

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mentouri de Constantine

Faculté des Sciences

Département de Physique

THESE

Pour obtenir le titre de

DOCTORAT D'ETAT EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique du Solide

Option : Semiconducteurs

TITRE :

**ELABORATION, ETUDE NANOSTRUCTURALE ET PROPRIETES
ELECTRIQUES DE NANOMATERIAUX DU SYSTEME ZnO - Bi₂O₃**

Présentée par

TOUNSIA AIT AHCENE

Le 13/06/ 2007

Devant le jury :

Mohamed Salah AIDA	Professeur	Université Mentouri de Constantine	Président
Amor DJEMEL	Professeur	Université Mentouri de Constantine	Directeur de thèse
Claude MONTY	Directeur de recherche	CNRS/PROMES (Font Romeu) France.	Examineur
Nassima BENBRAHIM	Professeur	Université UMMTO Tizi Ouzou	Examinatrice
Saad HAMZAOU	Professeur	Université USTO Oran	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé essentiellement dans deux laboratoires : LAMEC (université de Tizi-Ouzou) et au laboratoire PROMES (Odeillo, France).

Je tiens à remercier Mr Said Yefsah, Professeur de chimie à l'université de Tizi Ouzou et Directeur du laboratoire de matériaux, électrochimie et corrosion (LAMEC) m'avoir permis de réaliser mon travail de recherche dans son laboratoire et de m'avoir aidé sur le plan scientifique, il trouve ici ma gratitude.

Je remercie Mr Claude Monty, Directeur de recherche au laboratoire PROMES (Font Romeu, France) de m'avoir accepté dans son laboratoire afin de finaliser mon travail de recherche, et suivi mon travail de près : rédaction d'articles et de ma thèse.

Je remercie Mr Djemel Amor Professeur à l'université Mentouri de Constantine d'avoir suivi mon travail de recherche pendant toutes ces années.

Je remercie Mr M.S.Aida, Professeur à l'université Mentouri de Constantine d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je remercie Mr S.Hamzaoui, Professeur à l'université d'Oran, d'avoir accepté d'être membre de jury de ma thèse.

Je tiens à remercier Mme Benbrahim N. professeur à l'université de Tizi Ouzou pour son encouragement pour effectuer ce travail de thèse et d'avoir accepté d'être membre de jury de ma thèse.

Je tiens à remercier Melle Boukhalfa Chahrazed, Maître de conférence à l'université de Constantine pour son aide et son soutien moral et Mr Boudaren Chaouki, Maître de conférence à l'université de Constantine, pour son aide, sans oublier les membres du laboratoire LPCSC de l'université Mentouri de Constantine, Mr Guergouri, Sofiane, Oiza et Saliha pour leur aide.

Je ne dois pas oublier mes collègues du laboratoire LAMEC qui m'ont soutenu dans mon travail, Messieurs S.Azem, A.Meziane, A. Kadri, Mr Megherbi, A. Chenna, Belhadi M. et Mme Dahmane Y, Mezeghrane A. et Hamadou L.

Janusz Fidelus et S. Yatsunenko et M. Godlewski, chercheurs à l'institut de physique à Warsaw (Poland), trouve ici ma gratitude pour l'aide qu'ils m'ont portée à ce travail de recherche (Microscopie électronique à balayage à effet de champ (FESEM), et les spectres de photoluminescence pour plusieurs échantillons).

Je tiens à remercier les membres du laboratoire PROMES : Flamand Raymond, Georges.Pichelin, Eric Beche, Olivier Lassalle, Patrice Charvin, François Sibieude, pour leur aide dans toutes analyses effectuées dans ce laboratoire, sans oublier Anie Autones, secrétaire du laboratoire PROMES pour sa sympathie et sa gentillesse.

Mme mansouri et Melle Meziane trouvant ici sympathie de m'avoir aider dans la partie de préparation de nanopoudres par Sol-Gel, sans oublier Mme Beggah Y. et Mr Bounar, chercheurs à l'université de Jijel.

DEDICACES

Je dédie ce travail à

Mon père

Ma mère

Mes sœurs

Mes frères

A la mémoire de ma sœur SAMIA

Et

A la mémoire de mon frère IDDIR

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE

PARTIE I- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1- Thermodynamique des systèmes Zn-O, Bi-O et ZnO-Bi₂O₃

I-1-a - Système Zn-O	3
- Introduction	3
- Diagramme d'Ellingham de ZnO	3
- Pression d'oxygène de dissociation de l'oxyde de zinc	4
- Calcul de la pression de zinc en fonction de la pression d'oxygène	5
- Diagrammes de volatilité du système Zn-O	7
- Ecart à la stœchiométrie de ZnO pur	11
- Propriétés de ZnO	14
I-1-b Système Bi-O	19
- Généralités	19
- Diagramme d'Ellingham de Bi ₂ O ₃	21
- Pression d'oxygène de dissociation de l'oxyde de Bismuth	22
- Calcul de la pression de bismuth en fonction de la pression d'oxygène	23
- Diagrammes de volatilité du système Bi-O	25
- Propriétés de Bi ₂ O ₃	28
I-1-c Système ZnO-Bi ₂ O ₃	29
- Introduction	29
- Diagramme de phase ZnO-Bi ₂ O ₃	29
- Diagramme d'Ellingham	32
- Calcul des pressions de zinc et de bismuth en fonction de la pression d'oxygène	33
- Calcul de l'enthalpie de formation de ZnO et de Bi ₂ O ₃	34
- Diagrammes de volatilité du système ZnO- Bi ₂ O ₃	35
- Applications du système ZnO-Bi ₂ O ₃	36

I-2-Propriétés électriques de céramiques à base de ZnO et effet varistance

I-2-a- Caractéristiques I(V), effet varistance	39
- Mécanismes de conduction dans les varistances	41
- Influence de différents ajouts sur l'effet varistance	42
- Influence de la microstructure sur l'effet varistance	48
- Effet de la taille des grains sur l'effet varistance	48

<i>I-3- Défauts ponctuels dans ZnO pur et dopé</i>	50
Défauts ponctuels dans ZnO pur	50
Défauts ponctuels dans ZnO dopé	53

I-4- Nanomatériaux

Introduction	57
- Méthodes d'élaboration des nanomatériaux	57
- Méthodes de caractérisation des nanomatériaux	62
- Propriétés et applications des nanomatériaux	63

PARTIE II-METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II-1-Elaboration de nanopoudres et de nanomatériaux massifs 70

II-1-a - Elaboration de poudres nanométriques par SPVD	70
II-1-b- Elaboration de poudres nanométriques par Sol Gel (SG)	78
II-1-c- Elaboration des matériaux massifs par frittage	83

II-2- Méthodes de caractérisation 85

II-2-a- Diffraction des rayons X (XRD ou DRX)	85
II-2-b- Microscopie électronique à balayage (SEM ou MEB)	92
II-2-c- Microanalyse par sonde électronique (EPMA)	92
II-2-d- X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	93
II-2-e- Microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM ou MET)	96
II-2-f- Fluorescence X (XRF)	96
II-2-g- Photoluminescence (PL)	97

II-3- Mesures électriques 102

II-3-a- Mesure courant-tension I(V)	102
II-3-b- Spectroscopie d'impédance (IS)	104

PARTIE III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

III-1-Etude nanostructurale de nanopoudres de ZnO pur 109

III-1-a-Nanopoudres de ZnO pur préparées par SPVD	109
III-1-b-Nanopoudres de ZnO pur préparées par Sol-Gel	126
III-2-c- Elaboration et étude nanostructurale de nanopoudres Sol-Gel de ZnO-Bi ₂ O ₃	137
III-1-d- Evolution de la taille des grains des nanopoudres de ZnO pur au cours de recuits Successifs	138

III-2-Etude nanostructurale de nanopoudres à base de ZnO- Bi₂O₃ 141

III-2-a- Elaboration et étude nanostructurale de nanopoudres à base de ZnO- Bi ₂ O ₃	141
III-2-b- Etude des liaisons chimiques dans des mélanges de poudres : ZnO dopé au Bi ₂ O ₃ par XPS	152
III-2-c-Observations au microscope électronique à transmission (HRTEM)	165

III-3-Elaboration par frittage et caractérisation de matériaux massifs

III-3-a-Matériaux microstructurés	167
III-3-b-Matériaux nanostructurés	178

III-4- Propriétés électriques de matériaux du système ZnO-Bi₂O₃

III-4-a- ZnO dopé bismuth	181
III-4-b- Bi ₃₈ ZnO _{58+δ}	185
III-4-c-Nanocomposites Zn _{1-x} Bi _x O-Bi _{1-y} Zn _y O	187

III-5- Photoluminescence (PL) 190

III-5-a- Photoluminescence (PL) des nanopoudres de ZnO pur	190
III-5-b- Photoluminescence (PL) des nanopoudres de ZnO dopé par Bi ₂ O ₃	191

III-6- Interprétation et discussion des résultats 196

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 202

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 204

ANNEXES

Annexe 1 : Conductivité électrique de Bi ₂ O ₃	220
Annexe 2 : Nomenclature des échantillons analysés par XPS	227
Annexe 3 : Mesure de la densité par la méthode d'Archimède	228
Annexe 4 : Détermination de la taille des grains par DRX	230
Annexe 5 : Théorie sur la frittage des matériaux	240
Annexe 6 : Fours Solaires	246
Annexe 7 : Fiches JCPDS du système ZnO-Bi ₂ O ₃	248
Annexe 8 : Logiciel HSC	251

L'élaboration de poudres par vaporisation-condensation nécessite de connaître les paramètres pertinents des processus réactionnels qui en déterminent la cinétique. Parmi eux, les pressions partielles des éléments composant le matériau que l'on veut élaborer. Dans notre étude on s'intéresse aux oxydes ZnO et Bi₂O₃ et à leur combinaison.

Dans ce qui suit, on présente le calcul de pressions partielles des espèces métalliques (Bi et Zn) en fonction de la température pour différentes pressions d'oxygène, ainsi que les pressions de dissociation de ZnO et de Bi₂O₃ (diagrammes d'Ellingham), afin de comparer la stabilité des deux oxydes. On a aussi déterminé les diagrammes de volatilité des trois systèmes Zn-O, Bi-O et ZnO-Bi₂O₃.

1-a- Système Zn-O

1-a-1-Diagramme d'Ellingham de l'oxyde de zinc (ZnO)

Les réactions de formation de ZnO sont données par les équations (I-1 et I-2) regroupées dans le tableau (I-1) (Kubaschewski O. et al, 1979).

Température (K)	Réaction chimique	ΔG^0 (cal)
298-693	$\text{Zn(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{ZnO(s)} \dots\dots(\text{I-1})$	$\Delta G_1^0 = 84100 + 6,9.T.\log T - 44,14.T$
1170–2000	$\text{Zn(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{ZnO(s)} \dots\dots(\text{I-2})$	$\Delta G_1^0 = 115420 + 10,35.T.\log T - 82,38.T$

Le diagramme d'Ellingham de ZnO dans la gamme de température (298-2000)K, est donné par la figure (I-1)

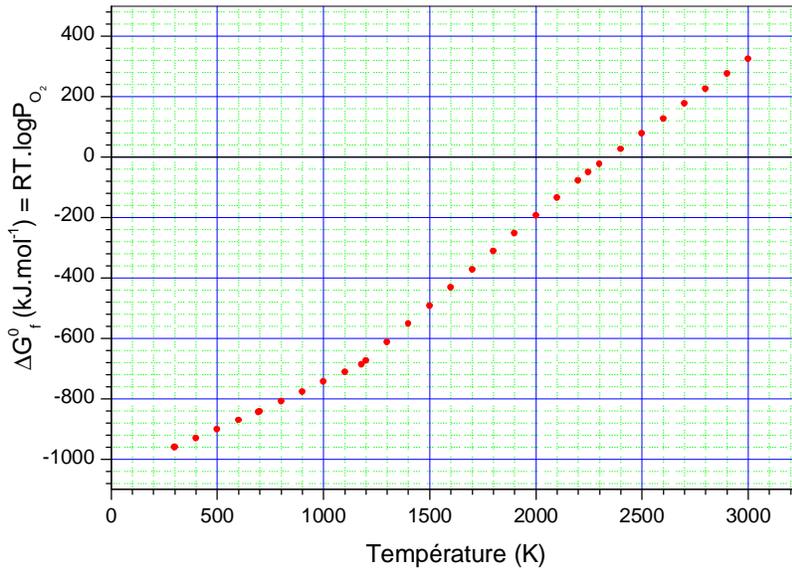


Figure (I-1) : Diagramme d’Ellingham de ZnO pur

1-a-2-Pression d’oxygène de dissociation de l’oxyde de zinc (ZnO)

A partir de l’équation (I-1), on peut écrire la constante d’équilibre de formation de ZnO par :

$$K_1 = \frac{a_{ZnO}}{a_{Zn} \cdot a_{O_2}^{1/2}} = \frac{1}{(P_{O_2}^{D,ZnO})^{1/2}} \Rightarrow (P_{O_2}^{D,ZnO})^{-1/2} = \exp \frac{-\Delta G_1^0}{RT} \dots\dots\dots I-3$$

Et ΔG_1^0 est l’enthalpie de formation de ZnO. (Kubaschewski O. et al, 1979).

$$P \Delta G_1^0 = -\frac{1}{2} R.T. \log P_{O_2}^{D,ZnO}$$

La pression d’oxygène de dissociation est déterminée à partir de l’équation (I-3)

$$\log P_{O_2}^{D,ZnO} = \frac{2\Delta G_1^0}{2,3.RT} \dots\dots\dots I-4$$

La courbe $P_{O_2}^{D,ZnO} = f(T)$ est donnée par le graphe suivant:(voir figure I-2)

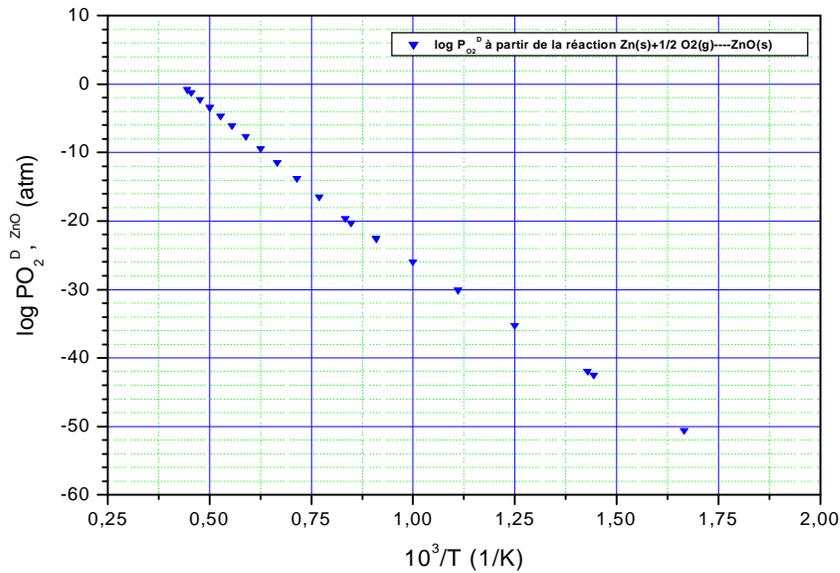


Figure (I-2) : Pression de dissociation de ZnO en fonction de la température.

1-a-3-Calcul de la pression de zinc en fonction de la pression d'oxygène

La courbe qui donne la pression de dissociation en fonction de la température est représentée sur la figure (I-2) :

La pression de zinc à l'état standard (Zn pur à l'état solide ou liquide suivant le domaine de la température) est donnée par les relations : O.Kubaschewski 1991

$$\log P_{Zn}^0 \text{ (atm)} = - 6676.T^{-1} - 1,27.\log T + 9,564 - \log 760 \quad (693 - 1180)K \dots\dots\dots I-5a$$

$$\log P_{Zn}^0 \text{ (atm)} = - 6956.T^{-1} - 0,92.\log T + 8,973 - \log 760 \quad (298 - 693)K \dots\dots\dots I-5b$$

cas 1 : Si $a_{ZnO} = 1$, $a_{Zn} = 1$ et $a_{O_2} = P_{O_2}$ on a : $K_1 = (P_{O_2}^{D,ZnO})^{-1/2}$ $\Rightarrow \log P_{O_2}^{D,ZnO} = \frac{2\Delta G_1^0}{2,3.RT} \dots\dots\dots I-6$

cas 2 : Si $a_{ZnO} = 1$, $a_{Zn} = \frac{P_{Zn}}{P_{Zn}^0}$ et $a_{O_2} = P_{O_2}$ $\Rightarrow K_1 = \frac{1}{(\frac{P_{Zn}}{P_{Zn}^0}).P_{O_2}^{1/2}} \dots\dots\dots I-7$

de (I-6) et (I-7) on obtient : $\frac{1}{(\frac{P_{Zn}}{P_{Zn}^0}).P_{O_2}^{1/2}} = \frac{1}{P_{O_2}^{D,1/2}} \Rightarrow P_{Zn} = P_{Zn}^0 \left(\frac{P_{O_2}^D}{P_{O_2}} \right)^{1/2} \dots\dots\dots I-8$

$$\Rightarrow \log P_{Zn}(\text{atm}) = \log P_{Zn}^0 + \frac{1}{2} \log P_{O_2}^{D, ZnO} - \log PO_2 \dots \dots \dots \text{I-9a}$$

Si on travaille sous air, à $P_{\text{air}}=1 \text{ atm}$ ($P_{O_2}=0,21 \text{ atm}$), la pression partielle de zinc est inférieure à la valeur précédente. En effet, en remplaçant P_{O_2} par la valeur de 0,21 atm dans la relation (I-9), on trouve la pression de zinc correspondante. (Figure I-3).

$$\log P_{Zn}(\text{atm}) = -6956T^{-1} - 0,92 \log T + 1/2 \log P_{O_2}^D + 8,973 - \log 760 - \log(0,21) \dots (298-693)\text{K} \dots \dots \dots \text{I-9b}$$

$$\log P_{Zn}(\text{atm}) = -6676T^{-1} - 1,27 \log T + 1/2 \log P_{O_2}^D + 9,564 - \log 760 - \log(0,21) \dots (693-1180)\text{K} \dots \dots \dots \text{I-9c}$$

$$\log P_{Zn}(\text{atm}) = (-6956 + 0,922 \Delta G_1^0) T^{-1} - 0,92 \log T + 6,77 \dots \dots \dots (298-693)\text{K} \dots \dots \dots \text{I-10a}$$

$$\log P_{Zn}(\text{atm}) = (-6676 + 0,22 \Delta G_2^0) T^{-1} - 1,27 \log T + 7,361 \dots \dots \dots (693-1180)\text{K} \dots \dots \dots \text{I-10b}$$

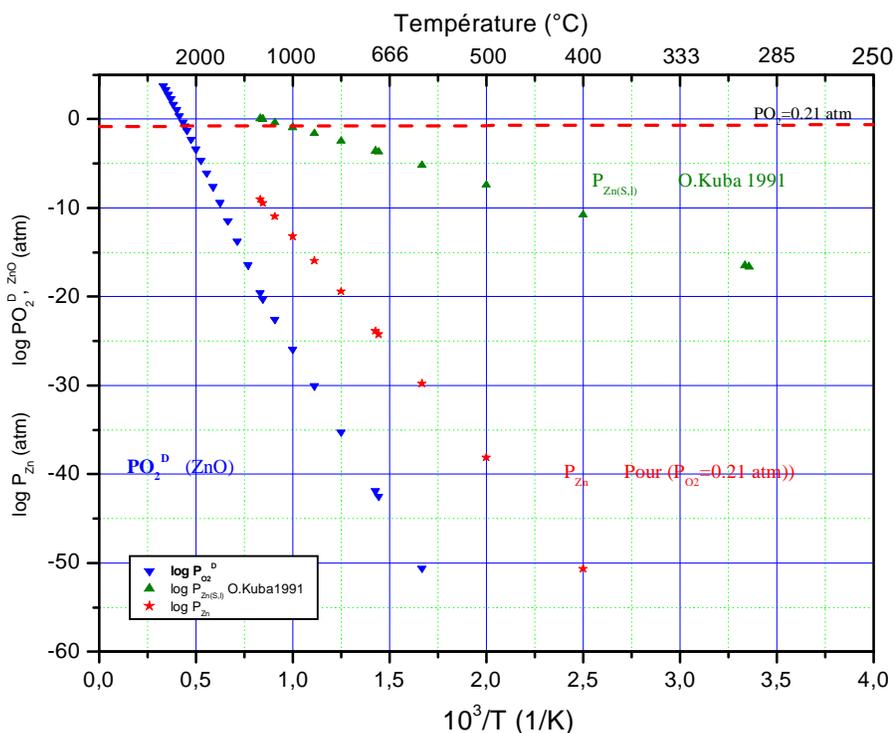


Figure (I-3) : Pressions partielles de zinc et d’oxygène à l’équilibre sous air et à la dissociation

I-a-3-Diagrammes de volatilité du système Zn-O

Le point de fusion de ZnO s'élève à $1975 \pm 25^\circ\text{C}$. Hüttig et al., (1932) indiquent que 1000°C est la température de sublimation, que certains auteurs associent à la décomposition de l'oxyde de zinc en zinc atomique et en molécules d'oxygène. ZnO se décompose avant son ébullition, et sa pression de vapeur vers le point de fusion est très basse (Paul A. and Acharya H.N., 1992).

La composition de la vapeur produite pendant le chauffage des composés peut être déterminée, en utilisant le logiciel HSC Chemistry 5.1, qui est un outil de calcul thermodynamique, il permet de calculer la composition et de donner la température de formation des différentes espèces présentes pour un système donné, on peut l'utiliser soit en fixant la température et en faisant varier la pression totale dans l'enceinte, ou bien en fixant la pression et en faisant varier la température. Ce logiciel a été utilisé pour déterminer la composition de la vapeur du système Zn-O.

D'après les figures (I-4a, I-4b, I-5, I-6 et I-7), on peut suivre l'évolution de la composition de la vapeur du système. On remarque que la décomposition de l'oxyde de zinc donne naissance à Zn(g), O(g) et O₂(g), espèces qui par la suite se recombinent à des températures qui dépendent de la pression totale de travail.

La température de formation de Zn(g) est de l'ordre de 1060°C , pour une pression totale de 10 Torr, cette température augmente avec la pression, elle passe à 1300°C à la pression de 1 atm. A pression élevée, on a tendance à former l'oxyde de zinc à l'état gazeux ZnO (g) en plus de Zn(g), O₂(g) et ZnO(s).

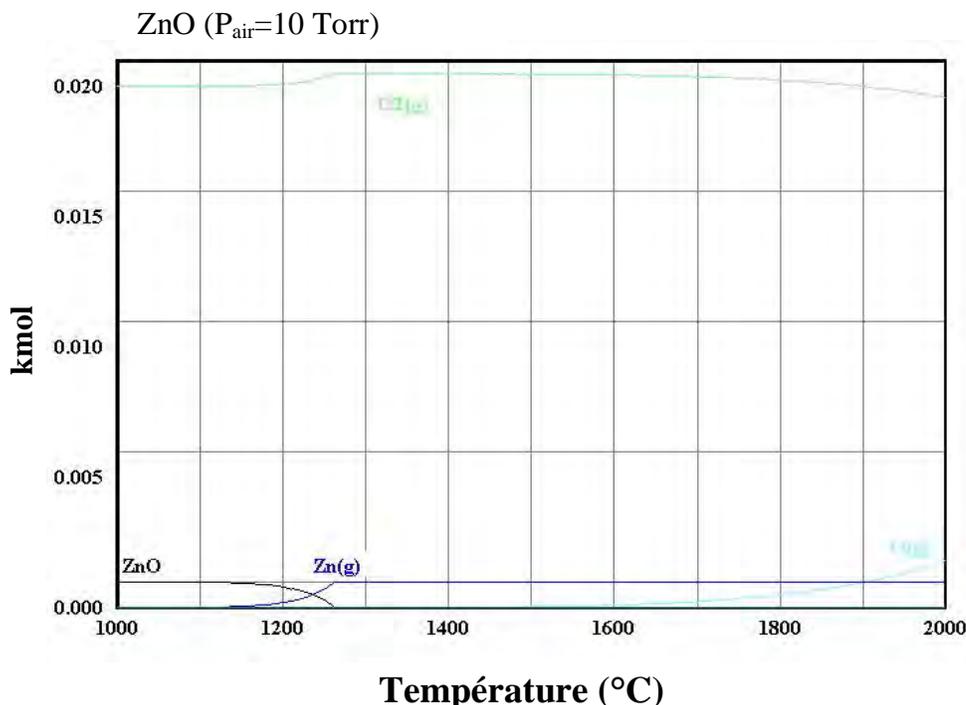


Figure (I-4a): diagramme de volatilité de ZnO à pression constante $P_{\text{air}}=10$ Torr.

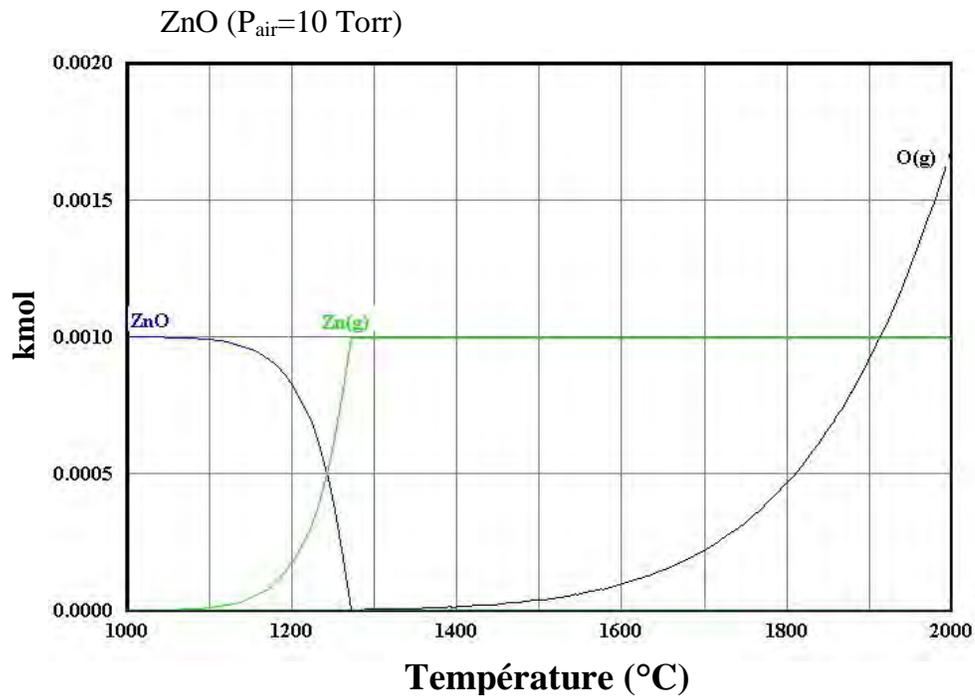


Figure (I-4b): diagramme de volatilité de ZnO à pression constante $P_{\text{air}}=10$ Torr.

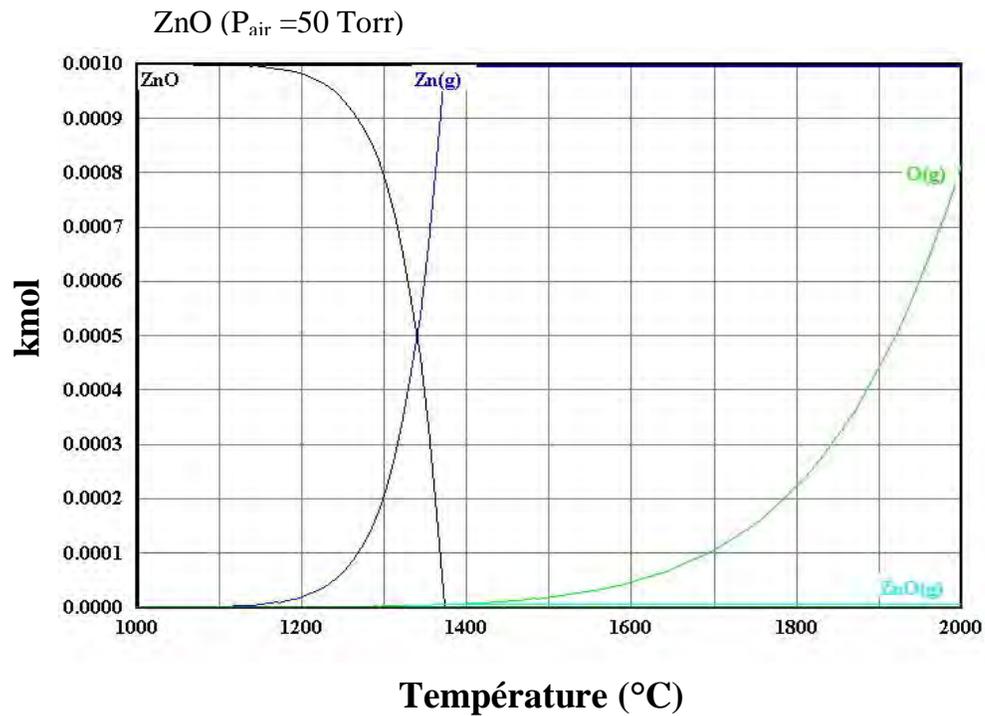


Figure (I-5): Diagramme de volatilité de ZnO à pression constante $P_{\text{air}}=50$ Torr.

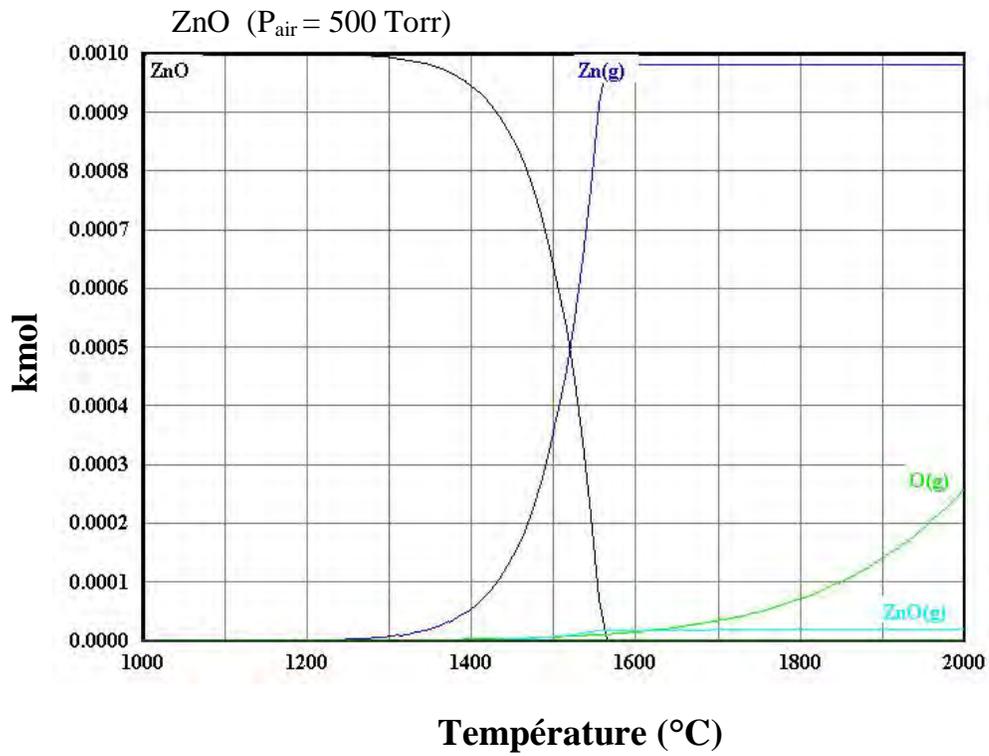


Figure (I-6): Diagramme de volatilité de ZnO à pression constante $P_{\text{air}} = 500 \text{ Torr}$.

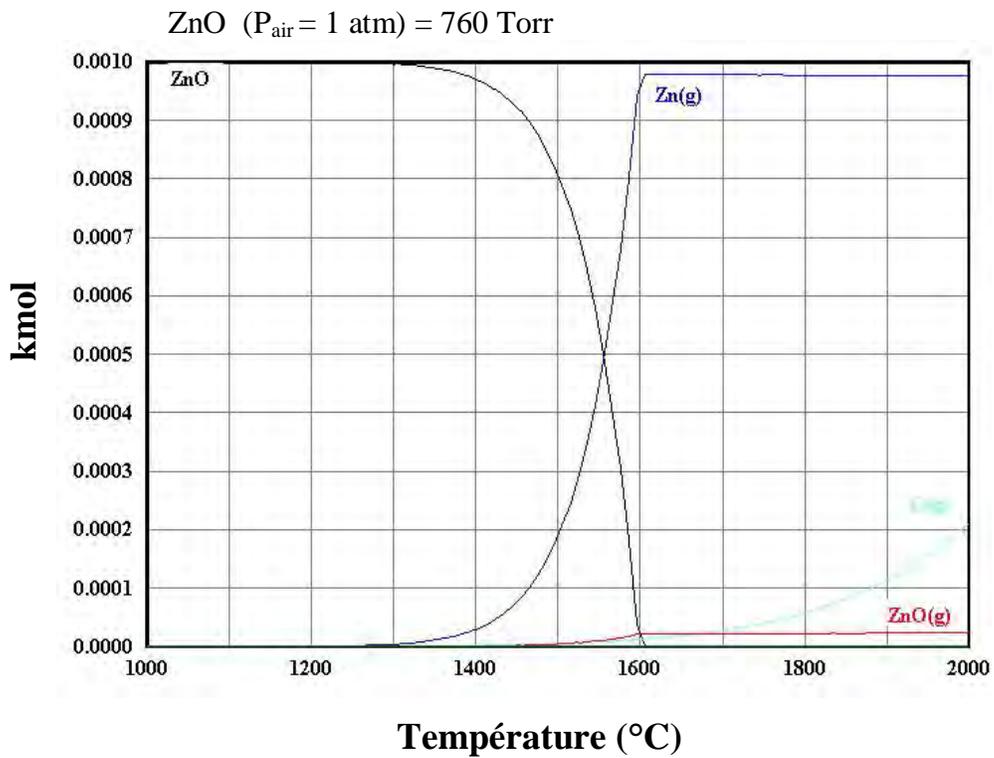


Figure (I-7): Diagramme de volatilité de ZnO à pression constante $P_{\text{air}} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$.

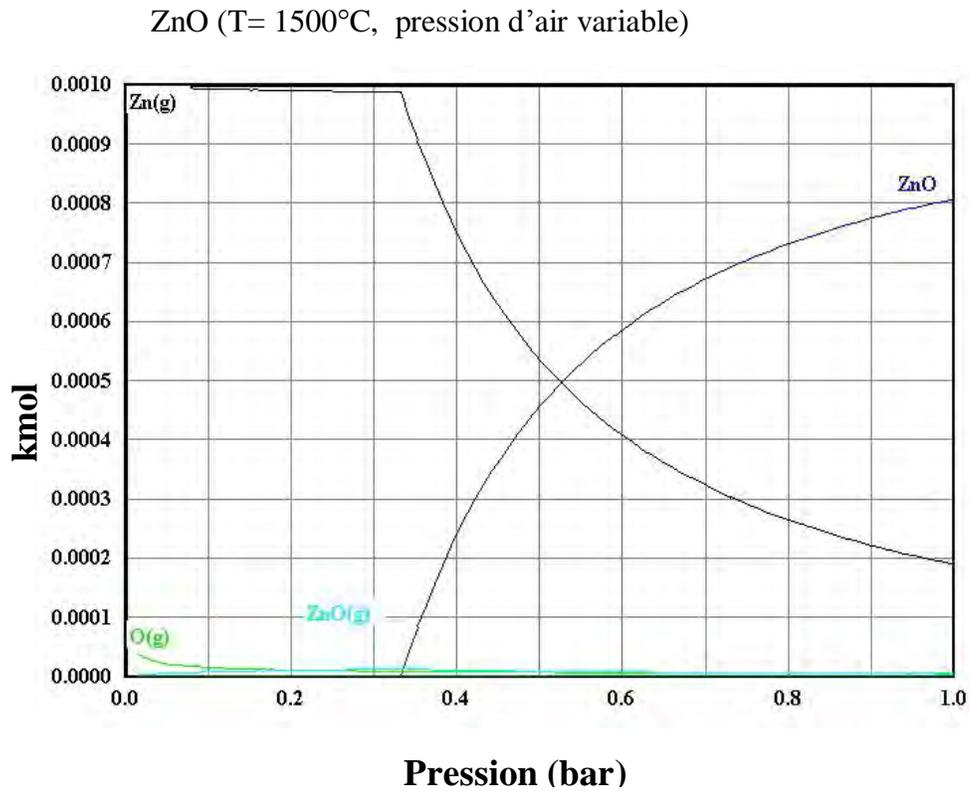
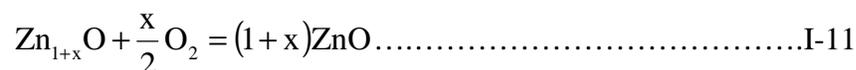


Figure (I-8): Variation de la composition en fonction de la pression à T=1500°C

On remarque d'après la figure I-8, que ZnO(s) qui se forme à partir de Zn(g) et O₂(g) après la décomposition de la pastille de ZnO pur, commence pour une température de 1500°C, vers la pression (P≈250 Torr).

I-a-5-Ecart à la stœchiométrie de ZnO pur

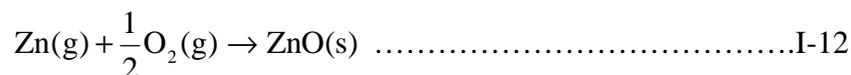
L'oxyde de zinc présente, ce qu'on appelle des écarts à la stœchiométrie, c'est à dire que le rapport entre les quantités de zinc et d'oxygène, idéalement égal à 1, peut prendre des valeurs très légèrement supérieures à l'unité. On dit que l'oxyde de zinc admet une sur-stœchiométrie en zinc (ou une sous-stœchiométrie en oxygène). Cette sur- stœchiométrie en zinc est plus ou moins importante selon la pression d'oxygène gazeux qui règne au dessus du solide. Ceci est dû à une réaction que l'on peut écrire sous la forme suivante :



on a désigné par Zn_{1+x}O la forme non- stœchiométrique de l'oxyde de zinc, ce qui est une façon d'exprimer que l'on a un excès de zinc par rapport à l'oxygène

Les propriétés physiques de ZnO sont liées à son écart à la stœchiométrie, beaucoup d'études ont été faite pour relier cet écart aux propriétés telles que ses propriétés électriques qui dépendent de la pression d'oxygène.

La formation de ZnO est régie par la réaction suivante :



Il n'est pas facile d'obtenir l'oxyde de zinc stœchiométrique, il présente toujours un excès de zinc ou bien un déficit d'oxygène. La formation d'interstitiels de zinc est facilitée par sa structure cristallographique ouverte (voir figure I-12).

La sur-stœchiométrie en zinc est due à la présence dans ZnO d'ions de zinc en positions interstitielles, à côté des ions de zinc en position normale. On constate que pour maintenir la neutralité électrique de l'oxyde de zinc il est nécessaire de prévoir deux charges négatives pour chaque ion de zinc ajouté. On verra (cf. chapitre I-3) qu'une partie de ces charges est fournie par des électrons.

Ruiping Wang et al. (1996) ont trouvé des valeurs de x dans Zn_{1+x}O toujours inférieures à 0,003. D'après Choi J. et C.H.Yo. (1976), les valeurs de x mesurées dans Zn_{1+x}O sous différentes pressions d'oxygène (1 à 10^{-6} atm) et différentes températures (400-1200°C) varient de 0,00824 à 0,066370. C'est d'après ces derniers auteurs que nous avons construit le diagramme T- P_{O_2} pour différentes valeurs de x pour l'oxyde de zinc (figures I-9 à I-11).

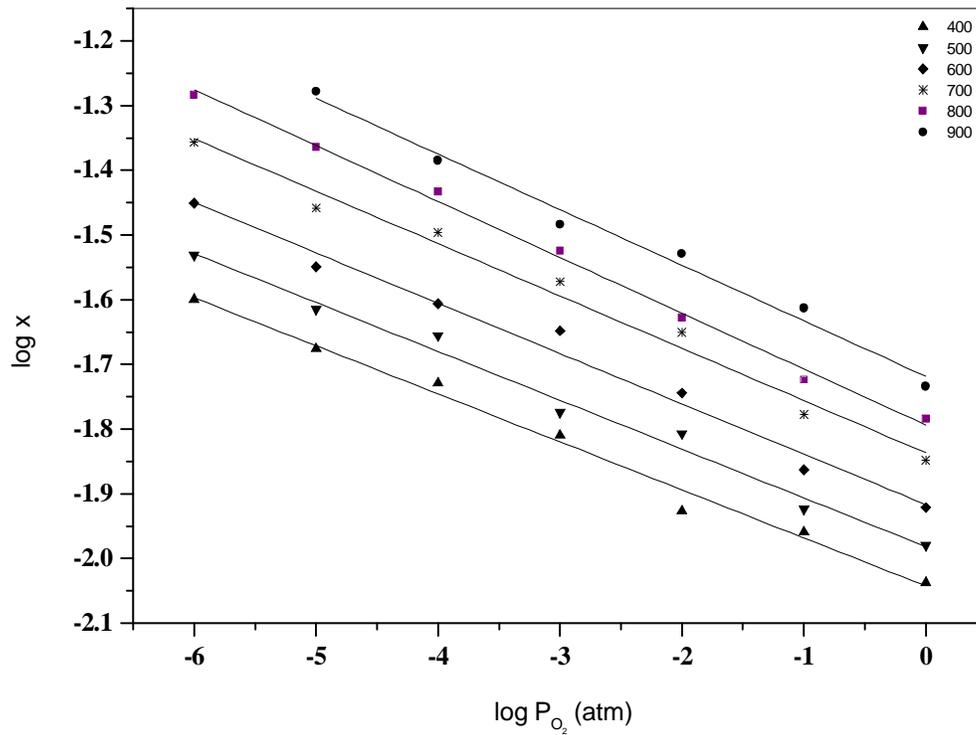


Figure I-1- 9 : Ecart à la stoechiométrie x de Zn_{1+x} en fonction de la pression d'oxygène PO_2 et de la température T ($^{\circ}C$).

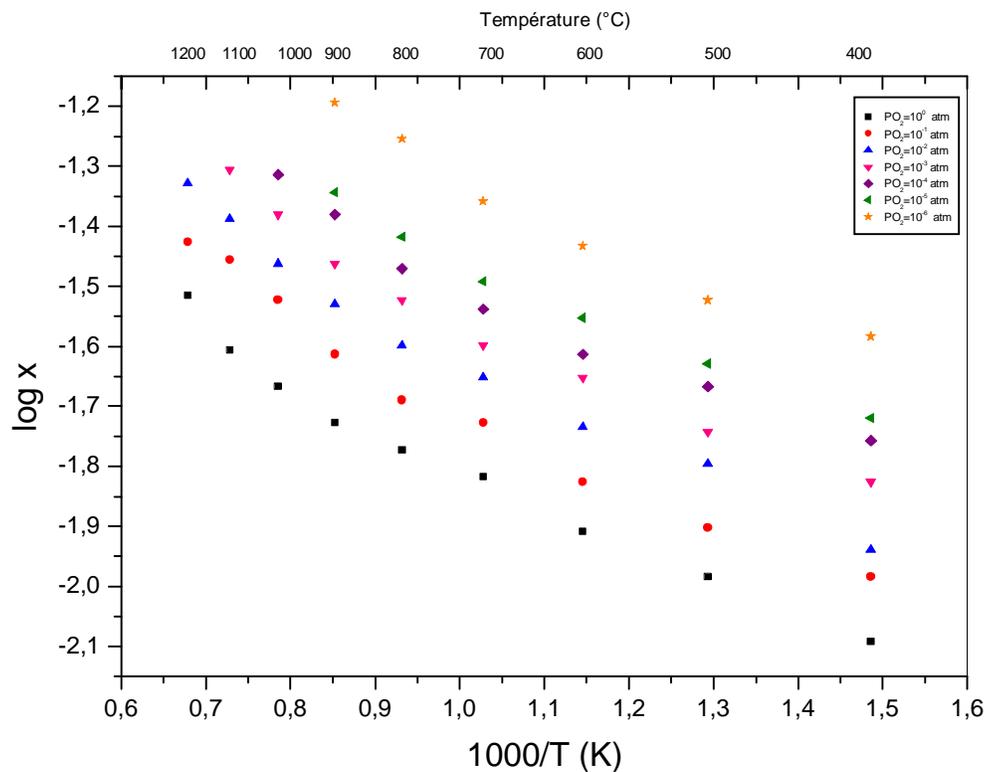


Figure I-10: Variation de l'excès de zinc x dans $Zn_{1+x}O$ avec la température à différentes pressions d'oxygène.

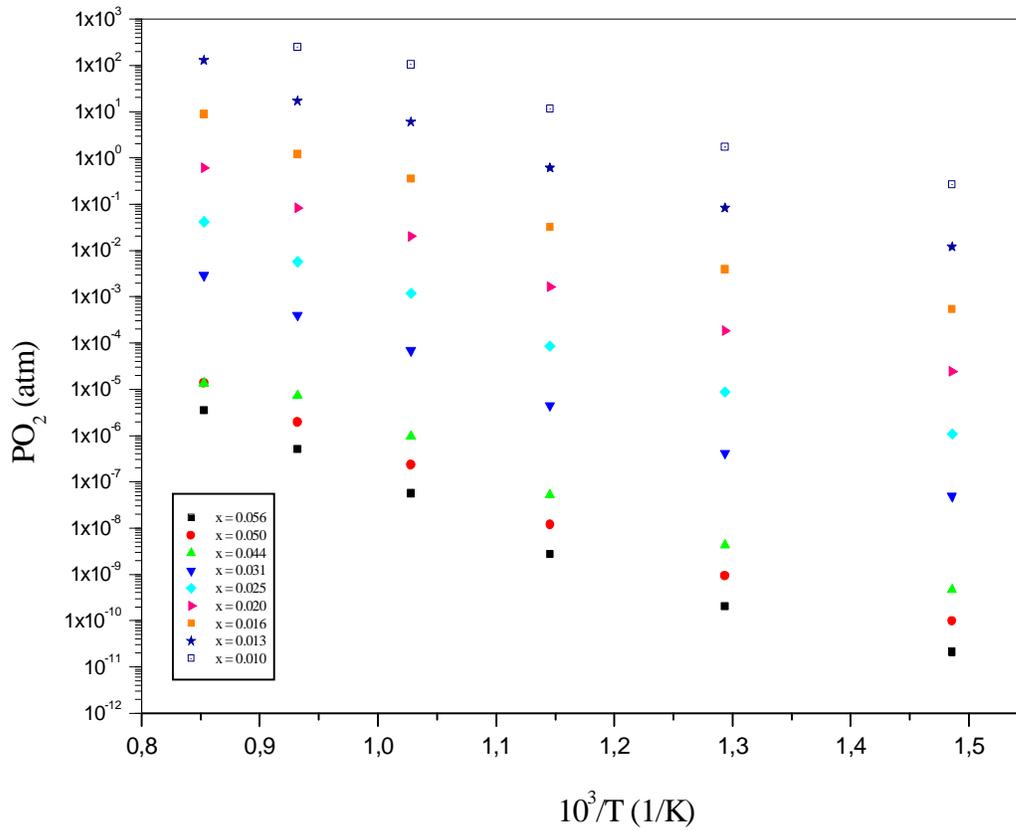


Figure I-11: Diagramme d'équilibre PO_2 - $1/T$ de l'oxyde de zinc.

I-a-6-Propriétés et applications de l'oxyde de zinc

Structure cristallographique

La structure de l'oxyde de zinc (zincite) est hexagonale de type wurtzite. La structure hexagonale appartient au groupe d'espace 186, noté aussi C_6^4 ou $P6_3mc$. Les paramètres de la maille sont les suivants:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} = \mathbf{b} &= 3,2495 \text{ \AA} & \mathbf{c} &= 5,2069 \text{ \AA} \\ \mathbf{a} = \mathbf{b} &= 90^\circ & \mathbf{g} &= 120^\circ \end{aligned}$$

Le volume de la maille élémentaire est de $47,58 \text{ \AA}^3$

La maille élémentaire de l'oxyde de zinc, présente deux motifs de ZnO par maille et le taux de remplissage est de 0,48. (Figure I-12).

Les positions des atomes dans la maille sont :

$$\begin{array}{l} \mathbf{Zn} : \mathbf{0} \quad \mathbf{0} \quad \mathbf{0} \quad (\text{et ses équivalents}) \\ 1/3 \quad 2/3 \quad 1/2 \quad (\text{à l'intérieur de la maille}) \\ \\ \mathbf{O} : \quad \mathbf{0} \quad \mathbf{0} \quad \mathbf{3/8} \quad (\text{et ses équivalents}) \\ 1/3 \quad 2/3 \quad 7/8 \quad (\text{à l'intérieur de la maille}) \end{array}$$

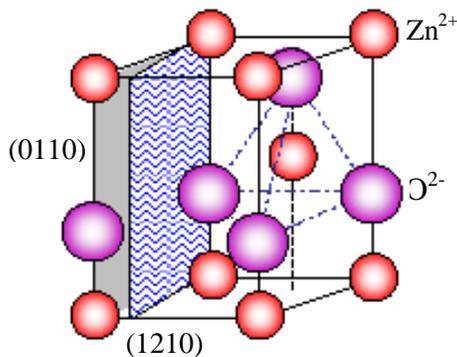


Figure (I-12) : Structure de ZnO, Position des atomes dans la maille élémentaire de ZnO :
en rouge, les atomes de Zn, en violet les atomes d'O.

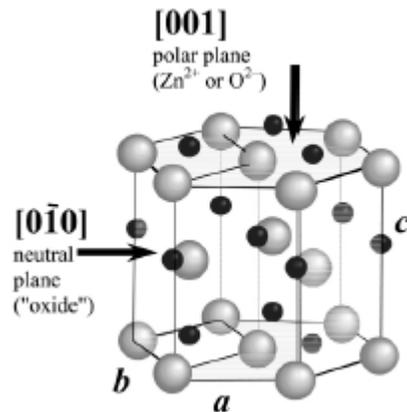


Figure (I-13) : Structure de ZnO

Propriétés physiques

L'oxyde de zinc pur est transparent et incolore. Il peut cependant présenter des couleurs différentes (jaune, rouge, orange, vert ou gris sale) à cause d'un écart à la stœchiométrie par excès d'atomes de zinc, mais aussi du fait de la présence d'atomes étrangers. En revanche, l'oxyde blanc

chauffé sous vide jaunit vers 500°C et redevient blanc au refroidissement. Cette variation de couleur est due au déplacement de la bande d'absorption sous l'effet de la température.

Comme le montre la figure (I-13), la maille élémentaire de ZnO, comprend un plan polaire (001), et un plan (010) non polaire, les ions de Zn^{2+} sont représentés en noir, les anions de O^{2-} en gris. Vu cette structure, l'oxyde de zinc possède des propriétés piézoélectriques.

Elément	Rayon ionique (Å) (Shannon)
Zn^{+2}	0,74
O^{2-}	1,24
Bi^{3+}	1,20

Tableau I-2 : Rayons ioniques du Zinc, de l'oxygène et du bismuth

<i>PROPRIETES</i>	<i>Valeur</i>
Paramètres cristallins à 300 K	
a_0	0,32495 nm
c_0	0,52069 nm
a_0/c_0	1,602 (ideal hexagonal structure shows 1,633)
Phase stable à 300K	Wurtzite groupe d'espace 186, noté C_6^4 ou $P6_3mc$
Densité	5,606
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	0,6; 1-1,2
Coefficient de dilatation linéaire (/C)	a_0 : $6,5 \times 10^{-6}$ c_0 : $3,0 \times 10^{-6}$
Constante diélectrique statique	8,656
Indice de réfraction	2,008
Energie de gap	3,37 eV, direct
Concentration des porteurs intrinsèques	$< 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Energie de liaison des excitons	60 meV
masse effective des électrons	0,24 m_0
masse effective des trous	0,59 m_0

Tableau (I-3): Propriétés de l'oxyde de zinc d'après (S.J.Pearton et al., 2003)

ZnO est un matériau à large gap direct ($E_g = 3,37$ eV) ce qui fait de lui un matériau luminescent dans le bleu et le conduit à plusieurs applications en opto-électronique. L'oxyde de zinc est un bon candidat pour les "lasers bleus" (S.J.Pearson et al., 2003).

Le gap de ZnO dépend peu de la température et est donné par la loi empirique suivante (Youn C.J. et al., 2004) :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \dots\dots\dots I-13a$$

E_{g0} : Energie du gap à 0 K, 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 et β représente la température de Debye approximativement, elle est de l'ordre de 420 K).

Le nombre de porteurs n avoisine 10^{20} cm^{-3} , tandis que celui des trous est de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} . La mobilité électronique dépasse parfois $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La masse effective des porteurs, déterminée à partir du modèle hydrogénoïde appliqué aux donneurs, est voisine de $0,3 m_0$, tandis que celle calculée pour les accepteurs est proche de $0,59 m_0$.

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, tels Wagner et al. (1930), ont trouvé que la conductivité augmentait avec la température et suggèrent qu'elle résulte de l'augmentation du nombre d'électrons produits par l'ionisation d'atomes de zinc interstitiels.

Relation entre la taille des grains et le gap dans ZnO

En mesurant l'absorption optique en fonction de la longueur d'onde, à partir des spectres d'absorption, on peut déterminer la taille des grains, et ceci en utilisant les modèles développés par (Brus L.E., 1983). Cet effet est dû au confinement quantique. (Lin K.-F. et al., 2005; Hu Z. et al., 2003; Prasad V. et al., 2006).

$$E_g \approx E_{g0} + \frac{h^2 \pi^2 \mu}{2d^2} - \frac{1,8 \cdot e^2}{\epsilon \cdot d} \dots\dots\dots I-13b$$

où : E_g est le gap de ZnO

E_{g0} : est le gap de ZnO et égal à 3,37 eV.

d : c'est la taille des grains.

μ : c'est la masse réduite

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$$

m_e : masse effective de l'électron égale à $0,24m_0$ (m_0 : masse au repos dans le vide)

m_h : masse effective du trou égale à $0,59 m_0$

En remplaçant dans l'équation (I-13) on a :

$$E_g \approx E_{g_0} + \frac{75,885}{d^2} - \frac{1,902}{d} \quad \dots\dots\dots \text{I-14}$$

A partir de cette relation (I-14), on peut tracer la courbe donnant la variation du gap de ZnO avec la taille des grains.

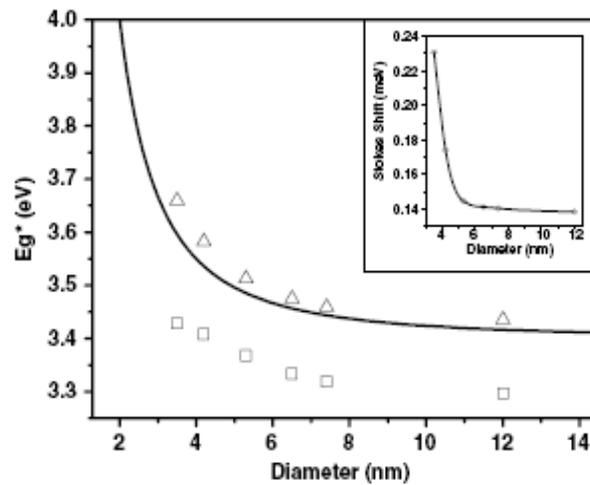


Figure I-14 : Dépendance du gap de ZnO avec la taille des grains. (K.-F.Lin 2005).

Applications de l'oxyde de zinc pur

L'oxyde de zinc (ZnO) présente une gamme très vaste de propriétés physiques et chimiques ; il est d'intérêt pratique considérable. Ses caractéristiques électro-optiques, ses propriétés piézoélectriques, sa stabilité électro-chimique, son abondance dans la nature et son absence de toxicité en font un composé très largement utilisé dans divers domaines technologiques telles les industries chimiques (synthèse du méthanol, stabilisation du polyéthylène, plastique ...) et l'électronique (éléments de protection des dispositifs électroniques contre les surtensions, composants acoustiques), les détecteurs de gaz, les guides d'ondes optiques et les transducteurs piézoélectriques. Il est bien connu comme photo-catalyseur dû à sa grande activité chimique, en effet, lorsqu'on irradie ZnO avec des photons d'énergie supérieure au gap optique, les réactions d'oxydation qui se produisent en surface sont activés.

I-b- Système Bi-OI-b-1- Généralités

Il existe de nombreuses phases connues composées de bismuth et d'oxygène : Bi_7O_3 , BiO , Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{O}_{2,3-2,4}$, $\text{Bi}_2\text{O}_{2,7-2,8}$, Bi_3O_5 , Bi_4O_5 , Bi_4O_7 , Bi_2O_5 , etc... Le diagramme de phase de Bi-O n'est cependant pas disponible dans la littérature. Des phases métastables de composition Bi_2O_3 peuvent apparaître : phase β tétragonale et phase γ cubique. La transitions entre les différentes phases de Bi_2O_3 se fait suivant le schéma proposé par Medernach J.W. et Snyder R. L.. (1978).

Le tableau I-4 présente les principales phases du système Bi-O rassemblées par Massalski T.B., (1990).

Phase	Composition en % d'atomes d'oxygène	Groupe d'espace	DRX (Références JCPDS)
Bi	0	$R\bar{3}m$ (166)	85-1330
BiO	50	$R\bar{3}m$ (160)	27-0054
$\text{Bi}_2\text{O}_{2,7-2,8}$	58	I4/mmm (139)	75-0993
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	60	Pn3m (224)	27-0052
$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	60	Fm3m (225)	77-2008
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	60	$P\bar{4}_21C$ (114)	78-1793)
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	60	C2/c (15)	83-0410

Tableau (I-4) : Tableau des composés du système Bi-O (Massalski T.B., 1990).

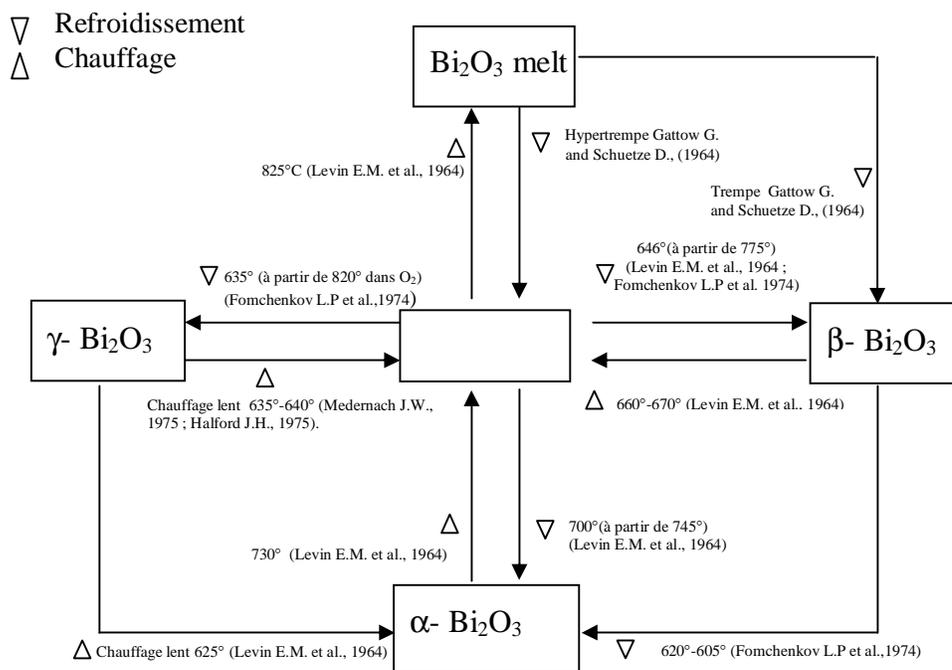


Figure (I-15) : Transitions entre les différentes phases de Bi₂O₃.

Transition	Levin et Mc Daniel(1962)	Gattow et Schroder(1962)	Gattow et Schutz (1964)	Levin et Mc Daniel(1965)	Rao et al.(1969)	Harwing et Gerards (1979) (DTA)	Harwing et Gerards(1979) (TGA)
$\alpha \rightarrow \delta$	-	717	710-740	730	727	729	730
$\delta \rightarrow L$	825	824	842	825	-	824	-
$\delta \rightarrow \beta$	-	-	660-640	-	630	650	649
$\beta \rightarrow \delta$	-	-	-	-	-	662	667
$\beta \rightarrow \alpha$	-	-	640-630	-	543	652-534	576-497
$\delta \rightarrow \gamma$	-	-	-	-	-	639	643
$\gamma \rightarrow \delta$	-	-	-	-	-	663	652
$\gamma \rightarrow \alpha$	-	-	-	-	-	639-543	604-562

Table (I-5) : Températures de transition des phases de Bi₂O₃ données par la littérature.

Les phases β et γ de Bi_2O_3 sont considérées comme métastables. Lors d'un refroidissement à partir des hautes températures, 650°C et 639°C respectivement, ces deux phases se transforment en phase α - Bi_2O_3 monoclinique autour de 500°C .

D'après le diagramme de phase (figure I-22), δ - Bi_2O_3 n'est stable qu'au-delà de 729°C (sa température de fusion est de 825°C). Ce qui correspond à un domaine étroit d'existence en température de cette phase.

I-b-2-Diagramme d'Ellingham de l'oxyde de Bismuth (Bi_2O_3)

En plus des données fournies de l'enthalpie libre par ΔG^0 par Kuba.O et al.,1978; Kuba.O et al., 1991).

D'autres mesures de ΔG ont été réalisées sur les phases α et β et pour la phase liquide de Bi_2O_3 par Rajesh Ganesan et al., (2003) utilisant la méthode EMF (Glossaire), les résultats ont donné les équations suivantes :

$$\Delta G_m^\circ \langle a - \text{Bi}_2\text{O}_3 \rangle \pm 0,3 \text{ k.J.mol}^{-1} = -583,4 + 0,2938 T/\text{K} \quad (572 \leq T \leq 988 \text{ K})$$

$$\Delta G_m^\circ \langle d - \text{Bi}_2\text{O}_3 \rangle \pm 0,4 \text{ k.J.mol}^{-1} = -543,8 + 0,2538 T/\text{K} \quad (988 \leq T \leq 1098 \text{ K})$$

$$\Delta G_m^\circ \{ \text{Bi}_2\text{O}_3 \} \pm 0,3 \text{ k.J.mol}^{-1} = -492,4 + 0,2070 T/\text{K} \quad (1098 \leq T \leq 1127 \text{ K})$$

Les courbes de ΔG^0 représentées sur la figure I-16, regroupent respectivement les enthalpies libre de Bi_2O_3 fournies par Kubascheski .O et celles données par Rajesh Ganesan et al.(2003)

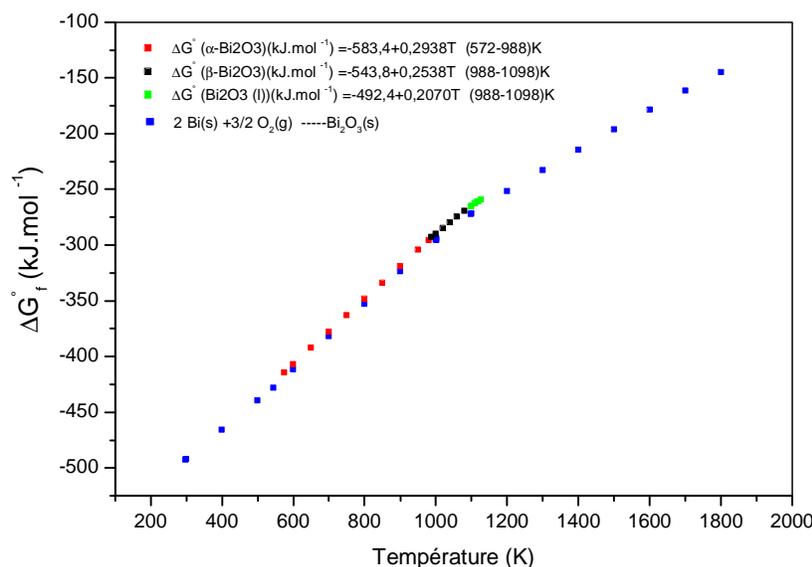


Figure I-16 : Diagramme d'Ellingham de Bi_2O_3 .

1-b-3-Pression d'oxygène de dissociation de l'oxyde de Bismuth

Pour déterminer la pression d'oxygène de dissociation de l'oxyde Bi_2O_3 , nous avons considéré la réaction d'oxydation suivante :



La constante d'équilibre de la réaction de formation de cet oxyde s'écrit :

$$K_2 = \frac{a_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Bi}}^2 (P_{\text{O}_2}^{\text{D,Bi}_2\text{O}_3})^{3/2}} = (P_{\text{O}_2}^{\text{D,Bi}_2\text{O}_3})^{-3/2} \dots\dots\dots\text{I-16}$$

d'autre part :

$$K_2 = \exp \frac{-2\Delta G_2^0}{3RT} \dots\dots\dots\text{I-17}$$

où ΔG_2^0 est l'enthalpie libre de formation de Bi_2O_3 .

A partir de ces équations , on déduit la pression d'oxygène de dissociation :

$$\log P_{\text{O}_2}^{\text{D,Bi}_2\text{O}_3} = \frac{2\Delta G_2^0}{2,3.3.RT} \dots\dots\dots\text{I-18}$$

La courbe $P_{\text{O}_2}^{\text{D,Bi}_2\text{O}_3} = f(T)$ est donnée par le graphe de la figure I-17.

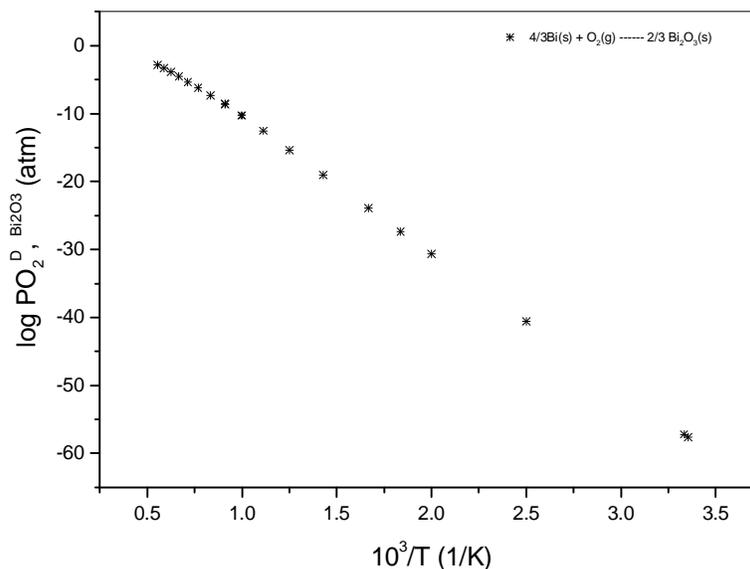


Figure I-17: Pression de dissociation de Bi_2O_3 en fonction de la température.

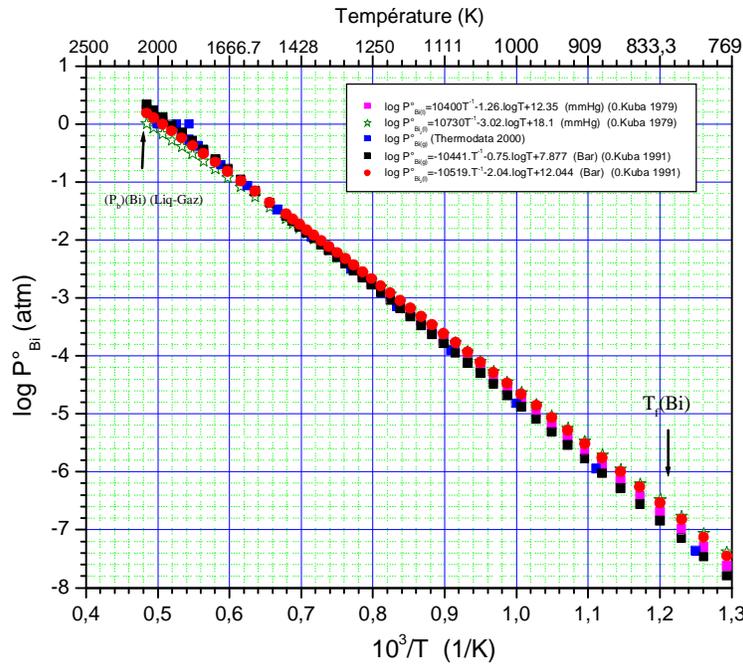
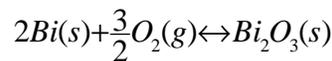


Figure I-18a : Pressions de bismuth (Bi) à l'état pur en fonction de la température.

1-b-4-Pression de bismuth en fonction de la pression d'oxygène

La formation de Bi_2O_3 s'écrit sous la forme suivante :



La constante d'équilibre de formation de Bi_2O_3 :

Cas 1 : $a_{Bi} = 1$ et $a_{Bi_2O_3} = 1$

$$K_2 = \frac{a_{Bi_2O_3}}{a_{Bi}^2 \cdot P_{O_2}^{3/2}} = \frac{1}{(P_{O_2}^{D, Bi_2O_3})^{3/2}} = (P_{O_2}^{D, Bi_2O_3})^{-3/2} \dots\dots\dots I-19$$

où $K_2 = \exp\left(\frac{-\Delta G_2^0}{RT}\right) \dots\dots\dots I-20$

$$P_{O_2}^{D, Bi_2O_3} = \exp\left(\frac{2\Delta G_2^0}{3RT}\right) \dots\dots\dots I-21$$

Cas 2 : $a_{Bi} = \frac{P_{Bi}}{P_{Bi}^0}$ et $a_{Bi_2O_3} = 1$

$$K_2 = \frac{a_{Bi_2O_3}}{\frac{P_{Bi}^0}{P_{Bi}}^2} = (P_{O_2}^{D, Bi_2O_3})^{-3/2} \Rightarrow \left(\frac{P_{Bi}}{P_{Bi}^0}\right)^2 = \left(\frac{PO_2^D}{PO_2}\right)^{3/2} \dots\dots\dots I-22$$

$$\Rightarrow \left(\frac{P_{Bi}}{P_{Bi}^0}\right) = \left(\frac{PO_2^D}{PO_2}\right)^{3/4} \Rightarrow \boxed{P_{Bi} = P_{Bi}^0 \left(\frac{PO_2^D}{PO_2}\right)^{3/4}} \dots\dots\dots I-23$$

$$\log P_{Bi} = \log P_{Bi}^0 + \frac{3}{4} [\log PO_2^D - \log PO_2] \dots\dots\dots I-24$$

On peut exprimer la pression de bismuth par (Kubaschewski O. et al, 1979) :

$$\log P_{Bi(l)} \text{ (Torr)} = -10730.T^{-1} - 3,02.\log T + 18,1 \dots\dots\dots I-25$$

Si on travaille sous air, à $P_{air}=1 \text{ atm}$ ($P_{O_2}=0,21 \text{ atm}$), la pression de bismuth est inférieure à la valeur précédente. En effet, en remplaçant P_{O_2} par la valeur de 0,21 atm dans la relation (I-24), on trouve la pression de bismuth correspondante. (figure I-18).

$$\log P_{Bi} = -10730.T^{-1} - 3,02.\log T + 18,1 - \log 760 + \frac{3}{4} \left[\frac{2\Delta G_2^0}{2,3.3RT} - \log(0,21) \right]$$

$$\underline{\log P_{Bi} \text{ (atm)} = (-10730 + 0,454.\Delta G_2^0)T^{-1} - 3,02.\log T + 15,728} \dots\dots\dots I-26$$

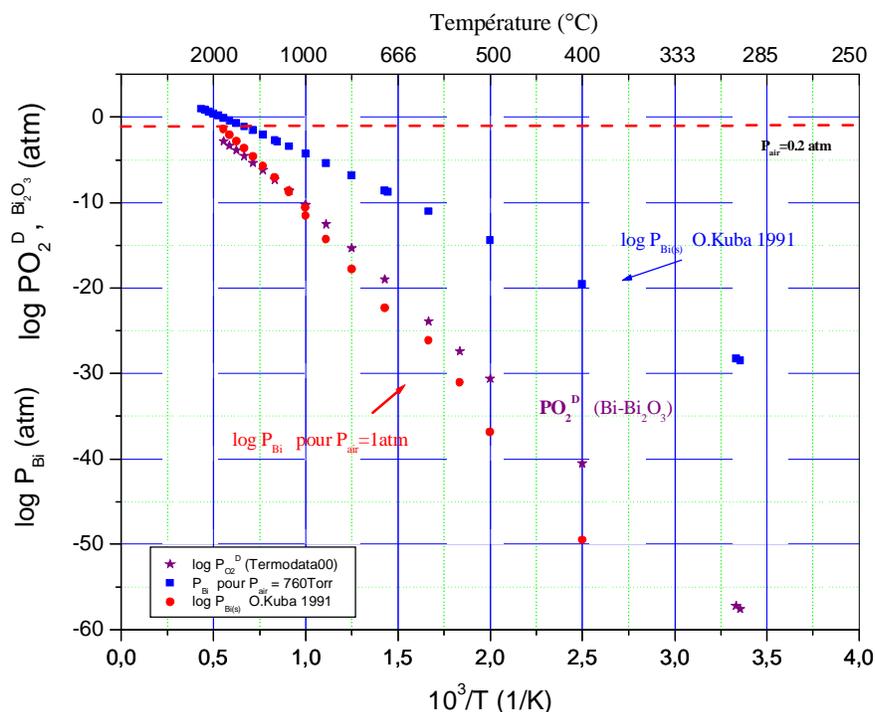


Figure I-18b : Pressions de Bi en fonction de la température.

1-b-5-Diagramme de volatilité du système Bi-O

L'étude thermodynamique du système Bi-O a été aussi effectuée en utilisant le logiciel HSC Chemistry 5.1. Pour étudier ce système, nous nous sommes placés dans les conditions expérimentales de ce travail.

Lorsqu'on chauffe l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) dans une atmosphère de faible pression (10 et 50 Torr), il commence à se décomposer pour former $\text{BiO}(s)$ à partir de 500°C , qui se transforme à son tour en $\text{BiO}(g)$ autour de $1150-1250^\circ\text{C}$, pendant que d'autres sous oxydes tels que $\text{Bi}_2\text{O}_2(g)$, $\text{Bi}_3\text{O}_4(g)$, $\text{Bi}_4\text{O}_6(g)$, Bi_2 , $\text{Bi}_2\text{O}_2(g)$, $\text{Bi}_2\text{O}(g)$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3(g)$ se forment. (voir les figures I-19a, I-19b et I-20) On remarque que les espèces $\text{Bi}(g)$ et $\text{Bi}_2(g)$ se forment au détriment de la phase $\text{BiO}(g)$ jusqu'à sa disparition totale et formation seulement de ces espèces, qui servent à la formation des nanopoudres de Bi_2O_3 à l'arrivée sur les parois froides du filtre et au niveau du doigt froid.

La figure I-21 montre qu'à la pression de 1 atm, la température de décomposition est voisine de 1400°C .

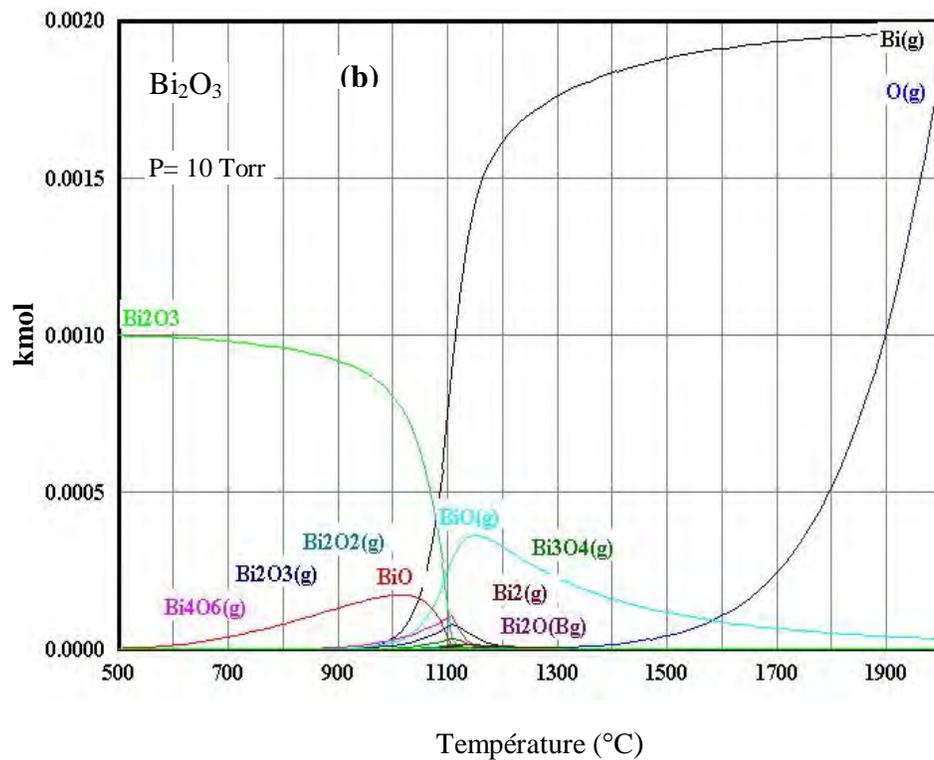
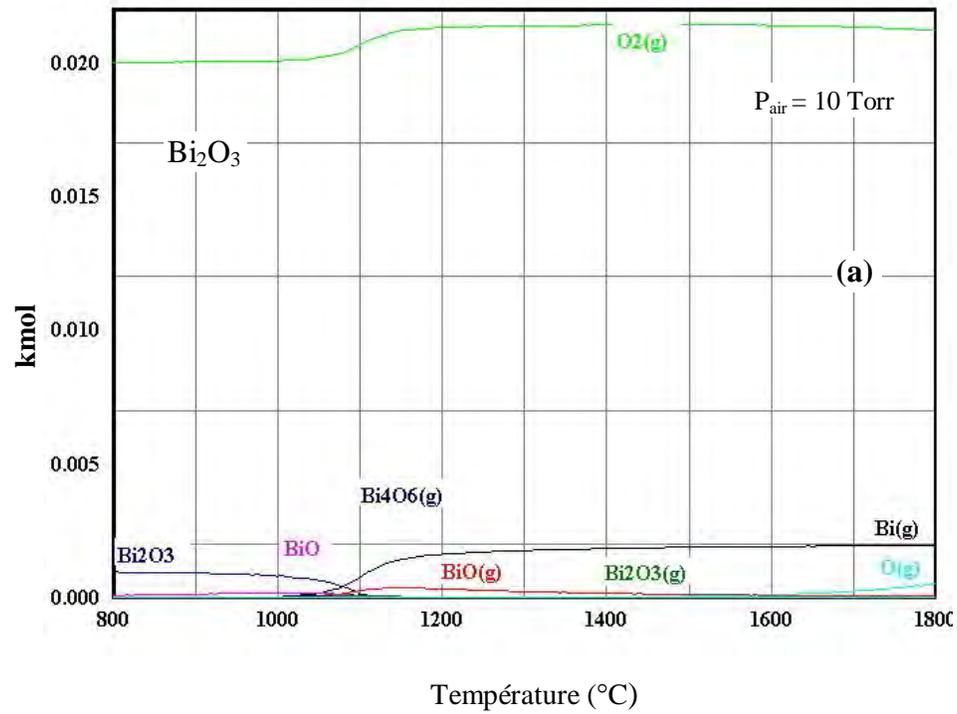


Figure I-19 : Composition des phase de vapeur de Bi_2O_3 pour $P=10 \text{ Torr}$.

(a) : Domaine globale

(b) : Zoom du diagramme

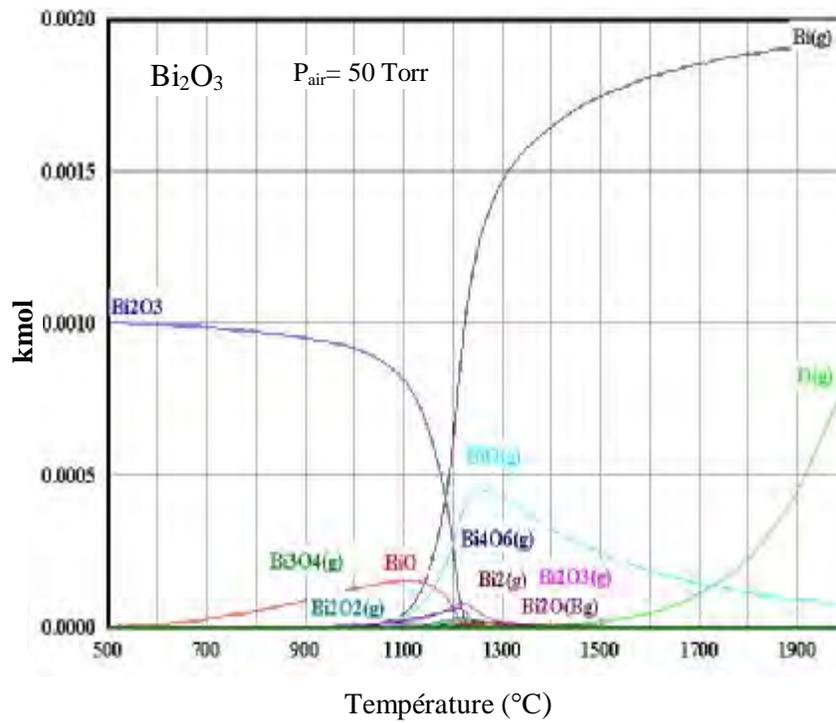


Figure I-20 : Composition des phases de vapeur de Bi₂O₃ pour P_{air}=50 Torr.

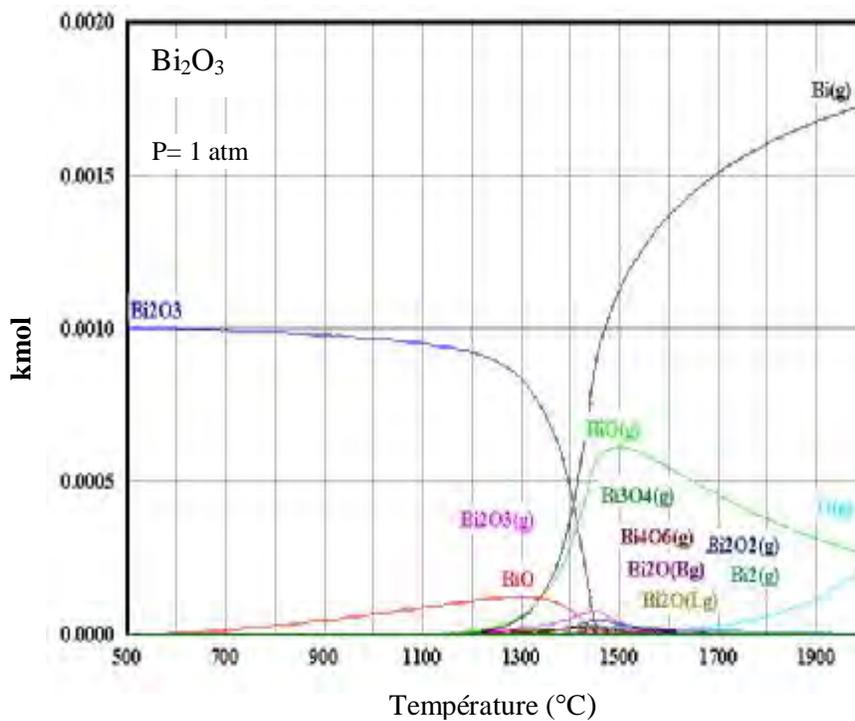


Figure I-21 : Composition de la phase vapeur de Bi₂O₃ pour P_{air}=1 atm

On peut regrouper les résultats obtenus par ce logiciel HSC.

Pression totale (torr)	Domaine de température (°C) de formation des espèces
P=10 Torr	900-1200
P=50 Torr	900-1300
P = 660 Torr	1200-1500

1-b-6-Propriétés de Bi_2O_3

L'oxyde de bismuth est un excellent matériau pour les applications en optoélectronique (Weinting Dong, Congshan Zhu, 2003). Il possède des propriétés d'optique non linéaire et de luminescence. Sa haute photoconductivité, son large gap et sa permittivité diélectrique (Mahuya et al., 2004) font de lui un matériau intéressant et très étudié.

Les phases de l'oxyde de bismuth présentent des propriétés électriques différentes, la phase δ est utilisée dans les piles à combustible, c'est une phase cubique dont la conductivité électrique est essentiellement ionique par l'oxygène ; par contre la phase α est une phase monoclinique semi-conductrice de type p caractérisée par un gap $E_g=2,85$ eV.

La phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a une conductivité largement supérieure à celle d'autres oxydes actuellement utilisés comme électrolytes solides dans les piles à combustibles. Ainsi la conductivité ionique de la zircone yttrée stabilisée en phase cubique, YSZ, peut atteindre environ 0,1 S/cm à 900°C, alors que la conductivité ionique de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ peut atteindre 2,3 S/cm à 800°C. Par contre, il a été démontré que la conductivité de la phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (monoclinique), est médiocre. (cf. Annexe1).

I-c-Système ZnO-Bi₂O₃I-c-1-Diagramme de phase de ZnO-Bi₂O₃

Plusieurs diagrammes de phase ont été élaborés sur le système ZnO-Bi₂O₃, à partir des diagrammes établis par différents auteurs Safronov G.M., 1971, Hwang Jin-Ha et al., 1994 ; de la Rubia M.A., 2005 et J.P.Guha et al., 2004), mais qui restent incomplets, nous avons pu construire un diagramme de phase de ce système (figure I-22). Ce diagramme permet de voir toutes les phases des deux côtés celui riche en ZnO ou celui riche en Bi₂O₃.

