

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

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :
Série :

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCE
PHYSIQUE

SPECIALITE : Semi-conducteurs

THEME

Elaboration par différentes méthodes et
étude optique de poudres nanocristallines de
ZnO pur et dopé par différents oxydes

Par :

Arab Louiza

SOUTENUE LE : 04/ 11 /2012

Devant le jury :

| | | |
|--------------------|--|--------------------|
| Chari Abdelhamid | Pr. Université Mentouri de Constantine | Président |
| Guergouri Kamel | Pr. Université Mentouri de Constantine | Directeur de thèse |
| Aida Mohamed Salah | Pr. Université Mentouri de Constantine | Examineur |
| Hamzaoui Saad | Pr. Université USTO d'Oran | Examineur |
| Diaf Madjid | Pr. Université Badji Mokhtar Annaba | Examineur |
| Guebous Lakhder | Maître de recherche CRNA, Alger | Examineur |

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'université Mentouri, Constantine, au sein du laboratoire Physique-Chimie des Semiconducteurs dans la perspective de l'obtention d'un doctorat Es Science.

Je tiens à remercier tout d'abord M. Kamel Guergouri, Professeur à l'université Mentouri, Constantine, pour avoir dirigé ce travail. Ce dernier qui n'aurait pu voir la lumière sans sa disponibilité, malgré son calendrier trop chargé. Je lui dis merci pour ses encouragements, ses remarques, ses conseils et les nombreuses discussions fructueuses qui m'ont toujours été très précieuses.

J'ai eu de la chance de travailler avec M. Guergouri et d'apprendre de lui énormément de choses, qu'il accepte ici ma profonde reconnaissance. Son érudition scientifique, son comportement attachant et sa générosité ont été de beaucoup dans l'aboutissement de ce travail.

Je tiens à remercier, M. Chari Abdelhamid Professeur à l'université Mentouri, Constantine d'avoir accepté la présidence du jury.

Mes sincères remerciements vont également à M. Lakhder Guerbous, Maître de recherches au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, pour m'avoir aidé à réaliser les mesures de photoluminescence et pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

J'adresse mes vives remerciements à M. Aida Mohamed Salah, Professeur à l'université Mentouri, Constantine, pour ses encouragement et ses conseils concernant la caractérisation UV-Vis et pour avoir accepté également de juger ce travail.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à Messieurs : Hamzaoui Saad, Professeur à l'université USTO d'Oran et Diaf Madjid, Professeur à l'université Badji Mokhtar d'Annaba qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury.

Les analyses AFM et IR ont été réalisées aux laboratoires : Optique et Mécanique de Précision de l'université de Sétif et LMDM, Constantine respectivement, que Mlle. H. Douibi et M. S. Amara, trouvent ici mes sincères remerciements pour les analyses AFM. Mes vifs remerciements s'adressent également à Mme. N. Karouche et W. Djerboub pour les analyses IR.

Je voudrais également remercier tous les amis et collègues ayant de près ou de loin encouragé ou contribué à la réalisation de cette thèse : H. Berkane, R. Boudaira, S. Harouni, S. Addala, et M. Betrouche.

Que les membres de notre laboratoire (LPCS) : N. Boulares, S. Hamdelou, M.S. Farah, A. Djemel et T. Karbeche ayant facilité les relations de travail au sein de celui-ci trouvent mes sincères remerciements.

J'exprime singulièrement mes chaleureux remerciements à toute ma famille, spécialement ma mère, pour son soutien moral et financier, pour la confiance qu'elle m'a accordée et pour les prières qu'elle n'a cessé de dédier à mon rencontre.

Enfin, nombreuses sont les personnes que je voudrais remercier pour leur aide scientifique, morale et leur amitié, et que j'ai peut être oubliées, que celles-ci me le pardonnent, il n'y a que Dieu tout puissant qui n'oublie aucune chose.

Table des Matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction Générale..... | 1 |
| Chapitre I : Étude Bibliographique | |
| Introduction..... | 3 |
| 1. Propriétés générales du ZnO..... | 4 |
| 1.1. Propriétés cristallographiques du ZnO..... | 4 |
| 1.1.1. La phase Würtzite du ZnO..... | 6 |
| 1.2. Les propriétés électromécaniques du cristal de ZnO..... | 6 |
| 1.3. Propriétés électriques I(V), effet varistance..... | 10 |
| 1.4. Propriétés optiques | 10 |
| 1.4.1. Construction des bandes dans ZnO..... | 11 |
| 1.4.2. Propriétés optiques..... | 13 |
| 1.5. Propriétés de luminescence..... | 16 |
| 1.6. Propriétés chimiques et catalytiques..... | 16 |
| 2. Nanoparticules | 17 |
| 2.1. Propriétés structurales et morphologiques..... | 20 |
| 2.2. Propriétés mécaniques..... | 21 |
| 2.3. Propriétés thermiques et thermodynamiques..... | 22 |
| 2.4. Propriétés électriques et électroniques..... | 23 |
| 2.4.1. Effet de la taille sur l'effet des varistances..... | 24 |
| 2.4.2. Conductivité électrique dans les matériaux nanocrystallins..... | 24 |
| 2.5. Propriétés optiques..... | |
| 3. Applications de l'oxyde de zinc | 27 |

| | |
|---|----|
| 3.1. Utilisation des poudres de ZnO | 27 |
| 3.2. Utilisation de ZnO en couche mince | 28 |

Chapitre II : Méthodes d'Elaboration Et Techniques de Caractérisations

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 30 |
| 1. Quelques méthodes d'élaboration des nanopoudres | 30 |
| 2. Le procédé sol-gel | 32 |
| 2.1. Les précurseurs | 32 |
| 2.1.1. Le rôle de la chimie des précurseurs | 32 |
| 2.1.2. Réactivité des précurseurs à l'état sol | 33 |
| 2.1.2.1. Voie colloïdale | 33 |
| 2.1.2.2. Voie polymérique | 34 |
| 2.2. La transition sol-gel | 36 |
| 2.3. Paramètres influençant la cinétique des réactions | 37 |
| 2.4. Des procédés de mise en forme | 39 |
| 2.5. Du gel au matériau | 41 |
| 2.6. Avantages et inconvénients du sol-gel | 41 |
| 3. Elaboration de nanopoudres de ZnO | 42 |
| 3.1. La première procédure | 42 |
| 3.1.1. Les différentes étapes de la première procédure | 44 |
| 3.1.2. Les conditions expérimentales | 45 |
| 3.1.2.1. Effet de la concentration | 45 |
| 3.1.2.2. Effet de la température de gélification | 46 |
| 3.1.2.3. Effet du temps de la gélification | 47 |
| 3.1.3. Mécanismes réactionnels | 48 |
| 3.1.4. Traitement de calcination | 49 |
| 3.1.5. Elaboration de nanopoudres de ZnO dopé avec Al | 50 |

| | |
|--|-----------|
| 3.1.5.1. Effet de la température de calcination T_c sur les propriétés de ZnOAl(1%)..... | 51 |
| 3.2. La deuxième série..... | 52 |
| 3.2.1. Mécanismes réactionnels..... | 52 |
| 3.2.2. Effet du pourcentage du dopant Al..... | 53 |
| 3.2.3. Effet de la température de calcination..... | 53 |
| 4. Techniques de caractérisation de nanopoudres ZnO..... | 54 |
| 4.1. Caractérisation des propriétés structurales..... | 54 |
| 4.1.1. Diffraction des rayons X..... | 54 |
| 4.1.1.1. Appareillage..... | 54 |
| 4.1.1.2. Analyse des spectres de diffraction de rayon X..... | 56 |
| 4.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) | 57 |
| 4.1.3. Microscopie à force atomique | 59 |
| 4.1.3.1. Principe | 61 |
| 4.1.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) | 62 |
| 4.2. Caractérisations optiques..... | 63 |
| 4.2.1. Spectrophotomètre UV-Vis..... | 63 |
| 4.2.2. La photoluminescence | 65 |
| 4.2.2.1. Le principe de la photoluminescence | 65 |
| 4.2.2.2. Le montage expérimental | 66 |
| Chapitre III : Résultats et Discussions | |
| Introduction | 68 |
| A. La première série des précurseurs | 69 |

| | |
|---|-----|
| A.1. Caractérisation structurale | 69 |
| A.1.1. La diffraction des rayons X | 69 |
| A.1.1.a. Caractérisation de nanopoudre de ZnO pur | 69 |
| A.1.1.a.1. Influence de la concentration des précurseurs | 69 |
| A.1.1.a.2. Influence de la température de la gélification | 76 |
| A.1.1.a.3. Influence du temps de gélification | 78 |
| A.1.1. b. ZnO dopé avec Al | 81 |
| A.1.1.b.1. Estimation de l'énergie du gap des nanopoudres de ZnO pures et dopées | 85 |
| A.1.1.b.2. Influence de la température de calcination sur les propriétés structurales de ZnAl(1%)O | 87 |
| A.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) | 89 |
| A.1.3. Caractérisation par microscope à force atomique (AFM) | 91 |
| A.1.3.a. ZnO pur | 91 |
| A.1.3.b. ZnO dope | 92 |
| A.1.4. Spectrophotométrie Infrarouge | 94 |
| A.1.4.a. ZnO pur | 94 |
| A.1.4.a.1. Influence du rapport de concentrations | 94 |
| A.1.4.a.2. Influence de la température de gélification | 95 |
| A.2.1.a.3. Influence du temps de gélification t_g | 96 |
| A.2.1.b. ZnO dopé avec l'Al | 97 |
| A.2. Caractérisation optique | 98 |
| A.2.1. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Vis | 98 |
| A.2.1.a. ZnO pur | 98 |
| A.2.1.b. ZnO dopé à l'Al | 98 |
| A.2.2. Photoluminescence | 102 |
| A.2.2.a. ZnO pur | 102 |
| A.2.2.a.1. Analyse générale | 102 |
| A.2.2.a.2. Identification des défauts | 103 |

| | |
|---|------------|
| A.2.2.a.3. Influence du rapport de concentration | 105 |
| A.2.2.a.4. Influence de la température de gélification..... | 106 |
| A.2.2.a.5. Influence du temps de gélification..... | 107 |
| A.2.2.b. ZnO dopé à l'Al..... | 108 |
| B. Nanopoudres élaborées à partir des précurseurs de la série 2 | 110 |
| B.1. Caractérisation structurale | 110 |
| B.1.1. Diffraction des rayons X..... | 110 |
| B.1.1.a. ZnO pur..... | 110 |
| B.1.1.b. Nanopoudre de ZnO dopé à Al..... | 111 |
| B.1.1.b.1. Influence de la température de calcination Tc..... | 114 |
| B.1.2. Caractérisation de ZnO pur et dopé par microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 116 |
| B.1.3. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)..... | 118 |
| B.1.3.a. ZnO pur..... | 118 |
| B.1.3.b. ZnO dopé..... | 119 |
| B.1.4. Infrarouge..... | 120 |
| B.2. Caractérisation optique..... | 121 |
| B.2.1. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Vis..... | 121 |
| B.2.1.a. ZnO pur..... | 121 |
| B.2.1.b. ZnO dopé..... | 122 |
| B.2.2. Photoluminescence | 125 |
| B.2.2.a. ZnO pur..... | 125 |
| B.2.2.b. ZnO dopé à l'Al..... | 126 |
| C. Comparaison entre les poudres de ZnO pur et dopées élaborées par les deux séries | 129 |
| C.1. Propriétés structurales | 129 |
| C.1.1. Diffraction des rayons X..... | 129 |
| C.1.1.a. ZnO pur..... | 129 |

| | |
|---|------------|
| C.1.1.b. ZnO dope avec l'Al..... | 130 |
| C.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage..... | 131 |
| C.1.3. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)..... | 131 |
| C.1.4. Caractérisation par spectrophotomètre infrarouge..... | 132 |
| C.2. Caractérisations optiques..... | 133 |
| C.2.1. Caractérisation par spectrophotomètre UV-Vis..... | 133 |
| C.2.2. Photoluminescence | 133 |
| C.2.2.1. Variation de l'intensité du pic violet en fonction de la concentration d'Al..... | 134 |
| Conclusion et perspectives | 136 |
| Références | 139 |
| Glossaire | 147 |

Introduction Générale

Introduction Générale

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

La stratégie de choix d'un matériau résulte d'un compromis entre les performances physiques optimales pour l'application envisagée et les capacités de mise en forme et de tenue mécanique requises pour une utilisation sous sollicitation.

De nombreuses études se sont intéressées à la fabrication de matériaux métalliques massifs nanostructurés. Deux approches existent pour leur élaboration, l'approche dite « bottom-up », qui consiste à synthétiser des poudres nanométriques qui sont ensuite consolidées et densifiées pour obtenir un matériau massif, la principale difficulté réside dans l'obtention d'échantillons totalement denses, l'approche dite « top-down », qui consiste à affiner la taille de grains d'un matériau massif microcristallin par déformation sévère. La taille de grains minimale accessible par ce mode de fabrication reste cependant limitée à quelques centaines de nanomètres. Ces différentes voies de synthèse offrent un large panel de microstructures, ce qui s'avère intéressant pour l'étude des propriétés.

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques et optiques, l'oxyde de zinc (ZnO) offre de nombreuses possibilités d'applications. Il occupe une place importante dans l'industrie, ZnO pouvant être utilisé comme détecteur de pression, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans la fabrication des varistances. Les couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz. Des équipes de recherche ont montré que les couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité, une excellente sélectivité pour des gaz aminés, une transmittance supérieure à 90%

dans la région du visible et une résistivité électrique faible, de l'ordre de 5.10^{-4} .cm. (Minami T. et al., 1984). Les propriétés optiques du ZnO sont également exploitées dans les cellules solaires ou encore dans les photopiles. En outre l'oxyde de zinc est utilisé dans la fabrication de fenêtres intelligentes grâce à la possibilité de modulation de la lumière transmise.

La finalité de ce travail repose sur l'étude des propriétés structurales, morphologiques et optiques de nanopoudres de ZnO pur et dopé avec l'Al, ces propriétés qui sont inexploitées et inexplorées jusqu'à présent et qui peuvent être exploitées pour la fabrication d'émetteurs dans toute la gamme du visible et en outre pour la conception d'électrodes transparentes. Le côté photovoltaïque est également un des axes les recherchés dans ce domaine.

Les nanopoudres de ZnO sont préparées en utilisant deux séries de précurseurs par la méthode chimique sol-gel, une méthode de chimie douce peu couteuse et simple à mettre en oeuvre.

Le manuscrit s'articule de la façon suivante : dans le chapitre I, après avoir présenté la structure de ZnO et les principales caractéristiques de cet oxyde semi-conducteur, on a donné une définition de la notion de nanomatériaux, ensuite on a parlé des propriétés structurales, morphologiques, thermiques, thermodynamiques et optiques de quelques nanomatériaux, spécialement celles de l'oxyde de zinc. Ce chapitre est terminé en évoquant quelques applications de ZnO sous forme de couche mince et de poudre.

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

Les résultats obtenus concernant les propriétés structurale et optique des nanopoudres de ZnO pur et dopé avec l'Al sont exposés et discutés dans le troisième chapitre, dans lequel on a ajouté une comparaison entre les poudres de ZnO pur et dopé obtenus à partir des deux séries.

Enfin un bilan des travaux réalisés ainsi que les perspectives seront présentés dans la conclusion générale de cette thèse.

Chapitre I

Étude Bibliographique

Chapitre I

Étude Bibliographique

L'oxyde de zinc pur ou allié avec d'autres métaux ou oxydes n'a cessé de susciter l'intérêt des chercheurs et des industriels, à cause du fait qu'il présente des propriétés toujours phénoménales couvrant un très large domaine d'utilisation.

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc étaient axées sur les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique (crèmes antisolaires, pansements dentaires...). Actuellement, de nouvelles voies de recherche en optoélectronique suscitent un vif intérêt pour ce matériau à cause de sa possession d'une multitude de propriétés: grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, large bande interdite, constante diélectrique moyennement forte, haute résistivité,...etc. Il est en outre important de noter que sa forme est pigmentaire et il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.

Le ZnO est un semiconducteur à large bande interdite (3.37 eV à 300K), il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge (IR). Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certains nombres d'applications comme par exemple les varistances (dispositifs électroniques à base de céramique polycristallin possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires), employées pour bloquer les surtensions électriques. Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, en photocatalyse, pour la dépollution d'eau et entant que substrat pour la fabrication de couches minces de GaN, ou comme matériau piézoélectrique, ainsi que d'autres utilisations très variées.

Les principaux avantages du ZnO sont :

- ❑ Un effet piézoélectrique élevé ($e_{33}=1.2 \text{ C/m}^2$) qui le situe parmi le plus élevé de tous les semi-conducteurs.
- ❑ Une conductivité thermique élevée ($\kappa = 0.54 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$).
- ❑ La plus grande énergie de liaison d'excitonique de tous les semiconducteurs ($E_i=60 \text{ MeV}$ à 550 K).
- ❑ Une mobilité μ de dérive qui sature à des champs plus élevés que GaN (matériau le plus attractif pour les dispositifs à haute fréquence).
- ❑ Un module de cisaillement très élevé ($\sim 45.5 \text{ GPa}$) ce qui indique la stabilité du cristal (par exemple : 18.35 GPa pour ZnSe, 32.6 GPa pour GaAs et 51.37 GPa pour Si).

