou faiblement dopé. A 700C°, ces pics disparaissent et nous voyons apparaitre les pics de la phase spinale ZnAl₂O₄. Ainsi donc, les deux phases de ZnO et AlO_x sont ségréguées dans le gel et lors du recuit à basse température puis s'amalgament lorsque l'on augmente la température à 700°C.

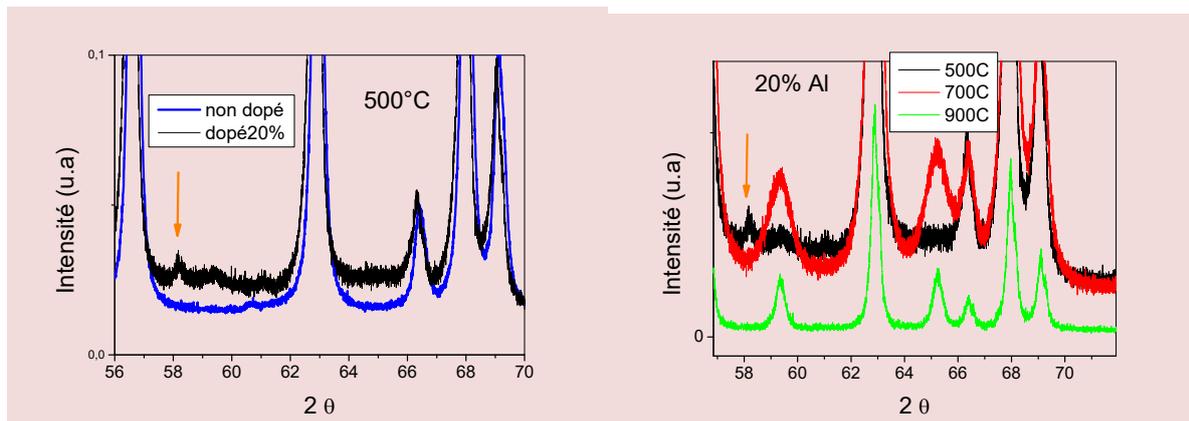


Figure III.16: Diffractogrammes RX pour des échantillons non dopés et dopés à 20%, recuits à une température de 500 °C, et pour des échantillons dopés à 20% et recuits à différentes températures. Noter la disparition du pic à 58° et l'apparition des pics de la phase spinel.

A travers les deux figures précédentes (III.14 et III.15), les spectres d'échantillons avec le dopage Al_2O_3 sont très semblables à ceux dopés avec AlCl_3 . À toutes les températures de cristallisation.

III.2.3. Perte de masse

Cette partie du travail nous a permis la définition de la gamme de température permettant d'obtenir ZnO ne contenant pas de résidu organique. Notre approche a été de suivre la perte en masse du gel en fonction de la température, Cette perte de masse est donnée par :

$$\text{Perte en masse} = \frac{m_{\text{gel}} - m_{\text{ZnO}}}{m_{\text{gel}}} \quad (\text{III.2})$$

La courbe (III.17) montre l'évolution de la perte en masse en fonction de la température de recuits. Nous observons que la perte de masse augmente rapidement avec la température puis sature à environ 400°C. Au-delà de cette température, il n'y a plus d'évolution de la masse indiquant une oxydation et un dégazage complet du matériau.

Ceci nous a permis d'effectuer les recuits de calcination à 450,500, 750 et 900°C.

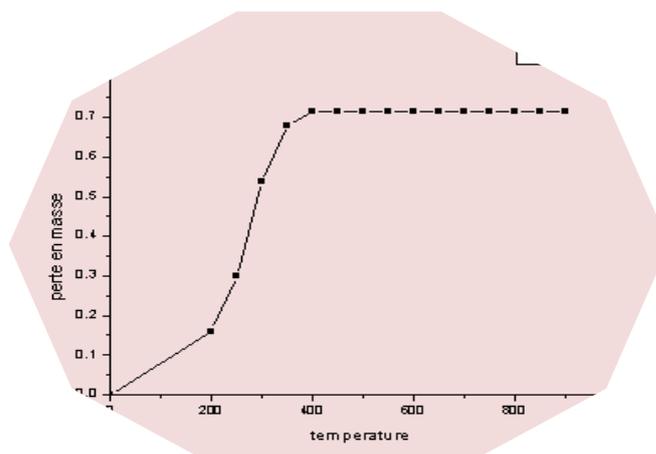


Figure III.17 : L'évolution de la perte en masse du gel avec la température du recuit. Chaque étape a une durée d'une heure.

III.2.4. Calcul de la taille des grains

La taille des grains a été calculée à partir de l'élargissement des pics de diffraction (largeur à mi-hauteur des pics) figure III.18 selon la méthode de Scherrer.

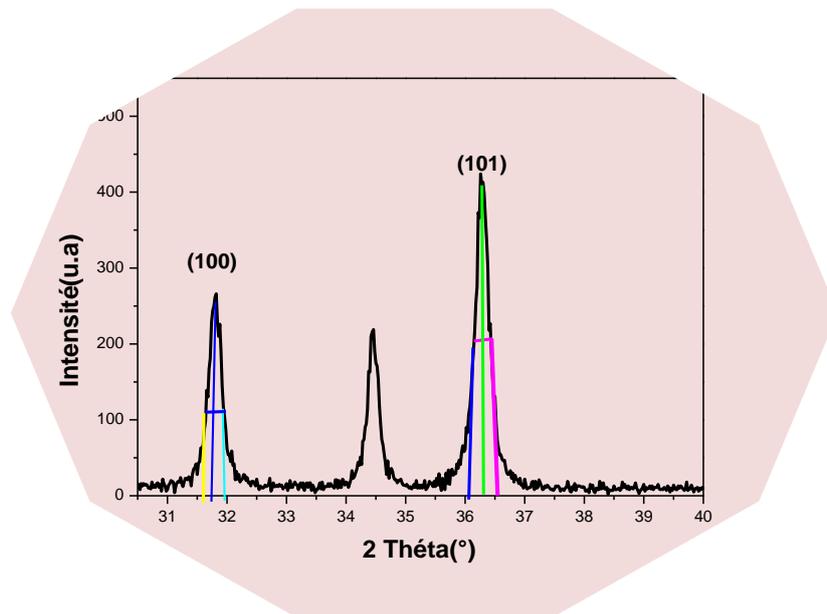


Figure III.18: Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

Les résultats sont regroupés dans le tableau III - 1 on remarque les résultats sont aléatoire et ne permettent pas de tirer des conclusions sur l'état de contraintes de nos nanopoudres

Les valeurs du paramètre c de la maille, déduite à partir de la DRX des ZnO pur et dopée varient entre 0.5140 et 0.5239 nm à la température de recuit de 450°C et varient entre 0.5206 et 0.5239 nm à la température de recuit de 750°C (tableau III.1). Elles sont légèrement supérieures à la valeur 0.51948 nm correspondant à la poudre ZnO selon les fiches ASTM. Cette variation du paramètre de réseau est produite très probablement par l'incorporation des atomes Al (Al^{+3}) dans les sites substitutionnels Zn (Zn^{+2}) dans la poudre formée [120,121]. Comme le rayon de l'ion Al^{+3} (0.53 Å) est faible que celui de l'ion Zn^{+2} (0.72 Å), cette substitution conduit à une contraction du réseau. D'après la littérature [122], le dopage par Al affecte la qualité cristalline qui se traduit par l'accroissement de la largeur à mi-hauteur des pics DRX avec la teneur Al. Ceci indique qu'il y a une mauvaise cristallinité suivant l'orientation c et une réduction de la taille des grains des poudres.

| Poudre ZnO | T=450°C | | T=750°C | | D (nm) | |
|-------------------|---------|--------|---------|--------|---------|-------|
| | a (nm) | C(nm) | a(nm) | C(nm) | T=450°C | 750°C |
| 0 % at. | 0.3295 | 0.5140 | 0.3247 | 0.5206 | 11.8 | 25.26 |
| 0.1% at. Al: ZnO | 0.3247 | 0.5193 | 0.3247 | 0.5206 | 14.52 | 20.68 |
| 0.5% at. Al: ZnO | 0.3248 | 0.5198 | 0.3247 | 0.5206 | 15.44 | 20.62 |
| 0.75% at. Al: ZnO | 0.3241 | 0.5192 | 0.3247 | 0.5206 | 14.94 | 19.72 |
| 1% at. Al: ZnO | 0.3239 | 0.5190 | 0.3243 | 0.5199 | 14.58 | 19.47 |
| 5% at. Al: ZnO | / | / | 0.3247 | 0.5208 | / | 16.32 |
| 7% at. Al: ZnO | / | / | 0.3247 | 0,5206 | 13.53 | 16.95 |
| 10% at. Al: ZnO | 0.3247 | 0.5239 | 0.3247 | 0.5232 | / | 12.56 |
| 15% at. Al: ZnO | 0.3247 | 0.5239 | 0.3247 | 0.5239 | 12.36 | 18.08 |
| 20% at. Al: ZnO | 0.3238 | 0.3192 | 0.3245 | 0.3237 | 11.66 | 29.33 |

Tableau III.1. Variation des paramètres du réseau cristallin et la taille des grain des poudre ZnO pur et dopées Al₂O₃.

| Poudre ZnO | D (nm) | D (nm) | D (nm) |
|-----------------|---------|---------|---------|
| | T=500°C | T=700°C | T=900°C |
| 0 % at. | 29 | 36.25 | 50.01 |
| 2% at. Al: ZnO | 28.45 | 24.49 | 34.11 |
| 4% at. Al: ZnO | 27.03 | 23.44 | 41.33 |
| 10% at. Al: ZnO | 26.67 | 27.33 | 35.04 |
| 20 %at. Al: ZnO | 28.99 | 19.83 | 32.33 |

Tableau III.2. Variation de la taille des grains des poudre ZnO pur et dopées AlCl₃.

III.2.4.a. Cinétique de cristallisation

La figure ci-dessous donne l'évolution de la taille des grains pour du ZnO recuit à 450°C. On voit que la perte en masse se produit pendant les 5 premières minutes du recuit. La taille des grains est également stable à la répétabilité près. Sachant que la température du four se stabilise en 2 à 3 minutes, le processus de cristallisation de ces échantillons est donc extrêmement rapide. La durée des étapes de recuit pour les échantillons présentés dans ce qui suit a été de l'ordre de 1h.

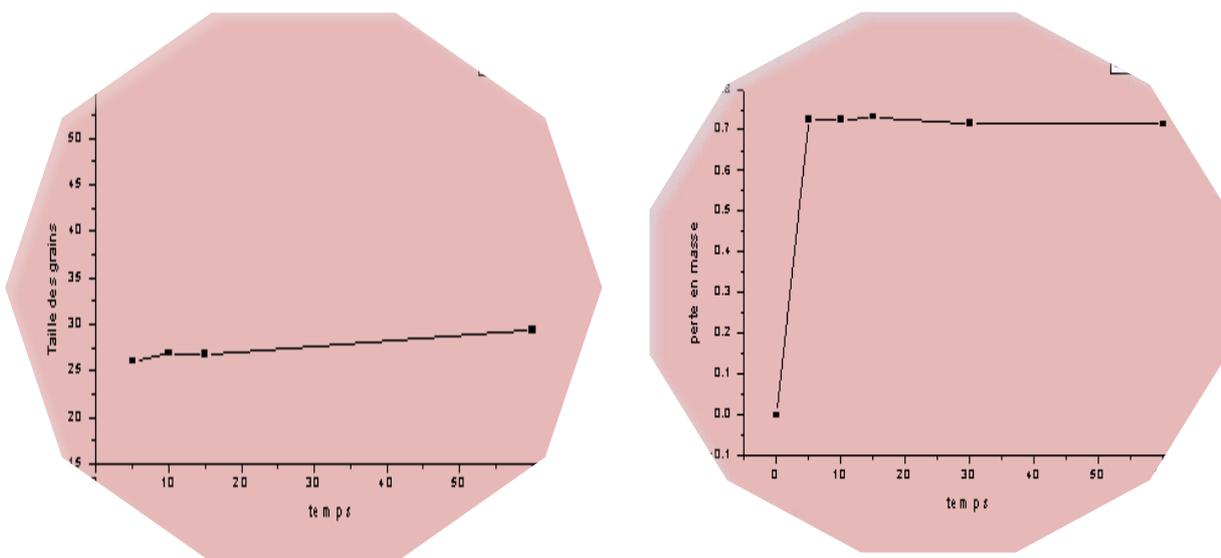


Figure III.19: variation de la taille des grains et de la perte en masse avec le temps de recuit pour une température $T=450^{\circ}\text{C}$.