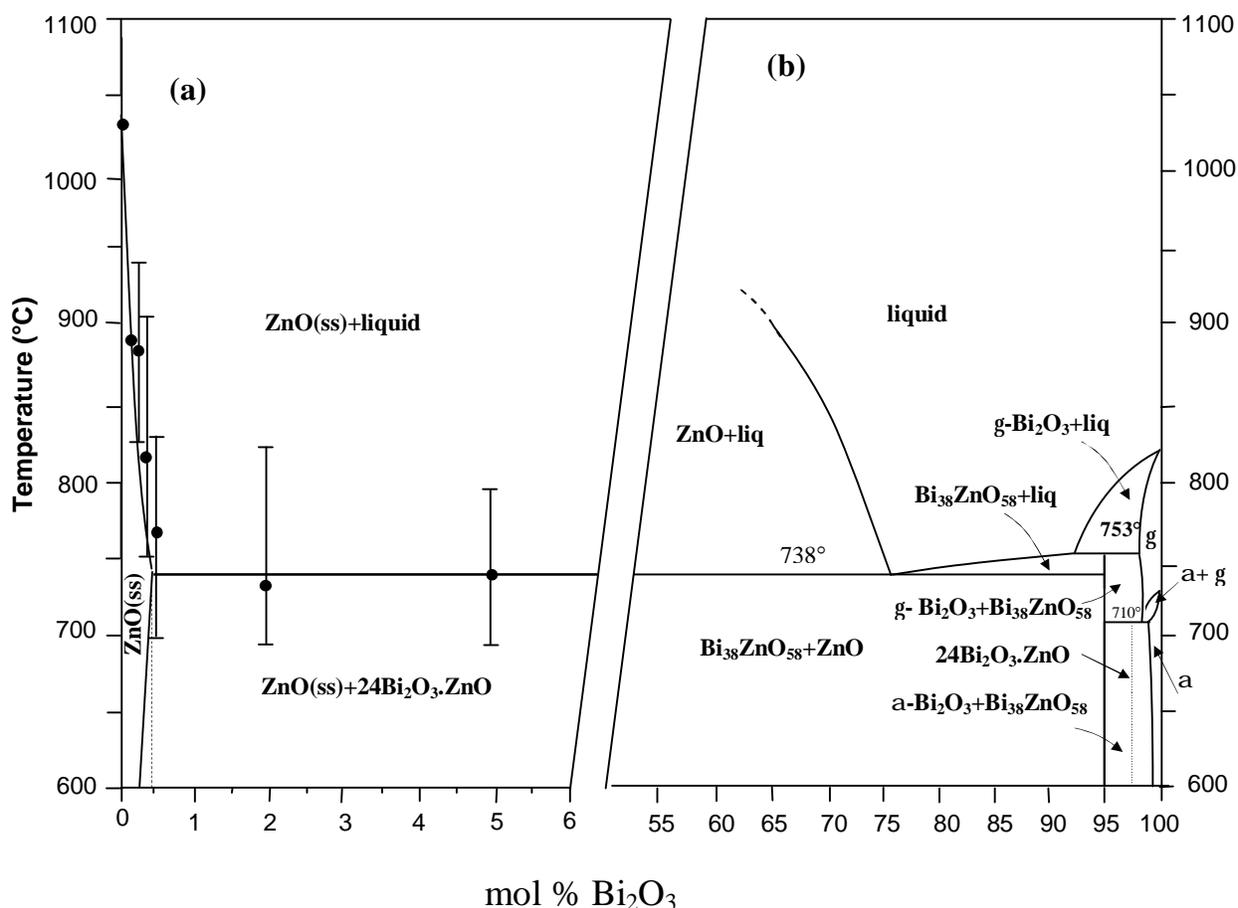


Figure I-22 : Diagramme de phase du système ZnO- Bi₂O₃, construit à partir des diagrammes proposés par Safronov G.M., 1971, (cité par Hwang Jin-Ha et al., 1994) et par J.P.Guha. et al., 2004

On peut remarquer d'après le diagramme de phase (figure I-22), que la valeur indiquée de la solubilité de Bi₂O₃ dans ZnO serait de l'ordre de 0,44 mol % à la température de l'eutectique (740°C). Hwang Jin-Ha et al., (1994) et Lee J.-R and Chiang Y.-M. (1995) ont donné la valeur de 0,24±0,04 mol %, qui décroît rapidement vers 0,04 mol % à 900°C jusqu'à la valeur de 0,02 % mol à 1100°C. Les

figures I-23a, I-23b montrent respectivement les mesures effectuées pour la détermination de la solubilité de Bi_2O_3 dans ZnO .

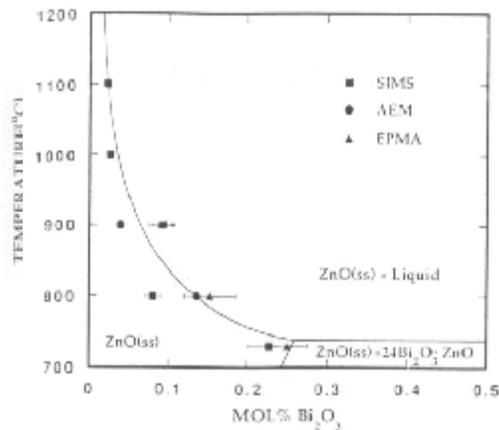


Figure I-23a : Evolution de la solubilité de Bi_2O_3 dans ZnO en fonction de la température, dans le côté riche en ZnO .

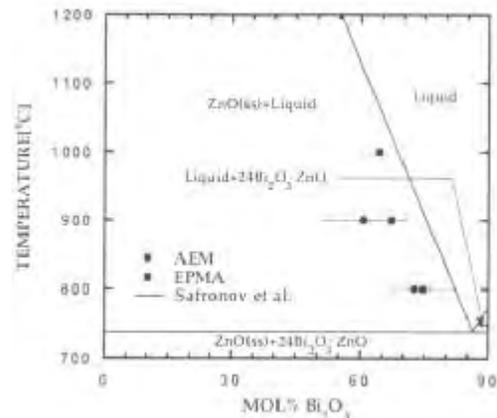


Figure I-23b : Evolution de la solubilité de Bi_2O_3 dans ZnO en fonction de la température, dans le côté riche en Bi_2O_3 .

La détermination de la solubilité de Bi_2O_3 dans ZnO été faite par trois techniques AEM, SIMS et EPMA (voir glossaire) (Hwang J.H., 1994), elle est présentée sur la figure I-23a dans le côté riche en ZnO , et sur la figure I-23b pour le côté riche en Bi_2O_3 .

Haneda H. (2003) a mesuré par SIMS, la solubilité de Bi_2O_3 dans les monocristaux de ZnO et a trouvé que la solubilité est plus faible de deux ordres de grandeur par rapport à celle donnée par les autres auteurs. (Hwang Jin-Ha and al., 1994) (voir figure I-24a, I-24b)

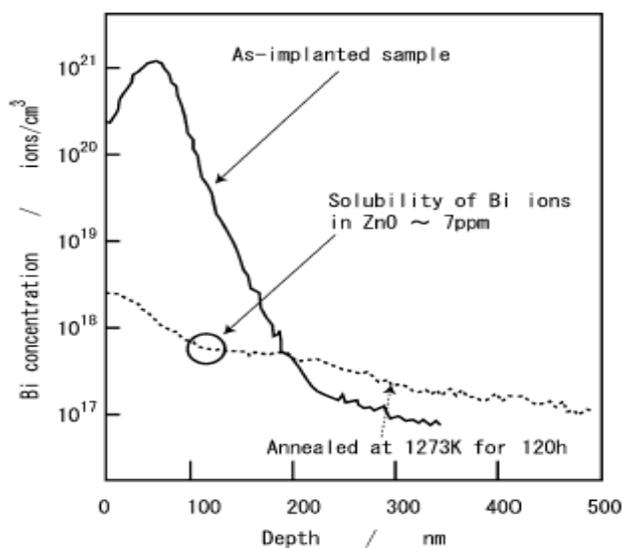


Figure I-24a: Profils de concentration d'ions de Bi dans les monocristaux de ZnO (sans traitement et avec traitement thermique). Haneda H. (2003)

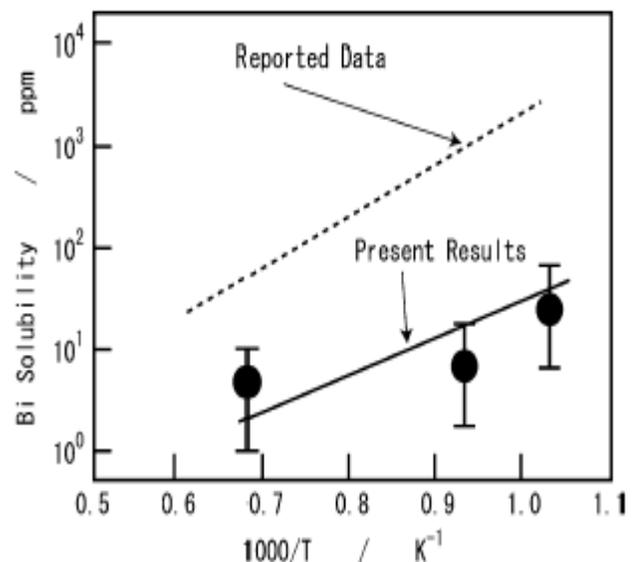


Figure I-24b: Dépendance de la solubilité d'ions de Bi dans les monocristaux de ZnO . Haneda H. (2003)

Guha J.P. et al., (2004) ; De la Rubia M.A. et al., (2005) ont étudié récemment le diagramme de phase du système ZnO- Bi₂O₃. Ils ont déterminés la valeur maximale de la solubilité de ZnO dans Bi₂O₃, à T= 750°C , elle serait de l'ordre de 2,2 % mol de ZnO. Ils ont aussi déterminés dans ce diagramme de phase est l'existence de trois points invariants : un point eutectoïde pour la composition de 1,8 % mol de ZnO avec une température de transformation de 710°C, un point péritectique pour la composition de 9,0 ± 1,0 % mol de ZnO avec la température de fusion de 753 ± 2°C et un point eutectique entre la phase Bi₃₈ZnO₅₈ et ZnO de température de fusion de 738±2 °C. Les résultats de Lee J.-R et al., 1997, montrent que la solubilité de Bi₂O₃ dans ZnO varient de 0,023 et 0,06 et ne peut dépasser la valeur de 0,06 ; contrairement à ce que a été donné par Hwang J.-H et al. (1994).

I-c-2-Diagramme d'Ellingham du système ZnO-Bi₂O₃

Afin de déterminer parmi les deux oxydes ZnO et Bi₂O₃, lequel est plus stable, nous avons tracé les diagrammes d'Ellingham des deux oxydes comme le montre la figure I-25a. Les pressions d'oxygène de dissociation des deux oxydes déterminent aussi leur stabilité. Ces diagrammes montrent que l'oxyde de zinc pur est plus stable que l'oxyde de bismuth pur. (voir la figure I-25b)

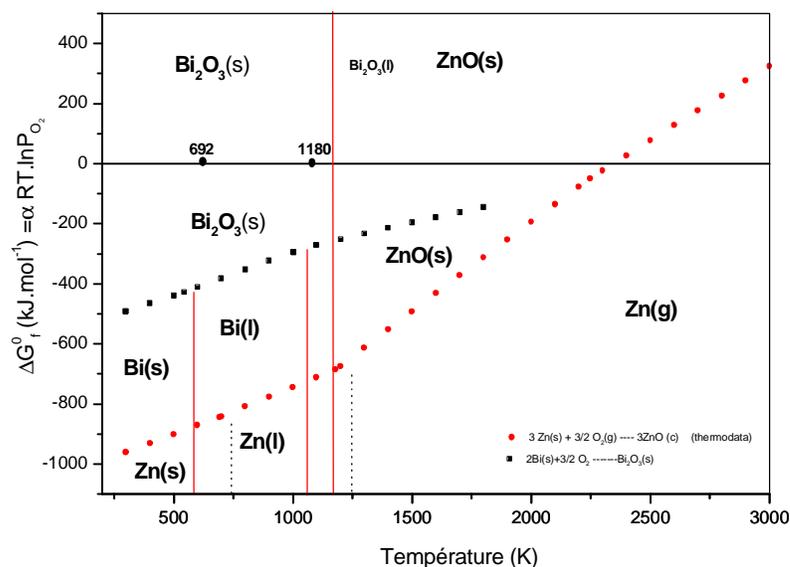


Figure I- 25a :Diagramme d'Ellingham des deux oxydes ZnO-Bi₂O₃.

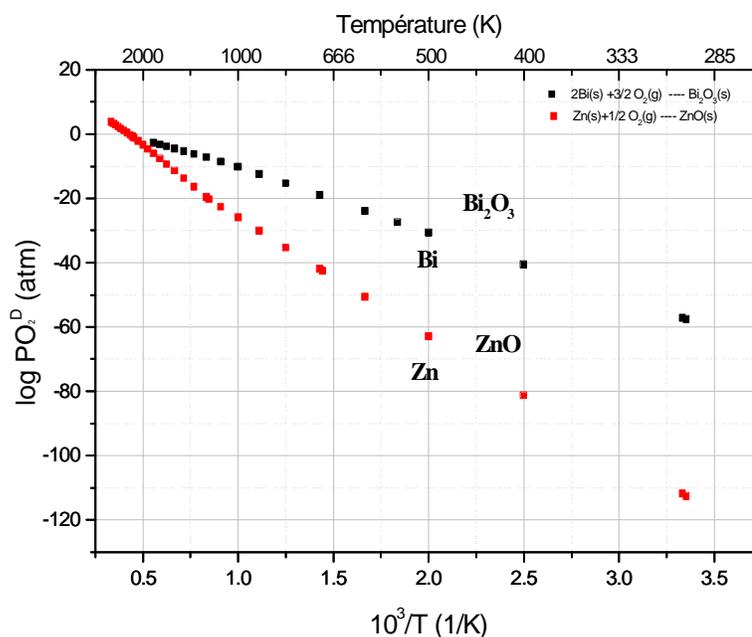


Figure I- 25b : Pressions de dissociation d'oxygène des deux oxydes ZnO-Bi₂O₃.

1-c-3-Calcul des pressions de zinc et de bismuth en fonction de la pression d'oxygène

Le diagramme I- 26a, regroupe les pressions des éléments métalliques Zn et Bi en fonction de la pression d'oxygène : 1 atm d'air (P_{Zn} , P_{Bi}) et aux pressions d'oxygène de dissociation de deux oxydes ZnO et Bi_2O_3 purs.

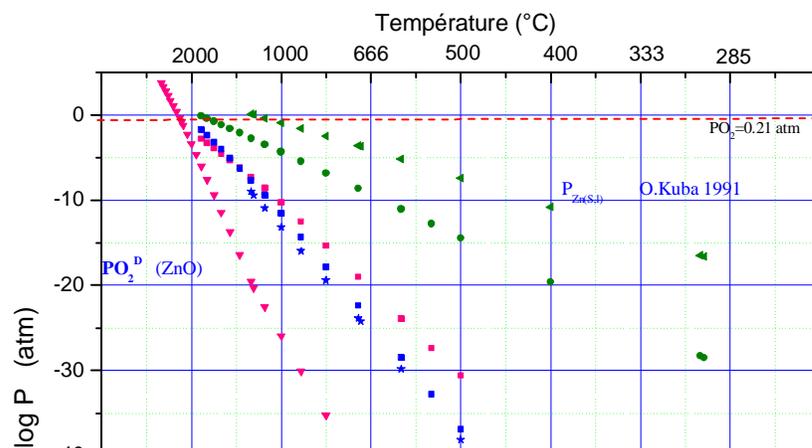


Figure I-26a : Pressions de Zn et de Bi en fonction de la température

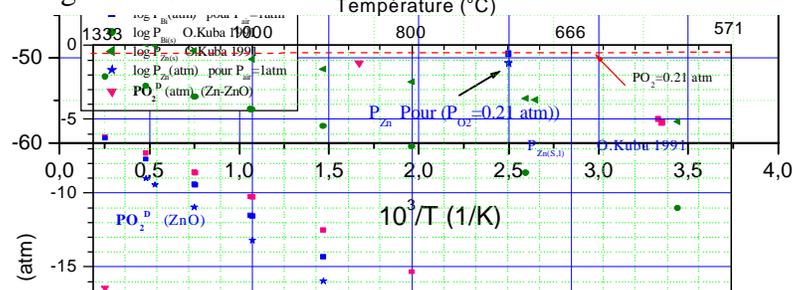
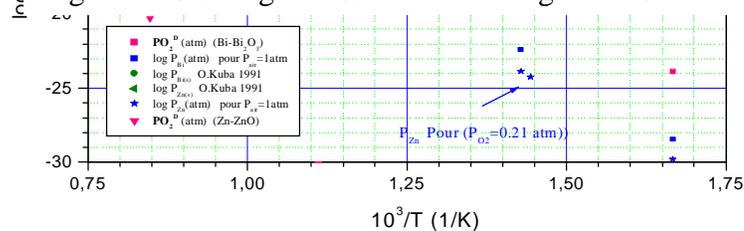


Figure I-26 b : Agrandissement de la figure I-25a.



I-c-3- Calcul de l'enthalpie de formation de ZnO et de Bi₂O₃

Enthalpie de formation d'un composé s'écrit par : $\Delta H = C_p \cdot \Delta T$

Les calculs ont donnés pour Bi₂O₃ : $\Delta H(\text{Bi}_2\text{O}_3) = C_{p_{\text{Bi}_2\text{O}_3}} \cdot \Delta T$

Les calculs ont donnés pour ZnO : $\Delta H(\text{ZnO}) = C_{p_{\text{ZnO}}} \cdot \Delta T$

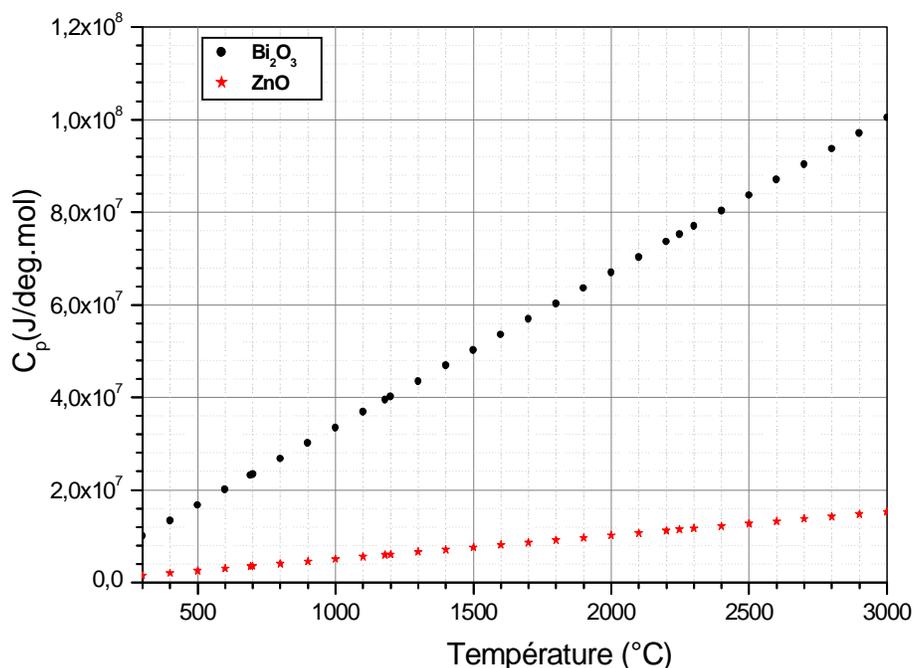


Figure I-27 : Capacités calorifiques des deux oxydes de ZnO et de Bi₂O₃ en fonction de la température.

La figure I-27 montre que la capacité calorifique de L'oxyde de bismuth (Bi₂O₃) est nettement supérieur à celle de l'oxyde de zinc (ZnO), par conséquent l'énergie nécessaire pour la formation de Bi₂O₃ est plus importante, elle est de l'ordre de trois fois plus que celle requise par ZnO, malgré sa température de fusion faible (825°C) de cet oxyde, mais sa température d'ébullition est de 1890°C. Ce qui explique la difficulté de vaporisation de Bi₂O₃ par rapport à l'oxyde de zinc.

I-c-5-Diagrammes de volatilité (Composition des phases vapeurs) du système ZnO-Bi₂O₃

Les calculs thermodynamiques faites par le logiciel HSC (glossaire ; annexe 8), supposent que la vaporisation se fait sous air ($\approx 80\% \text{ N}_2$ et $20\% \text{ O}_2$). Dans ce calcul, nous avons procédé comme suit : on part de 5 moles de Bi₂O₃ ajoutées à 20 moles de ZnO, et on fait varier la pression. Pour une pression donnée, on fait varier la composition du système.

Prenant l'exemple de la pression de 50 Torr, la composition des phases de vapeur est représentée sur la figure I-28 où on montre clairement que l'oxyde de bismuth se décompose à partir de 500 °C en O₂(g) et en sous oxydes principalement BiO. Ensuite, BiO se décompose à son tour vers 1100°C en Bi(g) et O₂(g) ; la décomposition de ZnO en Zn(g) et O₂(g) commence vers 1200°C, de l'oxygène monoatomique O(g) apparaît en concentration notable à partir de 1500°C.

HSC : logiciel

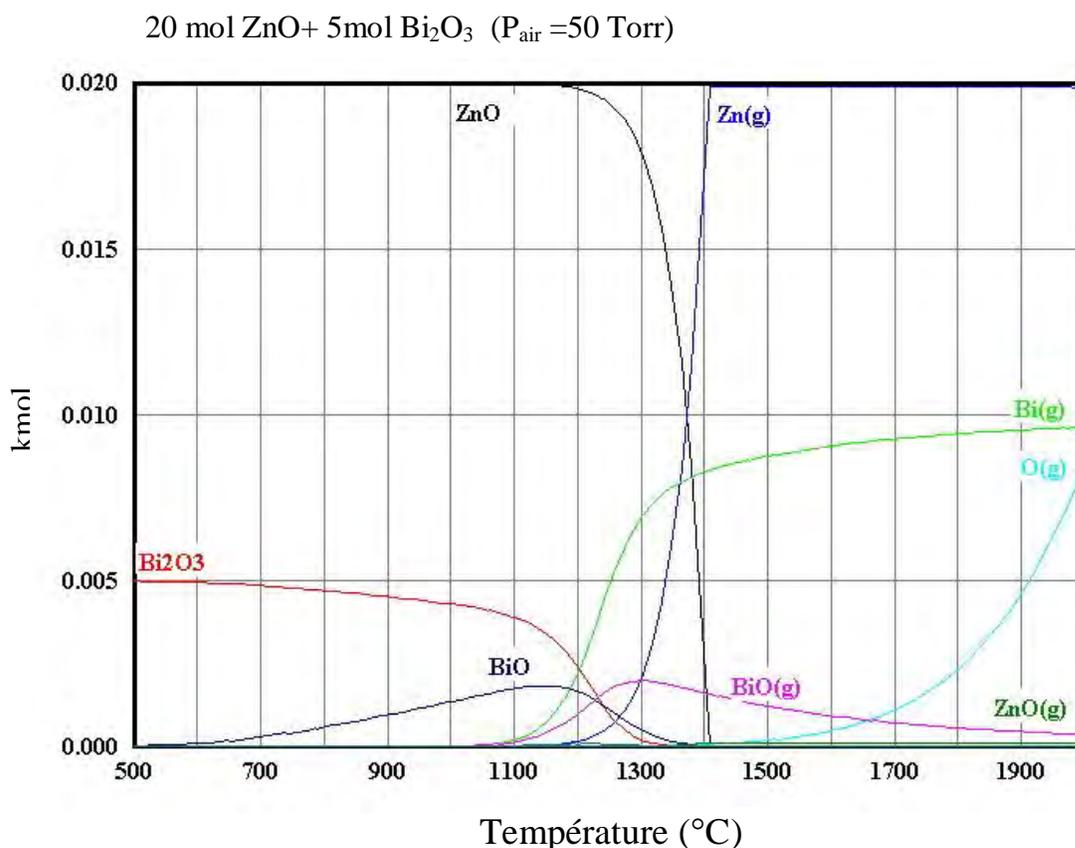


Figure I-28 : Composition de la vapeur en espèces formées après étude thermodynamique du système composé de 20 mol ZnO et de 5 mol Bi₂O₃ à Pression d'air de 50 Torr, en fonction de la température.

L'augmentation de la pression d'air au sein de l'enceinte, conduit à la formation des différentes phases aux plus hautes températures. (figures I-29a, I-29b).

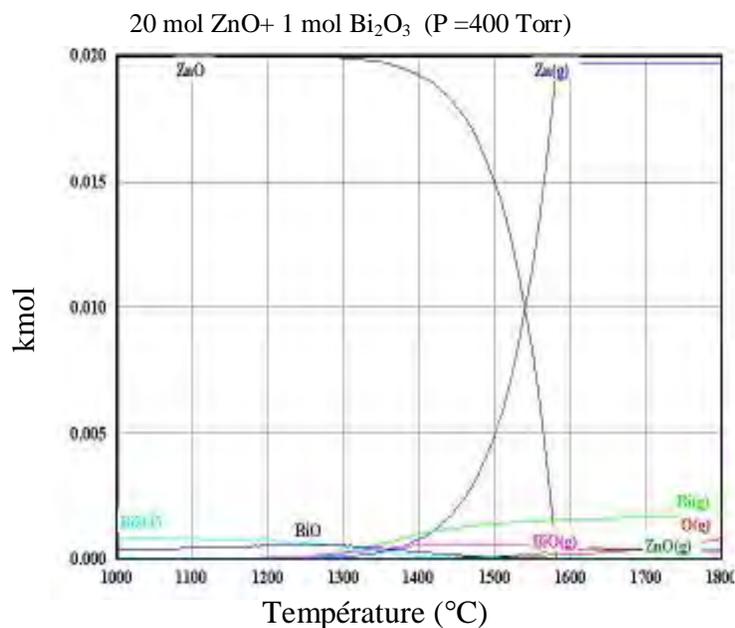


Figure I-29a : Composition des phases de vapeur de 20 mol ZnO+ 1 mol Bi₂O₃ (P =400 Torr)

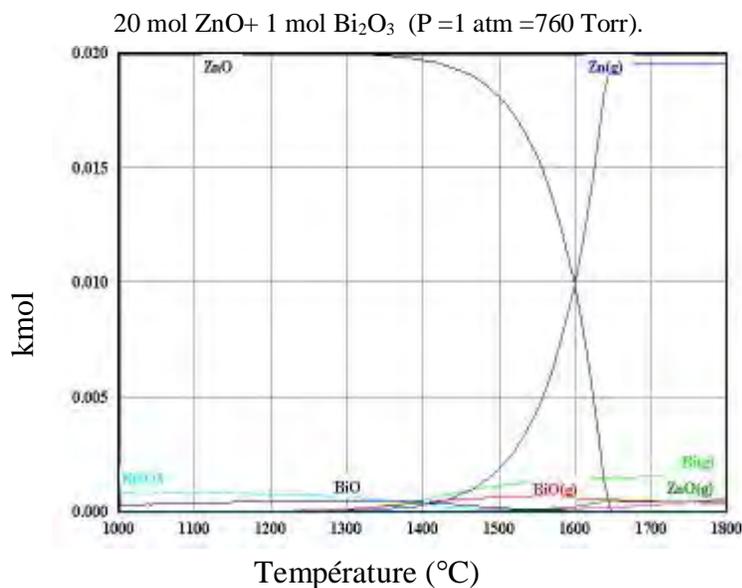


Figure I-29b : Composition des phases de vapeur de 20 mol ZnO+ 1 mol Bi₂O₃ (P =1 atm)

Applications : Le système ZnO-Bi₂O₃ est très utilisé dans beaucoup d'applications, en particulier dans les varistances et dans les dielectriques (Wang H. et al., 2003)

Nous avons étudié aussi par le même logiciel, le comportement du système ZnO-Bi₂O₃ en fonction de la teneur en Bi₂O₃ pour différentes pressions. L'augmentation de Bi₂O₃ ne fait qu'augmenter la concentration de celui-ci dans les phases à base d'oxyde de bismuth. (Voir les figures I-30a, I-30b et I-30c).

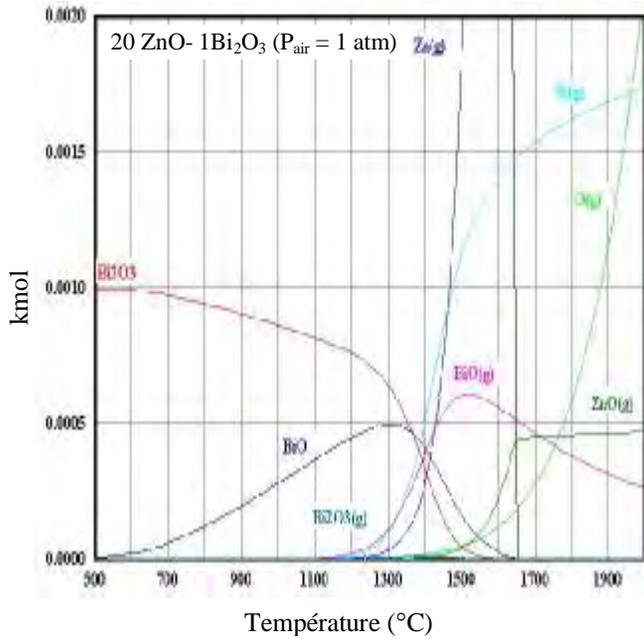


Figure I-30a : Composition de la vapeur pour un système constitué de 20 moles de ZnO et une mole de Bi₂O₃ à pression $P_{\text{air}} = 1$ atm.

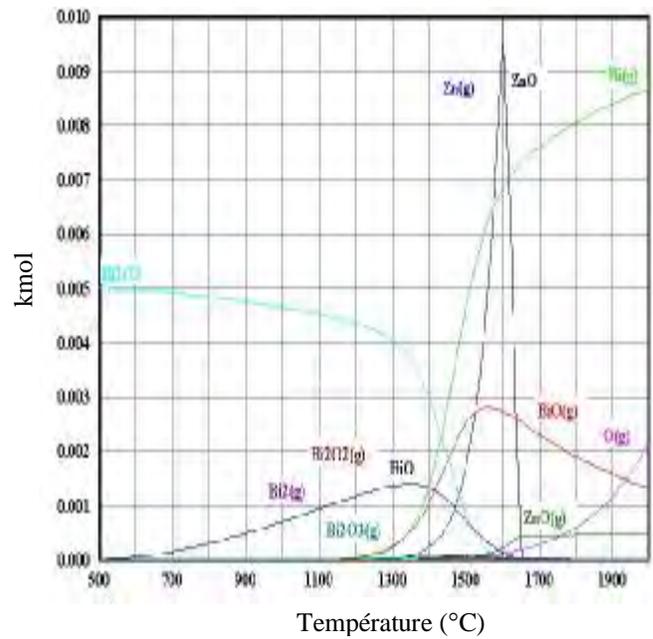


Figure I-30b : Composition de la vapeur pour un système constitué de 20 moles de ZnO et de 5 moles de Bi₂O₃ à pression $P_{\text{air}} = 1$ atm.

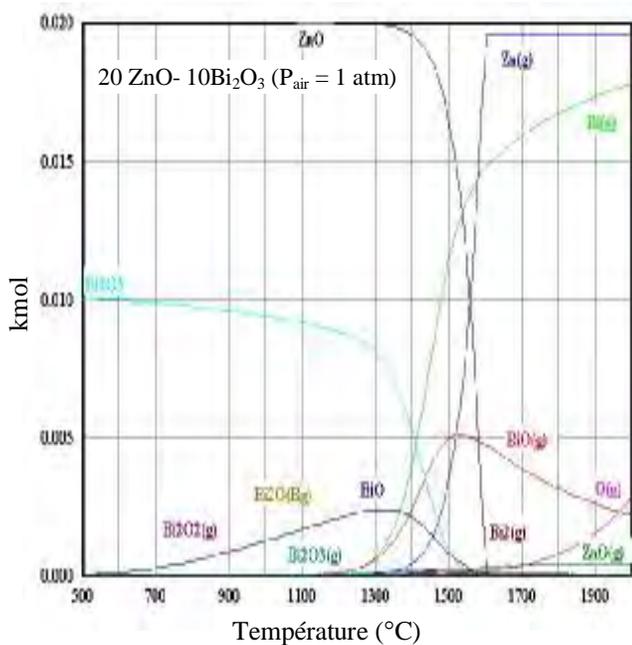


Figure I-30c : Composition de la vapeur pour un système constitué de 20 moles de ZnO et de 10 moles de Bi₂O₃ à pression $P_{\text{air}} = 1$ atm.

I-2- Caractéristiques $I(V)$, effet varistance

Les varistances à base d'oxyde de zinc présentent une caractéristique courant – tension non-linéaire et sont susceptibles de ce fait de recevoir de nombreuses applications. Les varistances sont utilisées pour la protection des circuits et des composants électroniques contre les surtensions transitoires et comme parafoudres sur les lignes hautes tensions, protection des fours micro-ondes, des récepteurs TV...etc.

Les varistances sont montées en parallèle avec l'élément à protéger, toute tension supérieure à V_s fait passer le courant à travers la varistance, de préférence à l'élément à protéger (figure I-31).

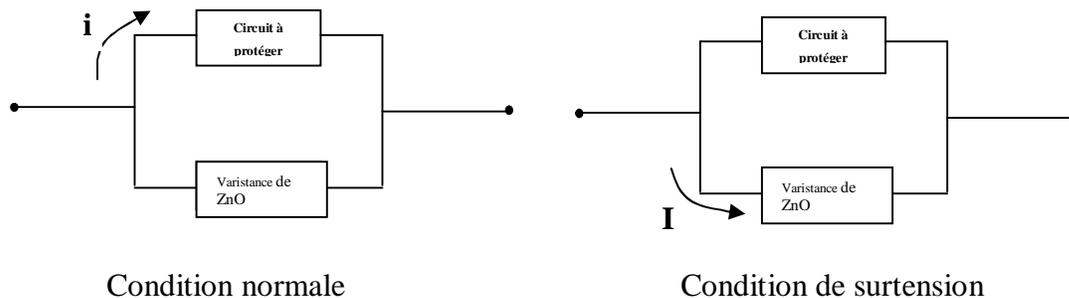


Figure (I-31) : Schéma de fonctionnement d'une varistance ZnO suivant la tension appliquée ($I > i$)

Ces composants sont caractérisés par une courbe $I(V)$ non linéaire. A basse tension, le matériau se comporte comme une thermistance NTC. 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 (figure I-32).

Les varistances sont le plus souvent à base de ZnO, de structure hexagonale de type wurtzite (coordination tétraédrique, distance Zn-O = 1,97 Å).

Diverses additions (3 à 10%) sont nécessaires, la principale étant Bi_2O_3 . Après frittage, on obtient un matériau biphasé : des grains de ZnO de type n, bon conducteur ($\rho = 0,1-10 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$), séparés par une phase intergranulaire de type p ($\rho = 10^{10}-10^{12} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) (Gupta T.K., 1986 ; A.Sedky et al., 2007). Il se forme une double barrière de Schottky n/p/n, les électrons des niveaux donneurs des grains sont piégés dans le joint, créant de part et d'autre de celui-ci une zone déserte et une barrière d'énergie dont la hauteur est d'environ 0,8 eV.

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

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer cet effet. (Matsuoka M., 1971; Gupta.T.K. 1990). Le comportement électrique des varistances est le résultat d'un réseau de joints de grains avec différentes propriétés électriques. Les propriétés sont excellentes quand la distribution des dopants est homogène pour chaque joint de grain et que la microstructure est régulière.

I-2-a- Caractéristique I(V) et effet varistance

Les varistances sont des composants électriques caractérisés par leur courbe I(V) non-linéaire décrite par la relation suivante: (Matsuoka M., 1971 ; Clarke D.R., 1999 ; Levinson L.M. et Philipp H.R.,1986).

$$I = K.V^\alpha$$

I : courant électrique ou densité de courant

V: Tension appliqué ou champ électrique

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-32)

- La première région a un caractère ohmique ; la résistivité est élevée, elle varie de 10^{10} - 10^{12} Ω .cm. Les caractéristiques I(V) 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 :

$$\rho = \rho_0 e^{\phi_B / kT}$$

où : ρ résistivité, ρ_0 est une constante, k est la constante de Boltzmann et T température en K.

Cette relation nous permet de déterminer la hauteur de la barrière de potentiel.

- La deuxième région a une caractéristique non-linéaire. ($I = K.V^\alpha$, α varie de 20-100)
- La troisième région est ohmique ; elle présente un phénomène de saturation, elle est caractérisée par une faible résistivité de l'ordre de 10 Ω .cm.

On peut aussi définir, l'effet varistance par la chute brutale de la résistance (Fig.I-33)

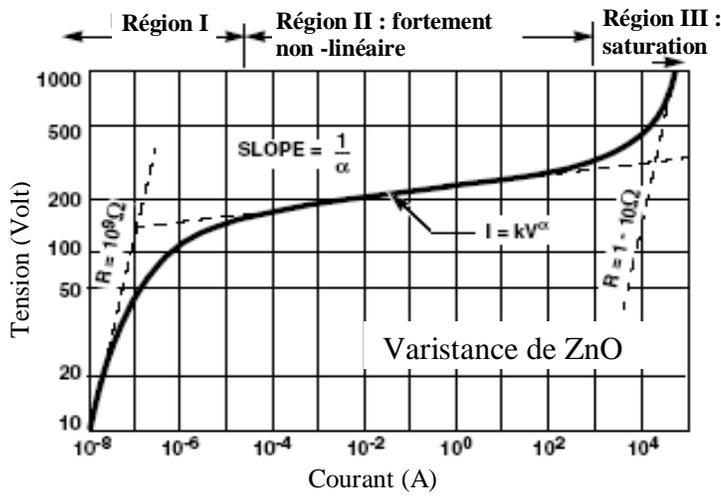


Figure (I-32): Caractéristique électrique d'une varistance ZnO.

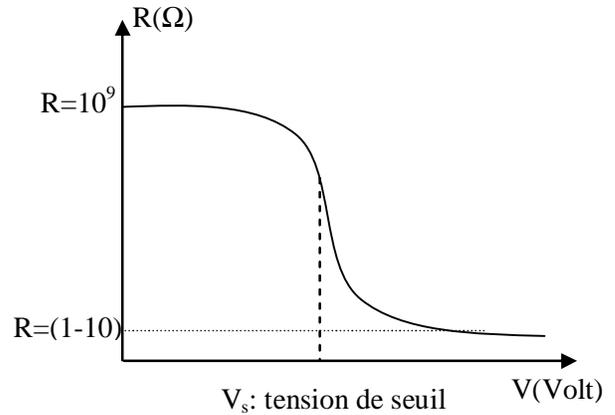


Figure (I-33): Caractéristique électrique d'une varistance ZnO.

La structure finale présente un arrangement de grains (semiconducteur fortement dopé) de ZnO de type n, séparés par une phase isolante riche en Bi_2O_3 .

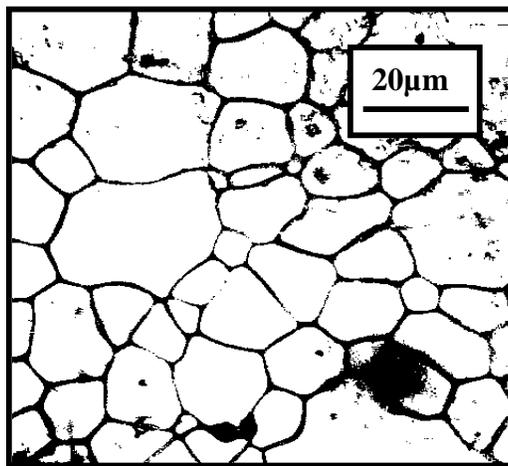


Fig. (I-34) : Microstructure de ZnO dopé à l'oxyde de bismuth.

Le circuit électrique équivalent de deux grains séparés par un joint de grain dans une varistance est donné par la figure I-35.

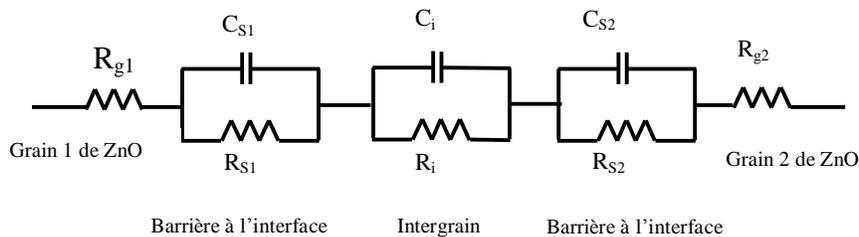


Figure I-35 : Schéma équivalent d'une varistance

Mécanismes de conduction dans les varistances

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer l'effet varistance et les mécanismes de conduction dans les varistances.

Matsuoka M. (1971) propose un premier modèle expliquant le comportement non-linéaire, observant que l'épaisseur d'un joint de $1\mu\text{m}$, il conclue que celle-ci est trop importante pour qu'un effet Tunnel puisse exister. Etant donné que le coefficient de température de la tension de seuil V_s est négatif, il suggère un mécanisme basé sur le courant limité par des charges d'espace tenant compte de l'effet de pièges profonds dans le joint.

Plus tard, pour expliquer la non-linéarité de la caractéristique $I(V)$, Levine J.D. (1975), présente un diagramme énergétique de l'ensemble grain-joint de grain- grain, de chaque coté du joint, il existe une zone désertée d'électrons due au mouvement de ces derniers vers le joint remplie de pièges à électrons. Le modèle est qualifié de double barrière inversée. Il explique l'effet varistance à l'aide de l'effet thermoélectronique en négligeant l'effondrement de la hauteur de la barrière.

Puis Levinson L.M. et al (1978, 1979 et 1986) présentent plusieurs publications sur le mécanisme de conduction de mécanismes dans les varistances de ZnO. A base d'un diagramme de bande représenté par une double barrière inversée, et en utilisant les lois de conservation de la charge et le courant, ils présentent leur dernier modèle dans lequel ils décrivent l'effet de varistance par deux processus. Lorsque la tension est inférieure à la tension de seuil V_s , c'est l'effet thermoélectronique qui est prépondérant. Lorsque la tension atteint ou dépasse la tension de seuil, l'effet tunnel devient responsable de la forte non-linéarité.

Pike G.E. (1984) et Blatter G., Greuter F (1985, 1986), expliquent la non-linéarité par le mouvement des trous créés par ionisation, sous l'influence du champ électrique, dans les régions désertées et vers l'interface où ils restent piégés avant de se recombiner avec les électrons de l'interface. Cette modification dans l'équilibre des charges produit une forte diminution de la hauteur de barrière d'où une forte augmentation du courant.

Malgré la diversité des modèles, la plupart des auteurs sont d'accord sur deux points essentiels :

- Lorsque la tension appliquée est inférieure à la tension de seuil V_s , la résistance est due à l'effet thermoélectronique.
- Lorsque la tension appliquée atteint ou dépasse la tension de seuil, l'effet tunnel ou la création de trous par avalanche électronique expliquent la forte non-linéarité de la caractéristique $I(V)$.

Influence de différents ajouts sur l'effet varistance

L'introduction d'autres oxydes dans ZnO a un rôle important, par exemple l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) donne l'effet varistance et l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) forme une phase pyrochlore qui minimise l'évaporation de Bi_2O_3 , qui est un oxyde déterminant pour la formation de l'effet varistance. (Sheng-Yuan Chu et al. 2000). D'autres oxydes peuvent être ajoutés (MnO , CoO , Al_2O_3 , TiO_2 , Pr_2O_3 , CeO_2etc), chacun a un rôle spécifique sur les propriétés de ces varistances.

Les varistances à base de ZnO sont complexes chimiquement, car elles contiennent plusieurs dopants tels que : Bi, Sb, Cr, Co, Mn, Cu, Pr, V, et Al... , les propriétés électriques de ZnO sont très liées à la composition et à la microstructure. (Zhou Z., 2004), donc, la compréhension de l'effet de chacun des additifs est importante. Leur effet sur les grains et les joints de grain dans ZnO est encore mal compris.

Récemment Han, J. et al. (2000), ont étudié l'effet de l'Al et Mn sur la conductivité électrique de ZnO et (Zhou Z., 2004) ont étudié l'effet de chaque dopant sur les propriétés électriques de ZnO (Li, Al, Mn, Co et Cu) par spectroscopie d'impédance. Ils ont remarqué que l'ajout d'aluminium (Al) fait augmenter la conductivité électrique de ZnO et le dopage par Lithium (Li) la fait diminuer aux niveaux des grains et aux niveaux des joints de grains, le dopage par les éléments de transition (Co, Mn et Cu) rend les joints de grains plus résistifs, par contre leur effet sur les grains dépend des éléments de dopage, le cobalt (Co) n'a pas d'effet significatif sur la conductivité des grains, le manganèse (Mn) rend les grains un peu résistifs et le cuivre (Cu) rend les grains de ZnO beaucoup plus résistifs.

Les mesures de conductivité ont été faites par spectrométrie d'impédance, les résultats obtenus sont regroupés sur la figure (III-36).

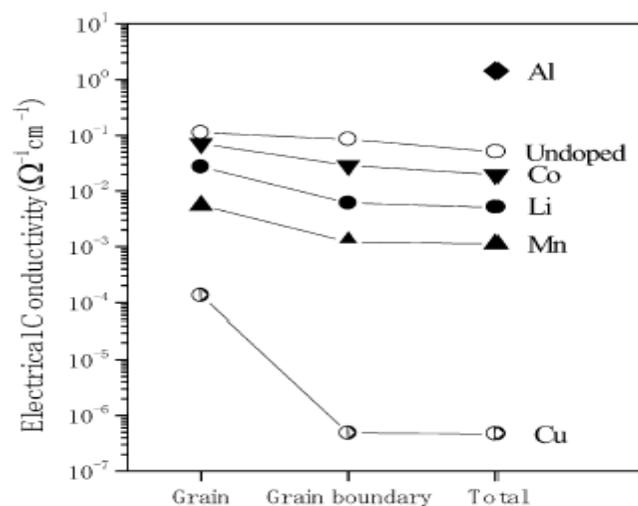


Figure (I-36) : Conductivité électrique de varistances en fonction de quelques dopants, dans les grains et dans les joints de grain (Zhou Z., 2004).

(Miyoshi T et al., 1982) ont étudiés l'influence des différents dopants comme donneurs (Al et Ga) et comme accepteur (Li) sur les caractéristiques I(V) des varistances (voir figure I-37). L'addition d'ions d' Al^{3+} fait augmenter le courant de fuite I_F et diminuer la résistivité dans la région III, même effet a été observé avec les ions de Ga^{3+} . Par contre, on observe un effet inverse avec l'ajout d'ions de Li. Ces résultats sont expliqués par la variation de la concentration des porteurs de charge, c-à-d cette concentration n'augmente que quand le dopage se fait par des ions donneurs et elle diminue quand le dopage est réalisé par des accepteurs. Mais l'ajout des ions d'Al et Ga peut changer de donneur en accepteur en fonction de la teneur en dopants, (G.Ian and Freer R., 2002).

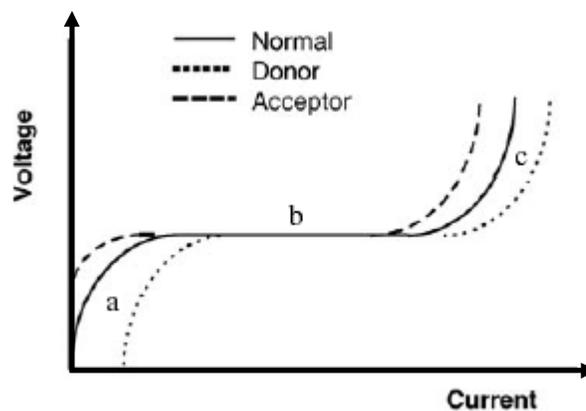


Figure I-37 : Influence de type de défaut sur les caractéristiques d'une varistance.

I-2-a-Influence de Bi_2O_3 sur les caractéristique I(V) de ZnO

L'introduction l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) même en faible quantité dans ZnO donne l'effet varistance. (Sheng-Yuan Chu et al.,2000; Morris W.G., (1973 ; El.Meliegy E.M., 2004), sa présence donne :

- Augmentation de la taille des grains avec l'augmentation de la concentration de Bi_2O_3 .
- plus le température de frittage augmente, plus la densité diminue c-à-d la porosité augmente et ceci est dû à l'évaporation de Bi_2O_3 , surtout à haute température.
- faible influence sur le coefficient de non linéarité des courbe I(V) ($2 < \alpha < 6$), mais qui reste essentiel à l'effet varistance.
- l'augmentation de la concentration de Bi_2O_3 induit une augmentation de la tension de seuil V_s , ceci est dû à l'augmentation du nombre des joints des grains JG qui participe au coefficient de non-linéarité α .
- augmentation de la capacité avec la concentration de Bi_2O_3 .

Les caractéristiques I(V) enregistrées sur des échantillons de ZnO dopé à Bi_2O_3 indiquent que la teneur en Bi_2O_3 fait augmenter le paramètre α et la tension de seuil, mais qui reste toujours faible (figures I-38 et I-39), comparés à celle de ZnO pur qui présente une courbe I(V) linéaire . (El.Meliegy E.M., 2004)

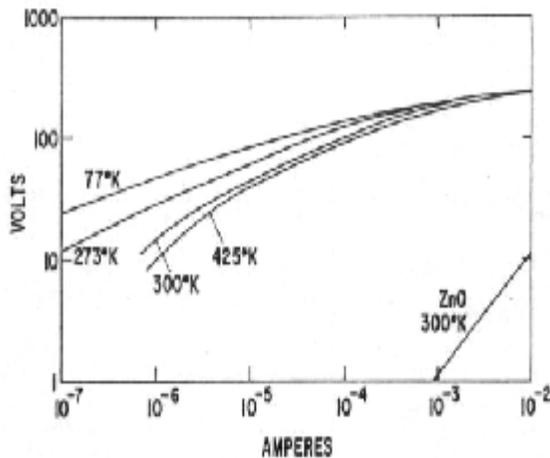


Figure (I-38) : Caractéristiques I(V) de ZnO pur comparé à ZnO-0,5 % mol Bi_2O_3 , mesurées à différentes températures. W.G.Morris (1973)

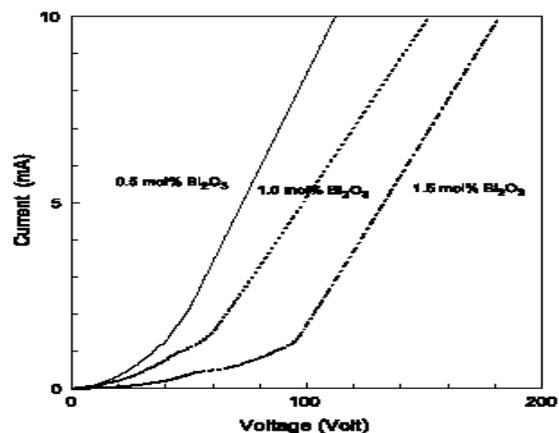


Figure (I-39) : Caractéristiques I(V) à base de ZnO dopé à différentes teneur en Bi_2O_3 , fritté à 1300°C . El.Meliegy E.M., 2004

Influence de Sb_2O_3 sur les caractéristique $I(V)$ de ZnO

Plusieurs études ont été faite afin d'expliquer le comportement de la densification de ZnO dopé à l'oxyde de bismuth et à l'oxyde d'antimoine, qui est lié à la formation des phases pyrochlores et de la phase liquide. (J.Ott et al. 2001), l'oxyde d'antimoine présente plusieurs sous-oxydes qui influent différemment sur les propriétés électriques, tels que les caractéristiques courant-tension. (S.Ezhilvalavan et T.R.N.Kutty, 1997)

Bi_2O_3 et Sb_2O_3 sont considérés comme deux oxydes les plus importants dans les varistances, Bi_2O_3 joue un rôle dans la structure de base d'une varistance, Sb_2O_3 augmente la stabilité de la varistance.

Influence de CoO sur les caractéristique $I(V)$ de ZnO

L'ajout de l'oxyde de cobalt aux varistances à base de ZnO - Bi_2O_3 influe aussi sur les caractéristiques $I(V)$, la valeur de la tension de seuil V_s diminue et passe de la valeur 1100 V.cm^{-1} à 295 V.cm^{-1} , ce qui donne que la tension de seuil est inversement à la taille des grains.

Plus la teneur en Co augmente plus la taille des grains de ZnO augmente et plus la tension de seuil diminue, et le coefficient de non-linéarité passe par un maximum pour une teneur de 1 % mol CoO , et le courant de fuite I_F est inversement proportionnel à la concentration de CoO (C.W.Nahm, 2006).

Influence de Y_2O_3 sur les caractéristique $I(V)$ de ZnO

L'ajout de Y_2O_3 aux varistances influe sur le frittage ainsi que sur les propriétés électriques (Bernik S. et al., 2001). Y_2O_3 fait diminuer la taille des grains, par conséquent améliore les caractéristiques $I(V)$ des varistances (figure I-40).

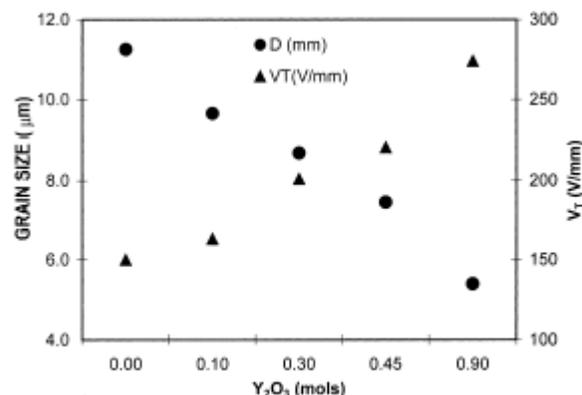


Figure I-40 : Dépendance de la taille des grains et de la tension de seuil des varistances à base de ZnO - Bi_2O_3 , de la teneur de Y_2O_3 . (Bernik S. et al., 2001)

Influence de Al_2O_3 sur les caractéristique $I(V)$ de ZnO

Komatsu et al. 1968, ont observé que l'aluminium retarde la densification de ZnO, et Carlson et Gupta (1982), ont vu que l'Al fait inhiber la taille des grains de ZnO (Y.L.Tsai et al., 1985 ; Bernik S. et Daneu N., 2007).

L'ajout de Al_2O_3 fait augmenter le coefficient de non linéarité (α) qui passe de 16 à 31 pour un dopage de ZnO de 0% à 0.02 wt% de Al_2O_3 , respectivement, dans le domaine du courant (0.5 - 750 A/cm²), par contre fait diminuer la résistivité des grains qui passe de 0.76 à 0.18 Ω cm/KV/cm (T.K.Gupta, 1990). Le coefficient de non-linéarité dépend de la teneur d' Al_2O_3 ajoutée à la varistance (M .H.Wang et al.,2006).

Nous avons regroupé les propriétés de quelques oxydes qui sont nécessaire à la préparation des varistances (Tableau I-2-1).

Oxydes	Masse molaire (g)	Réseau	Densité (g/cm ³)	T _f (°C)	Température d'ébullition (°C)
ZnO	81.37	Hexagonal	5.65	1975	1000
Bi ₂ O ₃	465.96	Rhombo	8.9	820	1890
MnO ₂	86.94	Rhombo	5.03	535	
Co ₃ O ₄	240.8	Cubique	6.07	1935	
Cr ₂ O ₃	151.99	Hexagonal	5.21	2435	4000
Sb ₂ O ₃	291.5	Cubique	5.2	656	1550
TiO ₂	79.89	-	4.25	1830-1850	2500-3000
SnO ₂	150.69	tétraédrique	6.95	1127	1800-1900
Pr ₆ O ₁₁	1021.44				
Al ₂ O ₃	102				

Tableau I-2-1: Principales caractéristiques physico-chimiques des oxydes constituant d'une varistance de ZnO.

Les tableaux I-2-2 et I-2-3 regroupent le rôle de chaque oxyde sur les varistances de ZnO.

Oxyde	Propriétés physico-chimiques	Propriétés électriques
Bi_2O_3	-Permet un frittage en phase liquide -Concentration plus élevée au joint des grains.	Influence I_F
MnO_2		Dope les grains
Co_3O_4		Dope les grains
Cr_2O_3	Limite la taille des grains	
Sb_2O_3	Limite la taille des grains Limite la vaporisation de Bi_2O_3 en formant une phase avec Bi_2O_3	
TiO_2	Favorise la croissance des grains	
Pr_6O_{11}	Modifie la cinétique de croissance des grains	
O	Concentration plus élevée au joint	- Piège les électrons - si PO_2 (frittage) diminue, ρ diminue.

Tableau I-2-2 : Influence de quelques oxydes sur les varistances à base d'oxyde de zinc. (Dorlane O., 1986).

Oxyde	Effet des oxydes ajoutés	Commentaire
Nb_2O_5	$\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ (formation de la phase spinelle)	Améliore la croissance des grains, Améliore l'effet varistance.
Sb_2O_3	$\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (formation de la phase spinelle)	Empêche la croissance de grain
Bi_2O_3	Ségrégation aux joints de grains	Améliore la croissance des grains
CoO	Dissout dans toutes les phases formées, empêche l'évaporation de Bi_2O_3 , formation des états de surface.	Améliore l'effet varistance.
MnO_2	états de surface	Améliore l'effet varistance.
Cr_2O_3 et NiO	Dissout dans la phase spinelle ($\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$) et la stabilise.	Contrôle de la taille des grains, fait augmenter la tension de seuil.
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Dissout dans la matrice de ZnO.	Fait diminuer le volume des pores, la résistivité de ZnO.

Tableau I-2-3 : Influence de quelques oxydes sur les varistances à base d'oxyde de zinc. (P.Palanisany and T.Asokan, 1988).

Influence de la microstructure sur l'effet varistance

Les caractéristiques I(V) d'une varistance à base de ZnO sont caractérisés par trois paramètres essentiels (α : coefficient de non-linéarité, V_s : Tension de seuil et I_F : courant de fuite) défini dans le paragraphe (I-2-a). D'après plusieurs auteurs, les propriétés électriques de varistances de ZnO sont contrôlées par la conductivité des grains de ZnO et de la présence de joints de grain, par conséquent, ces paramètres dépendent aussi du nombre de joints de grains présents dans le matériau.(Lin C.-C., 2006).

Autrement dit, les caractéristiques I(V) sont sensibles à la microstructure : le type d'oxyde ajouté, sa concentration et les phases formés avec ZnO, la valence des oxydes par rapport à ZnO, des oxydes qui peuvent former des phases avec ZnO améliorant les propriétés électriques, mais qui peuvent être néfaste du point de vue de la dégradation de la varistance, et le paramètre le plus important dans les varistances c'est le facteur taille de grains. Sachant que la plupart des oxydes ajoutés se précipitent aux joints de grain, mais ils peuvent jouer le rôle de limiter le grossissement des grains, comme le cas des oxydes de Li_2O et K_2O et Na_2O (T.K.Gupta, 1971) et l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) (T.Senda et R.Bradt, 1991), par conséquent, les caractéristiques I(V) changent en fonction de la taille de grains.

Le frittage des matériaux se fait à hautes températures, ce qui fait augmenter la taille de grains. La vitesse de refroidissement de frittage influe aussi sur les propriétés électriques des varistances.

Effet de la taille des grains sur l'effet varistance

Plusieurs auteurs ont basés leur travaux, ces dernières années sur l'effet de la taille des grains sur les caractéristiques I(V) de varistances. (Nan C-W. et Clarke D.R., 1996 ; Viswanath R.N. et al.1995 ; Morris W.G., 1976 ; Clarke D.R., 1999 ; Shengtao Li et al. 2005 ; Singhal M.et al., 1997 ; Hingorani S et al., 1995).

La figure I-41 montre que l'effet varistance est accentué avec la taille des grains, plus la taille des grains est petite, plus l'effet varistance est important et par conséquent le coefficient de non linéarité α augmente. (Exemple d'un matériau de ZnO dont la taille des grains passe de 87 nm à 40 nm le coefficient de 29 à 83 et que la tension de seuil passe de 2,9 kV/cm à 4,5 kV/cm. (S.Hingorani et al., 1993).

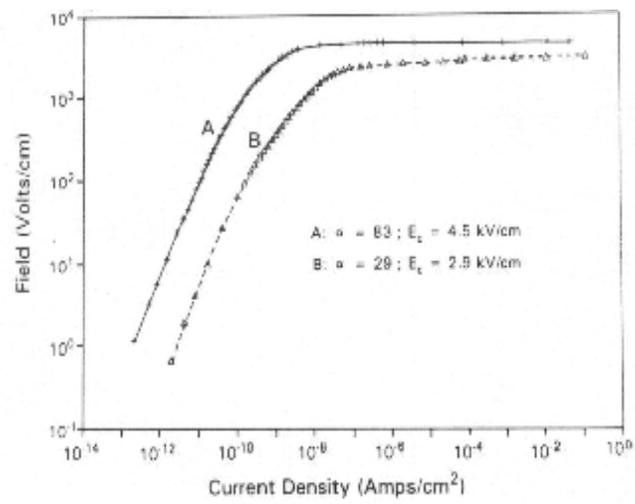


Figure (I-41) : Influence de la taille des grains sur les caractéristiques I(V) d'une varistance à base de ZnO.

I-3- Défauts ponctuels dans ZnO pur et dopé

Défauts ponctuels dans ZnO pur

La connaissance des défauts ponctuels dans ZnO repose essentiellement sur deux types de propriétés : la non-stoechiométrie, qui concerne surtout ZnO pur, et la conductivité électrique. La forme non-stoechiométrique de l'oxyde de zinc est généralement représentée par la formule $Zn_{1+x}O$, ce qui est une façon d'exprimer que l'on a un excès de zinc par rapport à l'oxygène ; on trouve toutefois aussi la forme ZnO_{1-y} et même $Zn_{1+y}O_{1-z}$. Des données bibliographiques concernant ce système ont été regroupées dans le chapitre I-1.

Les défauts ponctuels simples que l'on peut envisager dans ZnO pur sont : les interstitiels de zinc, les interstitiels d'oxygène, les lacunes de zinc et les lacunes d'oxygène. ZnO étant un semi-conducteur de type n, on doit prendre en compte la présence de porteurs électroniques. Le tableau (2), regroupe les réactions de formation des défauts envisagés dans ZnO ; Les tableaux I-6 et I-7 sont relatifs aux défauts de ZnO pur et dopé (Mahan G.D., 1983 ; Jiaping et al. 2002). Ces réactions quasi-chimiques traduisent sous forme de bilans la formation des défauts par un mécanisme d'échange d'oxygène entre l'oxyde et l'atmosphère environnante.

La neutralité électrique du matériau est traduite par l'équation de compensation :

$$n + [V_{Zn}^{\cdot}] + 2[V_{Zn}^{\cdot\cdot}] + [O_i^{\cdot}] + 2[O_i^{\cdot\cdot}] = p + [Zn_i^{\cdot}] + 2[Zn_i^{\cdot\cdot}] + [V_O^{\cdot}] + 2[V_O^{\cdot\cdot}] \dots\dots\dots I-3-1$$

où $n=[e^{\cdot}]$ et $p=[h^{\cdot}]$ représentent respectivement les concentrations d'électrons et de trous. Dans la relation (I-3.1) n'apparaissent que les défauts chargés. Une première simplification conduit à négliger les espèces une fois chargées qui sont en fait des défauts complexes résultant de l'association de défauts deux fois chargés et de porteurs électroniques. On est ainsi conduit à :

$$n + 2[O_i^{\cdot\cdot}] + 2[V_{Zn}^{\cdot\cdot}] = p + 2[Zn_i^{\cdot\cdot}] + 2[V_O^{\cdot\cdot}] \dots\dots\dots I-3-2$$

On peut décrire l'oxyde stoechiométrique idéal sous forme d'une somme d'éléments de structure

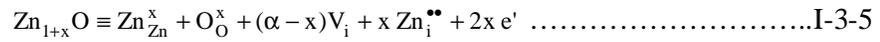
par :
$$ZnO \equiv Zn_{Zn}^x + O_O^x + \alpha V_i \dots\dots\dots I-3-3$$

où V_i représente les sites interstitiels généralement vides de la structure (sites tétraédriques ou octaédriques). Nous avons désigné par α le rapport du nombre de sites interstitiels au nombre de sites occupés du sous-réseau de référence. α ne dépend que de la structure cristalline du solide considéré.

Si l'équation de compensation peut se réduire à :

$$n = 2[Zn_i^{\cdot\cdot}] \dots\dots\dots I-3-4$$

L'oxyde non-stœchiométrique sera décrit par :



Reaction	Constant	Kröger's model	Hagemark's model ^h
$\text{ZnO} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$	$K_{\text{ZnO}} = p_{\text{Zn}} p_{\text{O}_2}^{1/2}$	$1.50 \times 10^{10} \exp(-4.89/kT) (\text{atm}^{3/2})$	$1.50 \times 10^{10} \exp(-4.89/kT)$
$1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_{\text{O}} + V_{\text{Zn}}^{\bullet}$	$K_{\text{O}} = [V_{\text{Zn}}^{\bullet}] p_{\text{O}_2}^{-1/2}$	$1.29 \times 10^{23} \exp(-2.0/kT) (\text{atm}^{-1/2} \text{cm}^{-3})$	$8.87 \times 10^{19} \exp(-1.86/kT)$
$\text{ZnO} \rightleftharpoons \text{Zn}_{\text{I}}^{\bullet} + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$	$K_{\text{R}} = [\text{Zn}_{\text{I}}^{\bullet}] p_{\text{O}_2}^{1/2}$	$3.36 \times 10^{25} \exp(-4.76/kT) (\text{atm}^{1/2} \text{cm}^{-3})$	$1.56 \times 10^{29} \exp(-5.57/kT)$
$\text{Zn}_{\text{Zn}} \rightleftharpoons \text{Zn}_{\text{I}}^{\bullet} + V_{\text{Zn}}^{\bullet}$	$K_{\text{F}} = K_{\text{O}} K_{\text{R}}$	$4.33 \times 10^{48} \exp(-6.76/kT) (\text{cm}^{-6})$	$1.38 \times 10^{49} \exp(-7.43/kT)$
$\text{O}_{\text{O}} \rightleftharpoons V_{\text{O}}^{\bullet} + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$	$K_{\text{O}_2} = [V_{\text{O}}^{\bullet}] p_{\text{O}_2}^{1/2}$	$3.87 \times 10^{30} \exp(-4.29/kT) (\text{atm}^{1/2} \text{cm}^{-3})$	–
$\text{NiI} \rightleftharpoons V_{\text{Zn}}^{\bullet} + V_{\text{O}}^{\bullet}$	$K_{\text{S}} = K_{\text{O}} K_{\text{O}_2}$	$4.99 \times 10^{53} \exp(-6.29/kT) (\text{cm}^{-6})$	–
$\text{Zn}_{\text{I}}^{\bullet} \rightleftharpoons \text{Zn}_{\text{I}}^{\bullet\bullet} + e'$	$K_1 = [\text{Zn}_{\text{I}}^{\bullet\bullet}] n / [\text{Zn}_{\text{I}}^{\bullet}]^c$	–	$2N_{\text{C}} \exp(-0.05/kT) (\text{cm}^{-3})$
$\text{Zn}_{\text{I}}^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons \text{Zn}_{\text{I}}^{\bullet} + e'$	$K_2 = [\text{Zn}_{\text{I}}^{\bullet}] n / [\text{Zn}_{\text{I}}^{\bullet\bullet}]$	–	$1/2 N_{\text{C}} \exp(-0.15/kT) (\text{cm}^{-3})$
$V_{\text{O}}^{\bullet} \rightleftharpoons V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + e'$	$K_3 = [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] n / [V_{\text{O}}^{\bullet}]$	$2N_{\text{C}} \exp(-0.05/kT) (\text{cm}^{-3})^f$	–
$V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons V_{\text{O}}^{\bullet} + e'$	$K_4 = [V_{\text{O}}^{\bullet}] n / [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$	$1/2 N_{\text{C}} \exp(-2.0/kT) (\text{cm}^{-3})$	–
$V_{\text{Zn}}^{\bullet} \rightleftharpoons V_{\text{Zn}}^{\bullet\prime} + h^{\bullet}$	$K_5 = [V_{\text{Zn}}^{\bullet\prime}] p / [V_{\text{Zn}}^{\bullet}]$	$2N_{\text{V}} \exp(-0.8/kT) (\text{cm}^{-3})^f$	$2N_{\text{V}} \exp(-0.8/kT)$
$V_{\text{Zn}}^{\bullet\prime} \rightleftharpoons V_{\text{Zn}}^{\bullet\prime\prime} + h^{\bullet}$	$K_6 = [V_{\text{Zn}}^{\bullet\prime\prime}] p / [V_{\text{Zn}}^{\bullet\prime}]$	$1/2 N_{\text{V}} \exp(-2.8/kT) (\text{cm}^{-3})$	$1/2 N_{\text{V}} \exp(-2.8/kT)$
$\text{NiI} \rightleftharpoons e' + h^{\bullet}$	$K_{\text{I}} = np$	$N_{\text{C}} N_{\text{V}} \exp(-E_{\text{g}}/kT) (\text{cm}^{-6})$	$N_{\text{C}} N_{\text{V}} \exp(-E_{\text{g}}/kT)$
	m_e^{*d}	$0.2m_0 (\text{kg})^e$	$0.3m_0$
	m_h^{*d}	$1.0m_0 (\text{kg})$	$1.8m_0$
	$N_{\text{C}} = 2(2\pi m_e^* k/h^2)^{3/2} T^{3/2g}$	$1.92 \times 10^{15} T^{3/2} (\text{cm}^{-3})$	$7.94 \times 10^{14} T^{3/2}$
	$N_{\text{V}} = 2(2\pi m_h^* k/h^2)^{3/2} T^{3/2}$	$4.84 \times 10^{15} T^{3/2} (\text{cm}^{-3})$	$1.16 \times 10^{16} T^{3/2}$
	$E_{\text{g}} = E_{\text{g}}(0) - \beta_{\text{g}} T$	$3.1 - 10 \times 10^{-4} T (\text{eV})^g$	$3.34 - 8 \times 10^{-4} T$

^a Notation utilisé : Kröger-Vink pour les défauts
^b P_{O_2} et P_{Zn} sont des pressions d'oxygène et de zinc
^c n et p sont les concentrations des électrons et des trous ;
^d m_e^* et m_h^* sont les masses effectives de l'électron et celle du trou
^e m_0 est la masse de l'électron libre
^f N_{C} et N_{V} densité d'états dans la bande de conduction et de valence
^g E_{g} est l'énergie du gap
^h k et h sont respectivement des constantes de Boltzman et de Planck.

Tableau I-6 : Réactions chimiques des défauts et les constantes d'équilibre dans ZnO données par les différents modèles (Kröger et Hagemark). (Han J. 2002)

Reaction	Constant	Sukker and Tuller's model ¹	Present work
$ZnO \rightleftharpoons Zn(g) + 1/2 O_2(g)$	$K_{ZnO} = p_{Zn} p_{O_2}^{1/2b}$	$1.50 \times 10^{10} \exp(-4.89/kT)$	$1.50 \times 10^{10} \exp(-4.89/kT)$
$1/2 O_2 \rightleftharpoons O_O + V_{Zn}^{\times}$	$K_O = [V_{Zn}^{\times}] p_{O_2}^{-1/2}$	$1.2 \times 10^{17} \exp(-1.9/kT)$	$1.15 \times 10^{16} \exp(-1.86/kT)$
$ZnO \rightleftharpoons Zn_i^{\times} + 1/2 O_2(g)$	$K_R = [Zn_i^{\times}] p_{O_2}^{1/2}$	$1.6 \times 10^{28} \exp(-5.57/kT)$	$1.56 \times 10^{29} \exp(-5.57/kT)$
$Zn_{Zn} \rightleftharpoons Zn_i^{\times} + V_{Zn}^{\times}$	$K_F = K_O K_R$	$1.8 \times 10^{45} \exp(-7.47/kT)$	$1.8 \times 10^{45} \exp(-7.43/kT)$
$O_O^{\times} \rightleftharpoons V_O^{\times} + 1/2 O_2(g)$	$K_{O_2} = [V_O^{\times}] p_{O_2}^{1/2}$	–	–
$Nil \rightleftharpoons V_{Zn}^{\times} + V_O^{\times}$	$K_S = K_O K_{O_2}$	–	–
$Zn_i^{\times} \rightleftharpoons Zn_i^{\bullet} + e'$	$K_1 = [Zn_i^{\bullet}] n / [Zn_i^{\times}]$	$1/2 N_C \exp(-0.05/kT)$	$1/2 N_C \exp[-(0.052 - 5.5 \times 10^{-6}T)/kT]$
$Zn_i^{\bullet} \rightleftharpoons Zn_i^{\bullet\bullet} + e'$	$K_2 = [Zn_i^{\bullet\bullet}] n / [Zn_i^{\bullet}]$	$2N_C \exp(-0.20/kT)$	$2N_C \exp[-(0.207 - 2.2 \times 10^{-5}T)/kT]$
$V_O^{\times} \rightleftharpoons V_O^{\bullet} + e'$	$K_3 = [V_O^{\bullet}] n / [V_O^{\times}]$	$1/2 N_C \exp(-0.50/kT)^f$	$1/2 N_C \exp[-(0.331 - 3.5 \times 10^{-5}T)/kT]$
$V_O^{\bullet} \rightleftharpoons V_O^{\bullet\bullet} + e'$	$K_4 = [V_O^{\bullet\bullet}] n / [V_O^{\bullet}]$	$2N_C \exp(-2.0/kT)$	$2N_C \exp[-(2.066 - 2.2 \times 10^{-4}T)/kT]$
$V_{Zn}^{\times} \rightleftharpoons V_{Zn}' + h^{\bullet}$	$K_5 = [V_{Zn}'] p / [V_{Zn}^{\times}]$	$1/2 N_V \exp[-(0.9 \sim 1.0)/kT]^f$	$1/2 N_V \exp[-(1.033 - 1.1 \times 10^{-4}T)/kT]$
$V_{Zn}^{\times} \rightleftharpoons V_{Zn}'' + h^{\bullet}$	$K_6 = [V_{Zn}'] p / [V_{Zn}^{\times}]$	$2N_V \exp[-(> 2.0)/kT]$	$2N_V \exp[-(2.892 - 3.1 \times 10^{-4}T)/kT]$
$Nil \rightleftharpoons e' + h^{\bullet}$	$K_i = np$	$N_C N_V \exp(-E_g/kT)^g$	$N_C N_V \exp(-E_g/kT)$
	m_e^{*d}	$0.28m_0^e$	$0.28m_0$
	m_h^{*d}	$0.60m_0$	$0.60m_0$
	$N_C = 2(2\pi m_e^* k/h^2)^{3/2} T^{3/2h}$	$7.15 \times 10^{14} T^{3/2}$	$7.15 \times 10^{14} T^{3/2}$
	$N_V = 2(2\pi m_h^* k/h^2)^{3/2} T^{3/2}$	$2.24 \times 10^{15} T^{3/2}$	$2.24 \times 10^{15} T^{3/2}$
	$E_g = E_g(0) - \beta_g T$	$3.45 - 3.7 \times 10^{-4}T$	$3.45 - 3.7 \times 10^{-4}T$

Tableau I-7 : Réactions chimiques des défauts et les constantes d'équilibre dans ZnO données par les différents modèles (Sukker, Tuller et Han). (Han J. 2002)

Le tableau I-8 donne les énergies d'ionisation des défauts dans ZnO près de la température ambiante données pour les modèles respectivement Sukker, Tuller et Han J. et al.2002.

Defect	Ionisation energy (eV) (Sukker and Tuller's model)	Ionisation energy (eV) (present work)
Zn_i^{\bullet}	0.05	0.05
$Zn_i^{\bullet\bullet}$	0.20	0.20
V_O^{\bullet}	0.50	0.32
$V_O^{\bullet\bullet}$	~2.0	2.0
V_{Zn}'	~0.90–1.0	1.0
V_{Zn}''	≥ 2.0	2.8

Tableau I-8 : Energies d'ionisation des défauts dans ZnO données par différents modèles (Sukker, Tuller et Han J. (Han J. 2002)

Défauts ponctuels dans ZnO dopé

L'introduction de dopants dans ZnO modifie l'équation de compensation I-3.1 (ou équation d'électroneutralité). Dans l'oxyde de zinc dopé par des impuretés donneurs D et des impuretés accepteurs A, pouvant être soit en substitution (D_{Zn}° , A_{Zn}^{\prime}) soit en insertion (D_i° , A_i^{\prime}) elle s'écrit de façon générale :

$$n + [V_{Zn}^{\prime}] + 2[V_{Zn}^{\prime\prime}] + [O_i^{\prime}] + 2[O_i^{\prime\prime}] + [A_{Zn}^{\prime}] + [A_i^{\prime}] = p + [Zn_i^{\bullet}] + 2[Zn_i^{\bullet\bullet}] + [V_O^{\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] + [D_{Zn}^{\bullet}] + [D_i^{\bullet}] \dots\dots\dots I-3-6$$

A faible pression partielle d'oxygène p_{O_2} , la formation de lacunes d'oxygène, d'interstitiels de zinc et des électrons est favorisée, une première simplification peut donc être effectuée :

$$n + [A_{Zn}^{\prime}] + [A_i^{\prime}] = [Zn_i^{\bullet}] + 2[Zn_i^{\bullet\bullet}] + [V_O^{\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] + [D_{Zn}^{\bullet}] + [D_i^{\bullet}] \dots\dots\dots I-3-7$$

Sous forte pression d'oxygène ce sont les interstitiels d'oxygène, les lacunes de zinc et les trous électroniques qui sont favorisés, on a alors à considérer en première approximation :

$$[V_{Zn}^{\prime}] + 2[V_{Zn}^{\prime\prime}] + [O_i^{\prime}] + 2[O_i^{\prime\prime}] + [A_{Zn}^{\prime}] + [A_i^{\prime}] = p + [D_{Zn}^{\bullet}] + [D_i^{\bullet}] \dots\dots\dots I-3-8$$

Si les accepteurs et les donneurs dérivent d'une même impureté, celle-ci se comportera suivant la p_{O_2} d'une façon ou de l'autre.

Dopage de ZnO par le bismuth

Suivant F.A.Selim et al., 1980, le bismuth se comporte comme un donneur sous pression oxydante et comme un accepteur sous atmosphère réductrice (haute pression de zinc). Le bismuth peut être en insertion ou en substitution ; en insertion c'est un donneur, en substitution c'est un accepteur. Les relations (I-3.7) et (I-3.8) se réduisent donc dans cas respectivement à :

$$n + [Bi_{Zn}^{\prime}] = [Zn_i^{\bullet}] + 2[Zn_i^{\bullet\bullet}] + [V_O^{\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] \text{ (faibles } P_{O_2}) \dots\dots\dots I-3-9$$

$$[V_{Zn}^{\prime}] + 2[V_{Zn}^{\prime\prime}] + [O_i^{\prime}] + 2[O_i^{\prime\prime}] = p + [Bi_i^{\bullet}] \text{ (fortes } P_{O_2}) \dots\dots\dots I-3-10$$

Quatre domaines ont ainsi été définis en partant des fortes p_{O_2} (faibles p_{Zn}) pour aller vers les faibles p_{O_2} (fortes p_{Zn}). Ces domaines sont définis dans le tableau I-9 pour chacun de ces domaines les concentrations d'équilibre des défauts en fonction de PO_2 ont été établis.

Cette analyse a permis de proposer le diagramme de la figure I-42 (diagramme de Kröger & Brouwer). (F.A.Selim et al., 1980).

Remarques :

- On peut décrire l'ionisation des atomes de bismuth en insertion par :



La loi d'action de masse appliquée à cette réaction conduit à :

$$K_{\text{Bi}_i^x}^i = \frac{[e'] [\text{Bi}_i^\circ]}{[\text{Bi}_i^x]} \dots\dots\dots\text{I-3-12}$$

On peut donc noter que l'interstitiel neutre de bismuth Bi_i^x est en fait un défaut complexe constitué par l'association de Bi_i° (Bi^+) avec un électron e' . Ces défauts ont peu de chance de se former lorsqu'on est à forte p_{O_2} puisque la concentration d'électrons est très inférieure à la concentration de trous.

L'équation d'ionisation des atomes de bismuth en substitution s'écrit :



La loi d'action de masse appliquée à cette réaction conduit à :

$$K_{\text{Bi}_{\text{Zn}}^x}^i = \frac{[h^\circ] [\text{Bi}_{\text{Zn}}']}{[\text{Bi}_{\text{Zn}}^x]} \dots\dots\dots\text{I-3-14}$$

On peut donc noter que l'impureté neutre de bismuth Bi_{Zn}^x est aussi un défaut complexe constitué par l'association de Bi_{Zn}' (Bi^+) avec un trou électronique h° . Ces défauts ont peu de chance de se former lorsqu'on est à faible p_{O_2} puisque la concentration de trous est très inférieure à la concentration des électrons.

- On doit tenir compte de la conservation de la masse pour les atomes de bismuth, ceci s'écrit :

$$[\text{Bi}_{\text{Zn}}^x] + [\text{Bi}_i^x] + [\text{Bi}_{\text{Zn}}^\circ] + [\text{Bi}_i^\circ] = [\text{Bi}]_{\text{total}} \dots\dots\dots\text{I-3-15}$$

- les valeurs des concentrations de Bi et des divers défauts évoqués sont inférieures ou de l'ordre de 10^{-4}

Tableau I-9

Domaines de compensation	I	II	III	IV
Défauts majoritaires	$p = [\text{V}_{\text{Zn}}']$	$p = [\text{Bi}_i']$	$[\text{V}_o] = [\text{Bi}_i']$	$n = [\text{Zn}_i]$
n	$\frac{1}{2}$	0	1	$\frac{1}{2}$
p	$-\frac{1}{2}$	0	-1	$-\frac{1}{2}$
$[\text{V}_o], [\text{Zn}_i]$	$\frac{1}{2}$	1	0	$\frac{1}{2}$
$[\text{V}_{\text{Zn}}']$	$-\frac{1}{2}$	-1	0	$-\frac{1}{2}$
$[\text{Bi}_i']$	0	0	0	0
$[\text{Bi}_{\text{Zn}}^x]$	0	-1	-3	-2

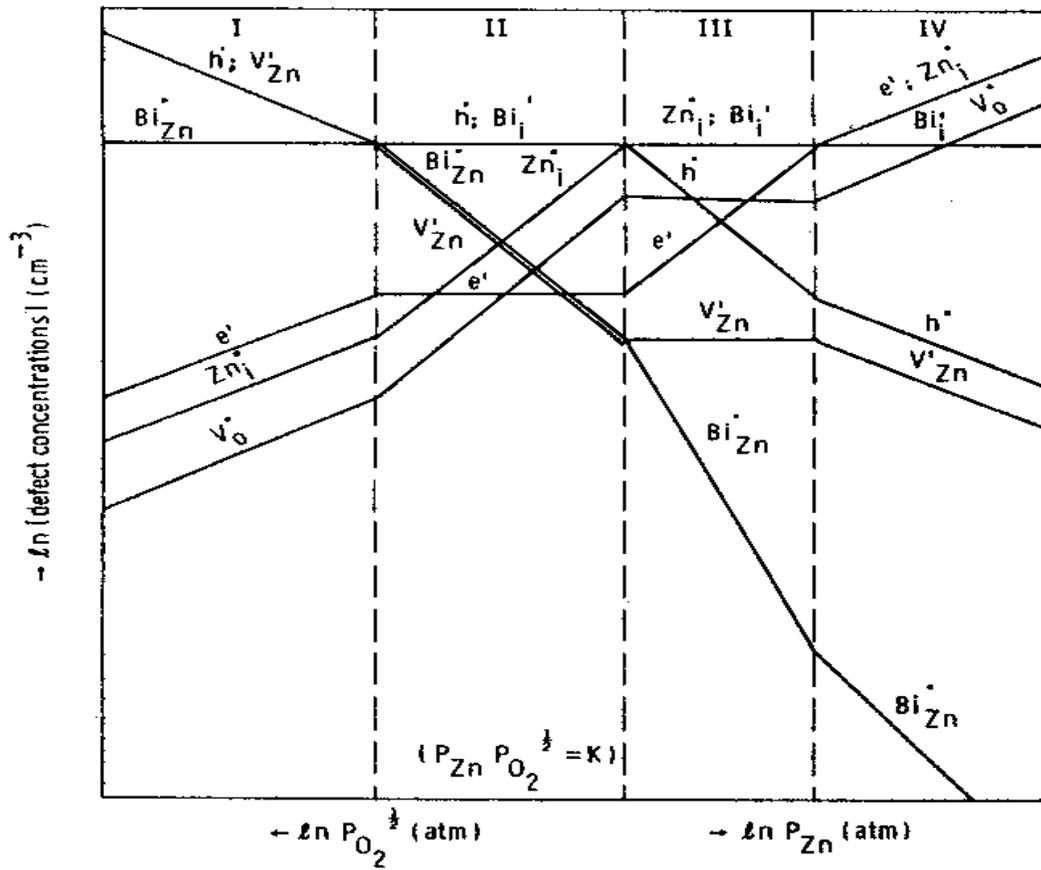


Figure (I-42) : Diagramm de Kröger et Brouwer (F.A.Selim et al., 1980)

Dopage de ZnO par Mn

Dans le cas du dopage de ZnO par Mn, celui-ci se comporte comme un donneur en substitution du zinc, l'équation d'électroneutralité (I-3-6) s'écrit :

$$n + [V_{Zn}^{\cdot}] + 2[V_{Zn}^{\cdot\cdot}] + [O_i^{\cdot}] + 2[O_i^{\cdot\cdot}] = p + [Zn_i^{\cdot}] + 2[Zn_i^{\cdot\cdot}] + [V_O^{\cdot}] + 2[V_O^{\cdot\cdot}] + [Mn_{Zn}^{\cdot}] \dots \dots \dots I-3-17$$

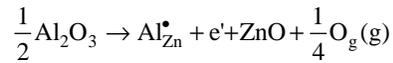
Cette équation peut encore se simplifier sous la forme (I-3-18) si l'on admet que $[O_i] \ll [V_O]$:

$$n + [V_{Zn}^{\cdot}] + 2[V_{Zn}^{\cdot\cdot}] = p + [Zn_i^{\cdot}] + 2[Zn_i^{\cdot\cdot}] + [V_O^{\cdot}] + 2[V_O^{\cdot\cdot}] + [Mn_{Zn}^{\cdot}] \dots \dots \dots I-3-18$$

Dopage de ZnO par les éléments trivalent Al, Ga ou In

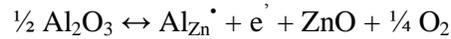
En dopant avec des éléments trivalent (Al, Ga ou In)

Dopage par Al, (R.A.Swalin, 1972)



$$[\text{Al}_{\text{Zn}}^{\bullet}] + 2[\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}] + 2[\text{V}_O^{\bullet\bullet}] + [h^{\bullet}] = 2[\text{O}_i^{\bullet}] + 2[\text{V}_{\text{Zn}}^{\bullet}] + [e']$$

Dans ce cas, l'ion trivalent Al^{3+} remplace l'ion de Zn^{2+} , ce qui permet la libération des électrons libres dans la bande de conduction, la réaction de formation de ces électrons est donnée par :



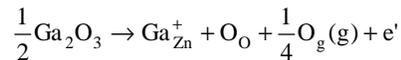
Cette équation montre une nette augmentation de la concentration des électrons, ce qui augmente la conductivité électrique des grains de ZnO. (M .H.Wang et al., 2006, Sabioni, 2002)

Electroneutrality condition	Defects in zinc sublattice					Defects in oxygen sublattice						Electronic defects	
	$[\text{Zn}_i^{\bullet}]$	$[\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}]$	$[\text{V}_{\text{Zn}}^{\bullet}]$	$[\text{V}_{\text{Zn}}^{\bullet\bullet}]$	$[\text{V}_{\text{Zn}}^{\bullet\bullet}]$	$[\text{O}_i^{\bullet}]$	$[\text{O}_i^{\bullet}]$	$[\text{O}_i^{\bullet\bullet}]$	$[\text{V}_O^{\bullet}]$	$[\text{V}_O^{\bullet}]$	$[\text{V}_O^{\bullet\bullet}]$	$[e']$	$[h^{\bullet}]$
$[\text{Zn}_i^{\bullet}] = [e']$	-1/4	-	1/2	1/4	0	1/2	1/4	0	-1/2	-1/4	0	-1/4	1/4
$2[\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}] = [e']$	-	-1/6	1/2	1/3	1/6	1/2	1/3	1/6	-1/2	-1/3	-1/6	-1/6	1/6
$[\text{Al}_{\text{Zn}}^{\bullet}] = [e']$	-1/2	-1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	-1/2	-1/2	-1/2	0	0

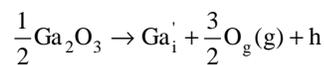
Tableau I-10 : Dépendance de différents défauts intrinsèques et extrinsèques du au dopage par l'Alumine (Al_2O_3) avec la pression d'oxygène pour différentes équations d'électroneutralité (Sabioni, 2002).