1. Propriétés générales du ZnO

1.1. Propriétés cristallographiques du ZnO

Actuellement trois structures cristallographiques différentes de l'oxyde de zinc sont identifiées : la structure B4 (Wurtzite), la structure B3 (Blende) et la structure B1 (Rocksalt). La structure hexagonale (Wurtzite) est la structure thermodynamiquement stable à la température ambiante, la structure blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubiques, et la structure Rocksalt (NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Wurtzite. La structure Rocksalt est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique. Dans cette thèse nous nous intéressons uniquement à la structure de type Wurtzite.

1.1.1. La phase Wurtzite du ZnO

La figure I.1 montre la structure Wurtzite de ZnO [1,2] dont la maille élémentaire (Fig. I.2) est composée de quatre atomes par maille dont les positions sont [3] :

O^{2-} : $(0,0,0)$; $(2/3,1/3,1/2)$ et Zn^{+2} : $(0,0,3/8)$; $(2/3,1/3,7/8)$.

Les paramètres de la maille sont : $a=b=3,2499 \text{ \AA}$, $c=5,2060 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ [4]. Le volume de la maille élémentaire est de $47,58 \text{ \AA}^3$. On peut décrire simplement la structure par deux réseaux de type hexagonal compact (HC), l'un de Zn^{+2} et l'autre d' O^{2-} décalés d'une valeur u , qui correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux. u est définie par la relation suivante:

$$u = \frac{1}{4} + \frac{a^2}{3c^2} \quad (\text{I.1})$$

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

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

La maille primitive de ZnO, comprend un plan polaire (001), et un plan (0 0) non polaire (fig. I.1), les cations de Zn^{2+} sont représentés en noir, les anions de O^{2-} en gris. Cette structure, permet à l'oxyde de zinc d'avoir des propriétés piézoélectriques.

La maille élémentaire de l'oxyde de zinc (Fig. I.2) présente deux motifs de ZnO par maille avec un taux de remplissage de 0,48.

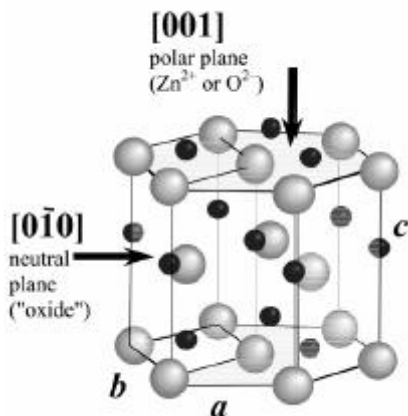


Figure I.1 Structure hexagonale de ZnO

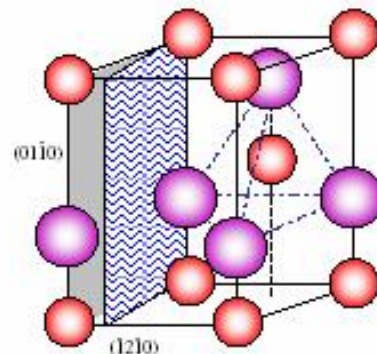
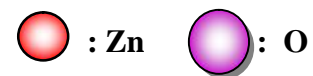


Figure I.2 La maille élémentaire de ZnO



Dans le tableau (I.1), on présente un récapitulatif de quelques caractéristiques structurales de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [5], laissant des espaces vides de rayon 0.95Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux

phénomènes de semiconductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [6].

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

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

1.2. Les propriétés électromécaniques du cristal de ZnO

La structure du cristal de ZnO appartient au groupe de symétrie C⁴_{6v}(P_{63mc}). Le cristal à base de ce matériau présente des propriétés de piézoélectricité, c'est-à-dire que sous l'effet d'une tension mécanique le cristal se polarise (effet direct) et inversement, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal (effet inverse). Le cristal de ZnO étant anisotrope, ses constantes de piézoélectricité sont différentes selon son orientation. Les coefficients piézoélectriques e₃₁ et e₃₃ varient respectivement autour de -0.52 C/m² et de +1.20 C/m² [7].

1.3. Propriétés électriques I(V), effet varistance

Les varistances sont des éléments électroniques présentant une caractéristique courant-tension non-linéaire et sont susceptibles de ce fait, de recevoir de nombreuses applications. Les varistances sont utilisées, en général, pour la protection des circuits et des

composants électriques contre les surtensions, et d'autre part, comme parafoudre sur les lignes de haute tension, comme protecteurs des fours micro-ondes, et comme récepteurs TV ...etc.

Le fonctionnement des varistances est schématisé sur la figure I.3 : elles sont montées en parallèle avec l'élément à protéger, toute tension supérieure à une valeur de seuil V_s fait passer le courant à travers la varistance, au lieu de l'élément à protéger.

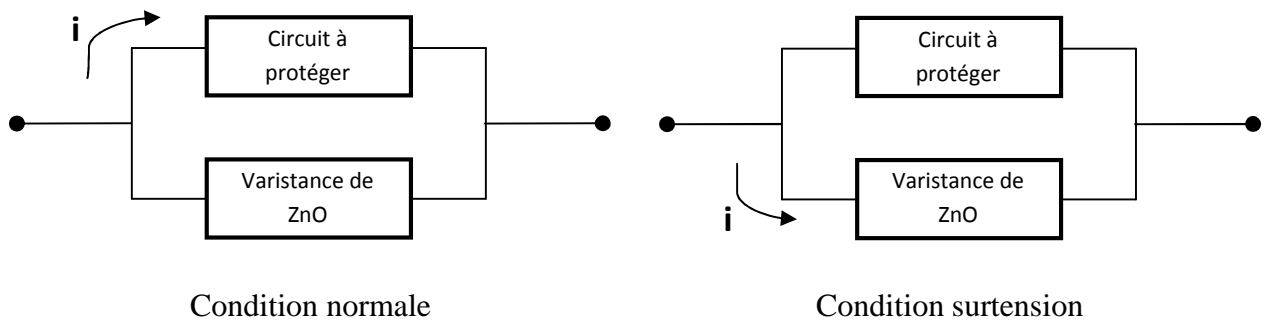


Figure I.3 Schéma de fonctionnement d'une varistance ZnO
selon la tension appliquée

On peut aussi définir, l'effet varistance par la chute de la résistance (fig. I.4.b). Ces composants sont caractérisés par une courbe $I(V)$ non linéaire (équation I.3). A basse tension, le matériau se comporte comme une thermistance. A partir d'une tension critique, appelée aussi tension de seuil V_s , la résistance décroît brutalement, mais il ne s'agit pas d'un claquage, car le processus est réversible (Fig. I.4.a). [8, 9, 10].

$$I = K \cdot V^\Gamma \quad (\text{I.3})$$

I : courant électrique ou densité de courant

V : Tension appliqué

K : constante qui dépend de la géométrie de la varistance

Γ : Coefficient de non linéarité.

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

- La première région a un caractère ohmique ; la résistivité est élevée, elle varie de 10^{10} - 10^{12} .cm. Les caractéristiques électriques de cette région dépendent de la température de mesure

et permettent la mesure de la résistivité en fonction de la température. Elles sont reliées par l'équation :

$$\dots = \dots_0 e^{\Phi_B/kT} \quad (\text{I.4})$$

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

- La deuxième région possède une caractéristique non linéaire (équation I.3) où α varie de 20-100.
- La troisième région possède un caractère ohmique ; elle présente un phénomène de saturation, elle est caractérisée par une faible résistivité de l'ordre de 10^{-2} $\Omega \cdot \text{cm}$.

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

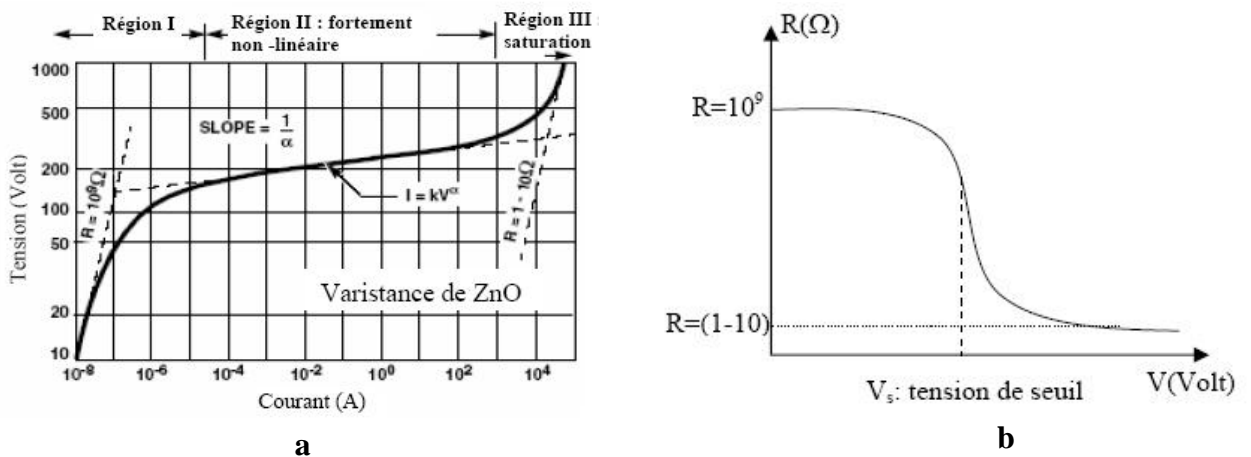


Figure I.4 Caractéristique électrique d'une varistance ZnO

Diverses additions, 3 à 10% d'oxydes, dans les varistances à base de ZnO, sont nécessaires, ils jouent un rôle très important dans l'effet varistance et leurs propriétés électriques sont étroitement liées à la composition et à la microstructure [11], donc la

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

L'ajout de l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) dans les varistances à base de ZnO suivi d'un frittage permet l'obtention d'un matériau biphasé : des grains de ZnO de type n, bon conducteur ($\rho = 0,1-10^{-10}$.cm), séparés par une phase intergranulaire de type p ($\rho = 10^{10}-10^{12}$.cm) [12, 13] il se forme alors une double barrière de Schottky n/p/n, les électrons des niveaux donneurs des grains sont piégés dans le joint, créant d'une part et d'autre de celui-ci une zone déserte et une barrière d'énergie dont la hauteur est d'environ 0,8 eV.

Komatsu [14] a observé que l'ajout de l'aluminium retarde la densification de ZnO, et Caslon et Gupta [15] ont vu que l'Al fait inhiber la taille des grains de ZnO [16, 17].

L'Al augmente aussi le coefficient de non linéarité (α) qui passe de 16 à 31 pour un dopage de ZnO de 0% à 0,02% en poids de Al_2O_3 , respectivement, dans le domaine de courant ($0,5-750\text{A}/\text{cm}^2$), par contre fait diminuer la résistivité des grains qui passe de 0,76 à 0,18 .cm/K/cm [18]. Le coefficient de non linéarité dépend de la teneur d' Al_2O_3 ajoutée à la varistance [19].

Le dopage par lithium (Li) diminue la conductivité électrique au niveau des grains et au niveau 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 de l'élément de dopage, le cobalt (Co) n'a pas d'effet significatif sur la conductivité des grains, mais il diminue la valeur de la tension de seuil V_s , et le coefficient de non-linéarité passe par un maximum pour 1% mol de CoO, et le courant de fuite I_F est inversement proportionnel à la concentration de CoO [20].

Le manganèse (Mn) rend les grains un peu résistifs alors que le cuivre (Cu) rend les grains de ZnO beaucoup plus résistifs (fig. I.5).

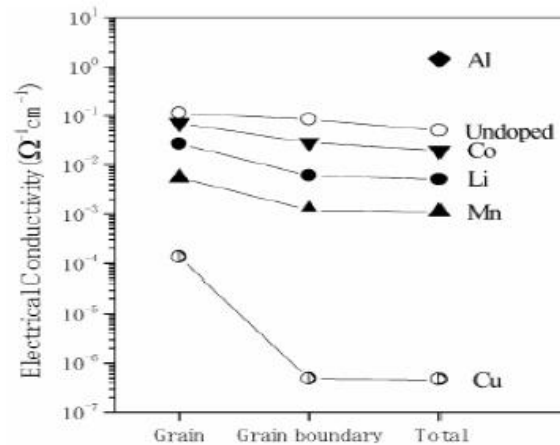
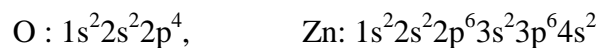


Figure I.5 Conductivité électrique de varistance de ZnO en fonction de quelques dopants, dans les grains et dans les joints de grains [13]

1.4. Propriétés optiques

1.4.1. Construction des bandes dans ZnO

On rappelle que la structure électronique de bande de l'oxygène et du zinc est :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les 4s du zinc constituent la zone de conduction du semiconducteur du ZnO.

La figure I.6 illustre la structure de bande du ZnO. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semiconducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ [21].

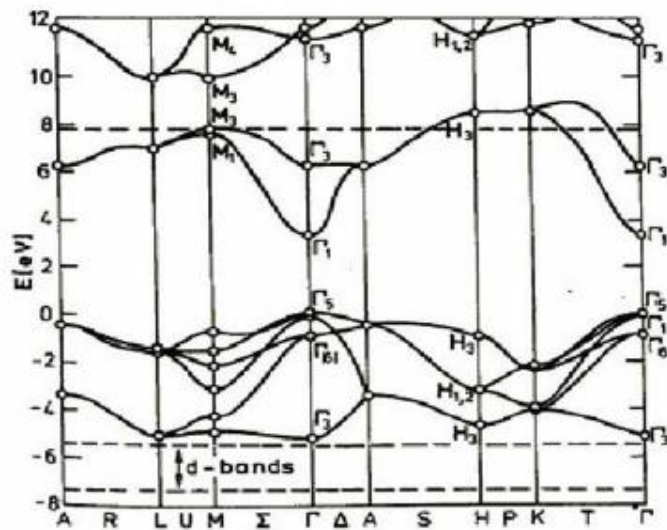


Figure I.6 Structure de bande du ZnO (la référence 0 correspond au maximum d'énergie de la bande de valence)

1.4.2. Propriétés optiques

La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.37eV, supérieure à celle des semiconducteurs classiques (tableau I.2), c'est un paramètre fondamental pour les applications de type émission de lumière (diodes et lasers). Il est possible de modifier largement les propriétés de l'oxyde de zinc par dopage :

- Soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [6].
- Soit en substituant les atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III: F, Cl par exemple).

Le gap de ZnO dépend faiblement de la température T et est donné par la loi empirique [22] suivante :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{rT^2}{S + T} \quad \text{(I.5)}$$

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

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

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

| Composé | Si | GaAs | ZnO | GaN |
|---------------------------------------|------|------|------|------|
| Energie du gap (eV) à 300K | 1.12 | 1.41 | 3.37 | 3.20 |

Tableau I.2 Comparaison du gap de différents semi-conducteurs couramment utilisés dans l'industrie de la microélectronique [23]

La conductivité thermique de ZnO est relativement importante par rapport à celle des autres oxydes ($234 \text{ mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ environ). De nombreux auteurs [24], ont trouvé que la conductivité augmente avec la température et pensent qu'elle résulte de l'augmentation du nombre d'électrons produits par l'ionisation d'atomes de zinc interstitiels.

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [25]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'absorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semiconductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de 10^{-4} .cm) [26].

L'indice de réfraction (n) est un paramètre important lorsque l'on désire fabriquer des systèmes optoélectroniques. La structure du cristal de ZnO est de type hexagonal compact, ce qui conduit à une anisotropie des propriétés physiques. Dans le cas de l'indice de réfraction on obtient deux indices différents selon l'orientation du cristal, l'un noté n_o (polarisation E// à l'axe c du cristal) et l'autre noté n_e (polarisation E à l'axe c du cristal). La figure I.7 montre la dispersion des indices de réfraction n_o et n_e en fonction de la longueur d'onde [27]. L'indice de réfraction de ZnO sous la forme massive est égal à 2.0 [28]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1.7 et 2.2 selon les auteurs [29, 30]. L'amélioration de la stœchiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [31, 32].

L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents dits TCO (transparent conductive oxide).