III.2.4.b. Evolution de la taille des grains avec la température

La figure III.20 donne l'évolution de la taille des grains de ZnO en fonction de la température pour des échantillons ayant des dopages différents de (AlCl_3) .

Nous observons, pour le ZnO non dopé une augmentation continue de la taille des grains avec la température du recuit. Ce résultat est conforme aux tendances observées dans la bibliographie.

Le dopage par aluminium n'induit pas de modification significative de la taille des grains pour un recuit à 500°C. Nous observons une réduction significative de la taille des grains à 700°C, puis une augmentation à 900°C. Nous ne voyons pas de différence significative en taille des grains entre les différents niveaux de dopage.

La baisse de la taille des grains lors du dopage par aluminium, est associée à la création de défauts, et à la réduction de la mobilité des précurseurs en surface associés au dopage par Aluminium. L'augmentation de la température à l'effet inverse ce qui conduit à l'augmentation de la taille des grains. L'absence de dépendance de la taille des grains avec le dopage, même à 2%, semble indiquer que le dopage réel est supérieur au niveau nominal.

L'absence d'effet du dopage à 500°C, et la baisse de la taille des grains entre 500°C et 700°C ne peuvent être comprises qu'en analysant les diffractogrammes de rayons X. Les grains de ZnO sont purs pour une température de recuit de 500°C, ce qui explique que la taille des grains reste indépendante du dopage. A 700°C nous avons amalgamation du ZnO et de l'aluminium, ce qui conduit à la diminution de la taille des grains.

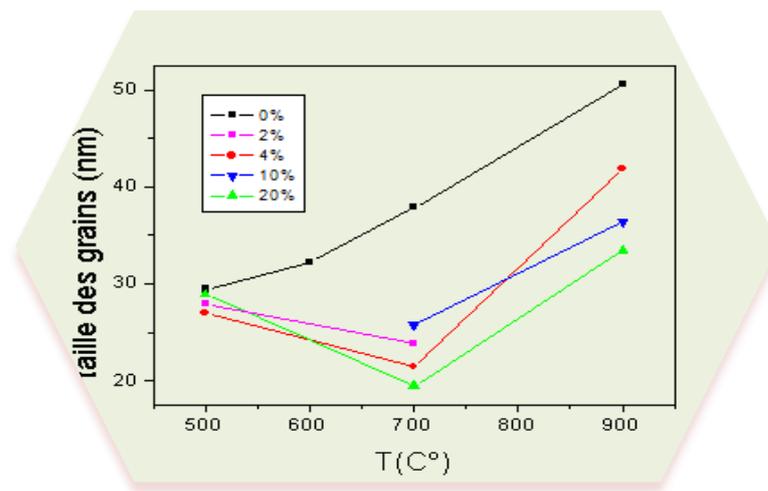


Figure III.20 : Effet de la variation de la température du recuit sur la taille des grains.

III.2.4.c. Evolution de la taille des grains avec le dopage

La figure 21 montre l'évolution de la taille des nanoparticules, normalisée à la valeur du ZnO pur, en fonction du dopage pour différentes températures de recuit. On peut observer que les deux méthodes de dopage, à savoir le dopage en solution et en phase solide, donnent des tendances tout à fait semblables. Aucune évolution de la taille des particules avec dopage n'est observée lors du recuit à 450 et 500 ° C. D'autre part, la taille des particules diminue fortement à 700 ° C et 900 ° C. La similarité entre les tendances pour les deux méthodes de dopage suggère qu'aucune liaison Zn Al n'est formée directement dans la solution lors de l'addition d'AlCl₃. La calcination à 500 ° C induit la formation d'un matériau biphasique ZnO / AlO_x. La diffusion des métaux semble ne se produire qu'à 700 ° C ou plus. La solubilité dans l'aluminium dans le ZnO est d'environ 3% at. Au-delà de cette concentration de dopage, la phase spinelle de ZnAl₂O₄ est couramment observée. L'environnement atomique exact de l'Al

atomique incorporé dans les cristaux de ZnO n'est pas encore entièrement compris, et une phase homogène $(\text{ZnO})_3\text{Al}_2\text{O}_3$ a été proposée pour la structure composite [3]. Le dopage en aluminium est cependant connu pour réduire la taille des cristaux par l'augmentation de la concentration des défauts et la réduction du précurseur.

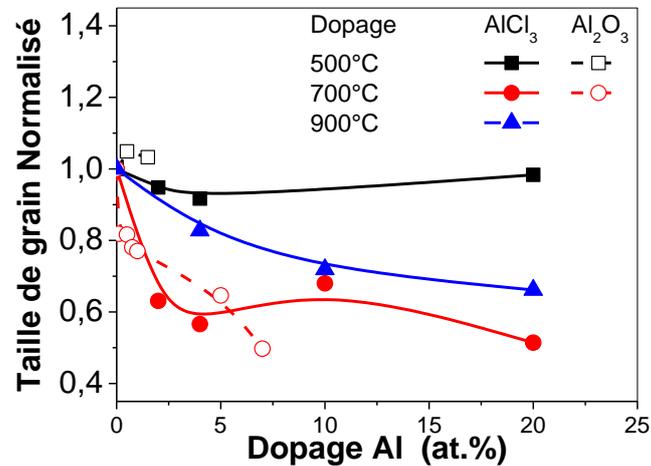


Figure III.21 : Evolution de la taille des grains en fonction de dopage s'attend également à ce que la taille du grain augmente au-dessus du seuil de densification de 600 °C [3].

III.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

III.3.1. Images MEB pour ZnO dopé Al_2O_3

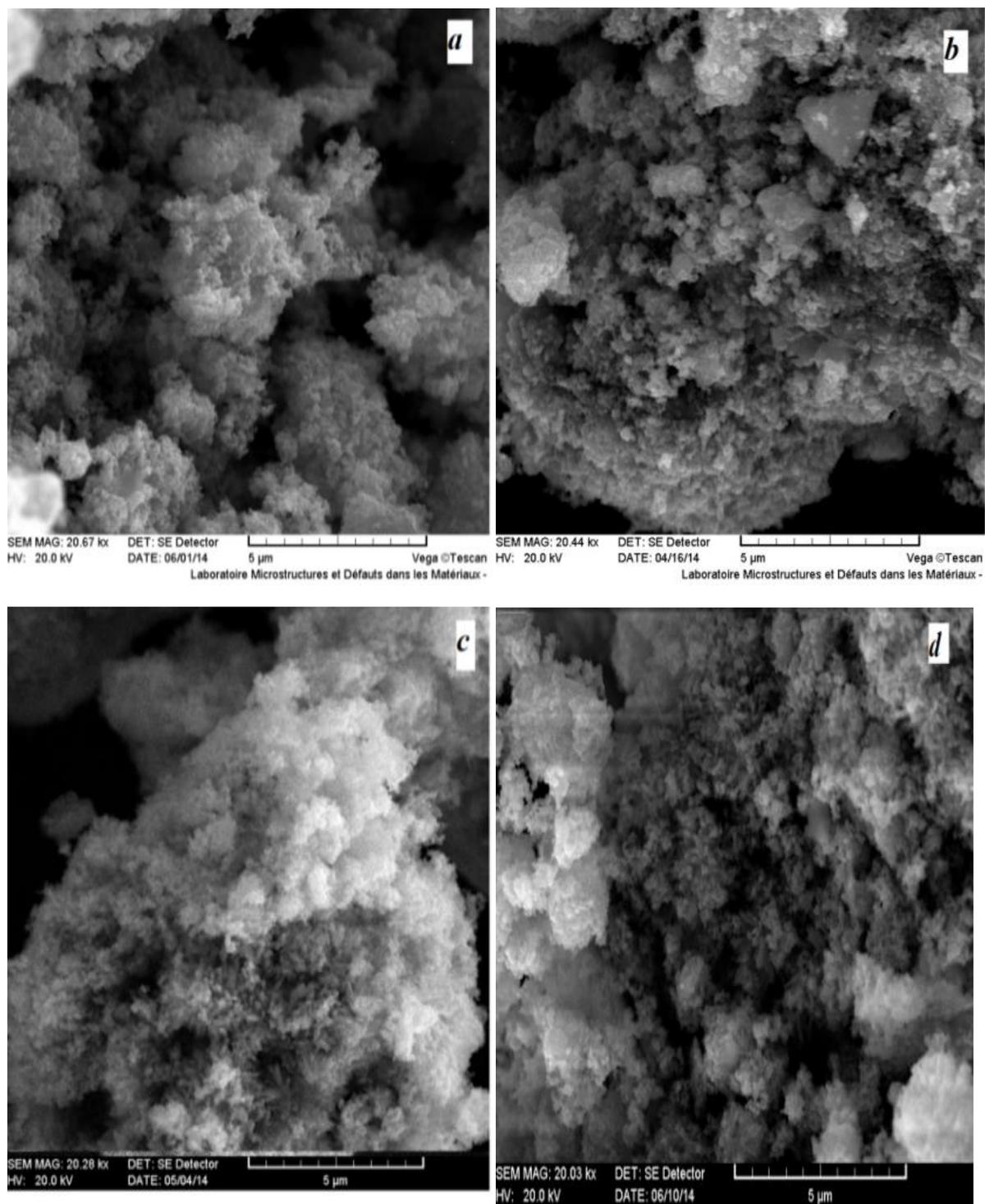


Figure III.22 : Micrographies MEB de la morphologie des nano-poudres de ZnO dopé à Al_2O_3 prises avec un grandissement de 20 kv. (a) : 0.75%, (b) : 0.1%, (c) : 0.5%, (d) : 1%, à la température de recuit 450 °C.