Gilbert I. et R.Freer,(2002)) ont étudiés l'effet des défauts trivalent sur les propriétés électriques des varistances de ZnO.

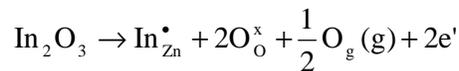
Ga peut se comporter comme un donneur dans ZnO par substitution au zinc :



ou comme un accepteur à la place des ions de zinc en insertion :



L'incorporation de l'indium dans ZnO se fait par substitution suivant Kröger F. (1974) :



Donnant lieu à : $[e'] = [\text{In}_{\text{Zn}}^{\bullet}] = [\text{In}]_{\text{total}} \propto p_{\text{O}_2}^{-1/8}$.

L'expérience a donné : $[e'] = 1,74 \cdot 10^{24} p_{\text{O}_2}^{-1/8} \exp(-1,5 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^{-3} \text{ atm}^{-1/8}$

Le terme nanomatériaux peut être associé à plusieurs mots, parmi lesquels clusters, agrégats, cristallites quantiques, nanocomposites, matériaux divisés, poudres ultrafines ou nanophases. Les nanomatériaux sont des "matériaux avancés". Les nanomatériaux ont la caractéristique commune d'être constitués de matière granulaire nanoscopique, cristallisée ou amorphe, à l'équilibre ou dans un état métastable. En ce qui concerne les poudres ultrafines (appelés "nanopoudres"), qui nous intéressent plus particulièrement, la taille des grains est réduite à quelques nanomètres. ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$),

Cette nouvelle classe de matériaux possède des propriétés, quelques fois nouvelles, liées à leur petite taille de grains, ce qui excite d'avantage l'intérêt des chercheurs et des industriels à l'affût d'applications prometteuses.

Les nanomatériaux se présentent sous quatre formes classées par ordre de leurs dimensions externes: (Monty Claude J.A.1994 ; Hadjipanayis G.C. et Siegel R.W., 1993)

- nanopoudres (0D)
- nanofils ou nanotubes (1D)
- couches minces (2D)
- nanomatériaux massifs (3D)

Une classification plus fine, tenant compte de la nanostructure des nanomatériaux a été proposée. (Monty C., 2005)

L'élaboration de ces matériaux nanostructurés nécessite des développements technologiques spécifiques.

Méthodes d'élaboration des nanomatériaux

Plusieurs méthodes classifiées d'élaboration de matériaux nécessitent des températures de traitement assez élevées, elles conduisent à l'élaboration de matériaux de taille de grains de l'ordre de quelques micromètres. Pour remédier à ce problème, nous allons présenter succinctement les méthodes d'élaboration de matériaux à grains fins. Leur préparation nécessite d'abord d'élaborer, des poudres très fines et ceci dépend de la méthode utilisée.

Pour élaborer de nanopoudres, les procédés actuels peuvent être classés en 3 grandes catégories :

- Ø élaboration par voie physique
- Ø élaboration par voie chimique
- Ø élaboration par des procédés mécaniques

a- Elaboration par voie physique

La plupart des méthodes physiques d'élaboration de nanopoudres sont basées sur le principe suivant : vaporisation à haute température du matériau ou de précurseurs, suivi d'une condensation sur une paroi froide. Plusieurs sources de chaleurs peuvent être utilisées : les fours classiques, les fours solaires, les lasers... elles sont mises en œuvre en atmosphère oxydante, inerte ou réductrice. L'élaboration des nanoparticules peut être réalisée à partir d'une phase vapeur produite par le matériau par chauffage (fusion ou sublimation) ou par bombardement (faisceau d'électrons, laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte). Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide, de façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas. Souvent, l'appareil d'élaboration dispose d'un sas réunissant la chambre de collecte des nanopoudres et le dispositif afin d'éviter toute pollution atmosphérique. (Siegel R.W. 1993)

Les poudres nanométriques sont en effet très réactives ; elle peuvent même dans certains cas être pyrophoriques.

Une autre voie d'obtention de nanopoudres consiste à utiliser l'action de micro-ondes sur des poudres de tailles micrométriques. Cette méthode a comme avantages d'être non polluante et adaptée à une production en continu de poudres de toute nature.

La méthode physique utilisée dans cette étude est la vaporisation-condensation au four solaire: *Solar physical vapor deposition (SPVD)* , (Ait Ahcene T et al., 2007). Notons que des nanotubes de carbone peuvent être obtenus par ablation laser, décharge plasma, décomposition catalytique mais aussi par SPVD. (Flamant, G., 2004).

b-Elaboration par voie chimique

Sont listées ci-dessous quelques méthodes de fabrication par voie chimique couramment utilisées

- Ø Les réactions en phase vapeur
- Ø Les réactions en milieu liquide
- Ø La méthode Sol-Gel.

Les réactions en phase vapeur

Les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les molécules adsorbées sont, soit décomposées thermiquement, soit elles réagissent avec d'autres gaz ou vapeurs pour former un film solide sur le substrat.

Cette technique est utilisée pour l'élaboration de certains nanomatériaux tels que les quantum de semiconducteur, les matériaux nanostructurés céramiques, les nanotubes de carbone et le diamant.

Les réactions en milieu liquide

La synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation de nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique. (Chung-Hsing Lu et al., 1997) Sont distinguées :

- la co-précipitation chimique, technique facile à mettre en œuvre et la plus utilisée pour des productions industrielles,
- l'hydrolyse permettant de produire des particules fines, sphériques avec une pureté chimique améliorée, une meilleure homogénéité chimique et un contrôle de la taille des particules.

Elaboration de nanopoudres par la méthode Sol-Gel

Les techniques Sol-Gel permettent de produire des matériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Elles sont basées sur des réactions de polymérisation inorganiques.

L'intérêt du procédé Sol-Gel réside dans la possibilité de contrôler l'homogénéité et la nanostructure au cours des premières étapes de fabrication.

Cette technique permet la production des pièces massives mais aussi de dépôts sur des plaques ou des fibres. Elle est également utilisée pour la production de composites fibreux.

Les matériaux issus du procédé Sol-Gel couvrent tous les domaines des matériaux fonctionnels : optique, magnétique, électronique, super conducteur à haute température, catalyseur, énergie, capteurs, etc....

Avantages : Cette technique permet de contrôler efficacement la taille des particules et l'homogénéité de la distribution des particules. Ce procédé est réalisé à des températures plus basses que pour les autres procédés.

Inconvénients :

- Coût élevé des précurseurs.
- Faible rendement et produits de faible densité.
- Résidus de carbone et autres composés, certains composés organiques étant dangereux pour la santé.

c-Elaboration par des procédés mécaniques

La mécanosynthèse est un procédé de synthèse par broyage à sec de poudres d'éléments purs. Elle permet, par des chocs successifs à l'intérieur de broyeurs, d'obtenir des poudres qui peuvent être utilisées à fabriquer des matériaux composites.

Les paramètres qui influencent la nature des produits obtenus par mécanosynthèse sont la masse des billes (énergie des chocs), le rapport nombre de billes/masse de poudre (fréquence des chocs), la dureté relative de la poudre par rapport à celle des billes et des parois du dispositif (taille finale des grains). La nature des gaz et la température influencent également de manière importante la composition du produit final. (Azem S., 2005)

d- Elaboration des nanomatériaux par frittage

Les méthodes de frittage adaptées aux poudres nanométriques sont nombreuses ; citons notamment le frittage sous charge et le frittage assisté par un champ électrique.

Le frittage des nanocéramiques peut être amélioré, en augmentant la pression de compaction lors de l'étape de pressage. Si le pressage classique peut atteindre des densités relatives de 40-50% de la densité théorique. L'augmentation de la pression de compaction (quelques GPa) améliore la densité à cru des compacts qui peut dépasser 60%, ceci est dû à l'augmentation du nombre de contacts entre les particules et à la diminution du diamètre des pores. La petite taille des particules permet d'abaisser la température de frittage. (annexe 5)

Le processus consistant à convertir un matériau à l'état de poudre en une pièce massive comporte deux étapes : Une opération de compactage mécanique et une opération de frittage, libre ou sous charge.

§ Compactage à froid : Opération qui peut s'effectuer soit par pressage à sec, soit, dans les cas difficiles, par addition d'un lubrifiant ou par pressage humide. Le compactage humide est bien adapté aux céramiques et surtout aux oxydes. L'avantage c'est le gain sur la température ou le temps de frittage.

§ Frittage : Opération, qui permet, par diffusion atomique à chaud, d'établir des ponts de matière entre les grains et ensuite de réduire la porosité.

Le frittage de matériaux tels que les céramiques nanostructurées, les nanocomposites ou encore les matériaux hautement réfractaires nécessite de développer des techniques particulièrement performantes en termes, notamment, de cinétique de frittage. En effet, les conditions de frittage doivent permettre, par exemple, de limiter le grossissement des grains, sans adjuvant de frittage, pour obtenir la microstructure souhaitée. D'une manière générale, les techniques développées mettent en œuvre des méthodes non conventionnelles :

- application d'une pression à chaud (HIP : Hot Isostatic Pressure ou uni-axiale),

- application d'un champ électrique (SPS : Spark Plasma Sintering)
- irradiation par un champ micro-ondes.

La densité relative à cru des nanomatériaux croit considérablement à basse pression de compactage par rapport aux poudres micrométriques. (Dominguez Espinos O.,1996), (figure I-43 (a et b)).

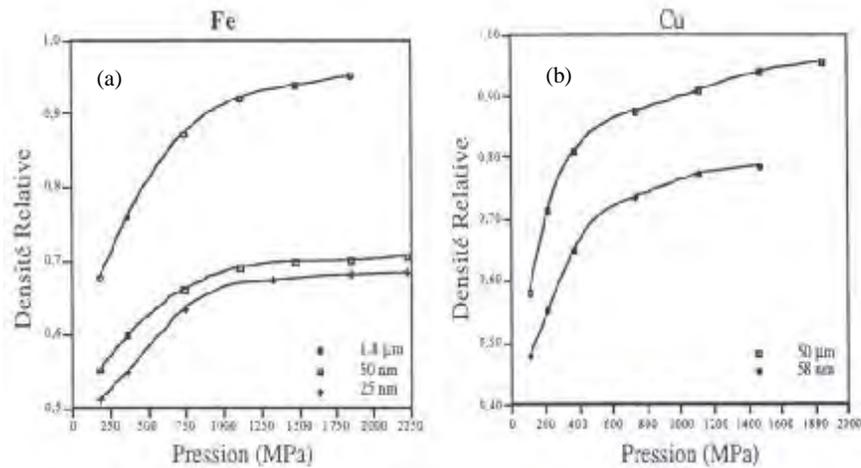


Figure I-43 : Densité des poudres en fonction de la pression de compactage pour différentes granulométries des poudres de Cu et de Fe. (a) Fe ; (b) Cu

Les courbes dilatométriques des nanopoudres de ZnO montrent que le retrait des frittés commence à 500°C pour des poudres nanométriques par rapport aux poudres micrométriques pour lesquelles, elle est de l'ordre de 1000°C et même plus pour certains matériaux. (Voir figure I-44) (Olorunyolemi T. et al, 2000).

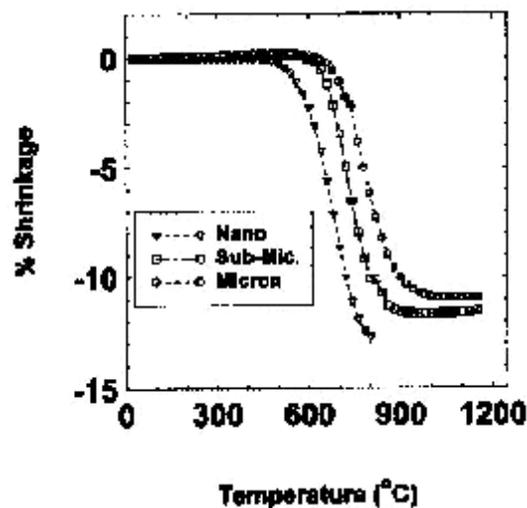


Figure (I-44) : Comparaison du retrait après frittage pour différents taille de grains de poudres utilisées. (Olorunyolemi T. et al, 2000)

Méthodes de caractérisation des nanomatériaux

La caractérisation structurale et physico-chimique des nanomatériaux demande à la fois des moyens classiques mais aussi des techniques spécifiques adaptées à leur taille. On peut citer : la microscopie de champ proche (STM, AFM, XRD, HRTEM, EELS et EDX). (voir le glossaire).

Morphologie :

Selon leur morphologie, on peut trouver des nanomatériaux à 0, 1, 2 ou 3 dimensions. Si aucune des dimensions n'est supérieure à quelques 10 ou 100 nanomètres, il s'agit de nanomatériaux à 0 dimension : c'est le cas d'une poudre fine dont les grains sont quasiment sphériques. Si l'une des dimensions est supérieure au micromètre (poudre fine dont les grains monocristallins sont des bâtonnets), on a un nanomatériau à 1 dimension. Si le matériau se présente sous forme de précipités en plaquettes minces, c'est un nanomatériau à 2 dimensions. Des polycristaux massifs à grains très fins, nanométriques, sont des nanomatériaux à 3 dimensions (figure I-45). (Hadjipanayis G.C. et Siegel R.W., 1993)

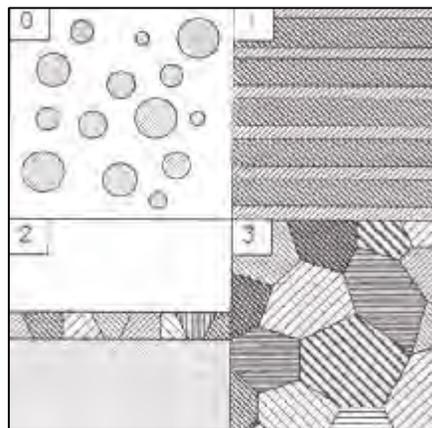


Figure (I-45) : Différentes formes de nanomatériaux.

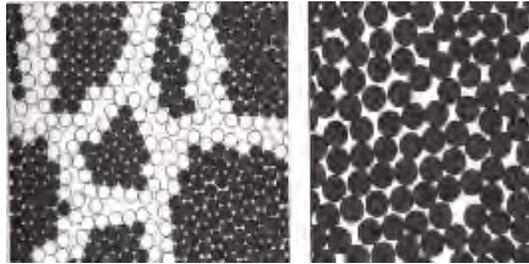
Microstructure :

La microstructure des nanomatériaux est formée par les défauts de structure (joints de grains, parois de dislocations, porosité, différentes phases ...) séparés par des régions cristallines (cristallites) distordues élastiquement, c'est donc une structure hétérogène très différente de celle des solides désordonnés homogènes ou des verres. (figure I-46).

Ces matériaux possèdent une grande densité de joints de grains environ $10^{19}/\text{cm}^3$. Cette caractéristique leur donne des propriétés particulières. Ainsi dans les nanomatériaux dopés, les atomes de dopant vont s'insérer préférentiellement dans les joints de grains où la densité atomique

est très faible (ségrégation). Cette aptitude des joints de grains donne aux nanomatériaux une grande diversité de propriétés et les rend très intéressants.

Dans le cas des nanomatériaux, la notion classique de "microstructure" doit être remplacée par celle de "nanostructure". Ce terme recouvre les nombreux défauts de structure, tels que les défauts ponctuels, les joints de grains ou les joints d'interphases..... (Chiang Y.-M. et al., 1997)



Figure(I-46) : microstructure (nanostructure) des nanomatériaux

Propriétés et applications des nanomatériaux :

Les propriétés des nanomatériaux justifient leur développement, aux dépens des matériaux normaux constitués des mêmes éléments chimiques grâce aux différentes techniques de synthèse utilisées, on peut en effet obtenir des matériaux plus durs, plus malléables...etc, citons quelques unes de ces propriétés. Un accent particulier sera porté aux relations entre les caractéristiques granulométriques, morphologiques et structurales des nanomatériaux et leurs propriétés physico-chimiques, Les domaines tels que la thermodynamique hors équilibre, la cinétique, la modélisation et la simulation seront considérées.

Le spectre des propriétés des nanomatériaux est très vaste : propriétés électroniques, mécaniques, électriques, magnétiques, optiques et chimiques. Le champ des applications déjà en cours ou envisagées s'accroît chaque jour : catalyse, revêtements protecteurs thermiques, porteurs de molécules actives dans l'industrie pharmaceutique, composants pour l'électronique...

Par exemple, deux céramiques chimiquement identiques, mais ayant des dimensions structurales différentes, ne vont pas avoir les mêmes propriétés :

Les nanomatériaux peuvent aussi s'illustrer par leurs propriétés catalytiques, liées à leur très bonne réactivité chimique et à leur grande surface spécifique. Depuis longtemps, des grains nanométriques de platine et de palladium sont employés comme éléments actifs dans les pots d'échappements catalytiques : ces nanoparticules servent à transformer l'oxyde d'azote par échange chimique en surface, comme leur surface est plus grande pour les nanopoudres que pour les poudres ordinaires, le procédé est beaucoup plus efficace.

Propriétés mécaniques :

La céramique nanostructurée aura un module d'élasticité et une dureté plus élevée à haute température. Ainsi, le cuivre devient six fois plus dur lorsqu'on diminue par dix la taille des grains qui le constituent (Hadjipanayis G.C. and Siegel R.W., 1993).

La dureté d'un matériau correspond à sa capacité de résister à des pressions pour un m étal, plus il est constitué de grains très fins, plus il est dur, (figure I-47) ceci est expliqué par la difficulté de génération et de mouvement des dislocations (Hadjipanayis G.C. and Siegel R.W., 1993).

Il s'avère aussi que les céramiques nanostructurées sont beaucoup plus malléable que les céramiques classiques, à qui l'on rapproche souvent d'être très fragiles cassantes; en effet, lorsqu'une fracture se forme dans un bloque solide de céramique, les atomes proches se déplacent et se réarrangent pour la combler. Plus les grains sont fins, plus le mécanisme de réparation s'opère facilement et rapidement.

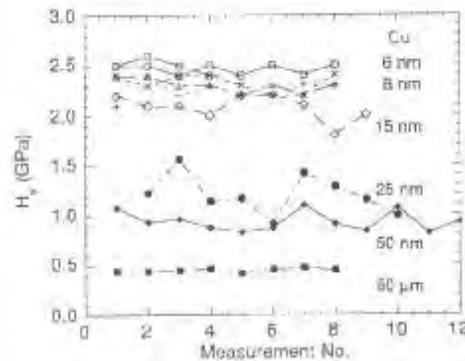


Figure (I-47) : Dureté du cuivre nanométrique comparé à celle du cuivre micrométrique.

Propriétés électroniques des nanomatériaux

Les propriétés physiques d'un matériau peuvent changer considérablement lorsqu'on passe de l'état massif à l'état nanométrique. On peut distinguer l'influence de deux paramètres : la réduction du volume V et l'augmentation du rapport surface/volume (S/V).

- Effet de la réduction du volume V

Cet effet est illustré de manière spectaculaire par l'évolution des propriétés optiques de nanoparticules des semiconducteurs en fonction de la taille des nanocristaux. Le "confinement quantique" a pour conséquence de discrétiser les bandes et d'augmenter la largeur de bande interdite. On peut aussi considérer que lors de l'absorption d'un photon, l'exciton créé est équivalent à une pseudo-particule (dont on peut définir une masse effective m^*) qui serait dans un puit délimité par le rayon a de la particule. La résolution générale dans un modèle à une dimension

1D de la particule dans une boîte donne pour une barrière infinie des niveaux discrets d'énergie et quantifiés de la manière suivante :

$$E_n = \frac{h^2 \pi^2}{8ma^2} n^2, \text{ le niveau } E_1 \text{ donne la valeur de la transition excitonique. La loi en } 1/a^2 \text{ donne une}$$

idée de la forte augmentation de cette énergie quand la taille de la particule diminue. Un exemple expérimental de l'effet de confinement quantique est donné par l'évolution de l'absorption optique des nanoparticules de Bi_2O_3 , le gap se déplace de 2,8 eV à 3,61 eV suivant la méthode d'élaboration des nanoparticules. (Wei Li, 2006)

Des travaux ont été publiés sur la détermination du gap par une méthode optique sur des nanoparticules de ZnO, comme le montre la figure I-48. (Brus L.1983)

Des études en UV-visible ont été effectuées pour estimer la bande optique des matériaux constitués de nanoparticules. Le figure (I-48) montre le spectre de l'absorbance optique en fonction de l'énergie du gap des nanoparticules de ZnO, cette figure montre que l'échantillon a un gap de 3,18eV (391 nm) qui est légèrement inférieur à celui du volume de ZnO qui est de 3,37eV (369,4 nm). Ce déplacement peut être attribué à l'agglomération qui se produit dans les nanopoudres. (Babita et al., 2006)

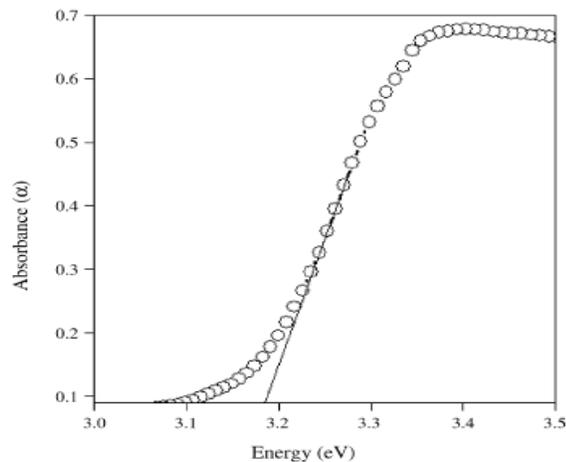


Figure I-48: Absorbance de nanoparticules de ZnO.

Propriétés optiques :

Lorsqu'un matériau classique est opaque, des nanomatériaux de même composition peuvent être transparents. En effet, les grains d'un matériau nanostructuré sont souvent trop petits pour disperser la lumière visible dont la longueur d'onde est supérieure à 380 nanomètres. Si sa microstructure ne comporte pas de porosité, le nanomatériau n'arrête donc pas la lumière, il a aussi des propriétés d'absorption dans le proche infrarouge, l'infrarouge lointain. Un autre exemple de dépendance des propriétés optiques avec la taille des grains a été donné sur les nanoparticules de Bi_2O_3 : plus la taille des particules est petite, plus le gap est large. (Brus L. 1983)

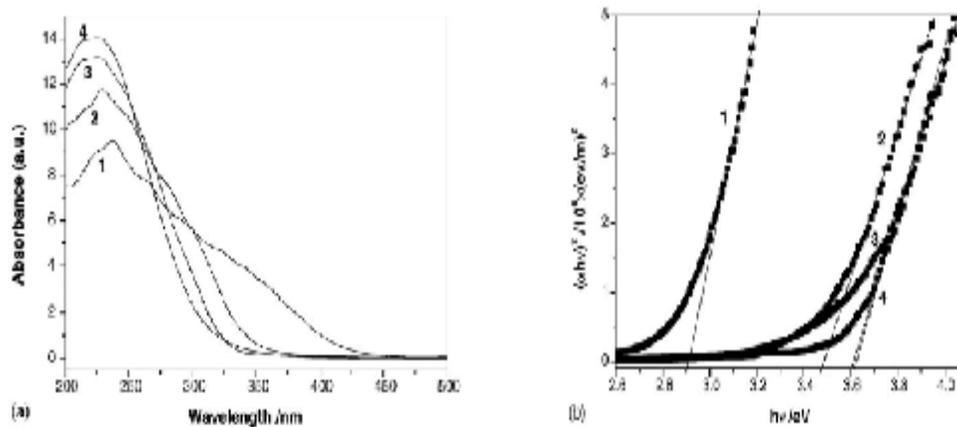


Figure (I-49) : (a) Spectre UV-visible et (b) $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour différents échantillons de Bi_2O_3 . (1) Volume de Bi_2O_3 ; (2,3,4) nanoparticules de Bi_2O_3 . (Mahuya Chakrabarti et al. 2004)

Propriétés thermodynamique - Stabilité:

Les nanoparticules se caractérisent par une pression interne élevée, ce qui induit des changements de phases. Ainsi, le point de fusion de particules d'or diminue lorsque la taille des grains est de l'ordre de 15 nm (figure I-50) et d'autres quantités thermodynamiques telles que la chaleur spécifique et la constante élastique sont ainsi modifiées. (Hadjipanayis G.C. and Siegel R.W., 1993)

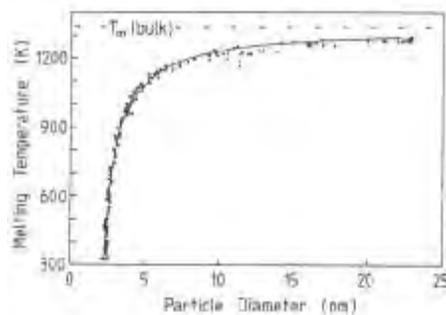


Figure (I-50) : Le point de fusion en fonction de diamètre des grains pour des particules d'or.

On remarque aussi, que plus la taille des grains est petite, plus la densité à cru des compactés est importante, ainsi que la porosité ouverte qui diminue avec l'augmentation de la taille des grains. (Des exemples ont été donnés sur les nanomatériaux à base de la zircono dopé à Y_2O_3), (figures I-51a et I-51b).

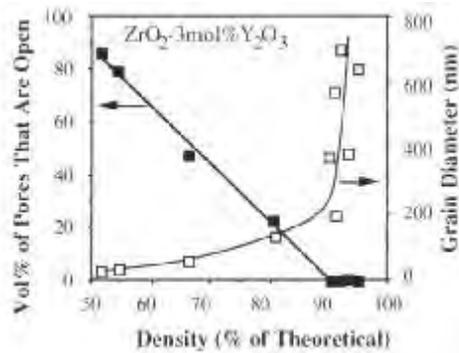


Figure I-51a : Dépendance de la densité théorique de la taille des grains pour ZrO_2 -3 mol % Y_2O_3 .

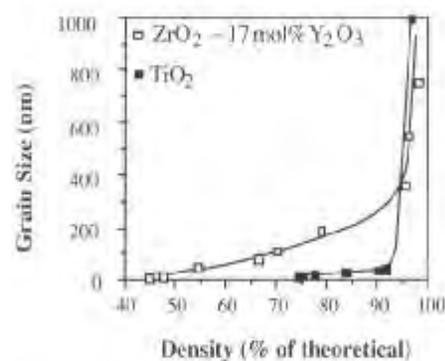


Figure I-51b : Dépendance de la densité théorique de la taille des grains pour ZrO_2 -17 mol % Y_2O_3 .

Propriétés de transport électrique et atomique :

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.

Effet de la taille sur l'effet des varistances

La courbe de la figure I-52 montre que l'effet varistance est accentué avec la taille des grains, plus la taille des grains est petite, plus l'effet varistance est important et le coefficient de non linéarité α augmente et passe de 29 à 83 et que la tension de seuil passe de 2,9 kV/cm à 4,5 kV/cm et ceci pour deux poudres l'une préparée par la méthode conventionnelle dont la taille des grains est de l'ordre de 87, et une autre préparée par la méthode chimique par microémulsion dont la taille est petite 40 nm. (Hingorani S et al., 1995).

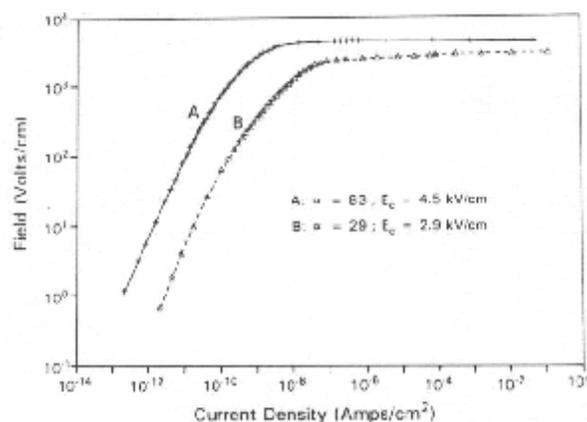


Figure I-52 : Effet de la taille des grains sur les caractéristiques I(V) d'une varistance de ZnO.

Conductivité électrique dans les matériaux nanocrystallins

La figure I-53a donne une comparaison entre la conductivité électrique de matériaux de CeO_2 nanostructurés (de l'ordre de 10 nm) et celle des matériaux CeO_2 microstructurés (de l'ordre de $5\mu\text{m}$). Et a montré que la conductivité est plus importante quand la taille de grains est plus fines. (Chiang Y.-M. et al., 1997)

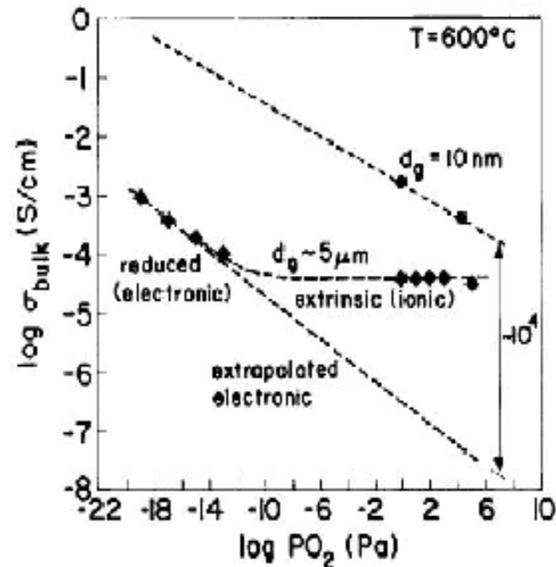


Figure (I-53) : Comparaison entre la conductivité électrique des matériaux microstructurés et nanostructurés.

Conclusion : La conductivité de matériaux nanostructurés est supérieure à celle des matériaux microstructurés.

Applications des nanomatériaux

Aucun secteur industriel ne restera à l'écart de la révolution « Nano ». dans le domaine de l'environnement, le rapport surface/volume favorable des particules permet de piéger des polluants en quantité importante, de manière sélective intéressante. Il s'agit de réduire les émissions de polluants, traiter les effluents et purifier les gaz.

Des applications se dégagent dans le secteur médical, les prothèses à base des matériaux bionanomatériaux 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 considérées dans tous les domaines, allant du magnétisme à l'optique en passant par la catalyse, les batteries, l'environnement, la mécanique... etc.

Les nano-objets sont incorporés ou produits dans une matrice pour apporter une nouvelle ou modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques (dans les produits cosmétiques, dans les vernis, peintures, béton, encre d'imprimante, etc....) Les composites chargés en nanotubes de carbone en sont un bon exemple.

Ces nano-poudres 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,
- ∅ Les nano-particules de dioxyde de titane comme protection au rayonnement ultraviolet dans les crèmes solaires.

Les nanosciences brisent les frontières traditionnelles entre les disciplines. Les nanomatériaux possèdent des propriétés biologiques, optiques, magnétiques, mécaniques, chimiques et physiques remarquables ; et les enjeux mis en oeuvre concernent tous les domaines : chimie, physique, santé, communication, informatique...

Les applications importantes des nanomatériaux à base ZnO, nous ont poussés à préparer ce matériau soit à l'état pur ou dopé par l'oxyde de bismuth et étudier ses nouvelles propriétés électriques en fonction de la taille des grains.

Il existe plusieurs méthodes d'élaborations des nanopoudres (nanomatériaux de dimension de 0 et 1), chimiques (Co-précipitation, électrochimie, par micrémulsion , Sol-Gel....) ou physiques (ablation laser, vaporisation-condensation, procédé par flash, procédé aerosol, procédé cryogénique,et mécanobroyage...).

Nous avons utilisé deux de ces méthodes : la vaporisation-condensation dans un réacteur solaire appelé procédé SPVD (Solar Physical Vapor Deposition) et une méthode chimique, la méthode Sol-Gel basée sur la chimie douce.

II-1-a-Elaboration de nanopoudres par SPVD

II-1-a-1- Principe du procédé

Le procédé SPVD (Solar Physical Vapor Deposition) est basé sur le principe de vaporisation-condensation, qui est une technique de PVD (Physical Vapor Deposition), utilisant un four solaire (Odeillo, France) dont le principe est donné par la figure II-1b.

Le réacteur est un ballon en verre transparent, où règne une atmosphère contrôlée, on peut effectuer des expériences sous vide, en conditions statiques ou dynamiques, en introduisant des gaz oxydants, réducteurs ou inertes.

Ce réacteur est placé au foyer du miroir parabolique (voir figure II-1 a), sous un flux solaire important. La température peut atteindre 3000°C en un temps très court au niveau du foyer.



Figure II-1a: Réacteur SPVD au foyer d'un four solaire de 2kW à concentrateur parabolique. (Laboratoire PROMES à Odeillo/Font Romeu, France)

Légende

P	Miroir parabolique
S	Support d'héliostats
F	Foyer
PR	Porte Réacteur (mobile)
OP	Obturbateur à pales
PO	Porte Obturbateur
L	Lunette
H	Héliostat
RI	Rayonnement Incident
SM	Support Mobile
1	mouvement horizontal (x)
2	mouvement vertical (z)
3	mouvement horizontal (y)

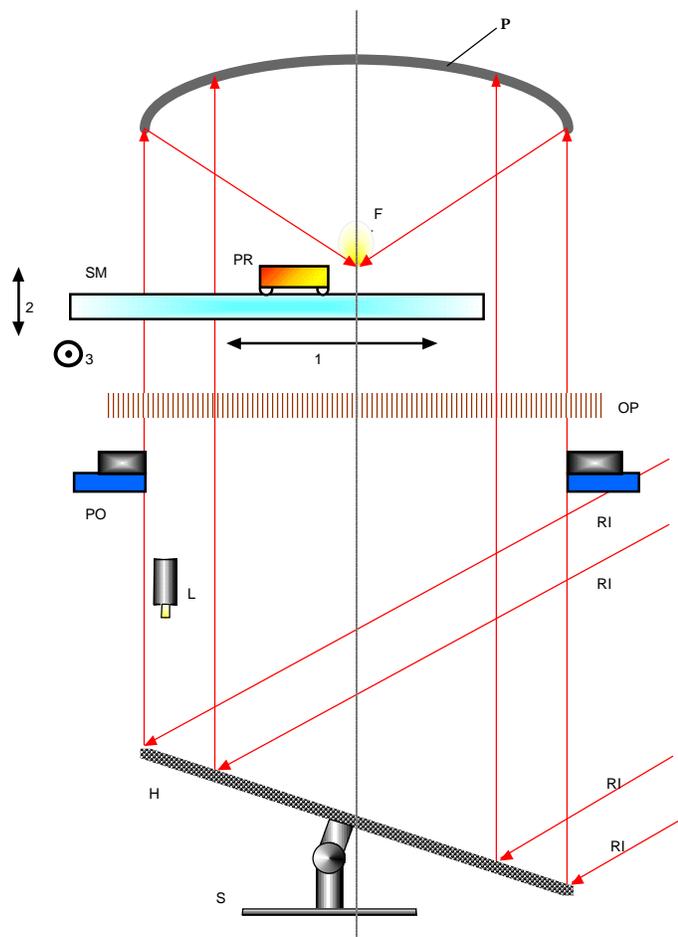


Figure II-1b: Réacteur SPVD au foyer d'un four solaire de 2kW à concentrateur parabolique. (Laboratoire PROMES à Odeillo/Font Romeu, France)

Au cours de notre étude, Plusieurs montages ont été utilisés pour l'élaboration de nanopoudres : le premier réacteur utilisé était un simple ballon (figure I-2). Ce réacteur présentait deux problèmes le premier c'est la production insuffisante de poudres, le deuxième le fait que le dépôt se fait sur le ballon, le rend opaque au bout d'un certain temps, le rayonnement solaire passe moins à travers ce ballon et celui ci chauffait.

Nous avons été conduit à améliorer le système, en mettant un collecteur de nanopoudres, constitué par un doigt froid (tube en cuivre) dans un deuxième montage. Dans le plus récent on a combiné le ballon, le doigt froid et on a utilisé un filtre, ce système est appelé "Héliotron". Les figures I-2, I-3 et I-4 montrent les trois montages.

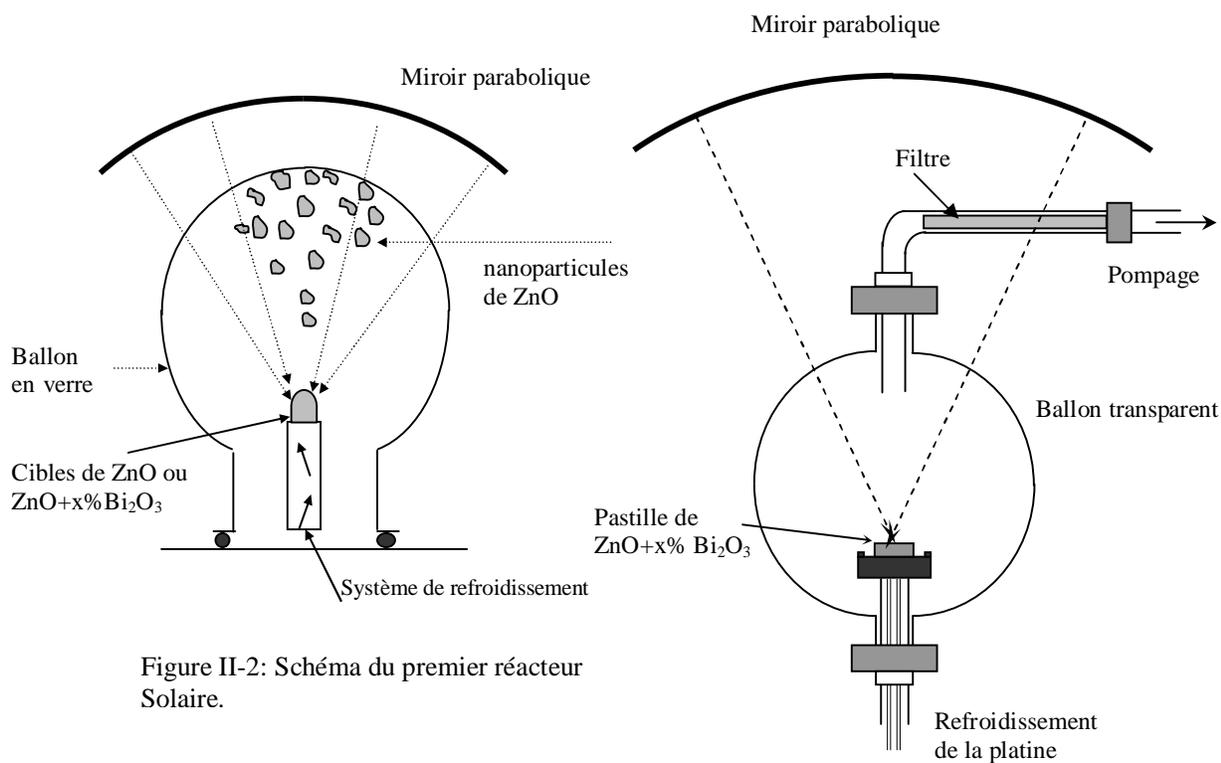


Figure II-2: Schéma du premier réacteur Solaire.

Figure (II-3) : Vue schématique du réacteur solaire utilisé pour l'élaboration des nanoparticules de ZnO (collecté par un filtre).

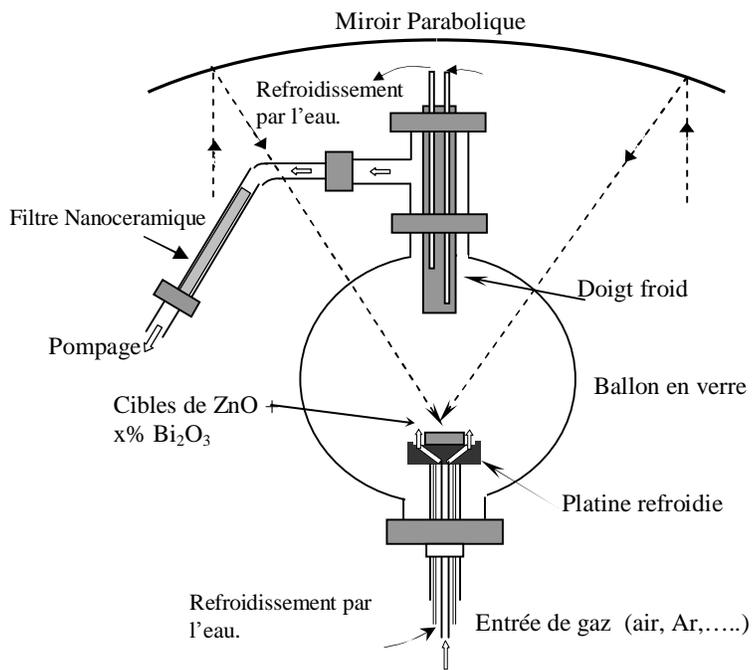


Figure (II-4a) : Réacteur solaire appelé "Heliotron".



Figure (II-4b) : Photo du réacteur Heliotron

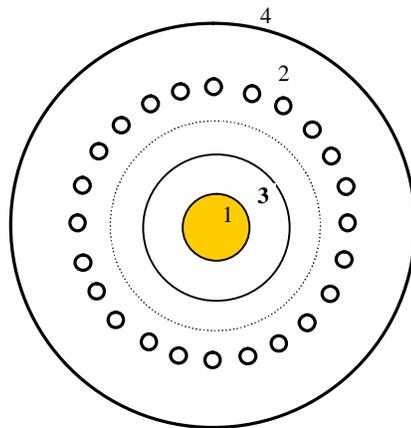


Figure (II-4c) : Vue du haut de la platine munie d'orifices qui amènent le gaz.

- 1- Pastille de ZnO ou ZnO dopé.
- 2- Amenées de gaz.
- 3-Platine en Cu refroidie.
- 4-Gaine d'amenée de gaz.

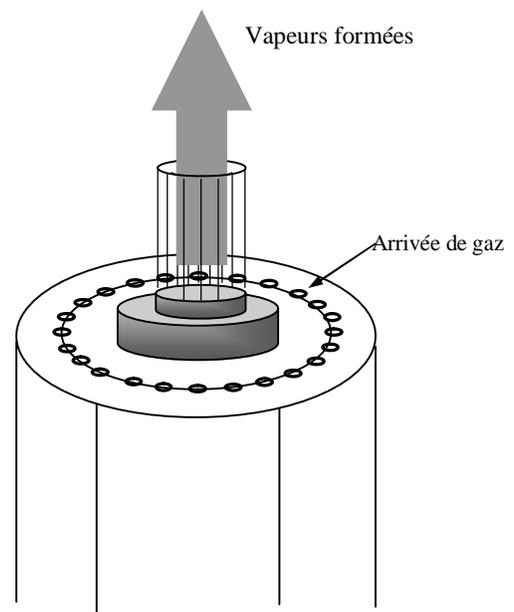


Figure (II-4d) : Schéma des vapeurs et fumées formées de nanophases de ZnO

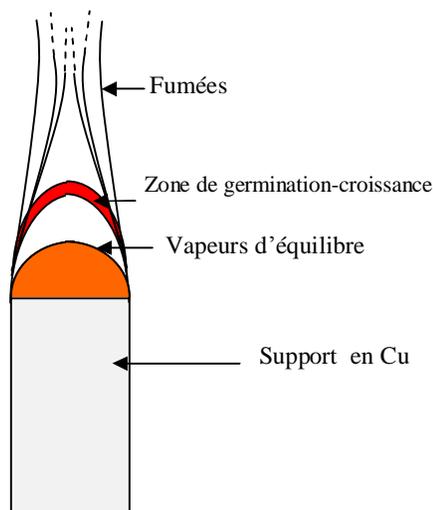


Figure (II-4e) : Principe de vaporisation –condensation de nanopoudres de ZnO dans le four solaire.

II-1-a-2- Elaboration de nanopoudres de ZnO pur et de ZnO+x% wt Bi₂O₃

L'élaboration de nanopoudres d'oxyde de zinc pur ou avec ajout d'oxyde de bismuth consiste, à concentrer le rayonnement solaire sur des cibles préparées à partir de poudres commerciales très pures de ZnO ou de mélanges de ZnO avec x % de Bi₂O₃, afin de minimiser l'évaporation de l'oxyde de bismuth, on traite les cibles thermiquement à 700°C pour une durée longue, pour faire réagir les deux oxydes. Ces nanopoudres sont préparées, en plaçant la pastille considérée sur une platine en cuivre refroidie à l'eau, qui est placée à son tour sur une gaine munie d'orifices permettant d'amener le gaz. (Air, O₂, Ar, N₂, etc...), (voir figure II-4c, II-4d). Le dépôt se fait sous atmosphère contrôlée à pression constante. (Voir paragraphe II-1).

Les nanopoudres obtenues sont recueillies en grattant le dépôt formé sur le doigt froid (tube de cuivre refroidi par l'eau), ou sur le filtre nanocéramique où elles ont été déposées par un flux d'air (pompage).

L'aspect de nanopoudres de ZnO pur ou dopés par Bi₂O₃ préparées par SPVD, sous flux d'air, est fibreux comme le montrent les figures (II-5a, II-5b et II-5c).

Une vue de la platine à la fin après l'arrêt de l'expérience de vaporisation est donnée par les figures II-6a, II-6b.



Figure (II-5a) : Vue de nanopoudres collectées sur le filtre céramique nanoporeux à droite et par condensation sur le doigt froid à gauche.



Figure (II-5b) : Aspect de nanopoudres de ZnO pur préparées par SPVD.



Figure (II-5c): Aspect des poudres de ZnO dopée à l'oxyde de bismuth préparées par SPVD.

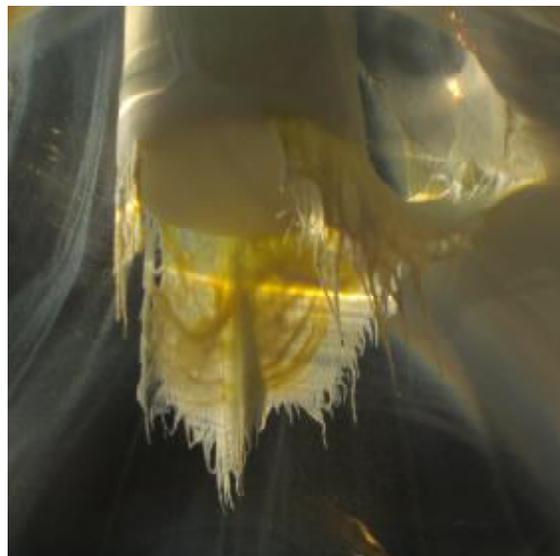


Figure (II-5d) : Aspect de dépôt sur le doigt froid nanopoudres de ZnO dopée à l'oxyde de bismuth préparées par SPVD ($P_{\text{air}} = 80-100$ Torr).

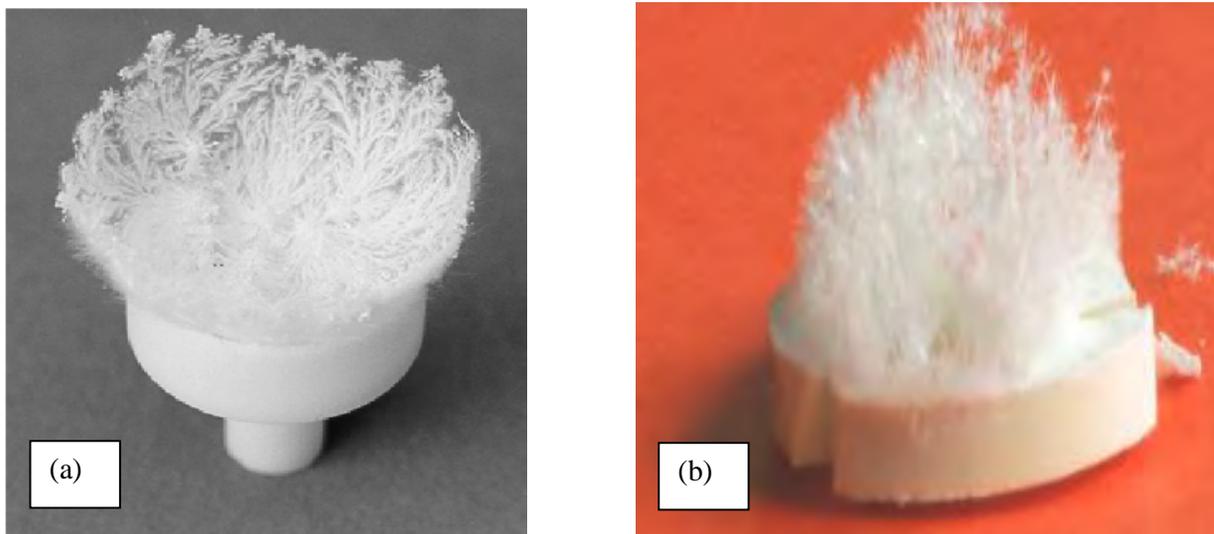


Figure (II-6) : Photo d'une pastille de ZnO pur à la fin de l'expérience SPVD.

Pendant notre étude, deux types de cibles ont été utilisées pour l'élaboration des nanopoudres, sans et avec traitement thermique à 700°C ;

Nanopoudres de ZnO pur

Concernant les nanopoudres, nous avons utilisés des cibles sans aucun traitement thermique, et plusieurs échantillons ont été préparés à différentes pressions d'air, elle variait de 5 à 150 Torr.

Composition	Pression d'air (Torr)
ZnO	45
ZnO	14
ZnO	150
ZnO	35
ZnO	20-35
ZnO	15
ZnO	20
ZnO	20
ZnO	20
ZnO	60
ZnO	20
ZnO	15

Tableau II-1: Conditions d'élaboration des nanopoudres de ZnO pur par SPVD

Nanopoudres de ZnO+x % wt Bi₂O₃

Pour les nanopoudres dopées par l'oxyde bismuth (voir paragraphe III-b), des cibles traitées thermiquement ou non ont été utilisées. Pour minimiser l'évaporation de Bi₂O₃, présent dans les cibles de ZnO dopées par Bi₂O₃, un traitement thermique a été réalisé à 700°C pour une durée longue, pour faire réagir les deux oxydes.

Composition	Pression d'air (Torr)
ZnO+5 % wt Bi ₂ O ₃	20
ZnO +10% wt Bi ₂ O ₃ (5.325% mol)	30-35
ZnO+10 % wt Bi ₂ O ₃	60
ZnO +15% wt Bi ₂ O ₃ (2.16% mol)	30
ZnO +20% wt Bi ₂ O ₃ (5.325% mol)	40
ZnO +30% wt Bi ₂ O ₃ (5.325% mol)	40
ZnO +0.5%wt Bi ₂ O ₃ (0.087% mol)	330
ZnO +0.5%wt Bi ₂ O ₃ (0.087% mol)	50
ZnO +1%wt Bi ₂ O ₃ (0.176% mol)	20-25
ZnO +1%wt Bi ₂ O ₃ (0.176% mol)	20-30
ZnO +1.5%wt Bi ₂ O ₃ (0.263% mol)	20-30
ZnO +1.5%wt Bi ₂ O ₃ (0.263% mol)	20
ZnO +20% wt Bi ₂ O ₃ (3.55% mol)	10-30
ZnO +5%wt Bi ₂ O ₃ (0.88% mol)	20
ZnO +5% wt Bi ₂ O ₃ (0.88% mol)	15
ZnO +5% wt Bi ₂ O ₃ (0.88% mol)	15
ZnO +10% wt Bi ₂ O ₃ (1.76% mol)	20-30
ZnO +10% wt Bi ₂ O ₃ (1.76% mol)	20
ZnO +20% wt Bi ₂ O ₃ (3.55% mol)	30
ZnO +10% wt Bi ₂ O ₃ (1.76% mol)	50
ZnO +12% wt Bi ₂ O ₃ (2.16% mol)	50
ZnO +12% wt Bi ₂ O ₃ (2.16% mol)	50-60
ZnO +0.5%wt Bi ₂ O ₃ (0.087% mol)	P= 20 Torr
ZnO +10% wt Bi ₂ O ₃ (1.76% mol)	30

Tableau II-2: Conditions d'élaboration des nanopoudres de ZnO dopé par Bi₂O₃ par SPVD

II-1-b- Elaboration de poudres nanométriques par la méthode Sol-Gel

L'intérêt du procédé Sol-Gel réside dans la possibilité de contrôler l'homogénéité au cours des premières étapes de fabrication.

Cette technique permet l'élaboration des matériaux sous forme de poudres, de couches minces ou épaisses et sous forme massive ; elle est également utilisée pour la production de composites fibreux.

Les matériaux issus du procédé Sol-Gel couvrent tous les domaines d'applications : optique, magnétique, électronique, super conducteur à haute température, catalyseur, énergie, capteurs, etc.... (Bach S. et al, 1991

II-1-b-1-Principe du procédé Sol-Gel :

La méthode Sol-Gel permet de produire des matériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Elles sont basées sur des réactions de polymérisation inorganiques.

Le procédé sol-gel permet de fabriquer un polymère inorganique par des réactions chimiques simples et à une température proche de la température ambiante (20 à 150°C). La synthèse est effectuée à partir d'alkoxydes de formule $M(OR)_n$ où M est un métal et R un groupement organique alkyle C_nH_{2n+1} .

Les réactions chimiques simples à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau : l'hydrolyse des groupements alkoxy intervient en premier lieu, puis la condensation des produits hydrolysés conduit à la gélification du système.

Le procédé Sol-Gel permet par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion.

Un sol est une suspension ou une dispersion de particules colloïdales discrètes qui possèdent une très forte énergie de surface. Ces particules sont donc thermodynamiquement instables. Ainsi, les sols tendent spontanément vers un état appelé gel. Le gel est la phase liquide contenue dans le réseau tridimensionnel formé par les particules.

Dans les procédés sol-gel, il existe deux voies d'obtention des poudres: (Alain.C.Pierre 1991; Carl-W.Turner, 1991) : la voie colloïdale et la voie polymérique.

a- La voie colloïdale :

Le "sol", ou suspension colloïdale, est constitué 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 et est imposée par les conditions catalytiques du milieu réactionnel (stabilité par effet électrostatique).

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 de la phase dispersée. La transition sol-gel est accompagnée d'un accroissement de viscosité, en créant un réseau tridimensionnel qui emprisonnera le solvant. C.Guizard, 1991

Cette voie colloïdale est le procédé (DSC) appelé Déstabilisation de Solution Colloïdale, est basé sur la dispersion dans un liquide des particules ayant un diamètre inférieur à 1000\AA . Ces particules sont généralement obtenues par précipitation contrôlée à partir d'une solution homogène d'organométalliques ou sels des métaux correspondant aux oxydes souhaités. L'absorption d'électrolytes tel que HNO_3 , HCl , NH_4OH ...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 ainsi 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 croît jusqu'à blocage total des particules ainsi un réseau tridimensionnel est formé, le solide comprend une phase interstitielle liquide.

La méthode est schématisée par la figure II-7 où les particules sont représentées par des sphères :

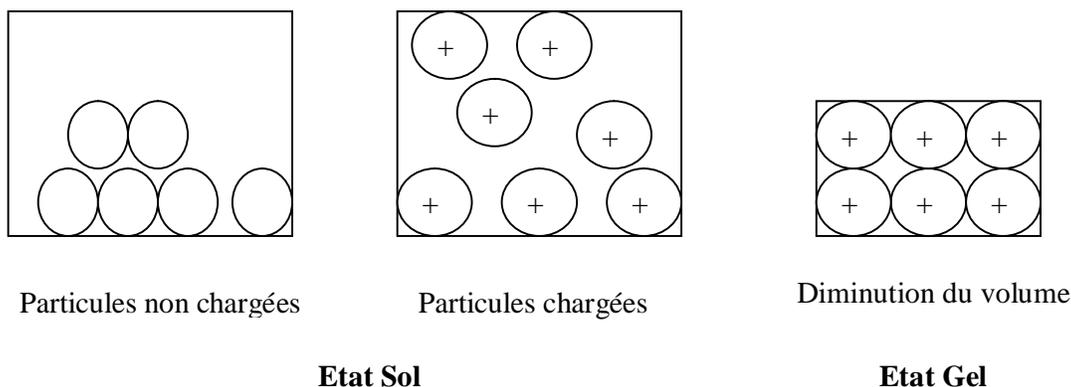


Figure (II-7) : Schématisation de la voie colloïdale.

Dans la réalité le volume de liquide peut être diminué par évaporation et séchage jusqu'à l'obtention d'un gel sec.

De nombreux paramètres jouent un rôle très important dans ce procédé tel que : la concentration des précurseurs chimiques utilisés, le pH, la température, la durée de formation du gel, ...etc.

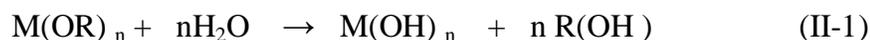
b-Voie polymérique :

Ce procédé est appelé Polymérisation des Entités Moléculaires (PEM), il est basé sur des réactions d'hydrolyse et de polycondensation des entités moléculaires, qui se lient entre elles pour

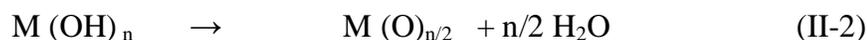
donner des objets colloïdaux, en formant ainsi un gel. Ce procédé est le seul qui conduit à un réseau tridimensionnel d'oxyde, formé par polymérisation dans un liquide à une température proche de la température ambiante.

Les précurseurs utilisés sont principalement des alkoxydes de formule chimique $M(OR)_n$ obtenue par combinaison d'un métal M avec un alcool (ROH), ils sont mis généralement en solution alcoolique permettant l'obtention d'une solution homogène, le mécanisme d'hydrolyse et de polycondensation conduit à un gel homogène et transparent suivant les réactions (II-1) et (II-2) :

Hydrolyse:



Polycondensation:



Ces gels ont une structure monolithique très ouverte et sont assurés par des liaisons chimiques, métal-oxygène-métal et ils peuvent être classés en deux catégories selon leur mode de formation :

- Type1 : On observe une polymérisation initiale des espèces et le système gélifie par évaporation du liquide en excès.
- Type2 : Les réactions chimiques conduisant à la polymérisation et à la formation du réseau se poursuivent dans le liquide, les espèces actives conduisent lentement à un réseau inorganique en expulsant les groupes organiques de la structure par réaction chimique.

II-1-b-2-Elaboration de nanopoudres de ZnO pur ou dopé par Bi_2O_3 par Sol-Gel

Pour élaborer les nanopoudres d'oxyde de zinc (ZnO) pur ou dopé avec Bi_2O_3 par Sol-Gel. Nous avons procédé comme suit : A partir de l'acétate de zinc dissout dans l'éthylène glycol avec une concentration C_1 et de l'acide citrique dissout également dans l'éthylène glycol avec une concentration C_2 , on porte les deux solutions à la température de 130°C. Après que la température de 130°C est atteinte, on les mélange, ce qui conduit à la formation à un gel visqueux et transparent suivant les conditions de préparation. Au cours de cette expérience, il y a un dégagement du gaz d'acide acétique et de l'eau. La préparation des poudres a été réalisée en variant quelques conditions telles que : le rapport de concentration d'acétate de zinc à la concentration de l'acide citrique, la température du bain ainsi que la durée de maintien du gel en température. L'obtention des nanopoudres se fait en calcinant le gel à 500°C pour évacuer toutes traces de fonctions organiques et l'eau emprisonnée dans le gel (voir l'organigramme du paragraphe III-1-b). Les précurseurs chimiques utilisés sont regroupés dans le tableau II-5.

Le montage utilisé pour préparer les nanopoudres de ZnO pur ou dopé à Bi_2O_3 par sol-Gel est donné par la figure II-8).

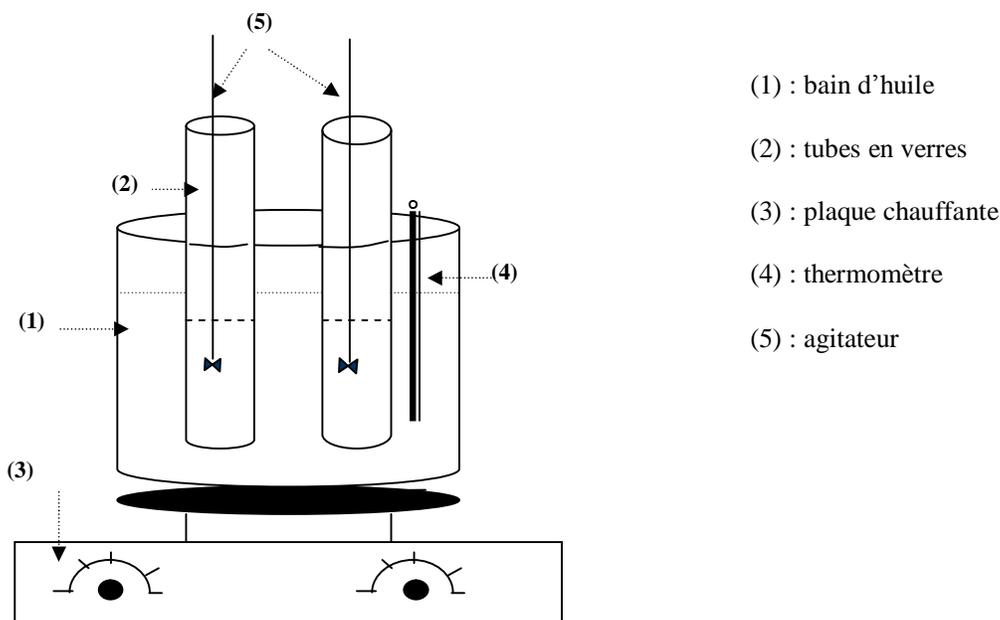


Figure III-8 : Dispositif expérimental utilisé pour la préparation des nanopoudres de ZnO par la méthode Sol-Gel.

Précurseurs chimiques utilisés :

Les produits précurseurs sont regroupés dans le tableau suivant :

Paramètres Produit chimique	Masse molaire (g)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Formule chimique	Nature	Densité (g/cm ³)
Acétate de zinc hydraté	219,48	-	-	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Granulés cristallines	1,735
Acide citrique mono hydraté	210	110	135	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Granulés Cristallines	1,5
Ethylèneglycol	62,07	-12	198	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Liquide incolore et inodore	1,11
Triethanolamine	149,2	20-21	335	$(\text{CH}_2\text{OHCH}_2)_3\text{N}$	Liquide de couleur miel	1,1
Nitrate de bismuth	485,07	33	80	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Granulés cristallines	2,83

Tableau (II-3) : Les paramètres physiques et chimiques des précurseurs chimiques utilisés.

Les résultats obtenus des différentes expériences réalisées sont regroupés dans le tableau (II-4).

Nomenclature des échantillons	La concentration C_1 (AZ) (mole/litre)	La concentration C_2 (AC) (mole/litre)	Le rapport de concentration (C_1/C_2)	T (°C)
ZSG(1)	0,5	0,5	1	140
ZSG (2)	0,5	0,5	1	140
ZSG (3)	0,5	0,5	1	140
ZSG (4)	0,5	0,5	1	140
ZSG (5)	0,5	0,5	1	140
ZSG (6)	0,5	1	0,5	80
ZSG (7)	0,5	2	0,25	80
ZSG (8)	1	0,5	2	80
ZSG (9)	0,15	2,5	0,06	130
ZSG (10)	0,1	2	0,05	130

Tableau (II-4): Résultats obtenus avec différents paramètres (T(°C) et C_1/C_2).

On note par :

AZ : Acétate de Zinc

AC : Acide citrique

ZSG : ZnO Sol-Gel

II-1-c- Elaboration de matériaux par frittage :

Le frittage est défini par consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact avec ou sans fusion d'un plusieurs constituants. (Peysou J.,1973 ; Bernache-Assolant, 1993). Le détail sur le *frittage* et les mécanismes de frittage est donné en annexe 5.

La préparation des matériaux massifs de ZnO pur ou dopé par Bi_2O_3 a été fait par frittage, en suivant l'organigramme donné par la figure II-9.

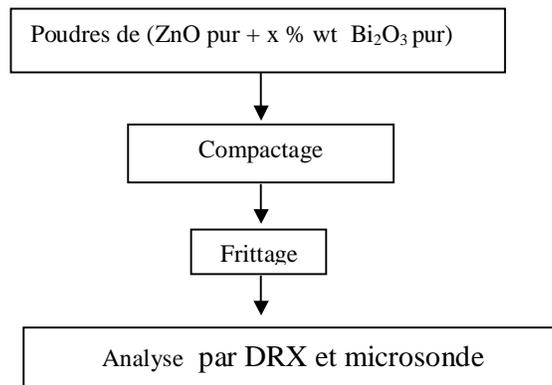


Fig.(II-9) : Organigramme suivi pour la préparation des matériaux massifs microstructurés et nanostructurés.

II-1-c-1- Frittage de l'oxyde de zinc pur

Plusieurs travaux ont été fait sur le frittage de ZnO pur, et l'effet des conditions de frittage sur la densification et la microstructure. (Nicholson G.C., 1965 ; Gupta T.K. ; Coble R.L. 1968 et K.kobayashi et al., 1987), l'étude a montré que la densité théorique de ZnO pur ($\rho = 5,65 \text{ g/cm}^3$) est atteinte quand la durée de frittage est courte et à basse température (900°C) et plus la température augmente, plus la durée de frittage nécessaire pour atteindre la densité théorique est faible. (voir la figure II-10.

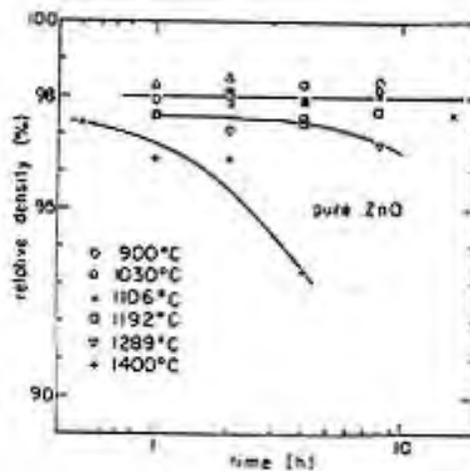


Figure (II-10) : Densité de ZnO fritté en fonction de la durée de frittage pour différentes températures. (Coble R.L. 1968)

II-1-c-2- Influence de l'atmosphère de frittage sur la densification de ZnO

a- Influence de la pression d'hydrogène

ZnO fritté sous pression d'hydrogène ne se densifie pas, par contre les grains et les pores grossissent d'une façon très importante ceci est dû à la réaction entre H_2 et ZnO : (Tariq Quadir et al., 1989), La densité diminue avec la pression d'hydrogène.

b-Influence de l'oxygène sur le frittage de ZnO

Le frittage de ZnO sous pression d'oxygène favorise la densification, la densité de ZnO sous O_2 est importante par rapport à celle enregistré sur ZnO fritté sous air et la taille des grains reste toujours inférieur au matériau fritté sous air. (Dutta S.K. and Spriggs R.M., 1970)

Par contre le frittage de ZnO dopé par Bi_2O_3 , il est donné par l'annexe 5.

II-1-c-3- Frittage adapté aux poudres nanométriques

Les méthodes de frittage adaptées aux poudres nanométriques sont nombreuses. Notamment le frittage sous charge ou le frittage assisté par le champ électrique.

Le frittage des nanocéramiques peut être amélioré aussi, en augmentant la pression de compaction lors de l'étape de pressage. Si le pressage classique peut atteindre des densités relatives de 40-50% de la densité théorique. L'augmentation de la pression de compaction (quelques GPa) améliore la densité à cru des compacts qui dépasse 60%, ceci est du à l'augmentation du nombre de contacts entre les particules et la diminution du diamètre des pores. Ce qui permet aussi d'abaisser la température de frittage (Hahn H., 1990; Chen P.-L. and Chen I.-W., 1996 ; Banerjee A. et al., 2001 ; Hingorani S. et al., 1995).

2-Méthodes de caractérisation de nanopoudres

La méthode la plus utilisée pour caractériser les nanopoudres après leur élaboration est la diffraction de rayons X (DRX). Les spectres DRX permettent d'identifier et de s'assurer rapidement de la pureté minimale de la phase obtenue. Des mesures des paramètres cristallins donnent des indications sur la composition des poudres analysées. D'autres techniques de caractérisation permettent de compléter l'étude de nanopoudres telles que : les observations en microscopie électronique à balayage (MEB) ou en transmission (MET), des analyses par XPS donnent accès à leur composition et à leur nanochimie.

2-a-Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X (DRX), (on utilise aussi souvent l'abréviation en anglais XRD pour X-Ray Diffraction) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière.

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation très actuelle. Utilisée dans de nombreux domaines de la science des matériaux, ses applications diverses apportent des connaissances sur la structure des cristallites (paramètres de la maille), la composition, de la taille moyenne des grains et la texture.

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente et élastique qui se produit lorsque les rayons X interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome ; elle dépend donc de la structure cristallographique. La direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{II-1}$$

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, θ l'angle de diffraction

2-a-1-Analyse des spectres de diffraction de rayons X (DRX)

Les raies (ou pics) de diffraction des rayons X données par une poudre cristallisée par un rayonnement de longueur d'onde λ , sont caractérisées par un angle de diffraction θ_{hkl} et une intensité I_{hkl} . Les indices hkl indiquant la famille de plans cristallographiques qui réfléchissent et produisent cette raie.

La position des raies de diffraction donne accès aux distances d_{hkl} entre plans cristallographiques, à la structure et aux paramètres cristallins. Si on utilise un monochromateur, λ est parfaitement définie mais dans le cas de générateurs classiques on n'utilise pas de monochromateur afin de ne pas affaiblir l'intensité des raies du spectre DRX et le spectre d'émission comporte deux longueurs d'ondes voisines ; c'est le cas lorsqu'on utilise une anticathode de cuivre dont le spectre d'émission contient les deux longueurs d'ondes $\lambda_{K\alpha 1} = 0,1540562$ nm et $\lambda_{K\alpha 2} = 0,154390$ nm.

Un lissage de chaque raie de diffraction par deux fonctions de Lorentz, correspondant à chacune des composantes $\lambda_{K\alpha 1}$ et $\lambda_{K\alpha 2}$ de la longueur d'onde, peut être effectué en utilisant le logiciel ORIGIN par exemple. Ces fonctions ont la forme :

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{w}{4(x - x_0)^2 + w^2} \quad \text{II-2}$$

pour laquelle :

y_0 correspond à la valeur du fond continu à l'origine du pic de diffraction ;

A est l'aire totale sous la courbe après soustraction du fond continu

x_0 est l'abscisse au maximum de l'ordonnée

w est la largeur à mi-hauteur de la raie considérée.

2-a-2-Détermination des paramètres cristallins :

La valeur de la position x_0 de chaque composante des raies et l'identification des paramètres hkl de la raie considérée, permettent, en utilisant la loi de Bragg, de calculer les distances d_{hkl} , entre plans hkl et les paramètres cristallins (la relation entre ces paramètres et d_{hkl} dépend de la structure cristallographique). Des méthodes telles que celle de Rietveld permettent d'obtenir une bonne précision pour cela. Cependant ce type de procédure, surtout lorsqu'elle est informatisée, prend mal en compte les anomalies de profil des raies telles que les effets d'élargissement de raies par des effets de taille des domaines de cohérence qui peuvent être dus à des distributions de taille non analytiques ou à des effets d'anisotropie de forme de ces domaines tels que ceux observés sur des nanopoudres à base de ZnO. Une analyse fine de chaque pic de diffraction est dans ce cas plus laborieuse mais plus sûre et plus riche d'information. On peut tenir compte d'effets instrumentaux, conduisant à des déplacements des raies, en associant aux poudres à analyser une poudre de référence constituée par un matériau à gros grains du même matériau ou bien connu et stable dont le spectre DRX comprend des raies proches des raies de diffraction du matériau étudié.

2-a-3-Détermination des tailles de grains (domaines de cohérence) :

L'intensité est reliée à la structure cristallographique par le facteur de structure qui tient compte de l'arrangement spatial des atomes, à la forme des raies de diffraction elle-même liée à la dimension des domaines de diffraction cohérente et à leur distribution orientationnelle (texture, déformations).

La « taille des grains » ϕ (dimension des domaines de cohérence) est reliée à la largeur intrinsèque δ des pics de diffraction par la relation proposée par Scherrer : (Klug H.P. et Alexander L.E., 1954)

$$\phi (\text{\AA}) = \frac{K \cdot \lambda}{\delta_{\text{cor}} \cdot \cos\theta} \quad \text{II-2}$$

Pour laquelle :

ϕ : est la taille moyenne des cristallites (\AA) ;

K : Constante sans dimension, voisine de l'unité, qui dépend de la forme des cristallites et porte le nom de constante de Scherrer ;

θ : est l'angle de diffraction de Bragg ;

λ : est la longueur d'onde du rayonnement incident en \AA ;

δ_{cor} : est la largeur intrinsèque de la raie de diffraction mesurée en radians qui peut être déterminée à partir de la relation :

$$\delta_{\text{cor}}^2 = W^2 - W_{\text{st}}^2 \text{ (strictement valable pour des profils de raies gaussiens).}$$

W : est la largeur à mi-hauteur de la raie (notée aussi le plus souvent "FWHM" dans la littérature) ou bien la largeur expérimentale brute.

W_{st} : est la largeur instrumentale. (dépend de l'appareil de DRX utilisé).

Lorsque la morphologie des nanopoudres est anisotrope, il est possible par DRX de déterminer leur forme moyenne en déterminant les « tailles moyennes » des particules le long des directions cristallographiques principales. (Louër D. et al., 1984) Il faut cependant tenir compte de ce que c'est la taille moyenne des domaines de cohérence que l'on détermine, donc la dimension et la forme des grains monocristallins et non celle des grains constitués d'agrégats polycristallins dans lesquels ils se trouvent. La détermination des distributions de taille et de la morphologie des particules par des observations en microscopie électronique (MET ou MEB) permet d'affiner l'analyse.

La fonction instrumentale a été déterminé dans ce travail, en faisant subir à une poudre commerciale très pure de ZnO, un traitement thermique à 1400°C pendant 48 h sous air, et analysée par DRX, l'enregistrement du spectre de DRX sur cette poudre a été effectué pendant 12 h sur une plage 2θ de 20°-110°. Ce qui permet une meilleure exploitation du spectre. (Voir la figure II-11.

La figure (II-12a) montre un exemple de déconvolution d'un pic de DRX en deux Lorentziennes correspondant aux deux composantes $\lambda_{K\alpha 1}$ et $\lambda_{K\alpha 2}$ de la longueur d'onde $\lambda_{K\alpha}$ du cuivre ; il s'agit dans cet exemple du pic 002 obtenu en DRX sur la poudre de ZnO recuite à 1400°C pendant 48h sous air. Les grains ont grossi et on peut considérer que leur taille n'a pas d'influence sur la largeur des raies ; ce spectre permet donc de définir la « largeur instrumentale ». (voir annexe 4).

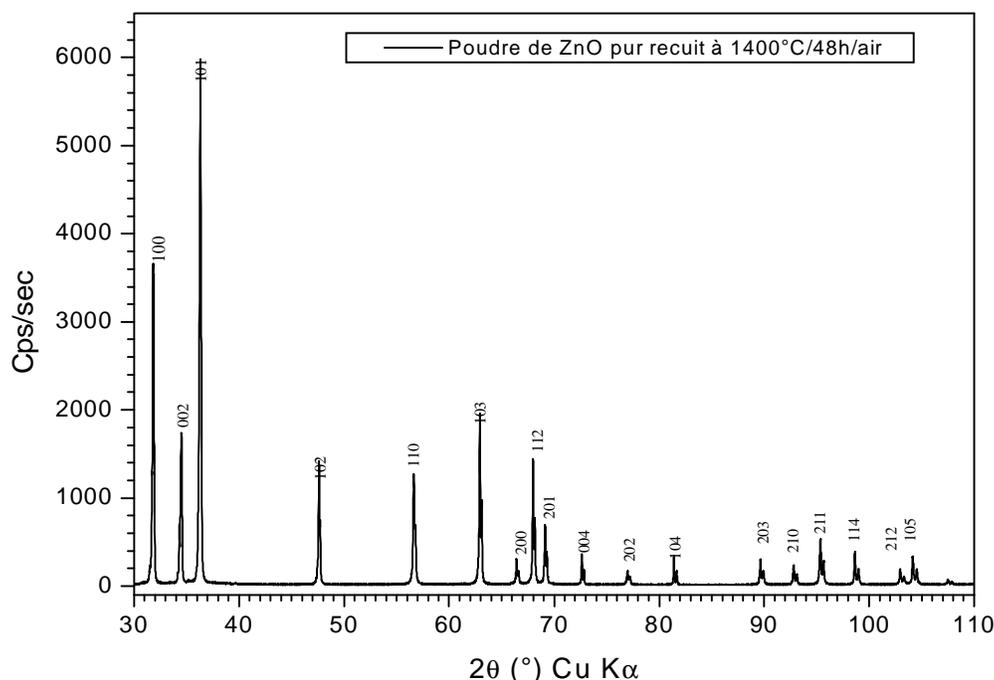


Figure II-11 : Spectre DRX d'une poudre micrométrique recuite à 1400°C (48h) sous air.

Le profil d'une raie de diffraction X résulte souvent d'une combinaison des effets de taille des cristallites et des micro-déformations. Cette combinaison est considérée de type purement Cauchy. (G.K. Williamson, W.H. Hall, 1953) (Annexe 4)

En utilisant la méthode développée par Williamson G.K. et Hall (1953), les contributions de la taille des grains et de la microdéformation sont observées sur la largeur des raies de diffraction des rayons X, cette largeur, notée β est égale à la somme de deux termes :

$$\beta_{\text{total}} = \beta_{\text{taille des grains}} + \beta_{\text{microdéformation}} \quad \text{II-4}$$

La contribution à la largeur due à la taille des grain est donnée par la formule de Scherrer (d'après la relation III-3), par contre la microdéformation est obtenue en dérivant la loi de Bragg :

$$\beta_{\text{total}} = \frac{0,94\lambda}{t \cos \theta} + 4 \tan \theta \left(\frac{\Delta d}{d} \right) \quad \text{II-5}$$

A partir de la mesure de largeur β_{total} , corrigée par la fonction instrumentale, et en multipliant la formule (II-4) par $\cos \theta$, on obtient :

$$\beta_{\text{total}} \cos \theta = \frac{0,94\lambda}{t} + 4 \sin \theta \left(\frac{\Delta d}{d} \right) \quad \text{II-6}$$

Cette formule nous permet, en traçant $\beta \cos \theta$ en fonction de $\sin \theta$, de déterminer graphiquement la taille des grains et la microdéformation, où la pente représente la microdéformation et l'ordonnée à l'origine donne la taille des grains.

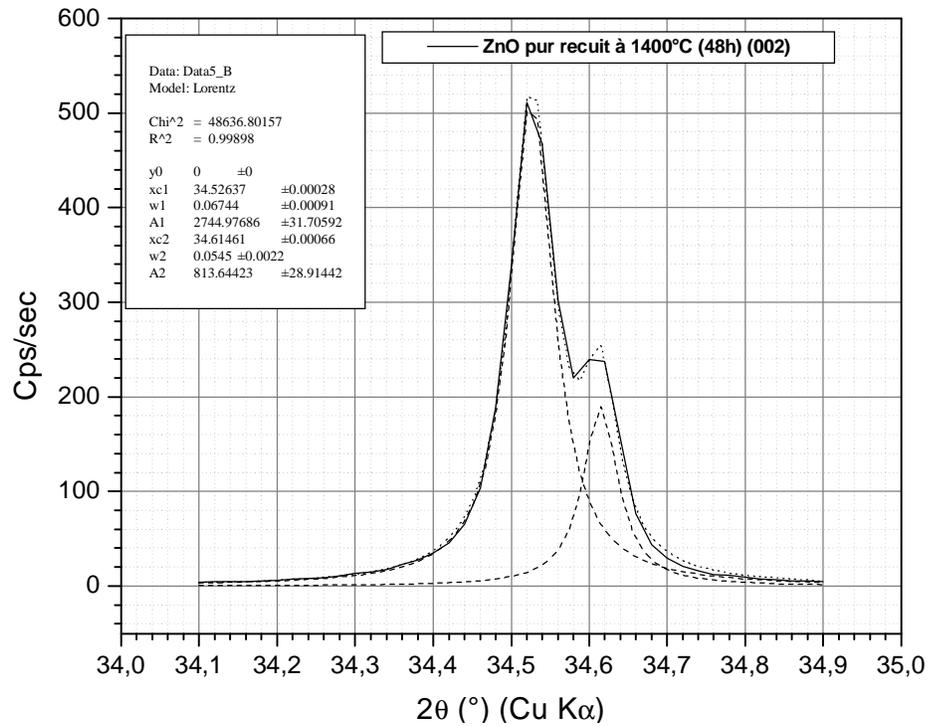


Figure (II-12a) : ZnO pur recuit 1400°C/48h/air – Déconvolution du pic 002 en deux fonctions de Lorentz, correspondant aux deux longueurs d'onde $\lambda_{K\alpha 1}$ et $\lambda_{K\alpha 2}$ de Cu.

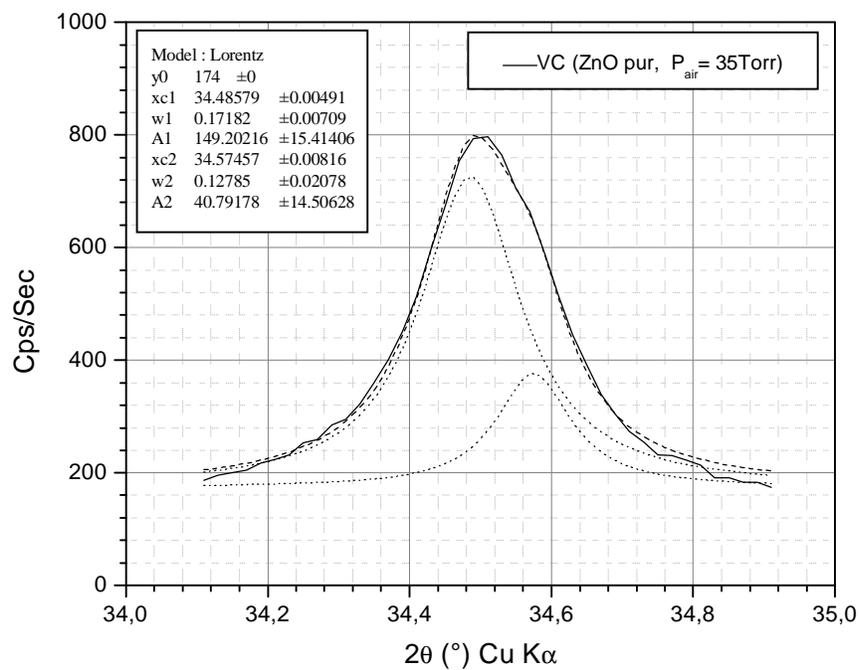


Figure (II-12b) : Pic de nanopoudres de ZnO pur préparées par SPVD (35 Torr) - Déconvolution du pic 002 en deux fonctions de Lorentz, correspondant aux deux longueurs d'onde $\lambda_{K\alpha 1}$ et $\lambda_{K\alpha 2}$ de Cu.

La fonction instrumentale utilisée dans ce travail pour les calculs de la taille des grains est donnée par la figure II-13. (la méthode est détaillée en annexe 4)

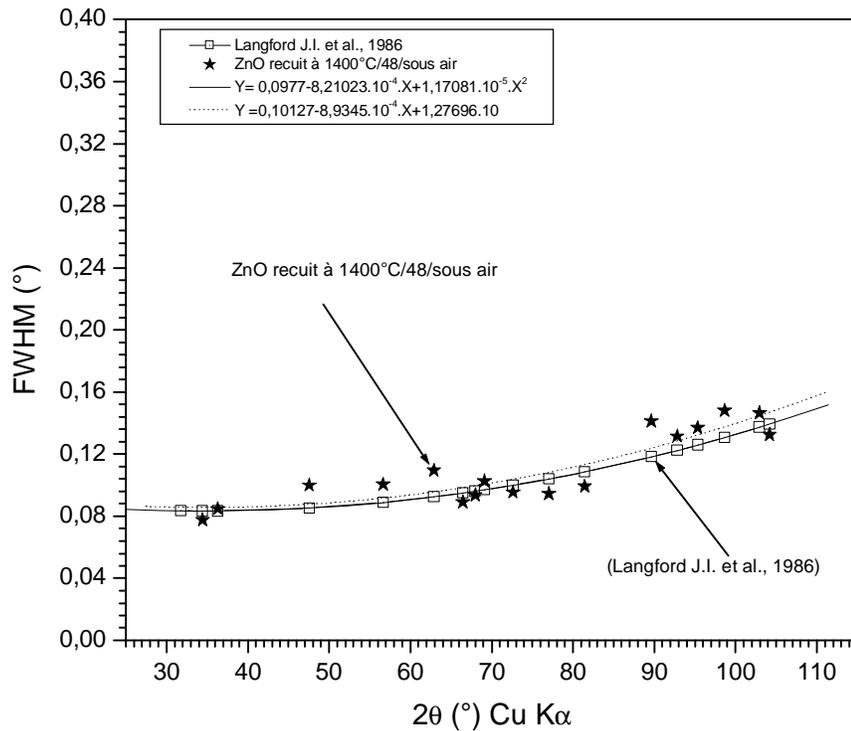


Figure (II-13) : Fonction instrumentale (FWHM) établie sur ZnO pur , recuit à 1400°C pendant 48h, comparée à celle établie par Langford (Langford J.I. et Louër D. 1986) (voir annexe 4).

On montre par la figure II-14 que la taille des particules grains n'est pas la même le long de différentes directions cristallographiques, ce qui indique que l'oxyde de zinc présente une anisotropie de forme et elle est plus grande dans la direction 002 (De Keijser Th. H. et al. 1982 ; Louër D. et al., 1984).

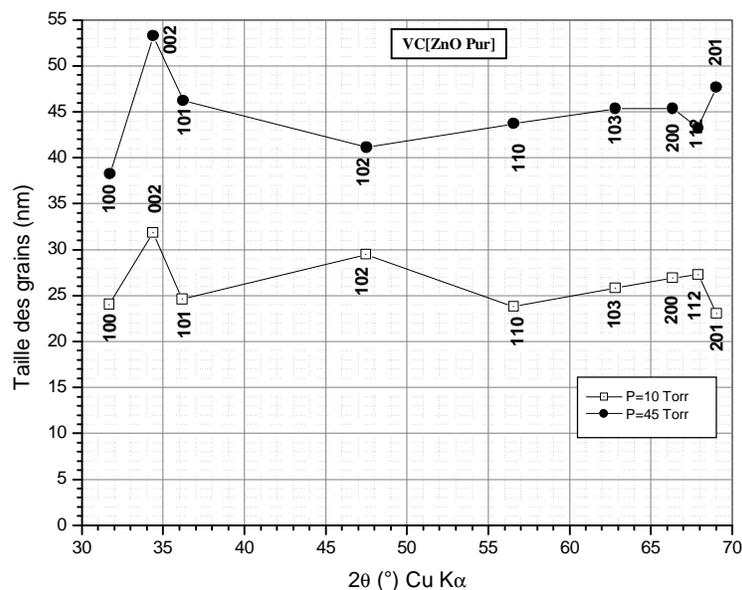


Fig.II-14 : Taille des grains des nanopoudres de ZnO pur préparés par SPVD en fonction des différentes directions

L'application de la méthode de williamson-Hall aux nanopoudres de ZnO pur obtenues par SPVD, montre que les déformations sont très faibles dans ces nanopoudres, car la pente de la courbe $\omega \cos\theta$ en fonction de $\sin\theta$ est faible, elle tend vers zero (figure II-15).