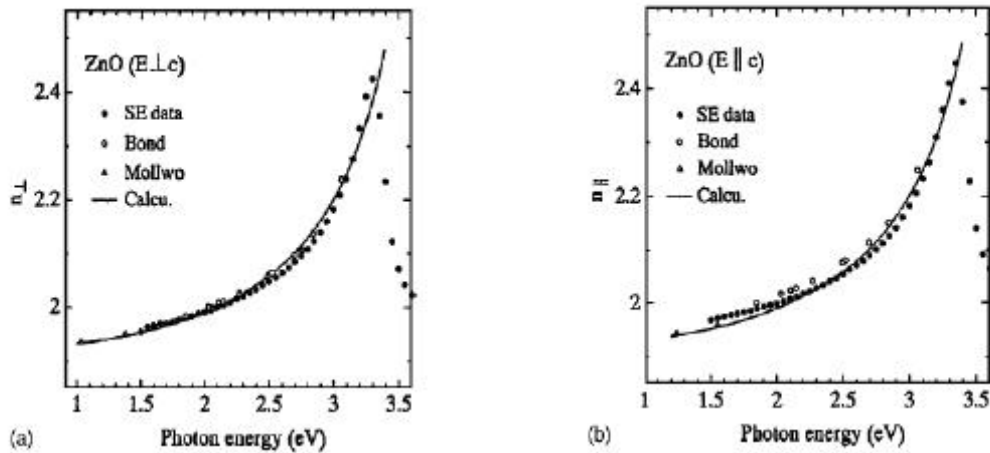


Figure I.7 Courbe de dispersion des indices de réfraction n_e (a) et n_o (b)

1.5. Propriétés de luminescence

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3.4 \text{ eV}$) ou d'un bombardement d'électron, l'oxyde de zinc peut émettre des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de luminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [33]. Fons et al. [34] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau [35, 36], on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété ohmique et de sa grande énergie de liaison

d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) (fig. I.8) [37] et de plus, ZnO peut être préparée à une plus basse température que ces deux autres matériaux, ce qui confère à ce matériau un intérêt supplémentaire.

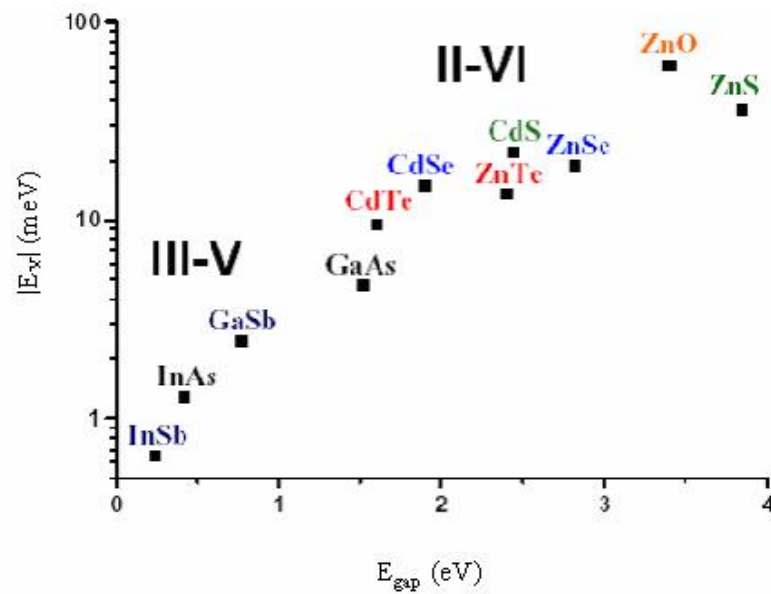


Figure I.8 Énergie de liaison de l'exciton (libre) pour les semiconducteurs III-V et II-VI ($m_h^* > m_e^*$) [38]

Le tableau I.3 résume les principales propriétés citées auparavant :

| <i>PROPRIETES</i> | <i>Valeur</i> |
|---|---|
| Paramètres cristallins à 300 K | |
| c_0 | 0,52069nm |
| a_0/ c_0 | 1,602 (structure hexagonal idéal : 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 |
| Énergie de gap | 3,37 eV, <i>gap direct</i> |
| Concentration des porteurs intrinsèques | $< 10^6 \text{ cm}^{-3}$ |
| Énergie de liaison des excitons | 60 meV |
| masse effective des électrons | 0,24 m_0 |
| masse effective des trous | 0,59 m_0 |

Tableau I.3 Propriétés de l'oxyde de zinc [39]

1.6. Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semiconductrices (lacunes, atomes en position interstitiels,...) [40].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [41, 42]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [43], ou encore l'oxydation des phénols [44]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [45].

Des travaux plus récents ont étudié de nouvelles mises en forme de ZnO (ZnO poreux) pour des applications entant que catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $Zn(OH)_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [46]. Nous citerons également les travaux de N. Boulares [36] où ZnO était reconnu plus efficace que TiO_2 dans la dépollution de l'eau contenant le polluant : monolinuron $C_9H_{11}N_2O_2Cl$.

2. Nanoparticules

La physique du solide décrit habituellement des matériaux qui ont, dans les trois dimensions de l'espace, un très grand nombre d'atomes, par exemple sur 1 mm^3 on a en moyenne plusieurs millions d'atomes selon chaque direction. Pour la description du matériau on peut alors considérer qu'il y a une infinité d'atomes dans toutes les directions, ce qui simplifie grandement les modèles théoriques. Ainsi on arrive bien à comprendre les matériaux, en particulier ceux cristallisés, puis à prédire leurs propriétés optiques, mécaniques, thermiques, électriques et magnétiques.

Les nanoparticules possèdent des propriétés physico-chimies particulières [47], cela est dû en partie au nombre d'atomes en surface qui n'est pas négligeable par rapport à celui

présent dans le cœur de la particule. Dans ces conditions, il est évident que la surface joue un rôle dans la connaissance des propriétés des nanoparticules.

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

2.1. Propriétés structurales et morphologiques

A l'échelle nanométrique, les effets quantiques dominant et dépendent non seulement de l'arrangement des atomes, mais aussi de la taille et la forme des nanoparticules. En 1967, Ino et Owaga ont montré que les formes et les structures des nanoparticules peuvent être différentes de celles des microcristaux [48], la raison principale étant le rôle joué par la surface. En effet, les forces d'interaction entre atomes y sont différentes des forces en volumes, ce qui affecte la cohésion des particules.

Dans le cas des nanomatériaux, la notion classique de "microstructure" doit être remplacé par celle de "nanostructure". Ce terme couvre quatre formes classées par ordre de leurs dimensions externes [49, 50] (Fig. I.9):

- Nanopoudres (0 Dimensions).
- Nanofils ou nanotubes (1D).
- Couches minces (2D).
- Nanomatériaux massifs (3D).

Pour la caractérisation des structures, les méthodes utilisées doivent être adaptées aux nanomatériaux. Ainsi, la structure, peut être identifiée, principalement, par diffusion aux petits angles des rayons X [51, 52] et des neutrons, par diffraction des rayons X [53,54]. La microscopie électronique à transmission peut fournir des informations sur la structure, les défauts de réseau, la morphologie, la distribution de taille et la dimension des cristallites [55].

La taille des nanocristaux peut être estimée par observation par microscopie électronique à transmission de haute résolution (fig. I.9) ou à partir des spectres de diffraction des rayons X sur les poudres formées par ces nanocristaux. Dans ce cas on utilise la formule de Scherrer [56, 57] :

$$\Phi = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (I.6)$$

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

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

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

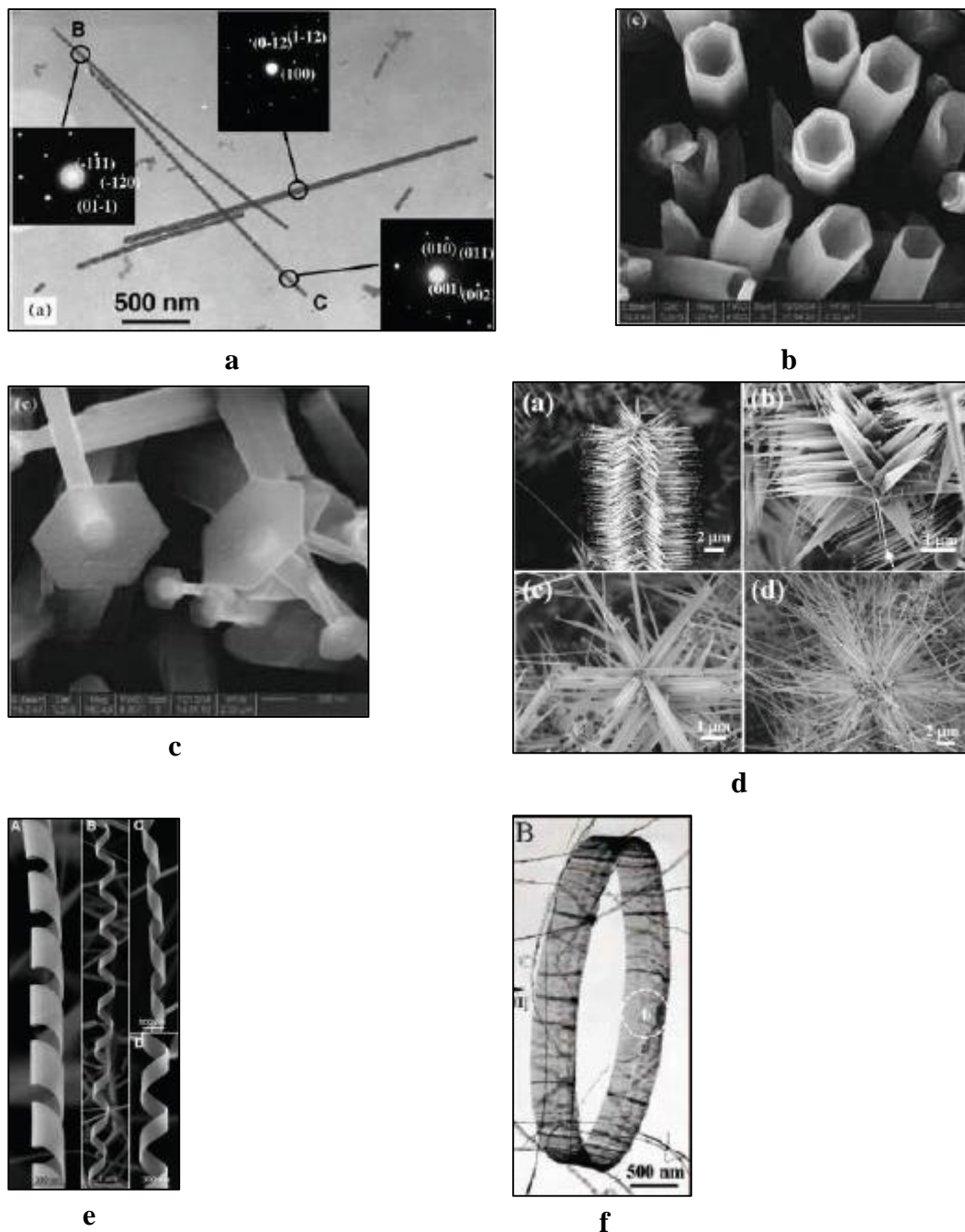


Figure I.9 Différentes nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes de déposition : a) nanofils [58], b) nanotubes [59], c) nanopunaie [59], d) nanopoints [60], e) nanohélices [61] et f) nanoanneau [62].

La figure (I.10) présente les spectres de diffraction des nanocristaux de InAs de différentes tailles. On remarque bien que l'élargissement des pics de diffraction augmente avec la diminution des tailles des grains [63].

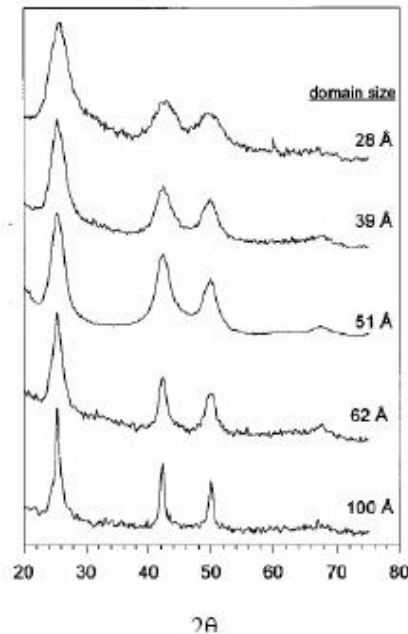


Figure I.10 Spectres de diffraction des nanocristaux de InAs de différentes tailles [51]

Il est également possible d'estimer la taille des grains à partir des spectres d'absorption optiques [64], à partir de la formule I.7 suivante :

$$E(R) = E_{gap} + \frac{\hbar^2 f^2}{2R^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} \quad (I.7)$$

avec
$$\sim = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$$

Où : $E(R)$ est l'énergie de la première transition excitonique (gap optique), μ est la masse réduite de la paire électron-trou (exciton), m_e^* est la masse effective de l'électron, m_h^* est la masse effective du trou, ϵ est le constant diélectrique du semiconducteur massif, R le rayon de la cristallite supposée sphérique et E_g est l'énergie de la bande interdite du cristal massif.

2.2. Propriétés mécaniques

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

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

La plupart des propriétés des nanomatériaux dépendent des particularités de leur structure atomique. L'élaboration de la théorie des imperfections, en particulier la théorie des dislocations, est devenue incontournable dans le développement de la théorie physique de la résistance des nanomatériaux [65]. Il s'est avéré que la résistance mécanique dépend surtout des dislocations et que les faibles perturbations de la disposition des atomes du réseau cristallin modifient brusquement une propriété structurale aussi sensible à la déformation plastique que la résistance.

Expérimentalement, la limite élastique des matériaux cristallins dépend de la taille des grains, cette dépendance est gouvernée par la loi empirique de Hall-Petch [66] qui ont décrit le phénomène comme étant la conséquence de l'interaction des dislocations avec les joints de grains, qui constituent un obstacle à leur propagation : des empilements de dislocations se forment jusqu'à ce que la dislocation en tête de l'empilement soit soumise à une contrainte seuil lui permettant de se transmettre au grain voisin. Cette croissance de la limite élastique, quand la taille du grain décroît, s'accompagne d'un déplacement vers les hautes températures de fusion de la transition fragile-ductile. Par exemple les matériaux nanophases présentent une dureté et une limite élastique inversement proportionnelle à la taille des grains (la dureté du cuivre nanophase dont les grains de 70 nm de taille est 5 fois supérieure à celle des échantillons à 50 μm de taille (fig. I.11) [67], et la limite élastique du palladium nanophase de même taille des grains (70 nm) est aussi 5 fois plus grande que celle du même massif (100 nm) [68, 69], et la même chose peut être dite pour la ductilité.

Les nanotubes de carbone (monoparoi) présentent une résistance à la traction très importante. Un nanotube de carbone de 1 nm de diamètre est 6 fois plus rigide (1200 GPa), dans le sens longitudinal de la nanoparticule, que l'acier (200 GPa).

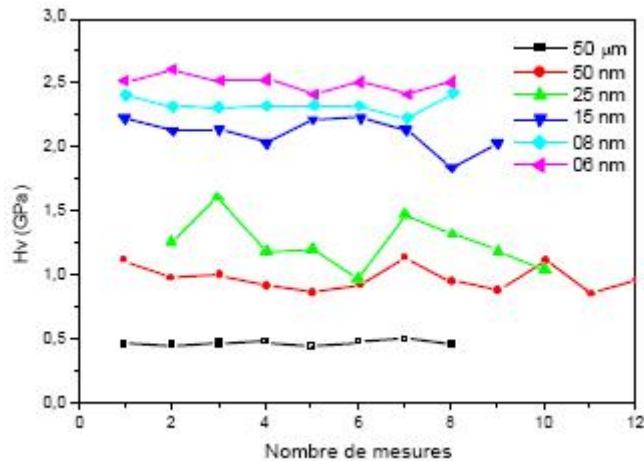


Figure I.11 Variation de la dureté du cuivre en fonction de la taille des nanocristallites [67]

2.3. Propriétés thermiques et thermodynamiques

Dans l'état cristallin, les positions des atomes, selon la sollicitation externe, ne sont pas rigoureusement fixes. L'agitation thermique conduit à une vibration coordonnée des atomes autour de leur position d'équilibre. Lorsque l'on atteint la température de fusion, les mouvements deviennent désordonnés et un changement de phase apparaît. On sait depuis les travaux de Pawlov [70], en 1909, que la température de fusion diminue avec la taille des particules. Un effet très intéressant est celui de la diminution de la température de fusion avec la diminution de la taille.

Dans le cas de l'or (fig. I.12), où la température chute de 1200°C pour une taille des cristallites avoisinant les 3 nm [68].

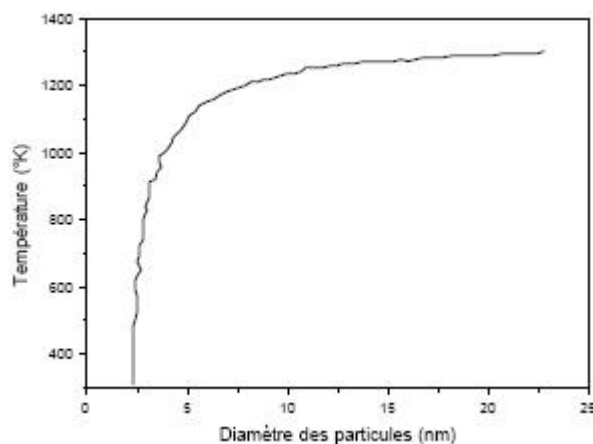


Figure I.12 Variation de la température de fusion des cristallites d'or en fonction de la taille [68]

De même, la diminution de la température de fusion de CdS (fig. I.13) diminue de 1000°C par rapport à celle du cristal massif pour les nanocristaux de 10 nm [67, 71-75].