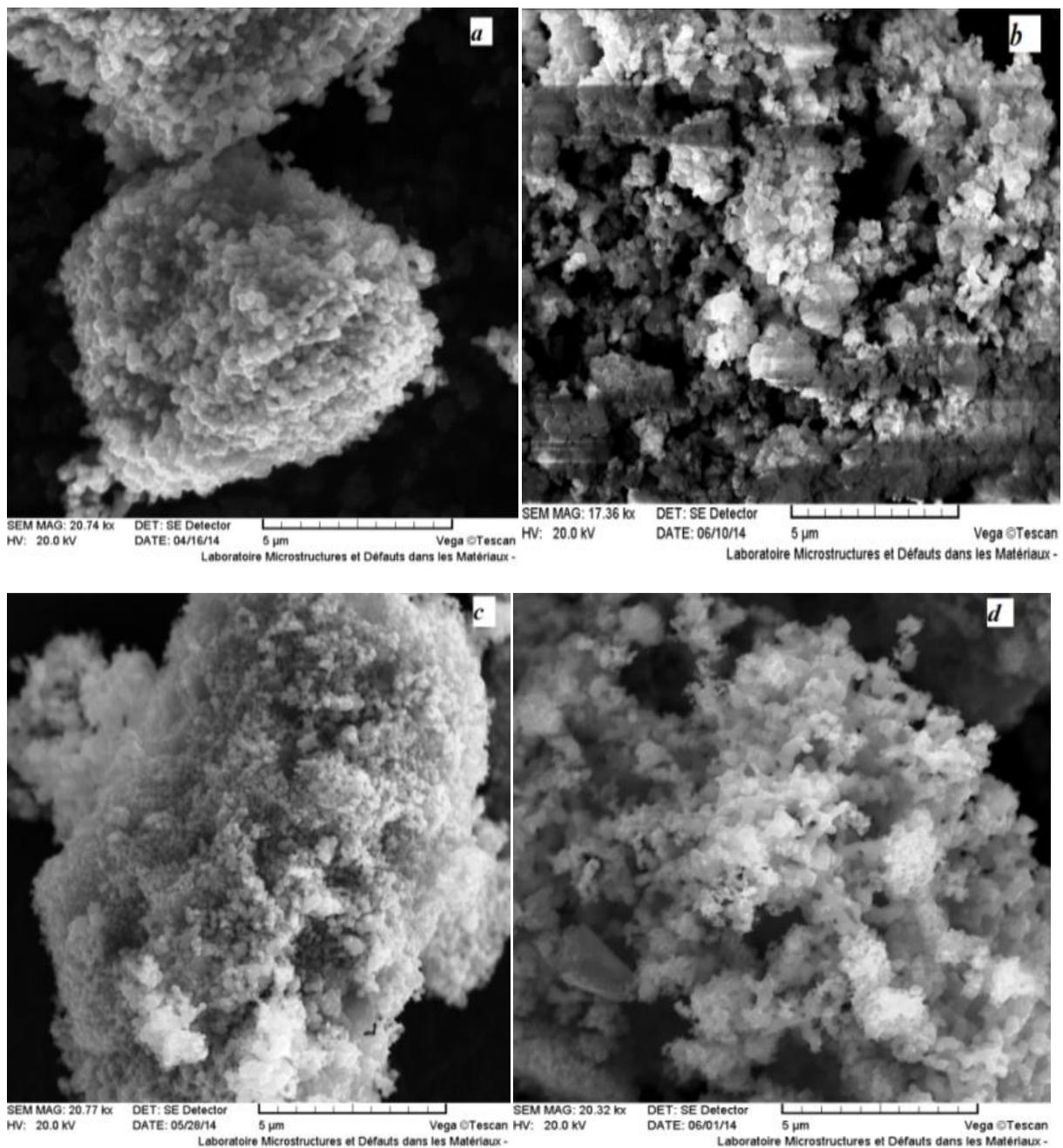


Figure III.23 : Micrographies MEB de la morphologie des nanopoudres de ZnO dopé à Al₂O₃ prises avec un grandissement de 20 kv. (a) : 0.75%, (b) : 0.1%, (c) : 0.5%, (d) : 1%, à la température de recuit 750°C.

Les figures (III.22 et III.23) montrent l'effet du dopage à l'aluminium Al₂O₃, suivi d'un recuit à 450 °C et à 750 °C, respectivement sur la structure de nanoparticules de ZnO. On peut observer que les particules de ZnO dopées ont encore une forme sphérique et que leur taille diminue lorsque le dopage à l'aluminium augmente. Ce ci est clairement à 0.1 et 1% at. d' Al à la température 750 °C, ainsi ce résultat confirmé par les analyses obtenu par la diffraction des RX.

III.3.2 Images MEB pour du ZnO pur et dopée 20% (addition de AlCl₃)

La figure III.24 montre les images MEB pour du ZnO pur et dopée 20% (addition de AlCl₃) à différentes températures de recuit. Les échantillons de ZnO non dopé sont constitués de grains de taille nanométrique. La taille des grains augmente avec la température du recuit, comme attendu à partir des résultats de RDX.

Donc nous observons un début de densification du ZnO à 900 °C. Alors, que a la température de 450 et 500 °C C'est-à-dire . en dessous de 600 °C, aucune densification de ZnO ne se produit, la densification totale des nanoparticules se produit à une température de 1150 °C. Entre les deux températures nous avons une densification partielle du ZnO. Ainsi donc, pour un recuit à 700 et 750 °C nous avons une densification à 75% du ZnO, tandis qu'un recuit à 900 °C conduit à une densification à 93%, ce qui explique l'apparition des faces du monocristal.

Les échantillons fortement dopés à l'Aluminium sont constitués de feuillets sur la surface desquelles on observe une croissance granulaire. La croissance en feuillets lors du dopage par aluminium en solution a déjà été observée et est expliquée comme suit : Initialement, la solution est acide et la présence de AlO₂⁻ ralentit la croissance des plans (0001) en réagissant avec Zn²⁺. Ainsi donc, la croissance latérale selon les plans (01 $\bar{1}$ 0) est favorisée et conduit à la formation de feuillets. Le PH de la solution devient ensuite neutre et nous observons la formation de nanoparticules sur la surface de ces feuillets [5].

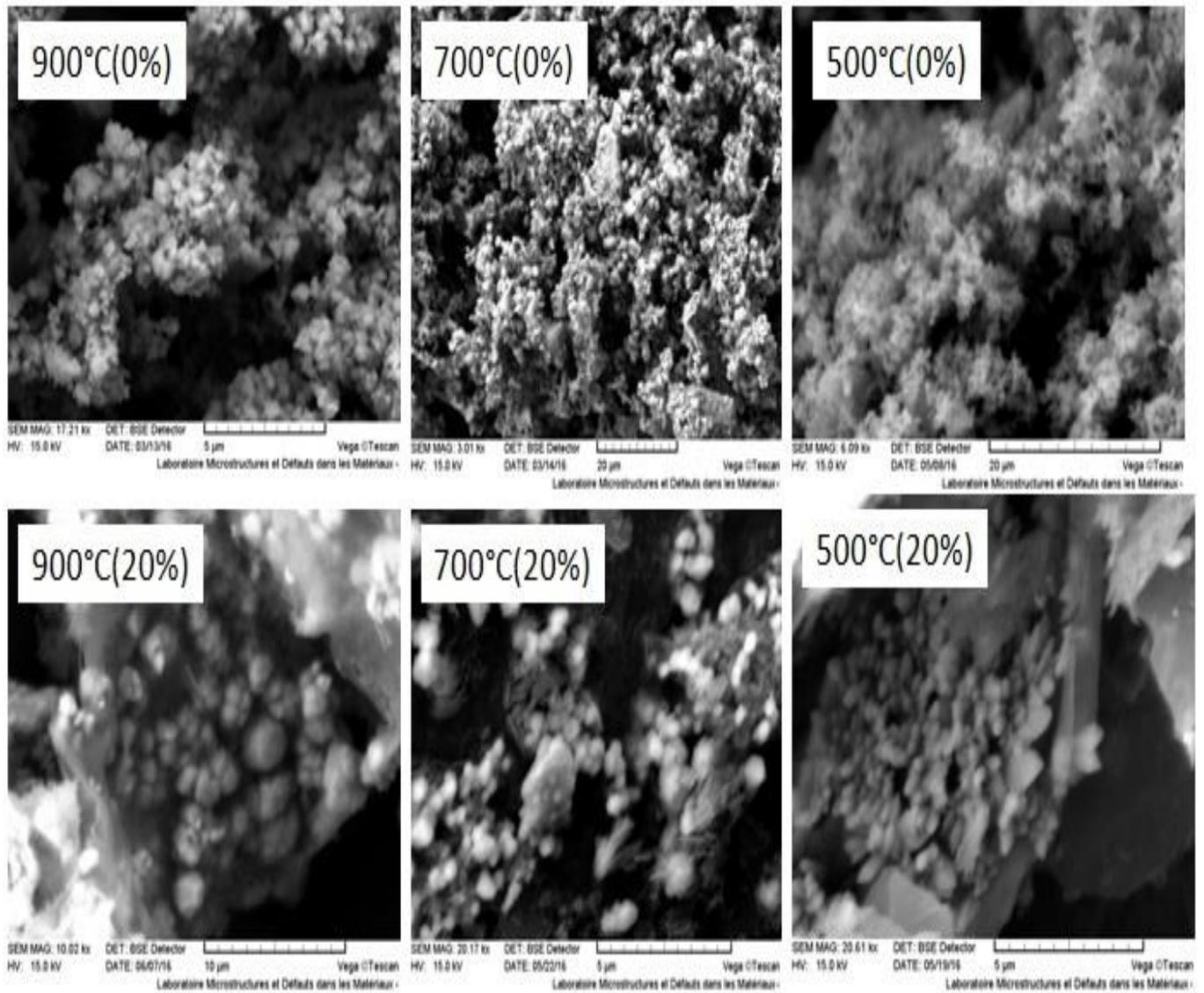


Figure III.24 : Micrographies MEB des nano-poudres de ZnO pur et dopé à 20% à différentes températures de recuit.

III.3.3. Spectrophotométrie Infrarouge

III.3.3.a. à l'aide d'un phase solide

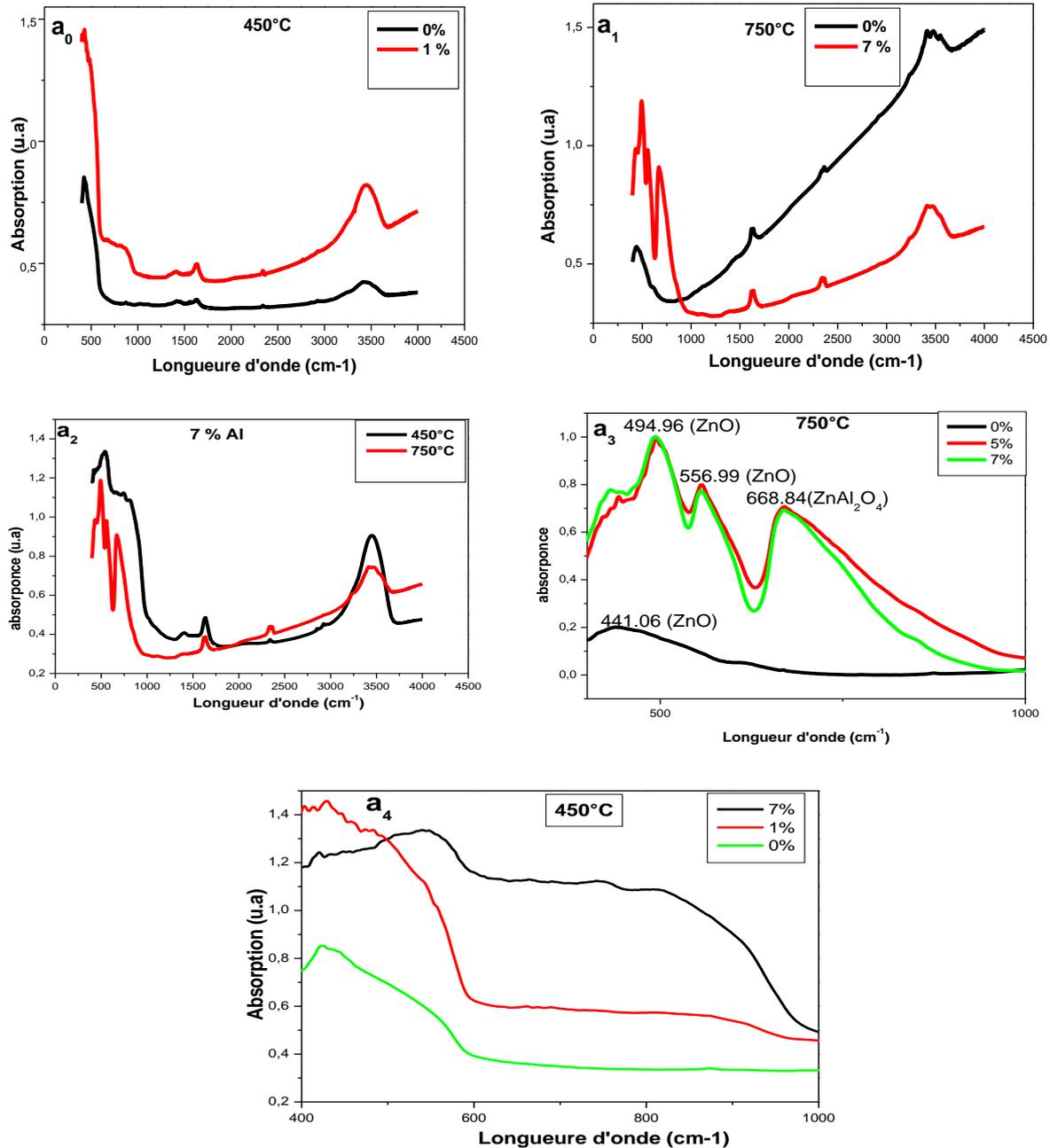


Figure III.25: Spectres FTIR pour des échantillons de ZnO dopés avec Al₂O₃. Les résultats recuit à 450 et 750°C. Un pic supplémentaire à 668 cm⁻¹ est observé avec un recuit à 750 °C pour les concentrations en Al à 5% at et plus.