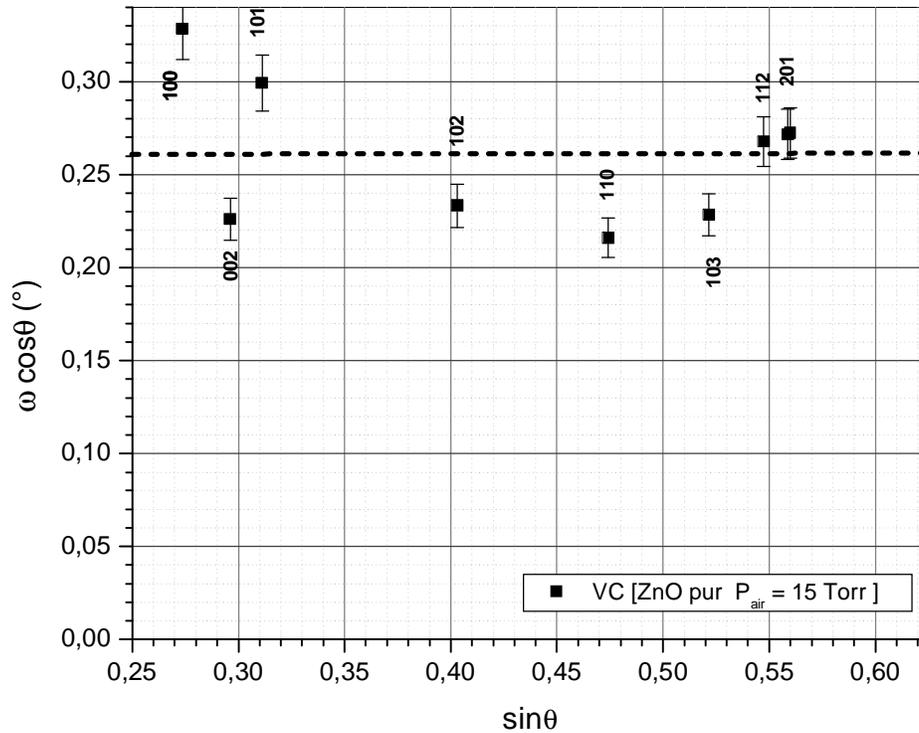


Figure II-15 : Tracé de williamson-Hall pour des nanopoudres de ZnO pur préparés par le procédé SPVD à $P_{\text{air}} = 15$ Torr.

2-b-Le microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons – matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet des électrons et des rayons X. Différents détecteurs permettent d'analyser les électrons et de reconstruire une image de la surface.

Les microscopes électroniques à balayage sont de puissants outils de caractérisation des matériaux qui permettent d'obtenir des images de la topographie, de connaître la composition chimique, etc..... Ils offrent une très grande profondeur de champ.

Principe

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous formes d'images, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié

les caractéristiques principales comparées à celle du microscope optique sont :

- § le MEB permet d'atteindre une résolution de l'ordre de 20 nm
- § Un grandissement qui peut aller jusqu'à 300 000 fois.

Préparation de l'échantillon

Avant d'observer les échantillons obtenus, on disperse la poudre dans l'alcool qui s'évapore, par ultrasons, qu'on met ensuite sur une pastille en carbone pour évacuer les charges, cette dernière est placée sur le porte échantillon du microscope électronique à balayage.

Nous avons effectué des observations sur nos échantillons obtenues au microscope électronique à balayage environnemental (Philips E.S.E.M type XL30 TMP, Université Tizi Ouzou) et d'autres au microscope à électronique balayage de type LEO 1530 à émission de champ (Poland).

2-c-Microsonde électronique : EPMA (pour Electron Probe Micro Analysis)

La microsonde de Castaing (en anglais *electron probe microanalysis*, EPMA) est une méthode d'analyse élémentaire. Elle consiste à bombarder un échantillon avec des électrons, et à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon sous cette sollicitation.

Les analyses de nos échantillons ont été effectuées par la microsonde électronique SX 100 (CAMECA) au laboratoire PROMES (Odeillo). Cette technique de microanalyse élémentaire repose sur la détection de rayons X réémis lorsqu'un faisceau d'électrons primaires est focalisé sur l'échantillon. Les électrons sont accélérés sous une tension de 15 kV et un courant de 10 nA. Le système de détection utilisé est par dispersion de longueur d'onde (ou WDS pour *wavelength dispersive spectroscopy*), c'est-à-dire que les photons X sont séparés par diffraction sur un cristal, permet d'obtenir par calibration sur des standards une quantification absolue. La microsonde SX100 possède une limite de détection supérieure à 50 ppm, une résolution spatiale analytique supérieure ou égale à 1µm et une précision analytique quantitative de 1%.

2-d-Spectrométrie photoélectronique X (XPS) et Auger

Les analyses XPS et XAES sont réalisées à l'aide d'un appareillage SIA 200 RIBER CAMECA UHV. La source d'excitation X est la raie Al K α d'énergie $h\nu$, égale à 1486.6 eV.

Les énergies cinétiques des photoélectrons sont mesurées par un spectromètre à deux étages RIBER CAMECA MAC 2. La résolution de l'analyseur est fixée à 1 eV.

Les spectres de photoélectrons et d'électrons Auger, collectés en XPS sont enregistrés en mode direct N(E_c).

Les spectres de photoélectrons sont calibrés en utilisant:

- Le niveau de Fermi, zéro de la bande de valence.

Le pic de photoélectrons C 1s de contamination détecté à 285 eV en énergie de liaison, sans effet de charge (Briggs D. et Seah M.P.,1993 ; Serin V. et al., 1998 ; Smith G.C., 2005 ; Barr T.L. et al.,1994).

Les compositions atomiques (XPS) sont calculées avec les coefficients de Scofield (Scofield J.H., 1976) corrigés de la fonction de transmission de l'analyseur et/ou avec des coefficients expérimentaux déterminés pour des composés de référence. Le fond continu des spectres est soustrait avec la méthode de Shirley (Shirley D.A.1972).

Principe

La spectrométrie photoélectron X (en anglais, X-ray Photoemission Spectrometry : XPS) est une méthode physique d'analyse chimique (connu aussi sous « Electron Spectroscopy for Chemical Analysis » (ESCA).

Chaque photon X incident a la même énergie $h\nu$, puisque le faisceau est monochromatique (h étant la constante de Planck et ν la fréquence de la radiation). Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison, E_L ; le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique. (figure II-16)

Le spectre en énergie cinétique présente donc des pics, et l'on peut déterminer l'énergie de liaison correspondant à chaque pic par la relation d'Einstein : $E_c = h\nu - E_L$

L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur : leur émission donne des pics XPS essentiellement caractéristiques, donc, de la nature de l'atome ; alors que l'information chimique (surtout le degré d'oxydation) est tirée des petits déplacements du pic XPS correspondant à la variation d'énergie entre couches de valence, cette dernière (correspondant aux domaine de l'UV/visible/proche IR en général) est faible devant celle des rayons X.

Puisque les photoélectrons sont atténués par le passage à travers la matière de l'échantillon lui-même, l'information obtenue provient de la surface de l'échantillon, avec une profondeur d'échantillonnage de l'ordre de 5-10 nm. Les liaisons chimiques auront évidemment un effet sur les énergies de liaison des orbitales de l'électron et provoquent un changement chimique observable sur l'énergie cinétique du photoélectron. Ces changements d'énergie peuvent être utilisés pour extraire l'information sur la nature chimique (telle l'état d'oxydation atomique) de la surface de l'échantillon.

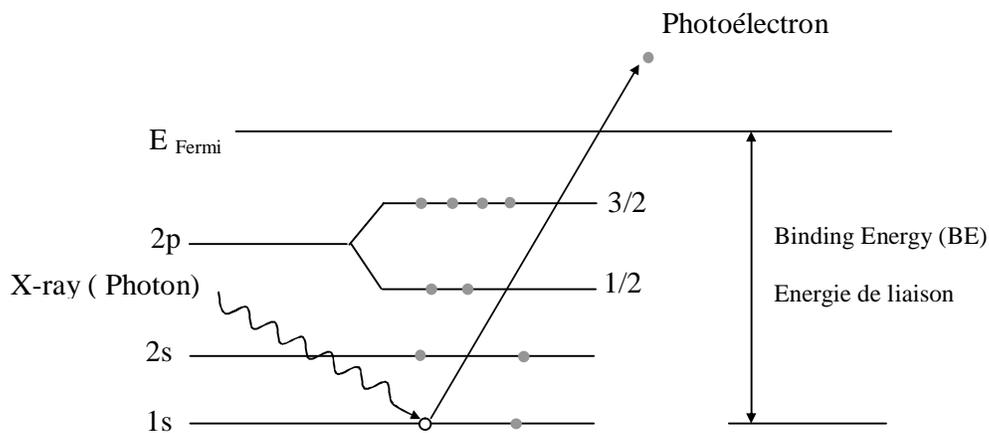


Figure II-16 : principe de XPS

L'analyse par XPS permet de déterminer :

- Composition et concentration (en surface, profil en volume, aux interfaces)
- Nature des liaisons chimiques (degré d'oxydation, ionicité)
- Environnements atomique (ordre à courtes distances, modélisation)
- Hybridation des orbitales atomiques
- Estimation de la densité d'états des O.A (au niveau de Fermi)
- Formule empirique des matériaux purs
- Détermination des éléments de contamination en surface.
- Effets physico-chimiques d'une irradiation (e^- , Ar^+)

Remarques :

- Dans un profil en profondeur, on doit sacrifier de la précision sur la composition pour obtenir de la résolution en profondeur, ou vice-versa.
- XPS est connu pour sa faible nature destructive (habituellement non-) et pour ses applications universelles à des échantillons solides - que ce soit des métaux, céramiques ou polymères. Ses principaux désavantages sont son manque de précision ($\sim 1\%$ de limite de détection) et sa résolution spatiale limitée

Données XPS**a- des composés de Zinc, ZnO**

Zn 2p _{3/2}	ZnO	1021.0 à 1021.9 eV	Zn-O	briggs90, Kong04, Sano02, Muilenberg79, Moulder95, Khattak02, Rataboul02, Zeng02, Lu03, Barr94
Zn LMM	ZnO	988.8 ± 0.1 eV	Zn-O	briggs90, Kong04, Rataboul02

Table 2:

b-Composés du Bismuth, Bi₂O₃

Auteur(s)	Nature	XPS-XAES							Commentaire
		C 1s	Bi 4f _{7/2}				O 1s		
			Bi-Bi	Bi-Cu	Bi-O	Bi-OH	O-Bi	HO-Bi	
Briggs93			156,85		159,1				
Casella06	Pd-Bi films oxydés	284,6	158,1		159,8	158,9			
Iwanowski00	InSb _{1-x} Bi _x	284,5			158,82				
Laporte05	Bi/Cu		158,8	158,9					
Moulder95	Bi ₂ O ₃ , Bi	285,0	156,8		159,0				
Nocun05	Li ₂ O-Bi ₂ O ₃ -PbO				158,9		530,0		
Takahashi03	MOD SBT		157,0		159,5		/		
Takeuchi05	Electrodeposition Bi ₂ O ₃	284,5			158,4-159,4		529,9-530,6		
Takeyama04	CVD Bi ₂ O ₃	284,5	/		159,0		529,5		
Zhang04	MOD Bi ₂ Ti ₃ O ₇		≈ 157		159,1				

C- C 1s et O 1s

C 1s	285.0 ± 0.1 eV	C-C/C-H	Briggs 90, Serin 98, Barr94
	286.7 ± 0.1 eV	C-O	Briggs 90, Ektessabi 00, Gerenser 90, Grigonis 03, Liu 00
	288.7 ± 0.1 eV	C=O	Briggs 90, Ektessabi 00, Gerenser 90, Grigonis 03, Liu 00

O 1s	530.4 ± 0.1 eV	O-Zn	Han05, Ogata 05, Kong04, Khattak02, Briggs 90, Moulder 95, Barr94, Dupin00
	532.1 ± 0.1 eV	O=C	Briggs 90, Ektessabi 00, Gerenser 90, Avila 01
	533.4 ± 0.1 eV	O-C	Briggs 90, Ektessabi 00, Gerenser 90, Avila 01
	532,2 à 533 eV	O-H, O libre	Han05, Ogata 05, Khattak02, Dupin00

2-e-Microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM)

La microscopie électronique en transmission de haute résolution (METHR ou HRTEM en anglais pour High Resolution Transmission Electron Microscopy) est une technique de microscopie basée sur le principe de diffraction des électrons et pouvant atteindre un grossissement de 5 000 000 fois.

Principe

Il existe une certaine analogie entre le microscope électronique en transmission et le microscope optique à lumière directe.

C'est le rayonnement utilisé qui diffère principalement dans les deux cas :

Le microscope optique utilise le rayonnement électromagnétique dans le domaine visible (photons), le microscope électronique en transmission utilise des électrons. Un système de lentilles magnétiques permet de dévier les électrons ou de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon.

Le microscope électronique en transmission permet l'observation des échantillons sous formes de poudres nanométriques.

La préparation des nanopoudres se fait en dispersant la poudre dans l'éthanol sous l'action des ultrasons pendant quelques minutes, et en mettant une goutte de cette suspension sur une grille en cuivre après évaporation de l'alcool, on passe à l'observation.

2-f-Fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X (SFX ou FX, ou en anglais XRF pour *X-ray fluorescence*) est une méthode d'analyse chimique élémentaire utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse élémentaire, donc permet de déterminer les concentrations en éléments purs. Cependant, les éléments sont souvent présents sous la forme de composés (molécules, cristaux polyatomiques) dans le matériau initial. Il peut donc être souhaitable de présenter des pourcentage de composés plutôt que d'éléments. On exprime par exemple souvent des concentrations en oxyde, par exemple en géochimie ou pour les ciments.

Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X.

Principe

Lorsqu'un faisceau d'électrons traverse un échantillon il interagit avec celui-ci de deux manières : soit l'interaction est élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie, soit elle est inélastique, c'est-à-dire avec perte d'énergie pour les électrons incidents. La fluorescence X fait partie des phénomènes de la seconde catégorie.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

Lorsqu'un électron interagit de manière inélastique, l'atome avec lequel a eu lieu l'échange absorbe une certaine quantité de cette énergie et donc passe à un état excité. Au bout d'un moment il y a relaxation et retour à l'état initial par émission d'un photon X ou d'un électron dit Auger. Les électrons Auger sont très vite absorbés par le matériau, nous ne pouvons donc pas les détecter en microscopie électronique en transmission conventionnelle, c'est pourquoi nous nous attacherons à exposer seuls les principes de l'analyse X.

Des analyses par XRF de nanopoudres de ZnO dopées à Bi_2O_3 ont été effectuées avec un appareil de type Philips (Université de Constantine).

2-g-Photoluminescence

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux semiconducteurs et les isolants. Son principe de fonctionnement est simple : On excite les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant. La photoluminescence peut servir à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impuretés. Elle est utilisée aussi pour mettre en évidence les niveaux quantiques provenant de l'empilement de semi-conducteurs ayant des gaps d'énergie différents.

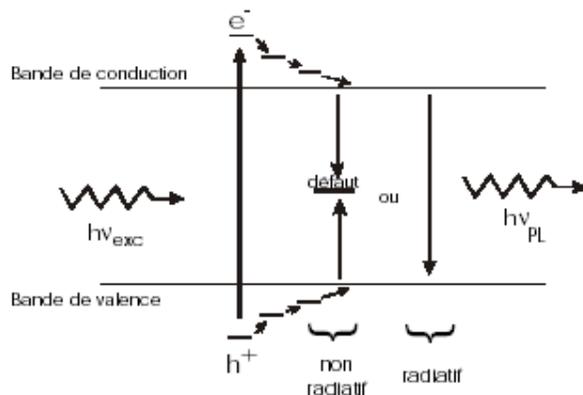


Figure (II-17) : Schéma de principe de la photoluminescence dans un semiconducteur.

La photoluminescence (PL) dans un semi-conducteur indique les niveaux d'énergies correspondant aux niveaux créés par les défauts intrinsèques et par les niveaux relatifs aux défauts extrinsèques présents dans le matériau. La figure (II-18) présente les différents niveaux d'énergie correspondant aux défauts intrinsèques dans ZnO. (Kröger F.A., 1974; Jiaping et al., 2002)

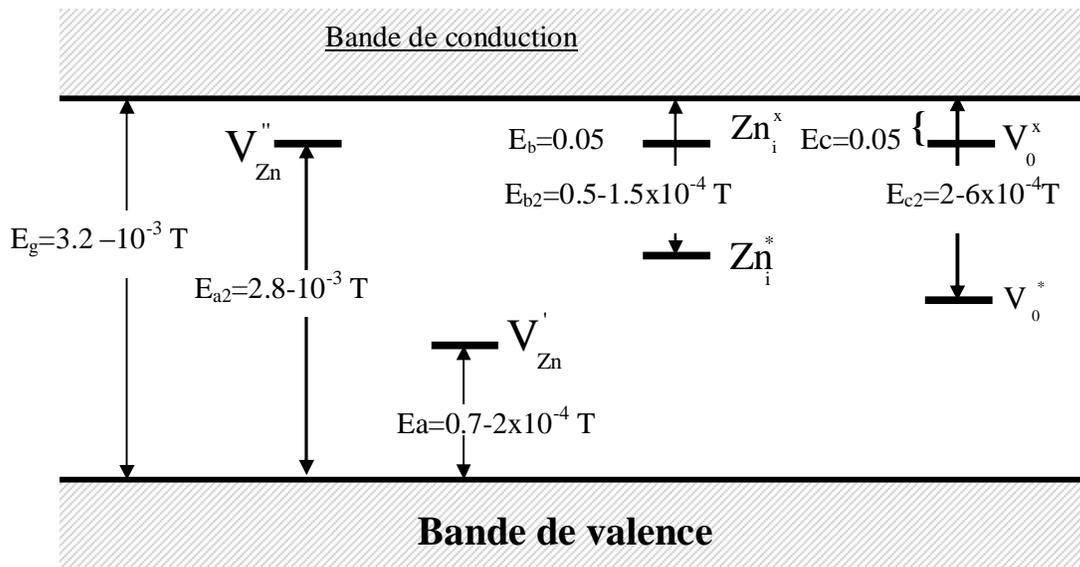


Figure II-18 : Positions des niveaux d'énergie des défauts intrinsèques dans ZnO.

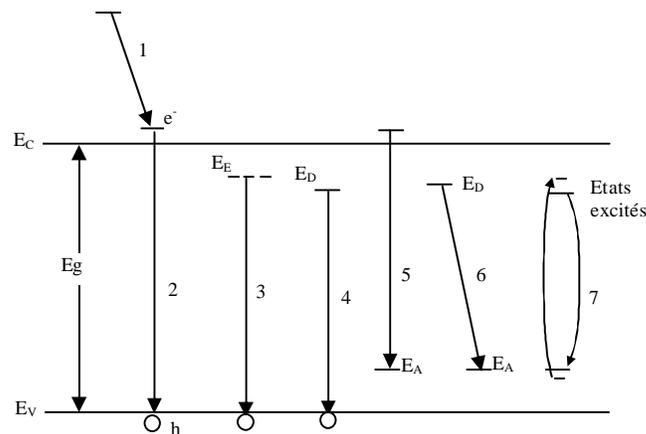


Figure (II-19) : Schéma d'un diagramme des transitions radiatives entre la bande de conduction (E_c) et bande de valence (E_v) et les différents niveaux : exciton (E_E), donneur (E_D) et accepteur (E_A) dans un semi-conducteur. (Yacobi B.G. and Holt D.B., 1990)

ZnO est un matériau à large gap direct ($E_g = 3,37$ eV) ce qui fait de lui un matériau luminescent dans le bleu et le conduit à plusieurs applications en opto-électronique. L'oxyde de zinc est un bon candidat pour les "lasers bleus" (Pearton S.J. et al., 2003).

Plusieurs travaux ont été effectués sur la photoluminescence (PL) de ZnO, soit sous différentes formes (couches minces, poudres, nanofils, nanotubes, nanomatériaux et nanopoudres....), les observations ont montré la présence de deux bandes essentielles, une bande qui se situe dans la gamme (3,1-3,45 eV) (états excitoniques dans ZnO, recombinaison des excitons), et l'autre bande dans la gamme (1,8-2,4 eV) (relatifs à la

présence de défauts). Les résultats donnés par Lin K.F. et al., 2005 ; Park J. et al., 2003), montrent que la taille des grains du matériau influe sur les spectres de PL. (voir les figures II-20 et II-21)

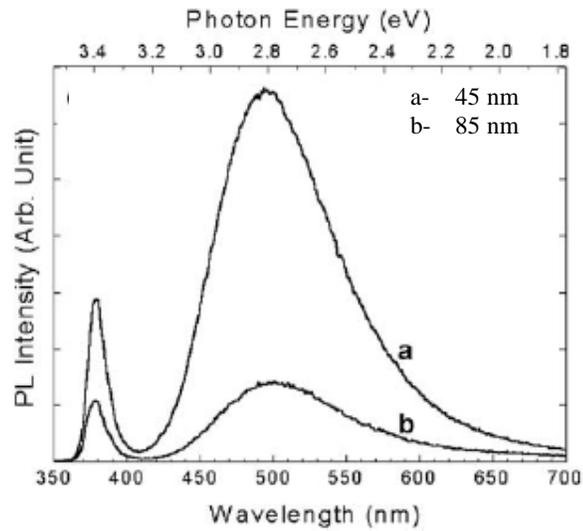


Figure II-20 : Dépendance de PL de ZnO de la taille des grains. (Park J. et al., 2003)

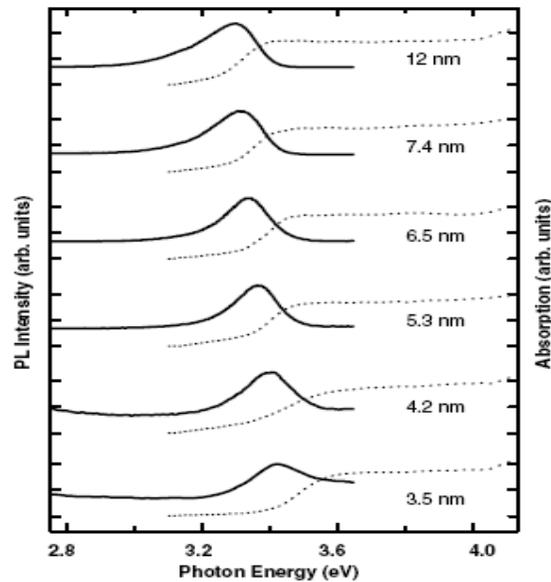


Figure (II- 21) : Spectres de photoluminescence (PL) (ligne continu) et spectres d'absorption de ZnO pour différentes tailles des grains. Lin K.F. et al., 2005.

D'autres mesures ont été faites sur des nanofils de ZnO pur et dopé par le cuivre, où les spectres PL à température ambiante, présentent en plus du pic centré à 380 nm, un bande large (figure II-22)

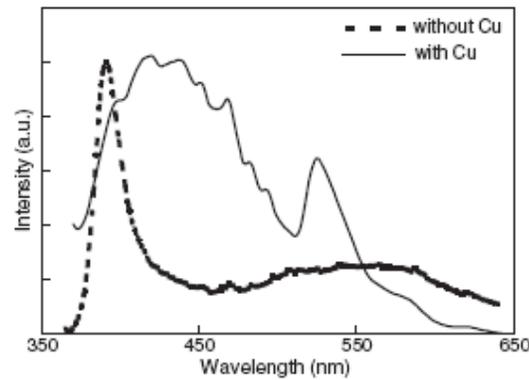


Figure II-22 : Spectres PL des nanofils de ZnO à température ambiante.

Une comparaison a été faite aussi entre les spectres de la photoluminescence émise par différents états de ZnO (Monocrystal, poudre à grains micrométriques et poudre à grains nanométriques), enregistrées à basse température (77K) (figure II-23), (Berezovska N.I. et al., 2003).

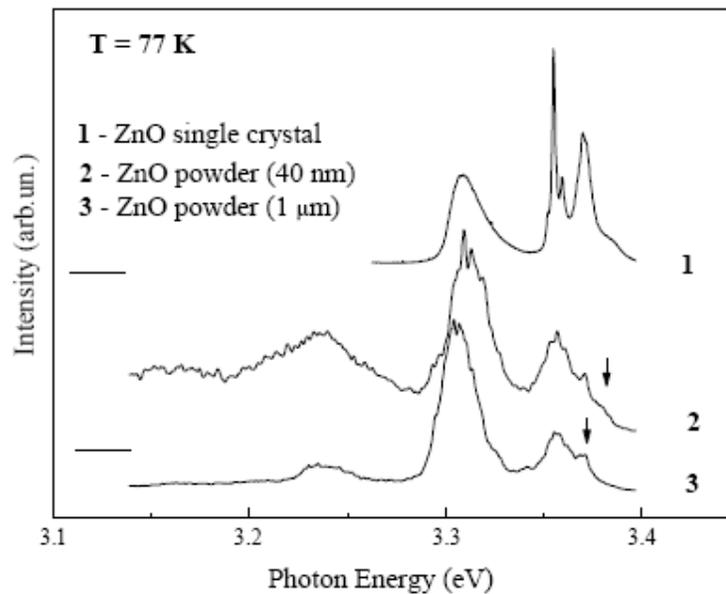


Figure II-23 : Spectres PL de ZnO à différentes taille des grains. $\lambda_{exc}=351$ nm, $T=77$ K. (Park J. et al., 2003)

La figure II-24 rassemble les différentes émissions PL de ZnO (Jiaping et al., 2002).

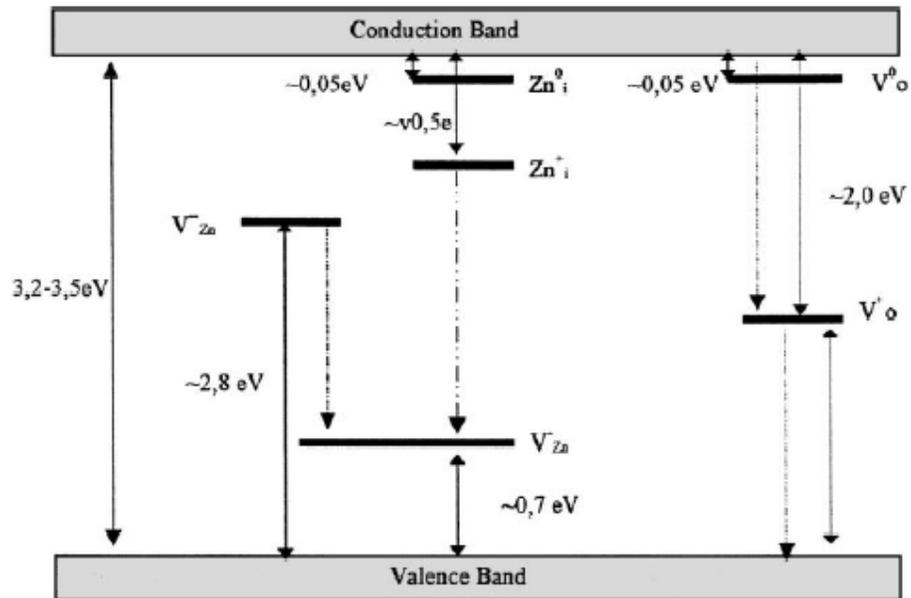


Figure II-24 : Diagramme des états électroniques de ZnO. Les flèches en continu indiquent les transitions non-radiatives, les flèches en discontinu indiquent l'émission rouge et les flèches qui sont discontinues deux fois indiquent l'émission verte.

II-3- Mesures électriques :

Pour caractériser nos échantillons, nous avons utilisé deux méthodes de mesure électriques :

Mesures Courant-Tension I(V) et Impédance spectroscopie.

II-3-a- Mesures électriques I(V)

Les mesures électriques sont réalisés sur des échantillons à surfaces parallèles et polies d'abord avec du papier au SiC de différentes granulométries (600 à 1200), puis avec des feutres imprégnés d'alumine ou de pâte diamantées. Le contact ohmique est réalisé sur les deux surfaces, soit avec de la laque d'argent soit avec de l'alliage In-Ga.

La relation empirique qui régit la partie non linéaire de la courbe caractéristique électrique d'une varistance s'écrit : (figure II-25)

$$I = K. V^{\alpha}$$

K: Constante

V_s : Tension de seuil

I_F : Courant de fuite

α : coefficient de non linéarité

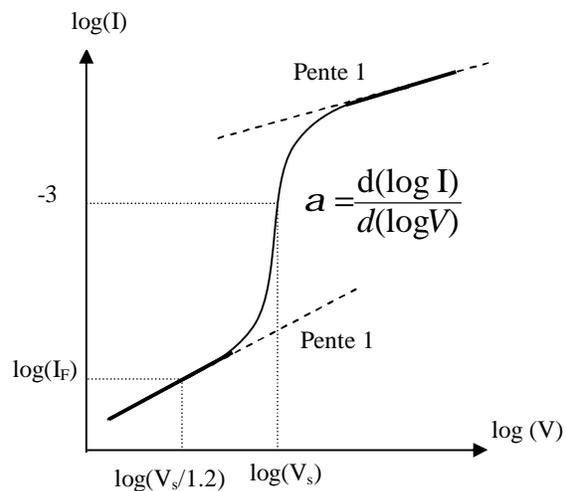


Figure (II-25) : Caractéristique électrique d'une varistance ZnO

La détermination des paramètres α , V_s et I_F se fait de la manière suivante :

La valeur du coefficient de non-linéarité α est déterminé dans la gamme de courant : $I_1=1 \text{ mA/cm}^2$ et $I_2=10 \text{ mA/cm}^2$ par la relation :

$$\alpha = \frac{\log(I_2 / I_1)}{\log(V_2 / V_1)}$$

La tension de seuil est déterminée à la valeur de l'intensité correspondante à 1 mA/cm^2 .

Par contre I_F est égale à la valeur du courant correspondante à $V=V_s/1,2$

On peut déterminer plusieurs paramètres des varistances à partir des mesures C-V, pour cela on trace la courbe suivante (T.RN. Kutty and S.Ezhilvalavan 1994) :

$$\left(\frac{1}{c} - \frac{1}{2c_0} \right)^2 = \frac{2}{q \cdot \epsilon_s N_d} (\phi + V)$$

où $1/2C_0 = (2\phi/q \epsilon N_d)^{1/2}$

C_0 représente la valeur de C pour $V=0$.

V : est la tension appliquée par joint de grain

q : la charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19}$ C).

N_d : la densité des donneurs.

ϵ : La permittivité relative des grains (8,5)

ϵ_0 : La permittivité du vide ($8,854 \times 10^{-14}$ F/cm)

ϕ : Hauteur de la barrière de potentiel.

En traçant la courbe de $1/C^2$ en fonction de la tension appliquée V, on peut déterminer à partir de la pente de cette droite, la hauteur de la barrière et l'ordonnée à l'origine nous donne la valeur de N_d .

Connaissant toutes ces valeurs, on peut déterminer la largeur de la couche de déplétion W_0 , en utilisant la formule suivante :

$$W_0 = (2\epsilon\epsilon_0 \phi/q^2 N_d)^{1/2}$$

ϵ_0 : La permittivité du vide ($8,854 \times 10^{-14}$ F/cm)

La densité des états d'interfaces N_s , entre les grains de ZnO et la région de joints de grain peut être estimée par la relation :

$$N_s = (2N_d \epsilon\epsilon_0 \phi/q)^{1/2}$$

II-3-b-Spectroscopie d'impédance (IS : Impedance Spectroscopy)

Les mesures d'impédance spectroscopie permet de déterminer la conductivité électrique et d'autres caractéristiques tels que les mesures $C(V)$ et résistances des grains et des joints de grain.

Mesure de la conductivité électrique

Les mesures de conductivité électrique sont réalisées en utilisant un Solartron type 1260, à l'Ecole Centrale de Paris, les mesures ont été réalisées sous air, en fonction de la température.

La conductivité électrique est une caractéristique importante, largement utilisée pour déterminer les propriétés de transport dans un matériau. Pour déterminer la conductivité électrique d'un échantillon, on peut utiliser, soit le courant continu, soit le courant alternatif à fréquence fixe ou variable. Les méthodes qui consistent à utiliser le courant continu ne permettent pas de déterminer la conductivité réelle de l'échantillon, à cause de l'existence des phénomènes de polarisation. L'emploi du courant alternatif, à fréquence constante (1kHz ou 10 kHz), permet d'éviter les phénomènes de polarisation. qui ne permet d'atteindre la conductivité réelle de l'échantillon que si la fréquence est bien choisie.

La méthode utilisé en courant alternatif à fréquence variable, donne un maximum d'informations sur le matériau étudié, puisqu'elle permet de déterminer séparément la contribution intragranulaire des grains (in), celle des joints de grains (jg) et celle des jonctions électriques appelées couramment électrodes. Cette méthode est appelée Spectroscopie d'Impédance (SI) (appelé en anglais Impedance Spectroscopy IS), cette méthode est très utilisée en électrochimie aqueuse. Son emploi a été étendu à l'étude de différents matériaux. Cette méthode permet de mettre en évidence le rôle de la microstructure sur la conductivité électrique. La structure d'un matériau polycristallin est un ensemble des grains entourés par des joints des grains (figure II-26a). La figure figure II-26b montre le circuit équivalent des grains et des joints de grain dans un matériau polycristallin (Smith et al., 1989).

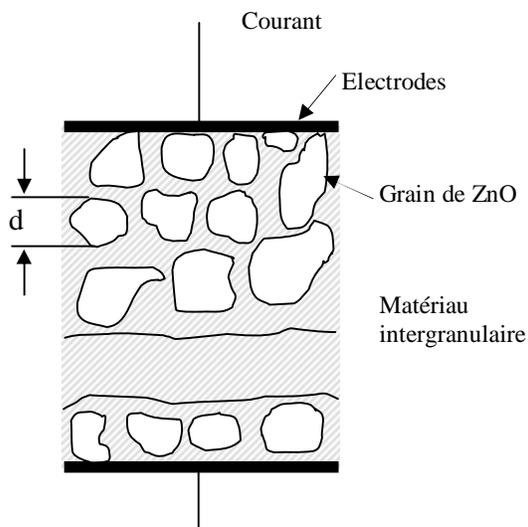


Figure (II-26a) : Structure polycristalline d'une varistance.

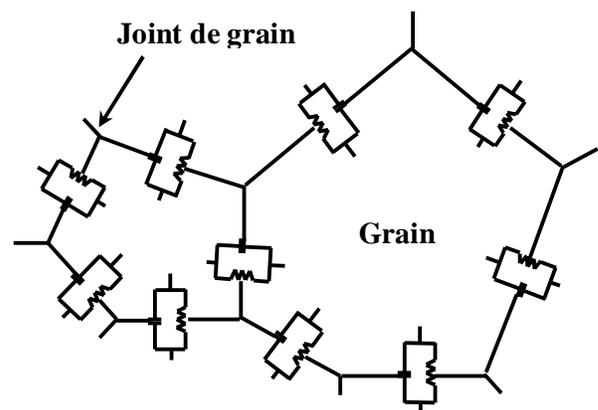


Figure (II-26b) : Model des grains séparés par des joints de grain. (Smith et al. , 1989).

Dans les mesures d'impédance électrique, le circuit équivalent d'un circuit électrique donné par la figure II- 27a est représenté par un diagramme dit de Cole-Cole, donné par la figure III-27b.

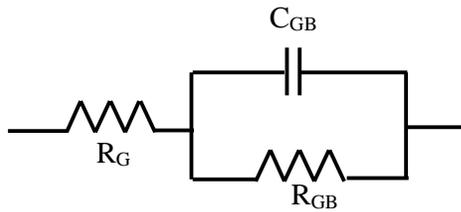


Figure (II-27a) : Circuit électrique équivalent.

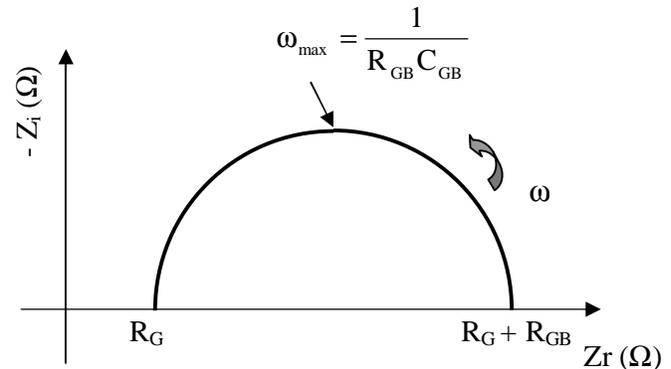


Figure (II-27b) : Exploitation du diagramme de Cole-Cole pour les varistances.

L'expression de l'impédance d'un matériau est donnée par :

$$Z = Z_r + jZ_i = R_G + \frac{R_{GB}}{1 + \omega^2 C_{GB}^2 R_{GB}^2} - j \frac{\omega C_{GB} R_{GB}^2}{1 + \omega^2 C_{GB}^2 R_{GB}^2}$$

Le diagramme de Cole-Cole des résultats de mesure d'impédance permet la détermination des résistances des grains et des joints de grains (figure II-27b). La partie réelle de Z représente la résistance notée Z_r et le terme imaginaire notée Z_i est dépendante des capacités et des selfs du circuit équivalent; R_g et R_{GB} sont les résistances respectivement du grain et du joint de grain, C_{GB} , la capacité du joint de grain et $\omega = 2\pi f$ est la pulsation.

Dans le cas de ZnO, la constante de temps RC est de l'ordre de 10^{-6} sec. C'est à dire la fréquence de ZnO est de l'ordre de GHz, ce qui fait négliger sa conductivité devant celle des joint de grains.

La conductivité est déterminé par la relation : $\sigma = \frac{e}{S} \cdot \frac{1}{R}$ où e est l'épaisseur de l'échantillon et S est la surface de l'électrode, l est sa longueur et R la résistante de l'échantillon déterminé par le diamètre de l'arc du diagramme Cole-Cole. e/S s'appelle facteur géométrique. Ils existent plusieurs logiciels qui donnent les valeurs de plusieurs paramètres.

I-2-b- Spectrométrie d'impédance de ZnO pur et dopé

Les méthodes de mesure de la conductivité électrique appliqués aux matériaux microstructurés, ont été appliqués aussi aux matériaux nanostructurés, tels les travaux de J .Lee et al. 1995.

I- Impédance de nanomatériaux de ZnO pur

L'impédance est utilisée pour l'étude du comportement électrique aux joints de grains dans les céramiques, comme le résultat de l'application de la tension alternative. (Lee J. et al. 1995 pour étudier les défauts dans les nanophases de ZnO pur, pour cela, ils ont mesurés la conductivité à partir de spectres d'impédance spectroscopie, qui se présentent sous forme d'un seul arc qui est attribué aux joints de grains et son diamètre donne la valeur de la résistance de joints de grains. La présence d'un seul arc est du à plusieurs facteurs :

- Absence de l'arc correspondant aux joints de grains (Joints de grain très conductive)
- La constante de temps du volume est équivalente à celle des joints de grains.
- L'arc correspondant au volume est négligeable devant celui des joints de grains.

Les mesures sont effectuées entre 450 et 600°C et pour différentes pressions d'oxygène (entre 10^{-3} à 1 atm), (figures II-28a et II-28b)

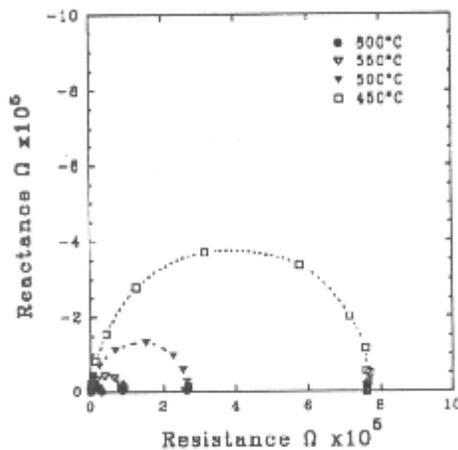


Figure II-28a: Spectres d'impédance enregistrés sur des nanophases de ZnO pur à différentes températures . (Lee J. et al. 1995)

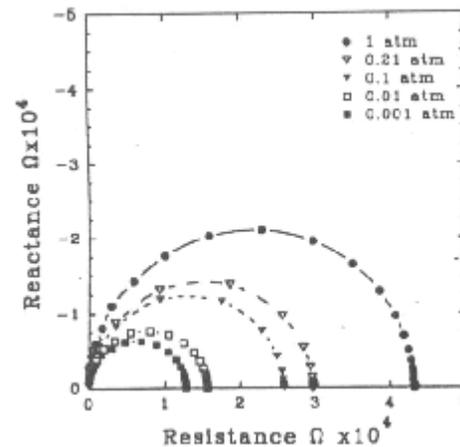


Figure II-28b: Spectres d'impédance enregistrés sur des nanophases de ZnO pur à différentes pressions d'oxygène. (Lee J. et al.

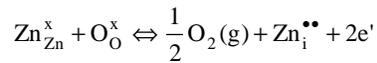
Des études indiquent que la conductivité σ des nanomatériaux de ZnO dépend de la température, elle augmente avec la température suivant la relation suivante :

$\sigma \propto \frac{E_a}{kT}$ avec E_a l'énergie d'activation, elle varie de 0,5 à 1,3 eV aux hautes températures (> 400°C) et inférieure à 0,1 eV à basses températures ($T < 100^\circ\text{C}$) et dépend aussi de la pression d'oxygène par la relation $\sigma \propto (\text{PO}_2)^{-1/m}$ où m prend les valeurs de 2 à 6 , (Ce-Wen Nan et al., 1999).

Les résultats de Lee J. et al 1995, ont donné $E_a=0,57$ eV et $m=6$ dans le domaine de température 450 et 600°C aux pressions d'oxygène qui varient de 10^{-3} et 1 atm. Ces résultats sont comparables aux résultats obtenus sur les matériaux de ZnO microstructurés.

La figure II-29 donne la courbe d'Arrhenius de la conductivité déduites des résultats d'impédance des nanophases de ZnO due aux joints de grains, à différentes pressions d'oxygène.

Comme le montre la figure II-30, le signe négatif est relatif au type n de la conductivité de ZnO, la réaction de formation des défauts ponctuels s'écrit comme suit :



la constante d'équilibre de cette réaction quasi-chimique est de la forme :

$$K_3 = P_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{Zn}_{\text{i}}^{\bullet\bullet}] n^2$$

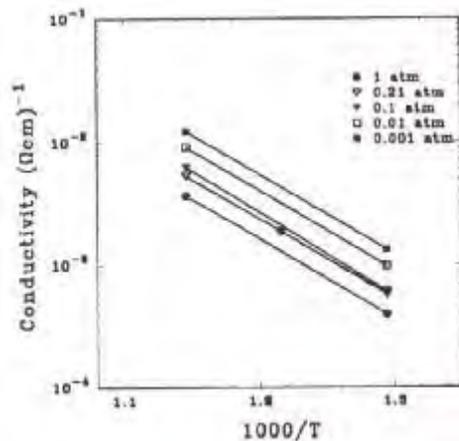


Figure II-29 : Conductivité des joints de grains des nanophases de ZnO en fonction de la température, pour différentes pressions d'oxygène.

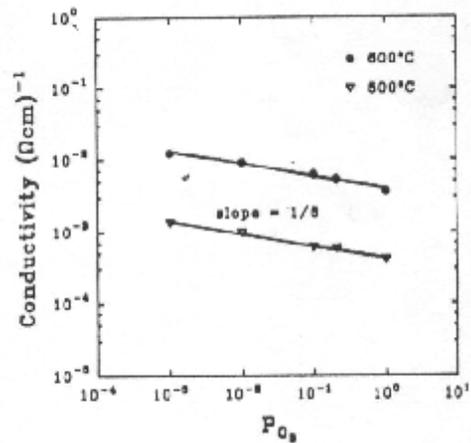


Figure II-30 : Conductivité des joints de grains des nanophases de ZnO en fonction de la pressions d'oxygène pour deux températures différentes

Les mesures de l'impédance $|Z|$ en fonction de la tension appliquée réalisées sur les varistances de ZnO, ont conduit aussi aux caractéristiques I(V), tels que le coefficient α et la tension de seuil V_s , donnés par Lee J et al., 1995. (Voir figure II-31).

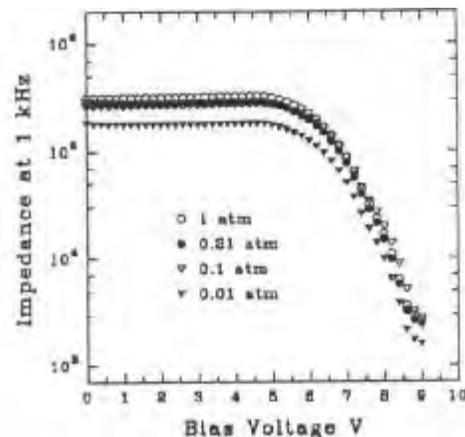


Figure II-31 : Impédance $|Z|$ mesurée à 1kHz en fonction de la tension appliquée des nanophases de ZnO pour différentes pressions d'oxygène à $T=500^\circ\text{C}$.

2-Impédance des nanomatériaux de ZnO dopé à l'oxyde de bismuth

L'effet de l'oxyde de bismuth et la taille des grains, ont été étudié par Ce-Wen Nan et al., (1999) et des mesures d'impédance ont été réalisés sur des nanomatériaux à base de ZnO pur ou ZnO dopé à Bi_2O_3 . Les résultats indiquent que la taille de grain influe sur la résistance des grains et celles des joints de grains en fonction de la température, ils sont donnés par la figure I-33, ils sont déterminés à partir des courbes d'impédance données par la figure II-32.

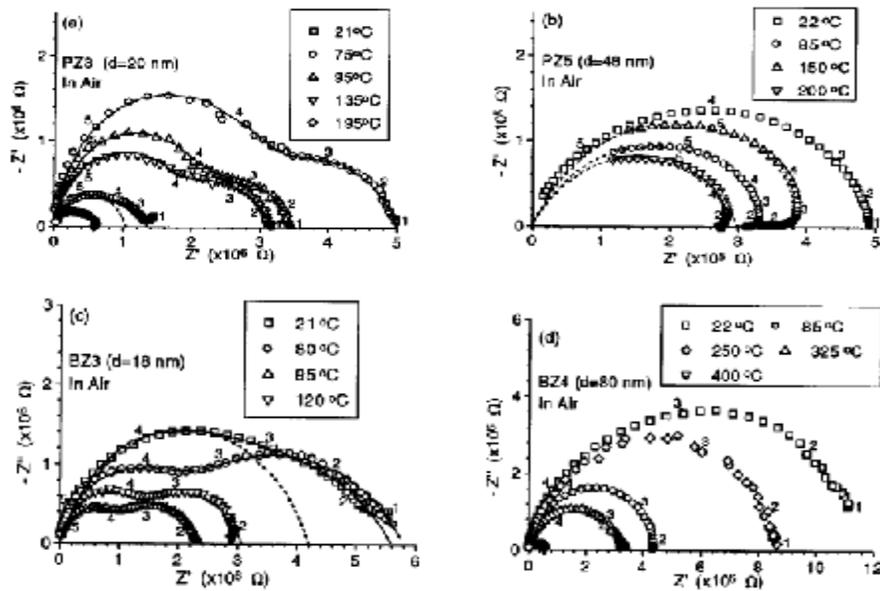


Figure II-32 : Impédance des nanomatériaux de ZnO pur et dopé à l'oxyde de bismuth, pour différentes taille de grains et à différentes températures de mesure. Ce-Wen Nan et al., (1999).

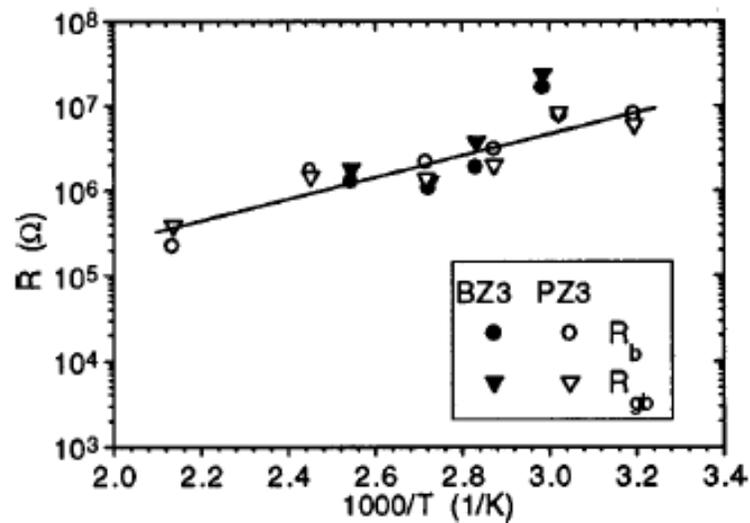


Figure II-33 : Résistance des nanomatériaux de ZnO pur et dopé à l'oxyde de bismuth. Ce-Wen Nan et al., (1999)

III-2-a- *Elaboration et étude nanostructurale de nanopoudres à base de ZnO- Bi₂O₃*

L'élaboration des nanopoudres de ZnO dopées à l'oxyde de bismuth nécessite l'étude des poudres de départ de ZnO pur et de Bi₂O₃.

1- Poudres de départ de Bi₂O₃

Nous avons déjà présenté les résultats concernant la poudre de ZnO, nous présentons dans ce qui suit, l'étude des poudres initiales de Bi₂O₃, puis l'élaboration et la caractérisation des cibles utilisées en SPVD.

L'analyse par DRX montre que la poudre de Bi₂O₃ est dominée par la phase monoclinique de Bi₂O₃. (Voir figure III-33), la microscopie électronique à balayage montre que la poudre commerciale de Bi₂O₃ est agglomérée. (voir la figure III-34)

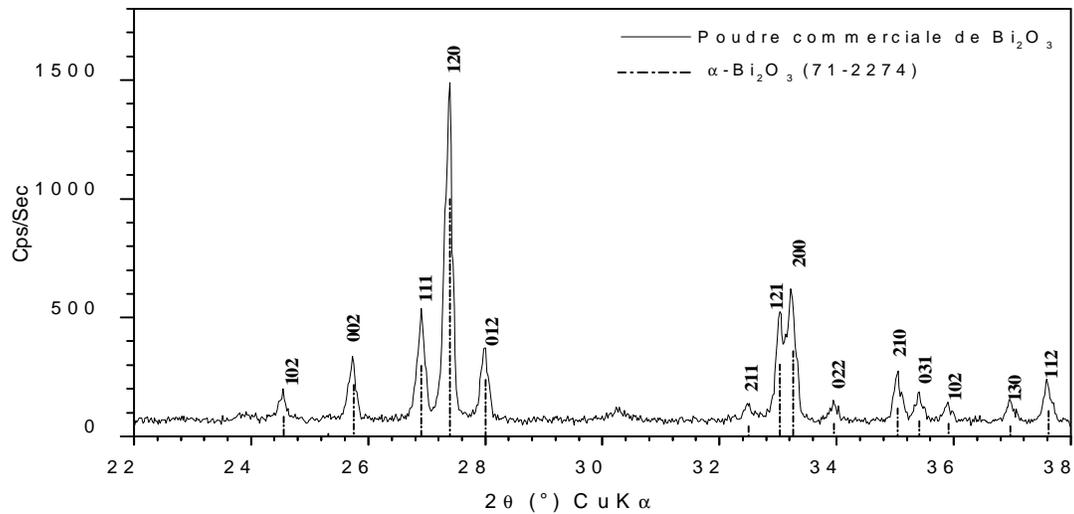


Figure III-33 : Spectre DRX de la poudre Bi₂O₃ commerciale.

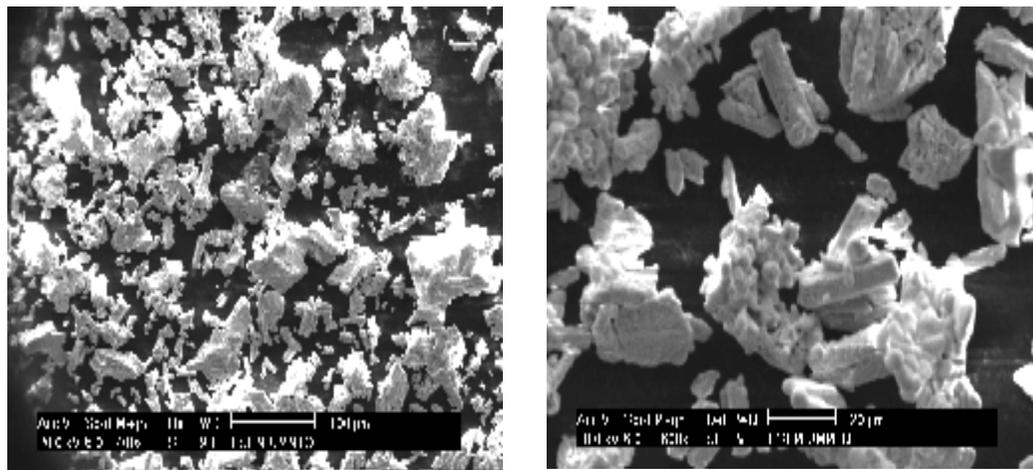


Figure (III-34): Image de la poudre de Bi₂O₃ initiale utilisée.

2-Préparation et caractérisation des cibles de ZnO dopé à l'oxyde de bismuth

La préparation par SPVD des poudres nanométriques de ZnO dopé à l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) nécessite de préparer des cibles.

La préparation de ces cibles consiste à mélanger l'oxyde de zinc avec une teneur donnée de l'oxyde de bismuth et à les compacter puis à leur faire subir un traitement thermique à 700°C de longue durée sous air afin d'incorporer l'oxyde de bismuth dans ZnO. L'analyse par DRX de ces cibles recuites à 700°C montre la présence de la solution solide $\text{Zn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}$ proche de ZnO pur (JCPDS 80-0075) et d'une nouvelle phase que nous avons identifiée comme étant $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58+\delta}$ ($\delta=0$; JCPDS : 42-0183 ; $\delta=2$, JCPDS : 41-0253). (figure III-35 et annexe 7). On remarque que l'intensité des pics de la phase formée ($\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58+\delta}$) augmente avec la teneur de Bi_2O_3 ajoutée.

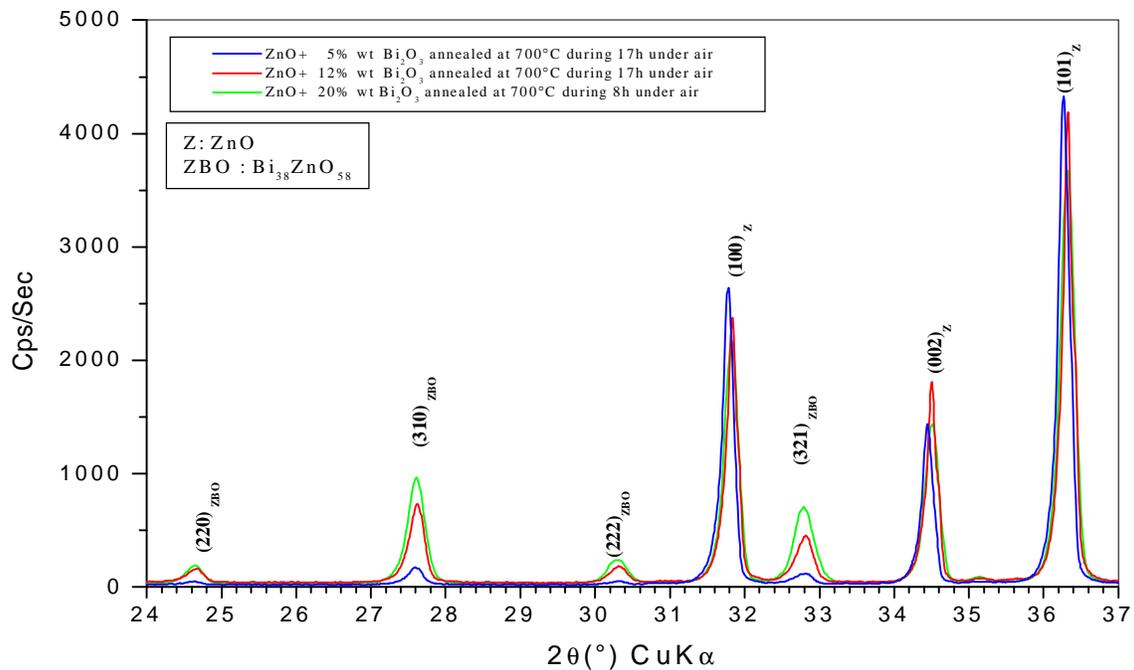


Figure (III-35) : Spectres de DRX des cibles de $\text{ZnO}+x \text{ wt } \% \text{ Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 5, 12$ et 20) recuites à 700°C avant leur utilisation à la préparation de nanopoudres.

Les pics repérés par "ZBO" correspondent à ceux proposés dans la fiche JCPDS 41-253 pour le composé $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$, et ceux repérés par "Z" correspondent à la solution solide $\text{Zn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}$.

3-Elaboration et étude nanostructurales de nanopoudres à base de ZnO et de Bi₂O₃

L'élaboration des nanopoudres par SPVD à base de ZnO dopé Bi₂O₃ à partir des cibles se fait avec le même procédé utilisé pour l'élaboration de nanopoudres de ZnO pur. (voir le paragraphe III-1-a). Les nanopoudres de ZnO dopé Bi obtenues par le procédé SPVD sous air (Pression d'air varie de 20-40 Torr) ont été analysé par DRX. La figure III-36, montre l'aspect fibreux de nanopoudres de ZnO dopé à l'oxyde de bismuth. La couleur de ces poudres montre aussi la présence de deux phases : une jaune riche en (Bi₂O₃) et une blanche riche en (ZnO).

Les spectres DRX enregistrés sur ces nanopoudres sont illustrés sur la figure (III-37a) dans le domaine angulaire en 2θ de 26 à 38°. Ces spectres montrent l'influence de l'ajout de Bi₂O₃ sur la largeur des raies par conséquent sur la taille des grains.

L'analyse de ces spectres a révélé que les pics de DRX de ZnO sont déplacés vers les grands angles (en comparant à ZnO pur) comme le montre la figure III-37b, ce qui semble indiquer que l'on ait en présence de la solution solide Zn_{1-y}Bi_yO, une seconde phase a été identifiée, elle correspond à Bi_{7,65}Zn_{0,35}O_{11,83} (JCPDS 43-0449). Cette phase Bi_{7,65}Zn_{0,35}O_{11,83} est proche de la phase tetragonale β-Bi₂O₃ (JCPDS 78-1793), considérée comme phase métastable (lorsque Bi₂O₃ est pure) (El-Meliegy E.M. et al., 2004), on peut aussi l'écrire sous la forme (Bi_{1-0,044}Zn_{0,044})₂O_{3-0,044}.



Figure (III-36): Aspect des poudres de ZnO dopée par l'oxyde de bismuth préparées par SPVD.

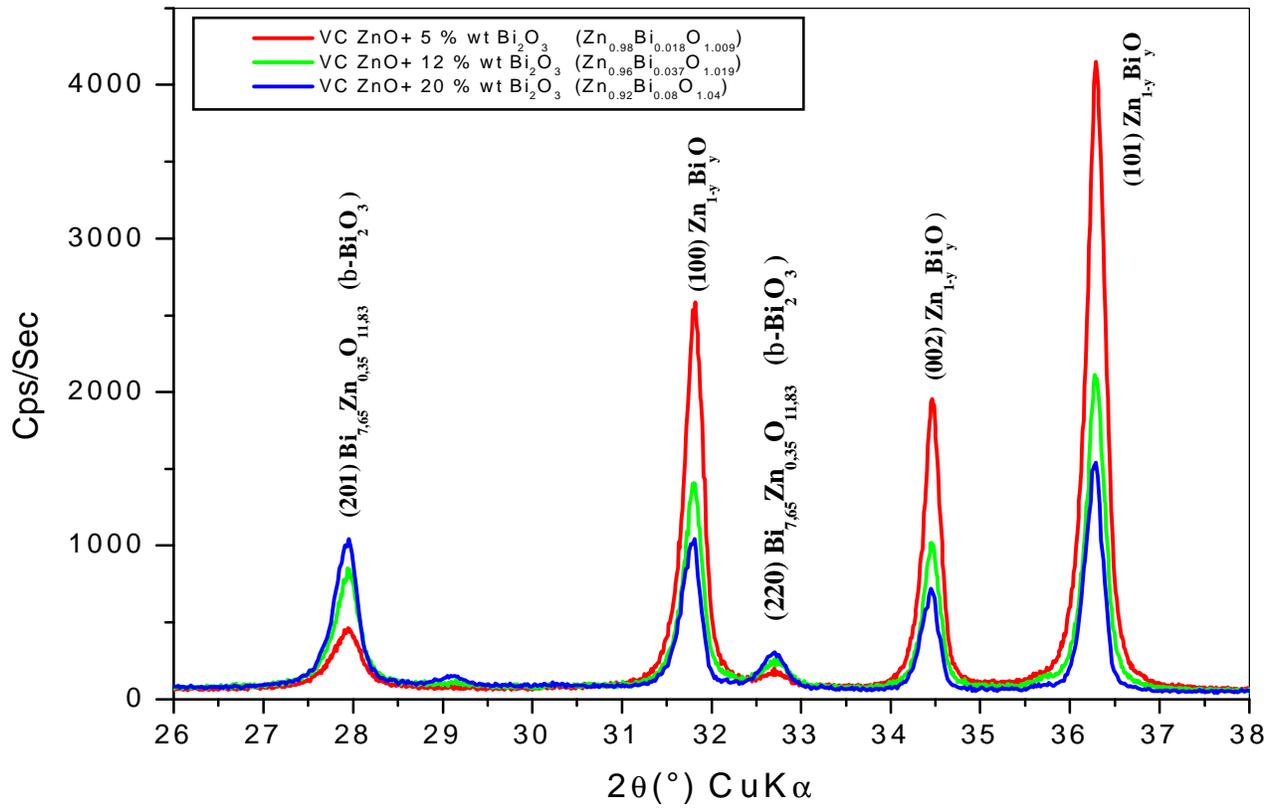


Figure (III-37a) : Spectres DRX des nanophases de ZnO dopés à Bi₂O₃ dans la gamme (26-38°).

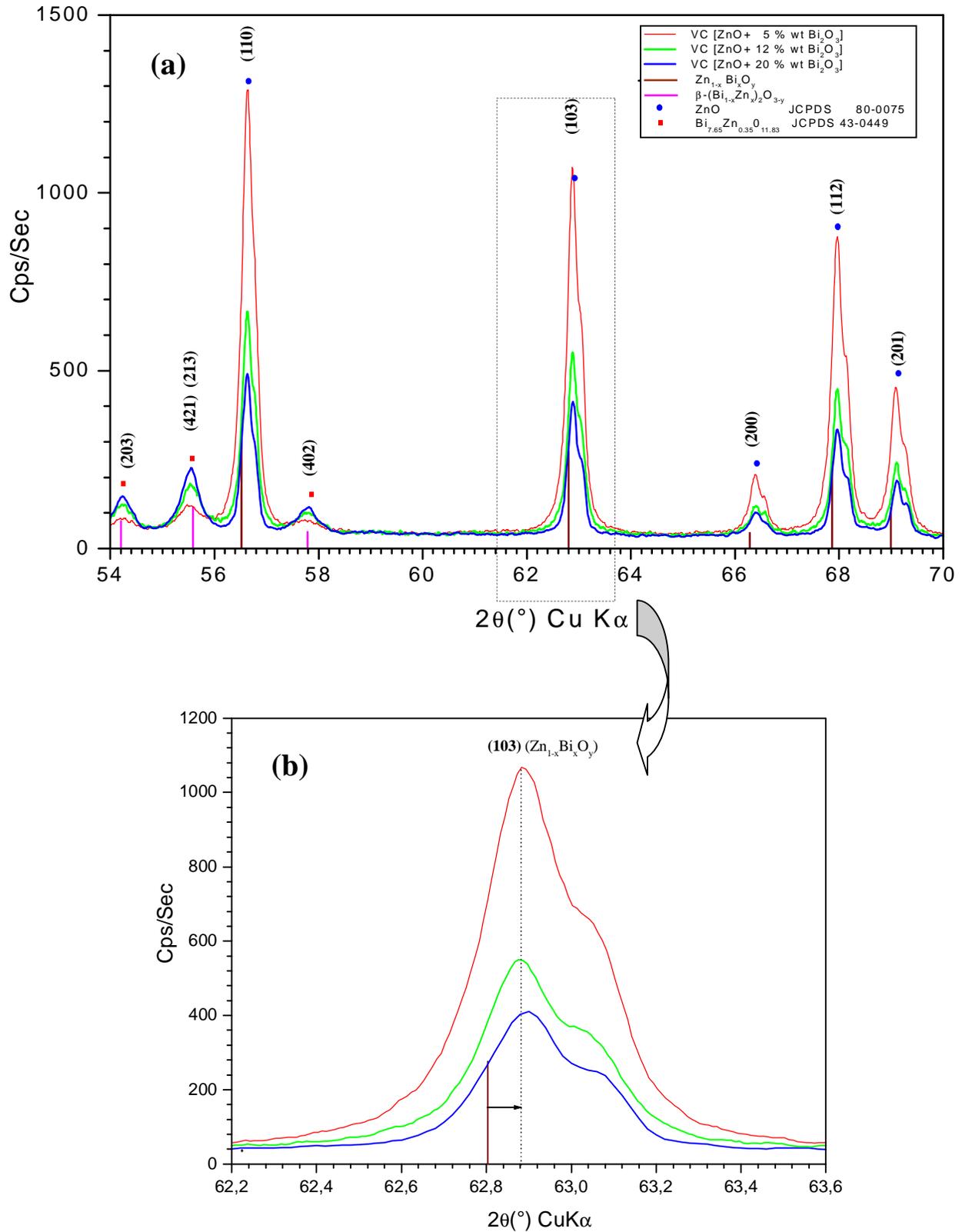


Figure (III- 37b) : Spectres DRX des nanophases de ZnO dopés à Bi₂O₃
 (a) dans la gamme (54-70°).
 (b) dans la gamme (62,2-63,6°).
 La référence à 68,2 correspond à la raie 103 de ZnO pur (75-0080)

Détermination de la taille des grains des nanophases dopées à Bi_2O_3

La figure III-38 montre que la taille des grains décroît dans les nanopoudres de ZnO dopé par Bi_2O_3 . Lorsqu'on augmente la teneur en Bi_2O_3 de la cible, les nanopoudres sont riches de plus en plus en Bi_2O_3 .

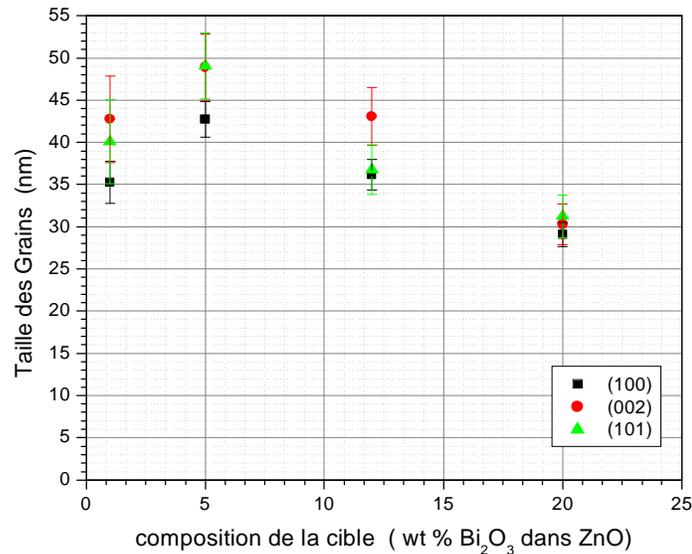
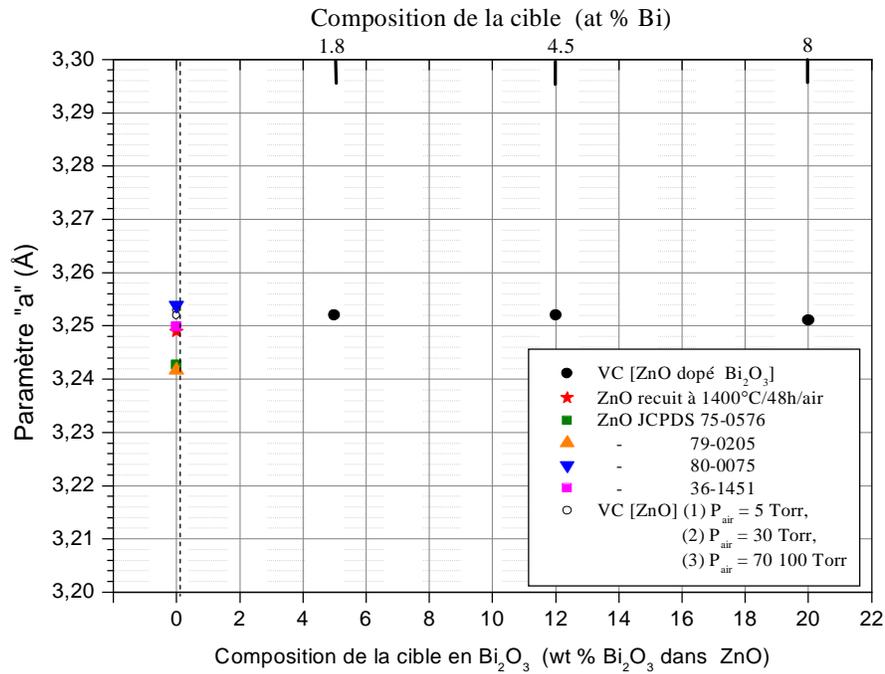
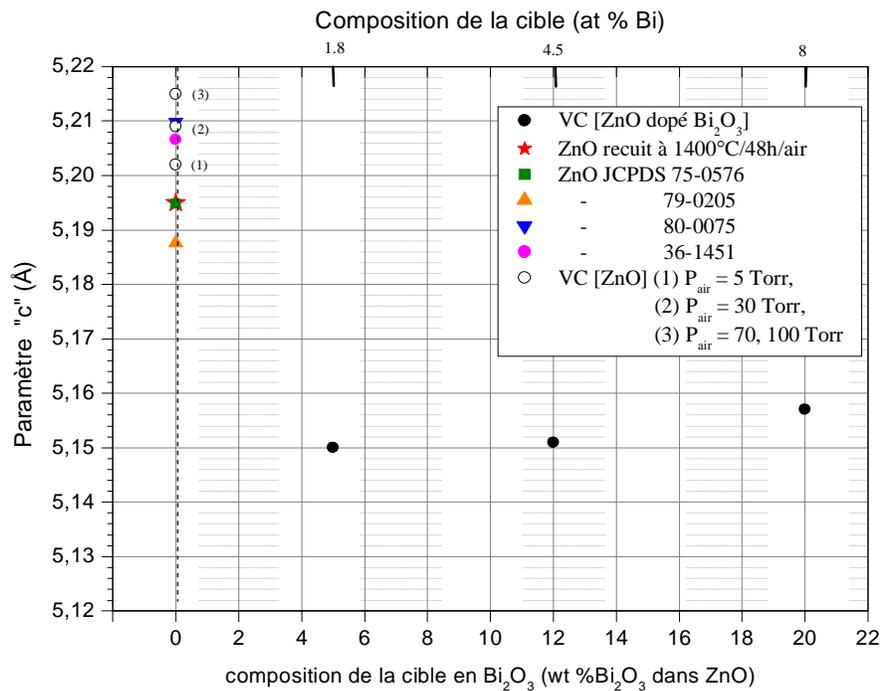


Figure (III-38) : Influence de la concentration en oxyde de bismuth des cibles sur la taille des grains de nanopoudres de ZnO dopé obtenues par SPVD.

Calcul des paramètres du réseau des nanophases dopées par Bi_2O_3

Les paramètres du réseau a ou b et c ainsi que le volume de la maille, calculés à partir des spectres DRX sont présentés sur les figures (III-30a, III-30b et III-30c). Les paramètres a ou b sont pratiquement constants par contre le paramètre c dépend de la teneur en Bi et il est inférieur aux valeurs données par la littérature pour ZnO pur et pour ZnO recuit et pour des nanopoudres de ZnO pur, Par conséquent le volume de la maille est lui aussi inférieur. La dépendance en Bi des paramètres est faible.

Figure (III-39a) : dépendance du paramètre "a" en fonction de la teneur en Bi₂O₃.Figure (III-39b) : Dépendance du paramètre "c" en fonction de la teneur en Bi₂O₃.

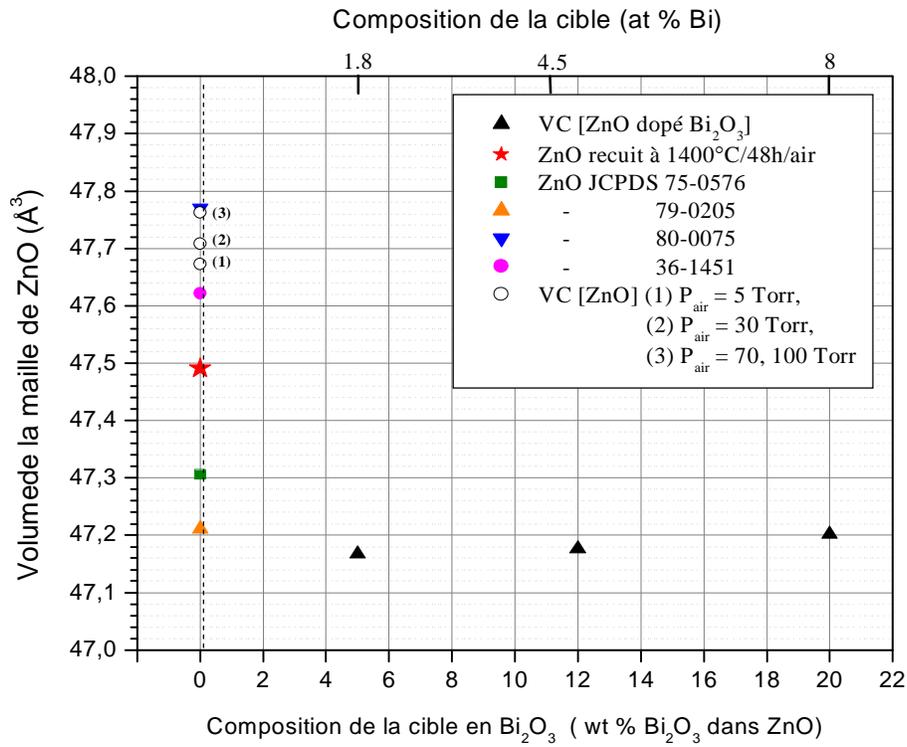


Figure (III-39c) : Dépendance du volume de la maille en fonction de la teneur en Bi_2O_3 .

Comparaison entre les spectres DRX des cibles et des nanopoudres de ZnO dopé à l'oxyde de bismuth obtenues par SPVD.

On remarque que les phases formées pendant le recuit des cibles à 700°C pendant 17h sont respectivement $\text{Bi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ et $\text{Zn}_{1-y}\text{Bi}_y\text{O}$.

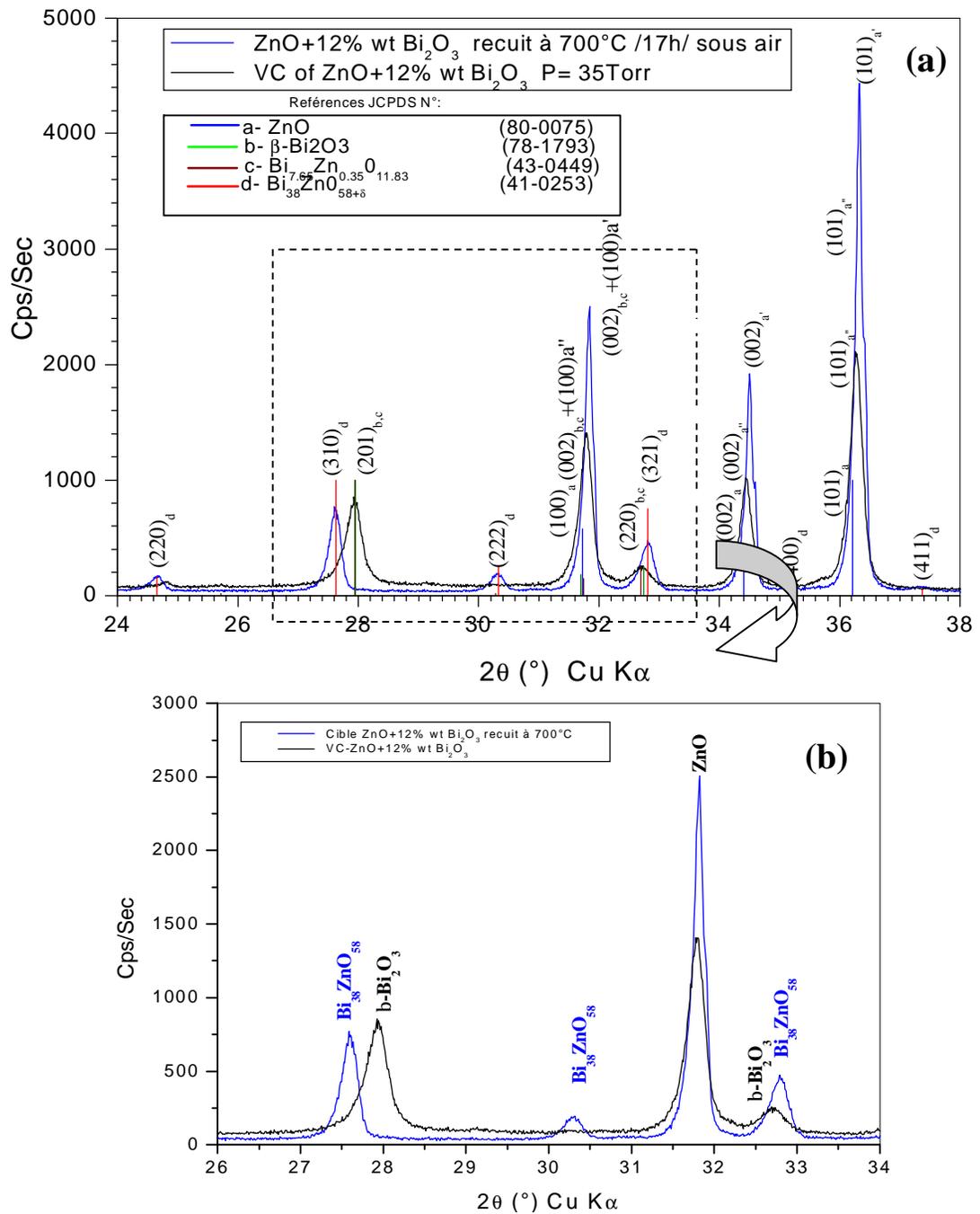


Figure (III-40) : Transformation de la phase $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$ vers la phase la phase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, lors de la vaporisation- condensation.

- a- domaine (24-38°).
- b- Domaine (26-34°).

Discussion des résultats

Etude nanostructurale de ZnO dopé Bi

Les spectres de DRX enregistrés sur les poudres de ZnO dopé par x% de Bi₂O₃, obtenues après recuit à 700°C pendant des durées allant de 2h et plus sous air, où la réaction a été établie et l'activité de Bi₂O₃ est réduite. (voir la figure III-34).

Après le recuit une solution solide Zn_{1-x}Bi_xO proche de ZnO pur a été obtenue (JCPDS 80-0075), en plus d'une phase cubique Bi₃₈ZnO_{58+δ} (δ=0 : JCPDS 42-0183 ; δ=2 : JCPDS 41-0253), comme le montre le diagramme d'équilibre (Paragraphe I-22). La formule de cette phase cubique peut être mise sous la forme (Bi_{1-0,025}Zn_{0,025})₂O_{3-0,1} ; elle peut être considérée comme proche de la phase γ-Bi₂O₃. L'intensité des pics DRX qui correspondent à la phase Bi₃₈ZnO_{58+δ}, augmente avec la teneur en oxyde de bismuth dans les cibles. Par contre le pic qui correspond à la solution solide Zn_{1-x}Bi_xO varie peu, ceci indique que l'on a atteint la limite de solubilité du bismuth dans la solution solide. Si on se refait aux études de Hwang et Masson 1994 et Guha 2004,(voir les figures I-23a et I-23b), cela justifie que la température caractéristique de formation des nanopoudres est toujours la même dans ces expériences.

Détermination de la composition de nanophasés de ZnO dopées à l'oxyde de bismuth par Fluorescence X (XRF)

L'objet de l'analyse par XRF de nanopoudres de ZnO dopé à Bi_2O_3 , est la détermination de la concentration de Bi_2O_3 présente dans ces nanopoudres après vaporisation-condensation.

La figure III-41 montre que la concentration de Bi_2O_3 dans les nanopoudres est supérieure à la concentration initiale des cibles.

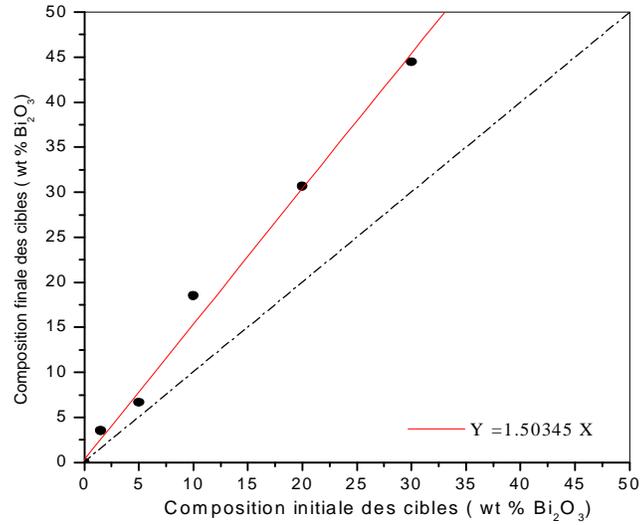


Figure III-41 : Concentration des nanopoudres en fonction de la teneur de Bi dans les cibles.

III-2-b-Etude des liaisons chimiques dans des mélanges de poudres : ZnO dopé au Bi₂O₃ par XPS

L'analyse des nanopoudres à base de ZnO pur et Bi₂O₃ pur, appelées « échantillons de référence », a été faite avant d'analyser les nanopoudres de mélanges des deux oxydes, afin de voir l'influence du dopage sur les spectres XPS.

a- Analyse quantitative des échantillons de référence : ZnO et Bi₂O₃

Les tableaux (III-8a, III-8b) montrent les positions des pics de photoélectrons et des transitions Auger, les FWHM, les compositions atomiques (% at.) mesurées sur les surfaces non décapées des échantillons ZnO et Bi₂O₃.

VC[Bi ₂ O ₃] X ₀			
Pic élément	C 1s	O 1s	Bi 4f _{7/2}
Position pic	288,75	534,35	163,15
Position corrigée	285	530,6	159,4
FWHM	-	3,8	2,7
Composition (% at.)	27,59	43,94	28,48

Tableau (III-8a) :

La figure III-42 montre l'évolution des compositions atomiques mesurées sur les surfaces non décapées des échantillons ZnO et Bi₂O₃

VC[ZnO] X ₀				
Pic élément	C 1s	O 1s	Zn 2p	Zn LMM
Position pic	286,35	531,65	163,15	987,3
Position corrigée	285	530,3	1021,3	988,65
FWHM	2	3,3	2,3	2009,95
Composition (% at.)	28,93	45,52	25,54	

Tableau (III-8b): Positions, FWHM des pics de photoélectrons C 1s, O 1s, Zn 2p_{3/2}, Bi 4f_{5/2,7/2} et de la transition Auger Zn L₃M₄₅M₄₅, compositions atomiques calculées pour les échantillons ZnO et Bi₂O₃.

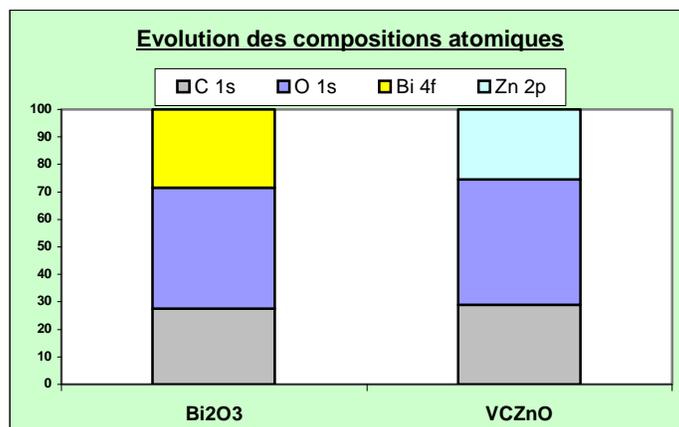


Figure (III-42) : Evolutions des compositions atomiques calculées à partir des pics de photoélectrons C 1s, O 1s, Bi_{4f_{7/2}} et Zn 2p_{3/2} (% at.) : Echantillons Bi₂O₃ et ZnO

Le taux de carbone détecté est attribué à la contamination par l'atmosphère.

Le rapport stœchiométrique O/Bi (1.54) est proche de la valeur théorique (O/Bi = 1.5).

L'oxygène est lié à d'autres éléments, notamment le carbone.

b- Analyse qualitative de nanopoudres de référence : Bi_2O_3

La figure III-43 montre les pics de photoélectrons $\text{Bi}4f_{5/2,7/2}$ collectés sur l'échantillon Bi_2O_3 .

Pic de photoélectrons O 1s (Bi_2O_3)

Le pic principal de photoélectrons O 1s (non présenté) positionné à $530,6 \pm 0,1$ eV caractérise la présence de liaisons O-Bi.

Pics de photoélectrons Bi $4f_{5/2,7/2}$ (Bi_2O_3)

La composante principale du pic de photoélectrons Bi $4f_{7/2}$ localisée à environ $159,4 \pm 0,1$ eV est attribuée à des liaisons Bi-O dans un composé Bi_2O_3 .

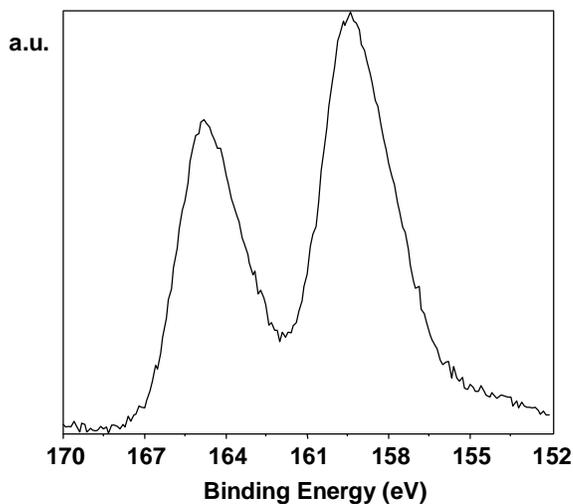


Figure (III-43) : Pics de photoélectrons Bi $4f_{5/2,7/2}$ collecté sur les nanopoudres de Bi_2O_3 pur.

Résultats et discussions : Nanopoudres de ZnO dopés Bi₂O₃1- Analyse quantitative des nanopoudres de ZnO dopé par Bi₂O₃ préparées par SPVD

Les tableaux III-9 montrent les positions des pics de photoélectrons et des transitions Auger, les FWHM, les compositions atomiques (% at.) mesurées sur les surfaces non décapées des nanopoudres de ZnO dopés par Bi₂O₃.