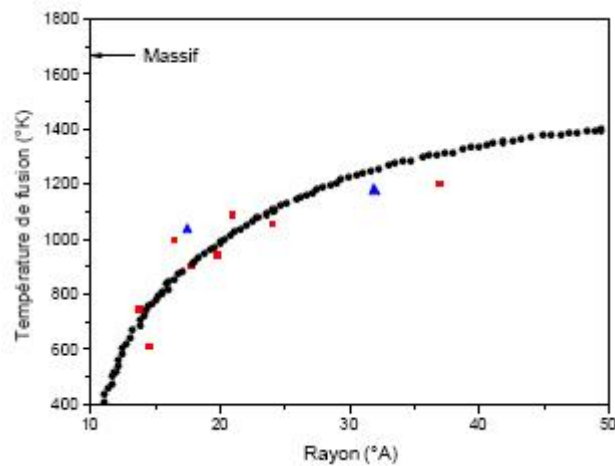


Figure I.13 Diminution de la température de fusion des nanocristaux de CdS par rapport au cristal massif [67]

2.4. Propriétés électriques et électroniques

La nanoparticule la plus simple consiste, idéalement, en un cristal de petite taille, de forme sphérique ou cubique, aussi appelé puits quantique. Bien qu'elle n'existe pas dans la nature, la notion de puits quantiques permet d'appréhender les caractéristiques fondamentales des nanoparticules.

Les propriétés électroniques des nanocristaux semiconducteurs sont dues à leur très faible taille qui induit un effet de confinement des excitations optiques.

Les porteurs de charges générés lors de l'absorption d'un faisceau lumineux excitateur sont libres de se déplacer dans tout le cristal semiconducteur massif, par contre dans un nanocristal, ils se trouvent limités par les parois de la particule. Le confinement des excitations, en particulier de l'exciton, se traduit par deux effets [73] :

- L'apparition de transitions électroniques d'énergie discrètes au lieu de la structure de bande habituelle.
- Un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies, traduisant ainsi un élargissement du gap, au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue [36].

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.

2.4.1. Effet de la taille sur l'effet des varistances

La courbe de la figure (I.14) 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 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 nm (courbe B), et l'autre préparée par la méthode chimique par microémulsion dont la taille est plus petite, de l'ordre de 40 nm (courbe A) [76].

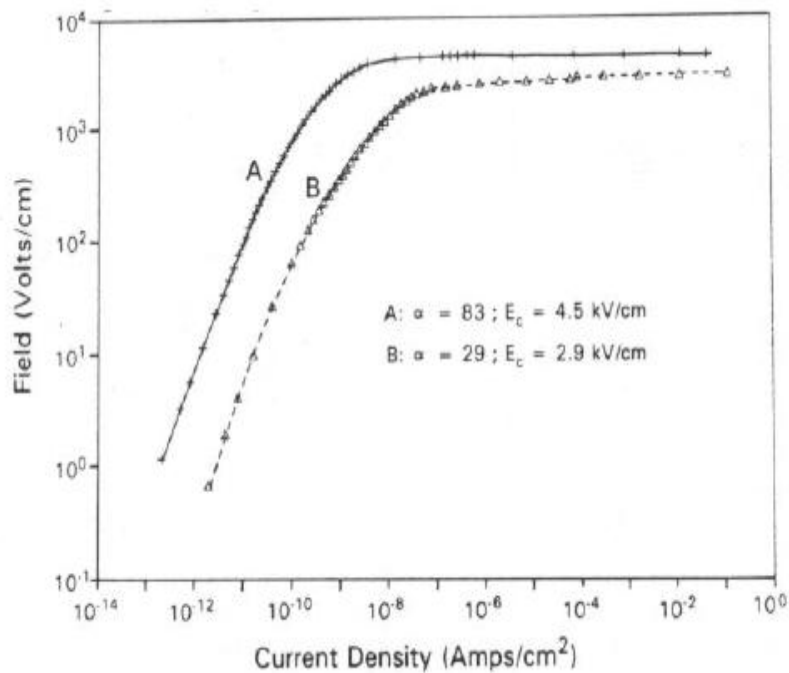


Figure I.14 Effet de la taille des grains sur les caractéristiques I(V) d'une varistance de ZnO.

2.4.2. Conductivité électrique dans les matériaux nanocrystallins

La figure (I.15) donne une comparaison entre la conductivité électrique de matériaux de CeO₂ nanostructurés (de l'ordre de 10 nm) et celle des matériaux CeO₂ microstructurés (de l'ordre de 5µm). Elle a montré que la conductivité est plus importante quand la taille de grains est plus fine [77].

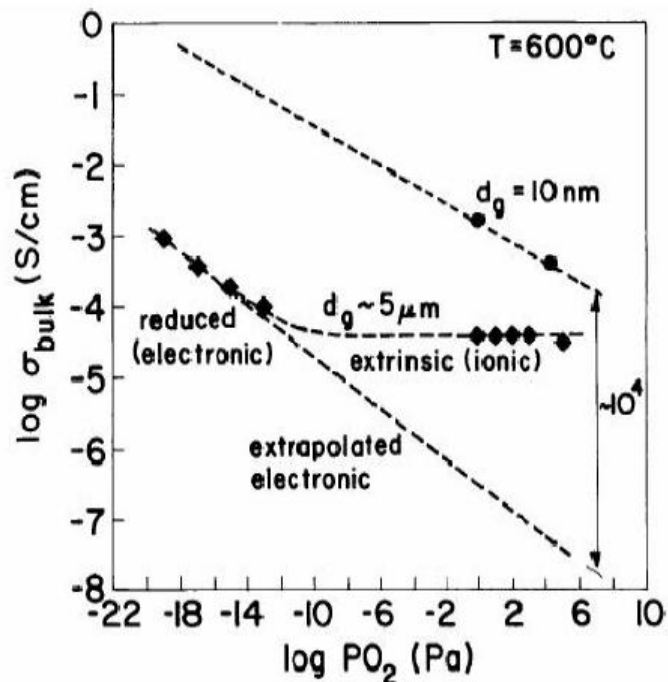


Figure I.15 Comparaison entre la conductivité électrique des matériaux microstructurés et nanostructurés

2.5. Propriétés optiques

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

- Une absorption supplémentaire est observée dans le visible ou le proche infrarouge associée aux particules métalliques.
- Une absorption anormale dans l'infrarouge lointain (possibilité d'un effet quantique).
- Comportement critique des propriétés optiques [78, 79].
- Une augmentation significative de la bande interdite avec diminution de la taille est le résultat des effets de confinement (fig. I.16). Ainsi, dans le cas d'un nanocristal de CdTe de

25Å de diamètre, on note une augmentation de 1.3 eV par rapport au cristal massif. Mais, cette augmentation est seulement 1 eV pour un nanocristal de CdTe de 30Å de diamètre [75].

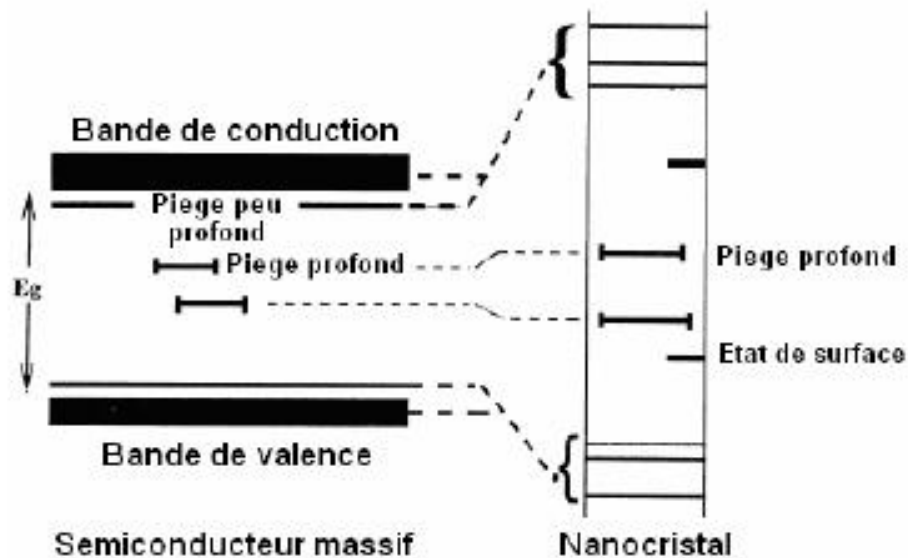


Figure I.16 Diagramme des niveaux d'énergie d'un semi-conducteur massif et un semiconducteur nanocristallin [80]

Les spectres d'absorption optique montrent qu'il y a un décalage du bord d'absorption vers les grandes énergies dans le cas des nanocristaux, ce qui signifie que le gap d'énergie augmente avec la diminution de la taille des nanocristallites (Fig. I.17) [81, 82].

Les spectres d'absorption et de luminescence des nanocristaux présentent des bandes élargies de façon inhomogène même à basse température, cette largeur des bandes provient principalement de l'existence d'une distribution des cristallites autour de la valeur moyenne et est intimement liée à la méthode d'élaboration [83, 84].

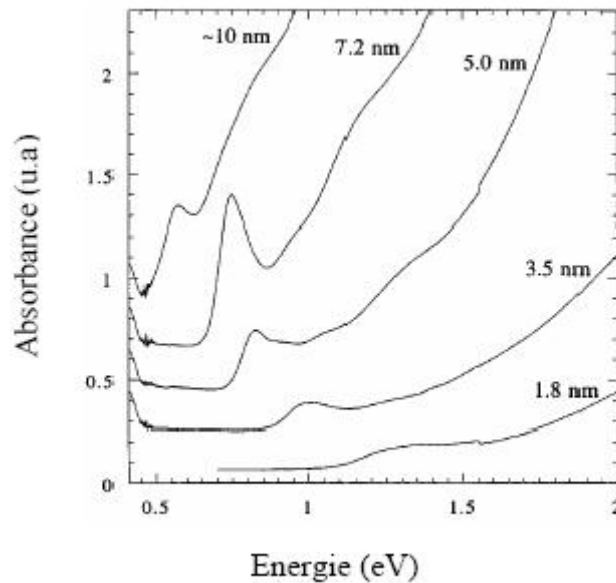


Figure I.17 Absorption optique pour différentes tailles de nanocristallites de PbSe [81]

La figure (I.18) montre clairement l'effet de la taille des nanocristallites (confinement quantique) sur les spectres d'absorption et de la photoluminescence à la température ambiante pour différentes tailles des nanocristaux de InAs (34 -60 Å). Le gap dans tous les échantillons est décalé sensiblement vers le bleu par rapport à l'InAs massif. Les nanocristaux de 34 Å montrent un décalage de 1.2 eV tandis que les nanocristaux de 60Å montrent un décalage de 0.7 eV [85].

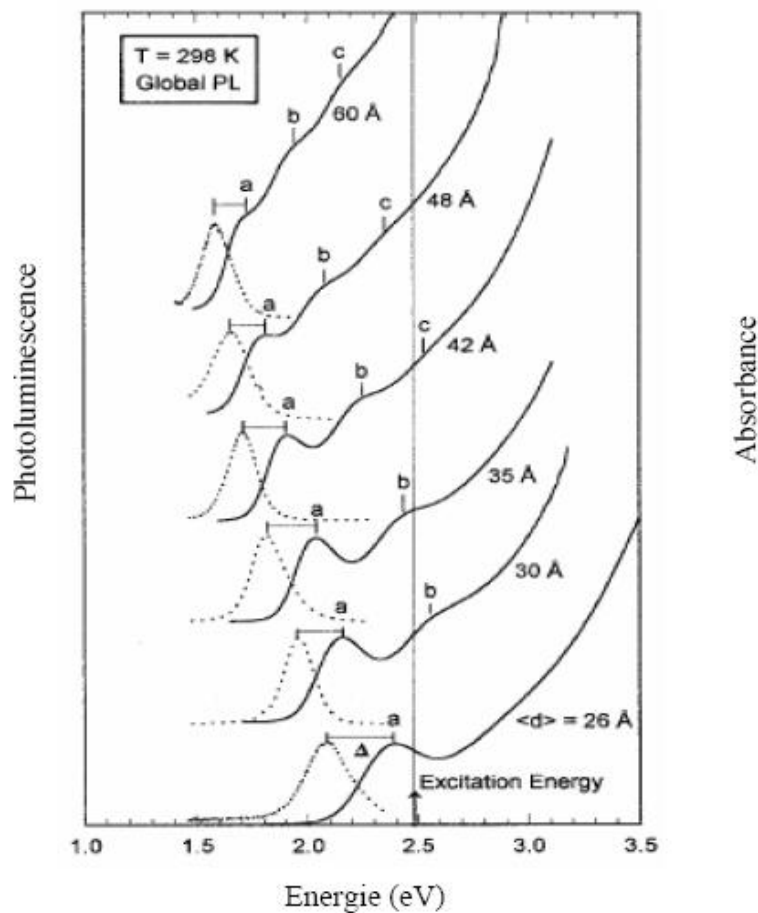


Figure I.18 Absorption et photoluminescence des nanocristaux de InAS pour différentes tailles à la température ambiante [85]

3. Applications de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques et chimiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications.

3.1. Utilisation des poudres de ZnO

L'industrie de caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et au ralentissement au vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les

rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [86]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection des dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [87].

Enfin ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

3.2. Utilisation de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semiconductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [88], l'oxyde de zinc en couche mince a de multiples applications, il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [89], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [90]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont récemment été faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface ; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [91]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz. [92]. Nanto et al. [93] montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettent de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [94, 95].

D'autres travaux montrent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [96] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. [97] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques.

Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [98].

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Des travaux réalisés montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly-éthylène-téréphtalate (PET) [99] ou le poly-éther éther cétone (PEEK) [100] contre la photodégradation.

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD [101]. D'autres polymères, comme le polyester [102] et le poly-éthylène-naphthalate (PEN) [103], revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

Chapitre II

Méthodes d'Elaboration et Techniques de Caractérisations

Chapitre II

Méthodes d'Elaboration et Techniques de Caractérisations

La technologie des poudres représente un domaine important dans l'industrie et suscite beaucoup de curiosité scientifique. Les secteurs d'activité industrielle concernés occupent un large domaine et nous citerons, entre autres, le bâtiment (ciment, plâtre, peinture,...), la chimie fine (réactifs, supports de catalyseurs, catalyseurs,...) et médical (produits cosmétiques, pansement dentaire, prothèses, ...).

Aujourd'hui, l'enjeu scientifique et technique se situe au niveau de l'élaboration de nanopoudres, où la diminution en taille des particules vient en priorité.

Dans ce chapitre nous mentionnons quelques méthodes d'élaboration, parmi les plus utilisées, pour obtenir des nanopoudres. De notre part nous développerons dans ce qui suit la procédé que nous avons choisi pour notre étude le procédé sol-gel utilisé pour la préparation des poudres de ZnO pur et dopées avec l'aluminium.

1. Quelques méthodes d'élaboration des nanopoudres

Les procédés de production de poudres sont classifiés selon une grande variété de techniques, liées à la diversité des applications et la maîtrise certaines de leurs caractéristiques de base telles que la morphologie, la taille, la distribution en taille, la surface spécifique auxquelles s'ajoutent des propriétés propres à leurs applications (contrôle de la réactivité,

propriétés optiques,...). Ainsi, un nombre important de procédés a été développé, pouvant être regroupés par familles en fonction de leurs caractéristiques principales:

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

□ La deuxième famille concerne les procédés où les matériaux finement divisés sont générés au cours d'un changement d'état physique:

- Cristallisation, atomisation, pulvérisation à partir d'une solution liquide.
- Granulation-solidification, cristallisation, pulvérisation à partir d'un milieu fondu.
- Evaporation-condensation à partir d'un matériau sublimé.

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

- Une première voie consiste à mélanger deux fluides miscibles, ce qui conduit à la formation du matériau désiré qui précipite dans le milieu. Dans ce cas, si la réaction chimique a lieu en phase liquide, une suspension est obtenue, en revanche un aérosol de particules solides est élaboré en phase gazeuse. Mais cette précipitation peut se faire, également, en milieu biphasique avec production de micelles ou au cours de réactions de type sol-gel.
- Une deuxième voie, plus récente, consiste à élaborer les poudres par réaction dans un plasma.
- Une troisième voie concerne l'élaboration de poudres par polymérisation en suspension ou en émulsion.

2. Le procédé sol-gel

Depuis des millénaires le verre est fabriqué par **fusion** d'un sable de silice auquel on ajoute des fondants tels que la soude (Na_2CO_3), la potasse (KOH) ou la chaux (CaOH_2). De nouvelles méthodes de synthèse et d'élaboration se sont développées au cours des dernières années aussi bien dans les laboratoires de recherches que dans les centres industriels. Connus sous le nom de procédé **sol-gel**, celle-ci permet d'obtenir des verres, sans passer par la fusion, par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. Les procédés sol-gel offrent aux verriers la possibilité de développer des méthodes d'élaborations originales, particulièrement performantes pour le dépôt de revêtements. Les réactions de polymérisation mises en jeu dans ces procédés permettent de synthétiser des verres et des céramiques hybrides organo-minéraux, matériaux totalement originaux. Ces composés sont destinés à de nouvelles applications dans des domaines faisant appel à des matériaux à fonction spécialisée (biomatériaux, membranes inorganiques [104], capteurs, photonique, fabrication de produits à grande diffusion comme métallurgie [105, 106, 107, 108] ...),

Le sol, l'abréviation de solution, est une suspension colloïdale, 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 qui 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 dispersée. La transition sol-gel est accompagnée d'un accroissement de viscosité, en créant un réseau tridimensionnel qui emprisonnera le solvant [109].