Pour la figure III.25.a₀ montre que le front d'absorption du ZnO est à 425 cm⁻¹ pour l'échantillon pur et 435 cm⁻¹ pour l'échantillon dopé avec 1% at d' Al, notez également que

l'absorption dans l'échantillon dopé est deux fois plus élevé que celui de la poudre non dopée dans ce cas aussi nous observons un grand bande d'absorption entre 1250 et 1750 cm^{-1} , et dans la figure III.25.a1 est dans la zone de 350 à 670 cm^{-1} , l'absorption est plus élevée pour l'échantillon dopé que pour le pur, lorsque l'Aluminium est introduit dans l'échantillon nous observons en plus du pic attribué à ZnO, l'apparition de pic sont identiques à ceux que apparaissent dans le spinelle ZnAl_2O_4 [6, 7]. Ce résultat montre clairement dans la figure III.25.a2 pour l'échantillon dopé 7% at, d'Al et la figure II.25.a3 notez aussi les échantillons recuits à 450 ° C sur les quels aucune phase spinelle n'a été observée dans la figure III.25.a4.

III.3.3.b. à l'aide d'une solution

D'après la figure III.26. les échantillons recuits à 500 ° C sur lesquels aucune phase spinelle n'a été observée, nous voyons l'apparition d'un large pic gaussien centré autour de 680 cm^{-1} , lorsque de l'Al est introduit dans l'échantillon. Cette intensité de pic augmente de façon monotone avec concentration d'aluminium.

Ce pic est donc associé à une phase Al al intermédiaire dans la matrice de ZnO [8]. Lors du recuit à 900 ° C, un pic identique est également observé. En cas de dopage à 10 % Al. En plus nous voyons également un pic beaucoup plus étroit situé à environ 650 cm^{-1} qui n'est pas observé pour les échantillons recuits à 500 °C. Sur la base des résultats de DRX, ce second pic est associé sans ambiguïté à la phase ZnAl_2O_4 .

Donc les mesures FTIR ont été effectuées sur des échantillons de ZnO dopés avec les deux méthodes et recuits à différentes températures, les spectres d'absorption pour les échantillons dopés avec Al_2O_3 , est similaires ont été obtenus lors du dopage avec AlCl_3 .

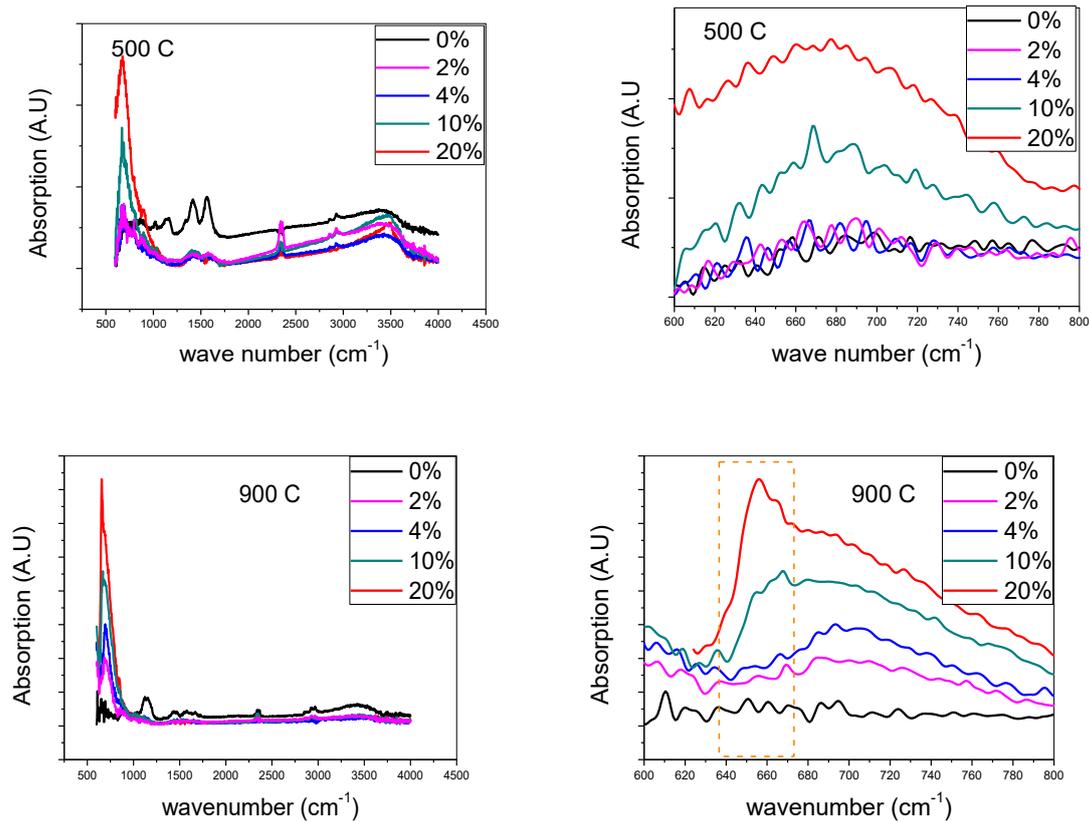


Figure III.26: Spectres FTIR pour des échantillons de ZnO dopés avec AlCl₃. Les résultats pour les échantillons recuits à 500 ° C (ci-dessus) montrent un large pic à 680 cm⁻¹. Un pic supplémentaire à 650 cm⁻¹ est observé avec un recuit à 900 ° C pour les concentrations en Al à 10%at. et plus.

II.4. Caractérisation des propriétés optique

III.4.1. Spectroscopie UV-visible

III.4.1.a. poudres de ZnO pures et dopées avec Al₂O₃

Comme il a déjà été indiqué dans le premier chapitre, l'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes en raison de ses nombreuses applications technologiques. On rappelle que la principale grandeur optique est, le gap optique. L'étude porte sur les poudres de ZnO non dopé et dopée en Al. L'absorbance optique dans le domaine spectral UV-visible constitue une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des poudre fabriqué elle doit être maximale dans le visible.

Les figures (III.27) jusqu'à (III.37) indiquent respectivement les spectres d'absorption les courbes de la dérivée seconde de l'absorbance de ZnO pur et dopé a différentes concentrations d'Al.

Sur les spectres d'absorption, que ce soit les poudres de ZnO pures ou dopées, on relève un bord d'absorption aux environ de 360nm. Pour avoir la valeur exacte de ce bord d'absorption qui est considéré comme étant le gap optique du matériau, il faudra regarder les courbes de

dérivée seconde. A partir de celles-ci on a pu tracer la variation du gap optique en fonction de la concentration (Fig. III.39).

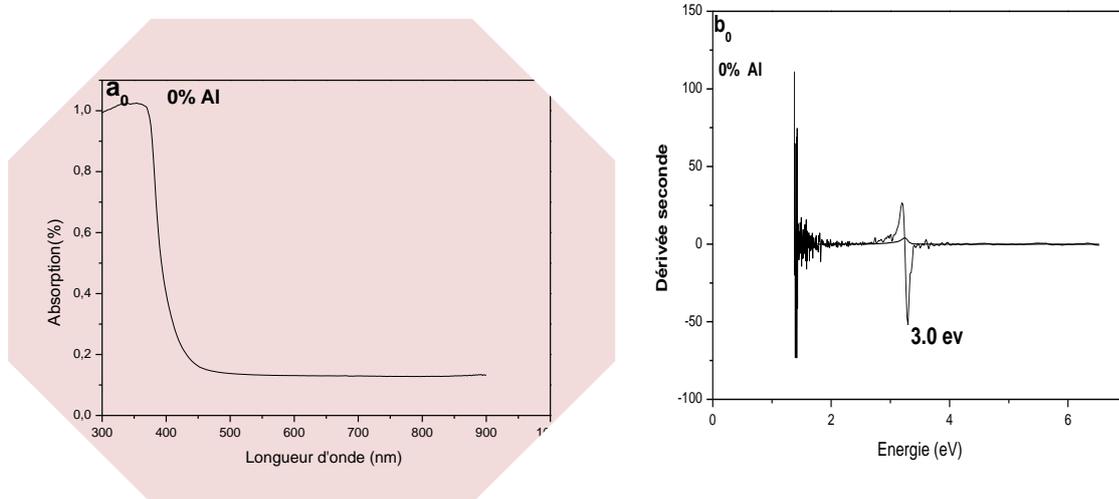


Figure III.27: Spectre d'absorption pour le nano-poudre ZnO non dopé (a₀), et la courbe de la dérivée seconde de l'absorbance (b₀)

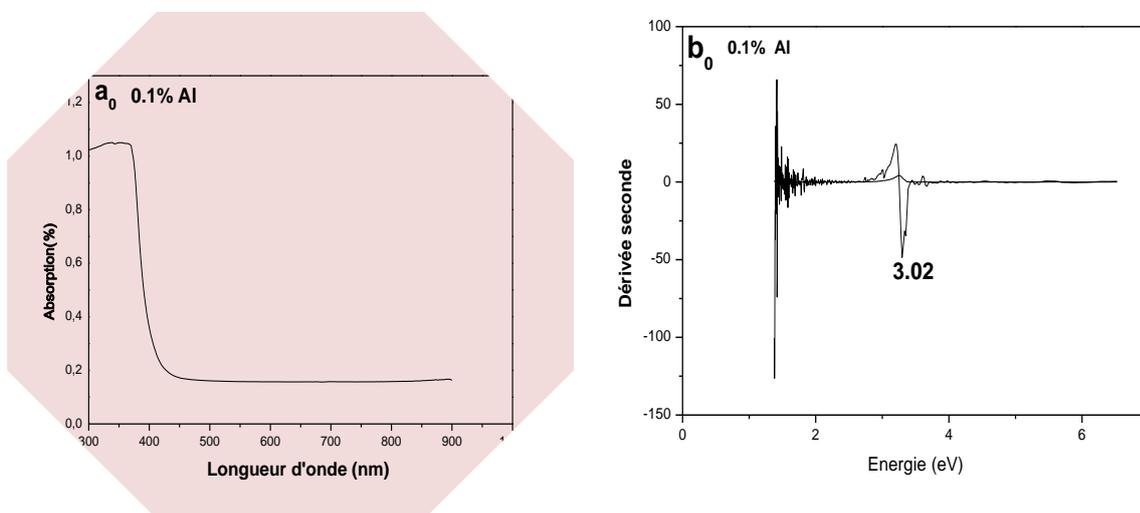


Figure III.28: Spectre d'absorption pour le nano-poudre ZnO dopé à 0.1%Al (a₀), et la courbe de la dérivée seconde de l'absorbance (b₀).