VC[ZnO+ 1 % wt Bi ₂ O ₃] P _{air} = 20 Torr						
Pic élément	C 1s	O 1s	Zn 2p	Bi 4 f _{5/2, 7/2}		Zn LMM
Position pic	286,55	531,85	1022,75	160,85	286,55	987
Position corrigée	285	530,3	1021,2	159,3	285	988,55
FWHM	-	3	2,2	2		2009,75
Composition (% at.)	33,28	43,04	23,18	0,5		

VC[ZnO+ 5 % wt Bi ₂ O ₃] P _{air} = 20 Torr						
Pic élément	C 1s	O 1s	Zn 2p	Bi 4 f _{5/2, 7/2}		Zn LMM
Position pic	286,45	531,85	1022,65	160,65	286,5	987
Position corrigée	285	530,4	1021,2	159,2	285,05	988,45
FWHM	-	3	2,2	2		2009,65
Composition (% at.)	39,52	39,92	16,98	3,58		

VC[ZnO+ 12 % wt Bi ₂ O ₃] P _{air} = 40 Torr						
Pic élément	C 1s	O 1s	Zn 2p	Bi 4 f _{5/2, 7/2}		Zn LMM
Position pic	286,55	531,75	1022,65	160,45	286,5	987,1
Position corrigée	285	530,2	1021	158,9	284,95	988,65
FWHM	2	3,3	2,3	2,1		2009,65
Composition (% at.)	35,10	42,36	16,67	5,87		

VC[ZnO+ 20 % wt Bi ₂ O ₃] P _{air} = 30 Torr						
Pic élément	C 1s	O 1s	Zn 2p	Bi 4 f _{5/2, 7/2}		Zn LMM
Position pic	286,55	531,85	1022,65	160,35	286,65	987,1
Position corrigée	285	530,3	1021,1	158,8	285,1	988,65
FWHM	2	3,3	2,3	2,1		2009,75
Composition (% at.)	37,77	43,08	11,04	8,11		

VC[ZnO+ 10 % wt Bi ₂ O ₃] P _{air} = 440 Torr						
Pic élément	C 1s	O 1s	Zn 2p	Bi 4 f _{5/2, 7/2}		Zn LMM
Position pic	287,05	532,15	1023,05	160,75	287,5	986,8
Position corrigée	285	530,1	1021	158,7	285,45	988,85
FWHM	-	3,1	2,6	2,5		2009,85
Composition (% at.)	35,81	42,84	11,04	10,31		

Table III-9 : Positions, FWHM des pics de photoélectrons C 1s, O 1s, Zn 2p_{3/2}, Bi 4f_{7/2} et de la transition Auger Zn L₃M₄₅M₄₅, compositions atomiques calculées pour les échantillons ZnO dopés Bi₂O₃.

Les nanopoudres préparées par SPVD à pression élevées sont plus riche en bismuth, comme le montre le tableau III-9 pour VC[ZnO+ 10 % wt Bi₂O₃] préparée à pression d'air de 440 Torr.

Les figures (III-44a) et (III-44b) montrent l'évolution des compositions atomiques mesurées sur les surfaces non décapées des nanopoudres de ZnO avec l'ajout de Bi₂O₃.

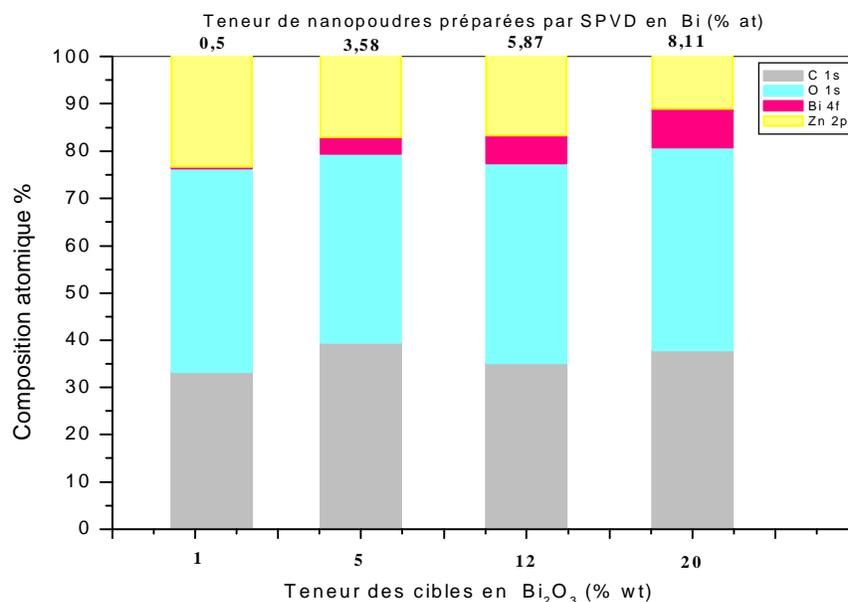


Figure (III-44a) : Evolution des compositions atomiques calculées à partir des pics de photoélectrons C 1s, O 1s, Bi4f_{7/2} et Zn 2p_{3/2} (% at.) : Les chiffres 1, 5, 12 et 20 représentent les teneurs en poids de Bi₂O₃ dans les cibles utilisées pour la préparation des nanopoudres de ZnO dopé par Bi₂O₃.

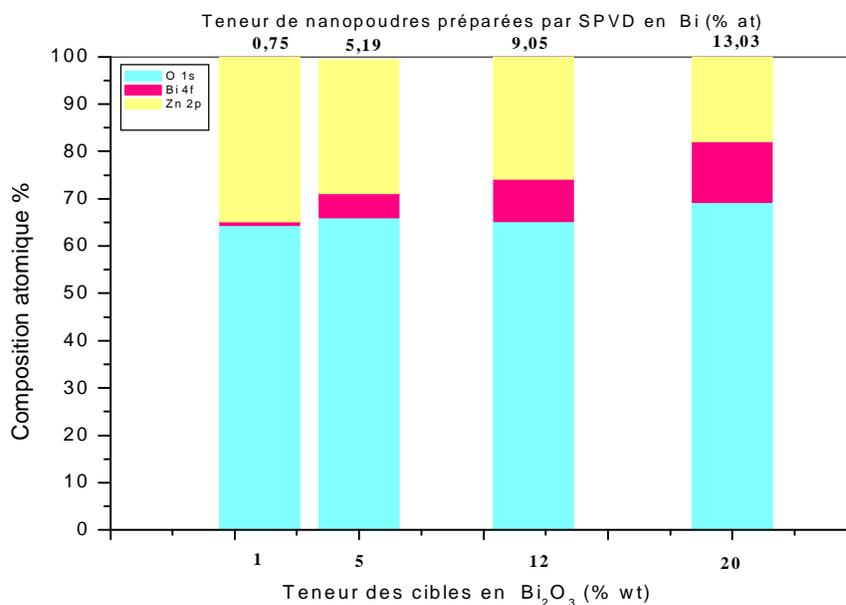


Figure (III-44b): Evolution des compositions atomiques calculées à partir des pics de photoélectrons O 1s, Bi 4f_{7/2} et Zn 2p_{3/2} (% at.).

Discussions :

Le taux de carbone détecté est attribué à des espèces de contamination par l'atmosphère. La figure (III-44b) ne tient pas compte de ces espèces. Ces résultats sont confirmés par les analyses par IR (figure III-50).

Globalement, les taux de Bi mesurés sur les échantillons VCZ01, 05, 12, et 20 (voir la nomenclature en annexe 2) augmentent avec l'augmentation du taux de dopage expérimental.

Concernant les taux de Bi et Zn mesurés sur l'échantillon VCZ10 (Préparé à Pression plus grande que les autres (P=440 Torr), ils sont proches des taux mesurés sur l'échantillon VCZ20.

2- Analyse qualitative des nanopoudres dopées par Bi_2O_3

La figure (III-45) montre l'évolution des intensités et des positions des pics de photoélectrons Zn 2p_{3/2} et des transitions Auger Zn LMM collectés sur les nanopoudres dopées par Bi_2O_3 .

La figure (III-46) montre l'évolution des intensités et des positions des pics de photoélectrons Bi 4f_{5/2,7/2} collectés sur les nanopoudres dopées par Bi_2O_3 .

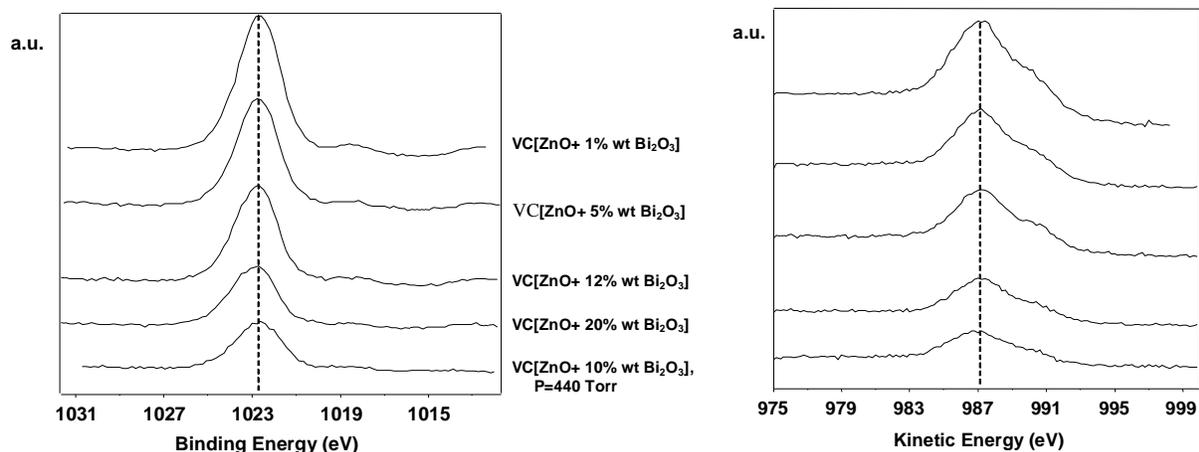


Figure (III-45) : Pics de photoélectrons Zn 2p et transitions Auger Zn LMM collectés sur les échantillons VCZ

Pics de photoélectrons Zn 2p_{3/2}

Les positions de la composante principale du pic de photoélectrons Zn 2p_{3/2} et de la transition principale Auger Zn LM_{4,5}M_{4,5} respectivement localisées à environ 1021-1021,2 ± 0,1 eV (briggs, 1993 ; Kong, 2004 ; Sano, 2002 ; Muilenberg, 1979 ; Moulder, 1995 ; Khattak, 2002 ; Rataboul, 2002 ; Zeng, 2002, Lu,2003 ; Barr, 1994) et 988,45-988,85 ± 0,1 eV (briggs, 1990 ; Kong, 2004 ; Rataboul, 2002) sont attribuées à des liaisons Zn-O dans un composé ZnO.

Pics de photoélectrons Bi 4f_{5/2,7/2}

La position de la composante principale du pic de photoélectrons Bi 4f_{7/2} localisée à environ 158,8-159,3 ± 0,1 eV est attribuée à des liaisons Bi-O dans un composé Bi₂O₃.

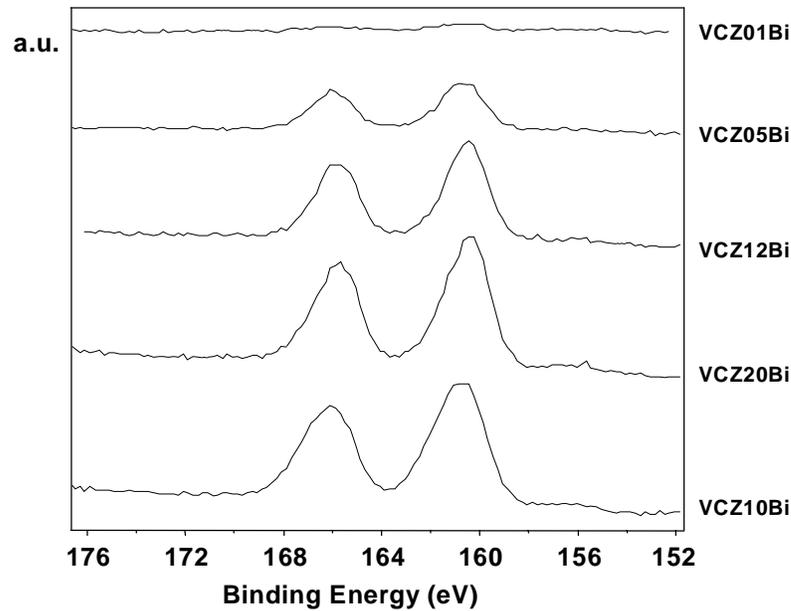


Figure (III-46) : Pics de photoélectrons $\text{Bi}4f_{5/2,7/2}$ collectés sur les échantillons VCZ

Pic de photoélectrons O 1s

Les positions des pics principaux de photoélectrons O 1s sont proches des valeurs observées sur les échantillons de référence (530,3 eV) notamment de celles attribuées à des liaisons O-Zn.

Discussion :

Les positions des pics de photoélectrons O 1s sont proches de celle observée pour le pic O1s (ZnO). Ce résultat est en bon accord avec les proportions mesurées de ZnO / Bi_2O_3 .

Les positions des pics de photoélectrons Zn 2p et O 1s sont non significatives. Les positions des pics de photoélectrons $\text{Bi}4f_{7/2}$ se déplacent vers les basses énergies de liaison avec l'augmentation du taux de Bi_2O_3 dans l'échantillon : La position des pics principaux s'éloigne de la position théorique mesurée sur l'échantillon de référence Bi_2O_3 (figure III-47).

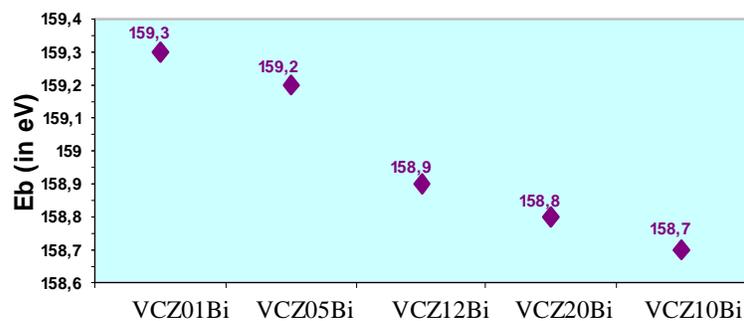


Figure (III-47) : Evolution de la position des pics de photoélectrons $\text{Bi}4f_{5/2,7/2}$ collectés sur les nanopoudres dopées par Bi_2O_3 .

Conclusions :

Les échantillons VCZ contiennent les composés ZnO et Bi_2O_3 en proportions variables, en fonction du taux de dopage.

L'échantillon VCZ10 préparé à pression $P=440$ Torr, contient un taux de Bi_2O_3 proche de celui mesuré pour l'échantillon VCZ20.

L'analyse par XPS de nanopoudres obtenues par SPVD, détermine leur composition en Bi_2O_3 après leur vaporisation-condensation. Les résultats indiquent que les nanopoudres sont plus riches en Bi_2O_3 que les cibles qui servaient à leur préparation, comme le montre la figure III-48.

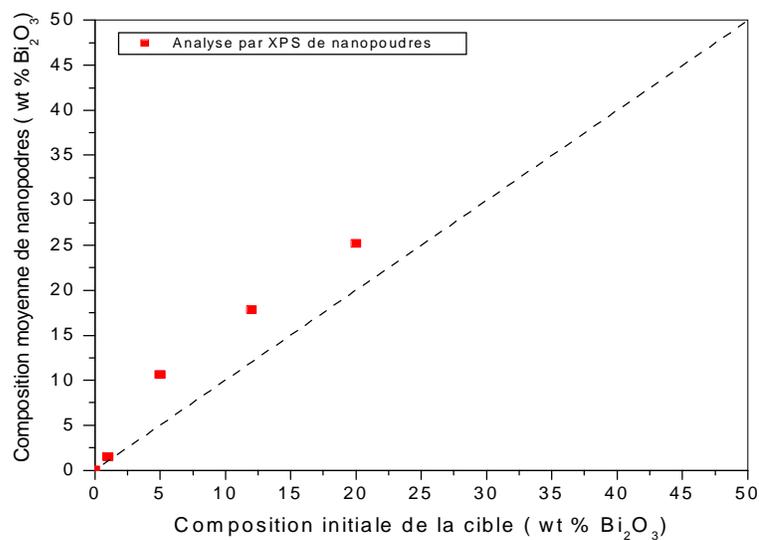


Fig.(III-48) : Composition de nanopoudres déterminée par XPS en fonction de la concentration initiale des cibles.

Concentration initiale (% at)	Concentration finale (% at) (XPS)
0	0
0,35	0,5
1,805	3,58
4,57	5,87
8	8,11

Tableau III-10 : Comparaison de la concentration de Bi avant la vapo-condensation et après dans les nanopoudres de ZnO dopées à l'oxyde de bismuth

Sensibilité au CO₂ et H₂O des poudres nanométriques de ZnO dopé à l'oxyde de bismuth

a-Diffraction X

Les nanopoudres de ZnO dopées par Bi₂O₃, présentent deux phases, l'une riche en ZnO c'est la solution solide Zn_{1-x}Bi_xO et l'autre riche en Bi₂O₃, proche de la phase noté Bi_{7,65}Zn_{0,35}O_{11,83}, proche de la phase tetragonale de Bi₂O₃.

Les spectres DRX de ces nanopoudres après un séjour à l'air de quelques mois, indiquent une transformation de pics de Bi₂O₃ en carbonate de bismuth (Bi₂O₂CO₃) (JCPDS 41-1488), comme le montre la figure III-49.

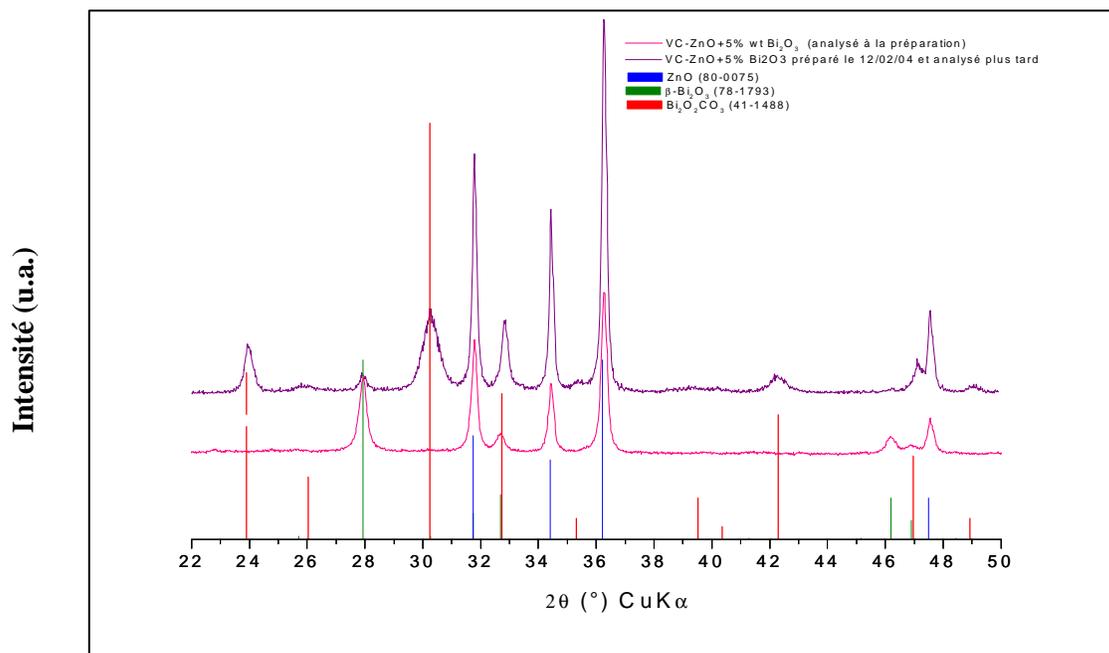
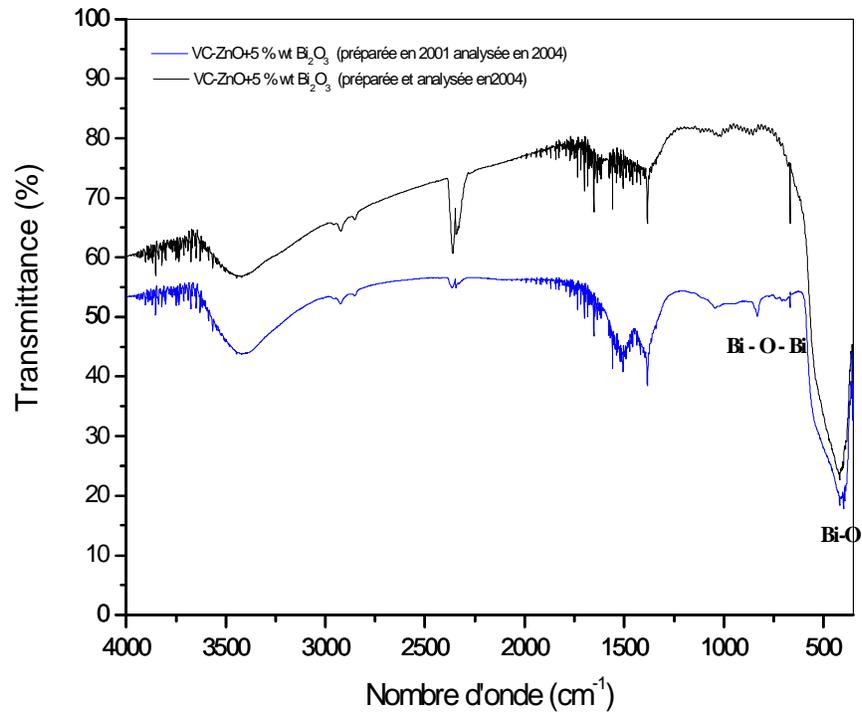


Figure III-49 : Spectres DRX des nanopoudres de ZnO dopé à x % wt Bi₂O₃ à l'état brut de préparation et après un séjour à l'air libre.

b-Infrarouge

L'analyse par infrarouge (IR) permet de déterminer les liaisons présentes dans les différents échantillons préparés par SPVD, tels que (O-H, C-H et Métal-O).



Evolution de la nanostructure de poudres de ZnO avec la teneur en oxyde de Bismuth

La microstructure des nanopoudres de ZnO dopés par Bi_2O_3 dépend de la teneur en Bi_2O_3 , plus sa teneur augmente, plus la forme des nanopoudres devienne sphérique. (figures III-51 à III-56)

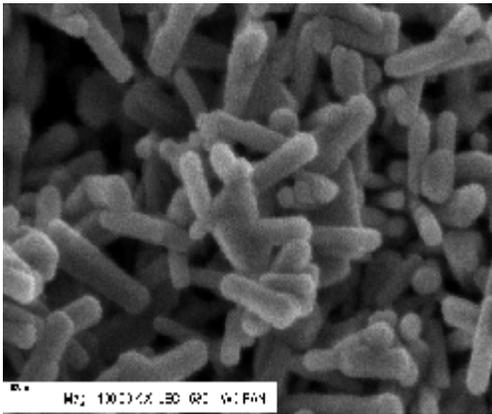


Figure (III-51): VC [ZnO pur] ($P_{\text{air}} = 15$ Torr)

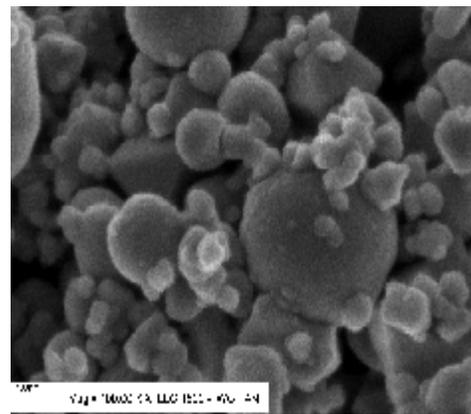


Figure (III-52): VC [Bi_2O_3 pur] ($P_{\text{air}} = 100$ Torr)

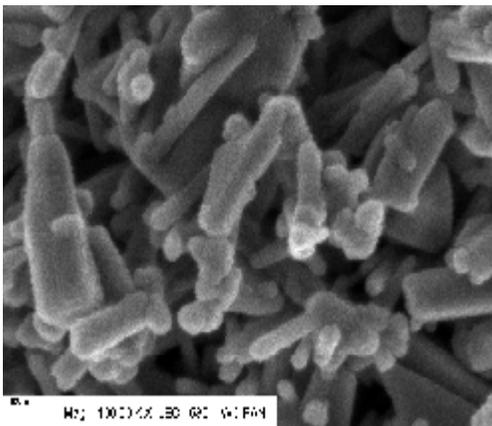


Figure (III-53): VC [ZnO+ 1% wt Bi_2O_3]
($P_{\text{air}} = 20-30$ Torr)

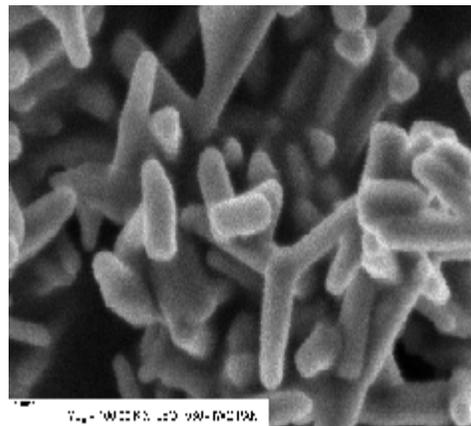


Figure (III-54): VC [ZnO+ 5% wt Bi_2O_3]
($P_{\text{air}} = 15-20$ Torr)

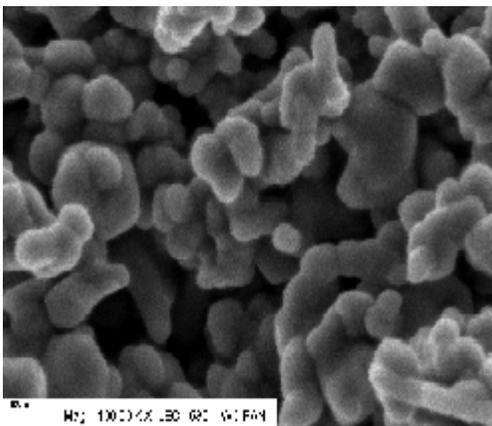


Figure (III-55): VC [ZnO+ 12% wt Bi_2O_3]
($P_{\text{air}} = 40$ Torr)

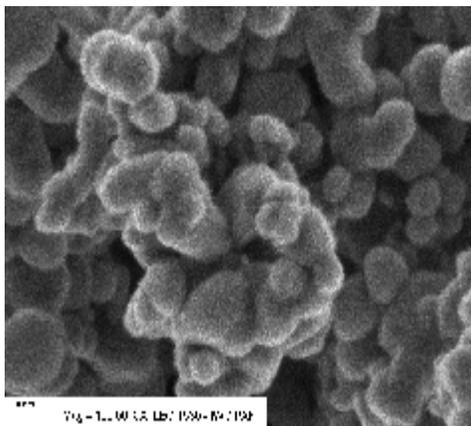


Figure (III-56) : VC [ZnO+ 20% wt Bi_2O_3]
($P_{\text{air}} = 30$ Torr).

A partir des observations au microscope électronique à balayage à champ d'émission (FESEM), on remarque que les nanopoudres de ZnO dopé par Bi_2O_3 dépendent des conditions de préparations (pression d'air dans l'enceinte), plus la pression d'air augmente plus la forme des nanopoudres de ZnO tendent vers celle de Bi_2O_3 pur. (Figures III-57 à III-60). Ces résultats sont confirmés par la diffraction X (voir la figure III-38).

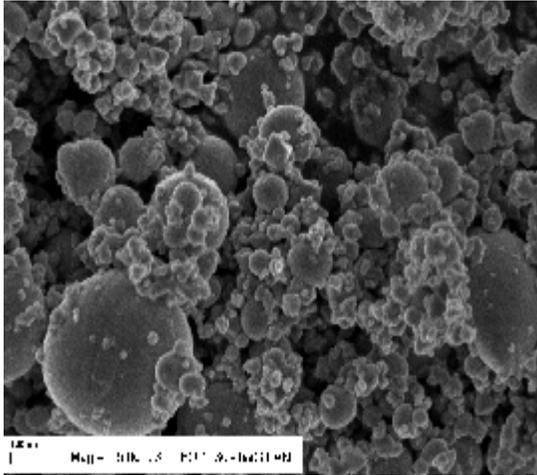


Figure (III-57): VC [Bi_2O_3 pur] $P_{\text{air}}=100$ Torr

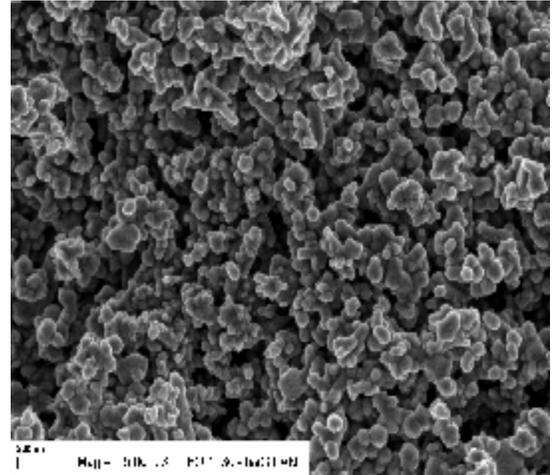


Figure (III-58): VC [ZnO+12% wt Bi_2O_3 pur]
 $P_{\text{air}}=40$ Torr.

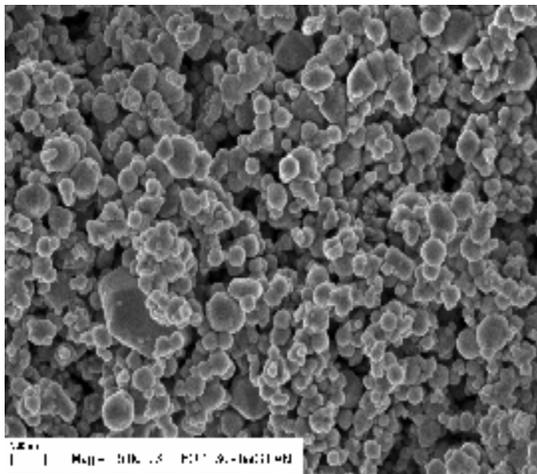


Figure (III-59): VC [ZnO+10% wt Bi_2O_3 pur]
 $P_{\text{air}}=440$ Torr.

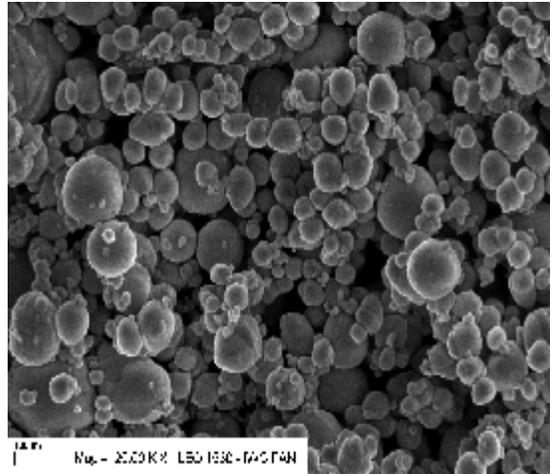


Figure (III-60): VC [ZnO+10% wt Bi_2O_3 pur]
sous air $P_{\text{air}}=1$ atm (760 Torr)

III-2-c-Observations au microscope électronique à transmission (HRTEM)

L'ajout de Bi_2O_3 à ZnO influe considérablement sur la microstructure des nanopoudres comme le montre les figures (III-61 à III-64). On remarque que plus la teneur des nanopoudres en Bi_2O_3 augmente, plus la microstructure tend vers la forme arrondie.

Les nanopoudres obtenues par SPVD à partir des cibles de mélanges de $\text{ZnO} + x\% \text{ wt Bi}_2\text{O}_3$ ont été caractérisées. Les figures III-62 à III-64 montrent l'aspect de ces nanopoudres en Microscopie Electronique en transmission haute résolution (HREM) ; on peut y voir clairement l'évolution morphologique en fonction de la teneur en Bi_2O_3 : à 5% de Bi, l'aspect rappelle celui observé avec ZnO pur (figure III-61) avec une prédominance de nanowhiskers ; à plus forte concentration, l'existence de deux phases est de plus en plus manifeste avec des précipités plus épais et moins allongés et une deuxième phase polygonale (caractère hexagonal) lorsque la teneur en bismuth est forte (20%) (figure 64b). Ces résultats sont confirmés par l'analyse en DRX (Figure III-38).

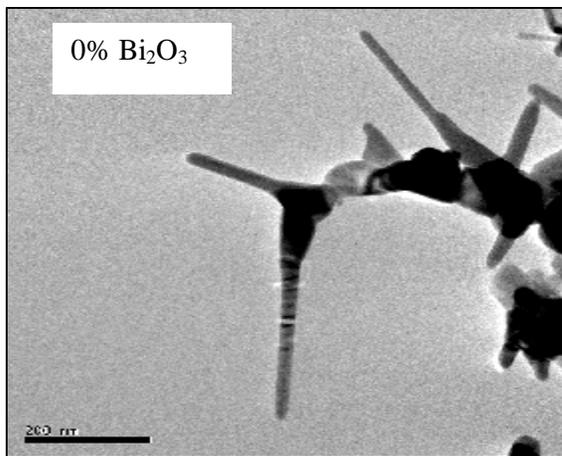


Figure (III-61) : VC ZnO pur ($P_{\text{air}}=15$ Torr)

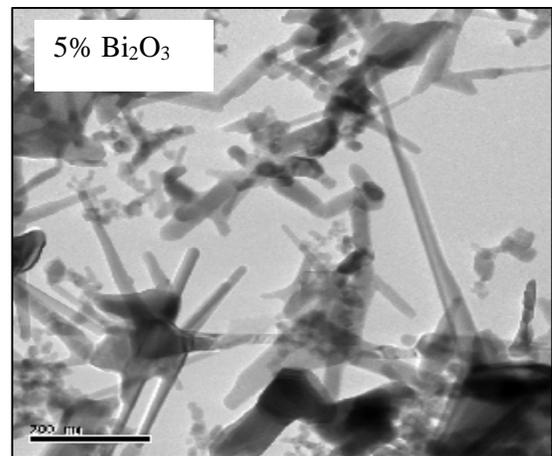


Figure (III-62a) : VC [$\text{ZnO} + 5\% \text{ wt Bi}_2\text{O}_3$] ($P_{\text{air}} = 15$ Torr)

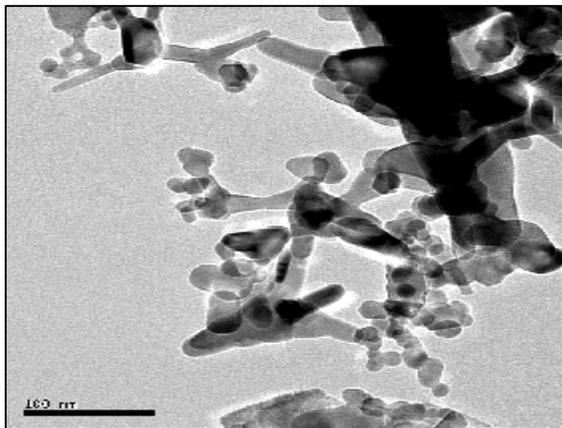


Figure (III-62b) : VC [$\text{ZnO} + 5\% \text{ wt Bi}_2\text{O}_3$]. ($P_{\text{air}} = 15$ Torr)

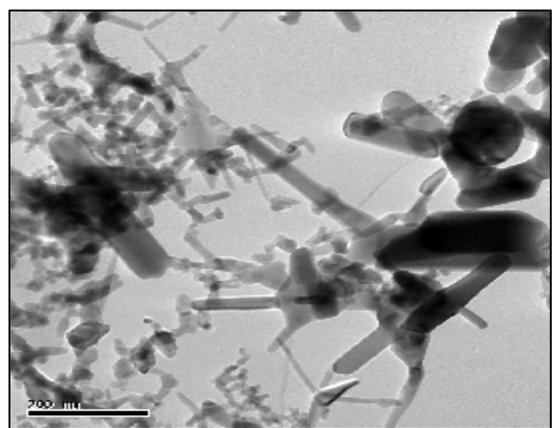


Figure (III-62c) : VC [$\text{ZnO} + 5\% \text{ wt Bi}_2\text{O}_3$]. ($P_{\text{air}} = 15$ Torr)

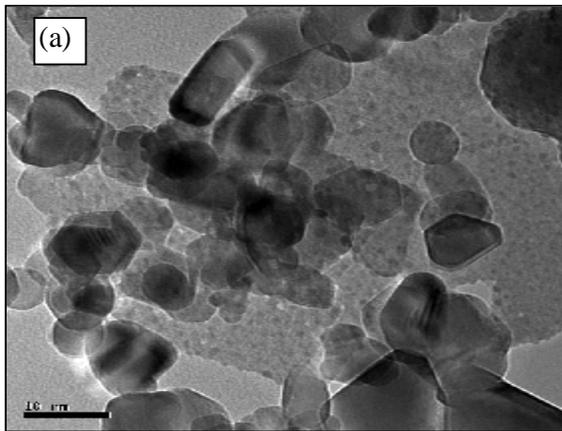


Figure (III-63a) : VC [ZnO+10% wt Bi₂O₃].
(P_{air} = 20 Torr)

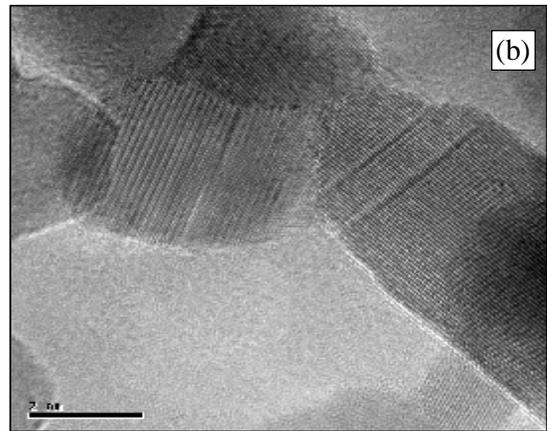


Figure (III-63b) : VC [ZnO+10% wt Bi₂O₃].
(P_{air} = 20 Torr)

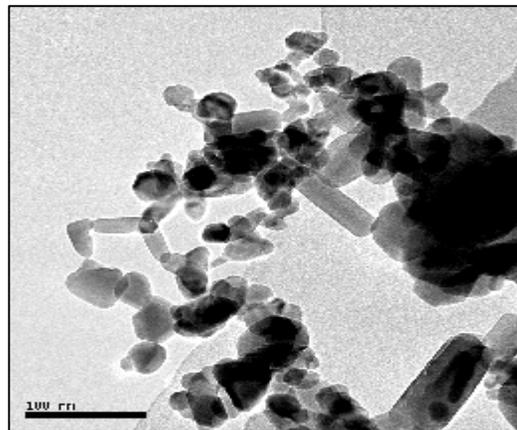


Figure (III-64a) : VC [ZnO+20% wt Bi₂O₃]. (P_{air} = 20 Torr)

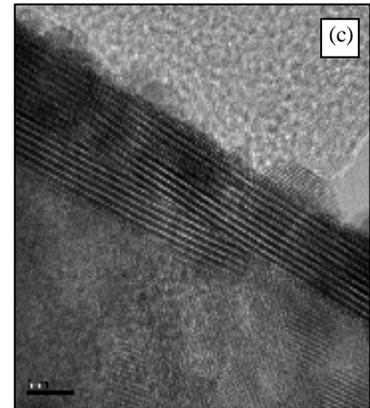
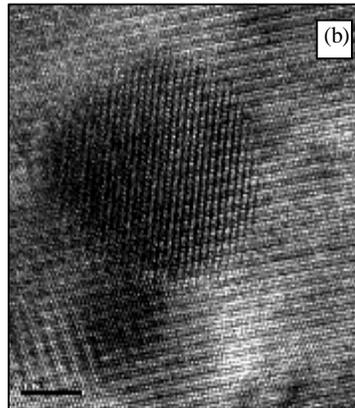
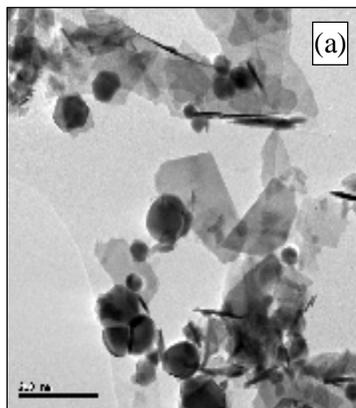


Figure (III-64b) : VC [ZnO+20% wt Bi₂O₃]. (P_{air} = 20 Torr)
a- observations des nanopoudres de ZnO dopé à 20% wt Bi₂O₃
b, c- HREM des nanopoudres de ZnO dopé à 20% wt Bi₂O₃

III-2-a- *Elaboration et étude nanostructurale de nanopoudres à base de ZnO- Bi₂O₃*

L'élaboration des nanopoudres de ZnO dopées à l'oxyde de bismuth nécessite l'étude des poudres de départ de ZnO pur et de Bi₂O₃.

1- Poudres de départ de Bi₂O₃

Nous avons déjà présenté les résultats concernant la poudre de ZnO, nous présentons dans ce qui suit, l'étude des poudres initiales de Bi₂O₃, puis l'élaboration et la caractérisation des cibles utilisées en SPVD.

L'analyse par DRX montre que la poudre de Bi₂O₃ est dominée par la phase monoclinique de Bi₂O₃. (Voir figure III-33), la microscopie électronique à balayage montre que la poudre commerciale de Bi₂O₃ est agglomérée. (voir la figure III-34)

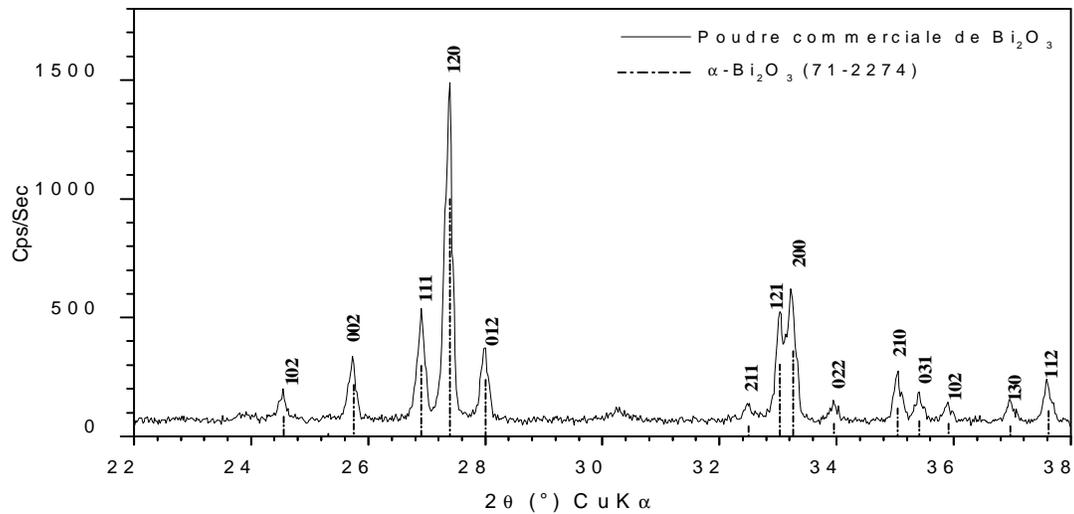


Figure III-33 : Spectre DRX de la poudre Bi₂O₃ commerciale.

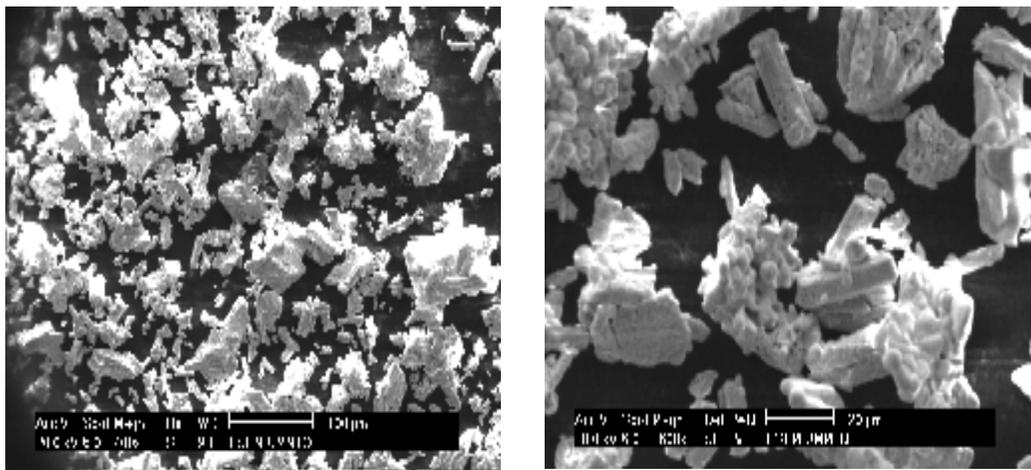


Figure (III-34): Image de la poudre de Bi₂O₃ initiale utilisée.

2-Préparation et caractérisation des cibles de ZnO dopé à l'oxyde de bismuth

La préparation par SPVD des poudres nanométriques de ZnO dopé à l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) nécessite de préparer des cibles.

La préparation de ces cibles consiste à mélanger l'oxyde de zinc avec une teneur donnée de l'oxyde de bismuth et à les compacter puis à leur faire subir un traitement thermique à 700°C de longue durée sous air afin d'incorporer l'oxyde de bismuth dans ZnO. L'analyse par DRX de ces cibles recuites à 700°C montre la présence de la solution solide $\text{Zn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}$ proche de ZnO pur (JCPDS 80-0075) et d'une nouvelle phase que nous avons identifiée comme étant $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58+\delta}$ ($\delta=0$; JCPDS : 42-0183 ; $\delta=2$, JCPDS : 41-0253). (figure III-35 et annexe 7). On remarque que l'intensité des pics de la phase formée ($\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58+\delta}$) augmente avec la teneur de Bi_2O_3 ajoutée.

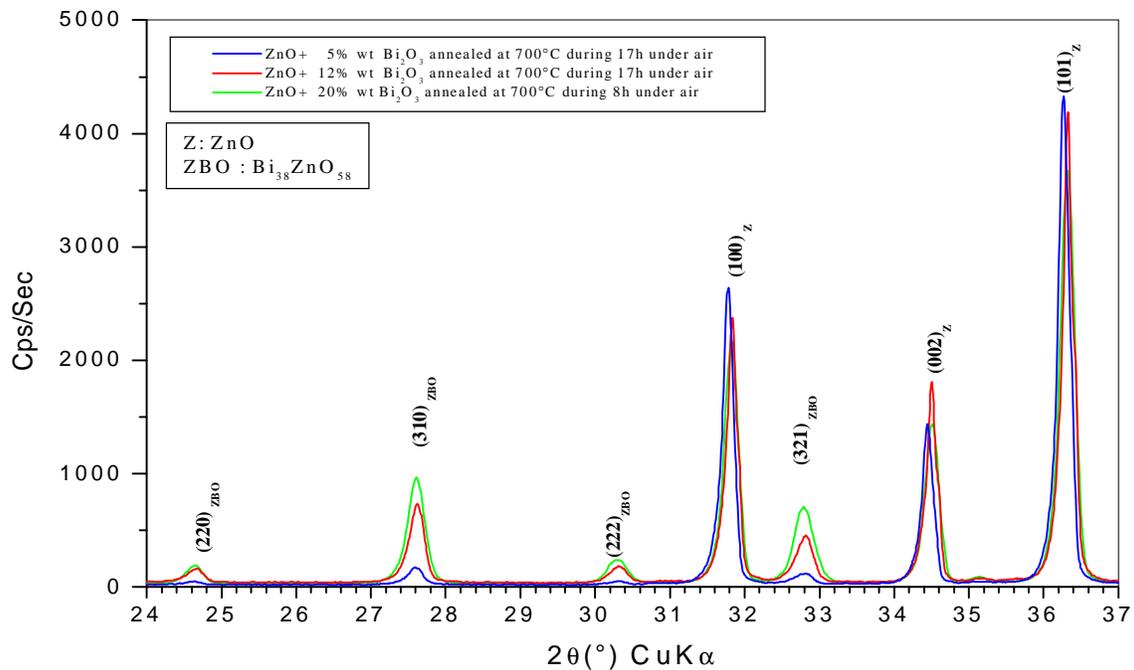


Figure (III-35) : Spectres de DRX des cibles de $\text{ZnO}+x \text{ wt } \% \text{ Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 5, 12$ et 20) recuites à 700°C avant leur utilisation à la préparation de nanopoudres.

Les pics repérés par "ZBO" correspondent à ceux proposés dans la fiche JCPDS 41-253 pour le composé $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$, et ceux repérés par "Z" correspondent à la solution solide $\text{Zn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}$.

3-Elaboration et étude nanostructurales de nanopoudres à base de ZnO et de Bi₂O₃

L'élaboration des nanopoudres par SPVD à base de ZnO dopé Bi₂O₃ à partir des cibles se fait avec le même procédé utilisé pour l'élaboration de nanopoudres de ZnO pur. (voir le paragraphe III-1-a). Les nanopoudres de ZnO dopé Bi obtenues par le procédé SPVD sous air (Pression d'air varie de 20-40 Torr) ont été analysé par DRX. La figure III-36, montre l'aspect fibreux de nanopoudres de ZnO dopé à l'oxyde de bismuth. La couleur de ces poudres montre aussi la présence de deux phases : une jaune riche en (Bi₂O₃) et une blanche riche en (ZnO).

Les spectres DRX enregistrés sur ces nanopoudres sont illustrés sur la figure (III-37a) dans le domaine angulaire en 2θ de 26 à 38°. Ces spectres montrent l'influence de l'ajout de Bi₂O₃ sur la largeur des raies par conséquent sur la taille des grains.

L'analyse de ces spectres a révélé que les pics de DRX de ZnO sont déplacés vers les grands angles (en comparant à ZnO pur) comme le montre la figure III-37b, ce qui semble indiquer que l'on ait en présence de la solution solide Zn_{1-y}Bi_yO, une seconde phase a été identifiée, elle correspond à Bi_{7,65}Zn_{0,35}O_{11,83} (JCPDS 43-0449). Cette phase Bi_{7,65}Zn_{0,35}O_{11,83} est proche de la phase tetragonale β-Bi₂O₃ (JCPDS 78-1793), considérée comme phase métastable (lorsque Bi₂O₃ est pure) (El-Meliogy E.M. et al., 2004), on peut aussi l'écrire sous la forme (Bi_{1-0,044}Zn_{0,044})₂O_{3-0,044}.



Figure (III-36): Aspect des poudres de ZnO dopée par l'oxyde de bismuth préparées par SPVD.

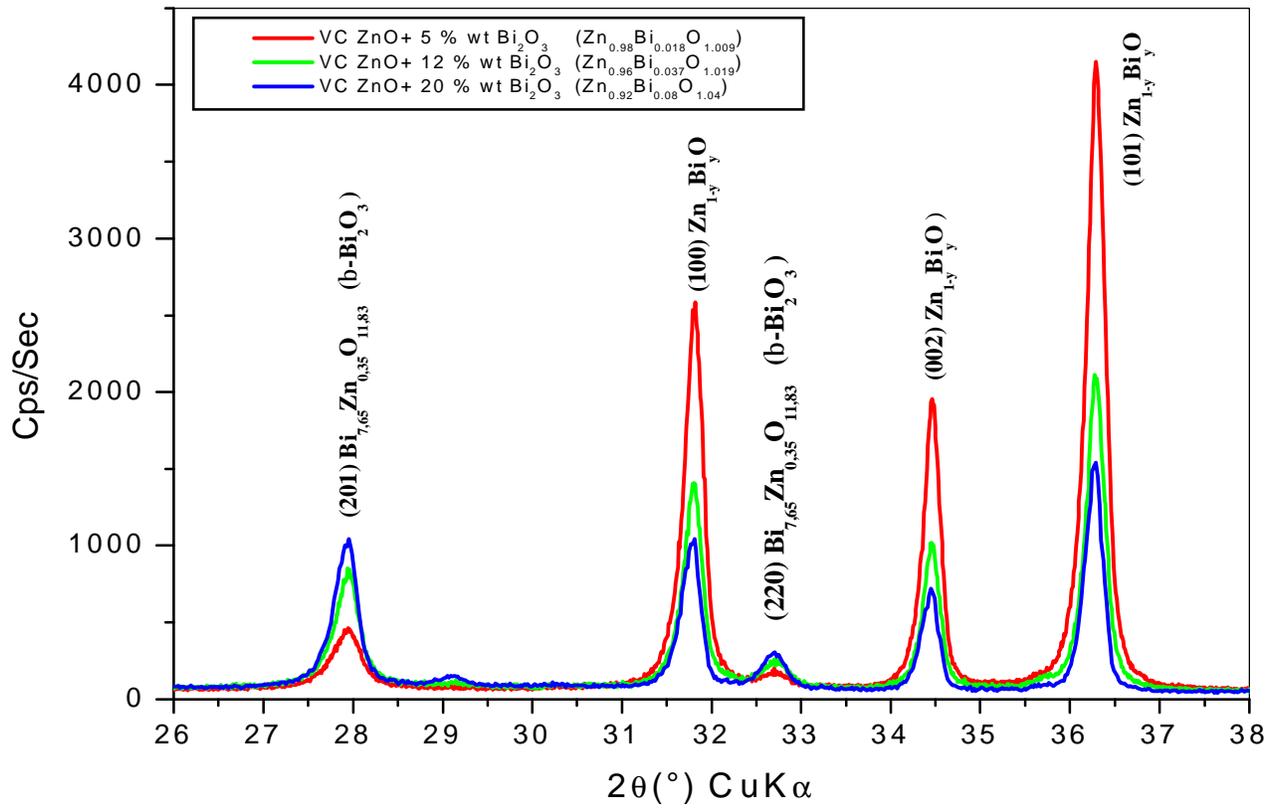


Figure (III-37a) : Spectres DRX des nanophases de ZnO dopés à Bi₂O₃ dans la gamme (26-38°).

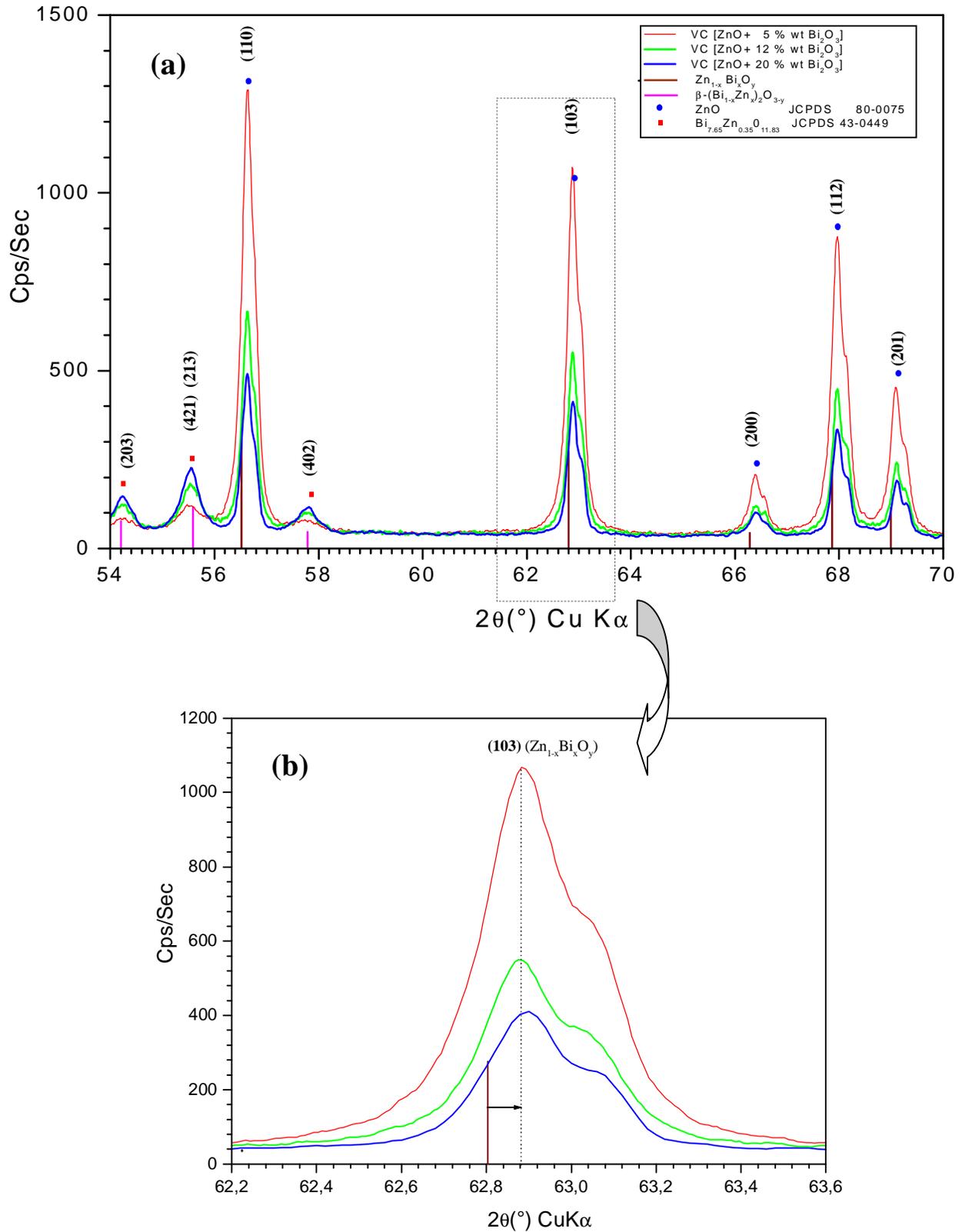


Figure (III- 37b) : Spectres DRX des nanophases de ZnO dopés à Bi₂O₃
 (a) dans la gamme (54-70°).
 (b) dans la gamme (62,2-63,6°).
 La référence à 68,2 correspond à la raie 103 de ZnO pur (75-0080)

Détermination de la taille des grains des nanophases dopées à Bi_2O_3

La figure III-38 montre que la taille des grains décroît dans les nanopoudres de ZnO dopé par Bi_2O_3 . Lorsqu'on augmente la teneur en Bi_2O_3 de la cible, les nanopoudres sont riches de plus en plus en Bi_2O_3 .

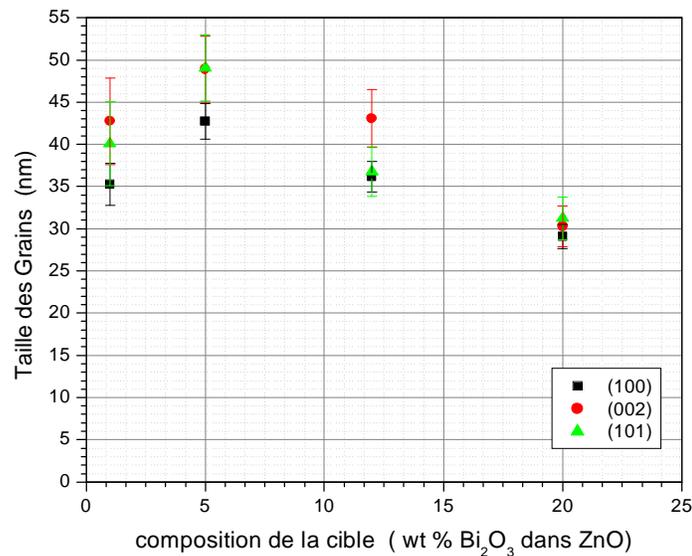
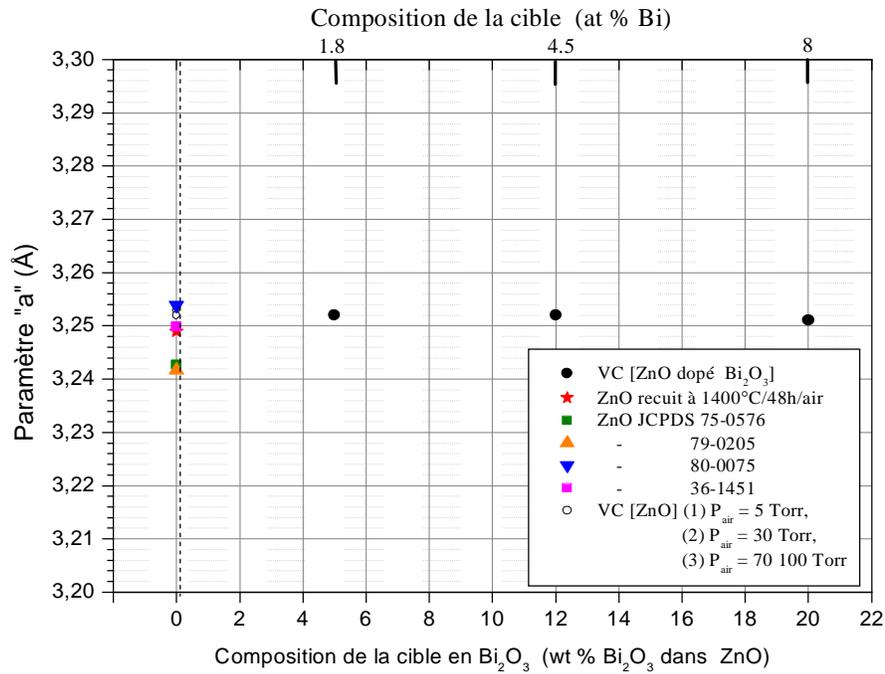
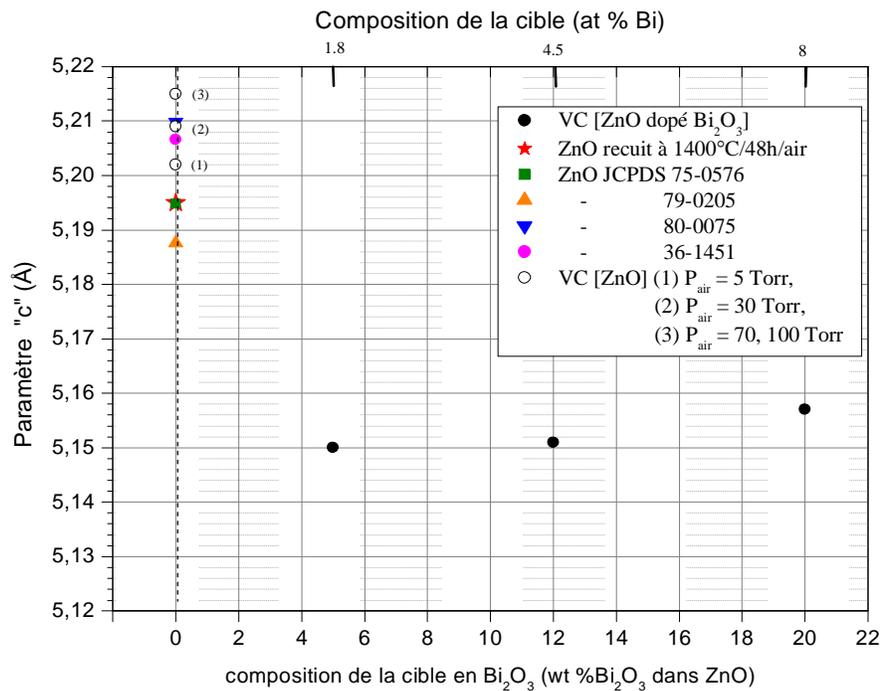


Figure (III-38) : Influence de la concentration en oxyde de bismuth des cibles sur la taille des grains de nanopoudres de ZnO dopé obtenues par SPVD.

Calcul des paramètres du réseau des nanophases dopées par Bi_2O_3

Les paramètres du réseau a ou b et c ainsi que le volume de la maille, calculés à partir des spectres DRX sont présentés sur les figures (III-30a, III-30b et III-30c). Les paramètres a ou b sont pratiquement constants par contre le paramètre c dépend de la teneur en Bi et il est inférieur aux valeurs données par la littérature pour ZnO pur et pour ZnO recuit et pour des nanopoudres de ZnO pur, Par conséquent le volume de la maille est lui aussi inférieur. La dépendance en Bi des paramètres est faible.

Figure (III-39a) : dépendance du paramètre "a" en fonction de la teneur en Bi₂O₃.Figure (III-39b) : Dépendance du paramètre "c" en fonction de la teneur en Bi₂O₃.

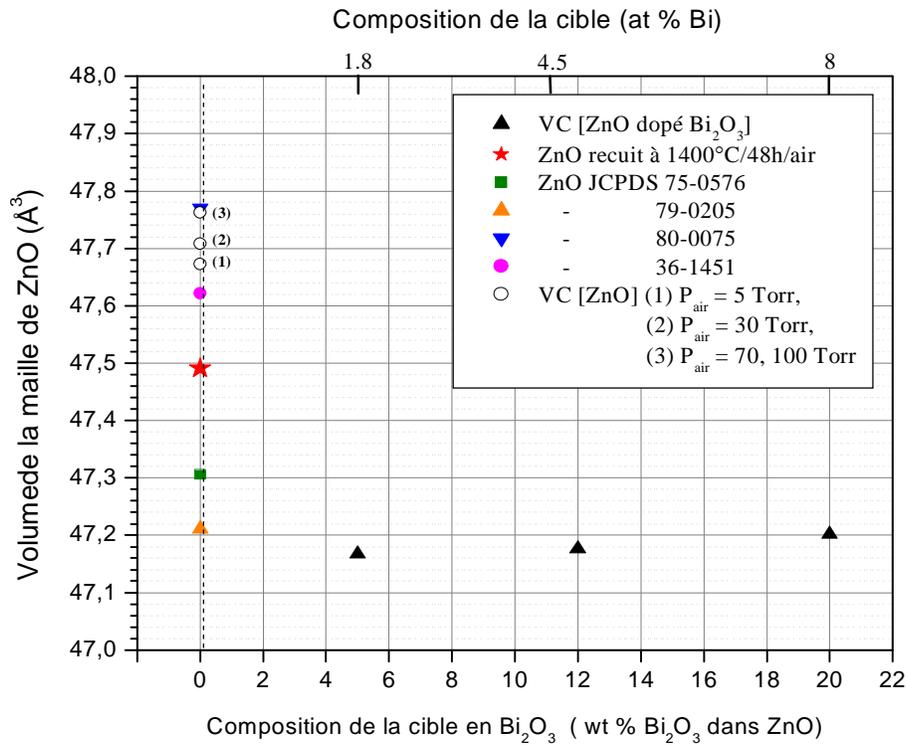


Figure (III-39c) : Dépendance du volume de la maille en fonction de la teneur en Bi_2O_3 .

Comparaison entre les spectres DRX des cibles et des nanopoudres de ZnO dopé à l'oxyde de bismuth obtenues par SPVD.

On remarque que les phases formées pendant le recuit des cibles à 700°C pendant 17h sont respectivement $\text{Bi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ et $\text{Zn}_{1-y}\text{Bi}_y\text{O}$.

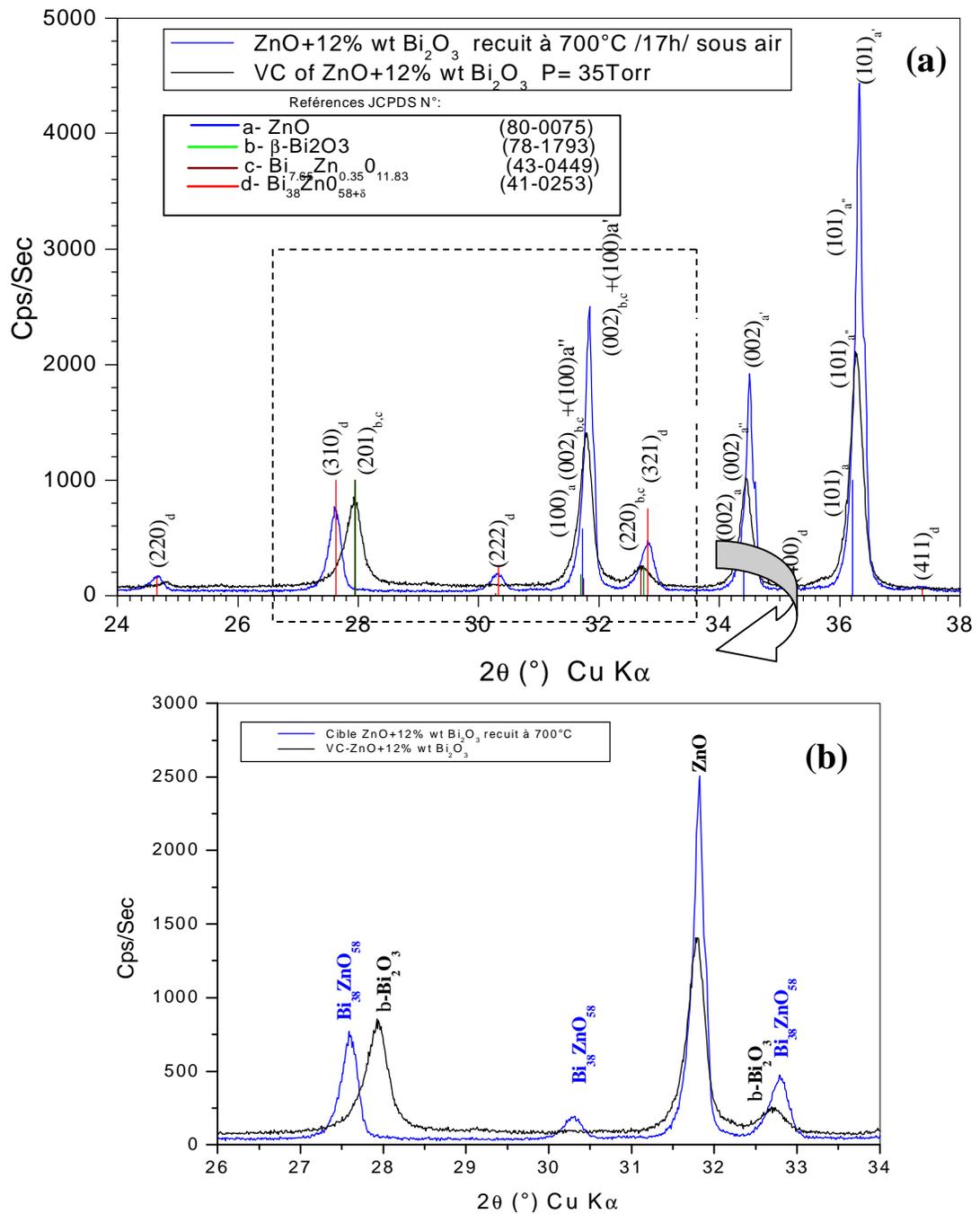


Figure (III-40) : Transformation de la phase $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$ vers la phase la phase β - Bi_2O_3 , lors de la vaporisation- condensation.

- a- domaine (24-38°).
- b- Domaine (26-34°).

Discussion des résultats

Etude nanostructurale de ZnO dopé Bi

Les spectres de DRX enregistrés sur les poudres de ZnO dopé par x% de Bi₂O₃, obtenues après recuit à 700°C pendant des durées allant de 2h et plus sous air, où la réaction a été établie et l'activité de Bi₂O₃ est réduite. (voir la figure III-34).

Après le recuit une solution solide Zn_{1-x}Bi_xO proche de ZnO pur a été obtenue (JCPDS 80-0075), en plus d'une phase cubique Bi₃₈ZnO_{58+δ} (δ=0 : JCPDS 42-0183 ; δ=2 : JCPDS 41-0253), comme le montre le diagramme d'équilibre (Paragraphe I-22). La formule de cette phase cubique peut être mise sous la forme (Bi_{1-0,025}Zn_{0,025})₂O_{3-0,1} ; elle peut être considérée comme proche de la phase γ-Bi₂O₃. L'intensité des pics DRX qui correspondent à la phase Bi₃₈ZnO_{58+δ}, augmente avec la teneur en oxyde de bismuth dans les cibles. Par contre le pic qui correspond à la solution solide Zn_{1-x}Bi_xO varie peu, ceci indique que l'on a atteint la limite de solubilité du bismuth dans la solution solide. Si on se refait aux études de Hwang et Masson 1994 et Guha 2004,(voir les figures I-23a et I-23b), cela justifie que la température caractéristique de formation des nanopoudres est toujours la même dans ces expériences.

Détermination de la composition de nanophasés de ZnO dopées à l'oxyde de bismuth par Fluorescence X (XRF)

L'objet de l'analyse par XRF de nanopoudres de ZnO dopé à Bi_2O_3 , est la détermination de la concentration de Bi_2O_3 présente dans ces nanopoudres après vaporisation-condensation.

La figure III-41 montre que la concentration de Bi_2O_3 dans les nanopoudres est supérieure à la concentration initiale des cibles.

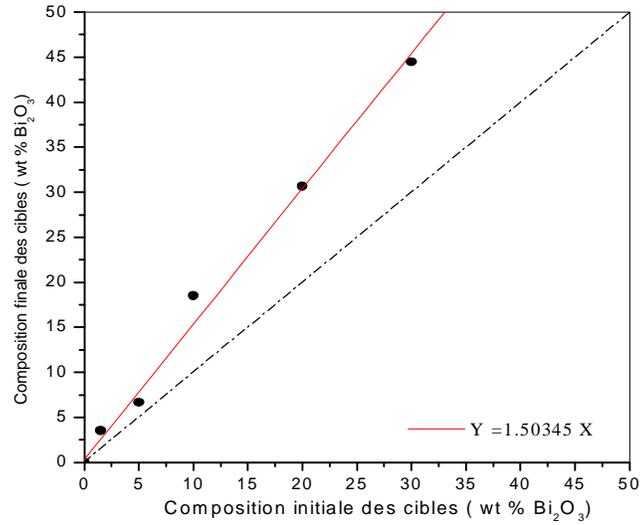


Figure III-41 : Concentration des nanopoudres en fonction de la teneur de Bi dans les cibles.

III-2-b-Etude des liaisons chimiques dans des mélanges de poudres : ZnO dopé au Bi₂O₃ par XPS

L'analyse des nanopoudres à base de ZnO pur et Bi₂O₃ pur, appelées « échantillons de référence », a été faite avant d'analyser les nanopoudres de mélanges des deux oxydes, afin de voir l'influence du dopage sur les spectres XPS.

a- Analyse quantitative des échantillons de référence : ZnO et Bi₂O₃

Les tableaux (III-8a, III-8b) montrent les positions des pics de photoélectrons et des transitions Auger, les FWHM, les compositions atomiques (% at.) mesurées sur les surfaces non décapées des échantillons ZnO et Bi₂O₃.

VC[Bi ₂ O ₃] X ₀			
Pic élément	C 1s	O 1s	Bi 4f _{7/2}
Position pic	288,75	534,35	163,15
Position corrigée	285	530,6	159,4
FWHM	-	3,8	2,7
Composition (% at.)	27,59	43,94	28,48

Tableau (III-8a) :

La figure III-42 montre l'évolution des compositions atomiques mesurées sur les surfaces non décapées des échantillons ZnO et Bi₂O₃

VC[ZnO] X ₀				
Pic élément	C 1s	O 1s	Zn 2p	Zn LMM
Position pic	286,35	531,65	163,15	987,3
Position corrigée	285	530,3	1021,3	988,65
FWHM	2	3,3	2,3	2009,95
Composition (% at.)	28,93	45,52	25,54	

Tableau (III-8b): Positions, FWHM des pics de photoélectrons C 1s, O 1s, Zn 2p_{3/2}, Bi 4f_{5/2,7/2} et de la transition Auger Zn L₃M₄₅M₄₅, compositions atomiques calculées pour les échantillons ZnO et Bi₂O₃.

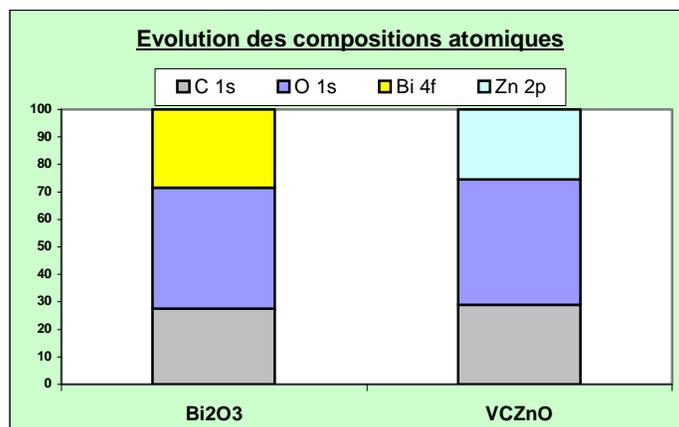


Figure (III-42) : Evolutions des compositions atomiques calculées à partir des pics de photoélectrons C 1s, O 1s, Bi_{4f_{7/2}} et Zn 2p_{3/2} (% at.) : Echantillons Bi₂O₃ et ZnO

Le taux de carbone détecté est attribué à la contamination par l'atmosphère.

Le rapport stœchiométrique O/Bi (1.54) est proche de la valeur théorique (O/Bi = 1.5).

L'oxygène est lié à d'autres éléments, notamment le carbone.

b- Analyse qualitative de nanopoudres de référence : Bi_2O_3

La figure III-43 montre les pics de photoélectrons $\text{Bi}4f_{5/2,7/2}$ collectés sur l'échantillon Bi_2O_3 .

Pic de photoélectrons O 1s (Bi_2O_3)

Le pic principal de photoélectrons O 1s (non présenté) positionné à $530,6 \pm 0,1$ eV caractérise la présence de liaisons O-Bi.

Pics de photoélectrons Bi $4f_{5/2,7/2}$ (Bi_2O_3)

La composante principale du pic de photoélectrons Bi $4f_{7/2}$ localisée à environ $159,4 \pm 0,1$ eV est attribuée à des liaisons Bi-O dans un composé Bi_2O_3 .

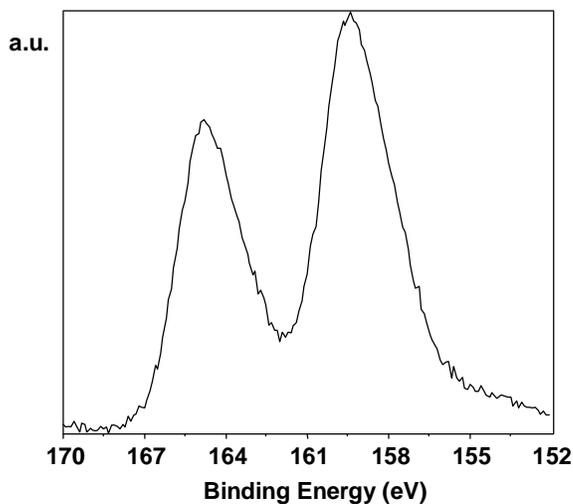


Figure (III-43) : Pics de photoélectrons Bi $4f_{5/2,7/2}$ collecté sur les nanopoudres de Bi_2O_3 pur.

Résultats et discussions : Nanopoudres de ZnO dopés Bi₂O₃1- Analyse quantitative des nanopoudres de ZnO dopé par Bi₂O₃ préparées par SPVD

Les tableaux III-9 montrent les positions des pics de photoélectrons et des transitions Auger, les FWHM, les compositions atomiques (% at.) mesurées sur les surfaces non décapées des nanopoudres de ZnO dopés par Bi₂O₃.

VC[ZnO+ 1 % wt Bi ₂ O ₃] P _{air} = 20 Torr						
Pic élément	C 1s	O 1s	Zn 2p	Bi 4 f _{5/2, 7/2}		Zn LMM
Position pic	286,55	531,85	1022,75	160,85	286,55	987
Position corrigée	285	530,3	1021,2	159,3	285	988,55
FWHM	-	3	2,2	2		2009,75
Composition (% at.)	33,28	43,04	23,18	0,5		

VC[ZnO+ 5 % wt Bi ₂ O ₃] P _{air} = 20 Torr						
Pic élément	C 1s	O 1s	Zn 2p	Bi 4 f _{5/2, 7/2}		Zn LMM
Position pic	286,45	531,85	1022,65	160,65	286,5	987
Position corrigée	285	530,4	1021,2	159,2	285,05	988,45
FWHM	-	3	2,2	2		2009,65
Composition (% at.)	39,52	39,92	16,98	3,58		

VC[ZnO+ 12 % wt Bi ₂ O ₃] P _{air} = 40 Torr						
Pic élément	C 1s	O 1s	Zn 2p	Bi 4 f _{5/2, 7/2}		Zn LMM
Position pic	286,55	531,75	1022,65	160,45	286,5	987,1
Position corrigée	285	530,2	1021	158,9	284,95	988,65
FWHM	2	3,3	2,3	2,1		2009,65
Composition (% at.)	35,10	42,36	16,67	5,87		

VC[ZnO+ 20 % wt Bi ₂ O ₃] P _{air} = 30 Torr						
Pic élément	C 1s	O 1s	Zn 2p	Bi 4 f _{5/2, 7/2}		Zn LMM
Position pic	286,55	531,85	1022,65	160,35	286,65	987,1
Position corrigée	285	530,3	1021,1	158,8	285,1	988,65
FWHM	2	3,3	2,3	2,1		2009,75
Composition (% at.)	37,77	43,08	11,04	8,11		

VC[ZnO+ 10 % wt Bi ₂ O ₃] P _{air} = 440 Torr						
Pic élément	C 1s	O 1s	Zn 2p	Bi 4 f _{5/2, 7/2}		Zn LMM
Position pic	287,05	532,15	1023,05	160,75	287,5	986,8
Position corrigée	285	530,1	1021	158,7	285,45	988,85
FWHM	-	3,1	2,6	2,5		2009,85
Composition (% at.)	35,81	42,84	11,04	10,31		

Table III-9 : Positions, FWHM des pics de photoélectrons C 1s, O 1s, Zn 2p_{3/2}, Bi 4f_{7/2} et de la transition Auger Zn L₃M₄₅M₄₅, compositions atomiques calculées pour les échantillons ZnO dopés Bi₂O₃.

Les nanopoudres préparées par SPVD à pression élevées sont plus riche en bismuth, comme le montre le tableau III-9 pour VC[ZnO+ 10 % wt Bi₂O₃] préparée à pression d'air de 440 Torr.

Les figures (III-44a) et (III-44b) montrent l'évolution des compositions atomiques mesurées sur les surfaces non décapées des nanopoudres de ZnO avec l'ajout de Bi₂O₃.

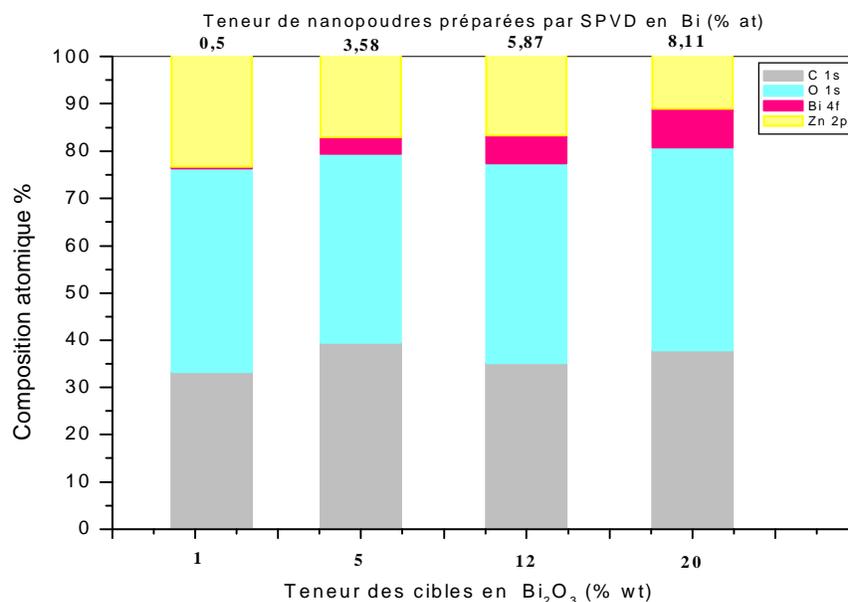


Figure (III-44a) : Evolution des compositions atomiques calculées à partir des pics de photoélectrons C 1s, O 1s, Bi4f_{7/2} et Zn 2p_{3/2} (% at.) : Les chiffres 1, 5, 12 et 20 représentent les teneurs en poids de Bi₂O₃ dans les cibles utilisées pour la préparation des nanopoudres de ZnO dopé par Bi₂O₃.

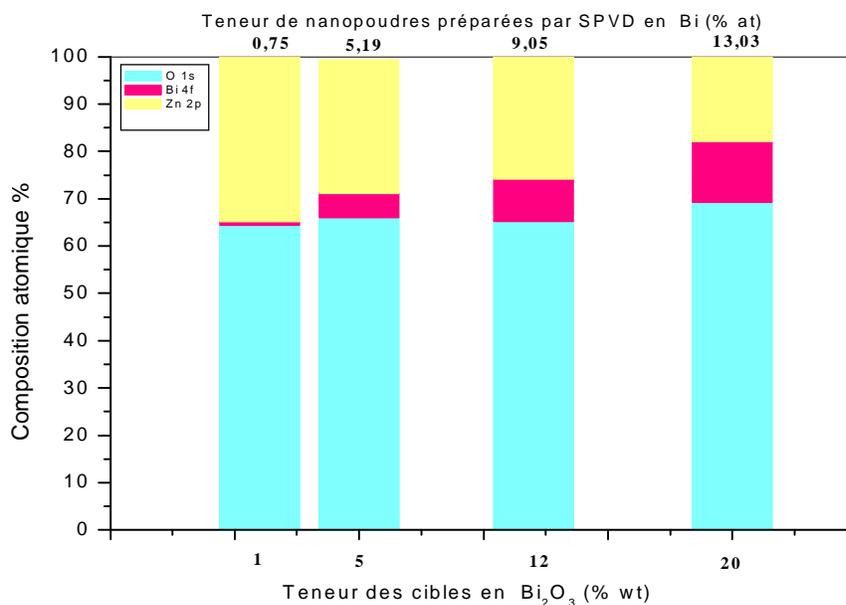


Figure (III-44b): Evolution des compositions atomiques calculées à partir des pics de photoélectrons O 1s, Bi 4f_{7/2} et Zn 2p_{3/2} (% at.).

Discussions :

Le taux de carbone détecté est attribué à des espèces de contamination par l'atmosphère. La figure (III-44b) ne tient pas compte de ces espèces. Ces résultats sont confirmés par les analyses par IR (figure III-50).

Globalement, les taux de Bi mesurés sur les échantillons VCZ01, 05, 12, et 20 (voir la nomenclature en annexe 2) augmentent avec l'augmentation du taux de dopage expérimental.

Concernant les taux de Bi et Zn mesurés sur l'échantillon VCZ10 (Préparé à Pression plus grande que les autres (P=440 Torr), ils sont proches des taux mesurés sur l'échantillon VCZ20.

2- Analyse qualitative des nanopoudres dopées par Bi_2O_3

La figure (III-45) montre l'évolution des intensités et des positions des pics de photoélectrons Zn 2p_{3/2} et des transitions Auger Zn LMM collectés sur les nanopoudres dopées par Bi_2O_3 .

La figure (III-46) montre l'évolution des intensités et des positions des pics de photoélectrons Bi 4f_{5/2,7/2} collectés sur les nanopoudres dopées par Bi_2O_3 .