2.1. Les précurseurs

2.1.1. Le rôle de la chimie des précurseurs

Le choix des précurseurs et les réactions chimiques mises en jeu aura une influence déterminante sur la suite du procédé sol-gel. Deux sortes de précurseurs moléculaires peuvent être utilisés : des sels métalliques en milieu aqueux et des composés métal-organique en milieu organique. Dans les deux cas on aura polycondensation de ces espèces pour former un réseau tridimensionnel conduisant à un gel mais dans des conditions très différentes pour

chaque famille de précurseurs. Il existe deux voies d'obtention des poudres [110, 111] : La voie colloïdale et la voie polymérique correspondant aux milieux aqueux et le milieu organique respectivement.

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

2.1.2. Réactivité des précurseurs à l'état sol

2.1.2.1. Voie colloïdale

L'obtention des espèces condensées en milieu aqueux à partir des sels métalliques est réalisé par la méthode dite "Déstabilisation de Solution Colloïdale" (DSC) ; ce procédé est basé sur la dispersion, dans un liquide, de grains ayant un diamètre inférieur à 1000Å. Ces grains sont généralement obtenus par précipitation contrôlée à partir d'une solution homogène de sels des métaux correspondant aux oxydes souhaités. L'absorption d'électrolyte tel que 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 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'au blocage total des particules ainsi un gel de réseau tridimensionnel est formé, emprisonnant une phase interstitielle liquide. La nature des espèces formées ainsi que leur possibilité de condensation peuvent être décrites par le modèle des charges partielles. Pour avoir une vue plus approfondie de ce modèle, plusieurs articles de base peuvent être consultés [109].

Nous retiendrons que le pH du sol joue un rôle essentiel et devra être soigneusement contrôlé notamment pour les systèmes à multicomposants.

La méthode est schématisée sur la figure (II.1) où les particules sont représentées par des sphères.

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

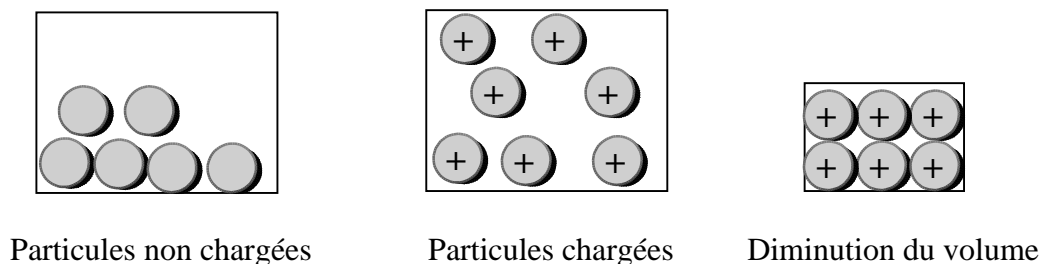


Figure II.1 Schématisation de la voie colloïdale

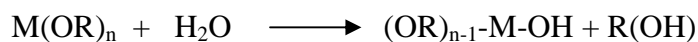
2.1.2.2. Voie polymérique

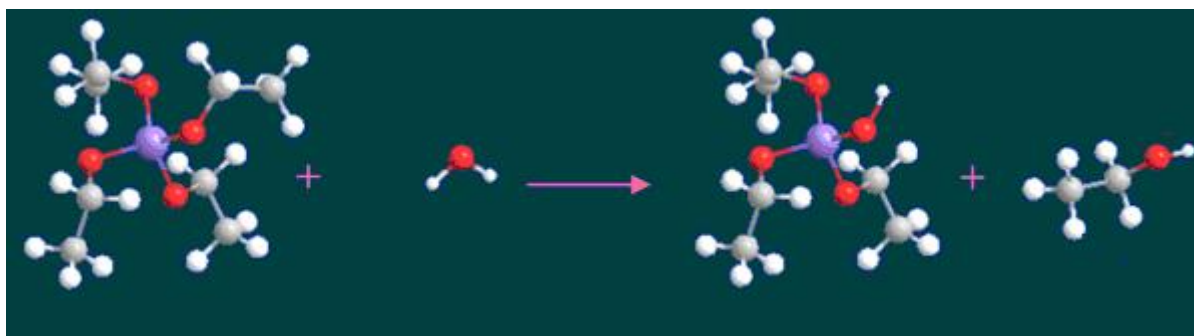
Pour un précurseur métal-organique en milieu organique deux réactions, l'hydrolyse et la condensation, sont à la base de l'évolution du système réactionnel.

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

▪ Réaction d'hydrolyse

Pour que les alkoxydes puissent condenser à des températures proches de l'ambiante, l'hydrolyse des groupements $-OR$ doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance au groupement $-OH$:





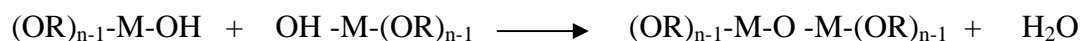
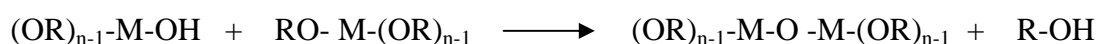
● : Matériau M, ● : oxygène, ● : carbone, ○ : hydrogène

Figure II.2 Illustration de la réaction de l'hydrolyse pour $n=4$

En fonction de la quantité d'eau présente dans la solution et la présence d'éventuels catalyseurs, la réaction d'hydrolyse peut se poursuivre jusqu'au remplacement de tous les groupes -OR par des groupes -OH (fig. II.2). L'alkoxyde peut également rester partiellement hydrolysé.

▪ Réactions de condensation

Les groupements -OH générés au cours de l'hydrolyse (partielle ou totale) sont de bons nucléophiles, ils vont lier entre eux par une réaction de condensation, cette réaction produit alors de l'eau ou de l'alcool et entraînera la création des ponts M-O-M (fig. II.3) :



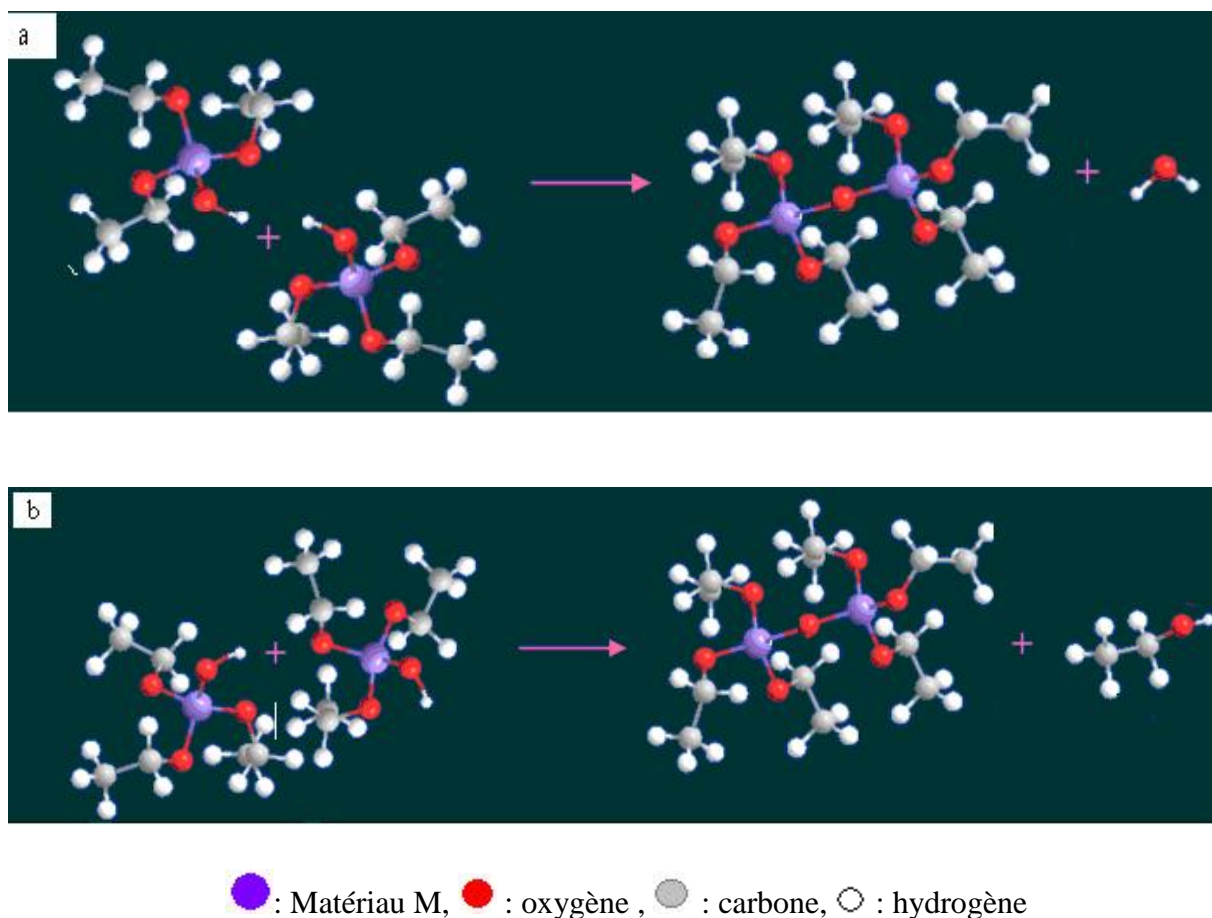


Figure II.3 Illustrations de la réaction de condensation pour $n=4$
a : production de l'eau, **b** : production de l'alcool

Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel.

2.2. La transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes de polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas.

Au cours de l'avancement des réactions de l'hydrolyse et de la condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est-à-dire de façon pratique la taille du récipient). La viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas

infini appelé "fraction gel " continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. Il se traduit par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique (ou module de Coulomb) en phase de gel [112]. La figure (II.4) représente l'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale.

Cette structure contient des masses liquides emprisonnées [113]. Leurs éliminations se fait par évaporation par séchage.

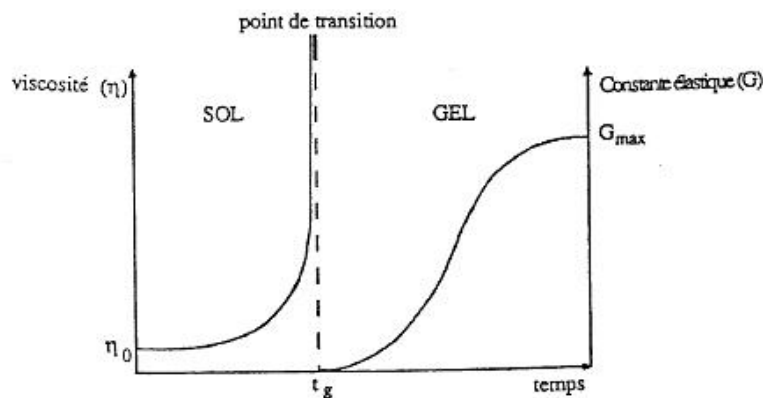


Figure II.4 Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel

t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.

2.3. Paramètres influençant la cinétique des réactions

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la

viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration :

□ La température

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

□ Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Le contrôle de la réaction d'hydrolyse pose plus de problèmes, notamment avec les alcoxydes de métaux de transition avec lesquels on peut aller jusqu'à la précipitation de l'hydroxyde si on ne prend pas de précautions particulières [114].

Lorsqu'on veut hydrolyser plusieurs alcoxydes de réactivité différente vis-à-vis de l'eau, on commencera par hydrolyser le moins réactif et on introduira ensuite les autres alcoxydes dans l'ordre de réactivité croissante. Ce mode opératoire ne suffit pas toujours pour aboutir à un contrôle efficace de la réaction et à la production d'un gel homogène. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.

□ Le solvant

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [115].

□ Le pH du sol (choix du catalyseur)

Etant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet, les ions H_3O^+ et OH^-

n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes $-OR$ par $-OH$ (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison $M-O-M$ (condensation) (fig. II.5). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation [116, 1117].

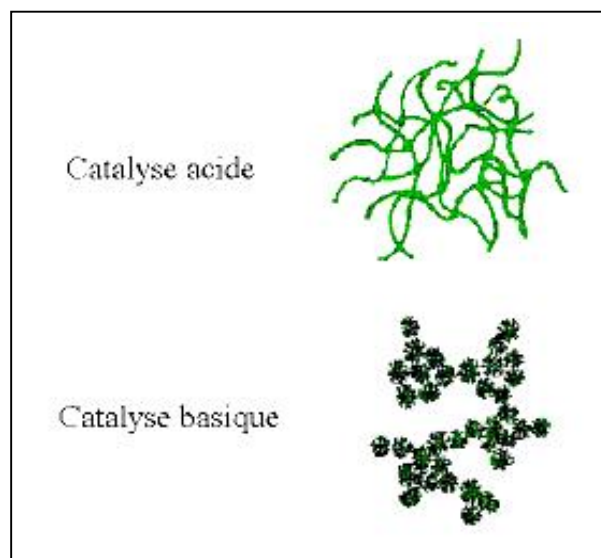


Figure II.5 Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse.

2.4. Des procédés de mise en forme

Le procédé de dépôt le plus utilisé est sans conteste le trempage (**dip coating**) (figure II.6), il consiste à plonger la pièce à revêtir directement dans un bain d'alcoxyde. L'hydrolyse-condensation se fait ensuite spontanément à l'air. Cette technique permet de réaliser en une seule opération des dépôts sur les deux faces d'un vitrage de plusieurs m^2 . Les principales applications des revêtements sol-gel ont pour objet de modifier les propriétés optiques des vitrages. C'est ainsi que les films réfléchissants produits par Schott Glaswerke (TiO_2 -Pd) ou Asahi Glass (TiO_2 -Au), sont formés d'une matrice de TiO_2 pour contrôler la réflectivité, dans laquelle sont dispersées des petites particules métalliques qui confèrent les propriétés d'absorption souhaitées.

Une deuxième méthode consiste à déposer par centrifugation (**Spin coating**) [118] une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre de cm^2 (figure II.7).

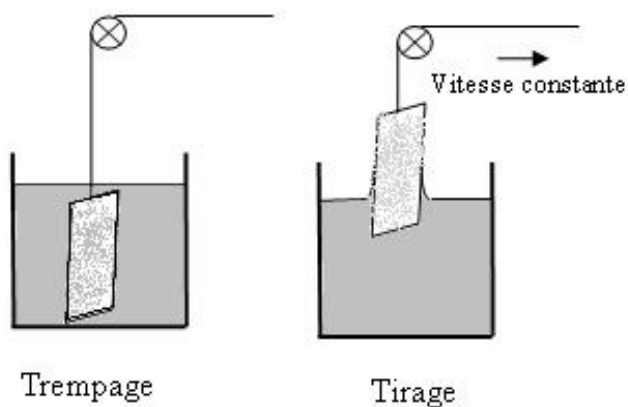


Figure II.6 Dépôt de couche mince par trempage-tirage

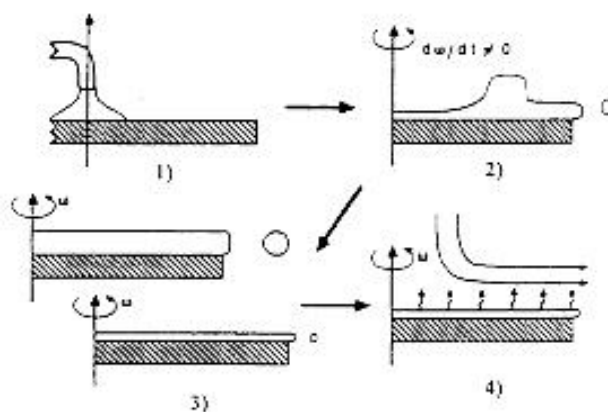


Figure II.7 Dépôt de couche mince par centrifugation : (ω représente la vitesse de rotation du substrat) [119]

2.5. Du gel au matériau

Les procédés sol-gel permettent l'obtention de matériaux sous diverses formes : films, fibres, monolithes ou poudres submicroniques (figure II.8), dans ces deux derniers cas on implique l'élimination de la phase liquide interstitielle, constituée principalement d'alcool et d'eau.

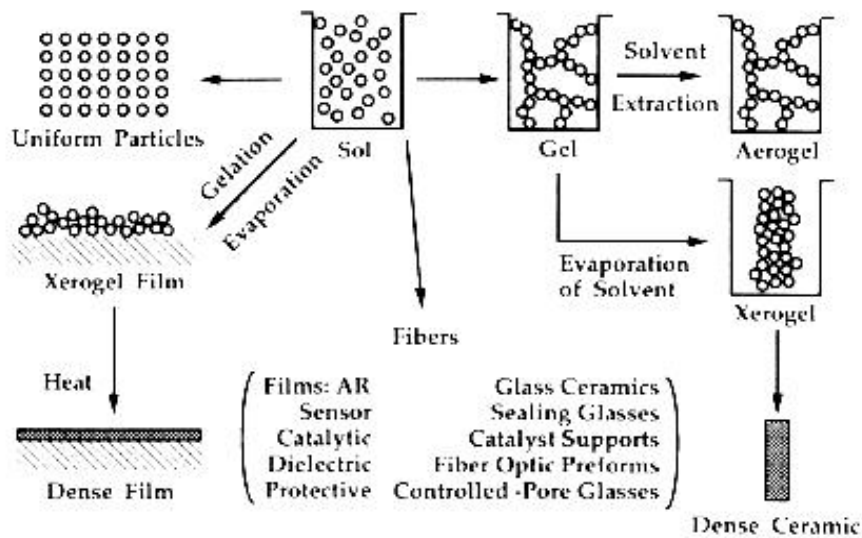


Figure II.8 Le procédé Sol-gel, ses technologies et ses produits [119].