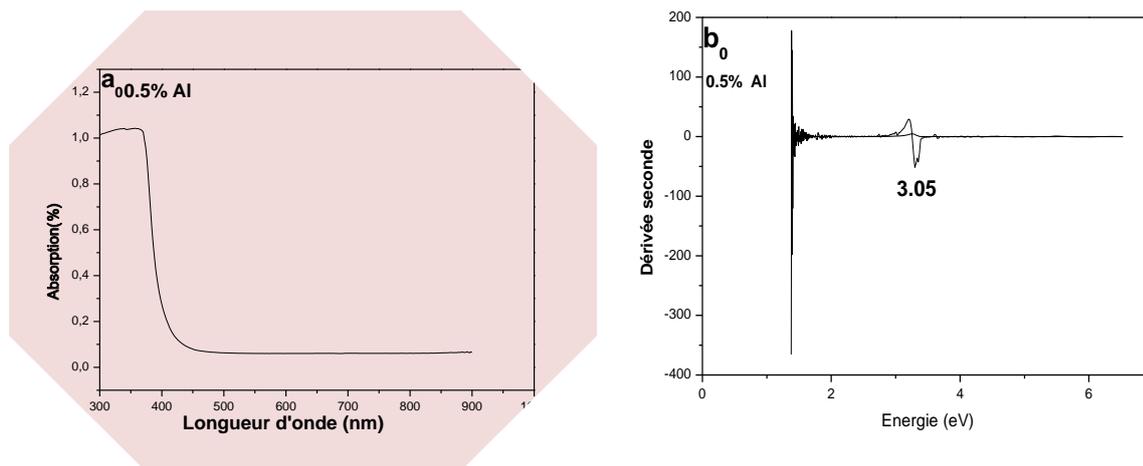


Figure III.29: Spectre d'absorption pour le nano-poudre ZnO dopé à 0.5%Al (a₀), et la courbe de la dérivée seconde de l'absorbance (b₀)

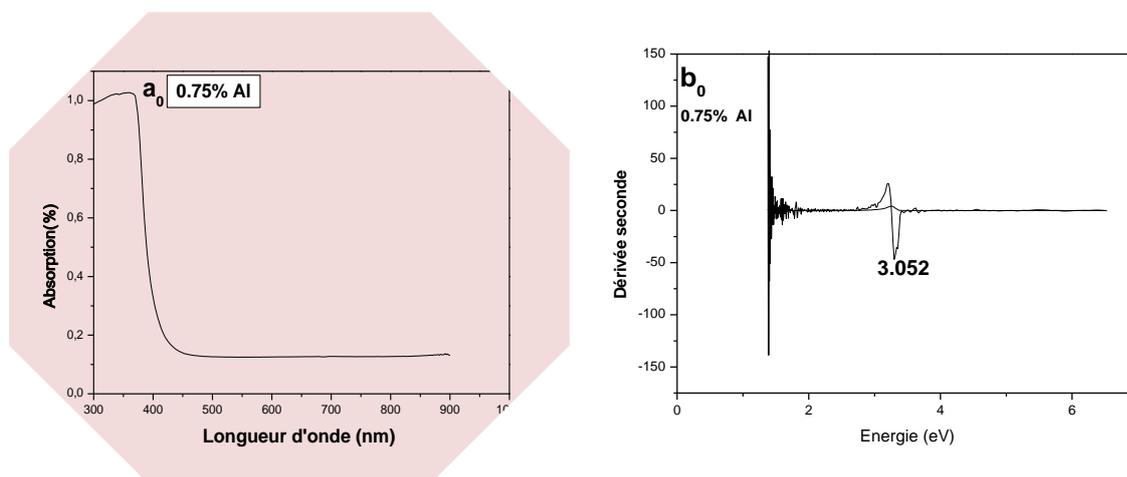


Figure III.30: Spectre d'absorption pour le nano-poudre ZnO dopé à 0.75%Al (a₀), et la courbe de la dérivée seconde de l'absorbance (b₀)

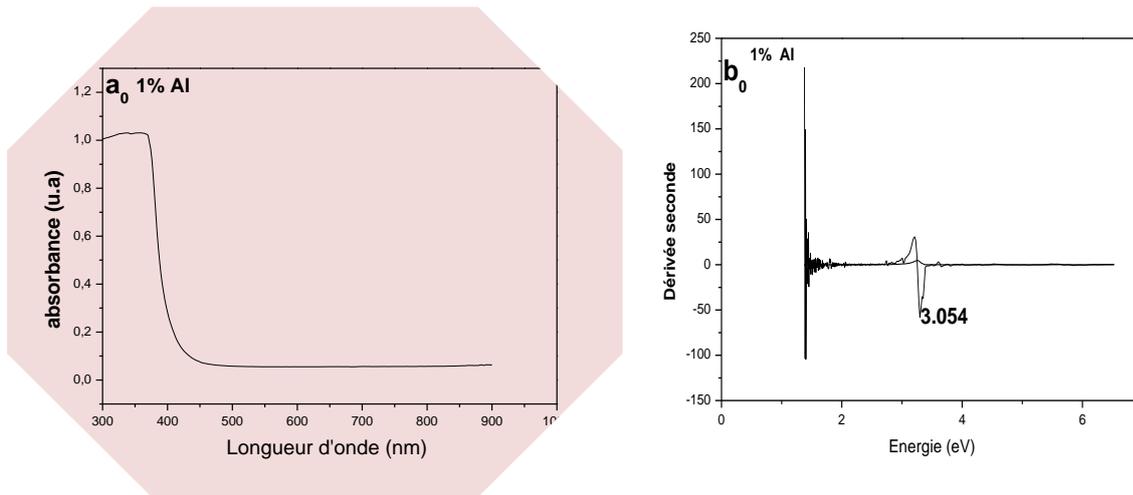


Figure III.31: Spectre d'absorption pour le nano-poudre ZnO dopé à 1%Al (a₀) , et la courbe de la dérivée seconde de l'absorbance (b₀) .

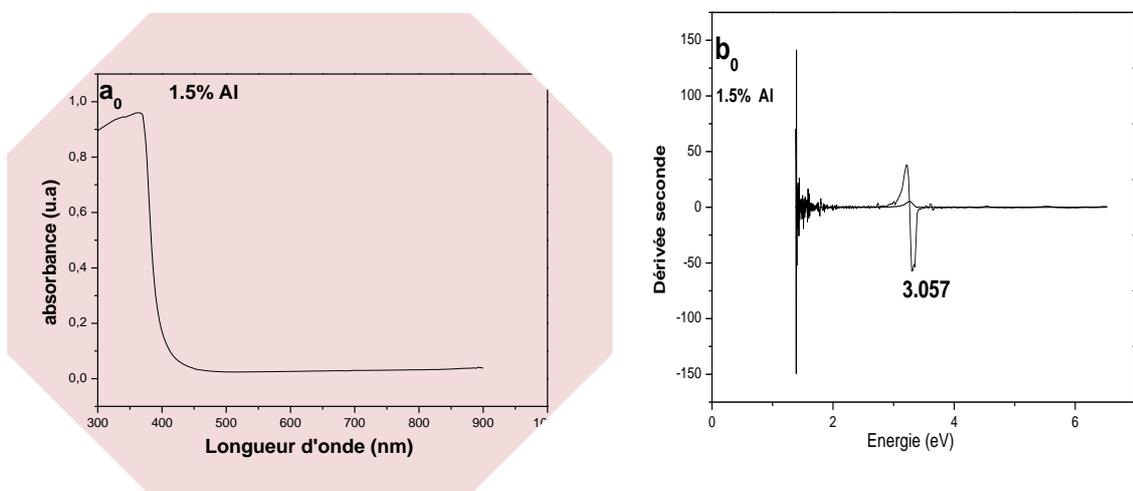


Figure III.32: Spectre d'absorption pour le nano-poudre ZnO dopé à 1.5%Al (a₀) , et la courbe de la dérivée seconde de l'absorbance (b₀)

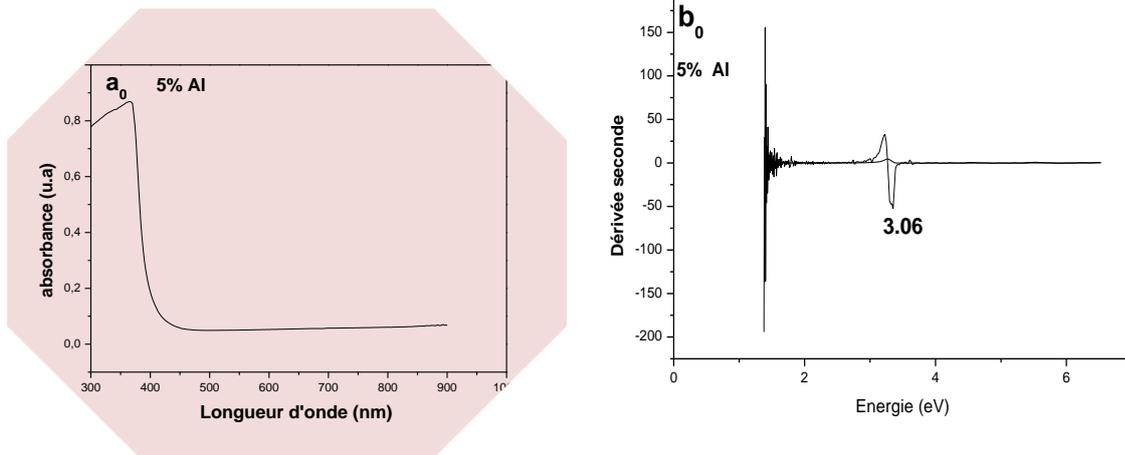


Figure III.33: Spectre d'absorption pour le nano-poudre ZnO dopé à 5%Al (a₀) , et la courbe de la dérivée seconde de l'absorbance (b₀)

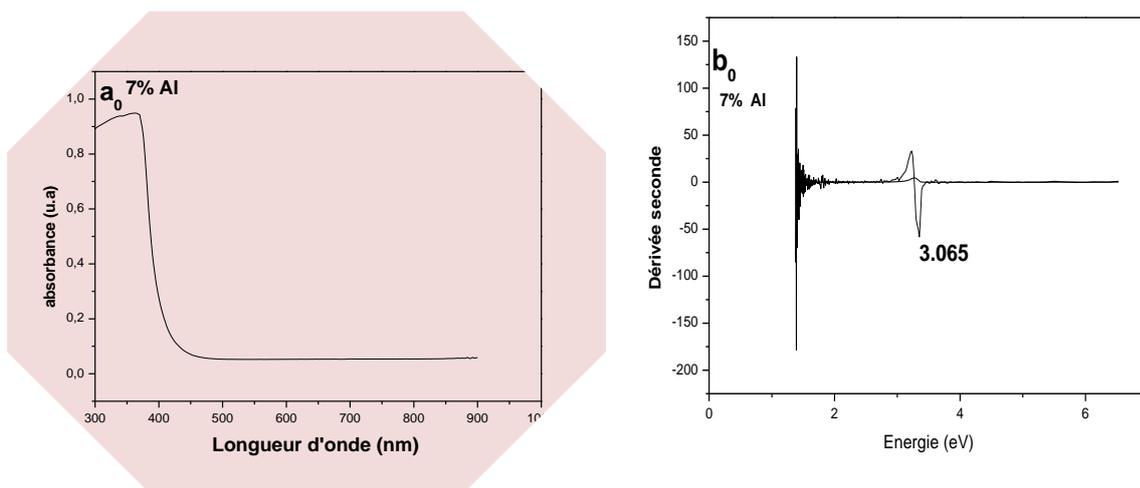


Figure III.34: Spectre d'absorption pour le nano-poudre ZnO dopé à 7%Al (a₀) , et la courbe de la dérivée seconde de l'absorbance (b₀)

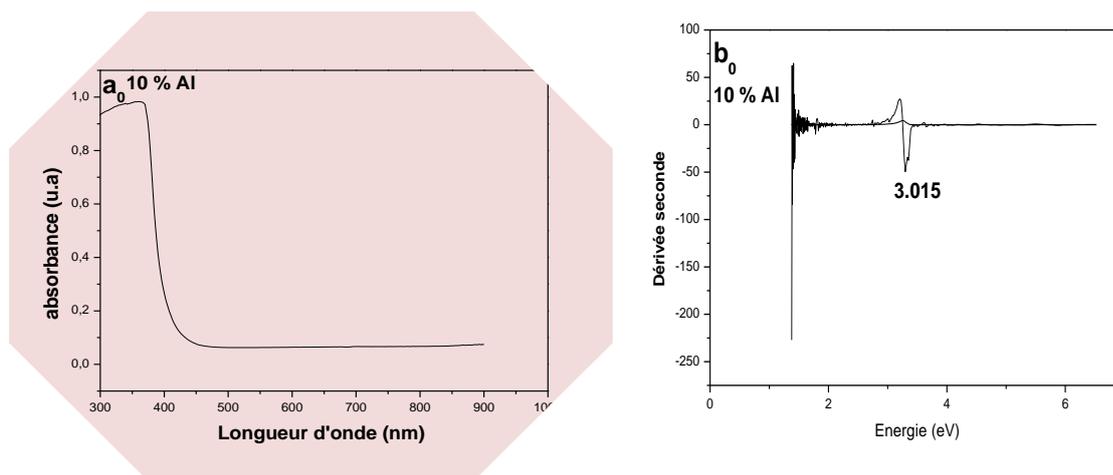


Figure III.35: Spectre d'absorption pour le nano-poudre ZnO dopé à 10%Al (a₀), et la courbe de la dérivée seconde de l'absorbance (b₀).