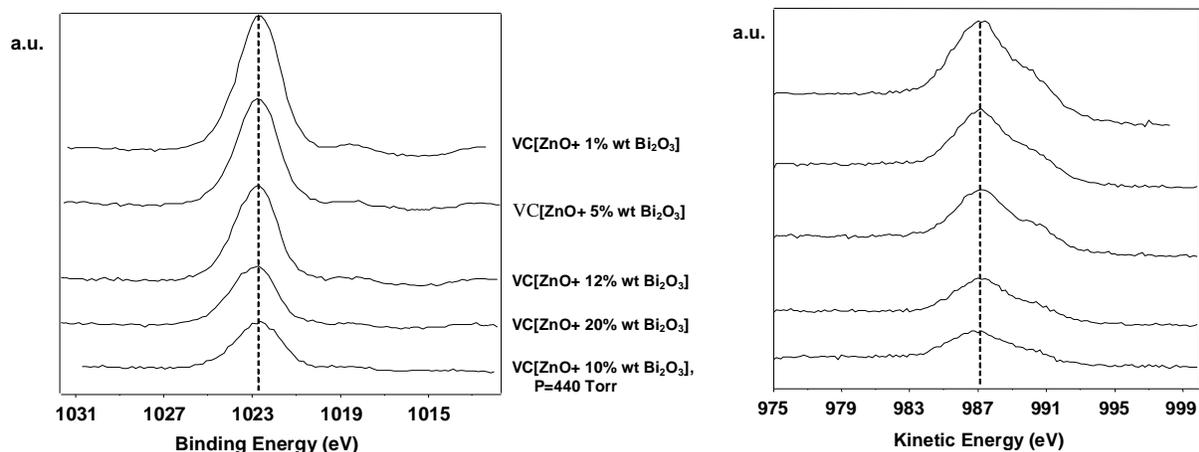


Figure (III-45) : Pics de photoélectrons Zn 2p et transitions Auger Zn LMM collectés sur les échantillons VCZ

Pics de photoélectrons Zn 2p_{3/2}

Les positions de la composante principale du pic de photoélectrons Zn 2p_{3/2} et de la transition principale Auger Zn LM_{4,5}M_{4,5} respectivement localisées à environ 1021-1021,2 ± 0,1 eV (briggs, 1993 ; Kong, 2004 ; Sano, 2002 ; Muilenberg, 1979 ; Moulder, 1995 ; Khattak, 2002 ; Rataboul, 2002 ; Zeng, 2002, Lu,2003 ; Barr, 1994) et 988,45-988,85 ± 0,1 eV (briggs, 1990 ; Kong, 2004 ; Rataboul, 2002) sont attribuées à des liaisons Zn-O dans un composé ZnO.

Pics de photoélectrons Bi 4f_{5/2,7/2}

La position de la composante principale du pic de photoélectrons Bi 4f_{7/2} localisée à environ 158,8-159,3 ± 0,1 eV est attribuée à des liaisons Bi-O dans un composé Bi₂O₃.

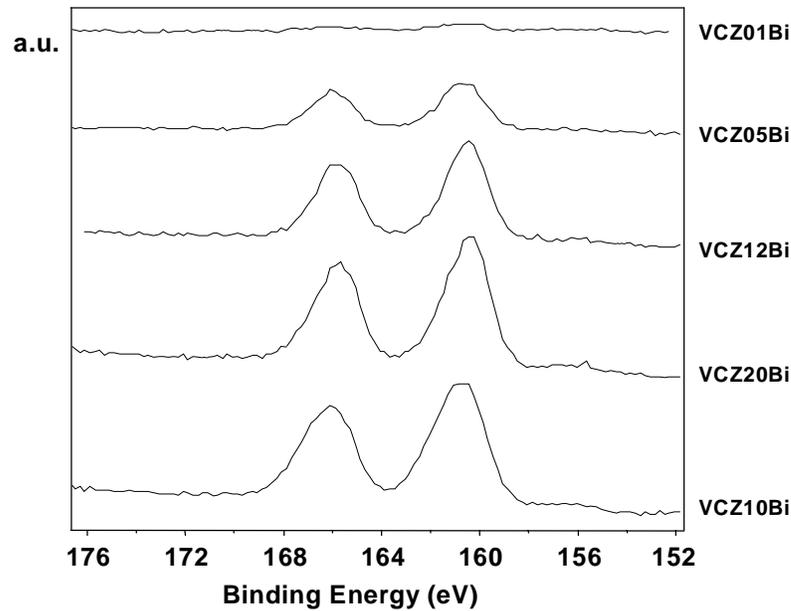


Figure (III-46) : Pics de photoélectrons $\text{Bi}4f_{5/2,7/2}$ collectés sur les échantillons VCZ

Pic de photoélectrons O 1s

Les positions des pics principaux de photoélectrons O 1s sont proches des valeurs observées sur les échantillons de référence (530,3 eV) notamment de celles attribuées à des liaisons O-Zn.

Discussion :

Les positions des pics de photoélectrons O 1s sont proches de celle observée pour le pic O1s (ZnO). Ce résultat est en bon accord avec les proportions mesurées de ZnO / Bi_2O_3 .

Les positions des pics de photoélectrons Zn 2p et O 1s sont non significatives. Les positions des pics de photoélectrons $\text{Bi}4f_{7/2}$ se déplacent vers les basses énergies de liaison avec l'augmentation du taux de Bi_2O_3 dans l'échantillon : La position des pics principaux s'éloigne de la position théorique mesurée sur l'échantillon de référence Bi_2O_3 (figure III-47).

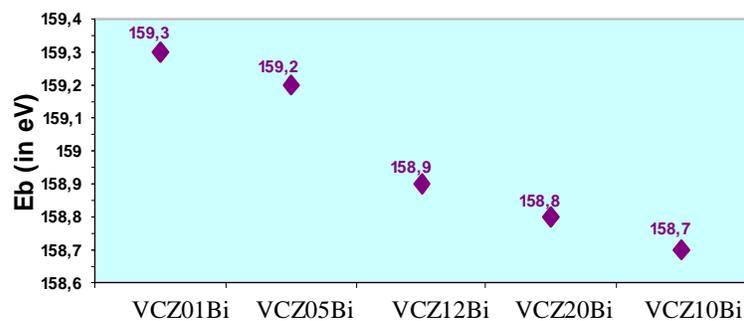


Figure (III-47) : Evolution de la position des pics de photoélectrons $\text{Bi}4f_{5/2,7/2}$ collectés sur les nanopoudres dopées par Bi_2O_3 .

Conclusions :

Les échantillons VCZ contiennent les composés ZnO et Bi_2O_3 en proportions variables, en fonction du taux de dopage.

L'échantillon VCZ10 préparé à pression $P=440$ Torr, contient un taux de Bi_2O_3 proche de celui mesuré pour l'échantillon VCZ20.

L'analyse par XPS de nanopoudres obtenues par SPVD, détermine leur composition en Bi_2O_3 après leur vaporisation-condensation. Les résultats indiquent que les nanopoudres sont plus riches en Bi_2O_3 que les cibles qui servaient à leur préparation, comme le montre la figure III-48.

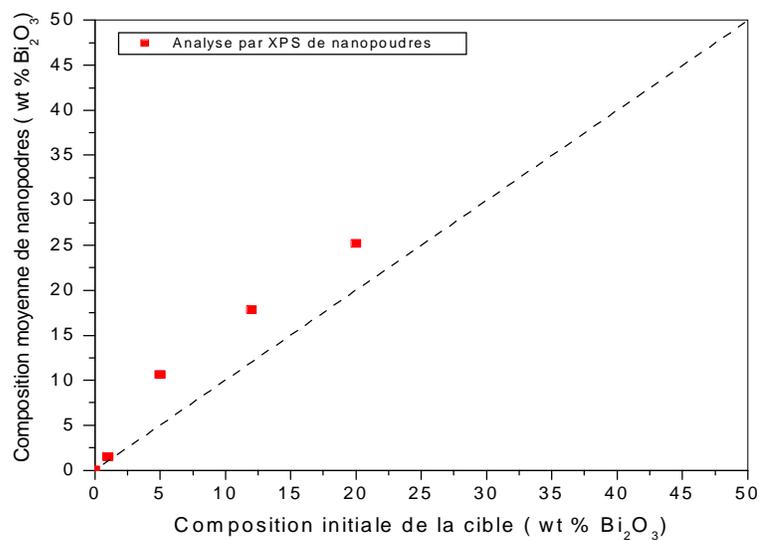


Fig.(III-48) : Composition de nanopoudres déterminée par XPS en fonction de la concentration initiale des cibles.

Concentration initiale (% at)	Concentration finale (% at) (XPS)
0	0
0,35	0,5
1,805	3,58
4,57	5,87
8	8,11

Tableau III-10 : Comparaison de la concentration de Bi avant la vapo-condensation et après dans les nanopoudres de ZnO dopées à l'oxyde de bismuth

Sensibilité au CO₂ et H₂O des poudres nanométriques de ZnO dopé à l'oxyde de bismuth

a-Diffraction X

Les nanopoudres de ZnO dopées par Bi₂O₃, présentent deux phases, l'une riche en ZnO c'est la solution solide Zn_{1-x}Bi_xO et l'autre riche en Bi₂O₃, proche de la phase noté Bi_{7,65}Zn_{0,35}O_{11,83}, proche de la phase tetragonale de Bi₂O₃.

Les spectres DRX de ces nanopoudres après un séjour à l'air de quelques mois, indiquent une transformation de pics de Bi₂O₃ en carbonate de bismuth (Bi₂O₂CO₃) (JCPDS 41-1488), comme le montre la figure III-49.

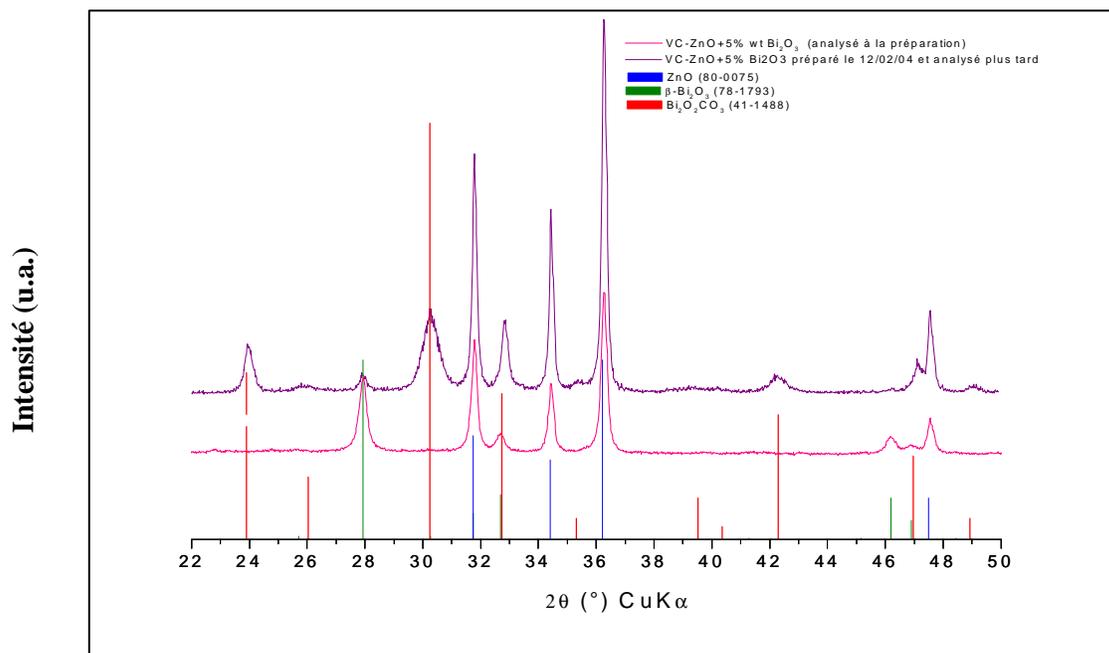
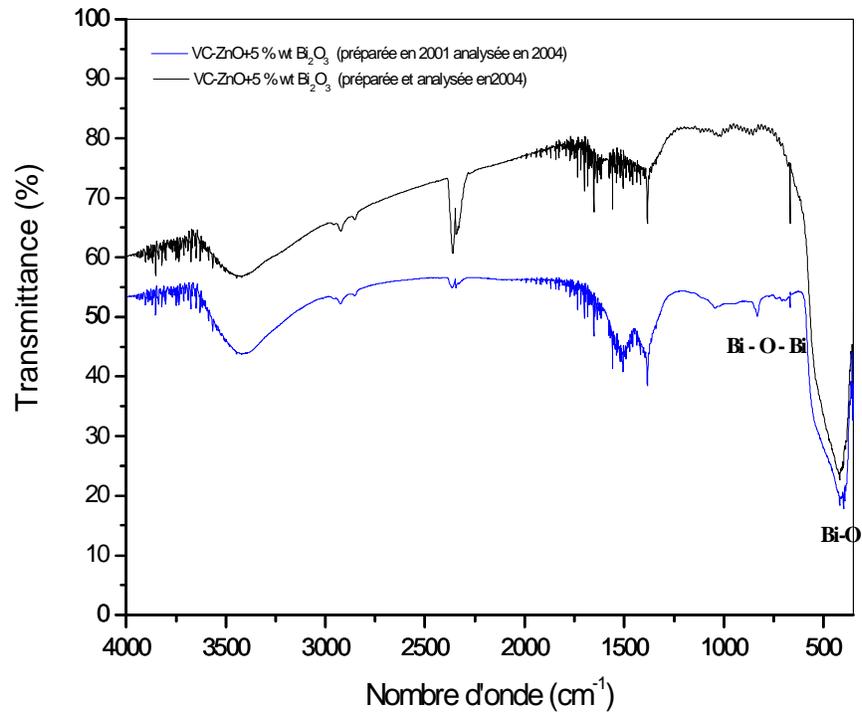


Figure III-49 : Spectres DRX des nanopoudres de ZnO dopé à x % wt Bi₂O₃ à l'état brut de préparation et après un séjour à l'air libre.

b-Infrarouge

L'analyse par infrarouge (IR) permet de déterminer les liaisons présentes dans les différents échantillons préparés par SPVD, tels que (O-H, C-H et Métal-O).



Evolution de la nanostructure de poudres de ZnO avec la teneur en oxyde de Bismuth

La microstructure des nanopoudres de ZnO dopés par Bi_2O_3 dépend de la teneur en Bi_2O_3 , plus sa teneur augmente, plus la forme des nanopoudres devienne sphérique. (figures III-51 à III-56)

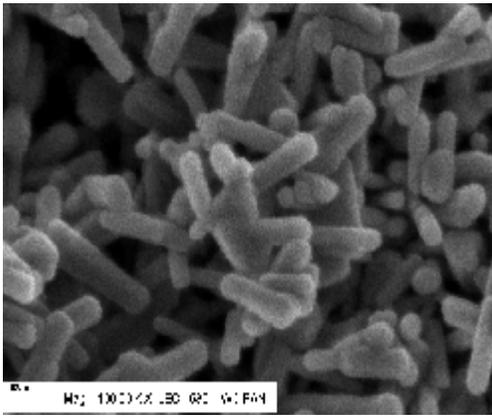


Figure (III-51): VC [ZnO pur] ($P_{\text{air}} = 15$ Torr)

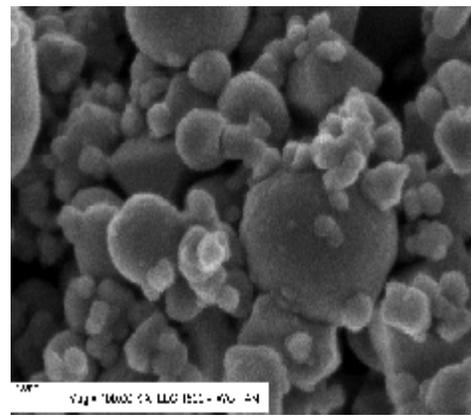


Figure (III-52): VC [Bi_2O_3 pur] ($P_{\text{air}} = 100$ Torr)

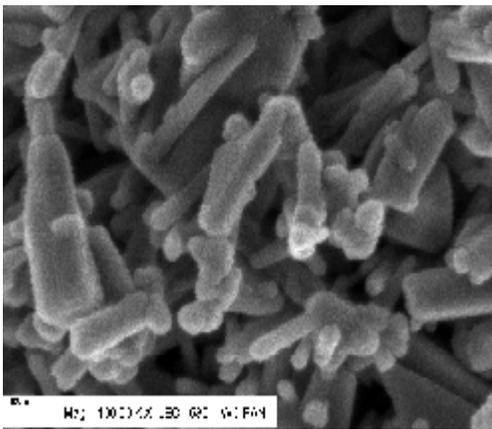


Figure (III-53): VC [ZnO+ 1% wt Bi_2O_3]
($P_{\text{air}} = 20-30$ Torr)

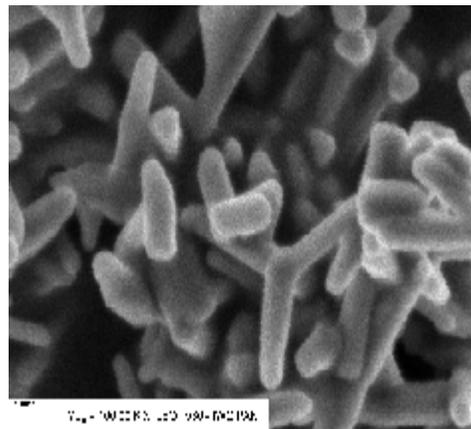


Figure (III-54): VC [ZnO+ 5% wt Bi_2O_3]
($P_{\text{air}} = 15-20$ Torr)

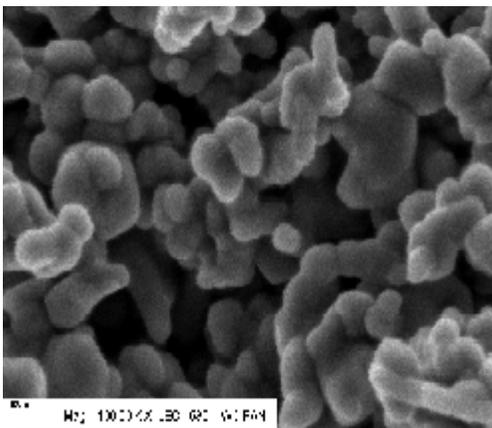


Figure (III-55): VC [ZnO+ 12% wt Bi_2O_3]
($P_{\text{air}} = 40$ Torr)

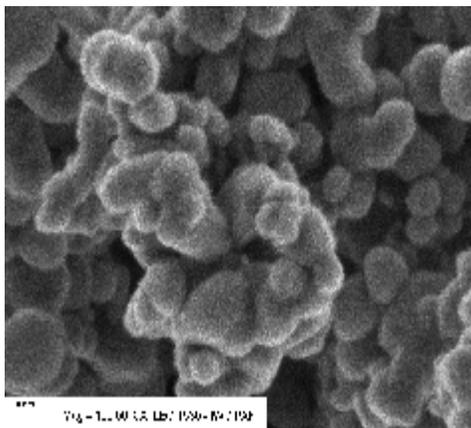


Figure (III-56) : VC [ZnO+ 20% wt Bi_2O_3]
($P_{\text{air}} = 30$ Torr).

A partir des observations au microscope électronique à balayage à champ d'émission (FESEM), on remarque que les nanopoudres de ZnO dopé par Bi_2O_3 dépendent des conditions de préparations (pression d'air dans l'enceinte), plus la pression d'air augmente plus la forme des nanopoudres de ZnO tendent vers celle de Bi_2O_3 pur. (Figures III-57 à III-60). Ces résultats sont confirmés par la diffraction X (voir la figure III-38).

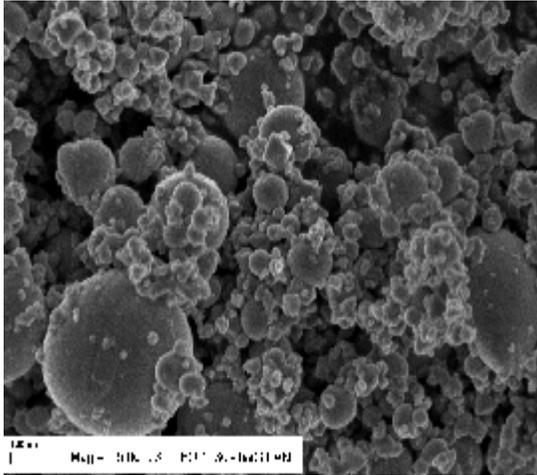


Figure (III-57): VC [Bi_2O_3 pur] $P_{\text{air}}=100$ Torr

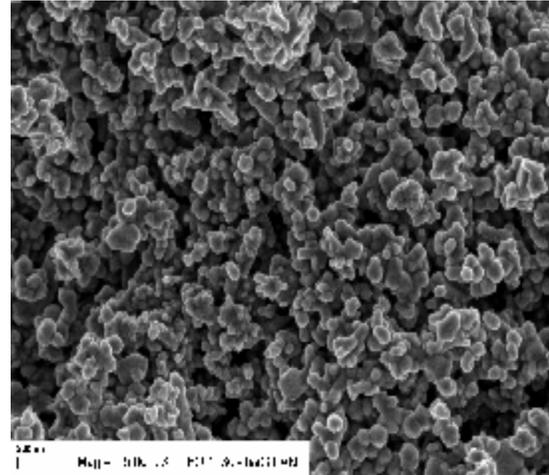


Figure (III-58): VC [ZnO+12% wt Bi_2O_3 pur]
 $P_{\text{air}}=40$ Torr.

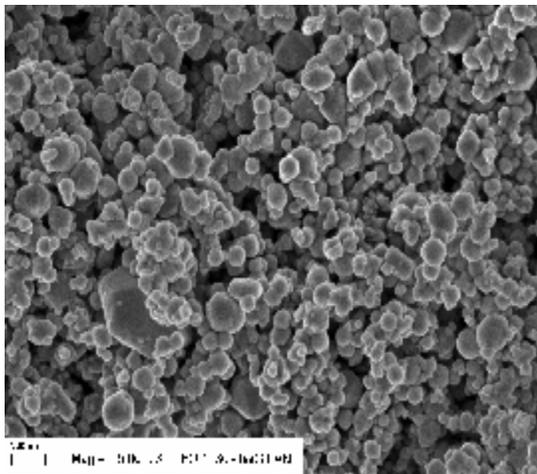


Figure (III-59): VC [ZnO+10% wt Bi_2O_3 pur]
 $P_{\text{air}}=440$ Torr.

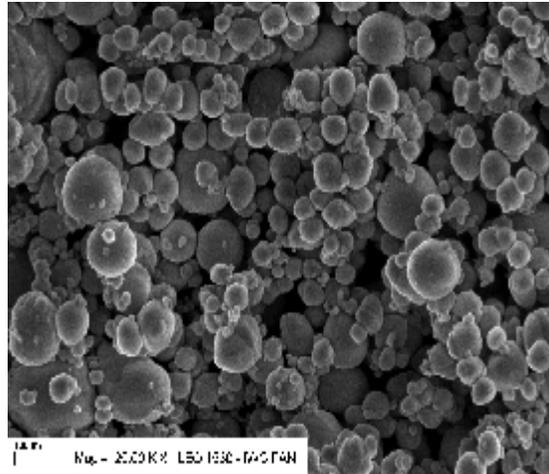


Figure (III-60): VC [ZnO+10% wt Bi_2O_3 pur]
sous air $P_{\text{air}}=1$ atm (760 Torr)

III-2-c-Observations au microscope électronique à transmission (HRTEM)

L'ajout de Bi_2O_3 à ZnO influe considérablement sur la microstructure des nanopoudres comme le montre les figures (III-61 à III-64). On remarque que plus la teneur des nanopoudres en Bi_2O_3 augmente, plus la microstructure tend vers la forme arrondie.

Les nanopoudres obtenues par SPVD à partir des cibles de mélanges de $\text{ZnO} + x\% \text{ wt Bi}_2\text{O}_3$ ont été caractérisées. Les figures III-62 à III-64 montrent l'aspect de ces nanopoudres en Microscopie Electronique en transmission haute résolution (HREM) ; on peut y voir clairement l'évolution morphologique en fonction de la teneur en Bi_2O_3 : à 5% de Bi, l'aspect rappelle celui observé avec ZnO pur (figure III-61) avec une prédominance de nanowhiskers ; à plus forte concentration, l'existence de deux phases est de plus en plus manifeste avec des précipités plus épais et moins allongés et une deuxième phase polygonale (caractère hexagonal) lorsque la teneur en bismuth est forte (20%) (figure 64b). Ces résultats sont confirmés par l'analyse en DRX (Figure III-38).

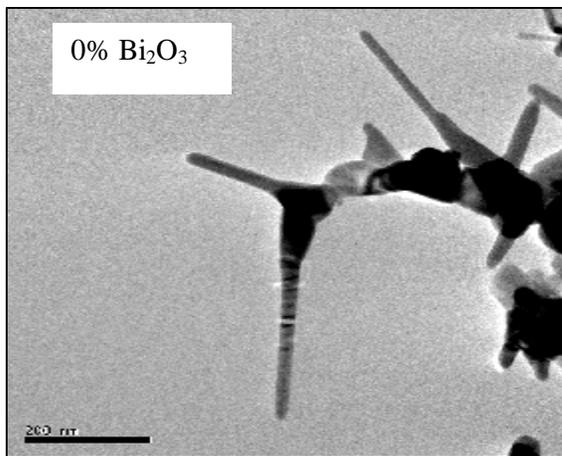


Figure (III-61) : VC ZnO pur ($P_{\text{air}}=15$ Torr)

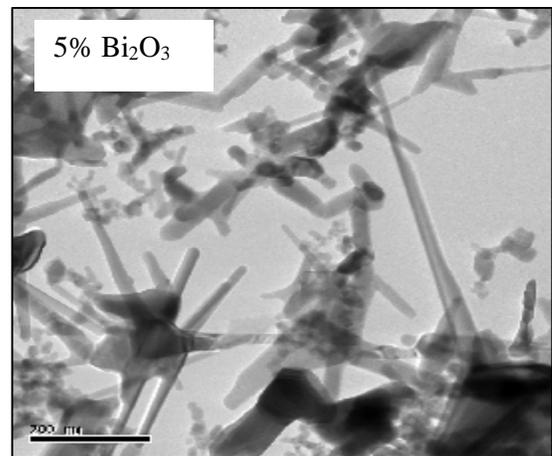


Figure (III-62a) : VC [$\text{ZnO} + 5\% \text{ wt Bi}_2\text{O}_3$] ($P_{\text{air}} = 15$ Torr)

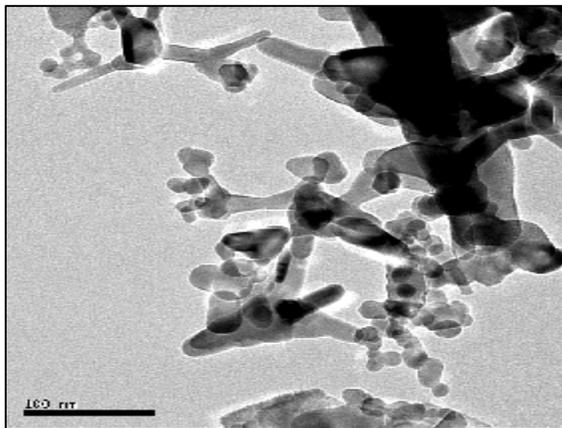


Figure (III-62b) : VC [$\text{ZnO} + 5\% \text{ wt Bi}_2\text{O}_3$]. ($P_{\text{air}} = 15$ Torr)

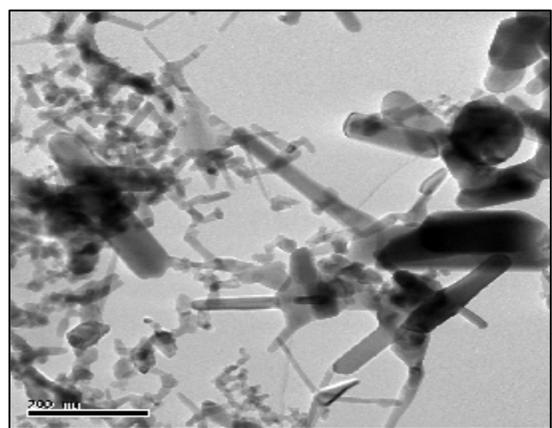


Figure (III-62c) : VC [$\text{ZnO} + 5\% \text{ wt Bi}_2\text{O}_3$]. ($P_{\text{air}} = 15$ Torr)

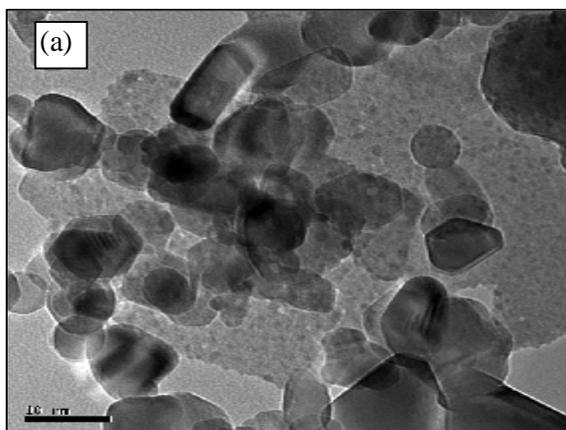


Figure (III-63a) : VC [ZnO+10% wt Bi₂O₃].
(P_{air} = 20 Torr)

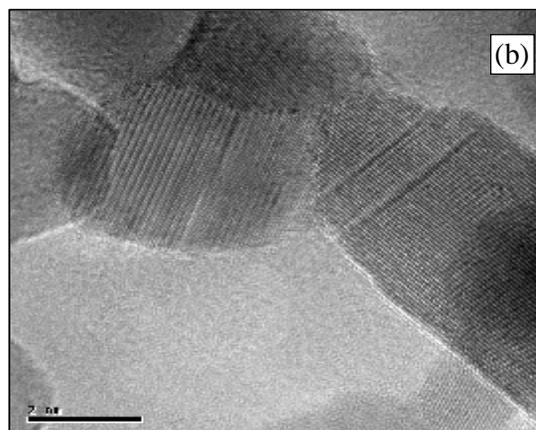


Figure (III-63b) : VC [ZnO+10% wt Bi₂O₃].
(P_{air} = 20 Torr)

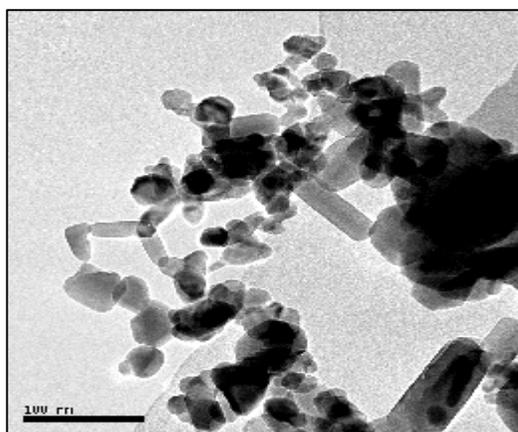


Figure (III-64a) : VC [ZnO+20% wt Bi₂O₃]. (P_{air} = 20 Torr)

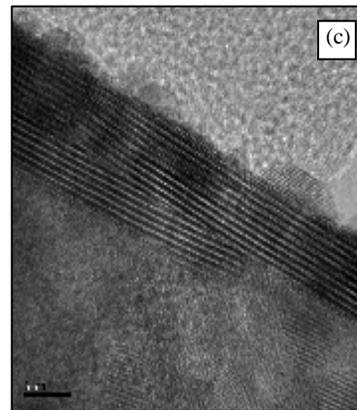
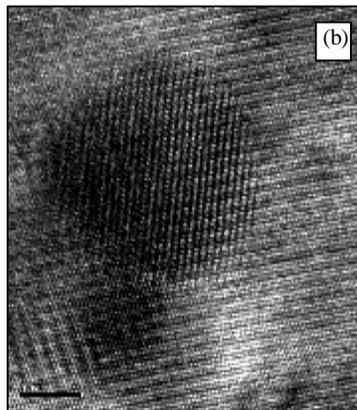
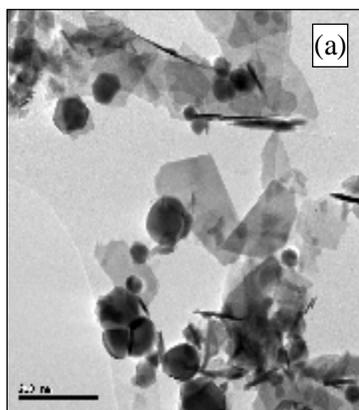


Figure (III-64b) : VC [ZnO+20% wt Bi₂O₃]. (P_{air} = 20 Torr)
a- observations des nanopoudres de ZnO dopé à 20% wt Bi₂O₃
b, c- HREM des nanopoudres de ZnO dopé à 20% wt Bi₂O₃

III-3-a-1-Matériaux microstructurés

L'étude faite sur les matériaux microstructurés concerne la préparation par frittage de ZnO pur et ZnO avec ajout de x % wt Bi₂O₃.

III-3-a-1-a- Matériaux à base de ZnO pur

Les paramètres qui définissent le frittage des matériaux sont la densité du matériau et le retrait relatif, ainsi que la perte de masse en fonction de la température ; pour cela, nous avons peser et mesurer les dimensions de l'échantillon avant et après frittage. Les mesures de la densité ont été réalisées par la méthode d'Archimède décrite en annexe 3. La caractérisation de ces matériaux massifs a été faite par DRX et par microsonde (analyse X) pour déterminer la composition, pour étudier la microstructure des échantillons obtenus par frittage, nous avons utilisés le microscopie optique et le microscopie électronique à balayage.

Le retrait relatif est donné par la formule : $\frac{\Delta\phi}{\phi_0} = \frac{\phi_0 - \phi_f}{\phi_0}$ où ϕ_0 et ϕ_f représentent respectivement le diamètre (épaisseur) de l'échantillon avant et après frittage

La perte de masse est donnée par la relation : $\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{m_0 - m_f}{m_0}$ où m_0 et m_f représentent

respectivement la masse de l'échantillon avant et après frittage.

Le frittage des poudres micrométriques de ZnO a été réalisé à différentes températures de 900°C à 1400°C, la perte de masse obtenue sur ces poudres est donnée sur le graphe (figure III- 65), on remarque que la perte de masse du matériau augmente avec la température, elle passe de 0,5 % à T=1000°C vers 2,5 % à une température plus élevée (T=1300°C). Le retrait relatif de ces échantillons varie entre 16 et 19 %.

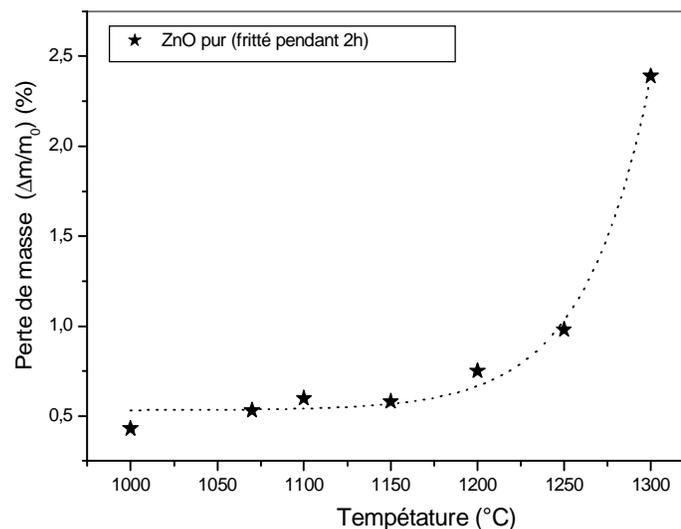


Figure III-65 : Perte de masse en fonction de la température de frittage de ZnO pur.

Caractérisation des matériaux massifs de ZnO pur*Observations par microscopie optique et par MEB*

La microstructure des échantillons de ZnO pur frittés à différentes températures, faite par microscopie optique, montre que les échantillons sont polycristallins (voir les figures III-66a, III-66b et III-66c). La microstructure obtenue par MEB sur un échantillon de ZnO pur fritté à 1200°C pendant 2h, sous air, montre la forme hexagonale des grains (figure III-67).

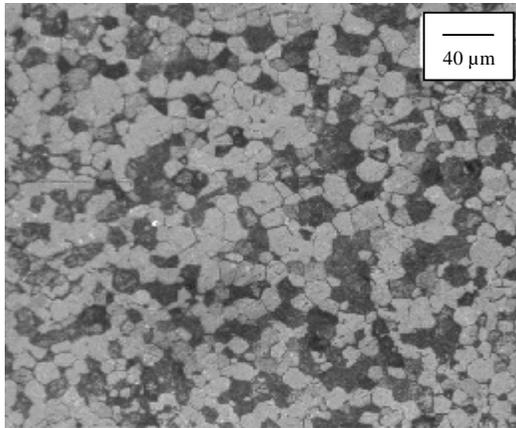


Figure III-66a : Microstructure obtenue par microscope optique sur ZnO pur fritté à 1200°C /1h/ sous air (surface attaquée chimiquement) Gx280

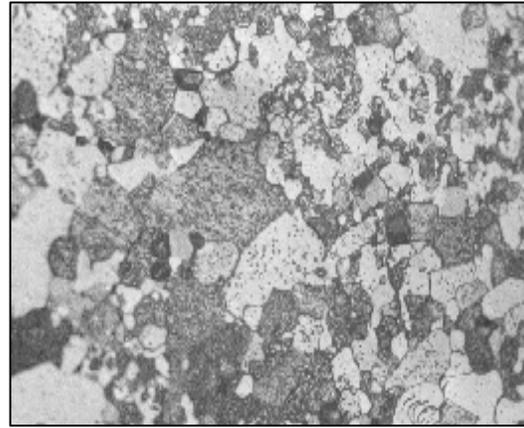


Figure III-66b : Microstructure obtenue par microscope optique sur ZnO pur fritté à 1300°C/1h/air. (surface attaquée chimiquement) Gx700

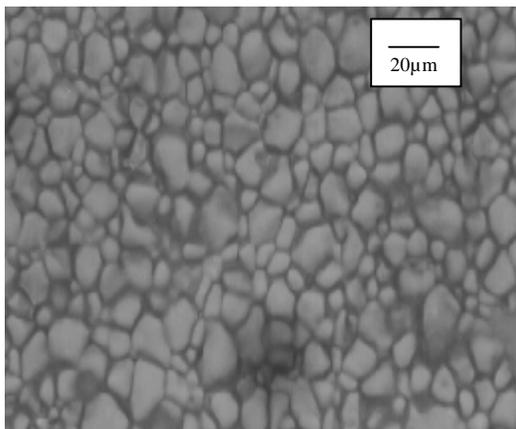


Figure III-66c : Microstructure obtenue par microscope optique sur ZnO pur fritté à 1400°C/1h /air. Surface sans attaque chimique. Gx700

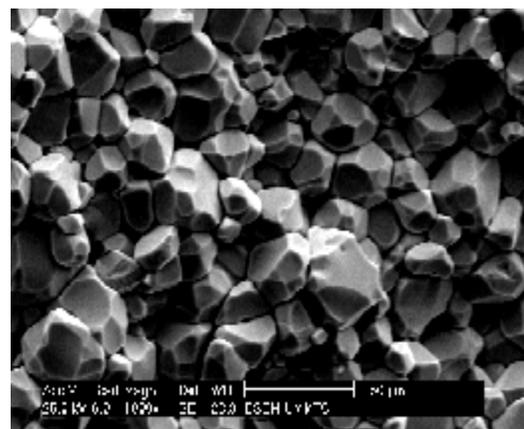


Figure III-67 : Microstructure obtenue par MEB sur C-ZnO pur fritté à 1200°C/ 1h/sous air. Echantillon fracturé.

III-3-a-1-b-Matériaux massifs à base de ZnO + x% wt Bi₂O₃

Le frittage de ZnO dopé au Bi₂O₃ se fait en phase liquide, le point de fusion de Bi₂O₃ est de 825°C, la présence de la phase liquide pendant le frittage des matériaux est importante, parce qu'elle mouille les grains de ZnO et le frittage est amélioré (voir annexe 5), l'inconvénient que présente l'oxyde de bismuth (Bi₂O₃) et sa grande volatilité pendant le frittage, ce qui favorise l'apparition de la porosité dans le matériau ; beaucoup de travaux sont consacrés à ce problème pour y remédier à ce problème, d'autres oxydes ont été ajoutés par d'autres auteurs afin de former des phases mixtes pour minimiser la vaporisation de l'oxyde de bismuth.

Les conditions d'élaboration par frittage des échantillons de ZnO dopé par Bi₂O₃, sont regroupés dans le tableau III-11, le retrait et la densité ainsi que la perte de masse du matériau fritté, dépendent des conditions de frittage tels que la température et aussi de la teneur en oxyde de bismuth. Plus la teneur en Bi₂O₃ augmente, plus le retrait est faible (Figure III-72) et la perte de masse augmente (fig.III-73) et la densité du matériau diminue aussi (fig.III-74)

Observations au microscope optique et au microscopie électronique à balayage

Les échantillons de ZnO dopé par Bi₂O₃ observés par microscopie optique, présentent une structure polycristalline et une porosité importante et les grains de ZnO sont noyés dans la phase liquide de l'oxyde de bismuth. (figure III-69, III-70a et III-70b). La présence de la porosité est due à l'évaporation de Bi₂O₃ (figures III-75 et III-76), et ceci a été prouvé par la perte de masse dans ces échantillons (figure III-72). Ce résultat est confirmé par les observations au microscope électronique à balayage (MEB).

Les différentes microstructures observées par MEB (figures III-78a, b,c et d) obtenues sur un échantillon fracturé de ZnO dopé à 23% wt Bi₂O₃, montrent que l'échantillon est poreux et que Bi₂O₃ se précipite au niveau des joints des grains, ces observations sont obtenues sur d'autres échantillons à différentes concentrations de Bi₂O₃ (20 %, 30 % et 40 %) donnés respectivement par les figures III-79, III-80 et III-81. Nous avons remarqué que plus la teneur de Bi₂O₃ augmente, plus la porosité augmente (voir les figures III-77, III-81)

Echantillon	% mol	T(°C)	t (h)	d ₀ (%)	$\frac{\Delta j}{j}$ (%)	$\frac{\Delta e}{e}$ (%)	$\frac{\Delta m}{m}$ (%)
ZnO+0.5% wt Bi ₂ O ₃	0.087	1200	2		18.23	17.87	2.22
ZnO+1% wt Bi ₂ O ₃	0.176	1200	2	50.46	18.23	18.9	2.35
ZnO+1.13% wt Bi ₂ O ₃	0.2	1300	5		17.15	16	
ZnO+1.13% Bi ₂ O ₃	0.2	1200	2		16.38	16.77	2.5
ZnO+1.5% wt Bi ₂ O ₃	0.263	1200	2		18.46	20.06	4.26
ZnO+5% wt Bi ₂ O ₃	0.887	1200	2	51	18.077	15.344	5.55
ZnO+5.46wt Bi ₂ O ₃	1	1300	1		15.96		6.34
ZnO+10% wt Bi ₂ O ₃	1.775	800	2	53.6	13.88	14.06	2.02
ZnO+10.46% Bi ₂ O ₃	2	1200	1		13.81		4.74
ZnO+12% wt Bi ₂ O ₃	2.16	1000	2		12.7	15.14	
ZnO+12% wt Bi ₂ O ₃	2.16	1000	2		13.3	14.37	
ZnO+20% wt Bi ₂ O ₃	3.55	1200	2		11	9.28	9.95
ZnO+20% wt Bi ₂ O ₃	3.55	1200	4	53.12	16.04	14.4	15.4
ZnO+23.16% Bi ₂ O ₃	5	1000	2		16.30	15.30	
ZnO+23.16% Bi ₂ O ₃	5	1300	1		13.23		21
ZnO+30% wt Bi ₂ O ₃	5.325	1200	2		12.6	12.5	17.33
ZnO+30% wt Bi ₂ O ₃	5.325	1200	2	60.83	11.54	16.6	11.59
ZnO+30% wt Bi ₂ O ₃	5.325	1200	2	67.77	10.61	6.37	8.84
ZnO+40% wt Bi ₂ O ₃	7.1	1200	2	58.6			23.64

Tableau III-11) : Conditions d'élaboration par frittage des matériaux à base de ZnO dopé par Bi₂O₃.

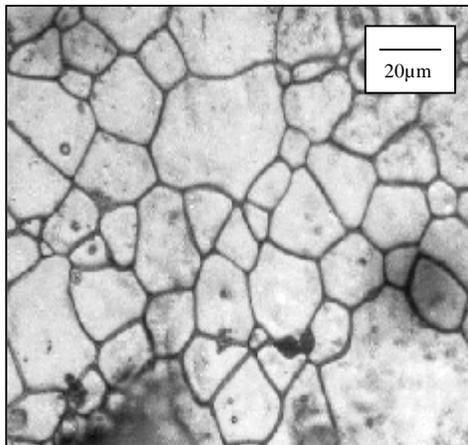


Figure III-68 : Microstructure obtenue par microscope optique sur ZnO+1% wt Bi₂O₃ fritté à 1300°C/5min/air

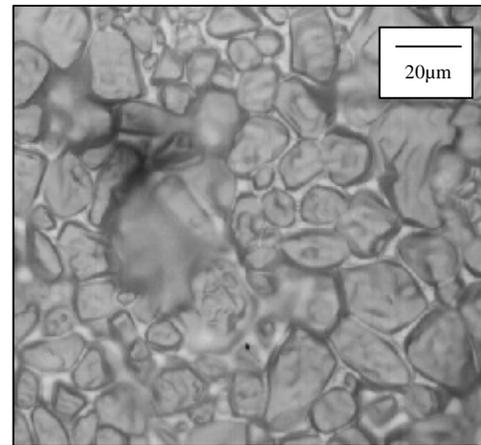


Figure III-69 : Microstructure obtenue par microscope optique sur ZnO + 5% mol (~23% wt) Bi₂O₃ fritté à 1000°C/2h/air. Gx 700

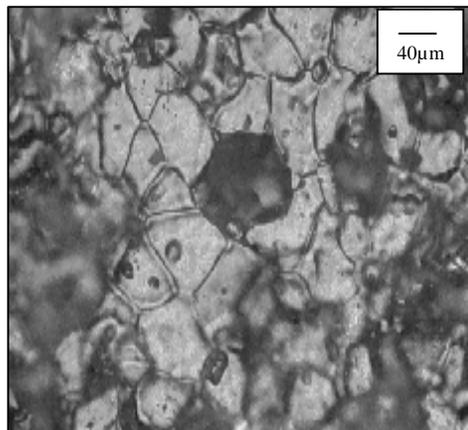


Figure III-70a : Microstructure obtenue par microscope optique sur ZnO+2% mol (~10,5 % wt) Bi₂O₃ fritté à 1350°C/5h/air. Gx280.

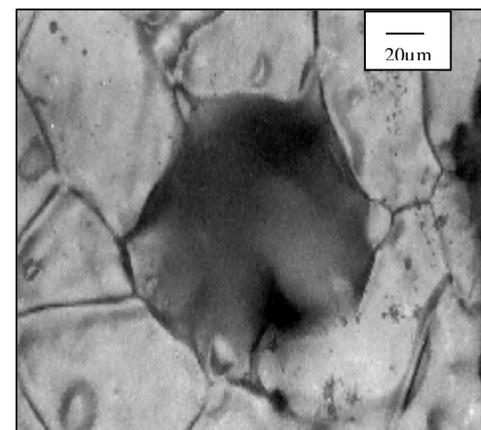


Figure III-70b : Microstructure obtenue par microscope optique sur ZnO+2% mol (~10,5 % wt) Bi₂O₃ fritté à 1350°C/5 h/air. Gx700.

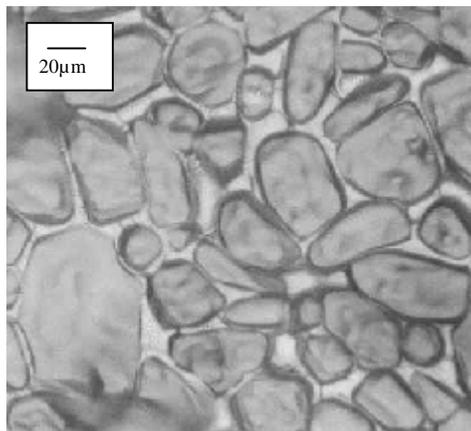


Fig. (III-71) : Microstructure obtenue par microscope optique sur ZnO+5% mol (~23 % wt) Bi₂O₃ fritté à 1000°C/2 h/air. Gx700.

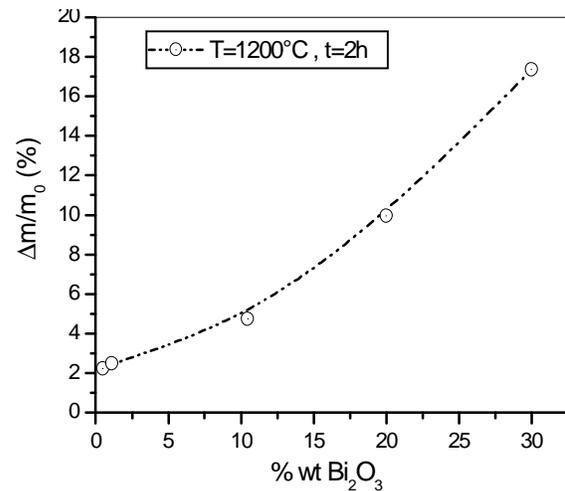


Figure III-72 : Evolution de la perte de masse en fonction de la teneur en oxyde de bismuth au cours du frittage.

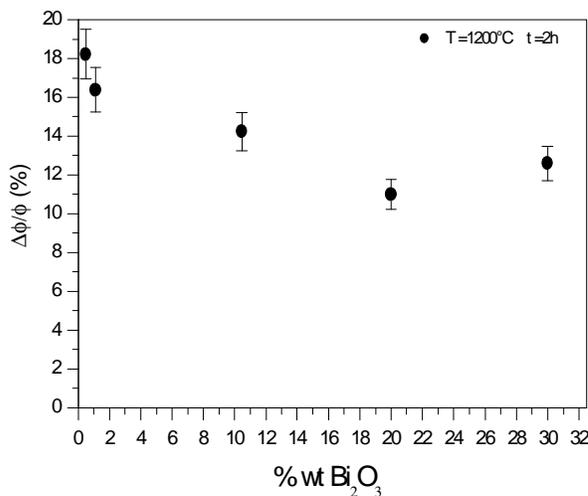


Figure III-73 : Dépendance du retrait relatif de la teneur en oxyde de bismuth au cours du frittage, pour la température de frittage de 1200°C et de durée du palier de 2h.

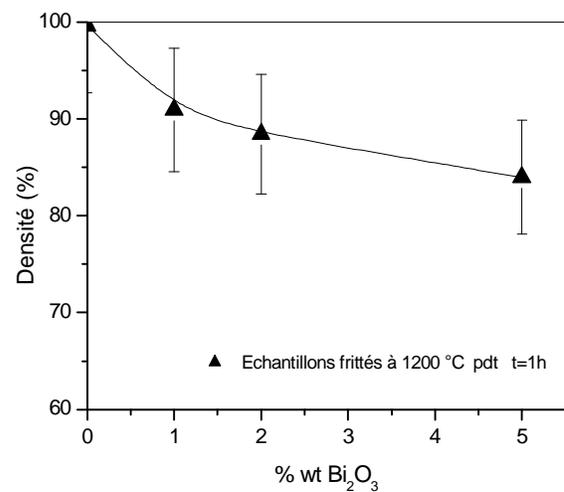


Figure III-74 : Evolution de la densité en fonction de la teneur en oxyde de bismuth au cours du frittage.

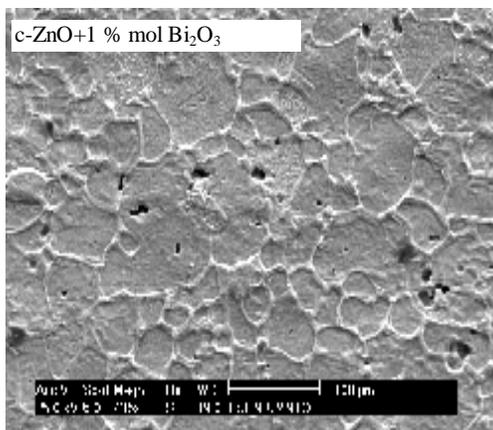


Figure III-75 : Microstructure SEM obtenue sur des échantillons de ZnO dopés à 1 % wt Bi₂O₃ (1200°C, 2h)

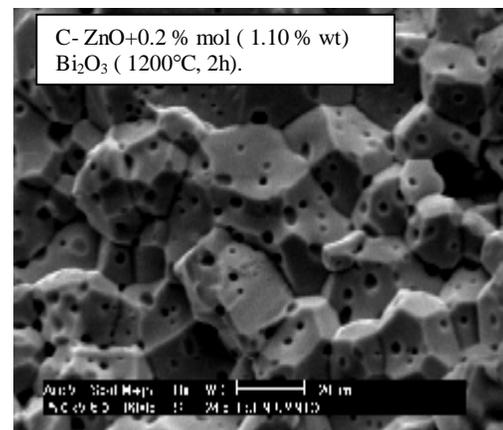


Figure III-76 : Microstructure SEM obtenue sur des échantillons de ZnO dopés à 0,2 % mol (~1,1 % wt) de Bi₂O₃ fritté à 1200°C pendant

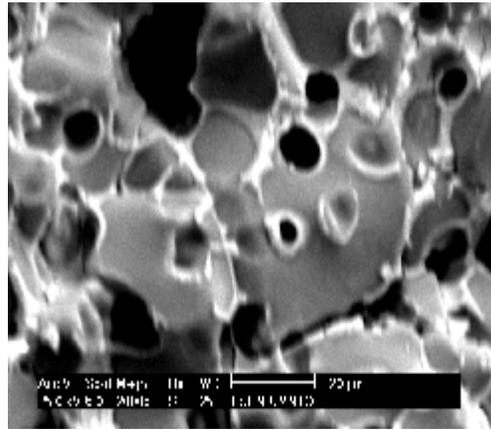


Figure III-77 : Microstructure SEM obtenue sur des échantillons de ZnO dopés à 2 % mol (~10,5 %wt) de Bi_2O_3 (1200°C, 2h).

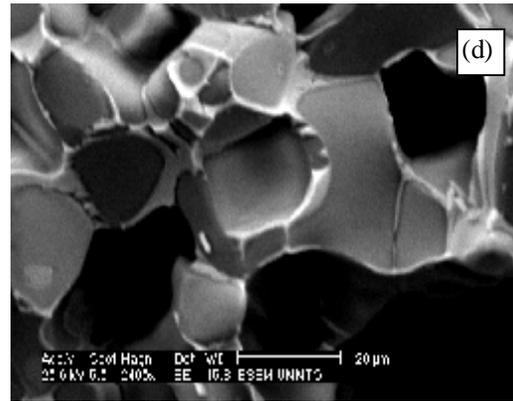
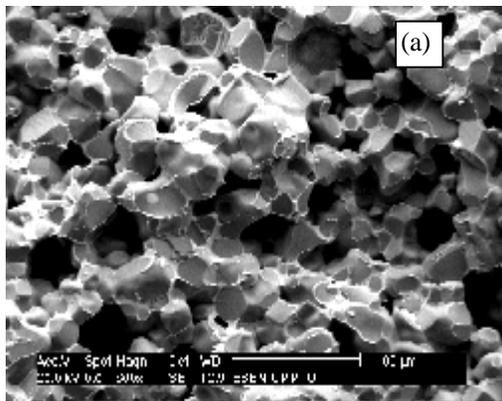


Figure III-78 : Microstructure SEM obtenues sur différentes pages (a,b,c et d) d'un échantillon de ZnO dopé à 5 % mol (~23 %wt) de Bi_2O_3 (1200°C, 2h)

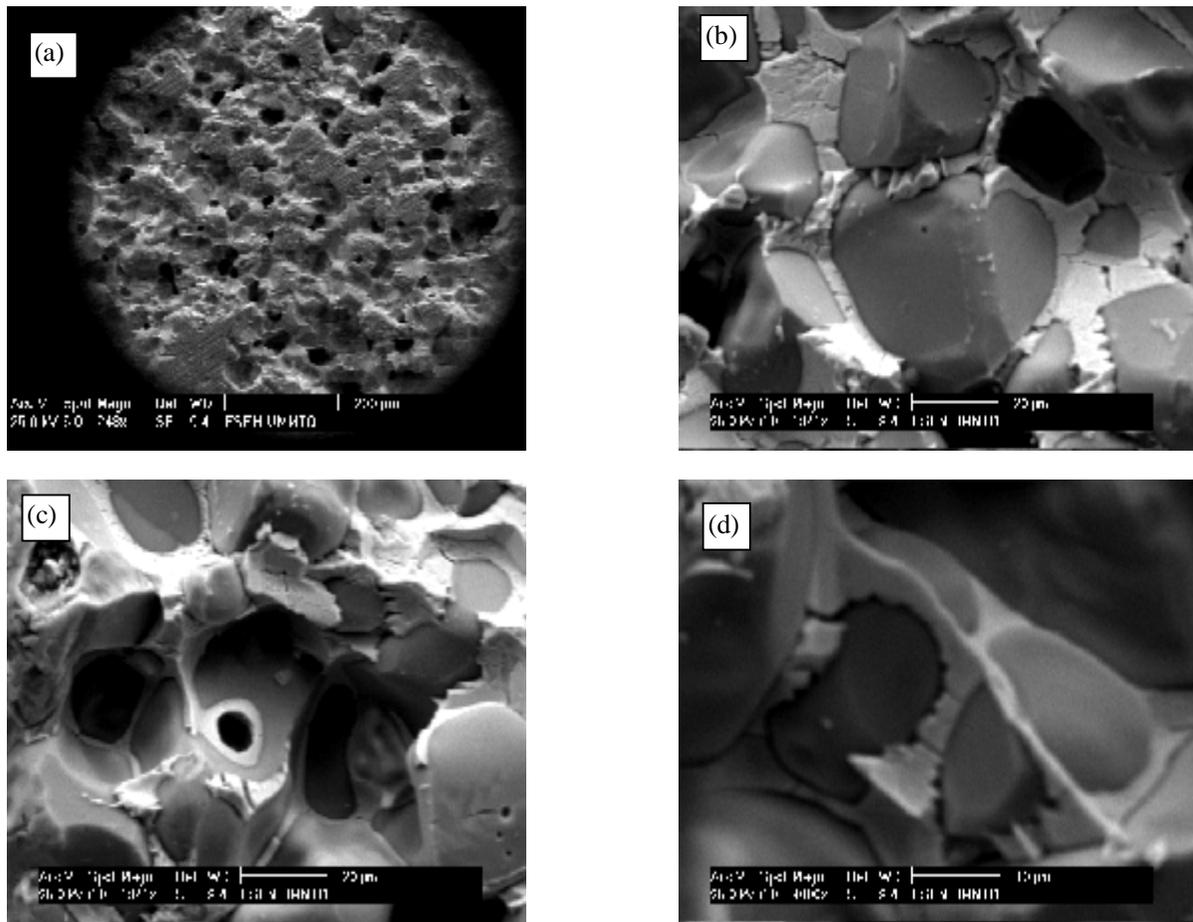


Fig. (III-79) : Microstructures SEM obtenues sur des échantillons de ZnO dopés à 20 % wt de Bi_2O_3 (1200°C , 2h), obtenues sur différentes plages et grossissement (a,b, c et d)

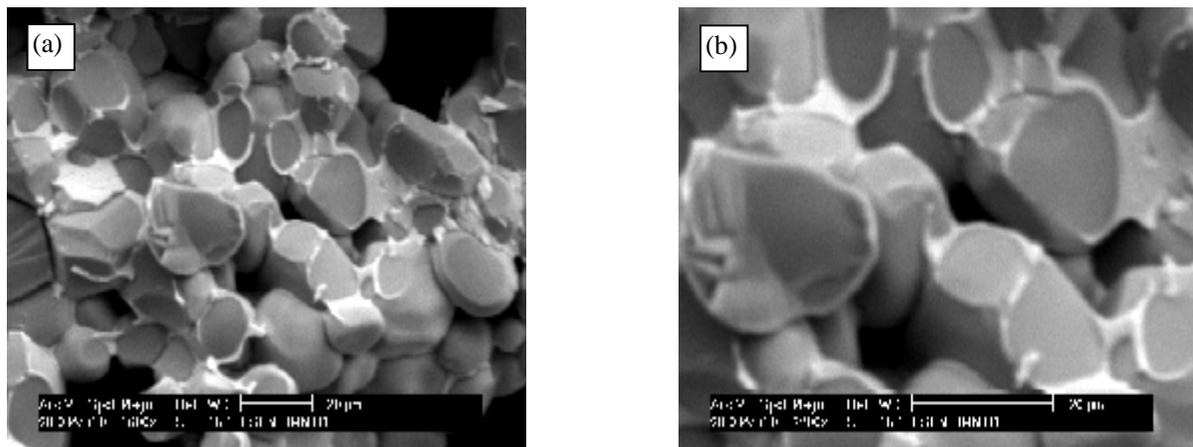


Figure III-80 : Microstructure SEM obtenue sur des échantillons de ZnO dopés à 30 % wt de Bi_2O_3 (1100°C , 2h). (a) et (b)

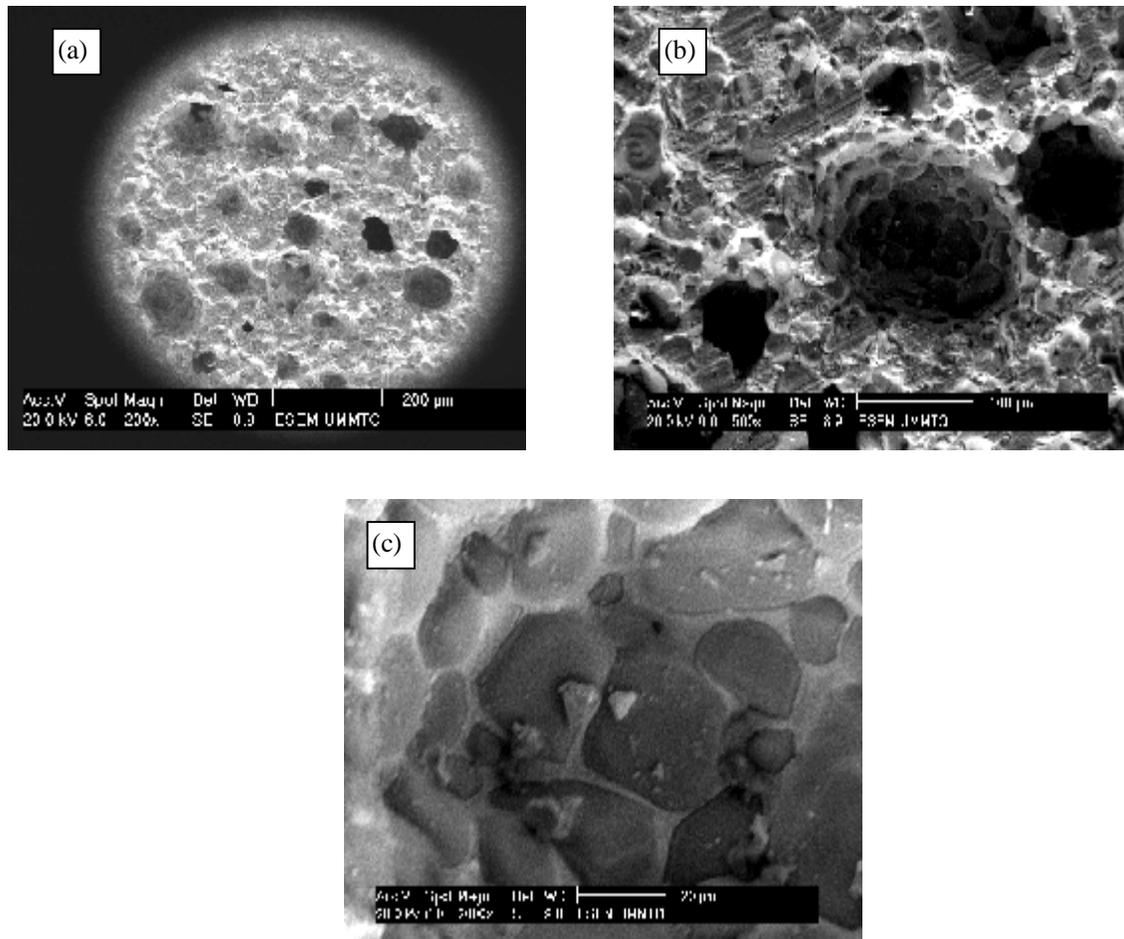


Figure III-81 : Microstructure SEM obtenues sur des échantillons de ZnO dopés à 40 % wt de Bi_2O_3 (1200°C , 2h). a- Image globale SEM de l'échantillon, b- grossissement de la plage b, c- grossissement de la plage (b).

Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres DRX obtenus sur les échantillons de ZnO préparés par frittage indiquent qu'ils sont formés de deux phases, en plus de la solution solide $Zn_{1-x}Bi_xO$ il y a formation de la phase α de Bi_2O_3 monoclinique (figure III-82), comme le prévoit le diagramme de phase de ZnO- Bi_2O_3 (Paragraphe I-3). le spectre de DRX donné par la figure III-82 b montre la présence des pics de la phase α de Bi_2O_3 .

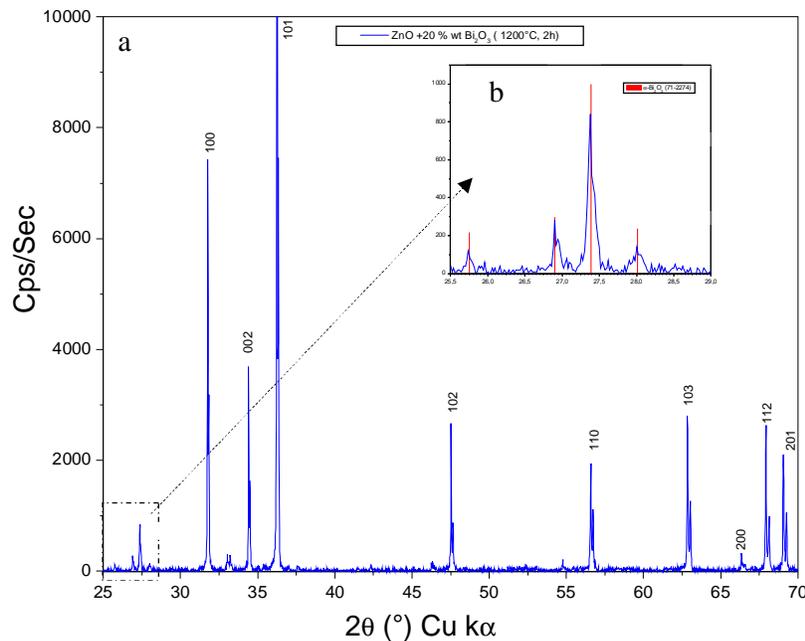


Figure III-82 : Spectre DRX obtenue sur un échantillon de ZnO dopé à 20 % wt de Bi_2O_3 fritté à $1200^\circ C$ pendant 2h.

Analyse des échantillons massifs par microsonde

La détermination de la composition des échantillons de ZnO dopé par Bi_2O_3 a été faite par la sonde électronique: Cameca SX100

L'analyse X a été réalisé sur plusieurs échantillons à différentes concentration de Bi_2O_3 , la figure III-83a, montrent respectivement l'image en électron secondaire (ES) et les images X des éléments Zn, Bi et O pour un échantillon de ZnO dopé à 12% wt de Bi_2O_3 fritté à $1200^\circ C$, cette analyse montre que la concentration de Bi est importante au niveau du joint de grain, au contraire de celle du zinc et d'oxygène qui sont faibles comme le montre la figure 83b, même résultat a été obtenu sur un échantillon de ZnO dopé à 20% wt Bi_2O_3 .

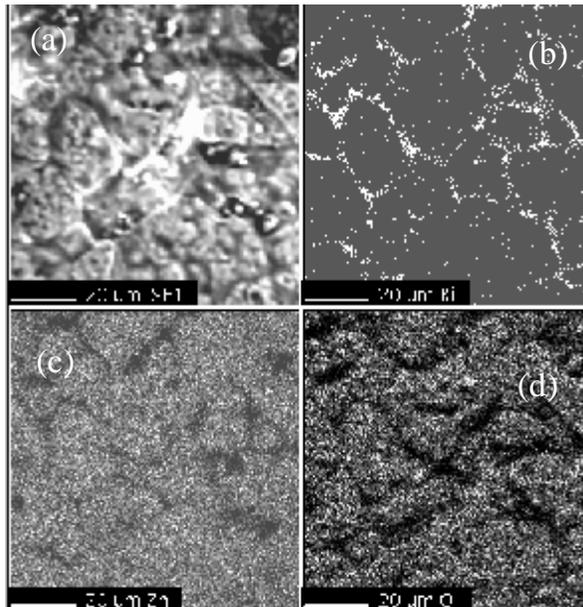


Figure (III-83a) : Images X des éléments Zn, O et Bi d'un échantillon ZnO+12 % wt Bi₂O₃.

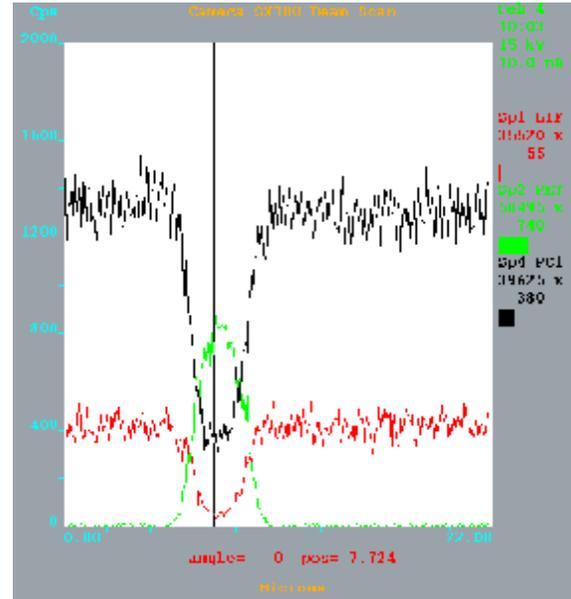


Figure (III-83b) : Profils de concentration des éléments Zn, O et Bi au niveau d'un joint de grain, d'un échantillon ZnO+12 % wt Bi₂O₃.

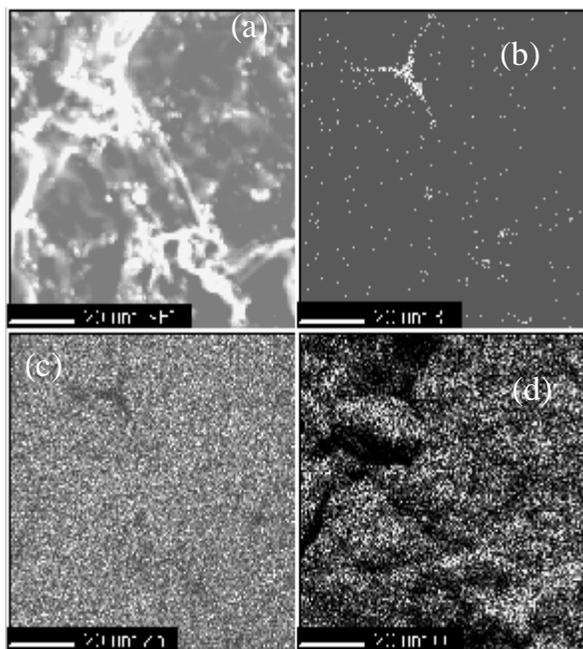


Figure III-84a : Images X des éléments Zn, O et Bi, d'un échantillon ZnO+20 % wt Bi₂O₃.

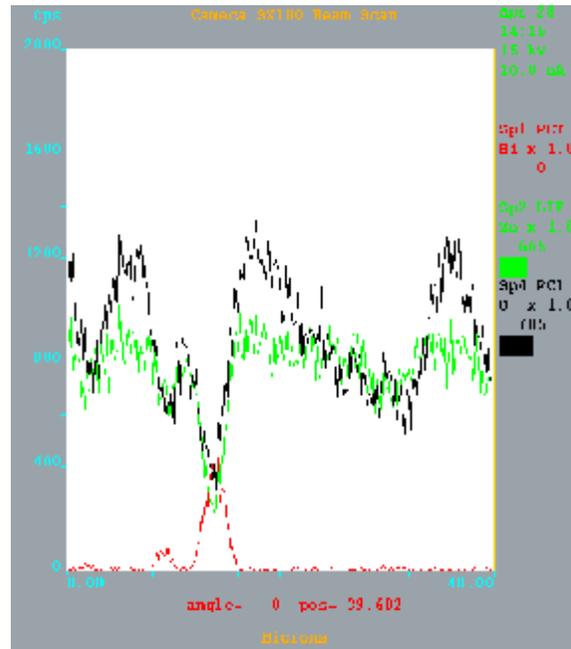


Figure III-84b : Profils de concentration des éléments Zn, O et Bi au niveau d'un joint de grain, d'un échantillon ZnO+20 % wt Bi₂O₃.

L'analyse des joints de grains par microsonde indique que le joint de grain est plus riche en Bi par rapport aux autres éléments (Zn et O), Tanaka S. et al. 1993, propose une possibilité d'une réaction chimique au niveau du joint du grain. (figure III-85).

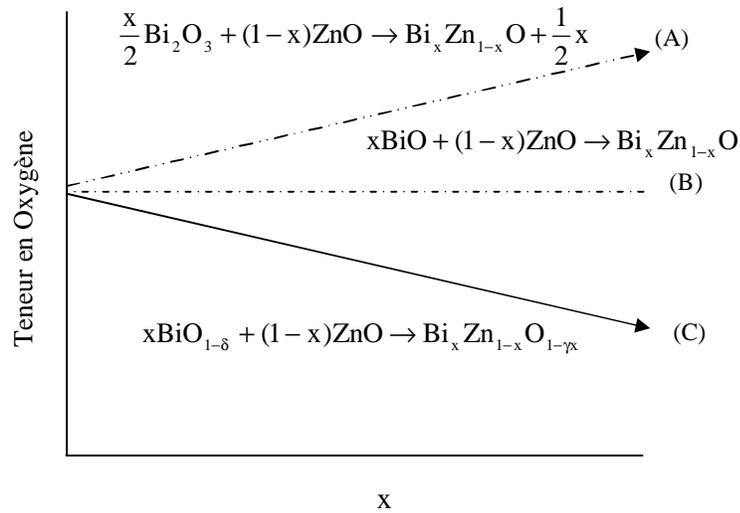


Figure III-85 : Schéma de relations entre les concentration de Bi et O pour une possible réaction chimique au niveau du joint de grain des céramiques de ZnO dopé par Bi₂O₃. (Tanaka S. et al. (1993)

III-3-a-2-Matériaux nanostructurés

L'élaboration de ZnO ou dopé par Bi₂O₃ nanostructuré à partir des poudres nanométriques préparées par SPVD a été fait par frittage.

Comme le compactage des poudres nanométriques est difficile vu leur grande surface spécifique, nous avons effectué le compactage de ces poudres sous vide pendant une demi heure afin d'éliminer l'air emprisonné dans la poudre.

Le frittage a été réalisé sous air avec une vitesse de montée et de descente de 5°/min (300°C/h). Les températures sont choisies de façon à garder la taille des grains de l'ordre du nanomètre, les températures de frittage varient de 700°C à 1000°C. Le tableau III-12 regroupe la liste de quelques échantillons frittés et les mesures de leur retrait relatif (diamètre et épaisseur) et la perte de masse.

Matériau	T _f (°C)	t (h)	$\frac{\Delta j}{j}$ (%)	$\frac{\Delta e}{e}$ (%)	$\frac{\Delta m}{m}$ (%)
n-ZnO+1,5%wt Bi ₂ O ₃	700	2	18.15	26.81	10.35
n-ZnO+5%wt Bi ₂ O ₃	700	2	25.9	30.89	13.03
n-ZnO+10%wt Bi ₂ O ₃	820	2			
n-ZnO+15%wt Bi ₂ O ₃	800	2	21.9	18	13.6
n-ZnO+20%wt Bi ₂ O ₃	800	2	36.18	24.74	42.26

Tableau III-12) : Liste des frittées à base de ZnO dopé au bismuth nanométriques et conditions d'élaboration par frittage des nanomatériaux à base de ZnO dopé par Bi₂O₃.

Les résultats de mesure du retrait relatif (diamètre et épaisseur) sont importants par rapport aux résultats obtenus à partir du frittage des poudres micrométriques, il est connu que plus le retrait est important plus la densité du matériau est proche de sa densité théorique, on dit que le matériau est dense. La perte de masse observée sur les nanomatériaux est importante, elle est expliquée par l'évaporation de Bi₂O₃. Un exemple de mesure des retraits (diamètre et épaisseur) en fonction de la concentration de Bi₂O₃ est donné par la figure III-86, où on voit que plus la concentration de Bi₂O₃ augmente, plus le retrait est important.

Le retrait relatif des échantillons frittés à partir des poudres nanométriques à des températures beaucoup plus faibles (700°C) est très important, de l'ordre de 30% alors que celui des échantillons préparés avec des poudres micrométriques est compris entre 10 % et 20% .

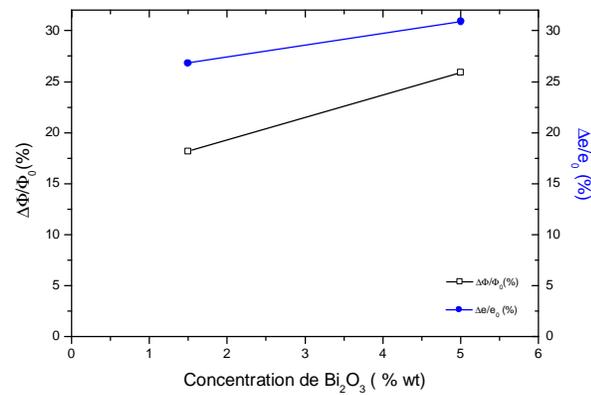


Figure III-86 : Dépendance du retrait relatif de la teneur en Bi_2O_3 .

La microstructure des nanomatériaux de ZnO pur ou dopé observée par MEB, montre une structure des grains fins, les figures III-87 et III-87b représentent respectivement les nanomatériaux de ZnO pur et dopé à 20 % wt de Bi_2O_3 et frittés.

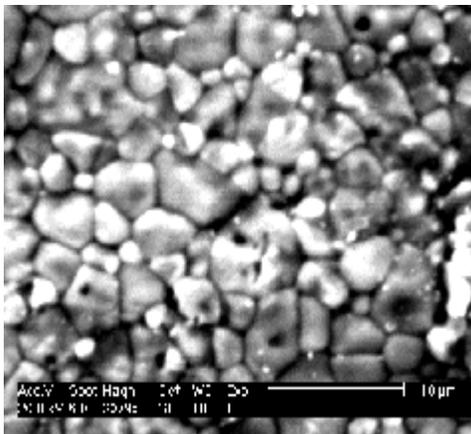


Fig. (III-87a): Microstructure des nanomatériaux de [ZnO pur], fritté à 1000°C pendant 2h, sous air.

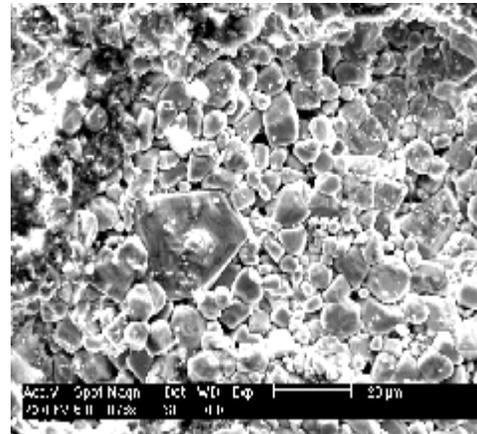


Fig. (III-87b) : Microstructure des nanomatériaux de [ZnO+20% wt Bi_2O_3], fritté à 820°C, pendant 2h.

Etude nanostructurale de nanomatériaux par DRX

L'analyse par DRX a montré que les nanomatériaux sont composés de deux phases, la solution solide $\text{Zn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}$ et la phase α de Bi_2O_3 , même résultat obtenu sur les matériaux microstructurés. Les figures III-88 et III-89 représentent plusieurs spectres DRX obtenus sur différents échantillons de ZnO dopés à plusieurs concentration de Bi_2O_3 (10 et 15 % wt)

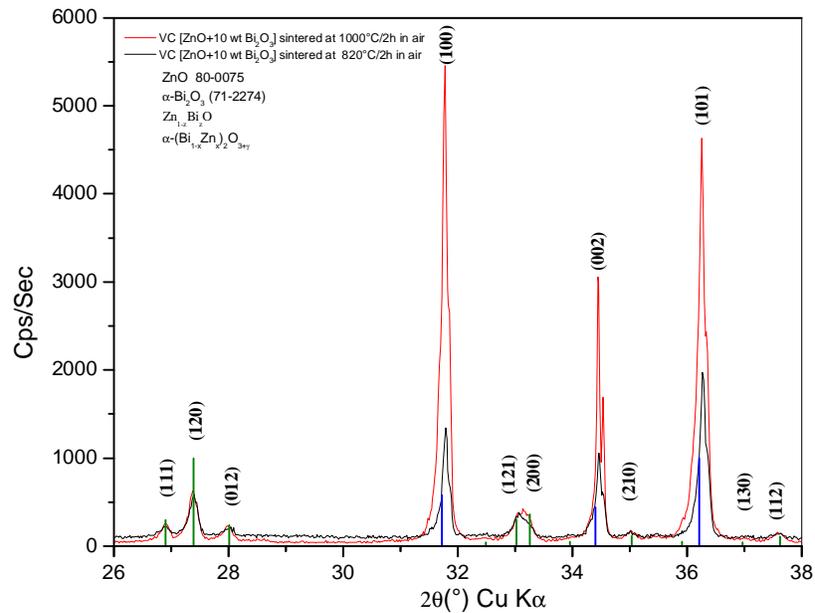


Figure (III-88) : Spectre DRX des nanomatériaux à base de ZnO dopé Bi_2O_3 .

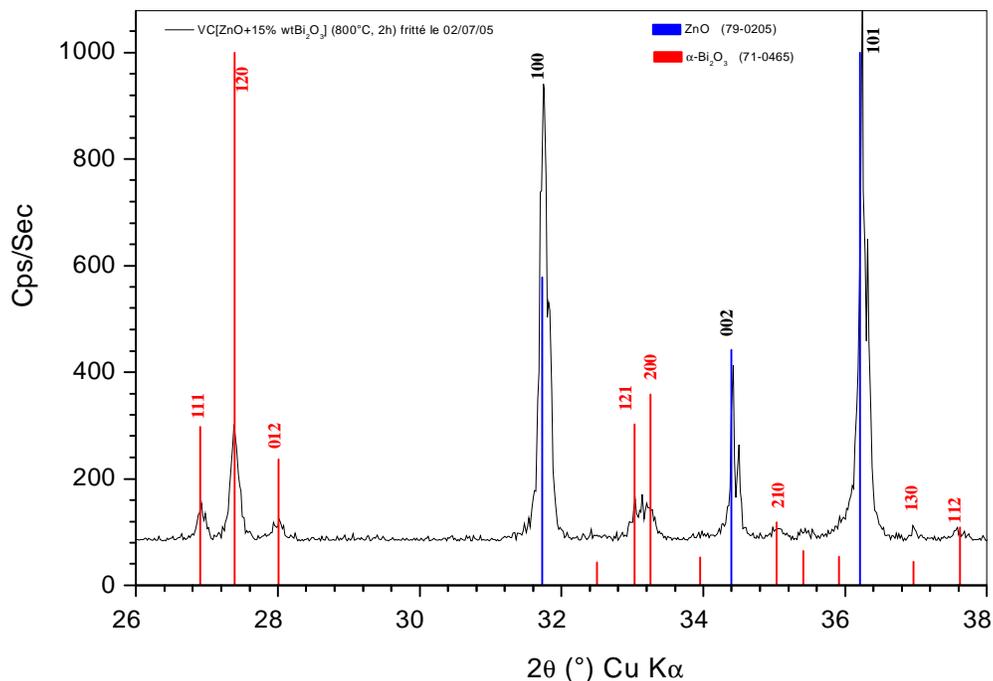


Figure (III-89) : Spectre DRX des nanomatériaux à base de ZnO dopé à 15 % wt Bi_2O_3 .

III-4-a- Mesures électriques de matériaux microstructurés de ZnO-Bi₂O₃

I-Mesures électriques Courant –tension I (V)

Les mesures des caractéristiques I(V), nécessitent de connaître la stabilité du courant au cours du temps, et pour cela, nous avons enregistré le courant en fonction du temps pour quelques valeurs de tensions pour un échantillon de ZnO pur fritté à 1000°C pendant 2h sous air, comme le montre la figure (III-90).

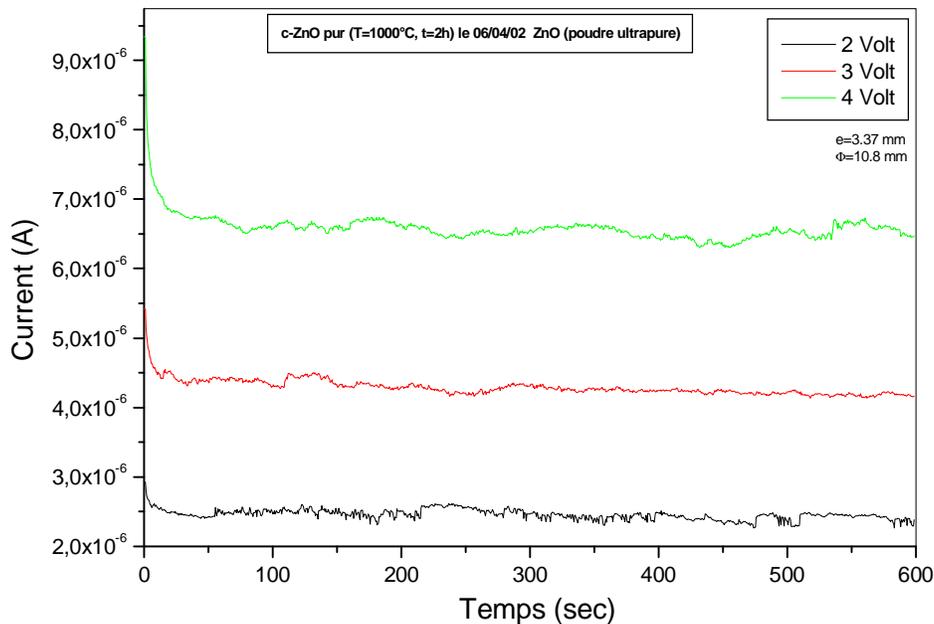


Figure (III-90) : Dépendance du courant électrique en fonction du temps dans ZnO fritté à 1000°C/2h/Sous air .

Quelques mesures électriques I(V) ont été effectuées sur les échantillons de ZnO avec l'ajout de 5,5 % wt de Bi₂O₃ et fritté à 1200°C pendant 2h sous air (figure III-91), les résultats obtenus indiquent le comportement non-ohmique de cette caractéristique I(V), les paramètres α , V_s et I_f sont donnés respectivement par $\alpha=15$, $V_s = 250$ V/cm et $I_f=5.10^{-4}$ A/cm².