2.6. Avantages et inconvénients du sol-gel

Les principaux avantages de la méthode sol-gel sont :

- ❑ Une meilleure pureté.
- ❑ Une meilleure homogénéité.
- ❑ Une distribution de taille des particules pouvant être très étroites (échelle nanométrique).
- ❑ Des températures de préparation plus basse, au lieu de passer par la fusion, avec les autres méthodes.
- ❑ La possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe.
- ❑ L'adaptation de plusieurs mise en forme tels que : les couches minces, les poudres monolithe et les fibres.

□ On obtient des matériaux totalement originaux, les hybrides organo-minéraux, des véritables nanocomposites, dans lesquels des espèces organiques et métalliques sont mélangés à l'échelle moléculaire.

Des obstacles viennent cependant freiner le développement du procédé sol-gel :

- Le prix élevé des alkoxydes.
- Les procédés sol-gel ne sont pas compétitifs pour la production de forts tonnages de poudre.
- Le problème de manipulation de grandes quantités de solvants.
- Certains composés chimiques sont dangereux pour la santé humaine.

3. Elaboration de nanopoudres de ZnO

Dans notre synthèse des poudres d'oxyde de zinc pur et dopé avec l'aluminium, nous avons opté la méthode sol-gel en utilisant deux séries de précurseurs différentes.

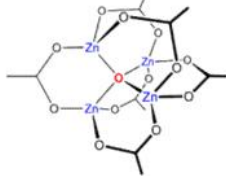
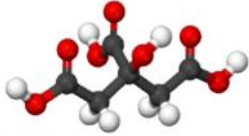

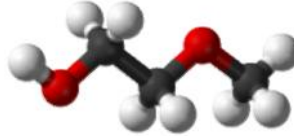
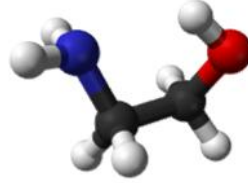
3.1. La première série:

Dans la première série nous avons utilisé les précurseurs suivants :

- **Acétate de zinc hydraté** : c'est un alkoxyde, sa décomposition conduit à des particules d'oxyde de zinc.
- **Acide citrique monohydrate**: joue le rôle d'une défloculation pour maintenir les particules en suspension.
- **Ethylène glycol** : utilisé comme un solvant et agent de polymérisation.
- **Monoéthanolamine** : joue le rôle d'un stabilisateur.
- **Nitrate d'aluminium** : c'est une source du dopant aluminium.

Le tableau (II.1) représente les propriétés physiques et l'aspect morphologique de différents précurseurs utilisés pour préparer ce travail.

Chap. II Méthodes d'Elaboration et Techniques de Caractérisations de Nanopoudres

| Produit chimique | Masse Molaire (g/mol) | Point de fusion (°C) | Point d'ébullition (°C) | Densité (g/Cm ³) | Apparence | Formule chimique | La Formule semi développée et représentation en 3D |
|----------------------------|-----------------------|--|--|-----------------------------------|--|---|--|
| Acétate de zinc hydraté | 219.51 | Décomposition à 237°C (hydrate perdre l'eau à 100°C) | — | 1.735 g/cm ³ (hydrate) | Solid blanc | C ₄ H ₆ O ₄ Zn.2H ₂ O |  |
| Acide citrique monohydrate | 210.14 | 153°C ^[120] | Se décompose au-dessous du point d'ébullition à 175 ^[121] | 1,655 ^[120] | Cristaux blancs, faiblement déliquescents | C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O |  |
| Ethylène glycol | 62.07 | -13 ^[120] | 198 ^[120] | 1.283 | Liquide incolore, visqueux inodore | C ₂ H ₆ O ₂ |  |
| Nitrate d'aluminium | 375.13 | 73 (non hydrate) | 135 (non hydrate) | | Cristaux blancs | AlN ₃ O ₉ , 9H ₂ O | $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^- - \text{N}^+ - \text{O}^- \\ \\ \text{O}^- \end{array} \right]_3 \left[\text{Al}^{3+} \right]$ |
| 2-Methoxyethanol | 76.10 | -85 | 122-124 | 0.965 | Un liquide incolore et odeur d'éther | C ₃ H ₈ O ₂ |  |
| Ethanolamine | 61.08 | 10.3 | 170 | 1.015 | Liquide visqueux, incolore et odeur d'ammoniaque | C ₂ H ₇ NO |  |

○ : H

● : O

● : N

● : C

Tableau II.1 Des propriétés physiques et chimiques des précurseurs utilisés.

3.1.1. Les différentes étapes de la première série

Nos expériences ont été réalisées en portant dans un bain d'huile de silicone chauffé à une température, bien fixée, deux béchers en verre différents, dans l'un d'eux on a mis une concentration C_1 d'acétate de zinc dissous dans l'éthylène-glycol (AZ), et dans l'autre une concentration C_2 d'acide citrique dissous aussi dans l'éthylène-glycol (AC). L'homogénéité et la fixation de la température, assurée par un thermo-contact, du bain sont assurées à l'aide d'une agitation magnétique. Le dispositif expérimental est placé dans une hotte aspirante par mesure de sécurité ; en effet certaines vapeurs peuvent être nocives.

Après la dissolution totale des précurseurs et la stabilisation de la température du bain de huile on a mélangé les deux solutions, en ajoutant peu à peu la solution de (l'acide citrique + éthylène glycol) à la solution (acétate de zinc + éthylène glycol), on a obtenu un gel transparent qui est maintenu à la même température jusqu'à l'évaporation totale des gazes dégagés (vapeur d'eau et acide acétique).

Finalement et dans une nacelle on a soumis ce gel à la calcination dans un four à l'air afin d'éliminer toutes fonctions organiques qui peuvent être présentes dans le gel (acide acétique, eau...) et on a obtenu à la fin une poudre très fine d'oxyde de zinc. Le montage d'élaboration est représenté dans la figure suivante : (fig. II.9)

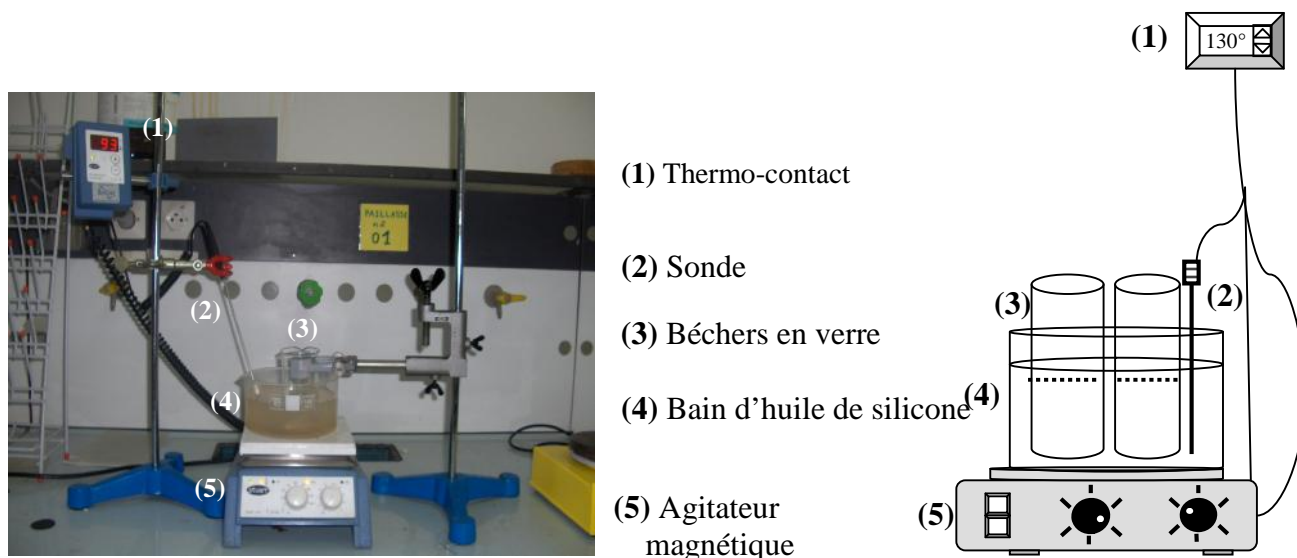


Figure II.9 Le dispositif expérimental utilisé pour la préparation des poudres par la voie sol-gel

3.1.2. Les conditions expérimentales

La préparation des poudres à l'échelle nanométrique nécessite un contrôle des conditions expérimentales jusqu'à l'obtention des paramètres optimaux. Les paramètres importants sont :

- La concentration des précurseurs chimiques.
- La température du bain.
- La durée de la formation du gel.
- La température de la calcination.
- La durée de la calcination.

Une panoplie d'échantillons a été préparée, en agissant sur ces paramètres :

3.1.2.1. Effet de la concentration

Le tableau (II.2) regroupe les différentes conditions expérimentales respectées pour préparer des poudres de ZnO pur en étudiant l'effet de la concentration des précurseurs, estimé simplement par la couleur du gel (Fig. II.10).

| Concentration C1 (AZ) mol/l | Concentration C2 (AC) mol/l | Rapport des concentrations C1/C2 | Temps de gélification tg | Température de gélification Tg | Température de calcination Tc |
|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|--------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 0.15 | 2.5 | 0.06 | 4h | 130°C | 500°C |
| 0.5 | 2 | 0.25 | 4h | 130°C | 500°C |
| 0.5 | 1 | 0.5 | 4h | 130°C | 500°C |
| 0.5 | 0.5 | 1 | 4h | 130°C | 500°C |

Tableau II.2 Conditions expérimentales pour la préparation de poudres ZnO. Effet de la concentration



Figure II.10 Effet du rapport de concentrations des précurseurs chimiques sur la couleur et la précipitation du gel : a : 0.06, b : 0.25, c : 0.5 et d : 1

3.1.2.2. Effet de la température de gélification

| Concentration C1 (AZ) mol/l | Concentration C2 (AC) mol/l | Rapport des concentrations C1/C2 | Temps de gélification tg | Température de gélification Tg | Température de calcination Tc |
|-----------------------------------|-----------------------------------|--|--------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 0.15 | 2.5 | 0.06 | 4h | 60°C | 500°C |
| 0.15 | 2.5 | 0.06 | 4h | 80°C | 500°C |
| 0.15 | 2.5 | 0.06 | 4h | 100°C | 500°C |
| 0.15 | 2.5 | 0.06 | 4h | 130°C | 500°C |
| 0.15 | 2.5 | 0.06 | 4h | 140°C | 500°C |

Tableau II.3 Conditions expérimentales pour la préparation de poudres ZnO. Effet de la température de gélification

Remarque : Les précurseurs sont pesés en utilisant une balance électronique de type SCALTEC SBC22 et de précision 0.001mg.

3.1.2.3. Effet du temps de la gélification tg

| Concentration C1 (AZ) mol/l | Concentration C2 (AC) mol/l | Rapport des concentrations C1/C2 | Temps de gélification tg | Température de gélification Tg | Température de calcination Tc |
|-----------------------------------|-----------------------------------|--|--------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 0.15 | 2.5 | 0.06 | 4h | 130°C | 500°C |
| 0.15 | 2.5 | 0.06 | 8h | 130°C | 500°C |
| 0.15 | 2.5 | 0.06 | 12h | 130°C | 500°C |
| 0.15 | 2.5 | 0.06 | 24h | 130°C | 500°C |

Tableau II.4 Conditions expérimentales pour la préparation ZnO.

Effet du temps de la gélification tg

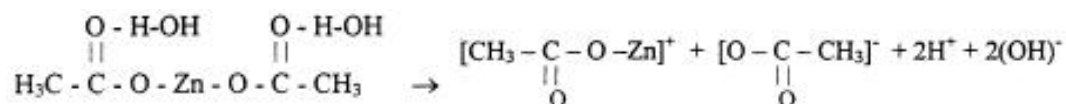


Figure II.11 Effet du temps de gélification sur la couleur et la viscosité du gel :

a : 4h, b : 8h, c : 12h et d : 24h

3.1.3. Mécanismes réactionnels

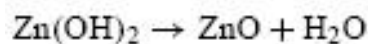
Les réactions chimiques sont complexes, elles sont de type nucléophile [121], et elles se déclenchent quand les précurseurs sont mis en présence de solvant. L'acétate de zinc se décompose en monoacétate de zinc, ce dernier est un composé intermédiaire, la réaction est la suivante :



A l'augmentation de la température le monoacétate de zinc s'hydrolyse suivant la réaction ci-dessous, et nous donne l'hydroxyde de zinc. L'ion de l'acétate réagit avec H^+ de l'eau et fait apparaître l'acide acétique CH_3COOH .



L'étape finale est caractérisée par l'apparition de ZnO selon la réaction suivante :



Les différentes étapes de la première série sont représentées dans l'organigramme suivant (fig. II.12)

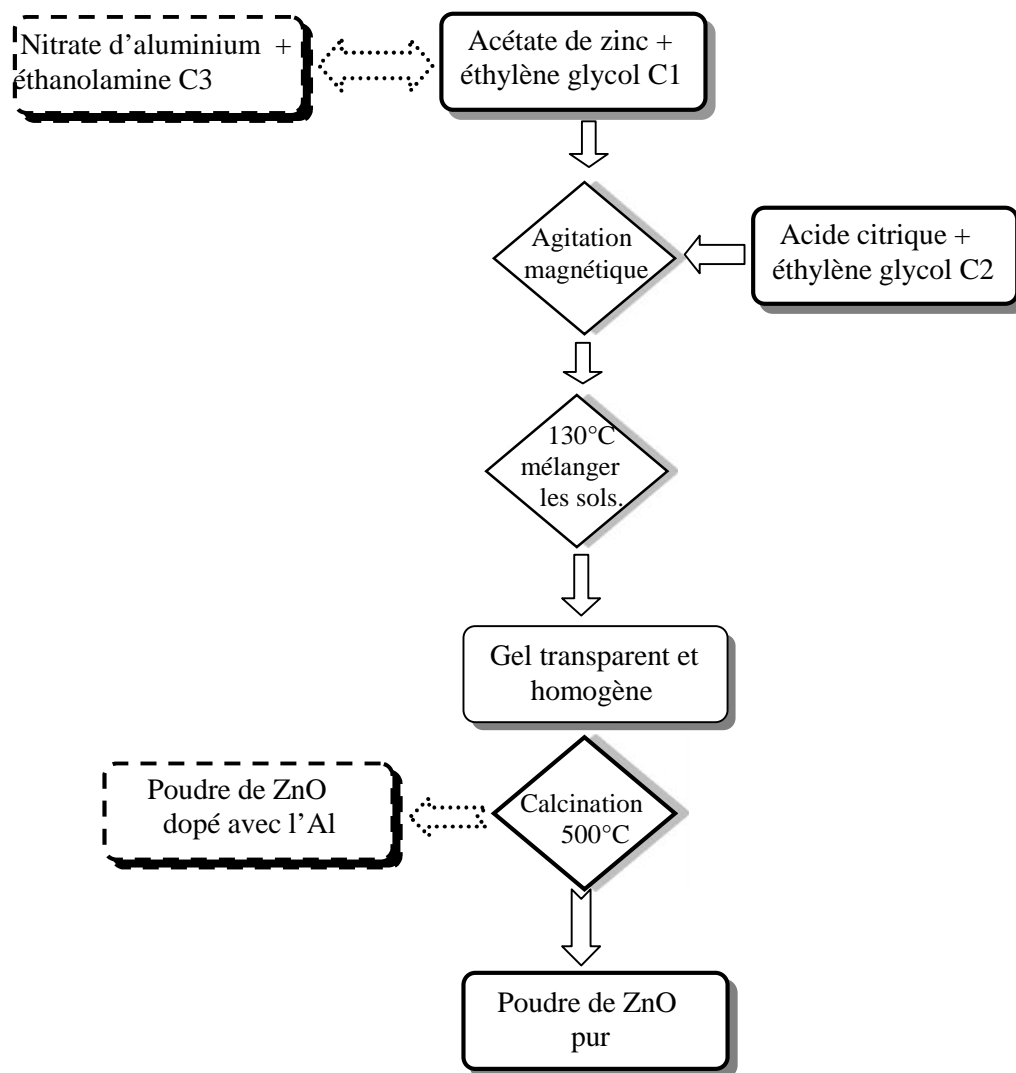


Figure II.12 Organigramme de la procédure sol-gel en utilisant la première série des précurseurs: présente les différentes étapes de l'élaboration de ZnO pur et dopé

3.1.4. Traitement de calcination

C'est une opération qui consiste à transformer le gel en une poudre par élimination de toutes traces de fonctions organiques (acide acétique) et de vapeurs d'eau.