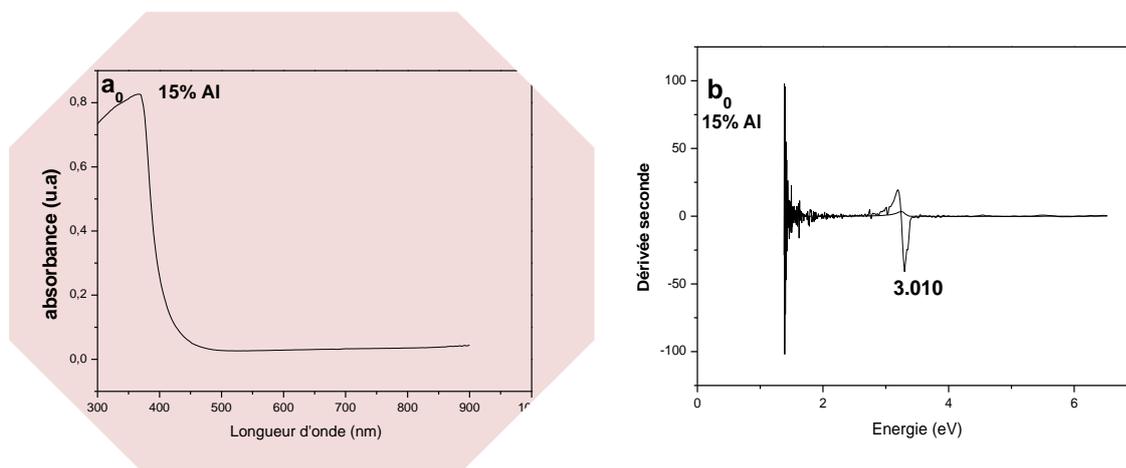


Figure III.36: Spectre d'absorption pour le nano-poudre ZnO dopé à 15%Al (a₀), et la courbe de la dérivée seconde de l'absorbance (b₀)

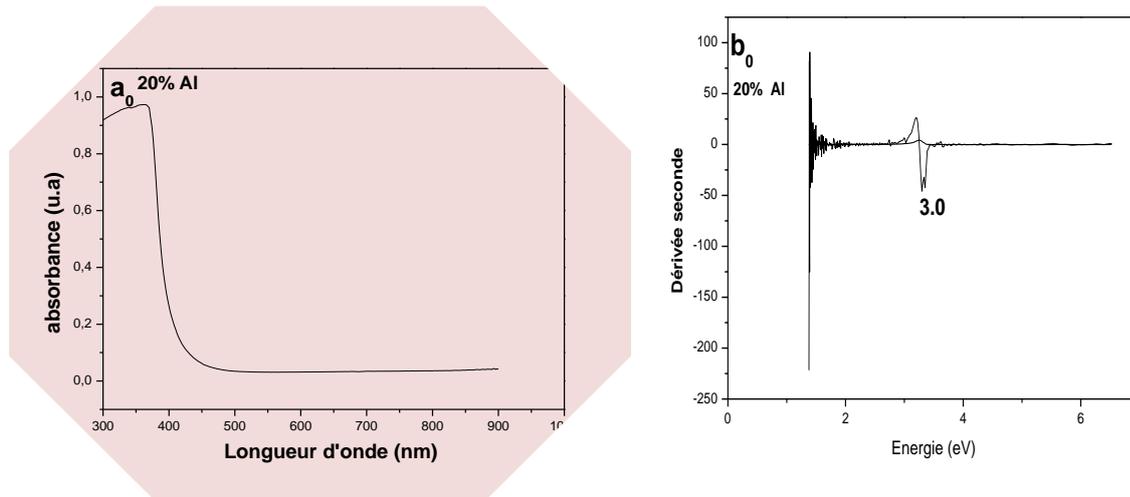


Figure III.37: Spectre d'absorption pour le nano-poudre ZnO dopé à 20%Al (a₀), et la courbe de la dérivée seconde de l'absorbance (b₀)

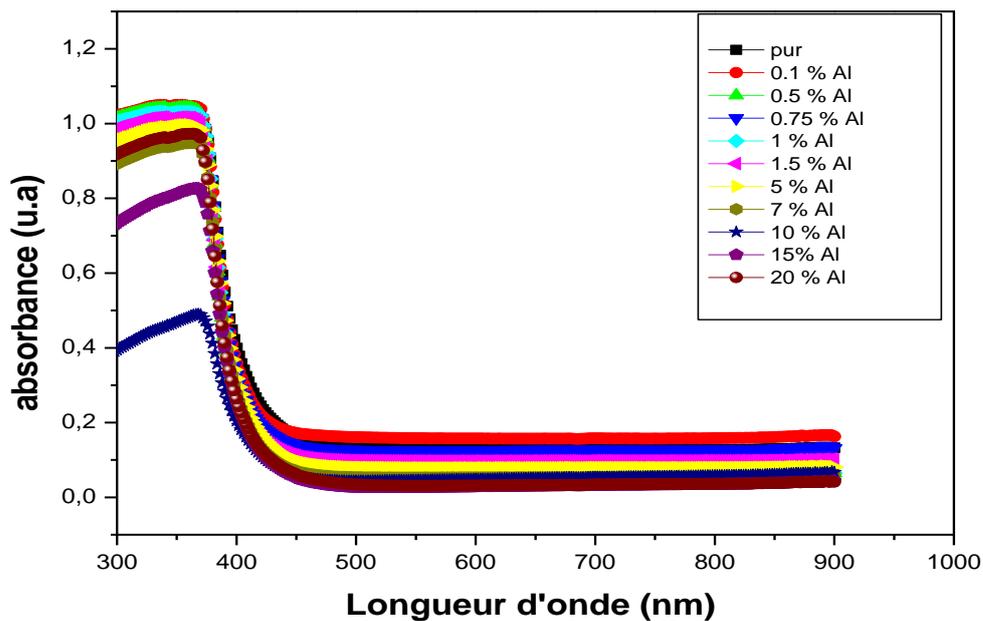


Figure III.38: Spectre d'absorption pour le nano-poudre ZnO non dopé et dopés

III.4.1. b. Gap optique du ZnO

La figure 39 montre la bande interdite optique d'échantillons recuits à 750 ° C en fonction des différentes concentrations d'Aluminium (phase solide). On observe d'abord une forte

augmentation de la bande interdite, entre 0 et 1% at Al. après cela la bande interdite se stabilise alors et commence à diminuer pour des concentrations supérieures à 7 %Al , qui coïncide avec l'apparition de $ZnAl_2O_4$ phase spinelle sur diffractogramme XRD. Aucune tendance de ce genre n'est observé lors du recuit des échantillons à 450 ° C.

L'augmentation de la bande interdite s'explique facilement par effets de confinement induits par la réduction du grain taille associée au dopage d'Al. Le pointu suivant la diminution de la bande interdite est attribuée à la formation de le mélange ZnO / $ZnAl_2O_4$. Ces résultats sont très corrélés bien avec les résultats XRD indiqués ci-dessus. La valeur de gap observé dans la littérature : 3,8 eV [18] .

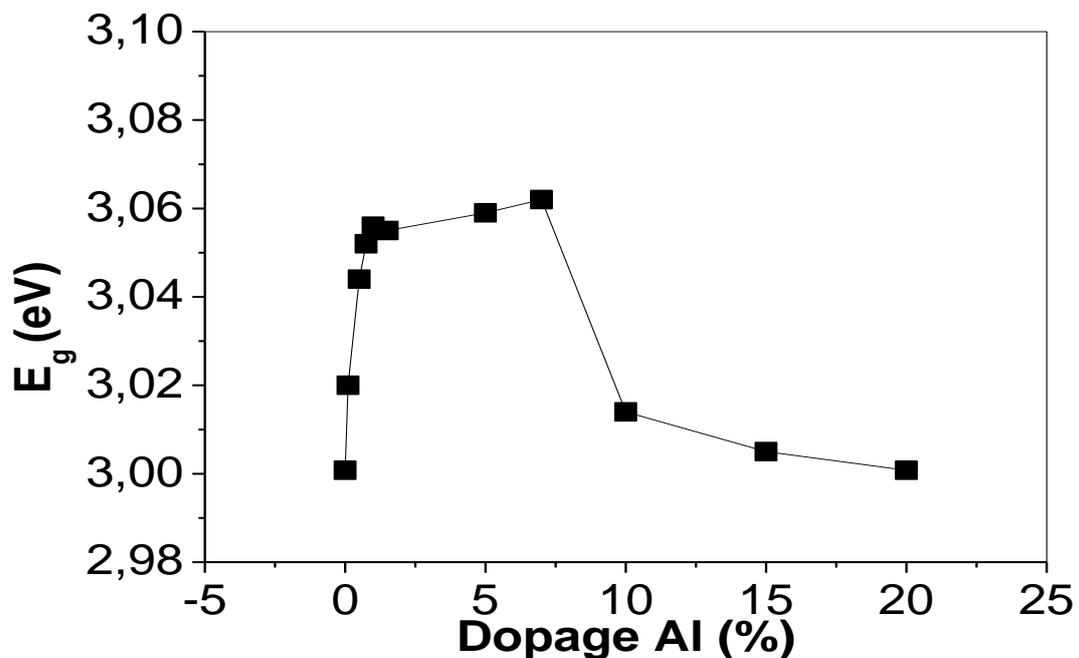


Figure III. 39: Bande interdite optique pour échantillons de ZnO non dopés et dopés à l'aide d' Al_2O_3 .

Conclusion et Perspectives

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail a porté sur l'élaboration et l'étude des propriétés structurales et optiques ainsi que la morphologie des nanopoudres de ZnO, partant du fait que la diminution de la taille des grains, jusqu'à l'échelle nanométrique, présente des propriétés physiques nouvelles et ouvre des perspectives prometteuses en terme d'applications dans différents domaines.

Nous rapportons aussi l'effet de dopage et de températures de recuit sur les propriétés structurales et optique de ZnO synthétisé à l'aide de la méthode chimique sol-gel, une méthode peu coûteuse et facile à mettre en œuvre.

Le dopage en Aluminium a été réalisé de deux façons soit en ajoutant de l' AlCl_3 à la solution de Zn soit en mélangeant le gel obtenu à l'alumine avant l'étape de recuit, On a constaté que les deux méthodes de dopage donnent des résultats très similaires.

Le dopage des nanopoudres de ZnO avec Al_2O_3 ou bien avec AlCl_3 a montré une certaine diminution de la taille des grains avec la concentration du dopant, pour les deux méthodes et une valeur constante. Avec cependant une taille de grains plus grande pour les poudres dopées avec AlCl_3 .

Les poudres fabriquées ont été analysées par plusieurs techniques:

La caractérisation par diffraction aux rayons X a montré que les poudres synthétisées de ZnO cristallisent dans une structure hexagonale würtzite.

Le calcul de la taille des grains a montré que celle-ci est d'un ordre nanométrique.

L'étude par microscopie électronique à balayage a montré que l'aspect des poudres des deux séries est aucun différent complètement.

La caractérisation spectroscopique par IR a permis de révéler toutes les liaisons chimiques existant dans les nanopoudres de ZnO pures et dopées, ces liaisons sont similaires pour les deux séries, on notera en particulier les liaisons de Zn-O, on a observé également les liaisons hydroxyde et oxyde de carbone, ces deux dernières sont dues aux conditions de préparation. Il faudra revenir à partir de ces résultats la confirmation de ce qu'on a trouvé par DRX.