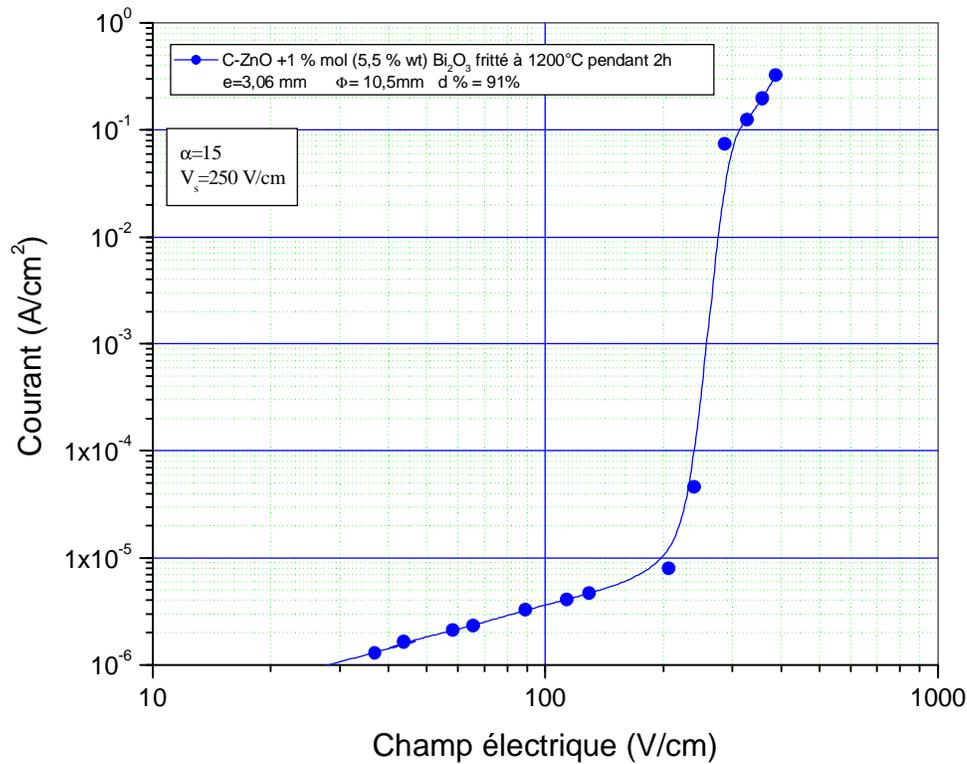


Figure (III-91) : I(V) de ZnO dopé Bi_2O_3 fritté à 1200/2h/sous air

2-Mesure d'impédance spectroscopique sur ZnO pur et dope a l'oxyde de bismuth

Nous avons fait l'étude des propriétés électriques des matériaux à base d'oxyde de zinc pur et dopé par Bi_2O_3 par impédance spectroscopique. En effet, toutes les études menées jusqu'à présent montrent que la microstructure d'une varistance à base de ZnO est un polycristal constitué de grains entourés de joints de grains, modélisé par le circuit électrique équivalent donné par la figure. (voir chapitre II-3).

Nous avons effectué des mesures d'impédance (Université de Tizi Ouzou, Algérie), sur des échantillons d'oxyde de zinc pur, de l'oxyde de zinc dopé à 20% de bismuth et de ZnO dopé à 5% wt de Bi_2O_3 préparé à partir des poudres nanométriques.

Les échantillons sont de forme cylindrique d'épaisseur de 1 à 2 mm et dont les deux faces sont recouvertes d'électrodes à base de laque d'argent.

Ces mesures ont été faites avec un analyseur d'impédance Solartron 1260, dans un domaine de tension allant de -7 V à +7 V, dans une gamme de fréquence allant de 1 à 10^5 Hz et à température ambiante. Un exemple des résultats de ces mesures sur un échantillon de ZnO dopé par Bi_2O_3 est donné par la figure (III-93).

Ces résultats montrent : une augmentation de $(R_g + R_{jg})$ résistance du grain plus celle du joint de grain lorsque la tension diminue.

Ces mesures d'impédance obtenues sur les échantillons microstructurés de ZnO pur et dopé par 20% wt Bi_2O_3 , indiquent que la résistance des joints des grains obtenue sur les échantillons de ZnO dopé par Bi_2O_3 est plus grande que celle de ZnO pur, elle est de l'ordre de 10^4 fois, comme le montre le diagramme Cole-Cole de la figure III- 94.

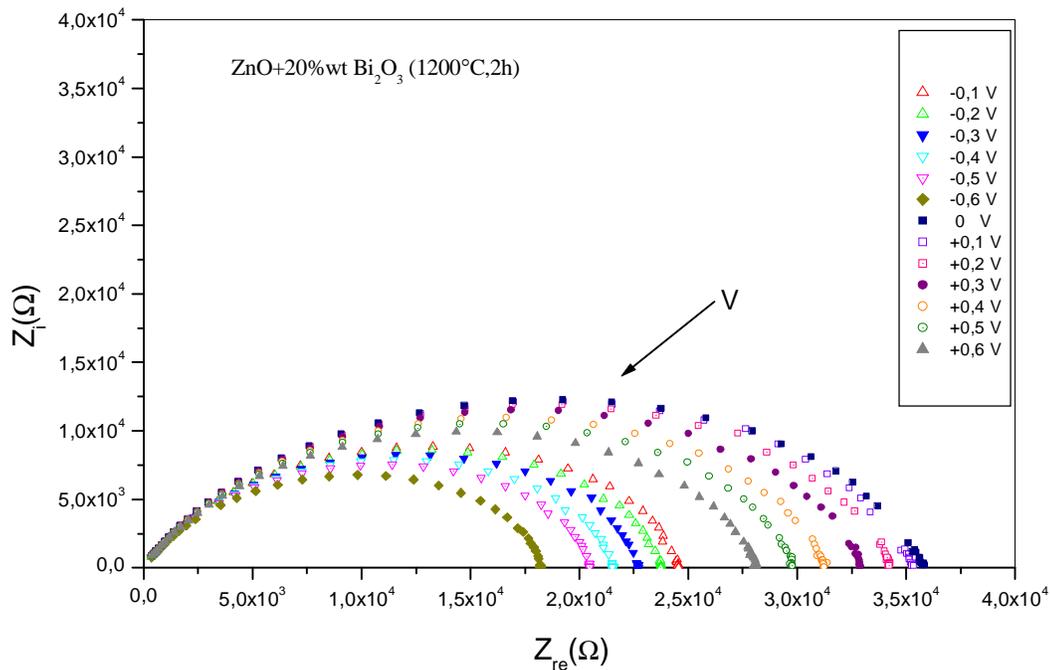


Figure (III-93) : Comparaison entre le spectre d'impédance de ZnO pur et dopé par Bi_2O_3 .

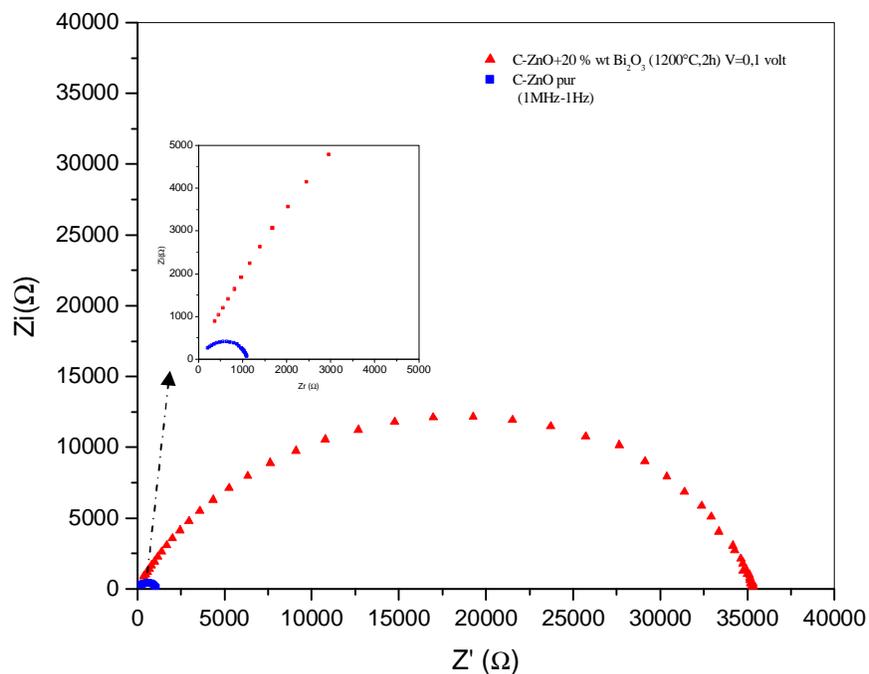


Figure (III-94) : Comparaison entre le spectre d'impédance de ZnO pur et dopé par Bi_2O_3 .

3-Impédance spectroscopie des nanomatériaux dopé par Bi_2O_3

Le spectre d'impédance enregistré sur les nanomatériaux à base de ZnO dopé à 5% wt Bi_2O_3 fritté à 800°C pendant 2 h sous air, présente deux boucles d'impédance, l'une correspond aux grains de ZnO et la deuxième correspond aux joints des grains. Les mesures du diamètre de la deuxième boucle donne la valeur de la résistance des joints des grains, qui est de l'ordre de $10^6 \Omega$, elle est beaucoup plus grande que celle des matériaux microstructurés (voir al figure III-95).

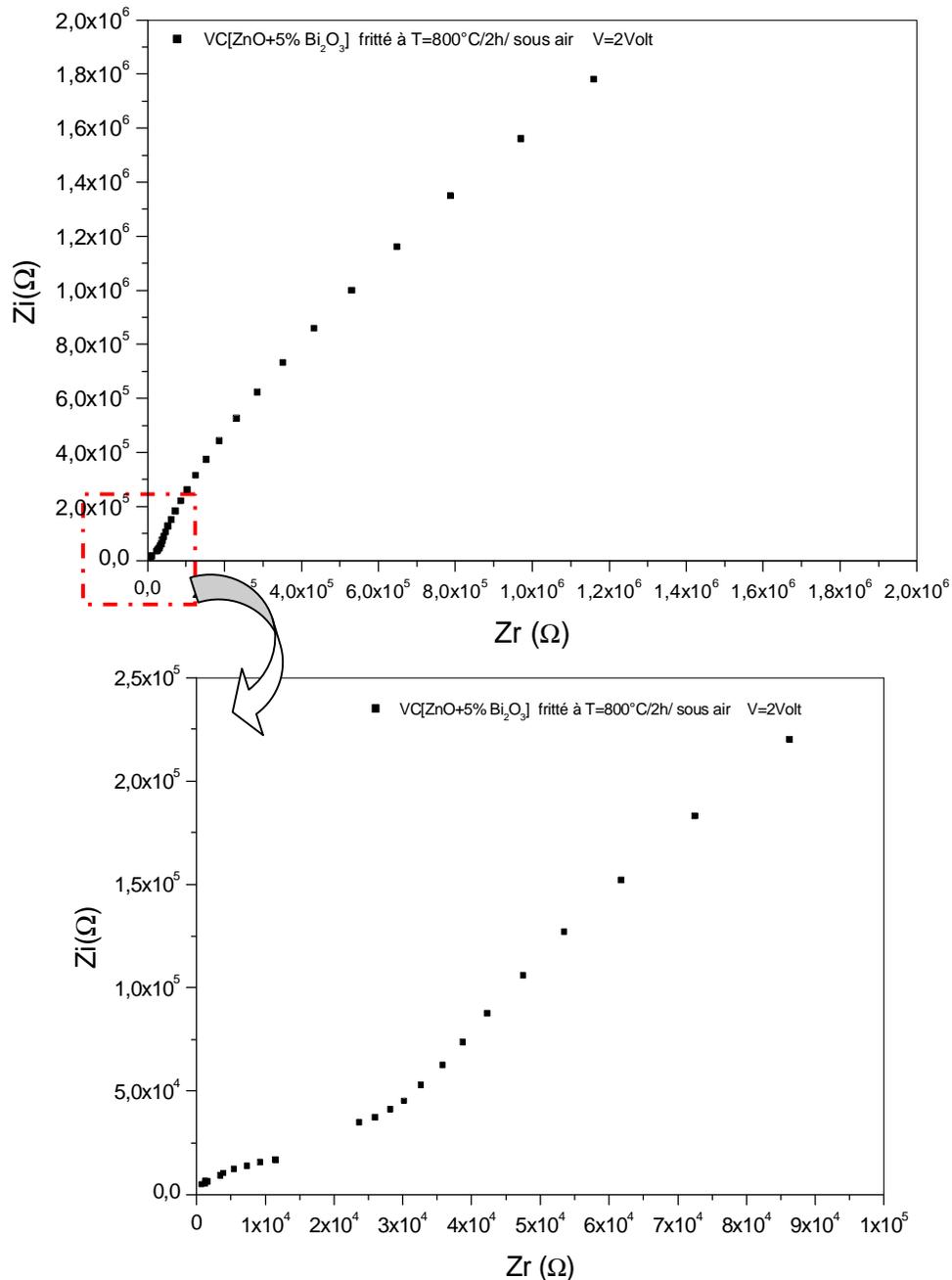


Figure (III- 95) : Spectre d'impédance des nanomatériaux à base de ZnO dopé par Bi_2O_3 .

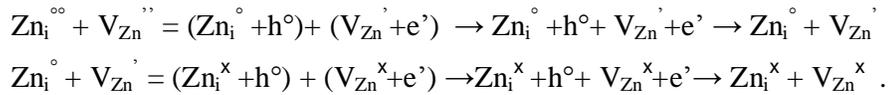
III-5- Photoluminescence (PL)

III-5-a- Photoluminescence (PL) des nanopoudres de ZnO pur

Des expériences de photoluminescence ont été effectuées sur des nanopoudres de ZnO pur, à température ambiante (300K), avec une longueur d'onde d'excitation de 300 nm.

La figure III-103 montre le spectre PL obtenu sur ZnO pur, il présente plusieurs pics en plus du pic centré à 380 nm (3,26eV) attribué par plusieurs auteurs à l'émission d'excitons libres avec une grande densité d'états électroniques. (Lin K.-F. et al.,2005 ; Park J.et al.,2003; Wang J. et Gao L., 2004; Prasad V. et al.,2006; Berezovska N.I. et al., 2003 et Xu P.S.,2003)

Xu P.S. (2003) attribue le pic situé à $\lambda=380$ nm à des défauts interstitiels de zinc ($Zn_i^{\circ\circ}$, Zn_i° , Zn_i^x). Prasad V. et al. (2006) l'attribuent au volume de ZnO et à l'effet de confinement. L'émission à 520 nm est attribuée aux transitions des niveaux donneurs superficiels $Zn_i^{\circ\circ}$, Zn_i° , Zn_i^x vers les niveaux superficiels accepteurs $V_{Zn}^{\prime\prime}$, V_{Zn}^{\prime} , V_{Zn}^x (Bylander E. 1978). Ces transitions peuvent se décrire en utilisant le formalisme de Kröger par :



Le pic centré autour de 500 nm est attribué par plusieurs auteurs (Gao T. et al., 2004 ; Xu P.S. 2003) aux défauts intrinsèques de ZnO (lacunes d'oxygènes) qui sont des centres de recombinaison radiatives faciles. Vanheueden K. et al. (1997) attribuent cette émission verte à la recombinaison entre un trou et un électron de la lacune d'oxygène ($V_O^{\circ} + h^{\circ} \rightarrow V_O^{\circ\circ}$ ou $V_O^x + h^{\circ} \rightarrow V_O^{\circ}$).

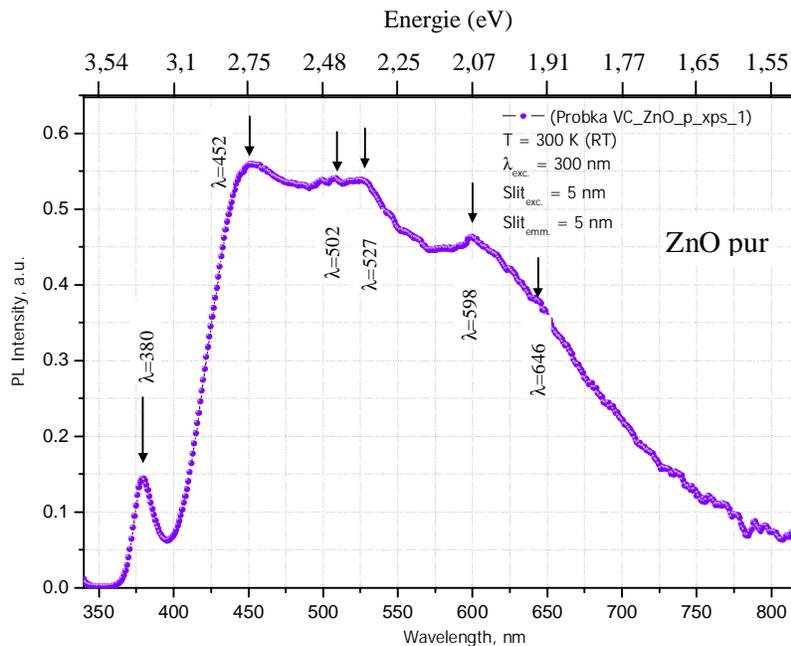


Figure (III-103) : PL de nanopoudres de ZnO pur préparées par SPVD à $P_{air}=15$ Torr.

Cette émission en PL est tout à fait intéressante et atypique par rapport au grand nombre d'échantillons de ZnO qui ont été étudiés jusqu'à maintenant. L'émission PL de "bord de bande" (d'origine excitonique) est observée, mais est assez faible, par rapport aux émissions PL dues aux défauts et observées aux énergies inférieures. L'émission PL est dominée par des bandes intenses dues aux défauts dans le bleu (dominant), le vert et le jaune. Considérant qu'on observe généralement dans ZnO par PL des bandes vertes et rouges, l'observation du bleu intense est assez étonnante et prometteuse pour certaines applications.

III-5-b- Photoluminescence (PL) des nanopoudres de ZnO dopé par Bi_2O_3

Le spectre PL de Bi_2O_3 pur, montre la présence de pics aux grandes longueurs d'onde (rouge et infra-rouge). Des mesures à basses températures sont nécessaires pour obtenir des spectres de PL avec une meilleure résolution. (figure III-104).

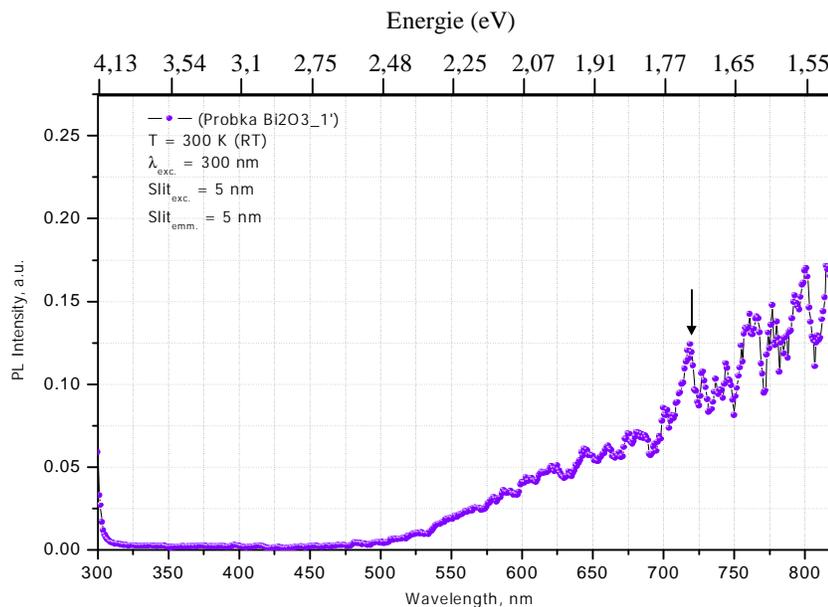


Figure (III-104) : PL de nanopoudres de Bi_2O_3 pur préparées par SPVD à $P_{\text{air}}=100$ Torr.

Le spectre PL de nanopoudres de ZnO dopé par une faible quantité de Bi_2O_3 (1%wt), présente un pic principal, caractéristique des excitons libres de ZnO pur (381 nm ; 3,25 eV), ainsi qu'un pic large dû à la présence de Bi_2O_3 dans les nanopoudres (Figure III-104), comparable au pic présent dans les nanopoudres de Bi_2O_3 pur, qui peut être déconvolué en plusieurs pics, comme dans le cas de ZnO pur (voir figure III-103).

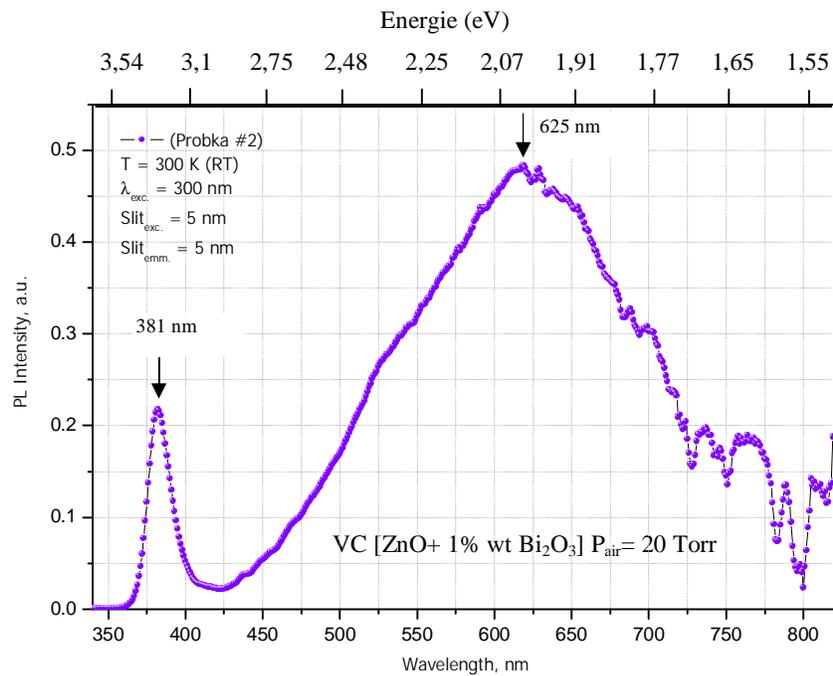


Figure (III-105): PL de nanopoudres de ZnO + 1% wt Bi₂O₃] préparées par SPVD à P_{air}= 20 Torr.

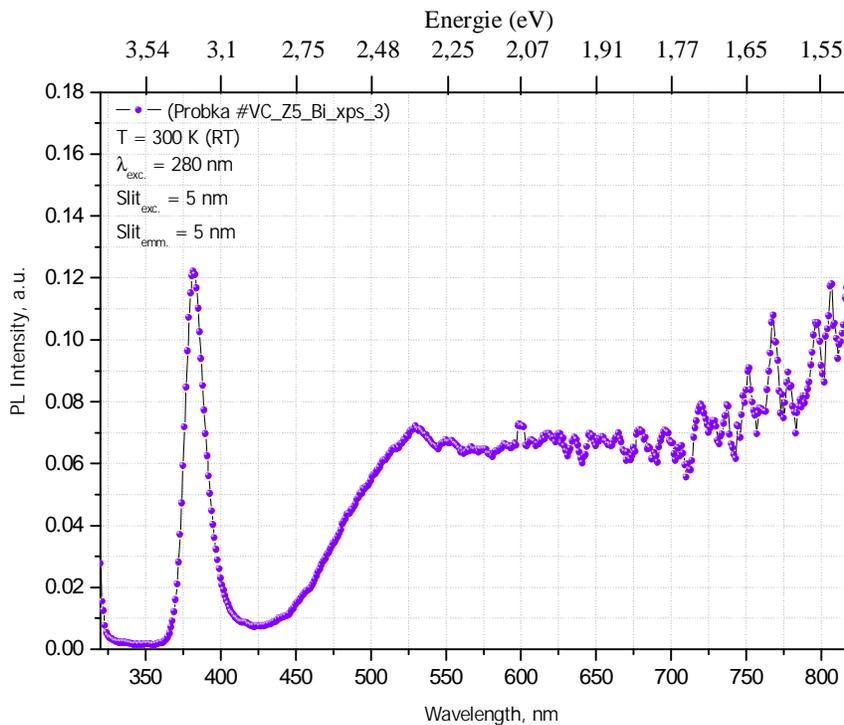


Figure (III-106) : PL de nanopoudres de ZnO + 5% wt Bi₂O₃ préparées par SPVD à P_{air}= 20 Torr.

L'échantillon contenant 5% en poids de Bi₂O₃ a été obtenu dans des conditions similaires à l'échantillon contenant 1% en poids de Bi₂O₃, ainsi les spectres de photoluminescence peuvent être comparés directement. Dans le 5%, un spectre de "bord de bande", relativement peu intense par

rapport au 1%, a été observé. Une PL verte est apparue en même temps qu'une queue à basse énergie dans le rouge, due à l'émission des défauts de ZnO.

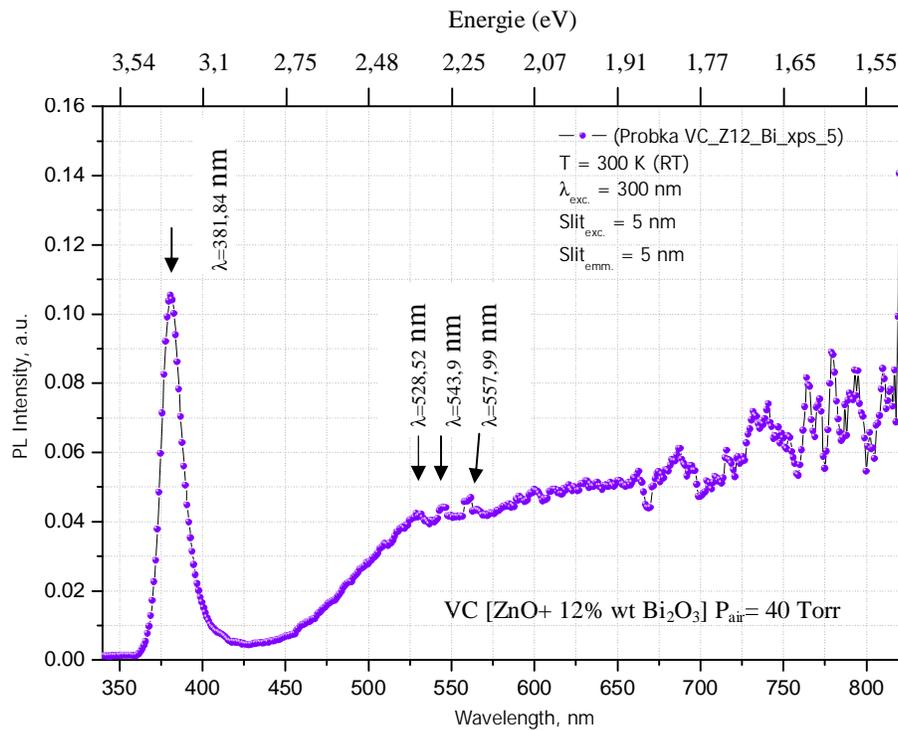


Figure (III-107): PL de nanopoudres de ZnO+ 12% wt Bi₂O₃] préparées par SPVD à P_{air}= 40 Torr.

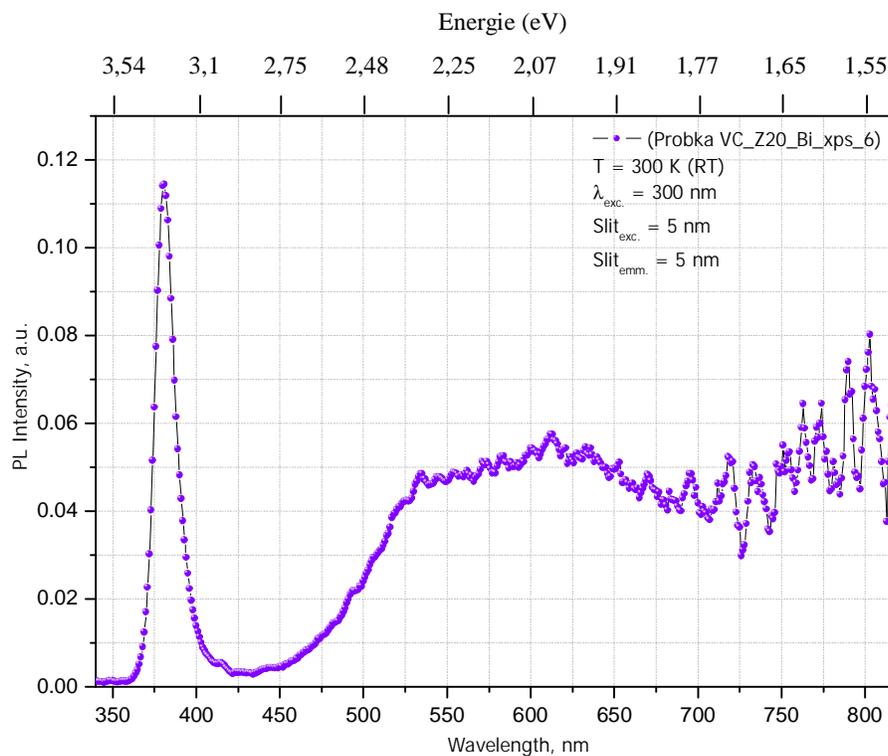


Figure (III-108): PL de nanopoudres de ZnO+ 20% wt Bi₂O₃] préparées par SPVD à P_{air}= 30 Torr.

II-5-c- Influence de la pression d'air sur la Photoluminescence (PL) des nanopoudres de ZnO dopé par Bi_2O_3

On remarque que plus la pression de préparation des nanopoudres de ZnO dopé par Bi_2O_3 influe sur les spectres PL, plus la pression d'air augmente, plus les spectres de PL sont semblable aux spectre de PL des nanopoudres de Bi_2O_3 pur, avec la présence du pic principal de ZnO ($\lambda=380$ nm), mais son intensité diminue au fur et à mesure que la pression augmente pour la même teneur en Bi_2O_3 . (voir les figures III-109 et III-110).

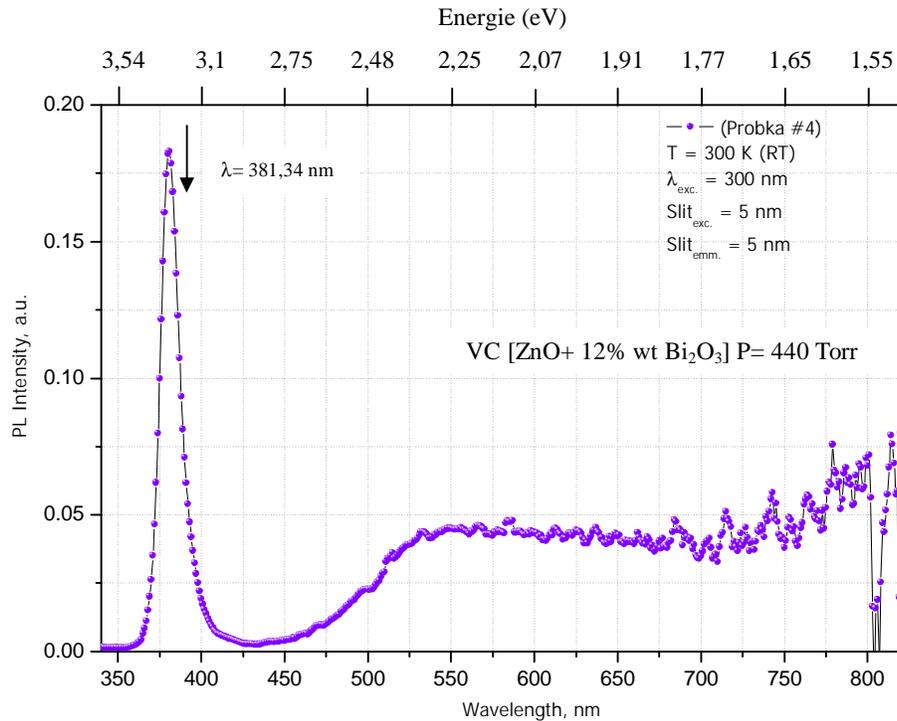


Figure (III-109): PL de nanopoudres de ZnO+ 12% wt Bi_2O_3] préparées par SPVD à $P_{\text{air}}=440$ Torr.

Bien que l'intensité PL soit légèrement plus faible dans les échantillons contenant 1% en poids de Bi_2O_3 , nous pouvons affirmer que cet échantillon est de bonne qualité. On observe une émission PL de bord de bande intense et de faible largeur en énergie en même temps qu'une émission de faible intensité dans le vert liée aux défauts de ZnO. Un tel rapport entre les bandes excitoniques et les bandes de défauts est généralement considéré comme un critère de bonne qualité de l'échantillon. (Figure III- 105).

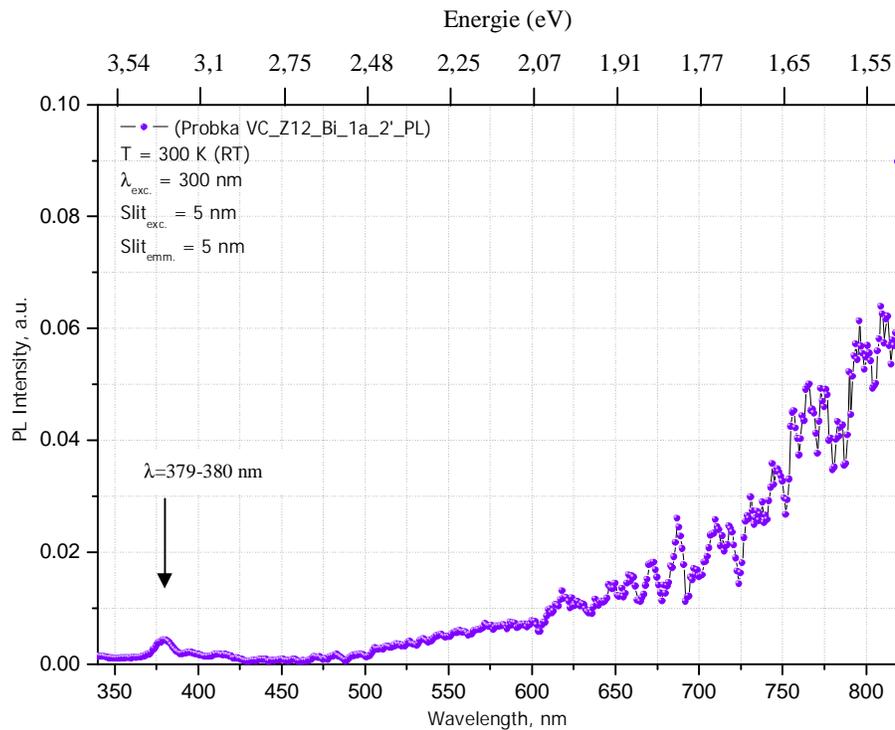


Figure (III-110): PL de nanopoudres de ZnO+ 12% wt Bi₂O₃] préparées par SPVD à P_{air}= 1 atm = 760 Torr.

Les spectres PL de poudres élaborées à pression d'air P=40Torr d'air sont très différents de celui préparé à P = 1 atm (figure III-110), la photoluminescence est dominée par une émission de "bord de bande" ce qui est typique de ZnO. Le spectre est tout à fait semblable à celui obtenu avec l'échantillon contenant 10% en poids de Bi₂O₃.

Les nanopoudres de ZnO dopé par 12% en poids de Bi₂O₃ préparées par SPVD ont un très bon spectre PL de ZnO dominé par une émission de "bord de bande" intense.

Discussion et interprétations des résultats

Dans ce qui suit nous présentons les points essentielles de discussion qui sont :

- 1- Taille et forme des nanophases de ZnO pur (nanopoudres) en fonction de la pression d'air (anisotropie de forme).
- 2- Dépendance des paramètres cristallins de ZnO pur avec la pression d'air.
- 3- Dépendance des nanopoudres de ZnO de la teneur en oxyde de bismuth.
- 4- Vaporisation et Thermodynamique du système ZnO-Bi₂O₃ (Thermocinétique).
- 5- Conductivité électrique des nanomatériaux de ZnO dopé par Bi₂O₃ (effet composite).
- 6- Photoluminescence des nanopoudres de ZnO pur et de ZnO dopé par Bi₂O₃.

1-Dépendance de la taille et de la forme des nanopoudres de la pression d'air

Les résultats de DRX obtenues sur les nanopoudres de ZnO pur obtenues par SPVD, montrent que les pics sont élargis, ce qui indique que la "taille des grains" (dimension des domaines de cohérence) sont nanostructurés, ils varient de 20 à 60 nm. L'étude montre aussi que la taille et la morphologie dépendent de la pression d'air qui règne dans le réacteur SPVD pendant l'élaboration (figure III-8a). La taille augmente avec la pression d'air (figures III-10) et la morphologie passe de la forme arrondie à la forme allongée comme le montrent les figures III-13a et III-13b.

Ces résultats sont confirmés par la microscopie électronique à transmission, avec laquelle on remarque que plus la pression augmente plus la morphologie des grains passe de grains de forme arrondie (équiaxiale) à la forme plus allongée (sous forme d'aiguilles appelées trychites ou whiskers), la direction préférentielle de croissance est la direction [002].

Yoko Suyama et al., 1988 ont montrés que la forme des particules de ZnO, passe de la forme sphérique en forme allongée (tetrapod ou whiskers) et tend à croître dans la direction c quand la taille de particules augmente.

En plus de la dépendance de la taille de grains et de la morphologie des nanopoudres de ZnO pur obtenues par SPVD, de la pression d'air présente dans le réacteur, les paramètres cristallins de ZnO, dépendent aussi de la pression d'air, particulièrement le paramètre c et le volume de la maille, qui sont

supérieurs à ceux donnés par la littérature (Fiches JCPDS) et par rapport à ceux de la poudre de ZnO recuite à 1400°C pendant 48h sous air. (Figures III-11a, III-11b et III-11c).

A partir de ces résultats DRX, nous avons constaté aussi que la taille des grains dépend fortement des directions cristallographiques et que les nanopoudres de ZnO pur présentent l'anisotropie de forme. (figure III-10).

L'interprétation de ces observations semble être difficile, trois possibilités ont été néanmoins examinées :

- Le changement de la stœchiométrie de ZnO
- Un effet anisotrope de la tension superficielle qui apparaît aussi sur la forme des grains.
- Un effet de sous-structure lié à la croissance anisotrope des nanoparticules.
- Le changement de la stœchiométrie dû à la différence de la pression partielle de l'oxygène entre les différentes expériences qui est d'ordre de 20 torr (pressions d'air dans le réacteur varie de 5 torr à 100 torr) ne sont pas assez élevées pour expliquer les changements de paramètres cristallins observés.
- Les efforts anisotropes induits par la tension superficielle et la forme des grains (supposées pour être un cylindre en moyenne) pourraient être tels que le grain serait sous tension le long de l'axe de c, ce qui fait augmenter les efforts avec l'anisotropie de forme.

La forme anisotrope des grains est une évidence expérimentale. Elle implique un mécanisme de croissance de particules dans lequel les défauts sont formés dans les bases des cylindres, si on suppose que les grains sont cylindriques : les boucles de dislocation, défauts de structure..... joue un rôle important. La sous-structure formée peut induire des contraintes changeant la distance moyenne entre les plans dans la direction \hat{c} , cet effet étant plus important quand les nanoparticules sont des whiskers. Les observations en HRTEM montrent que les whiskers sont souvent tordues (figure III-13c) et leur longueur est plus grande que la "taille des grains" moyenne (la taille de sous-structure) déterminée par XRD, ce sont des arguments qui peuvent soutenir une telle hypothèse.

3-dépendance des nanopoudres de ZnO de la teneur en Bi₂O₃

a- cibles

Les spectres de DRX enregistrés sur les cibles de ZnO dopé par x % de Bi₂O₃, obtenues après recuit à 700°C pendant des durées allant de 2h et plus sous air, où la réaction a été établie et l'activité de Bi₂O₃ est réduite, présentent deux phases, une solution solide Zn_{1-x}Bi_xO hexagonale proche de ZnO pur (JCPDS 80-0075), et une phase cubique Bi₃₈ZnO_{58+δ} (δ=0 : JCPDS 42-0183 ; δ=2 : JCPDS 41-0253) (figure III-34).

La formule de cette phase cubique peut être mise sous la forme (Bi_{1-0,025}Zn_{0,025})₂O_{3-0,1} ; elle peut être considérée comme proche de la phase γ-Bi₂O₃. L'intensité des pics DRX qui correspondent à la phase Bi₃₈ZnO_{58+δ}, augmente avec la teneur en oxyde de bismuth dans les cibles. Par contre les pics qui correspondent à la solution solide Zn_{1-x}Bi_xO varient peu. Ceci indique que l'on a atteint la limite de solubilité du bismuth dans la solution solide. Selon les études de Hwang et Masson 1994 et Guha 2004 (figures I-23a et I-23b), cela justifie que la température caractéristique de formation des nanopoudres est toujours la même dans ces expériences.

b- nanopoudres de ZnO dopé par Bi₂O₃

Les spectres DRX enregistrés sur les nanopoudres de ZnO dopés par Bi₂O₃ préparés par SPVD, ont montré la présence de deux solutions solides : une riche en Bi₂O₃ (Bi_{7,65}Zn_{0,35}O_{11,83}), similaire à la phase β-Bi₂O₃, qui est connue pour sa métastabilité (Onreabroy W. et al.2006 ; Medernach J.W. and Snyder R.L., 1978) et l'autre phase riche en ZnO (Zn_{1-x}Bi_xO).

La présence de la phase β-Bi₂O₃ dans le système ZnO-Bi₂O₃ est due au mode de refroidissement des nanopoudres hors équilibre, ce qui le conduit à une « trempe » vers la température ambiante, l'autre possibilité est que Bi₂O₃ forme une solution solide limite pendant le traitement à haute température qui devait stabiliser la structure β de Bi₂O₃. (W.Onreabrey et al. 2006).

c- Morphologie des nanopoudres de ZnO dopé par Bi₂O₃

Les nanopoudres de ZnO dopé par l'oxyde de bismuth (Bi₂O₃), présentent un effet contraire, plus la teneur en Bi₂O₃ augmente, plus les grains passent de formes de whiskers pour ZnO pur à des formes arrondis pour ZnO dopé à 20 % wt Bi₂O₃, comme le montre les figures obtenus par HRSEM (figures III-51 à III-56) et par HRTEM (figure III-61 à 64).

En comparant la morphologie de nanopoudres de Bi₂O₃ préparés par SPVD, qui est sphérique (figure III-51) à celle de ZnO pur (figures III-51, III-61) qui se présente la plupart de temps sous forme de

whiskers, nous avons remarqué que plus la teneur en Bi_2O_3 augmente, plus les nanopoudres de ZnO dopé tendent vers la forme de Bi_2O_3 pur (figure III-51).

La préparation des nanopoudres de ZnO dopé par Bi_2O_3 dépend aussi de la pression, l'analyse par XPS montre que les nanopoudres de ZnO dopées par Bi_2O_3 sont plus riche en Bi_2O_3 , quand la pression augmente, ceci pouvait être expliqué par la thermocinétique (diagrammes de volatilité, analyse de la composition de vapeurs, paragraphe I-1-c), les calculs de la taille des grains ont montrés qu'elles dépendent de la teneur en Bi_2O_3 pour différentes directions.

L'analyse par XPS montre aussi que les nanopoudres de ZnO dopées par Bi_2O_3 sont contaminées par le carbone (voir les figures III-44a), ce résultat est confirmé par l'infrarouge (figures III-50). La présence du carbone de contamination dans les poudres est dû à leur contact avec l'air, (leur surface spécifique est importante, ce qui implique une réactivité importante de ces nanopoudres), leur séjour à l'air libre transforme l'oxyde de bismuth présent dans ces poudres carbonate de bismuth comme le montre le spectre de DRX donnée par la figure III-49.

4-Thermocinétique du système ZnO-Bi₂O₃.

L'élaboration par SPVD de ZnO avec ajout de Bi_2O_3 , dépend des pressions de vapeurs des éléments Bi et Zn à différentes températures, de l'atmosphère qui règne dans le réacteur solaire et de la vitesse de refroidissement des agrégats et nanoparticules constituant les fumées que l'on collecte. Nous avons remarqué que pendant la vaporisation du système ZnO- Bi_2O_3 , l'oxyde de bismuth se vaporise en premier lieu et les vapeurs formées se déposent sous formes d'une "couche jaune" sur les parois froides, ensuite se déposera l'oxyde de zinc. Ceci peut s'expliquer par la « thermocinétique » du système.

D'après les diagrammes d'Ellingham (figure I-25b), l'oxyde de bismuth est moins stable que l'oxyde de zinc. Nous avons construit avec un logiciel thermodynamique (HSC) des graphes qui donnent la composition de la vapeur en Bi(g) , Zn(g) , O(g) et $\text{O}_2(\text{g})$ en fonction de la température et en fonction de la pression imposée au système. Les résultats montrent un exemple de la figure I-28 correspondant à une pression totale de 50 Torr dans le réacteur, que l'oxyde de bismuth se décompose le premier vers 600°C sous forme BiO(g) , qui se décompose lui-même en Bi(g) à la température de 1100°C. A une température très proche de 1100°C, ZnO se décompose pour donner du zinc Zn(g) .

Au cours du processus de SPVD, pendant la montée en puissance du réacteur (ouverture des volets) (annexe 6), l'oxyde de bismuth se vaporise donc le premier. Si la vitesse de montée en température est trop lente : la cible s'appauvrit en oxyde de bismuth et BiO ou Bi(g) seront dominants dans la phase vapeur. A des températures supérieures à 1300°C, c'est Zn(g) qui sera le composant

dominant de la phase vapeur. Pour conserver une phase vapeur de composition définie par la composition de la cible, il faut que la cible monte très rapidement en température au dessus de 1400°C.

La formation des nanopoudres et leur composition dépend ensuite de la température à laquelle se forment les agrégats constituant la fumée visible à l'œil. A haute température les fumées auront une composition proche de celle de la cible. Dans les zones de plus basse température, elles seront plus riches en bismuth. Un même agrégat formé à haute température pourra croître et s'enrichir en bismuth au cours du refroidissement. La valeur du gradient de température entre la zone de germination des agrégats, près de la cible, et les zones dont les températures sont inférieures à 600°C est l'un des paramètres pertinents pour la détermination de la composition des nanopoudres. Pour connaître mieux l'influence de ce paramètre des simulations numériques seraient sans doute utiles.

Les observations expérimentales peuvent donc bien s'expliquer par le fait que la montée en température étant relativement lente, les fumées sont initialement riches en bismuth et qu'après un certain temps, la cible s'étant appauvrie en bismuth et la température ayant augmenté, les fumées sont riches en oxyde de zinc.

5- Conductivité électrique des nanomatériaux de ZnO dopé par Bi₂O₃ (Effet composite)

Comme la conductivité électrique de ZnO est électronique, la conductivité ionique mesurée sur des nanomatériaux à base de ZnO dopé à Bi₂O₃ est dû essentiellement à la présence de Bi₂O₃ connu pour sa bonne conductivité ionique (annexe 1) (Harwing H.A. and Gerards A.G., 1978); ce nanomatériau est composé de 15% wt de Bi₂O₃ initialement à l'état de poudre, après frittage à 800 °C pendant 2h sous air, la composition a changé, et l'analyse XPS a donné une valeur approximative de Bi₂O₃ de l'ordre de 55 % wt. Cette conductivité importante par rapport aux différentes phases de Bi₂O₃, (figure III-102), pourrait être due à l'effet composite formé entre ZnO et Bi₂O₃ (Chowdhary P., 1985; Shahi K. et Wagner J.B., 1984). Cet effet est dû à la présence des nanoparticules de Bi₂O₃ dans la matrice de ZnO.

7- Photoluminescence de nanopoudres de ZnO pur et de ZnO dopée par Bi₂O₃.

Le spectre de photoluminescence (PL) de ZnO pur présente un pic d'émission principal situé autour de $\lambda = 380$ nm (3,26 eV), attribué par plusieurs auteurs soit à la recombinaison des excitons correspondant à l'émission PL de "bord de bande" de ZnO (Xu.C.X. et al., 2004), ou à la présence des défauts intrinsèques de ZnO (Zn_i), (Xu P.S., 2003). L'observation de l'émission bleue intense dans quelques échantillons est assez étonnante et prometteuse pour certaines applications.

La présence d'une large bande due aux niveaux profonds autour de 500 nm (émission verte) qui est propre aux nanomatériaux (Park J. et al., 2003), est due à la présence de lacunes d'oxygène (Wang J. et Gao L., 2004), qui sont des centres de recombinaison radiatives.

Nous avons observé de grandes différences entre les spectres d'émission PL des différents échantillons dopés par Bi_2O_3 . De façon générale l'addition de Bi_2O_3 accroît l'intensité de la photoluminescence, en particulier, l'émission de « bord de bande » intense apparaît lorsqu'on dope par Bi_2O_3 . Son intensité décroît lentement lorsque la concentration en Bi_2O_3 croît, mais cet effet est assez faible. Par contre l'intensité de la bande de photoluminescence due aux niveaux profonds (défauts dans les bandes du bleu au rouge) est influencée par la concentration de Bi_2O_3 , plus la teneur en Bi_2O_3 croît, plus l'intensité de cette bande décroît. Ceci peut être expliqué par la recombinaison des défauts intrinsèques de ZnO avec les défauts intrinsèques de Bi_2O_3 .

Conductivité électrique des différentes phases de Bi_2O_3

Il existe de nombreux matériaux composés de bismuth et d'oxygène tels que : Bi_7O_3 , BiO , Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{O}_{2,3-2,4}$, $\text{Bi}_2\text{O}_{2,7-2,8}$, Bi_3O_5 , Bi_4O_5 , Bi_4O_7 , Bi_2O_5 , etc. Le diagramme de phase de Bi-O n'est pas disponible dans la littérature. Cependant les principales phases du système Bi-O, ainsi l'oxyde de bismuth peut se présenter sous plusieurs formes, lesquelles sont rassemblées dans le tableau suivant :

Phase	Composition en % d'atomes d'oxygène	Groupe d'espace	Groupe d'espace (Références JCPDS)
Bi	0	$R\bar{3}m$ (166)	85-1330
BiO	50	$R\bar{3}m$ (160)	27-0054
$\text{Bi}_2\text{O}_{2,7-2,8}$	58	I4/mmm (139)	75-0993
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	60	$Pn\bar{3}m$ (224)	27-0052
$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	60	$Fm\bar{3}m$ (225)	77-2008
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	60	$P4_21C$ (114)	78-1793)
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	60	$C2/c$ (15)	83-0410

Tableau (A1-1) : Fiche de données de la composition des composés

La structure de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 a été étudiée pour la première fois par diffraction de rayons X, par Sillen 1937 où il a mis en évidence la polymorphisme de cet oxyde. Il a observé et proposé les structures pour les quatre phases de Bi_2O_3 :

- la phase α , stable à basse température, dont la structure est monoclinique,
- la phase δ , stable à haute température, dont la structure est cubique,
- les phases intermédiaires β et γ qui apparaissent suivant le mode de refroidissement et dont les structures sont respectivement tétragonale et cubique.

Vers 1950, (R.Mansfiel 1949, puis Hauff et Peters 1952) ont étudié la conductivité de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. La conductivité, essentiellement électronique, est de type p à température ambiante et de type n à partir de 550°C.

Gattow et Schroeder (1962) ont montré que la phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est cubique à faces centrées (cfc), et que $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a un sous réseau d'ions oxygène avec une occupation statistique des sites (facteur d'occupation de 75 %).

Willis (1964) a proposé une autre version de la structure en adaptant le modèle précédant : en remplaçant chaque site anionique dans la structure fluorite par quatre sites équivalents déplacés dans la direction $[111]$ à partir de la position idéale. Il a émis l'hypothèse que les ions oxygène occupent ces sites statistiquement avec un facteur d'occupation de 3/16 (Figure A1-1). Ce serait alors cet important niveau de désordre qui serait responsable de la conductivité des ions d'oxygène exceptionnellement élevée.

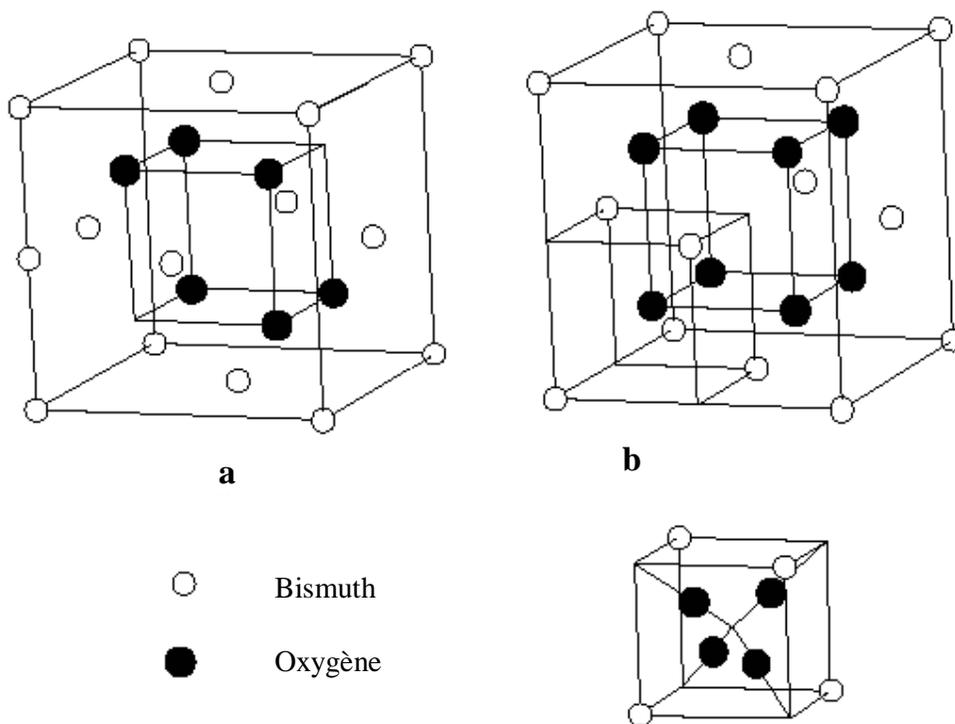


Figure (A1-1) : Modèles de structure de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$; a- Modèle de Sillen ; b- Modèle de Gattow ; c- Modèle de Willis.

Takahashi et al (1972), ont étudié la conductivité de Bi_2O_3 . Ils ont observé une conductivité électronique pour $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, et une conductivité principalement ionique pour la phase de haute température $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Ils ont aussi constaté une augmentation de la conductivité d'un facteur trois lors de la transition à basse température entre la phase α et la phase δ .

En 1978, la polymorphisme de Bi_2O_3 a été étudié en détail par Harwing où il a précisé en particulier que seule, la phase δ de Bi_2O_3 présente une conductivité ionique exceptionnelle (de 10 à 100 fois supérieure à celles des autres oxydes). (Voir figure A1-2).

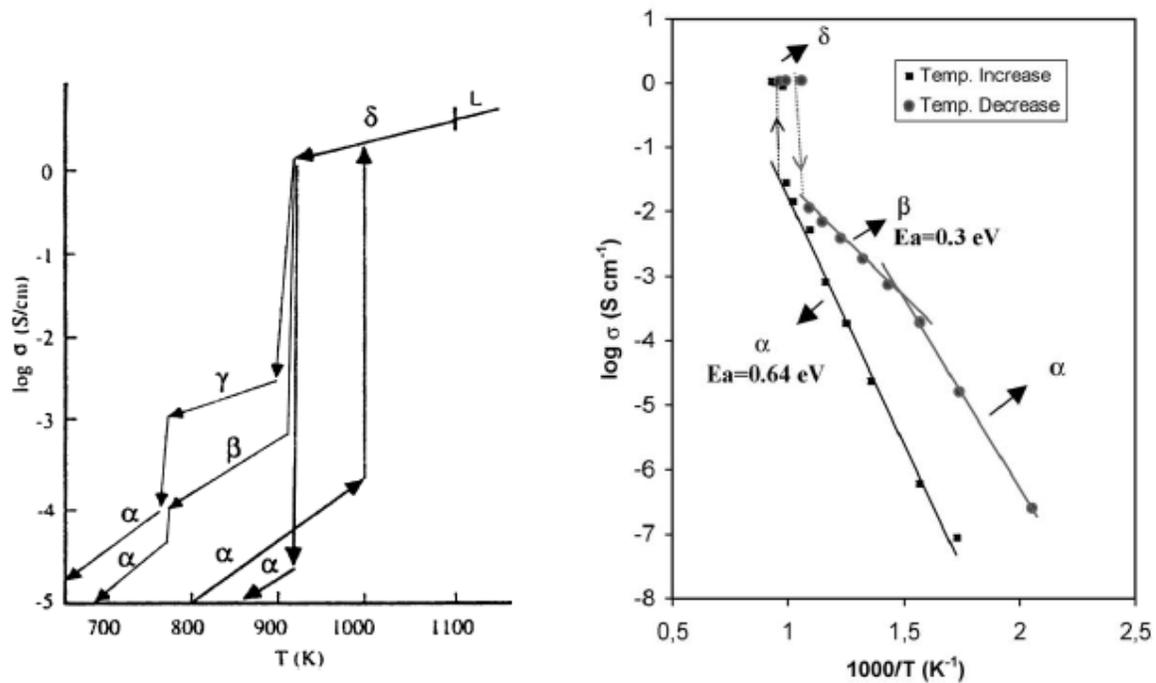


Figure (A1-2) : Conductivité électrique de Bi_2O_3 , $\log \sigma$ en fonction de la température.

(N.M.Sammes et al. 1999) ont mesuré les coefficients de dilatation pour les différentes phases de l'oxyde de bismuth (voir tableau A1-2).

Température (°C)	Coefficients de dilatation ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)			
	α	β	γ	δ
100-200	12,2	-	-	-
200-400	12,4	-	-	-
400-575	14,2	-	-	-
575-675	14,8	-	-	-
675-750	-	-	-	43,6
Temp. ambiante	-	-	-	22,6/22,5
25-730	11,0	-	-	-
730-825	-	23,0	-	-
640-25	-	-	20	-
650-500	-	-	-	24

Tableau A1-2 : Coefficients de dilatation des différentes phases de Bi_2O_3 .

Transition	Levin et Mc Daniel(1962)	Gattow et Schroder(1962)	Gattow et Schutz (1964)	Levin et Mc Daniel(1965)	Rao et al.(1969)	Harwing et Gerards (1979) (DTA)	Harwing et Gerards(1979) (TGA)
$\alpha \rightarrow \delta$	-	717	710-740	730	727	729	730
$\delta \rightarrow \text{L}$	825	824	842	825	-	824	-
$\delta \rightarrow \beta$	-	-	660-640	-	630	650	649
$\beta \rightarrow \delta$	-	-	-	-	-	662	667
$\beta \rightarrow \alpha$	-	-	640-630	-	543	652-534	576-497
$\delta \rightarrow \gamma$	-	-	-	-	-	639	643
$\gamma \rightarrow \delta$	-	-	-	-	-	663	652
$\gamma \rightarrow \alpha$	-	-	-	-	-	639-543	604-562

Tableau A1-3 : Températures de transition des différentes phases de Bi_2O_3 données par différents auteurs.

Phase	Domaine d'existence (°C)	Conductivité à 600°C (S.cm^{-1})	Conductivité à 650°C (S.cm^{-1})
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	0-730	10^{-4}	3.10^{-4}
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	648 et < 500 500 et < 663	10^{-3}	2.10^{-3}
$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	650 < 600	3.10^{-3}	5.10^{-3}
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	> 730	-	1

Tableau A1-4 : Paramètres de la conductivité électriques observées de différentes phases de Bi_2O_3 donnés par différents auteurs.

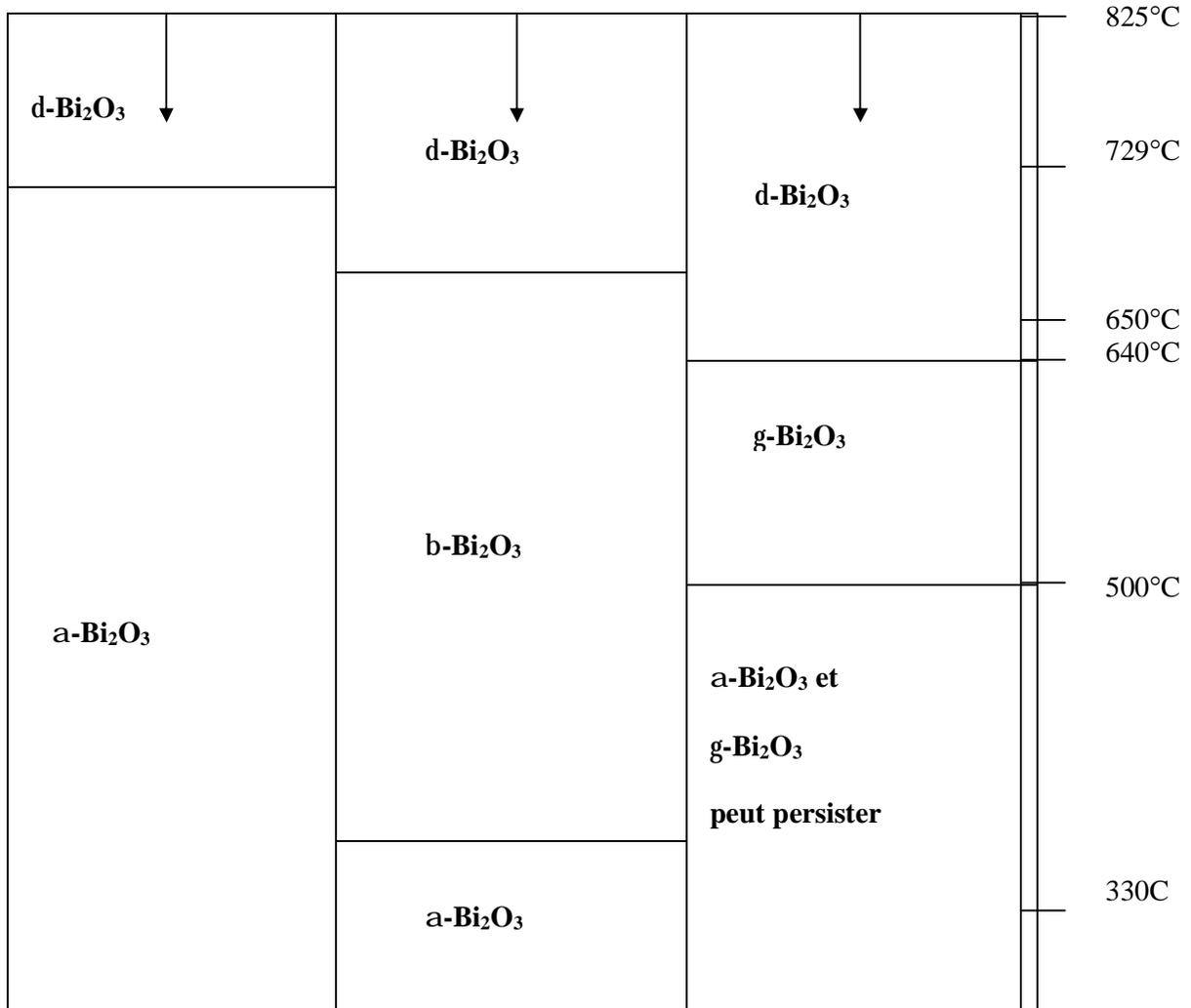


Figure (A1-2) : Température de transformation des différentes phases de Bi_2O_3 .

Les zones de stabilité des phases pures de Bi_2O_3 sont présentées sur la figure (A1-3). A partir de cette figure, nous constatons que $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ n'existe qu'entre 729°C et 825°C, la température de fusion de Bi_2O_3 . en dessous de 729°C, la phase δ se transforme en la phase basse température α . Une importante hystérésis thermique est habituellement observée en refroidissant la phase δ , et l'une des deux intermédiaires (β et γ), selon le mode de refroidissement employé, peut également être formée. Ensuite, en refroidissant davantage, ces deux phases se transforment vers 500°C en phase α pour la transition γ en α et à 330°C pour celle de β en α . (H.A.Harwing, 1977).

La structure de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, les couches d'ions bismuth parallèles au plan (100) de la maille monoclinique (figure A1-4), sont séparées par des couches d'ions oxygène ; la structure est une structure fluorite lacunaire ordonnée avec un quart des sites oxygènes libres.

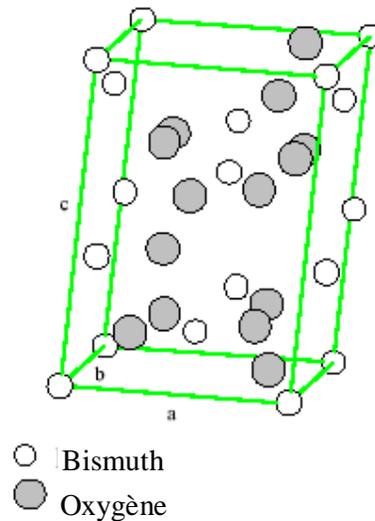


Figure (A1-4) : Modèle de la structure de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

La transition vers la phase β qui est tétragonale (Figure A1-5), peut être observée à 650°C en refroidissant à partir de la température de fusion ou de la phase de haute température δ . Le $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tétragonal à une structure fluorite lacunaire tordue avec des sites vacants ordonnés dans le sous réseau oxygène orienté dans la direction $[001]$. La phase g cubique centrée peut aussi être observée à 629°C en refroidissement à partir de la température de fusion ou de la phase haute température d. Cette phase g persiste souvent à température ambiante. Il est probable que la formation des phases soit affectés par des traces d'impuretés.

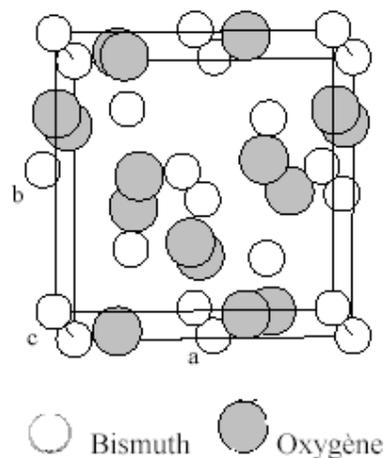


Figure (A1-5) : Modèles de la structure de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

La conductivité des phases α , β , γ et δ a été systématiquement mesurée par Harwing (H.A.Harwing, 1977). La conductivité électrique de Bi_2O_3 augmente 100 fois lors de la transition de α vers δ à 729°C . dans le sens du refroidissement, une hystérésis peut se produire et la transition aux phases intermédiaires β et γ est observée à 650°C et à 640°C respectivement.

La transition à partir de la phase intermédiaire vers la phase stable α se produit à différentes températures selon la méthode de refroidissement. La conductivité totale de la phase α de Bi_2O_3 est dominée par la conductivité électronique ; les trous sont les porteurs des charges mobiles. Les concentrations de défauts électroniques sont déterminées par les impuretés. Ces propriétés sont observées à partir de la température ambiante jusqu'à la transition, de la phase α vers δ . dans la gamme des températures 650°C - 729°C , une augmentation rapide des lacunes en oxygène conduit à un accroissement de la conductivité ionique. Dans les phases β et γ , la conductivité est majoritairement ionique. (H.A.Harwing, 1978).

Selon (H.A.Harwing, 1978), δ - Bi_2O_3 exhibe une forte conductivité ionique avec des ions oxygène mobiles comme porteurs majoritaires de charge. Ceci est en accord avec les résultats de mesure de la force électromotrice et des mesures de transport de (Takahashi et al. 1978). La conductivité de la phase δ est indépendante de la pression partielle d'oxygène au moins en dessous de 10^{-3} Pa.

Shuck (1985) confirme dans ses travaux que les phases β , γ et δ ont une conductivité essentiellement ionique.

Mairesse (1993) a donné les raisons de la forte conductivité ionique de δ - Bi_2O_3 :

- un site oxygène sur quatre est vacant dans la structure type fluorite,
- la conductivité électronique de Bi^{3+} est caractérisée par la présence d'une seule paire d'électrons $6s^2$, qui mène à une forte polarité du réseau de cations qui favorise la mobilité des ions d'oxygène,
- Les ions Bi^{3+} ont une capacité particulièrement importante d'adaptation à l'environnement d'oxygène fortement désordonné.

Bien que la phase δ de Bi_2O_3 présente la plus grande conductivité d'ions oxygène connue jusqu'ici, son utilisation est limitée vu que cette phase est stable seulement dans une étroite gamme de températures 729 - 825°C , et qu'elle est facilement réductible en Bi métallique pour des faibles pressions d'oxygène.

Nomenclature des échantillons analysés par XPS :

Rap1212	SASI	PROMES	Description des échantillons (SPCTS)
ZnO	VCZnOX0	VCZnOP	ZnO pur
VCZ01Bi	VCZ01BiX0	VCZ1Bi	ZnO + 1 % wt Bi ₂ O ₃
VCZ05Bi	VCZ05BiX0	VCZ1Bi	ZnO + 5 % wt Bi ₂ O ₃
VCZ10Bi	VCZ10BiX0	VCZ1Bi	ZnO + 10 % wt Bi ₂ O ₃ (440Torr)
VCZ12Bi	VCZ12BiX0	VCZ1Bi	ZnO + 12 % wt Bi ₂ O ₃
VCZ20Bi	VCZ20BiX0	VCZ1Bi	ZnO + 20 % wt Bi ₂ O ₃
Bi ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃ X0	Bi ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃ pur

Tableau (A2-1) : Nomenclature et description des échantillons

Calcul de la densité des frittés

1- Mesure de la masse spécifique par la méthode d'Archimède

La densité se définit comme le rapport, à une température donnée, de la masse spécifique de l'échantillon et la masse spécifique de l'eau, dans le cas des solides et des liquides. C'est une grandeur sans unité. La masse spécifique est définie par le rapport de la masse de l'échantillon au volume de cet échantillon. L'unité est le g/cm^3 de préférence à l'unité MKSA qui est le Kg/m^3 .

Détermination :

Différentes méthodes sont utilisées pour déterminer la densité, les plus courantes sont la pycnométrie, la méthode de poussée hydrostatique dans le tétrachlorure de carbone (CCl_4).

La première méthode a été utilisée. Le solvant CCl_4 a été retenu pour les caractéristiques suivantes qu'il possède :

- Ø C'est un corps inerte pas trop volatile.
- Ø Il possède une faible viscosité, par conséquent il mouille bien.
- Ø Sa masse spécifique est connue avec précision en fonction de la température.

Néanmoins, il ne faut pas oublier de le manipuler avec précaution (CCl_4 est un poison).

Mesure :

$$\rho(\text{CCl}_4)(T) = 1.5940 - 1.9 \cdot 10^{-3}(T-20)$$

Avec T la température ambiante.

La masse volumique de l'échantillon se détermine par trois pesées :

- Ø La masse du pycnomètre plein du liquide $m_1 = m_{\text{pig}} + m_{\text{liq}}$
- Ø La masse de l'échantillon seul $m'_2 = m_{\text{ech}} = m_2 - m_1$
- Ø La masse du pycnomètre plein de liquide avec l'échantillon immergé dedans

$$m_3 = m_{\text{pig}} + m_{\text{ech}} + m_{\text{liq}} - \Delta_{\text{mliq}}$$

La masse de liquide en moins est : $\Delta_{\text{mliq}} = \rho_{\text{liq}} \cdot V_{\text{ech}} = \rho_{\text{liq}} / \rho_{\text{ech}} * m_{\text{ech}}$

De la combinaison de ces quatre équations on extrait ρ_{ech}

$$\rho_{\text{ech}}(T) = m'_2 / (m_1 + m'_2 - m_3) * \rho_{\text{liq}}(T)$$

2-Détermination de la densité après frittage en utilisant une relation empirique

Pour un matériau fritté, on peut déterminer sa densité, ou sa masse spécifique en utilisant la relation empirique donné par : (Kobayashi K. et al., 1987 ; German R. M., 1995)

$$d_c = d_o \left(1 - \frac{\Delta m}{m_o}\right) \left(\frac{V_i}{V_f}\right)$$

où d_o : représente la densité initiale c-à-d à cru.

V_i : représente le volume initial de la pastille.

V_f : représente le volume final de la pastille.

ou bien , en remplaçant le volume par : $V = p \left(\frac{j^2}{4}\right) e$

Cette densité est donné encore par la formule suivante :

$$d_c = d_o \left(1 - \frac{\Delta m}{m_o}\right) \left(\frac{j_i}{j_f}\right)^2 \left(\frac{e_i}{e_f}\right)$$

où : $\frac{\Delta j}{j_o}$: représente le retrait suivant le diamètre rapporté au diamètre initial avant frittage.

$\frac{\Delta e}{e_o}$: représente le retrait suivant l'épaisseur de la pastille rapporté à son épaisseur initiale avant frittage.

$\frac{\Delta m}{m_o}$: représente la perte de masse rapportée à la masse initiale avant frittage.

d_c : représente la densité calculé à partir de la relation empirique qui fait intervenir le retrait en diamètre , en épaisseur et de la perte de masse.

Diffraction des rayons X (DRX)

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur et de phase cohérente. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitudes très faibles dans le cas de la diffusion par un atome ou un électron. En revanche la diffusion par la matière, c'est-à-dire un ensemble d'atome, entraîne l'interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde, dite diffractée, dépend de la structure atomique de la matière. Les directions pour lesquelles les ondes émises sont en phase sont régies par les conditions de Laue.

Exploitation des spectres

a) Détermination des éléments présents dans l'échantillon

Chaque composé possède un spectre qui lui est propre, c'est-à-dire des pics de diffraction caractéristiques. En indexant chaque pic (détermination des indices hkl correspondant à chaque angle de diffraction θ) et en comparant avec des spectres de référence (Fiche JCPDS), il est possible de déterminer la structure et la nature des composés.

b) Détermination des paramètres de maille

Si on connaît la longueur d'onde des rayons incidents, la mesure de θ permet, à partir de la relation de Bragg, de déterminer les distances interréticulaires dans le cristal et donc les paramètres de maille.

c) Détermination de la taille des domaines cohérents de diffraction

L'analyse de la forme et de la position des profils de raies de diffraction des rayons X dans les diagrammes de poudre, constitue une technique d'investigation des structures, textures et propriétés des solides bien cristallisés ou à une organisation cristalline imparfaite. Elle permet notamment la détermination de la dimension des domaines homogènes de diffraction cohérente dans les solides divisés.

C'est en 1918 que Scherrer établit la relation existant entre la largeur des raies de diffraction des rayons X et la taille moyenne des cristallites. Depuis, les méthodes d'interprétation se sont considérablement améliorées, grâce à des auteurs tels que Laue, Wilson, Bertaut, Warren, Langford, Louër

En 1949, un autre résultat fut démontré par Bertaut, la possibilité de déterminer les fonctions de répartition des diamètres cristallins par analyse des profils de raies de diffraction des rayons X. Cette opération est généralement délicate, en raison de la propagation d'erreurs liées aux conditions

expérimentales. Toute fois, les progrès dans le domaine des calculateurs électroniques ont permis, depuis ces dernières années, le développement de procédés de correction de ces perturbations.

Origine des profils de raies

a- Conditions géométriques de la diffraction

Les conditions géométriques de diffraction des rayons X sont exprimées par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \lambda \dots\dots\dots A4-1$$

où la distance réticulaire d des plans diffractants d'un réseau cristallin est reliée à l'angle 2θ entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi par ces plans, λ étant la longueur d'onde du rayonnement.

Cette formulation implique la réalisation de trois conditions :

- 1- Les dimensions du cristal sont considérées infinies par rapport à la distance entre deux centres diffractants en position adjacente.
- 2- Un ordre tridimensionnel parfait existe dans la structure du cristal.
- 3- La source ponctuelle émet des rayons X monochromatiques de longueur d'onde λ ;
l'échantillon a des dimensions négligeables et le détecteur est ponctuel.

Alors l'intensité diffractée est une distribution de Dirac située à un angle 2θ par rapport au faisceau incident.

b- Elargissement des raies de diffraction X

Lorsque aux moins l'une des trois conditions énoncées ci- dessus n'est satisfaite, les raies s'élargissent.

La condition 1 est en défaut lorsque les cristallites (ou plus précisément les domaines homogènes de diffraction cohérente) présentent des dimensions inférieures à $1 \mu\text{m}$ perpendiculairement aux plans diffractants considérés. La condition 2 est en défaut lorsque l'ordre tridimensionnel n'est pas respecté dans le cristal; ça sera le cas des solides à organisation cristalline imparfaite, ou ayant subi une déformation plastique. La condition 3 n'est jamais vérifiée.

En résumé, les profils de raies observés au moyen d'un diffractomètre à poudre sont la résultante de trois composantes :

- Le profil de raie d'émission de l'anticathode
- Les aberrations géométriques de l'appareillage.
- Le profil de raie de diffraction X de l'échantillon.

Chacun de paramètres caractérisant l'élargissement d'une raie de diffraction des rayons X peut être relié aux dimensions des domaines homogènes de diffraction cohérente ou aux distorsions affectant la périodicité du réseau. (LE Bail A., 1976)

Méthodes d'analyses des profils de raies de diffraction rayons X

Il existe plusieurs méthodes d'analyse des profils de raies de diffraction X. ces méthodes supposent qu'une raie de diffraction de rayons X expérimentale est le produit de convolution d'un profil instrumental et d'un profil structural correspondant au matériau analysé.

Lors des calculs, une déconvolution du profil instrumental s'impose en utilisant une poudre étalon analysée dans les mêmes conditions que l'échantillon.

Les étapes de la détermination de la fonction instrumentale

Un préalable indispensable à toute analyse microstructurale est la mesure soignée de la fonction instrumentale. Cette étape requiert l'emploi d'un échantillon de référence qui doit idéalement présenter les caractéristiques suivantes :

- être chimiquement et structuralement bien caractérisé,
- être aisément disponible en quantités suffisantes et reproductibles,
- ne présente aucun défaut cristallin susceptible de créer un élargissement du profil de diffraction,
- fournir un nombre suffisant de pics de diffraction intenses afin de fournir une fonction instrumentale facilement interpolable.

En cas de l'absence d'un standard certifié disponible commercialement, on pourra suivre la recommandation de D.Louër et utiliser un autre produit qui possède les caractéristiques indiquées ci dessus,

Cette étape conduit à déterminer la variation de la largeur (FWHM) et de la forme des raies en fonction de l'angle de diffraction 2θ .

L'étape suivante consiste à déterminer la largeur de chacune des raies de l'échantillon à étudier, en utilisant les mêmes conditions de mesure que pour l'échantillon de référence. La comparaison de la variation angulaire de ces largeurs avec la fonction instrumentale permet de détecter la présence d'un élargissement mesurable. La suite de la procédure comportera alors :

- la correction des effets instrumentaux
- le tracé de Williamson-Hall afin de vérifier l'origine de l'élargissement observé.

L'analyse de la microstructure à partir des profils de diffraction demeure une tâche longue et ne saurait être considérée comme un travail de routine. Elle reste cependant une étape essentielle dans de nombreux domaines de la science des matériaux.

Précisons dès maintenant que c'est par abus de langage que l'on dit mesurer la taille des cristallites. En réalité, c'est la taille des domaines cohérents de diffraction associés à différents angles θ que l'on mesure. En effet, si le grain n'est pas sphérique, la taille mesurée est en fait la dimension du grain dans la direction perpendiculaire à la famille de plans (hkl) considérée. Ceci étant dit, nous

emploierons souvent dans ce qui suit le terme de grains, en gardant à l'esprit qu'il n'est pas rigoureusement exact.

Méthodes d'analyses des profils de raies de diffraction rayons X

Il existe plusieurs méthodes d'analyse des profils de raies de diffraction X. ces méthodes supposent qu'une raie de diffraction de rayons X expérimentale est le produit de convolution d'un profil instrumental et d'un profil structural correspondant au matériau analysé.

Lors des calculs, une déconvolution du profil instrumental s'impose en utilisant une poudre étalon analysée dans les mêmes conditions que l'échantillon.

L'intensité $I(x)$ d'une raie est généralement considérée comme un produit de convolution de fonctions de type Gaussien et de fonctions de type Cauchy-Lorentz.

$$\text{Type Cauchy-Lorentz : } I_c(x) = I_c(0) \frac{\beta_c^2}{\beta_c^2 + (\pi x)^2} ; \quad \varphi_c = \frac{B_c}{\beta_c} = \frac{2}{\pi} = 0,64 \dots \dots \dots \text{A4-2}$$

$$\text{Type Gaussien : } I_g(x) = I_g(0) \exp\left(\frac{-\pi x^2}{\beta_g^2}\right) ; \quad \varphi_g = \frac{B_g}{\beta_g} = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} = 0,94 \dots \dots \dots \text{A4-3}$$

où - la variable x représente la différence $(\theta - \theta_0)$ avec θ_0 la position angulaire du centre du pic de diffraction.

- β_c et β_g sont respectivement les composantes Cauchy-Lorentz et Gauss de la largeur intégrale exprimée en radians.
- B_c et B_g composantes Cauchy-Lorentz et Gauss de la largeur à mi-hauteur exprimée en radians.
- β_c^* et β_g^* sont les composantes Cauchy-Lorentz et Gauss, de la largeur intégrale, exprimées dans le réseau réciproque en \AA^{-1} ; Elles sont calculées par les expressions :

$$\beta_c^* = \beta_c \frac{\cos \theta}{\lambda} \quad \text{et} \quad \beta_g^* = \beta_g \frac{\cos \theta}{\lambda} \dots \dots \dots \text{A4-4}$$

$\varphi = \frac{B}{\beta}$ est appelé le facteur de forme de la raie.

Dans le cas d'une raie de type Cauchy-Lorentz $\varphi = 0,64$, tandis que pour une raie de type Gauss $\varphi = 0,94$. Par contre, le facteur de forme prend des valeurs intermédiaires lorsque les deux fonctions contribuent dans la forme du pic.

Le type de correction apporté lors du calcul des paramètres structuraux dépendra de la valeur du facteur de forme. Pour cela, trois corrections sont possibles selon que le facteur prend les deux valeurs citées ou alors des valeurs intermédiaires. Ces corrections sont portées dans le tableau A4-1.

Type de correction	Valeur du facteur de forme ϕ
$1 - \beta_{\text{struc}}^* = \beta_{\text{exp}}^* - \beta_{\text{inst}}^*$	ϕ est voisin de $\frac{2}{\pi} = 0,636$
$\beta_{\text{struc}}^* = \beta_{\text{exp}}^* - \frac{(\beta_{\text{inst}}^*)^2}{\beta_{\text{exp}}^*}$	$0,636 < \phi < 0,939$ avec ϕ suffisamment éloigné de ces deux limites
$(\beta_{\text{struc}}^*)^2 = (\beta_{\text{exp}}^*)^2 - (\beta_{\text{inst}}^*)^2$	ϕ est voisin de $2\sqrt{\ln 2/\pi} \approx 0,939$

Tableau A4-1 : Types de corrections en fonction du facteur de forme ϕ .

Il s'agit dans les trois cas de corriger la largeur intégrale expérimentale (β_{exp}^*) de l'effet instrumental pour déterminer l'effet structural.

Les différentes méthodes d'analyse ont pour but de calculer la longueur des domaines cohérents ou la taille des cristallites et les microdéformations.

Méthodes utilisant un seul pic de diffraction

a- Méthode de Debye et Scherrer (P.Debye, P.Scherrer, 1916).

Cette méthode suppose que l'échantillon est formé de cristaux dont la taille des cristallites est la même dans toutes directions. La méthode considère la largeur à mi-hauteur de la raie liée seulement à l'effet de la taille des cristallites et ne tient pas compte des microdéformations.

L'expression de Debye Scherrer permet une approximation de la taille des cristallites ϕ en utilisant la largeur à mi-hauteur (B_{struc}^*) d'une raie après l'avoir corrigé de la valeur instrumentale déterminée

sur un étalon.
$$\langle \phi \rangle = \frac{0,94 \cdot \lambda}{B_{\text{struct}}^*} \dots \dots \dots \text{A4-5}$$

b- Méthode de Wilson et Stokes (A.Stokes and A.J.C.Wilson, 1942)

Cette méthode tient compte de la largeur intégrale β d'un pic de diffraction. La largeur intégrale est définie comme la largeur d'une raie de forme rectangulaire qui a la même intensité maximale et la

même intensité intégrée.
$$\beta(2\theta) = \frac{I}{I_M} = \int_{2\theta_{\min}}^{2\theta_{\max}} I(2\theta) d(2\theta) = \frac{S}{I_M} \dots \dots \dots \text{A4-6}$$

où S est la surface du pic et I_M son intensité maximale

La première expression de Wilson et Stokes ont introduit ultérieurement les microdéformations apparentes η_ϵ reliées à la largeur intégrale structurale relative aux microdéformations par la relation :

$$\eta_\epsilon = \frac{2}{d^*} (\beta_{\text{struc}}^*)_{\langle \epsilon \rangle} \dots \dots \dots \text{A4-7}$$

Deux cas sont à considérer :

-Lorsque les contraintes sont isotropes et de distribution Gaussienne on a :

$$(\beta_{\text{stru}}^*)_{\langle \epsilon \rangle} = (\beta_g^*)_{\text{struc}} \dots \dots \dots \text{A4-8}$$

$$\eta_\epsilon = 2\sqrt{2\pi} \langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} \dots \dots \dots \text{A4-9}$$

$$(\beta_g^*)_{\text{struc}}^2 = (\beta_g^*)_{\text{exp}}^2 - (\beta_{\text{gt}}^*)_{\text{inst}}^2 \dots \dots \dots \text{A4-10}$$

Dans le cas contraire où toutes les contraintes sont comprises entre zéro et la valeur maximale ϵ , on aboutit à la relation :

$$\eta_\epsilon = 4\epsilon \dots \dots \dots \text{A4-11}$$

Ajustement d'un pic par une fonction de Voigt (Th. H. De Keijser et al., 1982)

Une des limitations dans l'utilisation de la largeur à mi-hauteur w et de la largeur intégrale β est la nécessité d'attribuer une fonction analytique au profil de raie.

Beaucoup de travaux assimilent un pic de diffraction X soit à une Lorentzienne (Cauchy), soit à une Gaussienne.

Il a été démontré qu'une approximation meilleure est donnée par la convolution de ces courbes qui sont appelées : Fonction de Voigt. Langford a fourni une équation explicite de la fonction de Voigt et a montré que la largeur de Cauchy et de Gauss peut être facilement obtenu à partir du rapport de $2w/\beta$. (J.I.Langford et al., 1986)

Les méthodes graphiques et d'interpolation peuvent être évitées au profit de programmes réalisés sur ordinateur.

Bien qu'il est toujours préférable d'utiliser plusieurs réflexions, la méthode peut être utilisée sur un seul pic, on parle de la méthode simplifiée de Voigt.

Cette méthode permet l'évaluation de la taille des cristallites et des microdéformations en considérant l'élargissement structural correspondant à une seule raie simulée par une fonction théorique.

Le profil expérimental (H) d'une raie est le produit de convolution d'une fonction Cauchy-Lorentz et d'une fonction Gaussienne : $H=H_c \times H_g$

Ce même profil est aussi le résultat d'un produit de convolution d'un profil instrumental (G) et d'un profil structural (F).