Le traitement thermique a été réalisé dans un four MF120 à température maximale 1200°C, dans des nacelles supportant des températures élevées.

Le cycle thermique suivi est composé d'un seul palier de 4 heures à 500°C avec une vitesse de montée et descente de 6°C /min (la figure II.13).

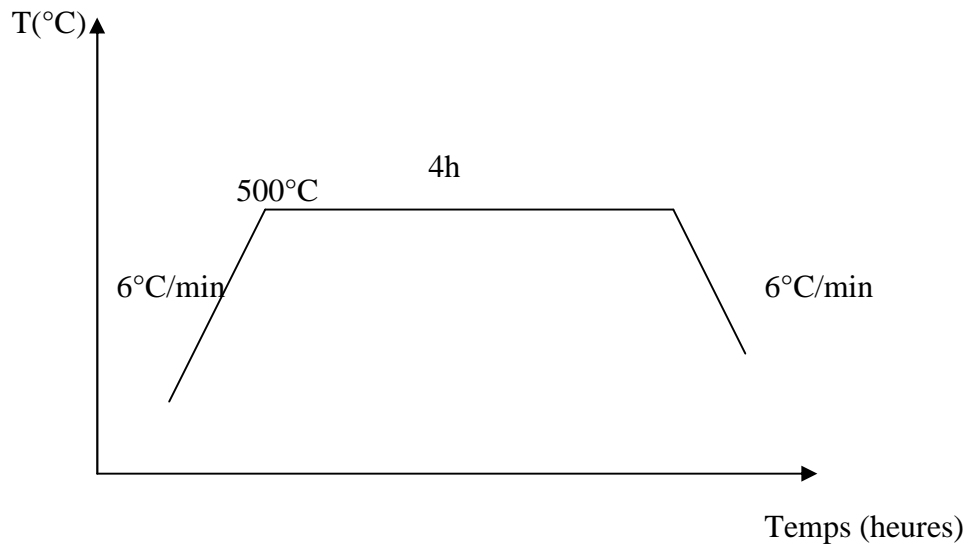


Figure II.13 Traitement de calcination

3.1.5. Elaboration de nanopoudres de ZnO dopé avec Al

La préparation de l'oxyde de zinc dopé avec l'aluminium est réalisée par la première série des précurseurs, qui est la même que celle de la synthèse de ZnO pur ; on a gardé les conditions ayant donné la meilleure qualité de poudre et qui sont les suivantes :

- Le rapport des concentrations $C1/C2=0.06$.
- La température de gélification $T_g = 130^{\circ}\text{C}$.
- Le temps de gélification = 4 heures.
- On a rajouté, respectivement, le nitrate d'aluminium comme source d'Al et l'éthanolamine en tant que stabilisateur (fig. II.12)

La quantité du dopant Al a été variée comme l'indique le tableau suivant :

| Concentration des précurseur mol/l | Pourcentage du dopant d'Al% | Rapport des concentrations C1/C2 | Temps de gélification tg | Température de gélification Tg | Température de calcination Tc |
|--|-----------------------------|----------------------------------|--------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> • Acétate de zinc 0.15 • Acide citrique 2.5 | 0 | 0.06 | 4h | 130°C | 500°C |
| | 1 | 0.06 | 4h | 130°C | 500°C |
| | 3 | 0.06 | 4h | 130°C | 500°C |
| | 5 | 0.06 | 4h | 130°C | 500°C |
| | 7 | 0.06 | 4h | 130°C | 500°C |
| | 10 | 0.06 | 4h | 130°C | 500°C |

Tableau II. 5 Variation du pourcentage du dopant Al

3.1.5.1. Effet de la température de calcination Tc sur les propriétés de ZnOAl (1%)

Pour étudier l'effet de la température de calcination, on a varié la température de calcination selon le tableau suivant :

| Concentration de précurseurs mol/l | Pourcentage du dopant d'Al% | Rapport des concentrations C1/C2 | Temps de gélification tg | Température de gélification Tg | Température de calcination Tc |
|------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|--------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| • Acétate de zinc 0.15 | 1 | 0.06 | 4h | 130°C | 500°C |
| | 1 | 0.06 | 4h | 130°C | 600°C |
| • Acide citrique 2.5 | 1 | 0.06 | 4h | 130°C | 700°C |
| | 1 | 0.06 | 4h | 130°C | 800°C |
| | 1 | 0.06 | 4h | 130°C | 900°C |

Tableau II.6 Variation de la température de calcination Tc

La meilleure qualité a été obtenue avec le pourcentage 1% d'Al [122], qu'on a gardé par la suite, et on a fait varier la température de calcination. Nous rappelons toutefois qu'à ce taux de dopage la résistivité de ZnO est minimale.

3.2. La deuxième série

Dans la deuxième série des précurseurs, en plus de l'acétate de zinc et de l'éthanolamine, on a utilisé de 2-méthoxyéthanol comme un solvant (tableau II.1) et on a gardé le nitrate d'aluminium comme source du dopant Al. La procédure est schématisée par l'organigramme suivant (Figure II.14):

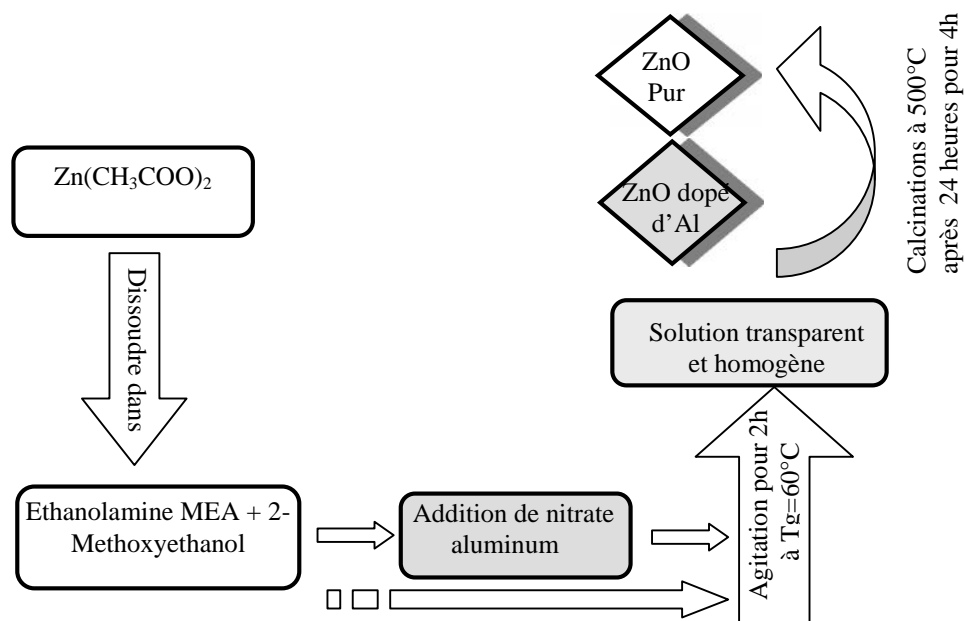
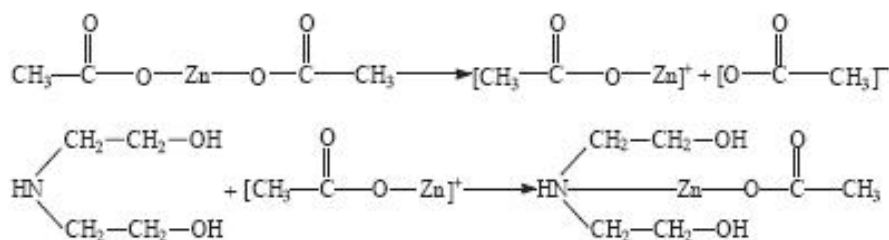


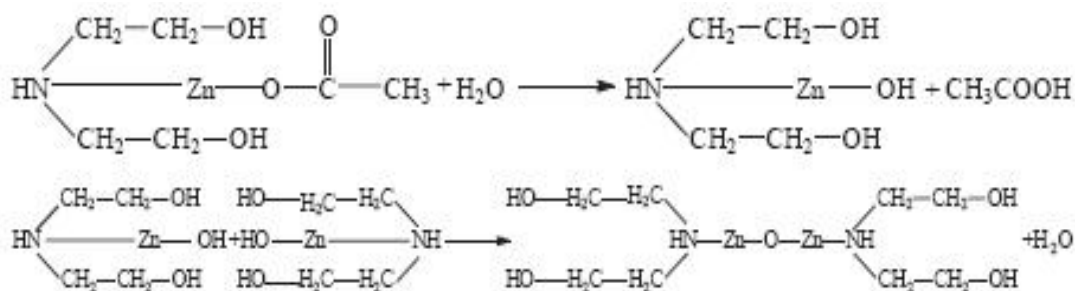
Figure II.14 Organigramme de la deuxième série des précurseurs où sont présentées les différentes étapes de l'élaboration de ZnO pur et dopé

3.2.1. Mécanismes réactionnels

Les réactions chimiques dans la procédure sol-gel peuvent être étudiées par analyse infrarouge IF [123]. Les réactions dans la deuxième procédure sol-gel se résument comme suit:



La réaction ci-dessus donne un réactif d'hydrolyse et ensuite un réactif de condensation, comme le montrent les réactions ci-dessous :



3.2.2. Effet du pourcentage du dopant Al

Comme dans la première procédure on a fait varier le pourcentage du dopant Al et la température de calcination. (Tableau II.7 et II. 8)

| Précurseurs | Pourcentage du dopant % | Température de gélification | Température de calcination |
|--|-------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Acétate de zinc (0.35mol/L) 2-Méthoxyethanol Ethanolamine | 1% | 60°C | 500°C |
| | 3% | 60°C | 500°C |
| | 5% | 60°C | 500°C |
| | 7% | 60°C | 500°C |
| | 10% | 60°C | 500°C |

Tableau II.7 Variation du pourcentage du dopant Al

3.2.3. Effet de la température de calcination

| Précurseurs | Pourcentage du dopant % | Température de gélification | Température de calcination Tc |
|--------------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Acétate de zinc (0.35mol/L) | 1% | 60°C | 500°C |
| | 1% | 60°C | 400°C |
| 2-Méthoxyethanol | 1% | 60°C | 300°C |
| Ethanolamine | 1% | 60°C | 200°C |
| | 1% | 60°C | 100°C |

Tableau II.8 Variation de la température de calcination

4. Techniques de caractérisation de nanopoudres ZnO

ZnO est un matériau très sensible aux conditions de préparation, et pour être certain d'obtenir un matériau de bonnes propriétés optoélectroniques, un réel travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique des propriétés optiques et structurales du matériau élaboré.

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

4.1. Caractérisation des propriétés structurales

4.1.1. Diffraction des rayons X

4.1.1.1. Appareillage

Les acquisitions sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre BRUKER-AXS type D8 (figure II.15). La radiation utilisé est la raie K d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{CuK} = 1,541838 \text{ \AA}$).



Figure II.15 Diffractomètre de type (BRUKER-AXS type D8)

Le principe est schématisé sur la figure (II.16) [125].

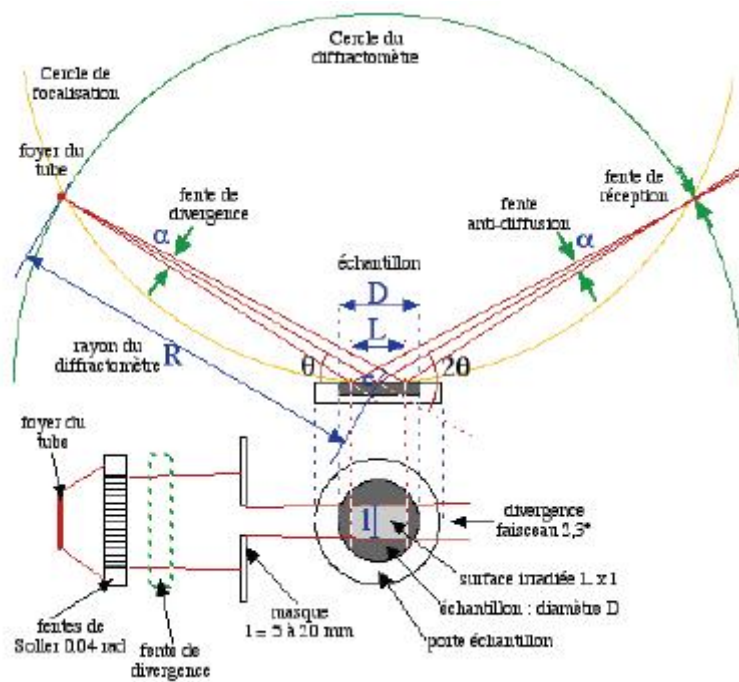


Figure II.16 Schéma de principe du diffractomètre

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente et élastique qui se produit lorsque les rayons X interagissent avec la matière cristallisée. 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 :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (1)$$

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

4.1.1.2. Analyse des spectres de diffraction de rayon X

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

▪ Identification de la composition et la structure du matériau

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

▪ Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille

Les distances inter-réticulaires des différentes familles de plans d_{hkl} sont calculées au moyen de la loi de Bragg (équation 1). La relation reliant les distances inter-réticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

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

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

▪ Détermination de la taille des grains

La largeur à mi-hauteur des pics dans un spectre permet de calculer la taille des grains en utilisant la formule de Scherrer [126] :

$$\Phi = \frac{0,9\lambda}{\Delta(2\theta_{hkl})\cos\theta_{hkl}} \quad (3)$$

Où : Φ désigne la taille de grain.

λ la position du pic.

$\Delta(2\theta_{hkl})$ la longueur d'onde de diffraction.

θ_{hkl} la largeur à mi-hauteur exprimé en radian.

Dans ce travail, nous n'avons pas pris en compte, la correction due à l'élargissement instrumental car elle est difficile à obtenir. Seule l'évolution qualitative de la taille des domaines cohérents a été examinée en fonction des conditions d'élaboration.

4.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB), ou l'abréviation en anglais (SEM) pour Scanning Electron Microscopy, est une technique de caractérisation basée sur l'interaction électron-matière. Elle permet l'observation d'un échantillon à des grossissements qui peuvent aller jusqu'à 100 000 fois, avec une profondeur de champ importante, ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux.

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

Les interactions qui se produisent lors de l'irradiation d'un échantillon par un faisceau d'électrons sont de plusieurs sortes (Figure II.17).

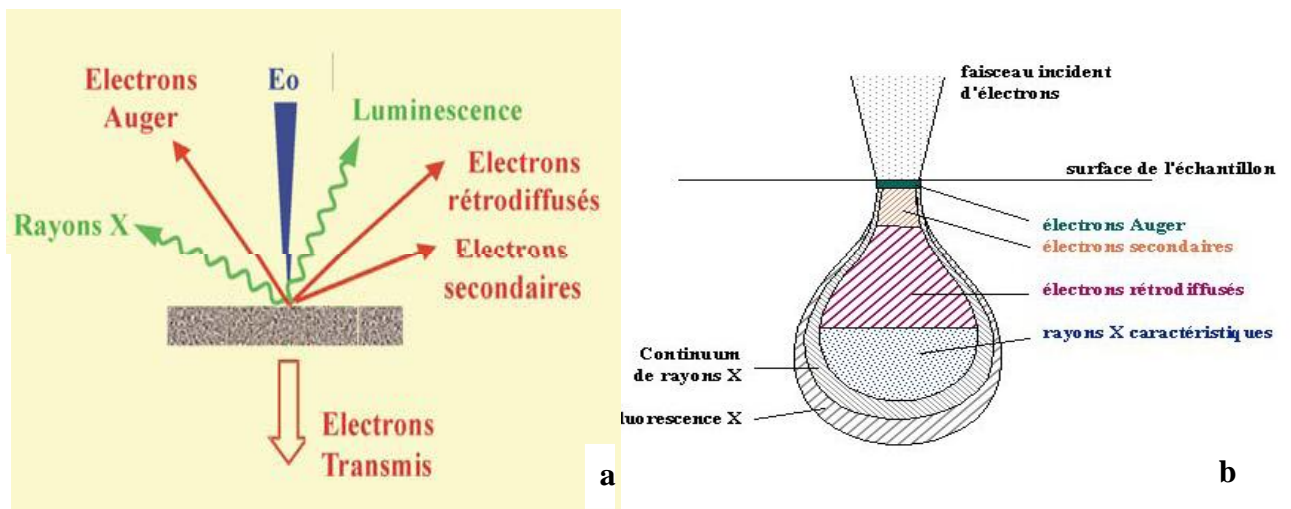


Figure II.17 (a) Schéma des produits des interactions entre le faisceau d'électrons et la matière, (b) du volume concerné par chacune de ces interactions

L'émission d'électrons secondaires (SE) résulte de l'ionisation des atomes de l'échantillon par le faisceau d'électrons et constitue la première source de contraste électronique. Ces électrons arrachés aux atomes par le faisceau sont de faible énergie (< 50 eV) et ont donc un libre parcours moyen dans la matière très faible (10 nm). L'image formée par ce signal donnera donc des informations de nature topographique avec une grande résolution spatiale, il est utilisé dans notre cas pour une observation globale des échantillons, particulièrement la morphologie de la poudre ZnO.