L'analyse par UV-Vis, a permis de mettre en évidence la forte transparence de nos poudres dans le domaine de l'ultraviolet et du visible. Le calcul de l'énergie du gap E_g , en utilisant la méthode de la 2^{ème} dérivée, montre la diminution de E_g à forte concentration en Al. Ceci confirme les résultats de DRX énoncés.

Référence

-
- [1] M. Claude J.A. Nanomaterials: “ the state of the art” .High.Temp.Chem.Processes Vol.3 p467-480 (1994).
- [2] S. Azem Frittage réactionnel en phase liquide des mélanges ternaires W-(Co,Ni)-C
Thèse de doctorat d'état, Université de Tizi Ouzou (2005).
- [3] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan , C. D. Van, first principles of point defects in ZnO,
Phys. Rev. B, 61, 15019-15027 (2000).
- [4] W. Y. Liang and A.D. Yoff, Transmission spectra of ZnO single crystal, Phys. Rev. Lett.
20, 59-62(1968).
- [5] W. Li, D. Mao, F. Zhong, X. Wang, X.Liu, S. Zou and Q. Li and J. Xu, Characteristics of
ZnO: Zn phosphor thin films by post deposition annealing, Nucl. Instrum. Methods.
Phys. Res.; B- Beam interaction with materials and atome, 69, 59-63(2000).
- [6] P. Fons., K. Iwata, S. Niki, A. Yamad and K. Matsubala, Growth of higher quality
epitaxial ZnO on αAl_2O_3 , J. Cryst. Growth 201-202, 627- 632(1999).
- [7] C. R. Gorla, N. w. Emanetoglou, S. Lang, W. E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback and H. Shen,
f, J. Appl. Phys, 85, 25595(1999).
- [8] A. Chari, A. Chaieb, F. Mahcene and M. Malik, Pure and Al Doped ZnO Nano Powders,
X-Ray and Infra red Analysis, Souss Tunisia ,ICCMREA 18-22 January 2014.
- [9] M. C. Markham, M. C. Hannan and S. W; Evans, Factor Influencing the Oxidation of
Phenols Catalyzed by Zinc Oxide and Light, J. Am. Chem. Soc., 76(3), 820-823(1954).
- [10] H. Yoshiki, K. Hashimoto and A. Fujishima, Reaction Mechanism of Electrodes Metal
Deposition using ZnO Thin Films(1): Process of Catalyst Formation. J. of The
Electrochem. Soc. Vol 142, Issue 2, 428-432(1995).
- [11] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol., 35
1193(2000).
- [12] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 3518(2012).
- [13] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, Thin soild films, 366 -107(2000).
- [14] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y.

- Se Solid State Commun., 103- 459(1997).
- [15] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, Journal of Applied Physics, 98, 041301(2005).
- [16] M. Matsuoka, Non-ohmic properties of zinc oxide ceramics. Japan. J. Appl.Phys. 10(6)736-746, (1971).
- [17] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phy, 31-71 (1998).
- [18] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
- [19] D. R. Clarke, Varistor ceramics, J.Am.Cer.Soc., Vol.83 (3), pp. 485-502,(1999).
- [20] L.M. Levinson, and H.R. Philipp, Zinc oxide varistors- A review. Ceram.Bull., 65, 639-646,(1986).
- [21] Z. Zhen, K. Kato, T. Komaki, M. Yoshino, H. Yukawa, M. Morinaga and K. Morita, Effects of dopants and hydrogen on the electrical conductivity of ZnO. J.Eur.Ceram.Soc, Vol. 24 pp. 139-146,(2004).
- [22] Komatsu, Y. Moriyoshi, and N. Seto, Yogyo Kyokaishi 77, 347 (1969).
- [23] F.A. Selim, T.K. Gupta, P.L. Hower and W.G. Carlson, Low voltage ZnO varistor: Device process and defect model. J.Appl.Phys., Vol.51 (1) pp 765-768 (1980).
- [24] Y.L. Tsai, C.L. Huang and C.C. Wei, Improvement of nonlinearity in a ZnO varistor by Al₂O₃ doping, J.Mat.Scie.Lett., Vol.4, pp. 1305-1307 (1985).
- [25] S. Bernik et N. Daneu, Characteristics of ZnO based varistor ceramics doped with Al₂O₃, J. Eur. Ceram.Soc., (2007).
- [26] K. Gupta Tapan, Applications of zinc oxide Varistors. J.Am.Ceram.Soc., 73(7), 1817-1840(90).
- [27] W. Mao-Hua, Ke-Ao Hu, Bin-Yuan Zhao, Zhang Nan-Fa, Electrical characteristics

- and stability of low voltage ZnO varistors doped with Al, Mater. Chem. Phys, Vol.100, pp 142-146 (2006).
- [28] S. Zouhair, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, Thèse de Doctorat, Université d'Angers, Université d'Ibn Tofail, (2007).
- [29] S. Singha, J. Kaur, T. Namgyal, R. Sharma. Physica B 407, 1223–1226(2012).
- [30] T. L. Chu, S. S. Chu, Solid-State Electronids, 38, 533 (1995).
- [31] T. Tatsumi, M. Fujita, N. Kavamoto, M. Sasajima, Y. Horikoshi, J. Appl. Phys. 43, 2602(2004).
- [32] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. Ind. Eng. Chem. Res., 34, 2981 (1995).
- [33] N.Y. Garces, L Wang, L Bai, NC Giles, LE Halliburton, and G Cantwell. Applied Physics Letters, 81(4) , 622-624(2002).
- [34] C.J. Youn, T.S. Jeong, M.S. Han and J.H. Kim, Optical properties of Zn-terminated ZnO bulk, J. Crys. Growth, Vol.261 pp. 526-532 (2004).
- [35] K. Laurent, Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (d-Bi₂O₃ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique, thèse de Doctorat, université Paris Est (2008).
- [36] Wagner et al., Z. Phys. Chem. 11, 163 (1930).
- [37] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, Thin Solid Films, 386, 267 (2001).
- [38] Y.S. Park, J.R. Shneider, Journal of Applied Physics, 39, 3049 (1968).
- [39] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348, 165 (1999).
- [40] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys. 288–290,(1998).
- [41] T. L. Phan, R. Vincent, D. Cherns, N. X. Nghia, V V Ursaki. Nanotechnology 19

- 475702 (10pp) (2008).
- [42] N.E. Sung, S.W. Kang, H. J. Shin, H. K. Lee, I. J. Lee / *Thin Solid Films* 547
285–288(2013).
- [43] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Application", second edition (Oxford).
- [44] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *App. Phys. Lett.*, 79,943 (2001).
- [45] V. Wagon, *Optical Properties of Semiconductors Quantum Dots*, Springer Tracts in
Modern Physics, Berlin (1996).
- [46] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci. & Tech.*, 70, 2230 (1997).
- [47] T. R. Rubin, J. G. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J. Am. Chem.*, 57, 2850 (1953).
- [48] H. Woshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 428 (1995).
- [49] Z.L. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 R829–R858(2004) .
- [50] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage_\(semi-conducteur\)](http://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage_(semi-conducteur)).
- [51] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo and T. Steiner, *Recent progress in processig
and properties of ZnO, Superlattices and Microstructures*, Vol.34 (1-2), pp. 3-32 (2003).
- [52] J. C. Valmalette, L. Lemaire, G. L. Hornyak, J. Dutta and H. Hofmann : *Analisis* 24 (6) ;
M 7-25 (1996).
- [53] M. Wautelet : *Les nanotechnologie*. Dunod, Paris (2003).
- [54] G.C. Hadji panayis and R.W. Siegel, "Nanophase Materials "Synthesis – Properties –
Applications", Serie E: Applied Science, Vol.260, Kluwer Academic Publishers,
Dordrecht, *Proceddings of NATO advanced study institute on Nanophase Materials
"Synthesis –Properties–Applications"*, Corfu, Greece 20 June –2Juillet (1993).
- [55] J.E. Bowen, K. Tari, V.L. Cohin, R.P. Alivisatas; *J. Phys. Chem.* 98, 4109 (1994).
- [56] M. G. Bawendi, A. R. Konan, M. L. Stengewald, L. E. Brus; *J. Chem. Phys.* 91 (1989).
- [57] S. J. Xuand, S. J. Chua, B. liu, L. M. Gan, C. H. Chew, G. Q. Xu ; *Appl. Phys. Lett.* 73,
427 (1998).
- [58] E. J. C. Dawnay, M.A. Fardad, M. Green, E. M. Yeatman; *J. Mater. Res.* 12, 30 (1997).
- [59] N. Pinna, K. Weiss, J. Urban, M. P. Pileni; *Adv. Mater.* 13, 4 (2001).
- [60] D. Nsheva, C. Raptis, Z. Levi, Z. Popovic, I. Hinic ; *J. of Luminescence* 82,

- 233,16(1999).
- [61] K. Senthil, D. Mangalaraj, S. K. Narayandass, *Appl. Surface Science* 169-170, 476 (2001).
- [62] Y. Leprince, G.Y. Wang, X.Z. Zhang, D.P. Yu, *Journal of Crystal Growth*, 287, 89 (2006).
- [63] Y.J. Xing, Z.H. Xi, Z.Q. Xue, X.D. Zhang, J.H. Song, R.M. Wang, J. Xu, Y. Song, S.L. Zhang, D.P. Yu, *Applied Physics Letters*, 83, 1689 (2003).
- [64] P.X. Gao, Z.L. Wang, *Applied Physics Letters*, 84, 2883 (2004).
- [65] P.X. Gao, Y. Ding, W.J. Mai, W.L. Hughes, C.S. Lao, Z.L. Wang, *Science*, 309, 1700 (2005).
- [66] X.Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, Z.L. Wang, *Science*, 303, 1348 (2004).
- [67] S.Yoshioka, F. Oba, R. Huang, I. Tanaka, T. Mizoguchi, T. Yamamoto, *Journal of Applied Physics* 103, 014309(2008).
- [68] L. E. Brus – *J. Chem. Phys.*, 80, 4403 (1984).
- [69] C. Kittel – *Physique de l'état solide*. Dunod (1983).
- [70] R. H. Kodama, A. E. Nash, F. E. Spada, and A. E. Berkowitz: *NATO Advanced Study Institute on Nanophase Materials*, G. C. Hadjipanayis and R. W. Seigel (eds.), Kluwer Academic Publishers: 101 (1994).
- [71] P. Costa: *Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux Métalliques*, M 4027.
- [72] Bardshey, D. T. J. Hurler and J. B. Mullin: *Crystal growth a Tutorial approach*, N. Holland (1979).
- [73] A. Rouanet, G. Pichlin, C. Roucan, E. Snoech and C. Monty: *Academic Publishers*, Dordrecht, Netherlands Series E: *Applied Science* 260: 85 (1994).
- [74] A. Ekimov: *Journal of luminescence* 70: 1-20 (1996).
- [75] A. Ejiri and A. Hatano: *Ins. Phys. Conf. ser.*, 193: 77 (1992).