H, G et F sont des fonctions Voigt dont les composantes de Lorentz (Cauchy) et Gauss sont indiquées par les indices c et g .

$$H_c = G_c \times F_c \quad \text{ou} \quad H_g = G_g \times F_g \dots\dots\dots A4-12$$

Les propriétés d'une fonction Cauchy et d'une fonction Gauss permettent d'écrire les composantes de la largeur intégrale du profil structural F :

De type Cauchy $\beta_c^{struc} = \beta_c^{exp} - \beta_c^{inst} \dots\dots\dots A4-13$

De type Gauss $(\beta_g^{struc})^2 = (\beta_g^{exp})^2 - (\beta_g^{inst})^2 \dots\dots\dots A4-14$

Les deux composantes β_c^{exp} et β_g^{exp} sont calculées à l'aide de formules empiriques après avoir déterminé la largeur intégrale expérimentale β^{exp} et le coefficient de forme ϕ par simulation de la raie par une fonction de Voigt. Les formules de calcul et les coefficients sont portés dans le tableau A4-2. (Th.H. De Keijser et al. 1982)

Formule	Coefficient
$\beta_c^{exp} = \beta^{exp} (a_0 + a_1\phi + a_2\phi^2)$	$a_0=2,0207 \quad a_1= -0,4803 \quad a_2= -1,7756$
$\beta_g^{exp} = \beta^{exp} (b_0 + b_{1/2}(\phi - 2/\pi)^{1/2} + b_1\phi + b_2\phi^2)$	$b_0=0,6420 \quad b_{1/2}=1,4187$ $b_1=-2,2043 \quad b_2=1,8706$

Tableau A4-2

Après une correction de l'élargissement instrumental, la taille des cristallites ϕ et le taux de déformation ϵ sont calculés par les relations :

$$\langle \phi \rangle = \frac{1}{(\beta_c^*)_{struc}} \dots\dots\dots A4-15$$

et $\epsilon = \frac{\beta_g^{struc}}{4 \text{tg}\theta} \dots\dots\dots A4-16$

Méthodes utilisant plusieurs pics de diffraction des rayons X

Méthode de Williamson et Hall

Cette méthode suppose que le profil de raie de diffraction résulte d'une combinaison des effets de taille des cristallites et des micro- déformations. Cette combinaison est considérée de type purement Cauchy. (G.K.Williamson, W.H.Hall, 1953)

L'utilisation de cette méthode consiste à considérer plusieurs raies de diffraction d'une même famille de plans. L'élargissement dû à la taille des cristallites est constant dans le réseau réciproque tandis que celui dû aux micro- déformations varie linéairement avec la variable d^* .

La relation de Williamson et Hall est la suivante :

$$\beta_{\text{stru}}^* = \frac{1}{\langle \phi \rangle} + 2\varepsilon d^* \dots\dots\dots A4-17$$

Cette expression représente une droite dont l'ordonnée à l'origine permet d'accéder à la taille des cristallites $\langle \phi \rangle$ et les micro-déformations ε .

Méthode de la largeur intégrale :

Cette méthode utilise aux moins deux plans d'une même famille. Elle considère les effets sur l'élargissement des raies définis comme suit :

§ La largeur intégrale structurale : $\beta_{\text{str}}^* = \beta_{\text{str}} \frac{\cos \theta}{\lambda}$

§ Elargissement dû à l'effet de la taille des cristallites : $(\beta_{\text{str}}^*)_{\langle \phi \rangle} = \frac{1}{\langle \phi \rangle}$

§ Elargissement dû aux micro- déformations : $(\beta_{\text{str}}^*)_{\langle \varepsilon \rangle} = 2\varepsilon d^*$ avec $d^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$

-L'élargissement total de la raie dépend de la fonction de modélisation utilisée. Dans le cas d'une modélisation avec une fonction Cauchy, l'élargissement total est de la forme :

$$\beta_{\text{str}}^* = (\beta_{\text{str}}^*)_{\langle \phi \rangle} + (\beta_{\text{str}}^*)_{\langle \varepsilon \rangle} = \frac{1}{\langle \phi \rangle} + 2\varepsilon d^* \dots\dots\dots A4-18$$

La correction instrumentale est donnée par la relation $\beta_{\text{str}}^* = \beta_{\text{exp}}^* - \beta_{\text{inst}}^*$

La taille des cristallites et les microdéformations sont déterminées à partir du tracé de la droite traduisant cette expression.

-Si les raies sont modélisées par une Gaussienne, se sont les carrés des largeurs intégrales qui s'ajoutent :

$$(\beta_{\text{str}}^*)^2 = (\beta_{\text{str}}^*)_{|\phi|}^2 + (\beta_{\text{str}}^*)_{|\varepsilon|}^2 = \frac{1}{\langle \phi \rangle^2} + 4\varepsilon^2 (d^*)^2 \dots\dots\dots A4-19$$

La correction instrumentale est donnée par l'expression suivante:

$$(\beta_{\text{str}}^*)^2 = (\beta_{\text{exp}}^*)^2 - (\beta_{\text{inst}}^*)^2 \dots\dots\dots A4-20$$

Le tracé de $(\beta_{\text{str}}^*)^2$ en fonction de $(d^*)^2$ permet la détermination de $\langle \phi \rangle$ et ε^2

- en admettant que les profils Cauchy et Gauss décrivent respectivement l'effet de la taille des cristallites et celui des microdéformations, Wagner C.N.J.,(1966) a proposé une relation parabolique :

$$\left(\frac{\beta_{str}^*}{d^*}\right)^2 = \frac{1}{\langle\phi\rangle} \frac{\beta_{str}^*}{(d^*)^2} + 4\epsilon^2 \dots\dots\dots A4-21$$

La correction instrumentale est de la forme : $\beta_{str}^* = \beta_{exp}^* - \frac{(\beta_{str}^*)^2}{\beta_{exp}^*}$ A4-22

Le tracé de $\left(\frac{\beta_{str}^*}{d^*}\right)^2$ en fonction de $\frac{\beta_{str}^*}{(d^*)^2}$ permet de déterminer la taille des cristallites $\langle\phi\rangle$ et les microdéformations ϵ .

Il est important de noter que ϕ tout comme ϵ peuvent être anisotropes : ceci complique quelque peu l'analyse des données mais permet en principe de déterminer la forme des cristallites qui constituent l'échantillon. Un exemple d'application est représenté sur la figure A4-1.

Il faut noter que cette méthode est essentiellement qualitative car elle suppose que les effets de taille et de distorsion ont une distribution Lorentzienne, hypothèse qui n'est généralement pas vérifiée pour les microdéformations. Le tracé de Williamson-Hall reste néanmoins précieux pour déterminer la nature des imperfections cristallites d'un échantillon et décider de la procédure à utiliser pour une investigation plus détaillée.

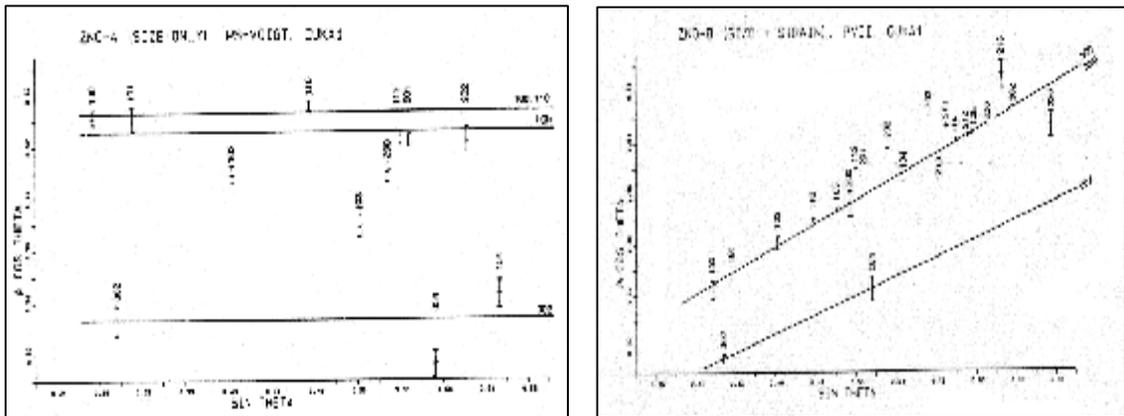


Figure A4-1 : Tracé de williamson-Hall pour deux échantillons préparés par des méthodes différentes :
 a/ L'échantillon A est sans distorsion ($\epsilon=0$) mais constitué de petites cristallites anisotropes.
 b/ l'échantillon B présente à la fois des petites cristallites et des microdistorsions (Langford J.I. et al. 1986).

Le diagramme de Halder-Wagner-Langford (HWL) s'emploie pour remédier à la faiblesse du diagramme de Williamson-Hall mentionnée ci-dessus, dans le cas où l'anisotropie de taille et de déformation est faible. Halder et Wagner (1966) ont montré que la largeur intégrale β d'une fonction de Voigt peut être approximée (à 5% près) à partir de la largeur intégrale β_L et β_G de ses composantes lorentzienne et gaussienne par l'expression :

$$\beta^2 = \beta_L \beta + \beta_G^2 \dots\dots\dots A4-23$$

Si l'on admet que la composante lorentzienne est due au seul effet de taille des cristallites et la partie gaussienne aux microdistorsions, on a comme précédemment :

$$\beta_L^* = \frac{1}{\phi} \quad \text{et} \quad \beta_G^* = \varepsilon \frac{d^*}{2}$$

En combinant les trois relations précédentes, on obtient, pour un profil de Voigt de largeur intégrale et corrigé de la fonction de résolution instrumentale, la relation de HWL :

$$\left(\frac{\beta^*}{d^*} \right)^2 = \frac{1}{\phi} \frac{\beta^*}{(d^*)^2} + \left(\frac{\varepsilon}{2} \right)^2 \dots\dots\dots A4 -24$$

L'ordonnée à l'origine d'un tracé de $\left(\frac{\beta^*}{d^*} \right)^2$ en fonction de $\frac{\beta^*}{(d^*)^2}$ donne la valeur moyenne de ε alors que l'inverse de la pente fournit la valeur moyenne de la taille ϕ des cristallites.

Elaboration d'échantillons massifs par frittage

Définition du frittage:

Le frittage consiste en un traitement thermique, avec ou sans application d'une pression externe, d'un système de particules individuelles agglomérées, en général comprimées au préalable à la température ambiante, il permet d'obtenir un solide relativement dense en portant ce système à une température inférieure à la température de fusion.

Le frittage peut être effectué à partir de particules d'une seule espèce ou d'espèces différentes, le frittage est une technique très utilisée pour la préparation à point de fusion très élevé comme les oxydes réfractaires.

Les particules en contact, avant frittage, forment un système qui n'est pas en équilibre thermodynamique car l'énergie superficielle n'est pas minimale. La diminution de la surface totale réelle des grains conduit à une diminution de l'énergie superficielle: elle est à l'origine du frittage qui s'accompagne d'une diminution de la porosité et d'une augmentation de la densité de l'échantillon.

Le frittage comporte trois étapes que nous allons décrire brièvement:

- Ø L'évolution première d'un aggloméré ou plus simplement d'un système formé par deux granules de poudres consiste en la formation de zones de raccordement entre ces deux granules. Ces zones portent le nom de « ponts » ou de « cous ».

- Ø L'accroissement du diamètre du « pont » en fonction du temps provoque une diminution du volume des pores entre les particules; il en résulte un rapprochement entre les centres des particules qui correspond à une densification: c'est la deuxième phase du frittage, au cours de laquelle on assiste également à un grossissement des grains. Lors de cette étape de grossissement des « ponts » entre les particules devient tel que l'individualité de chaque particule disparaît pour faire place à un corps polycristallin présentant une porosité intergranulaire, les pores entre chaque particule restant reliés les uns aux autres par les joints de grains.

- Ø La dernière étape du frittage est caractérisée par l'élimination presque totale de la porosité. Les pores situés sur les joints de grains où à proximité s'éliminent en utilisant le joint de grain comme canal. Par contre, les pores isolés ne peuvent pas s'éliminer, la densité du frittage se rapproche de la densité théorique sans pouvoir l'atteindre.

Frittage en phase solide

Le frittage en phase solide se déroule en trois étapes représentées sur la figure par une courbe de densification isotherme.

- Les particules sont en contact mécanique avec une densité voisine de 65%.

- La deuxième étape c'est le phénomène de diffusion qui assure une élimination d'une grande quantité de porosité. Les joints de grains s'établissent et la densité peut atteindre 90%.
- Pendant la troisième étape, la densification devient relativement lente par élimination de la porosité intra granulaire ainsi les gros pores. Et la densité relative est comprise entre 90 et 100%.

la courbe dilatométrique ($\Delta l/l$) représente les étapes et les mécanismes de frittage (Voir les figures A5-1 et A5-2) et la courbe de retrait isotherme, indique les différents phases d'élimination de la porosité.

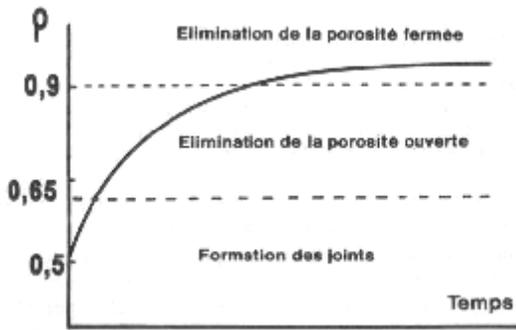


Fig. (A5-1) : Cinétique de frittage en phase solide

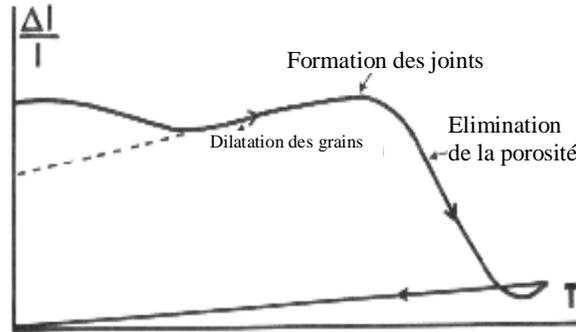


Fig. (A5-2) : courbe de retrait isotherme

Mécanismes de frittage

La densification durant le frittage est le résultat d'un transport de matière vers des sites énergétiquement favorables. Les mécanismes permettant le déplacement de matières sont :

- Ecoulement visqueux
- Évaporation-condensation (transport en phase vapeur)
- Diffusion en surface, en volume ou aux joints de grains.

Frittage en phase liquide

Le frittage en phase liquide (liquid phase sintering) est un procédé d'élaboration de matériaux à partir de poudres ayant au moins un des deux constituants qui présente une température de fusion au dessous de la température de frittage, permettant ainsi l'augmentation de la vitesse de retrait durant le frittage.

Kingery a étudié la densification par frittage en phase liquide. Il a établi la loi de retrait qui relie la variation relative du volume avec le temps de frittage. Il a montré que le frittage se déroule en trois étapes (Bernache D.,1993), tel que le montre la cinétique de frittage en présence d'une phase liquide permanente, représentée sur la figure suivante :

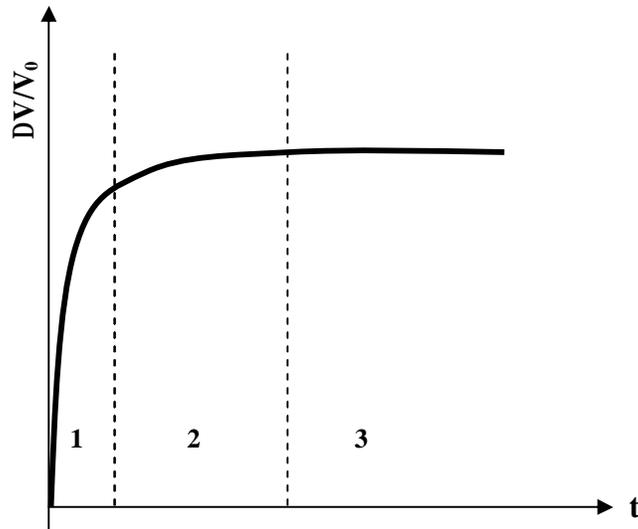


Fig. (A5-3) : Cinétique de frittage en phase liquide

Un grand nombre de phénomènes peuvent alors intervenir, dont les principaux sont les suivants :

- diffusion en phase liquide,
- mouillage de la poudre solide,
- remplissage des pores par la phase liquide,
- et frittage entre particules solides.

Les trois étapes de frittage sont :

- **réarrangement** : Le phénomène de réarrangement dure un temps très court où les particules se déplacent sous l'action de la pression isostatique du liquide et occupent un volume minimal. La densification est d'autant plus importante que la quantité est élevée.
- **Dissolution-précipitation** : Les forces capillaires agissant au niveau des contacts solide-solide font que la concentration du solide est plus élevée près du joint solide. Les atomes diffusent dans le liquide et se précipitent sur les surfaces extérieures des grains.
- **Croissance des grains**: Durant cette phase, les petites particules se dissolvent dans le liquide et la matière se précipite sur les grosses particules qui continuent de grossir. La force motrice de ce phénomène est la diminution de l'énergie de surface. Le grossissement peut être aussi le résultat d'une coalescence de plus grains.

Remarque :

Les avantages de ce procédé de frittage résident dans la densité du matériau final qui approche la densité théorique, à condition que le matériau de basse température de fusion ne s'évapore pas très rapidement pendant le frittage, ce qui favorise la formation de la porosité.

Paramètres du frittage

Le phénomène de densification durant le frittage en phase liquide est lié à plusieurs facteurs qui sont :

- a- fraction volumique du liquide : Elle représente le rapport du volume de la phase liquide au volume apparent initial du mélange. Kingery W.D., (1975) a montré une relation linéaire entre le volume de la porosité et celui du liquide.
- b- Mouillabilité : l'angle de mouillage θ est défini par la relation : (German Randall M., 1994)

$$\gamma_{LV} \cos\theta + \gamma_{SL} = \gamma_{SV}$$

θ dépend de la nature des interfaces solide-liquide-vapeur (γ étant l'énergie interfaciale):

Si $\theta = 0^\circ$ le liquide s'écoule sur la surface des particules et les mouille parfaitement

Si $0 < \theta < 90^\circ$ la mouillabilité est médiocre et des pores persistent entre les particules.

Si $\theta > 90^\circ$ le liquide ne peut pas mouiller le solide

Méthodes de frittage adaptées aux poudres nanométriques

Les méthodes de frittage adaptées aux poudres nanométriques sont nombreuses. Notamment le frittage sous charge ou le frittage assisté par le champ électrique.

Le frittage des nanocéramiques peut être amélioré aussi, en augmentant la pression de compaction lors de l'étape de pressage. Si le pressage classique peut atteindre des densités relatives de 40-50% de la densité théorique. L'augmentation de la pression de compaction (quelques GPa) améliore la densité à cru des compacts qui dépasse 60 %, ceci est dû à l'augmentation du nombre de contacts entre les particules et la diminution du diamètre des pores. Ce qui permet aussi d'abaisser la température de frittage.

Frittage de ZnO dopé à l'oxyde de bismuth

Plusieurs travaux ont été réalisés sur le système ZnO dopé Bi_2O_3 , et ceux par rapport à l'intérêt qu'il présente pour beaucoup d'applications, dont la plus importante c'est dans les varistances, où l'effet varistance n'existe pas sans la présence de Bi_2O_3 même en quantité faible. Ce qui fait l'objet de la recherche sur système, élaboration et étude de frittage de ce système. (J.H.Han and D.Y.Kim, (1998)

Le système ZnO- Bi_2O_3 a été étudié pour différentes concentrations de Bi_2O_3 et dans le domaine de température (900-1400°C) sous air. (T.Senda et R.Bradt, 1990).

Le frittage de ZnO dopé par Bi_2O_3 , se fait en phase liquide, ce frittage est amélioré, car il mouille les grains de ZnO, ce qui améliore le frittage de ZnO, mais l'évaporation de Bi_2O_3 est importante et ceci est dû à sa grande pression de vapeur, des travaux ont été faits pour étudier l'évaporation de cet oxyde pendant le frittage (R.Metz et al.,2000), et (Chiang et al.,1982) a rapporté que l'évaporation de Bi_2O_3 est

très important pendant le frittage d'un échantillon de ZnO dopé à 0,5 mol % de Bi₂O₃ et 0,5 mol % de CoO, traité à 1150°C pendant 90 min, est de l'ordre de 19 wt % de perte, M.S.Castro et al.,(1994) ont mesuré la perte de masse du système ZnO- Bi₂O₃.

La perte de masse enregistrée augmente avec le température de frittage, et quand la teneur en oxyde de bismuth augmente. ceci est justifié par l'évaporation de Bi₂O₃. (voir la figure J.Wong 1980).

L'analyse ATD montre que ZnO dopé à 2% de Bi₂O₃ présente un pic qui révèle la formation d'une phase liquide à 745°C, qui est en accord avec plusieurs auteurs (J.Wong et Morris, 1974)

La cinétique de croissance des grains de ZnO en présence de Bi₂O₃ a été étudié par plusieurs auteurs le contrôle du mécanisme de croissance des grains se fait par la diffusion des cations de Zn²⁺ avec une énergie d'activation de l'ordre de 225 kJ/mol.

La densification et la microstructure dans le système ZnO- Bi₂O₃, est contrôlé par la teneur en Bi₂O₃, l'ajout d'une faible quantité de Bi₂O₃ ($\leq 0,1$ % mol) retarde la densification, par contre si la teneur en Bi₂O₃ est supérieur à 0,5 % mol, améliore la densification en formant la phase liquide, qui est un facteur motrice pour le frittage, au dessus de la température d'eutectique ($\approx 740^\circ\text{C}$), la phase liquide augmente la mobilité des joints de grain, qui est responsable de la formation des pores inter-grains, et cette porosité est responsable de la diminution de la densité des frittés. L'augmentation de la teneur en Bi₂O₃ augmente la probabilité de formation d'une structure appelé "squelette", qui réduit le taux de croissance des grains et la densité du matériau.

La densification est retardée par l'ajout d'une faible teneur supérieur à 0,1 % mol de Bi₂O₃ à ZnO, est la formation d'une solution solide et si la teneur est plus faible que 0,1 % mol, tout l'oxyde de bismuth est dissout dans la matrice de ZnO pendant le frittage, la proposition de formation d'une solution solide est expliquée par la variation des paramètres du réseau, dans ce cas la majorité de Bi₂O₃ se trouve à la surface des particules de ZnO, ce phénomène empêche la formation des cous, qui sont responsable à la densification, mais l'ajout des cations trivalent retarde la densification de ZnO. (W.Komatsu et al. 1968) et le retrait linéaire des matériaux à base de ZnO dopé à 0,1 % mol augmente en fonction de la durée de frittage, et plus la températures de frittage augmente, plus le retrait est rapide.

Plusieurs études sont consacrées aux mécanismes de croissance des grains dans les frittés de ZnO avec l'ajout de différents dopants (oxydes : Bi₂O₃, Sb₂O₃, CoO, MnO, Pr₆O₁₁, , MgO, TiO₂, Zr₂O₃, La₂O₃, Er₂O₃).

(Durán P.et al., 2002), ont montré l'influence de la taille des grains sur le frittage des matériaux (figure A5-4) le retrait relatif des nanomatériaux se fait à plus basse température.

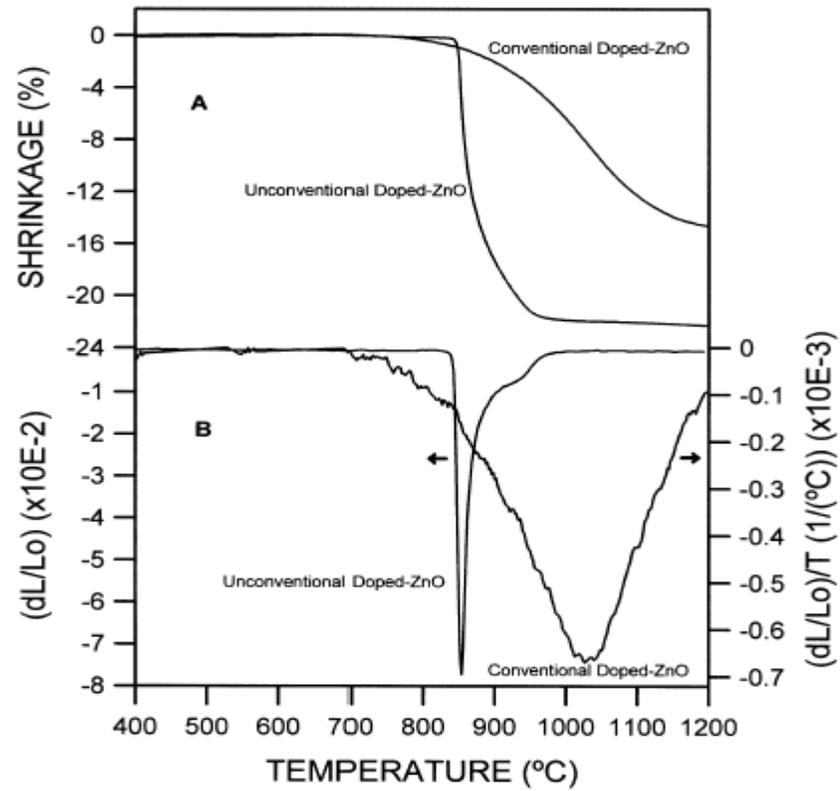
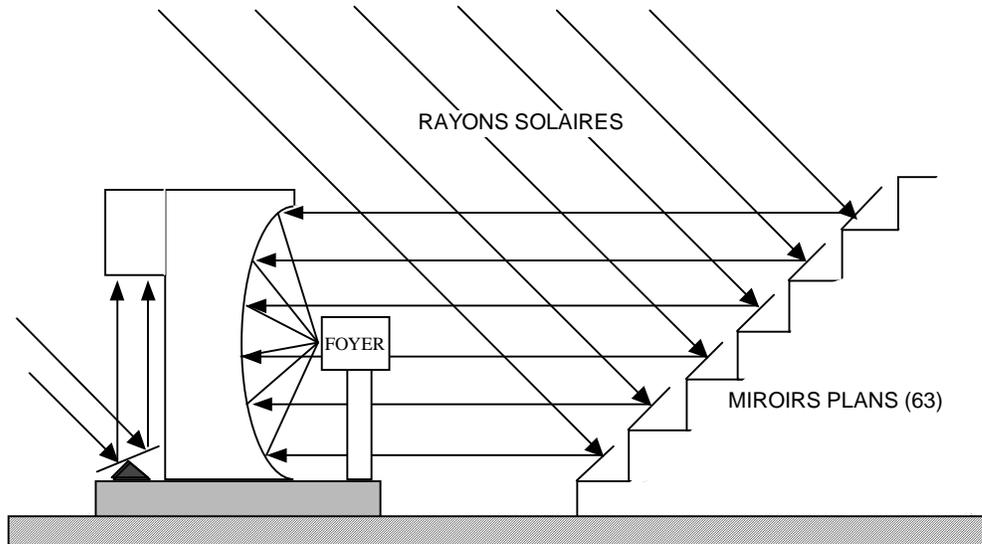


Fig. 6. Shrinkage behaviour of doped-ZnO green compacts during sintering.

Les fours solaires

Le principe de fonctionnement du four de 1 MW est illustré par la partie droite du schéma général suivant, montrant les héliostats installés sur les terrasses, le bâtiment four et le grand miroir parabolique. L'objectif est de concentrer le rayonnement solaire collecté par la parabole grâce aux héliostats en un point fixe, appelé foyer.



Description des installations : façade Nord (à droite), le four solaire de 1MW, façade sud (à gauche) les fours de 1.5, 2, 6 kW.

Chaque héliostat est piloté de telle façon que le faisceau réfléchi éclaire toujours la même partie de parabole parallèlement à son axe. L'héliostat est mobile autour de 2 axes : un axe vertical (Azimut) et un axe horizontal (Site). Il tourne autour de ces axes grâce à des vérins mécaniques à vis-à-billes, et à des moteurs électriques de type pas à pas. Le vecteur de tir est la bissectrice de l'angle formé par le vecteur soleil et le vecteur rayon réfléchi. Le vecteur soleil est calculé à l'aide de polynômes de Tchebychev avec une précision quasi absolue. Le vecteur rayon réfléchi est parallèle à l'axe de la parabole et est constant (pour un tir au foyer de l'installation). La précision du rayon réfléchi est 0,3 milliradian (1/60 de degré).

Le contrôle commande est numérique (coordonnées calculées). Ce type de contrôle commande a deux avantages : il est indépendant du passage de nuages devant le soleil et il permet de faire varier la distribution spatiale du flux au niveau du foyer. Pour cela, chaque héliostat possède un micro-calculateur. Ces micro-calculateurs sont connectés entre eux grâce à une carte répartiteur qui elle-même

est connectée à un ordinateur de pilotage. Les micro-calculateurs des héliostats permettent un suivi automatique du soleil car ils possèdent tous les paramètres de correction géométrique de l'héliostat, les paramètres de calcul de la position du soleil et les tables d'étalonnages des vis-à-billes. Ce procédé décharge l'ordinateur de pilotage de tous les calculs qui sont liés à l'héliostat.

Le miroir parabolique, constitué de facettes concaves, concentre à son tour le faisceau en son foyer. Cette double réflexion est nécessaire car le miroir parabolique et le foyer sont fixes.

Quelques chiffres significatifs concernant le grand four

Les héliostats

- ü Fonction : réfléchir le soleil vers le grand miroir
- ü Nombre : 63 sur 8 terrasses
- ü Dimensions : 7,5 m * 6 m = 45 m² soit 2835 m² au total
- ü Facettes : 50 cm * 50 cm * 7,5 mm

Le grand miroir parabolique

- ü Distance focale : 18 m
- ü Hauteur : 40 m

Le foyer

- ü Tour en T de 20 m de hauteur
- ü Ombre : 5% de la surface projetée de la parabole
- ü Flux énergétique total : 1000 kW
- ü Diamètre de réception : 40 cm
- ü Concentration maximum : 12000 fois le soleil
- ü Concentration moyenne : 2000 fois le soleil
- ü Température maximum au centre du foyer

Les petits fours

Côté sud, derrière le miroir parabolique, le bâtiment abrite onze autres installations de différentes puissances : quatre de 1,5 kW, six de 2 kW et une de 6 kW. Certaines sont à axe vertical et d'autres à axe horizontal. Nous avons pu travailler sur un de ces fours dont la puissance est de 2 kW.

Il est constitué d'un miroir concave de 2 m de diamètre, orienté vers le bas pour recevoir les rayons solaires réfléchis verticalement par les héliostats situés sur la terrasse du premier étage. C'est concentrateurs, miroirs sont issus de la DCA allemande. La très courte distance focale (85 cm) limite les pertes de flux lors de la concentration. Ce dispositif permet une concentration du flux d'énergie comprise entre 16000 et 18000.

Les différentes phases formées entre ZnO et Bi₂O₃ sont des phases cubiques très proches de la phase cubique de Bi₂O₃ pure (voir les figures A7-1 à A7-3).

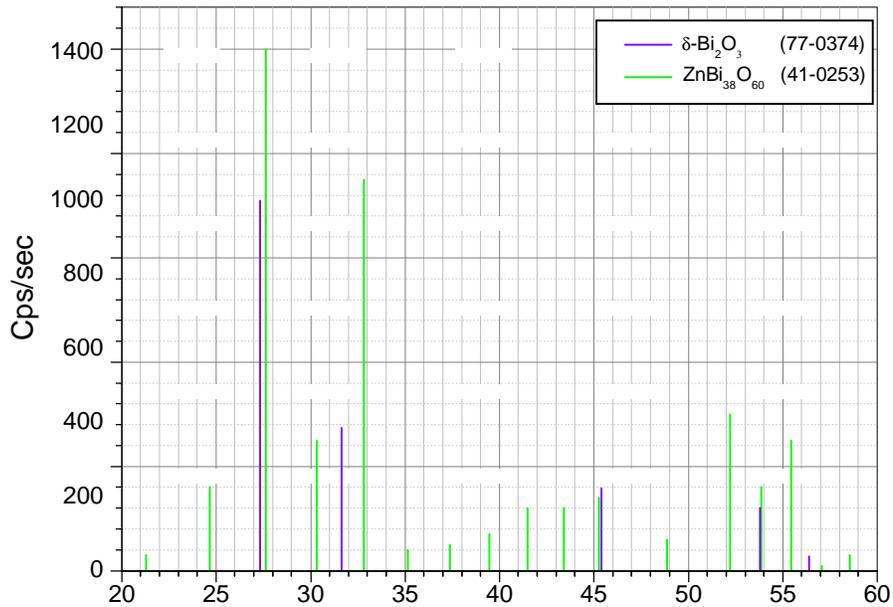


Figure A7-1 : Comparaison entre les fiches JCPDS de différentes phases du système ZnO-Bi₂O₃.

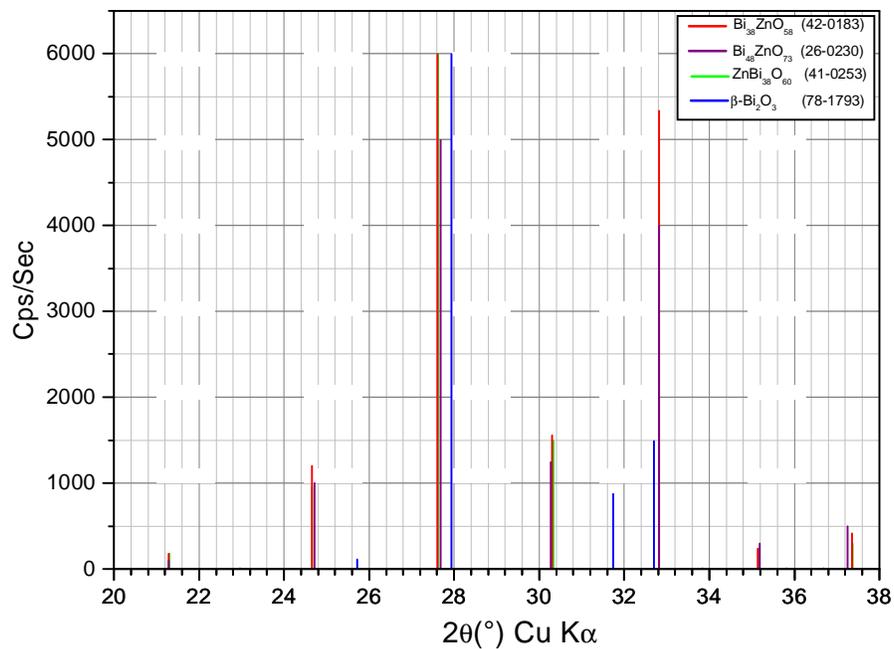


Figure A7-2 : Comparaison entre les fiches JCPDS de différentes phases du système ZnO-Bi₂O₃.

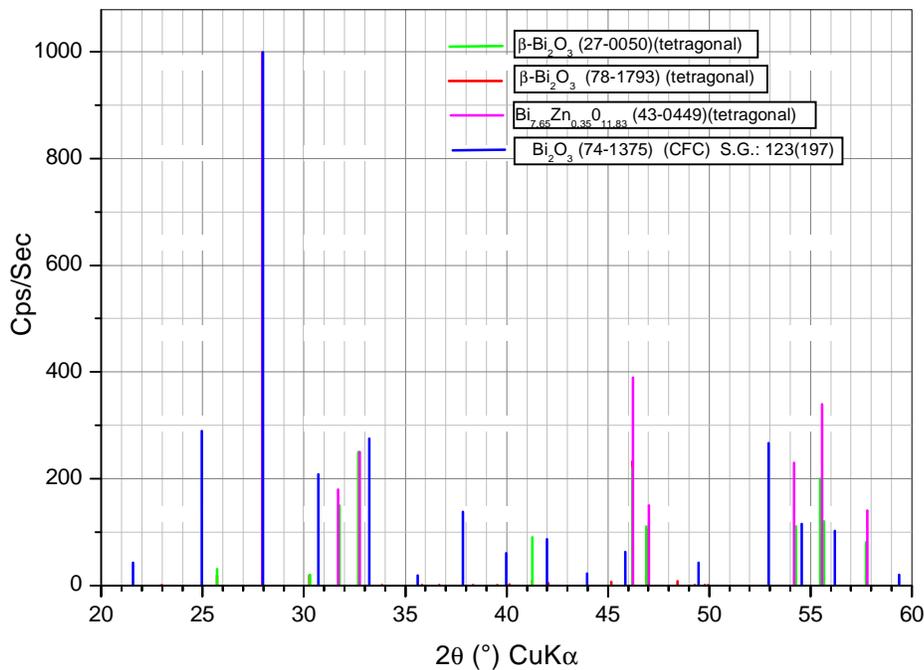


Figure A7-3 : Comparaison entre les fiches JCPDS de différentes phases du système ZnO-Bi₂O₃.

Comparaison entre les résultats de DRX de la phase obtenue avec les données des fiches JCPDS de β -Bi₂O₃ et Bi_{7,65}Zn_{0,35}O_{11,83} : (Tableau A7-1)

β -Bi ₂ O ₃			Bi _{7,65} Zn _{0,35} O _{11,83}		
Distance d (Å)	2 θ (°)	Intensité	Distance d (Å)	2 θ (°)	Intensité
3,1900	27,946	100	3,1890	27,955	100
2,8150	31,761	15	2,8210	31,692	18
2,7370	32,691	25	2,7330	32,741	25
1,9626	46,218	22	1,9620	46,223	39
1,9355	46,903	11	1,9310	47,019	15
1,6889	54,269	11	1,6910	54,196	23
1,6547	55,487	20	1,6520	55,585	34
1,6501	55,655	12			
1,5950	57,754	8	1,5940	57,794	14
1,2728	74,484	6	1,2720	74,539	14
1,2577	75,534	3	1,2560	75,654	5

(Tableau A7-1)

Comparaison entre les résultats de DRX de la phase obtenue avec les données des fiches JCPDS de γ -Bi₂O₃, ZnBi₃₈O₆₀ et Bi₄₈ZnO₇₃ : (Tableau A7-2)

γ -Bi ₂ O ₃			ZnBi ₃₈ O ₆₀			Bi ₄₈ ZnO ₇₃		
Distance d (Å)	2 θ (°)	Intensité	Distance d (Å)	2 θ (°)	Intensité	Distance d (Å)	2 θ (°)	Intensité
3,6290	24,509	12	3,6080	24,654	16	3,6000	24,710	20
3,2460	27,455	100	3,2260	27,628	100	3,220	27,681	100
2,9642	30,124	40	2,9450	30,325	25	2,950	30,272	25
2,744	32,606	80	2,7270	32,815	75	2,727	32,815	80
2,5669	34,925	3	2,5510	35,150	4	2,549	35,178	6
2,419	37,125	4	2,4044	37,370	5	2,411	37,264	10
2,2955	39,213	8	2,2818	39,458	7	2,285	39,401	10
2,1892	41,202	20	2,1757	41,469	12	2,176	41,463	20
2,0958	43,127	16	2,0829	43,408	12	2,085	43,362	20
2,0137	44,980	18	2,0015	45,269	14	2,002	45,257	26
1,8746	48,523	2	1,8627	48,853	6	1,879	48,402	6
1,7607	51,887	50	1,7501	52,225	30	1,752	52,164	40
1,7111	53,509	12	1,7008	53,859	16	1,701	53,852	20
1,6656	55,092	25	1,6556	55,454	25	1,656	55,439	30
1,5137	61,178	25	1,5047	61,583	18	1,505	61,569	20
1,4520	64,078	9	1,4726	63,077	2	1,462	63,588	2
1,4237	65,509	4	1,4433	64,511	9	1,443	64,526	9
1,3970	66,924	4	1,3888	67,371	5	1,389	67,360	4

(Tableau A7-2)

Définition du logiciel HSC

HSC Chemistry est un logiciel qui s'appuie sur une base riche de données thermodynamiques (capacité calorifique C_p , enthalpie et entropie,) de 15000 espèces chimiques couramment utilisées dans l'industrie. Il est composé de plusieurs modules : calcul de bilan thermique ou de matière ; calcul des compositions d'équilibre multiphasés des systèmes hétérogène ; calcul des équilibres en solution aqueuse.

Calcul de la composition à l'équilibre d'une cellule électrochimique (composition des phases et potentiel électrochimique) ; représentation des diagrammes isothermes de stabilité des phases de systèmes à trois éléments (diagramme de Kellog) ; représentation des diagrammes H, S, C_p , ΔH , ΔS , ΔG (diagramme d'Ellingham) en fonction de la température ; représentation des diagrammes de Pourbaix E-pH. Montre les zones de stabilité des espèces en fonction de pH et du potentiel électrochimique par rapport à l'électrode standard d'hydrogène ou l'électrode au calomel.

Abstract

Pure and Bi doped ZnO nanopowders have been prepared by a Physical Vapor Deposition process in a Solar reactor (SPVD) and by Sol gel method. From XRD spectra performed on initial targets and on the nanopowders obtained, the lattice parameters and the phase changes as well as the average grain sizes and the grain shape anisotropies have been determined. HRTEM observations support the results. The pure ZnO nanopowders “grain size” and “grain shape anisotropy” (whiskers with an average diameter of 20-40nm) is a function of the air pressure during the vaporisation-condensation process : the higher the pressure, the longer the whiskers. The bismuth doped ZnO nanopowders are polyphased but the ZnO based majority phases behave similarly to pure ZnO with a tendency to form whiskers but with a grain size and grain shape anisotropy decreasing when the Bi content increases.

Preliminary electrical measurements at temperatures below 300°C have shown that the ionic conductivity of the nanocomposites obtained starting from ZnO+23%wt Bi₂O₃ targets is high and promising for applications.

Keywords: ZnO, Bi₂O₃, Solar PVD (SPVD), Vaporisation –condensation ,Sol Gel, Nanopowders, Nanomaterials, Nanocomposites, XRD, XPS, HRTEM, FESEM, Nanostructure, Varistors, Electrical conductivity, Photoluminescence (PL).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Ait Ahcene T., Monty C., Kouam J. Thorel A., Petot-Ervas G. and Djemel A.
Preparation by solar physical vapor deposition (SPVD) and nanostructural study of pure and Bi doped ZnO nanopowders
 J.Eur.Ceram.Soc., Vol. 27 (12), (2007), pp 3413-3424

Ait Ahcene T., Djemel A. and Monty,C.
Elaboration, caractérisation des poudres nanométriques d'oxyde de zinc.
 Lebanese Scientific Research Reports. 1998, 3(4), 47-52.

Alain C.Pierre,
Sol-gel processing of ceramic powders
 Ceramic Bulletin, Vol.70, N°.8, (1991) pp.1281

Asokan T and Freer R.
Grain and grain boundary conduction in zinc oxide varistors before and after DC degradation
 J.Eur.Ceram.Soc. Vol.11 (1993) pp 545-550.

Asokan T., G.N.K.Iyengar, G.R.Nagabhushana
Studies on microstructure and density of sintered ZnO based non-linear resistors
 J.Mat.Scie.Vol. 22 (1987) pp 2229-2236.

Avila A., I. Montero, L. Galan, J.M. Ripalda and R. Levy
Behavior of oxygen doped SiC thin films : XPS study
 J. Appl. Phys., 89 (1) (2001) 212-216.

Azem S.
Frittage réactionnel en phase liquide des mélanges ternaires W-(Co,Ni)-C
 Thèse de doctorat d'état, Université de Tizi Ouzou (2005)

Bach S., Baffier N.et Pereira-Ramos
Production par procédé Sol-Gel de matériaux céramiques pour cathodes réversibles
 Ecole d'été Sol-Gel, p 271, Oleron 15-20 Septembre 1991

Bandyopadhyay S., Paul G.K., Roy R., Sen S.K. and Sen S.
Study of structural and electrical properties of grain –boundary modified ZnO films prepared by sol-gel technique
 Mat.Chem.Phys., Vol74., (2002), pp.83-91.

Barr T.L., Seal S., Chen L.M. and Kao C.C.
A new interpretation of the binding energies in X-ray photoelectron studies in oxides.
 Thin solid films, 253 (1994) 277-284

Baruwati Babita, D.Kishore Kumar, Sunkara V. Manorama
Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanoparticles: A competitive sensor for LPG and EtOH.
 Sensors and Actuators, Volume B 119, (2006) pp 676-682

Berezovska N.I., Gubanov V.O., Dmitruk I.M. and Biliy M.M.
Some peculiarities of exciton luminescence of zinc oxide single crystals and powders
 J.Lum., Vol 102-103, (2003) pp. 434-437.

Bernache-Assolant D.,
Chimie-physique du frittage,
 Ed.Hermès Paris, 1993.

Bernik S. et Daneu N.,
Characteristics of ZnO based varistor ceramics doped with Al₂O₃
 J. Eur.Ceram.Soc., (2007) (sous presse).

Bragg L.
The crystalline state
 Vol.1, (1949), G.Bell Londres.
 Branković Z., G. Branković, S. Bernik, M. Žunić

ZnO varistors with reduced amount of additives prepared by direct mixing of constituent phases.

J. Eur.Ceram.Soc., 2007, 27, pp. 1101–1104

Briggs D. and Seah M.P.

Practical Surface Analysis, Auger and X-ray photoelectron spectroscopy

Wiley. J & Sons, NY, (1993)

Brus, L.E.,

J. Chem..Phys. Vol.79 (1983) P. 5566.

Bylander E.G.

Surface effects on the low-energy cathodoluminescence of zinc oxide.

J.Appl.Phys., Vol. 49, 1978, pp 1188-1192.

Carlsson J.M., Domingos H.S., Bristowe P.D. and Hellsing B.

An interfacial complex in ZnO and its influence on charge transport.

Phys.Rev.Lett., Vol 91(16), (2003), pp.165506-1 165506-7.

Carlsson J.M., Hellsing B., Domingos H.S. and Bristowe P.D.

Theoretical investigation of the pure and Zn -doped a and d phases of Bi₂O₃.

Phys.Rev.B, Vol. B65, (2002), pp. 205122-1 - 205122-10

Casella I.G. and Contursi M.

Characterization of bismuth adatom-modified palladium electrodes

Electrochimica acta, (sous presse) (2006).

Castro M.S., Aldao C.M. and Porto López J.M.

Cobalt oxide and antimony oxide affects in the zinc oxide-bismuth oxide system

Mat. Res. Bull. Vol.29 (12) (1994), pp. 1287-1295.

Chiang Y.-M., Lavik E.B., I Kosacki, Tuller H.L. and Ying J.Y.

Size effect on the electronic properties of doped and undoped ceria.

J.Electroceramics, Vol.1(7), 1997, pp.7-14

Chiang Y.M., Kingery W.D., Levinson L.M.

Compositional changes adjacent to grain boundaries during electrical degradation of a ZnO varistor

J.Appl.Phys., Vol.53 (1982) pp 1765-1768.

Choi J.-H, Hwang N.-M and Kim D.-Y.

Pore-Boundary separation behavior during sintering of pure and Bi₂O₃ doped ZnO ceramics.

J.Am.Cer.Soc., Vol. 84(6) (2001) pp 1398-1400.

Choi J.S. and Yo C.H.

Study of the nonstoichiometric composition of zinc oxide.

J.Phys.Chem.Solids. Vol.37, pp.1149-1151 (1976).

Chong Phui Fah and Wang John

Effect of high-energy mechanical activation on the microstructure and electrical properties of ZnO- based varistors.

Sol.Stat.Ion., Vol.132 (2000) pp 107-117.

Chowdhary P., Tare V.B., and Wagner J.B., Jr,

Electrical conduction in AgI-Al₂O₃ Composites,

Journal Electrochemical Society, 1985, **132**, 123-124.

Clarke D.R.

Varistor ceramics

J.Am.Cer.Soc., Vol.83 (3), (1999), pp. 485-502.

- Clement Yuen, S.F. Yu, Lau S.P. and . Chen George C.K,
Design and fabrication of ZnO light-emitting devices using filtered cathodic vacuum arc technique.
J.Crys.Growth, 2006, 287(1), 204-212.
- Debye P., Scherrer P.
Physik.Z., Vol.17 (1916) pp277-283
- De Keijser Th. H., Langfor J. I. d. , Mettemeijer E. J and Vogels A. B. P.
Use of the Voigt function in a single line-method for the analysis of X-ray diffraction line broadening.
J. Appl. Cryst., 1982, 15, 308-314.
- De la Rubia M.A., Fernandez J.F., Caballero A.C.,
Equilibrium phases in the Bi₂O₃-rich region of the ZnO-Bi₂O₃ system.
J. Eur.Ceram.Soc., 2005, 25, 2215-2217.
- Dey D. and Bradt R.
Grain growth of ZnO during Bi₂O₃ liquid phase sintering
J.Am.ceram.Soc., Vol.75 (9) (1992) pp 2529-2534.
- Dominguez Espinos Octavio
Etude de la compaction et du frittage de poudres nanométriques de Fe et de Cu. Propriétés mécaniques de matériaux massifs à structure nanocristalline
Thèse de Doctorat (1996), Paris XI.
- Dupin J.C., Gonbeau D., Vinatier P. and Levasseur A.
Phys. Chem. Chem. Phys., 2 (2002) 1319-1324
- Durán Pedro, Capel F. Tartaj J. and Moure C.
Low-temperature fully dense and electrical properties of doped -ZnO varistors by a polymerized complex method
J.Eur.Cer.Soc., Vol. 22, (2002), pp.67-77
- Dutta S.K. and Spriggs R.M.
Grain growth in fully dense ZnO
Ibid, Vol.53 (1), (1970), pp. 61-62.
- Eberhart J.-P
Méthodes physiques, étude des minéraux et des matériaux solides. (1976)
- Ektessabi A.M. and Yamaguchi K.
Thin Solid Films, 377-378 (2000) 793-797
- El-Meliegy E.M., Saleh Hesham I. and Selim M.
Sintering and characterization of Bismuth-oxide-containing zinc oxide varistors
Materials characterization Vol.52, (2004) pp 371-378.
- Flamant, G., Luxembourg, D., Robert, J-F., Laplaze, D.,
Optimizing fullerene synthesis in a 50kW solar reactor.
Solar Energy. Vol.77, (2004), pp. 73-80.
- Fomchenkov L.P. et al.
"Polymorphism of Bismuth Oxide",
Inorg.Mater. Vol.10 [11], (1974) pp. 1733-1736.
- Frans C.M., Van De Pol,
Thin-film ZnO -Properties and Applications.
Cer. Bull., 1990, 69 (12), 1959-1965.
- Gao Tao, Yanhong Huang and Taihong Wang
The synthesis and photoluminescence of multipod-like zinc oxide whiskers
J. Phys.: Cond. Matter Vol.16 (2004) 1115-1121

- Gattow G. and Schuetze D.
" *Bismuth oxides VI*",
Z.Anorg.Allg.Chem., vol.328 [1-2], (1964), pp. 44-68.
- Gerenser L.J.
J. Vac. Sci. Technol. A 6 (5) (1988) 2897-2903
- Gordienko V.P. and Dmitriev Yu.A.
The degradation and stability of polyethylene with small addition of metal oxides under UV-irradiation.
Polymer degradation and stability.1996, 53, 79-87.
- Grigonis A., Silinskas M. and . Kopustinskas V
Investigation of ion irradiation effects in a-Si_xC_{1-x}:H thin films
Vacuum, 68 (2003) 257-261.
- Grigorjeva, L., Millers, D., Smits, K., Monty, C., Kouam, J., El Mir, L.,
The luminescence properties of ZnO:Al nanopowders obtained by sol-gel, plasma and vaporisation-condensation methods.
Sol.Stat. Phen. (2007), Vol. 128 , pp. 135-140.
- Grigorjeva L. and Millers D..
Luminescence and FTIR spectroscopy of ZnO nanocrystals.
Solid State Phenomena, 2006.
- Guha J.P., Kunej Š., Suvorov D.
Phase equilibrium relations in the binary system Bi₂O₃-ZnO.
J.Mat.Scie. 2004, 39, 911-918.
- Guizard C.
Couches minces et revêtements par le procédé Sol-Gel
Ecole d'été Sol-Gel, p 225, Oleron 15-20 Septembre 1991
- Gupta Tapan K.,
Applications of zinc oxide Varistors.
J.Am.Ceram.Soc., 1990, 73(7), 1817-1840.
- Gupta T.K.,
Inhibition of grain growth in ZnO
JACS Vol.54(8), (1971), pp. 413-415.
- Gupta T.K. and R.L.Coble
Sintering of ZnO: I, Densification and grain growth
J.Am.Cer.Soc., Vol.51(9) (1968) pp. 521-525.
- Gupta T.K. and Coble R.L.
Sintering of ZnO: II, Density Decrease and pore growth during the final stage of the process.
J.Am.Cer.Soc., Vol.51(9) (1968) pp. 525-528.
- Hadjipanayis G.C. and Siegel R.W.
"Nanophase Materials "Synthesis – Properties –Applications"
Serie E: Applied Science (1993) Vol.260, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
Proceedings of NATO advanced study institute on Nanophase Materials "Synthesis – Properties –Applications"
Corfu, Greece 20 June –2Juillet
- Hagemark K.I. and Chacka L.C.
Electrical transport properties of Zn doped ZnO
J.Solid state Chem. Vol. 15 (1978) pp 261- 270
- Hahn H., J.Logas and R.S.Averback.
Sintering characteristics of nanocrystalline TiO₂.
J.Mater.Res.,Vol. 5(3), (1990), pp 609- 614.

- Hahn H. and Averbach R.S.
The production of nanocrystalline powders by magnetron sputtering (1989).
- Han J.-H and Kim D.-Y.
Fabrication of dense ZnO-varistors by atmosphere sintering
J.Eur.Cer.Soc., Vol. 18, (1998), pp.765-770
- Han W.G., Kang S.G., Kim T.W., Kim D.W. and Cho W.J.
Effect of thermal annealing of the optical and electronic properties of ZnO thin films grown on p-Si substrates.
Applied Surf. Sci., 245 (2005) 384-390
- Haneda H.
A study of defect structures in oxide materials by secondary ion mass spectrometry
Appl. Surf. Sci. Vol. 203-204, 2003, pp 625-629.
- Harwing, H.A. and Gerards, A.G.
Electrical properties of the a, b, g and d phases of bismuth sesquioxide.
J.Solid State Chemistry, Vol.26 (1978) pp 265-274.
- Harwing, H. A. and Gerards, A. G.,
The polymorphism of bismuth sesquioxide.
Thermochimica Acta, 1979, 28, 121±131.
- Hingorani S, Shah D.O. and Multani M.S.
Effect of process variables on the grain growth and microstructure of ZnO-Bi₂O₃ varistors and their nanosize ZnO precursors
J.Mater.Res., Vol.10(2), (1995), pp. 461-467.
- Hingorani S., Pillai V., Kumar P., Multani M.S. and Shah D.O..
Microemulsion mediated synthesis of zinc oxide nanoparticles for varistors studies.
Mat.Res.Bull., Vol.28 (12), (1993), pp. 1303-1310
- Hsin-Ming Cheng, Hsu-Cheng Hsu, Shiow-Lian Chen, Wen-Ti Wu, Chih-Chun Kao, Li-Jiaun Lin and Wen-Feng Hsieh,
Efficient UV photoluminescence from monodispersed secondary ZnO colloidal spheres synthesized by sol-gel method
Journal of Crystal Growth 277 (2005) 192–199
- Huang M.H., Wu.Y.Y., Feick H.N., Tran N., Weber E., Yang P.D.
Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapour transport.
Adv.Mater. Vol.13, (2001), pp. 113-116.
- Hu Zeshan, Oskam G. and Searson P.
Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles
J.Col.int. Sci., Vol.263, (2003), pp.454-460.
- Hüttig et al.
Z. Anorg. Chem. 207, 1932, 273
- Hwang Jin-Ha, Thomas O.Mason and Vinayak P.Dravid,
Microanalytical determination of ZnO solidus and liquidus boundaries in the ZnO-Bi₂O₃ system.
J. Am.Ceram.Soc., 1994, 77(6), 1499-1504.
- Ian Gilbert and Freer Robert.
Donor and accepteur doping of Zinc oxide varistors
J.Phys.: Condens, Matter Vol.14, (2002) pp 945-954
- Inada.
Jpn J.A.P Vol.19 (1980) p 409.

- Iwanowski R.J., Heinonen M.H., Raczynska J., Fronc K.
XPS analysis of surface compositional changes in InSb_{1-x}Bix (111) due to low-energy Ar⁺ ion bombardment
Appl. Surf. Sci., 153 (2000) 193-199
- Jiang N., Wachsman E.D and Jung S.-H.
A higher conductivity Bi₂O₃- based electrolyte
Sol.Stat.Ion., Vol 150, (2002), pp.347-353.
- Jing L., Xu Z., Sun X., Shang J. and Cai Weimin.
The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles
Appl. Surf. Sci. Vol. 180, (2001) pp. 308-314.
- Jolivet J.P.,
De la solution à l'oxyde.
Intereditions/ CNRS Edition, (1994),p.51-57.
- Jose Joshy and Abdul Khadar M.
Role of grain boundaries on the electrical conductivity of nanophase zinc oxide
Mat.Sci. Eng. Vol.A30-306 (2001), pp. 810-813.
- Kanade K.G., Kale B.B., Aiyer R.C. and Das B.K.
Effect of solvents on the synthesis of nano-size zinc oxide
Mat. Res. Bull., Vol. 41, (2006), pp.590-600.
- Kang Xueya, Song Shigen, Han Ying and Tao Minde,
Influence of ZnO nanometer powders on microstructure and electrical properties of varistor material. Chin. Mat. Res.,
1996, 10(5), 529-535.
- Kang Xue Ya, Han Yin, Tao Ming De and Tu Ming Jing,
Analysis of ZnO varistors prepared from nanosize ZnO precursors.
Mat.Res.Bull., 1998, 33 (11), 1703-1708.
- Khattak G.D. and Salim M.A.
X-ray photoelectron spectroscopic studies of zinc-Tellurite glasses
J. of Elec. Spectros. and Related Phenom., 123 (2002) 47-55
- Kim J., Kimura T. and Yamaguchi T.
Effect of bismuth oxide content on the sintering of zinc oxide
J.Am.ceram.Soc., Vol.72 (8) (1989) pp 1541-1544.
- Kingery W.D., Bowen H.K. and Uhlmann D.R.
Introduction to ceramics,
second edition, Wiley, Interscience, New York, (1975),
- Kirkpatrick K. S. and Mason Thomas O.
Impedance spectroscopy study of sintering in Bi-doped ZnO.
J.Am.ceram.Soc., Vol.77 (6) (1994) pp 1493-1498.
- Kitano M. and Shiojiri M.,
Electrochemical reaction of Zn in water and growth of ZnO particles
J.Electro.Soc., Vol.144(3), (1997), pp809-815.
- Klug H.P. et Alexander L.E.,
" X-Rays Diffraction Procedures"
Ed.John Wiley, New York (1974)
- Kobayashi K., Dordor P., Bonnet J.P., R.Solmon and Hagenmuller P.
Densification process in undoped zinc oxide
J.Mater.Res., Vol.2, (1987), pp. 478-484.

- Kong X.L., Liu Y.B. and Qiao L.J.
Dry sliding tribological behaviours of nanocrystalline Cu-Zn surface layer after annealing in air.
Wear, 256 (2004) 747-753
- Kouam J., Ait Ahcene T., Motoc A., Beche E. and Monty C.
Characterization and properties of ZnO based nanopowders prepared by Solar Physical Vapor Deposition (SPVD)
Solat Energy Vol. xx (2007) (Article accepté).
- Kröger F.A.
The chemistry of imperfect crystals
Vol.2 (1974) Chapitre 16. pp. 743-752, Ed. North-Holland New York
- Kubaschewski O. and Alcock C.B.
Metallurgical thermochemistry, 5th Ed.
Pergamon Press, Oxford, 1979, pp. 360-384.
- Kutty T.R.N. and Ezhilvalavan S.
The influence of Bi₂O₃ non-stoichiometry on the non-linear property of ZnO varistors
Materials Chem. Phys. Vol. 38. 1994, pp 267-276.
- Langford J.I.
Profile analysis for microcrystalline properties by the Fourier and other methods.
Austr. J. Phys. Vol. 41(2), (1988), pp. 173-187.
- Langford J.I., Louër D., Sonneveld E.J. and Visser J.W.
Applications of total pattern fitting to a study of crystalline size and strain in zinc oxide powder.
Powder Diffraction. 1986, 1(3), 211-221.
- Laporte V., Berger P., Wolski K.
Quantitative AES, XPS and RBS determination of intergranular bismuth coverage in copper bicrystals at 500°C
Surf. Interface Anal., 37 (2005) 809-820
- Levin E.M. and R.S. Roth,
"Polymorphism of Bismuth Sesquioxide: I
J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A, Vol. 68[2] (1964) pp. 189-195.
- Levin, E. M. and McDaniel, C. L.,
Heat of transformation in Bi oxide determined by differential thermal analysis (DTA).
Journal of Research National Bureau of Standards Section A, Vol. 69(3), (1965), pp. 237-243.
- Levin, E. M. and McDaniel, C. L.,
The system Bi₂O₃- B₂O₃.
Journal of the American Ceramic Society, Vol. 45, (1962), pp. 355-360.
- Levine J.D.
Theory of varistors electronic properties
CRC Crit. Rev. in Solid Stat. Sci. Vol. 5 (1975) pp 597-
- Levinson, L.M. and Philipp, H.R.,
Zinc oxide varistors- A review.
Ceram. Bull., 1986, 65, 639-646.
- Lee J.-R and Chiang Y.-M.
Bi segregation at ZnO grain boundaries in equilibrium with Bi₂O₃-ZnO liquid.
Solid State Ionics Vol. 75 (1998) pp. 79-88.
- Lee J., Hwang J.-H, Mastek J.J. and Mason T.O.
Impedance spectroscopy of grain boundaries in nanophase ZnO.
J. Mar. Res. Vol. 10 (9) (1995) pp. 2295-2300.

- Lin Kuo-Feng, Cheng Hsin-Ming, Hsu Hsu-Cheng, Lin Li-Jiaun and Hsieh Wen-Feng
Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method
Chem.Phys.lett., Vol.409, (2005) pp. 208-211.
- Liqiang Jing, Zili Xu, Xiaojun Sun, Jing Shang ,Weimin Ca,
The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles.
Appl. Surf. Sci., 2001,180, 308-314.
- Liu C.H. and Huang C.
Structural changes of boron carbide induced by Zr incorporation
J. Mat. Sci., 35 (2000) 387-390
- Liu F., PJCao, H R Zhang, J QLi and H J Gao
Controlled self-assembled nanoaeroplanes, nanocombs, and tetrapod-like networks of zinc oxide
Nanotechnology 15 (2004) 949–952 PII: S0957-4484(04)78002-2
- Louër D., Vargas R. And Auffrédic J.P.
Morphological analysis and growth of crystallites during annealing of ZnO
J.Am.Ceram.Soc., Vol.67(2), (1984), pp.136-141.
- Lu Chung-Hsing, Yen Chi –Hsein,
Emulsion precipitation of submicron Zinc Oxide powder
Material letter, Vol. 33, (1997), pp. 129-132.
- Luo J., H.Wang and Y.M.Chiang
Origin of solid-state activated sintering in Bi₂O₃-doped ZnO
J.Am.ceram.Soc., Vol.82 (4) (1999) pp 916-920.
- Mahan G.D.
Intrinsic defects in ZnO varistors
J.Appl.Phys. Vol.54 (7) (1983), pp.3825-3832
- Mahuya Chakrabarti, Streetama Dutta, S Chattapadhyay, A Sarkar, D Sanyal et A Chakrabarti.
Grain size dependance of optical properties and positron annihilation parameters in Bi₂O₃ powder.
Nanotechnology Vol.15 (2004) pp 1792-1796.
- Mantas, P.Q. and Baptista, J.L.,
The barrier height formation in ZnO varistors.
J.Eur.Ceram.Soc., 1995, 15, 605-615.
- Mao-Hua Wang, Ke-Ao Hu, Bin-Yuan Zhao, Nan-Fa Zhang
Electrical characteristics and stability of low voltage ZnO varistors doped with Al.
Mater. Chem. Phys, Vol.100, 2006, pp 142-146.
- Martínez, B., Sandiumenge, F., Balcells, L., Arbiol, J., Sibieude, F., Monty, C.,
Role of the microstructure on the magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles.
Appl. Phys. Lett. 86, 2005.pp 103-113.
- Martínez, B., Sandiumenge, F., Balcells, L., Fontcuberta, J., Sibieude, F., Monty, C.,
Ferromagnetism in Co-doped ZnO particles prepared by vaporisation-condensation in a solar image furnace.
J. Appl. Phys. 97, 2005, 10D311.
- Martínez, B., Sandiumenge, F., Balcells, L., Arbiol, J., Sibieude, F., Monty, C.,
Structural tuning of magnetic properties in Co-doped ZnO nanoparticles.
J. Phys. Rev. B. 72, 2005.pp 165202 .
- Matsuoka M.,
Non-ohmic properties of zinc oxide ceramics.
Japan. J. Appl.Phys. 1971, 10 (6), 736-746

- Medernach J. W. and R. L.Snyder.
Powder diffraction patterns and structures of the bismuth oxides
J.Am.Ceram.Soc., Vol.61, N° 11-12, (1978) pp. 494-497
- Metz R., H.Delalu, J.R.Vignalou, N. Achard, M. Elkhatib,
Electrical properties of varistors in relation to their true bismuth composition after sintering.
Mater. Chem. Phys., 2000, 63, 157-162.
- Michelotti F., A. Belardini, A. Rousseau, A. Ratsimihety, G. Schoer and J. Mueller,
Use of sandwich structures with ZnO : Al transparent electrodes for the measurement of the electro-optic properties of standard and fluorinated poled copolymers at $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$.
J.Non-Cryst.Sol., 2006, 352 (23-25), 2339-2342.
- Millers D., L.Grigorjeva, W.Lojkowski, A.Opalinska.
Luminescence of ZrO_2 nanocrystals.
Solid State Phenomena, vol.106, p.103-107, 2005.
- Millers D., L.Grigorjeva, W.Lojkowski, T.Strachowski.
Luminescence of ZnO nanopowders.
Radiation Measurements, v.38, p.589, 2004.
- Minami T., H. Nanto, S. Shooji and S. Takata,
The stability of zinc oxide transparent electrodes fabricated by R.F. magnetron sputtering.
Thin Solid Films, 1984, 111 (2), 167-174.
- Ming Tao
Propriétés électriques du joint de grains de la céramique à base d'oxyde de zinc : Applications aux varistances basses tension.
Thèse Doctorat (1987) Université Paul Sabatier N° d'ordre 217.
- Miyoshi T, Maeda K, Takahashi K and Yamakazi
Effects of dopants on the characteristics ZnO varistors-Grain boundary phenomena in electronics ceramic,
Advances in ceramics Vol.1, Edited by Lionel M.Levinson (1981) pp 309-315.
- Mondelaers D., Vanhoyland G. Rul H. Van Den, D'Haen J., Van Bael M.K., Mullens J. and Van Poucke L.C.
Synthesis of ZnO nanopowder via an aqueous acetate-citrate gelation method.
Mat.Res.Bull., Vol.37, (2002), pp.901-914.
- Monnereau O., L.Tortet, Llewellyn P., Rouquerol F. and Vacquier G.
Synthesis of Bi_2O_3 by controlled transformation rate thermal analysis: a new route for this oxide?
Solid State Ionics Vol.157 (2003) p 163-169.
- Monty, C.
Des procédés pour explorer le Nanocosme : des nanopoudres aux nanomatériaux massifs.
Ecole d'été CNRS, St. Pierre d'Oleron. Juin 2005. "Elaboration des matériaux et génie des procédés" pp. 231-259.
- Monty Claude J.A.
Nanomaterials: "the state of the art".
High.Temp.Chem.Processes Vol.3 (1994) p467-480
- Monty C., T.Ait Ahcene, N.Brun and A.Rouanet
Elaboration et étude nanostructurale des nanophases de ZnO "Nanos96"
IMP/SIMAP, Odeillo/Font Romeu, 1-3 avril, (1996) France.
- Morris W.G.
Electrical properties of ZnO- Bi_2O_3 ceramics
J.Am.ceram.Soc., Vol.56 (7) (1973) pp 360-364.

- Motoi Kinato, Makoto Shiojiri,
Electrochemical reaction of Zn in water and growth of ZnO particles
J. Electrochem, Soc, vol.144 N°3. (1997).
- Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E. and Bomben K.D.
In : Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy
Perkin-Elmer, Published by : Physical Electronics Division, Eden Prairie, MN, 1995
- Nahm Choon-Woo
Influence of praseodymium oxide/cobalt oxide ratio on microstructure
Materials Chemistry and physics, Vol.80, 2003, 746-751.
- Nan Ce-Wen and D.R.Clarke
Effect of variations in grain size and grain boundary barrier heights on the current-voltage characteristics of ZnO varistors.
J.Am.ceram.Soc., Vol.79 (12) (1996) pp. 3185-3192.
- Nan Ce-Wen, Tschöpe A., Holten S., Kliem H. and Biringer R..
Grain size –dependent electrical properties of nanocrystalline ZnO
J.Appl.Pys., Vol.85 (11) (1999) pp7735-7740
- Neumann G.
On the defect structure of zinc doped zinc oxide
Phys.Stat.Sol.(B), Vol. 105,(1981), pp.605-612.
- Nicholson G.C.
Grain growth in zinc oxide
J.Am.Cer.Soc., (1965), pp.214-215.
- Nocun M., Mozgawa W., Jedlinski J., Najman J.
Structure and optical properties of glasses from La₂O₃-Bi₂O₃-PbO system
J. Molecular Structure, 744-747 (2005) 603-607
- Ogata K., Hama T., Hama K., Koike K., Sasa S., Inoue M. and Yano M.
Characterization of alkanethiol/ZnO structures by X-ray photoelectron spectroscopy.
Applied Surf. Sci., 241 (2005) 146-149
- Ohgaki T., Sugimura S., Ohashi N., Sakaguchi I., Sekiguchi T. and Haneda H.
Structure and Properties of GaN films grown on single crystalline ZnO substrates by molecular beam epitaxy.
J.Crys.Growth, 2005, 275 (1-2) e1143-e1148.
- Olorunyolemi T., Tolbert Renee, Wilson Jr O., Carmel Y., Lloyd I., Xu G. and Jaworski A.
Measurement of densification of zinc oxide compacts using an optical, noncontact, noninvasive extensometer
J.Am.Cer.Soc., Vol.83(4), (2000) pp.974-976.
- Onreabroy W. and Sirikulrat N.
Effects of cobalt on nonlinearity of zinc oxide
Mat. Sci. Eng.B, Vol.130 (1-3) (2006) pp 108-113.
- Onreabroy W., Sirikulrat N., Brown A.P., Hammond C. and Milne S.J.,
Properties and intergranular phase analysis of ZnO-CoO-Bi₂O₃ varistor.
Solid State Ionics, 2006, 177, 411-420.
- Palanisany P. and Asokan T.
Intelligent processing of ZnO- based ceramics
Cera.Bull., Vol.67(10), (1988), pp.
- Paul A. and Acharya H.N.
Equilibrium thermodynamics of nonstoichiometry in ZnO and aluminium doping of ZnO using aluminium chloride
J.Mat.Scie., Vol.27, (1992), pp 1716-1722.

- Pearton S.J., Norton D.P., Ip K., Heo Y.W. and Steiner T.
Recent progress in processing and properties of ZnO.
Superlattices and Microstructures Vol.34 (1-2) (2003) pp. 3-32
- Peigney A. and Rousset A.,
Phase transformation and melting effects during the sintering of bismuth-doped zinc oxide powders.
J.Am.Ceram.Soc., 1996, 79(8), 2113-2126.
- Peiteado M., de la Rubia M.A., Velasco M.J., Valle F.J., Caballero A.C.,
Bi₂O₃ vaporisation from ZnO-based varistors.
J.Eur.Ceram.Soc., 2005, 25, 1675-1680.
- Perrem R., Henry F., Peraudeau G., Armas B., Berjoan R. and Beche E.
An XPS and thermogravimetric study of oxidized AlN and AlN-Si₃N₄ layers deposited by liquid phase chemical vapour deposition.
J. Mater. Sci., Vol.3 (1997) 1305-1312
- Pei-Lin Chen and I-Wei Chen
Sintering of fine oxide powders : I, Microstructural evolution
J.Am.Ceram.Soc. ; Vol. 79(12) (1996), p3129-3141.
- Pei-Lin Chen and I-Wei Chen
Sintering of fine oxide powders : II, Sintering mechanisms
J.Am.Ceram.Soc. ; Vol. 80(3), (1997) p 637- 645.
- Peysou J.
Le frittage
L'industrie céramique Vol. 661, (1973), pp. 255-261.
- Piticescu R.R., Piticescu R.M. , Monty C.,
Synthesis of Al doped ZnO nanomaterials with controlled luminescence,
J.Eur.Ceram. Soc., vol. 26, (2006), 2979-2983.
- Prasad V., D'Souza C., Yadav D., Shaikh A.J. and Vigneshwaran N.
Spectroscopic characterization of zinc oxide nanorods synthesized by solid –state reaction.
Spectrochimica acta Vol. A65, (2006), pp.173-178.
- Qianwen Zhang, Xiaohong Li and Kaoru Fujimoto,
Pd- promoted Cr/ZnO catalyst for synthesis of methanol from syngas.
Applied Catalysis A: General, 2006, 309 (1), 28-32.
- Quadir T. and Ready D.W.
Microstructure development of zinc oxide in hydrogen
J.Am.Ceram.Soc. ; Vol. 72(2) (1989), pp.297-302
- Rajesh Ganesan, T Gnanasekaran. And Raman S.Srinivasa
Determination of standard molar Gibbs free energy of formation of Bi₂O₃ over a wide temperature range by EMF method.
J.Chem.Thermodynamics Vol.35 (2003) pp 1703-1716.
- Randall M.German
Powder metallurgy (1994) p 261,
Ed. CIP
- Rao, C. N. R., Subba Rao, G. V. and Ramdas, S.,
Phase transformations and electrical properties of bismuth ses-quioxide.
Journal of Physical Chemistry, 1969, 73, 672-675.
- Rataboul F., Nayral C., Casanove M.J., Maissonat A. and Chaudret B.
Synthesis and characterization of monodisperse zinc and zinc oxide nanoparticles.
J. Organomet. Chem., 643-644 (2002) 307-312

- Readey D.W. (1981)
 “Equilibria, interfacial effects, and transport in multiphase oxides” pp. 453-468.
 in *Advances in ceramics Vol.1 Grain boundary phenomena in electronics ceramic*.Ed. Lionel M.Levinson (1981)
- Rouanet A., Sibieude F. and Monty C.
Production of nanomaterials using highly concentrated solar radiations.
 J.Phys.IV France, 1999, 9 pr3, 457-462.
- Rouanet A., Solmon H., Pichelin G., Roucau C., Sibieude F. and Monty C..
Synthesis by Vaporization – Condensation and Characterization of $g\text{-Fe}_2\text{O}_3$, In_2O_3 , SnO_2 , ZnO and $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2\delta}$.
 NanoStructured Materials, Vol.6, (1995) pp 283-286.
- Rui Yang, Ying Li and Jian Yu,
Photo-stabilization of linear low density polyethylene by inorganic nano-particles.
 Polymer Degradation and Stability, 2005, 88 (2), 168-174.
- Ruiping Wang, Arthur W. Sleight, Roland Platzer and John A. Gardner
Nonstoichiometric Zinc Oxide and Indium-Doped Zinc Oxide: Electrical Conductivity and ^{111}In -TDPAC Studies
 J.Sol. Stat.Chem., Vol.122, 166–175 (1996)
- Saeki H.et al.
Magnetic and electric properties of vanadium doped ZnO films
 Solid state communications Vol. 120, (2001), pp. 439-443.
- Safronov G.M., Batog V.N. and Fedorov P.M.
Equilibrium diagram of the Bismuth Oxide –Zinc Oxide system
 Russ.J.Inorg.Chem. vol. 16(3) (1971) pp. 460-461.
- Salmon R., Graciet M., Le Flem G. et Hagenmuller P.
Influence des variétés allotropiques de Bi_2O_3 sur les caractéristiques électriques des varistances à base d’oxyde de zinc.
 J. Sol.Stat.Chem. Vol.34 (1980) pp 377-380.
- Sammes N.M., Tompsett G.A., Näfe H. and Aldinger F.
“Bismuth based oxide electrolytes- Structure and ionic conductivity”.
 J.Eur.Cer.Soc., Vol.19 (1999) pp. 1801-1826.
- Sano M., Adaniya T., Fujitani T. and Nakamura J.
 Surf. Sci, 514 (2002) 261-266
- Santi Maensiri et al.
Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders by a simple method using zinc acetate dehydrate and poly(vinyl pyrrolidone).
 J.Crystal.Growth, Vol.289 (2006) pp.102-106
- Scofield J.H.
Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV.
 J. Elec. Spectros. and Related Phenom., 8(2), (1976),pp. 129-137.
- Selim F.A., Gupta T.K., Hower P.L. and Carlson W.G.
Low voltage ZnO varistor: Device process and defect model.
 J.Appl.Phys., Vol.51 (1) (1980) pp 765-768.
- Senda T. and Bradt R.
Grain growth of zinc oxide during the sintering of zinc oxide-antimony oxide ceramic.
 J.Am.Cer.Soc., Vol.74 (6) (1991) pp 1296-1302.
- Senda T. and Bradt R.
Grain growth in sintered ZnO and ZnO- Bi_2O_3 ceramics
 J.Am.ceram.Soc., Vol.73 (1) (1990) pp 106-114.

Serin V., Beche E., Berjoan R., Abidate O., Dorignac D., Rats D., Fontaine J., Vandembulke L., Germain C., Catherinot A.,
The Electrochemical Society, Diamond materials, 97 (32) (1998) 126-141

Shahi K. and Wagner J.B., Jr,
Effect of homovalent ion substitution on phase transformations and conductivity in ionic solid solutions,
Solid State Ionics, 1984, **12**, 511-516.

Sheng-Yuan Chu, Tser-Min Yan, Shen-Li Chen
Analysis of ZnO varistors prepared by the sol-gel method
Ceramics International Vol.26 (2000) 733-737.

Shengtao Li, Feng Xie, Fuyi Liu, Jianying Li and Mohammad A. Alim
The relation between residual voltage ratio and microstructural parameters of ZnO varistors
Materials letters, Vol. 59 (2005), pp. 302-307.

Shirley D.A.
Phys. Rev. B., 5 (1972) 4709-4714

Siegel R.W
Nanostructured materials -Mind over matter
Nanostructured Materials, Vol.3, (1993) pp 1-18.

Sillen L.G.
X-ray studies of bismuth trioxide
Arkiv för Kemi, mineralogy och Geologi, Vol.12A, (1937), pp.1-15.

Singhal M., Chhabra V., Kang P. and Shah D.O.
Synthesis of ZnO nanoparticles for varistor application using Zn-Substituted aerosol by microemulsions
Mat.Res.Bull., Vol.32(2), (1997), pp. 239-247.

Smith Agnès, Baumard Jean François and Abélard Pierre
ac impedance measurements and V-I characteristics for Co-, Mn-, or Bi-doped ZnO.
J.Appl.Phys., Vol.65 (12), (1989), pp. 5119-5124.

Smith G.C.
Evaluation of a simple correction for hydrocarbon contamination layer in quantitative surface analysis by XPS.
J. Electron spectrosc. Relat. Phenom., 148 (2005) 21-28

Spanhel L. and Anderson M. A.,
Semiconductor Cluster Sol-Gel process, Quantized Aggregation, Gelation and Crystal Growth in Concentrated ZnO Colloids.
J.Am.Chem.Soc, vol.113, (1991), pp.2826-2833.

Sukkar, M. H. and Tuller, H. L.,
ZnO interface electrical properties role of oxygen chemisorption. In non-stoichiometric Compounds: Surfaces, Grain Boundaries and Structural Defect.
Ed. J. Nowtny and W. Weppner. Kluwer, Dordrecht, 1989, pp. 237-263.

Suyama Yoko, Yoshitsugu Tomokiyo, Takeshi Manabe, and Eishi Tanaka, (1988)
Shape and structure of zinc oxide particles prepared by vapor-phase oxidation of zinc vapor.
J.Am.ceram.Soc., Vol.71 (5) (1988) pp 391-395.

Swalin R.A.
Thermodynamics of Solids
Ed. J. Wiley & sons New York. 1972.

Takahashi M., Noda M. and Okuyama M.
Photoelectron spectroscopic studies of bismuth-excess strontium bismuth tantalate thin films and their high-pressure-O₂-annealing effects.
J. Appl. Phys., 94 (10) (2003) 6729-6734

- Takemura T., Kobayashi M., Takada Y. and Sato K.
Effects of bismuth sesquioxide on the characteristics of ZnO varistors
J.Am.Cer.Soc., Vol.69 (5) (1986) pp 430-436.
- Takeuchi M., Takeyama T., Takahashi N. and Nakamura T.
Preparation of amorphous bismuth oxide films by electrodeposition
Electrochemistry, 73 (12) (2005) 1030-1034
- Takeshi Ohgaki, Shigeaki Sugimura, Naoki Ohashi, Isao Sakaguchi, takashi Sekiguchi and Hajime Haneda.,
Structure and Properties of GaN films grown on single crystalline ZnO substrates by molecular beam epitaxy.
J.Crys.Growth, 2005, 275 (1-2) e1143-e1148.
- Takeyama T., Takahashi N., Nakamura T., Ito S.
Growth of the high reflectivity Bi₂O₃ glass films by atmospheric pressure halide CVD
Optical Materials, 26 (2004) 413-415
- Tanaka S., Akita C., Ohashi N., Kawai J. Haneda H. and Tanaka J.
Chemical state analysis of grain boundaries in ZnO varistors by Auger Electron Spectroscopy.
J.Sol. Stat. Chem., Vol. 105, (1993), pp. 36-43.
- Toshiyuri Sata, Kazuo Sakai and Suguru Tashiro
Vapor pressures of Bismuth, Lead and Copper Components in Bi₂Sr_{1.7}CaCu₂O_y and Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_{1.7}Ca₂O_y superconductor Ceramics.
J.Am.Cer.Soc., Vol.75(4) (1992) p 805-808.
- Tsai Y.L., Huang C.L. and Wei C.C.
Improvement of nonlinearity in a ZnO varistor by Al₂O₃ doping
J.Mat.Scie.Lett., Vol.4, (1985), pp. 1305-1307.
- Turner Carl-W. :
Sol-gel process principales and applications
Ceramic Bulletin, Vol.70, N°.9, (1991), pp.1487-1490
- Vanheusden K., Warren W.L., Seager C.H., Tallant D.K., Voigt J.A. and Gnade B.E.
Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powder.
J.Appl.Phys., Vol.79 (1996), pp. 7983-7988.
- Viswanath R.N., Ramasamy S., Ramamoorthy R. Jayavel P. and Nagarajan T.
Preparation and characterization of nanocrystalline ZnO based materials for varistors applications
NanoStruc. Mat. Vol. 6, (1995), pp.993-996.
- Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F. and Muilenberg G.E.
Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.
Perkin-Elmer, Published by : Physical Electronics Division, Eden Prairie, MN, 1979
- Wagner et al.
Z. Phys. Chem. 11, 1930, 163
- Wang H, Huiling Du and Xi Yao
Structural study of Bi₂O₃-ZnO-Nb₂O₅ based pyrochlores
Mat.Scie.Eng., Vol. B99, (2003), pp. 20-24.
- Wang 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, 2006, pp 142-146.
- Wang Y.W. , Zhang L.D., Wang G.Z., Peng X.S., Chu Z.Q and Liang C.H.
Catalytic growth of semiconducting zinc oxide nanowires and their photoluminescence properties.
J.Crys.Growth, Vol.234 (2002) pp. 171-175.

- Watari T. and Bradt R.C
Grain growth of sintered ZnO with alkali oxide additions
J.Cer.Soc.Jap. Vol. 101-1056. (Original Vol 101. N°10 (1993) pp. 1085-1089, Japanese version)
- Wei Li,
Materials chemistry and Physics Vol.99 (2006) pp. 174-180.
- Weinting Dong, Congshan Zhu
"Optical properties of surface-modified Bi₂O₃ nanoparticles."
J.Phys.Chem.Sol., Vol. 64 (2003) pp 265-271.
- Williamson G.K., W.H.Hall,
X-ray line broadening from field aluminium and wolfram.
Acta. Met. Vol.1 (1953) p22-31
- Wong J.
Sintering and varistor characteristics of ZnO-Bi₂O₃ cearmics
J.Appl.Phys. Vol.51(8) pp 4453-4459
- Xiao Z.Y., Liu Y.C., Dong L., Shao C.L., Zhang L.Y., Lu Y.M., Zhen D.Z. and Fan X.W.
The effect of surface properties on visible luminescence of nanosized colloidal ZnO membranes
J.Colloid Interface Science Vol 282, (2005) pp. 403-407.
- Xiaochen Sun, Hongzhou Zhang, Jun Xu, Qing Zhao, Rongming Wang, Dapeng Yu
Shape controllable synthesis of ZnO nanorod arrays via vapor phase growth
Solid State Communications (sous presse) (2000)
- Xing Y.J., Xi Z.H., Zhang X.D., Song J.H., Wang R.M., Xu J., Xue Z.Q. and Yu D.P.
Nanotubular structures of zinc oxide
Solid State Communications 129 (2004) 671-675
- Yacobi B.G. and Holt D.B.,
Cathodoluminescence Microscopy of inorganic solids
Ed. Plenum Press, New York and London (1990)
- Youn C.J., Jeong T.S., Han M.S and Kim J.H.
Optical properties of Zn-terminated ZnO bulk
J.Crys.Growth, Vol.261 (2004) pp. 526-532.
- Yu Hang Leung, Aleksandra B.Djuri, Ju Gao, Mao Hai Xie and Wai Kin Chan
Changing the shape of ZnO nanostructures by controlling Zn vapor release:from tetrapod to bone-like nanorods
Chemical Physics Letters 385 (2004) pp155-159
- Yuan F., H. Peng, Yin Y., Chunlei Y., Ryu H.
Mater. Sci. Eng. B, 122 (2005) 55-60
- Zeng D.W., Xie C.S., Zhu B.L., Song W.L. and Wang A.H.
Mater. Sci. Eng. B, 104 (2003) 68-72
- Zhang Y., Wang H., Shang S.X., Xu X.H., Yang X.N. and Liu W.M.
X-ray photoelectron spectroscopy study of La-modified Bi₂Ti₂O₇ thin film
Mater. Lett., 58 (2004) 1056-1058
- Zheng Chen, Zhiwei Shan, MSCao, Lei Lu and Scott X Mao
Zinc oxide nanotetrapods
Nanotechnology Vol.15, (2004), 365-369
- Zhong Lin Wang
Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications
J.Phy.Condens. Matter., Vol.16 (2004), R829-R858.

Zhou Y., Phillips R.J. and Switzer J.A.

Electrochemical synthesis and sintering of nanocrystalline Cerium(IV) oxide powders

J.Am.Cer.Soc., Vol 78(4), (1995), pp 981-985.

Zhou Zhen, Kato,K., Komaki T., Yoshino M., Yukawa H., Morinaga M. and Morita K.

Effects of dopants and hydrogen on the electrical conductivity of ZnO.

J.Eur.Ceram.Soc., Vol. 24 (2004), pp. 139-146.

Glossaire

AC : Acide citrique

AEM : Analytical Electron Microscopy

AFM : Atomic Force Microscopie

AZ : Acétate de Zinc

DRX : (Diffraction des Rayons X)

EDX : Energy Dispersive X-ray

EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy

EMF: ElectroMotive Force

EPMA : Electron Probe Micro Analysis

FESEM : Field Emission Scanning Electron Microscopy

FWHM: Full Width Half Maximum

HIP : Hot Isostatic Pressure

HRMET : Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution

HRTEM : Haute Resolution Transmission Electronic Microscopy

HSC: HSC est un logiciel (voir annexe 8)

IS : Impedance Spectroscopy ou SI (Spectroscopie d'Impédance).

JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards

MOD : Metal Organic Decomposition

PL : Photoluminescence

SEM : (Scanning Electron Microscopy) ou MEB Microscope Electronique à Balayage.

SG : (Sol-Gel) : Procédé chimique

SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry.

SPS : Spark Plasma Sintering

SPVD : (Solar Physical Vapor Deposition) : Procédé de vaporisation-condensation utilisant le rayonnement solaire concentré.

STM : Scanning Tunneling Microscopy

TEM : Transmission Electronic Microscopy

VC : Vapo-Condensé

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy

XRD : X-Ray Diffraction ou DRX (diffraction des rayons X)

XRF : X-Ray Fluorescence ou SFX ou FX Spectrométrie de Fluorescence X.

ZSG : ZnO Sol-Gel