- [76] C. W. Bunn and H. Emmett: Discussions of the Faraday Society 5: 119-132 (1949).
- [77] S. Zerfoss, L. R. Johnson and P. H. Egli: Discussions of the Faraday Society 5: 166-172 (1949).
- [78] A. N. Holden: Discussions of the Faraday Society 5: 312-315 (1949).
- [79] A. E. Ramanov: Properties of the defects in nanostructured materials, Russian Academy of sciences, Polytechniches kaja 26, St. Petersburg, Russia.
- [80] N. Boulares : Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine (Algérie) (2003).
- [81] C. Falah, L. Smiri-Dogguy, A. Driss and T. Jouini: Journal of Solid State 141: 486-491, N°SC987999 (1998).
- [82] K. K. Nanda and S. N. Sahu: Solid State Communications III (12): 671-674 (1999).
- [83] P. Andre : Thèse de doctorat, Université Paris et Marie Curie (Paris VI) (2001).
- [84] A. H. Nicola and K. Birgitta Whaley: Chemical Physics 210 (1-2): 117-133 (1996).
- [85] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, Phys.Rev., B 50, 10715 (1994).
- [86] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control, 481, 249 (2001).
- [87] J. Muller, S. Weissenrieder, Fresenius J. Anal. Chem., 349, 380 (1994).
- [88] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, Intergrated Ferroelectrics, 17, 339(1997).
- [89] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, Thin Solid Films, 451-452, 212 (2004).
- [90] E.M. Bachari, S. Ben Amor, G. Baud, M. Jacquet, Mat. Sci. Eng., B79, 165 (2001).
- [91] S. Giancaterina, S. Ben Amor, G. Baud, J.L. Gardette, M. Jacquet, C. Perrin, A. Rivaton, Polymer, 43, 6397 (2002).
- [92] H. Anma, Y. Yoshimoto, M. Tanaka, H. Takatsuka. Y. Hatanaka, Jpn. J. App. Phys.,

- 40, 6099 (2001).
- [93] E. Fortunato, P. Nunes, D. Costa, D. Brida, I. Ferreira and R. Martins, *Vacuum*, 64, 233 (2002).
- [94] C. Guizard, Ecole d'été sol-gel, Tome 1. Centre National de la recherche Scientifique, Oleran 15-20 septembre (1991).
- [95] http://www.iwt-bremen.de/wt/wb/solgel/verfahren_fr.php.
- [96] M. Bathat thèse de Doctorat, Lyon (1992).
- [97] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, *J. Mater. Chem.* 7, 859 (1997).
- [98] S. Rabaste, thèse de doctorat, université Claude Bernard – Lyon 1 (2003).
- [99] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry*, 18, 259 (1988).
- [100] S. Sallard, Thèse de doctorat, Ecole normal supérieur de Cachan (2004).
- [101] tel-00768240, version 1 - 21 Dec 2012.
- [102] Elaboration et Caractérisation des Matériaux Magnétique Nanocristallins, Souriau Sammar.
- [103] Elaboration par Différentes Méthodes et Etude Optique de Poudres Nanocristallines de ZnO pur et Dopé par Différents Oxydes. Thèse de Doctorat d'état, Université Constantine 1 (Algérie) (2012).
- [104] (Scopus Octobre 2011, mots clés : "Precipitation method" AND "ZnO nanoparticles").
- [105] Kim, K.D.; Choi, D.H.; Choa, Y.H.; Kim, H.T. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2007, 311, 170-173.
- [106] He, Y. J. *China. Part, 2*, 168-170, 2004.
- [107]) Singbal, M.; Cbbabra, V.; Kang, P.; Shah, D. O. *Mater. Res. Bull.*, 32, 239-247, 1997
- [108] Zhou, H. L.; Li, Z. *Mater. Chem. Phys.*, 89, 326-331, 2005.
- [109] Takahashi, S.; Wada, H.; Noguchi, A.; Odawara, O. *Mater. Lett.*, 62, 3407-3409, 2008.
- [110] Ge, M. Y.; Wu, H. P.; Niua, L.; Liu, J. F.; Chen, S. Y.; Shen, P. Y.; Zeng, Y. W.; Wang, Y. W.; Zhang, G. Q.; Jiang, J. Z. *J. Cryst. Growth.*, 305, 162-166, 2007.

- [111] S. Zandi, P.Kameli, H.Salamati, H.Ahmadvand, M.Hakimi, *Physica B.* 406, 3215–3218 (2011).
- [112]. S.M. Pawar, A.V. Moholkar, C.H. bhosale, *Materials Letters* 61,1034–1038,(2007).
- [113] M.V.Artemyev, V.Sperling, U.Woggon, *J. Crystal Growth* 184/185, 374 (1998).
- [114] Al.L. Efros, Interband absorption of light in a semiconductor sphere
Sov, *Phys. Semicond.*16, 772-775(1982).
- [115]Y.Kayanuma.Quantum-zise effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystallites with spherical shape.*Phys .Rev.B* 38, 9797-9805(1988).
- [116] S.Schmitt-Rink.Theory of the linear and nonlinear optical propertiesof semiconductor microcrystallites. *Phys .Rev.B* 35, 8113-8125(1987).
- [117]Y.Z.,Hu.;M.lindberg;S.W.Koch.Theory;of,optically,excited,intrinsic semiconductor quantum dots. *Phys .Rev.B* 42, 1713-1723(1990).
- [118] .Y. Kayanuma. *Phys .Rev B* 38, 9797-9805, (1988).
- [119] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Application", second edition (Oxford).
- [120] Xu Zi-qiang. Deng Hong. Li Yan, Cheng Hang, *Materials Science in Semiconductor Processing* 9,132–135 (2006).
- [121] S.H. Jeong, B.N. Park, S.-B. Lee, J.-H. Boo, *Surface & Coatings Technology* 201, 5318–5322 (2007).
- [122] R.K. Shukla, Anchal Srivastava, Atul Srivastava, K.C. Dubey, *Journal of Crystal Growth* 294, 427–431 (2006).

Abstract:

Nanomaterials present new physical properties which open up promising prospects in terms of application, whether in the field of magnetism, mechanics, catalysis or optics. This aroused our interest with, however, a certain demarcation from previous studies, almost all carried out on thin films of ZnO. The novelty is that our study focused on zinc oxide in the form of nanopowders, with the objective of developing and then investigating the structural and optical properties as well as the morphology of these nanopowders.

For this we have developed nanopowders by chemical sol-gel method, these nanopowders and doped with different proportions of aluminum oxide and aluminum chloride by diffusion method at calcination temperatures of 450, 500, 700, 750 and 900 degrees Celsius. The investigation was carried out by: X-ray, SEM, UV-visible, and infrared diffraction. The results showed that the powders have a hexagonal structure (wurtzite) and are of nanometric arrangement. Solid solutions in which no new phase appears at 450 and 500 ° C, and this at low dopant, either starting from the doping of 7 percent or more, and at temperatures of 750 and 900 degrees Celsius, it shows a new phase of the spinel. Inoculation of ZnO nanopowders with aluminum oxide or chloride showed a decrease in grain size with an increase in concentration during spiking, and an increase in the effect of calcination temperature also showed an increase in grain size and a sharp increase in doping.

A scanning electron microscope study showed that nanopowders have a spherical shape. Its size decreases with the increase in the doping rate of aluminum.

UV-visible characterizations show that the doped ZnO powders show an absorption edge around 380 nm. An optical gap decreases when aluminum is added.

In conclusion, the nanopowders prepared reveal a good structural quality and a functional and optical aptitude for the application of these powders in the optoelectronic field.

Key Words : ZnO, Al₂O₃, Infra Red, Sol-gel, SEM, ZnAl₂O₄

تحضير ودراسة المساحيق النانوبلورية لأكسيد الزنك النقي والمطعم بأكسيد الألمنيوم و كلوريل الألمنيوم

ملخص:

تظهر المواد النانوية nanopoudre خواصًا فيزيائية جديدة تفتح آفاقًا واعدة من حيث التطبيق سواء في مجال المغناطيسية أو الميكانيك أو الحفز أو البصريات هذا اهتمامنا ، فالدراسات السابقة كانت منصبة جلها على الشرائح الرقيقة لـ ZnO والجديد هو أن دراستنا لأكسيد الزنك ركزت على أكسيد الزنك في شكل مساحيق نانوية nanopoudre بهدف التطوير ثم التحقيق في الخصائص التركيبية والبصرية بالإضافة إلى مورفولوجيا هذه المساحيق النانوية nanopoudre .

لهذا قمنا بتطوير المساحيق النانوية بطريقة sol-gel الكيميائية ، هذه المساحيق النانوية وتم تطعيمها بنسب مختلفة من أكسيد الألمنيوم وكلور الألمنيوم بطريقة الانتشار عند درجات حرارة تكليس 450 , 500 , و700 750 و 900 درجة مئوية. تم إجراء التحقيق بواسطة: حيود الأشعة السينية ، SEM ، الأشعة فوق البنفسجية المرئية ، والأشعة تحت الحمراء .

هي ذات ترتيب نانوي أظهرت النتائج أن المساحيق لها هيكل سداسي (würtzite) وفي الحالة الصلبة او المحلول لا تظهر فيها أي مرحلة جديدة سواء عند 450 او 500 درجة مئوية وهذا عند التطعيم المنخفض.

اما ابتداء من التطعيم 7 بلمئة فما فوق وعند درجات الحرارة 700 و750 و900 درجة مئوية فانه يظهر طور جديد للسبينل.

أظهر تطعيم مساحيق ZnO النانوية مع اكسيد او كلور الألمنيوم انخفاضًا في حجم الحبوب مع زيادة التركيز في التطعيم كما يظهر زيادة تأثير درجة حرارة التكليس زيادة في حجم الحبوب وزيادة حادة في الشدة

أظهرت دراسة المجهر الإلكتروني الماسح أن المساحيق النانوية لها شكل كروي يتناقص حجمها مع زيادة معدل منشطات الألمنيوم. تظهر الخصائص المرئية للأشعة فوق البنفسجية أن مساحيق ZnO المطعمة تظهر حافة امتصاص حوالي 360 نانومتر. تقل الفجوة الضوئية عند إضافة الألمنيوم

في الختام ، فإن المساحيق النانوية التي يتم تحضيرها تكشف عن جودة هيكلية جيدة وملائمة وظيفية وبصرية لتطبيق هذه المساحيق في المجال الإلكتروني البصري.

الكلمات الدالة : اكسيد الزنك, اكسيد الألمنيوم , السول جال , الأشعة تحت الحمراء , طور السبينل

Résumé

Les nanomatériaux présentent de nouvelles propriétés physiques qui ouvrent des perspectives prometteuses en termes d'application, que ce soit dans le domaine du magnétisme de la mécanique, de la catalyse ou de l'optique. Ceci a suscité notre intérêt avec cependant, une certaine démarcation par rapport aux études précédentes, portées presque toutes sur les couches minces de ZnO. La nouveauté est que notre étude était axée sur l'oxyde de zinc sous forme de nanopoudre, avec comme objectif l'élaboration puis l'investigation des propriétés structurales et optiques ainsi que la morphologie de ces nanopoudres.

Pour cela nous avons élaboré les nanopoudres par méthode chimique sol-gel, ces nanopoudres et dopé par différentes proportions d'oxyde d'aluminium et de chlore d'aluminium par méthode de diffusion à des températures de calcination de 450, 500, 700, 750 et 900 degrés Celsius. L'investigation a été réalisée par : diffraction des rayons X, MEB, UV-visible, et infrarouge.

Les résultats ont montré que les poudres ont une structure hexagonale (würtzite) et sont de disposition nanométrique Solutions solides dans lesquelles aucune nouvelle phase n'apparaît à 450 et 500 ° C, et ceci à Faible dopant, soit à partir de la dopage de 7 pour cent ou plus, et à des températures de 750 et à 900 degrés Celsius, il montre une nouvelle phase du spinelle. L'inoculation de nanopoudres de ZnO avec de l'oxyde d'aluminium ou du chlore a montré une diminution de la taille des grains avec une augmentation de la concentration lors du dopage, et une augmentation de l'effet de la température de calcination a également montré une augmentation de la taille de grains et une forte augmentation de la dopage.

Une étude au microscope électronique à balayage a montré que les nanopoudres ont une forme sphérique. Sa taille diminue avec l'augmentation du taux de dopage de l'aluminium.

Les caractérisations par UV-visible montre que les poudres de ZnO dopées relèvent un bord d'absorption aux environs de 360 nm. Un gap optique diminue qu'on ajoutait de l'Aluminium.

En conclusion, les nanopoudres préparées révèlent une bonne qualité structurale et une aptitude fonctionnelle et optique à l'application de ces poudres dans le domaine optoélectronique.

Mots Clés : ZnO, Al₂O₃, Infra Rouge, Sol-gel, MEB, ZnAl₂O₄