La deuxième grande source de contraste de l'imagerie électronique est constituée par les électrons rétrodiffusés (B.S.E. : Back Scattering Electron) à la suite d'interactions entre l'électron incident et les champs coulombiens des nuages électroniques des atomes de la cible. Ces électrons proviennent d'un volume plus important autour du point d'impact (taille caractéristique 100 nm) du fait de leur plus grande énergie. Le contraste de l'image obtenue par la détection de ces électrons est topographique dans une faible mesure mais et surtout un contraste dit atomique ou de composition, car il est fonction du nombre de charges des atomes présents dans le pixel irradié. En effet, le rendement de rétrodiffusion augmente de façon monotone avec le numéro atomique des atomes cibles.

Enfin l'échantillon irradié émet également des photons (sur un domaine qui s'étend du visible aux rayons X) qui proviennent des réarrangements du cortège électronique des atomes après une ionisation. On obtient des renseignements supplémentaires sur le matériau

analysé, en combinant au microscope électronique à balayage un détecteur spécifique c'est le spectromètre en dispersion d'énergie (EDS).

Dans notre étude nous sommes intéressés à l'émission d'électrons secondaires car ils donnent essentiellement des renseignements sur la topographie.

Nous avons utilisé un Microscope Electronique à Balayage de marque TESCAN VEGA TS 5130 MM, disponible dans le laboratoire (Laboratoire de Microstructure et Défauts des Matériaux (LMDM)). (Figure II.18).



Figure II.18 Microscope électronique à balayage (MEB)

Les échantillons non conducteurs sont revêtus d'une couche de matériau conducteur, afin d'écouler les charges accumulées sous bombardement électronique. Etant donné qu'un élément lourd, tel que Au par exemple, donne lieu à une bonne production d'électrons secondaires, et alors une bonne qualité d'image, il convient très bien pour constituer un revêtement, appelé métallisation. Dans notre cas, nous avons dispersé les poudres de ZnO pur et dopé sur une laque d'argent.

4.1.3. Microscopie à force atomique

La conception d'un microscope à force atomique (AFM) s'appuie sur l'observation suivante : lorsque la pointe d'un tel microscope sonde une surface, les distances de travail de l'ordre de l'angström, des forces non négligeables s'exercent entre les atomes de la pointe et ceux de la surface. Un dispositif capable d'amplifier les variations locales de ces forces au cours du balayage devrait permettre **une cartographie de force à l'échelle atomique,**

révélatrice de la topographie de surface. Le dispositif amplificateur le plus simple est un levier dont la pointe est solidaire.

C'est sur ces considérations simples qu'est naît l'idée du microscope à force atomique AFM: qui se résume en la fabrication d'un profilomètre à très haute résolution. Le succès qui a suivi la réalisation fut immédiat. Les avantages sont énormes puisque l'on peut analyser tout type de matériau, et le plus souvent à l'air (il existe maintenant des microscopes fonctionnant en ultra-vide, si l'étude l'impose).

Dans ce travail les analyses AFM de nos poudres ont été réalisées à l'université de Sétif au niveau du laboratoire 'Optique et Mécanique de Précision', Le type de microscope utilisé : Pacific Nanotechnology, advancing Nanotechnology. (Fig. II.19)



Figure II.19 Microscope à force atomique et ses accessoires

Tous les microscopes à sonde locale possèdent tous un certain nombre de caractéristiques communes. L'appareillage (Fig. II.20) est typiquement constitué de:

1. Une **pointe** très fine permettant une mesure locale,
2. Un ressort de faible constante de raideur (**levier**) sur lequel est accrochée la pointe,
3. Une méthode de détection de la **déflexion du ressort**,
4. Un système mécanique permettant de **déplacer l'échantillon par rapport à la pointe**. Ce sont en fait des éléments piézoélectriques de haute précision qui assurent le mouvement en z et le balayage en x et y de l'échantillon.
5. Un système de rétroaction, soit pour maintenir la force d'interaction constante ou bien pour fixer la position de l'échantillon en z. C'est une **boucle d'asservissement**.

6. Une **isolation des vibrations extérieures**. L'appareillage peut être suspendu par des ressorts ou posé sur un socle en caoutchouc. Un autre moyen d'isoler le microscope des vibrations du bâtiment est de le placer sur une table montée sur coussins d'air.

7. Un ordinateur pour **acquérir les mesures et les convertir en images**.

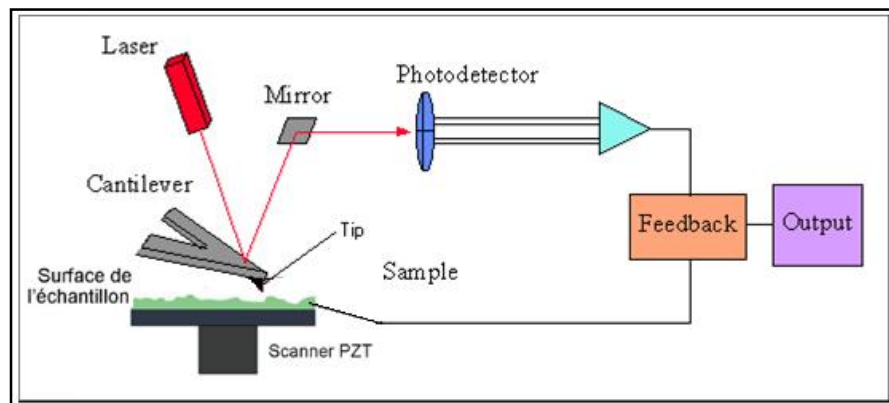


Figure II.20 Schéma du montage d'un microscope à force atomique

4.1.3. 1. Principe

Le principe du microscope à force atomique est le suivant : le levier sur lequel la pointe est fixée se rapproche très près de la surface à étudier (de l'ordre du nanomètre) et va donc être soumis tout d'abord à des forces attractives, puis répulsives. A partir de cette évolution nous relevons 3 modes principaux de fonctionnement : le mode contact, le mode non contact et le mode intermittent ou mode tapping (Fig. II.21). Le système optique permettant de détecter la déflexion du ressort se compose d'une diode laser, d'un miroir et d'une cellule photoélectrique. Cette dernière est formée de quatre photodiodes permettant de recueillir les déflexions du levier.

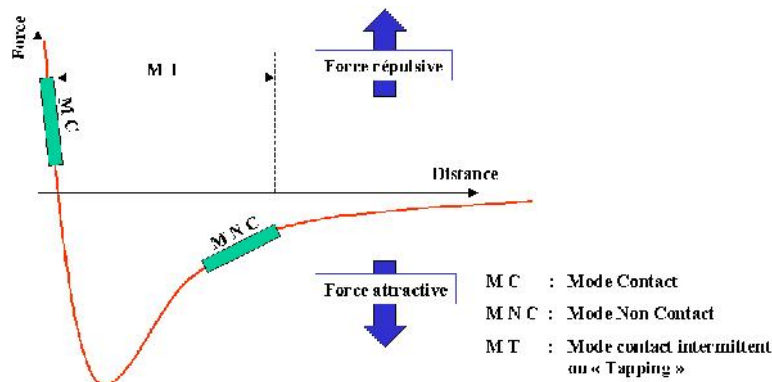


Figure II.21 Les trois modes principaux de fonctionnement

Un réglage précis permet de focaliser le faisceau laser, issu de la diode, sur l'extrémité du cantilever, qui est recouvert d'une fine couche réfléchissante. Ce dépôt réfléchit le faisceau vers les quatre photodiodes via le miroir. Comme les déflexions du levier sont les plus importantes à son extrémité il est primordial d'optimiser le réglage du faisceau afin d'obtenir une sensibilité maximale. En fonction de la rugosité de la surface, différentes déflexions du levier seront observées : il sera défléchi vers le haut si la surface présente des bosses, et vers le bas si elle présente des creux. Ces déflexions du cantilever provoquent des déviations du faisceau laser réfléchi, ce qui se traduit par différences d'éclairement entre les photodiodes. Elles sont alors converties en différence de tension, puis en unités de longueur après de délicats réglages de calibrages. Une topographie de la surface peut ainsi être réalisée.

4.1.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed Infrared spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25 \text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

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

On a effectué des analyses à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type Thermonicolet disponible au laboratoire LMDM (Laboratoire de Microstructure et Défauts des Matériaux, Constantine). Il est piloté par un micro-ordinateur, et sa gamme de travail est de 4000 à 400 cm^{-1} .

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en oeuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface :

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

4.2. Caractérisations optiques

4.2.1. Spectrophotomètre UV-Vis

La caractérisation par la technique Spectrophotomètre UV-Vis est très importante, elle permet de mettre en évidence l'effet de la taille nanométrique des grains sur les propriétés optiques du matériau et par suite consolider les résultats obtenus par la diffraction des rayons X.

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

Le spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Vis:

- Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (UV).
- Lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 400 à 800 nm (Vis).
- Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement puis le faisceau traverse l'échantillon et ou la référence puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par apport à celle de l'émission. Le principe du spectrophotomètre est schématisé sur la figure (II.22)

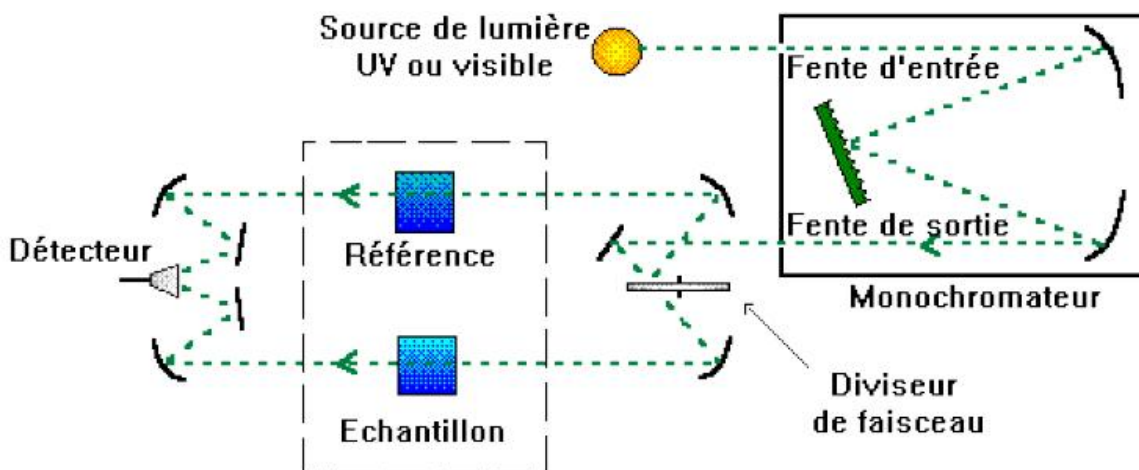


Figure II.22 Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis

Pour nos échantillons, qui sont sous forme d'une poudre, on a dissous ce dernier dans l'eau distillée et la solution obtenue est mise dans une cuve de quartz de 10 mm d'épaisseur.

Les spectres d'absorption permettent de déduire le coefficient d'absorption par la loi de Beer-Lambert:

$$A = \nu \times l \times C \quad (\text{II. 4})$$

Avec : A : absorbance ($A = \ln(I_0/I)$) où I_0 : intensité initiale et I : intensité après la traversée de la cuve (sans unité).

: coefficient d'absorption en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$.

l : longueur du trajet optique dans le liquide = largeur de la cuve = 1cm.

C : concentration du composé étudié en $mol.L^{-1}$.

Les spectres d'absorption permettent aussi de déduire l'énergie de la bande interdite E_g en utilisant la méthode de la dérivée seconde [127].

4.2.2. La photoluminescence

La photoluminescence (PL) est une puissante technique de spectroscopie optique permettant la caractérisation des matériaux semi-conducteurs et des isolants. Elle sert à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides et même leurs niveaux d'impuretés. Elle est basée sur l'excitation d'un matériau par un rayonnement électromagnétique (photon).

Il existe d'autres formes de luminescence utilisant d'autres sources d'excitation. Par exemple : l'électroluminescence qui n'est autre que la lumière émise par un corps traversé par un courant électrique, la cathodoluminescence, résulte du bombardement par un faisceau d'électrons, la triboluminescence est due à une excitation mécanique alors que la chimiluminescence fait suite à une réaction chimique.

4.2.2.1. Le principe de la photoluminescence

Le principe de la photoluminescence est simple : on excite les électrons du milieu étudié à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et on détecte la lumière émise par ce milieu. 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 se produit quand un électron, dans un état excité, revient à l'état initial par l'émission d'un photon dont l'énergie correspond à la différence entre les énergies de l'état excité et de l'état initial. Le processus peut être direct ou indirect selon l'énergie de la bande interdite.

La spectroscopie par photoluminescence peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande interdite puisque la transition la plus usuelle dans les semi-conducteurs se fait entre les bandes de valence et de conduction. Comme les signaux de photoluminescence proviennent de la recombinaison des excitons (paire électrons-trous), alors les énergies des pics des excitons libres de photoluminescence (les émissions) sont plus faible que l'énergie de

la bande interdite. Les excitons de défaut lié (defect-bound excitons) possèdent également une faible énergie d'émission. En effet, si les excitons sont liés par un niveau profond créé par un défaut localisé, on peut alors observer une émission d'un niveau créé au milieu de la bande interdite. La photoluminescence est très sensible aux états des niveaux profonds [128]. La figure (II.23) représente un diagramme des transitions radiatives dans un semiconducteur [129].

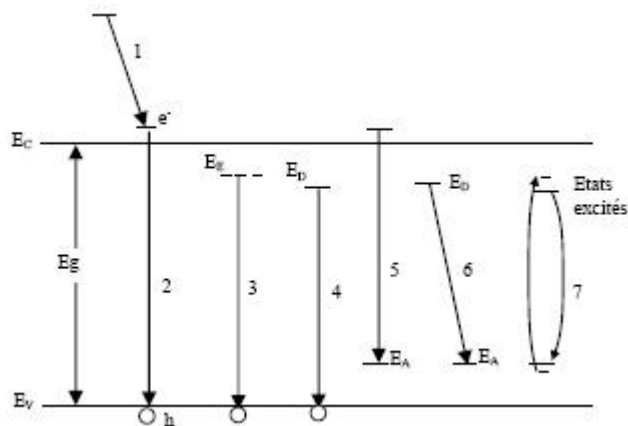


Figure II.23. Schéma d'un diagramme des transitions radiatives entre la bande de conduction (E_C) et la bande de valence (E_V) et les différents niveaux: exciton (E_E), donneur (E_D) et accepteur (E_A) dans un semiconducteur.

4.2.2.2. Le montage expérimental

Les expériences de photoluminescence ont été réalisées par un spectromètre de luminescence de type Perkin Elmer LS 55 (figure II.24) au centre de recherche nucléaire d'Alger.



Figure II.24 Spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS 55

La source lumineuse est une lampe à Xénon de puissance 150 W. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur

d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon. Le faisceau sortant est divisé par une lame semi transparente (Beam splitter) dont une partie réfléchive se dirige vers un détecteur de contrôle (photodiode de référence) et l'autre partie interagit avec l'échantillon. Le rayonnement de luminescence émis par ce dernier est dirigé vers le monochromateur d'émission et l'intensité correspondante est mesurée par le photomultiplicateur.

Chapitre III

Résultats et Discussions

Chapitre III

Résultats et Discussions

♦ Ce chapitre regroupe trois parties : la partie A et B concernent respectivement les différents résultats obtenus après analyse de nanopoudres d'oxyde de zinc, purs et dopés avec l'Al, élaborés par la méthode de chimie douce sol-gel en utilisant deux séries de précurseurs, la partie C est une comparaison entre les différents résultats obtenus pour les deux séries.

♦ **Série A** : on a utilisé l'acétate de zinc, l'acide citrique et l'éthylène glycol, respectivement tant que source de ZnO, catalyseur et solvant.

♦ **Série B** : on a également utilisé l'acétate de zinc comme source de ZnO, mais pour le solvant et le catalyseur on a utilisé le 2-Methoxyethanol et Monoethanolamine respectivement.

Les résultats de cette étude sont obtenus par différentes méthodes de caractérisations : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude des propriétés structurales et pour avoir une idée sur l'effet des contraintes dues au dopage et autres éléments intervenant lors de la préparation, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour déterminer la morphologie et la microstructure, l'infrarouge à transformation de Fourier (IRTF) pour déterminer la nature des différentes liaisons présentes dans les nanopoudres, la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optique et enfin la photoluminescence dans le but de déterminer les propriétés de luminescences de ce matériau pur et dopé.

L'analyse préliminaire de ces résultats nous a conduits à focaliser notre effort sur la compréhension de l'influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés des nanopoudres dans le but d'atteindre les paramètres optimaux.

Nous avons porté notre attention, plus particulièrement, sur l'interprétation de l'effet du dopage avec Al sur les propriétés structurales et optiques.

A. La première série des précurseurs

A.1. Caractérisation structurale

A.1.1. La diffraction des rayons X

A.1.1.a. Caractérisation de nanopoudre de ZnO pur

Plusieurs paramètres peuvent influencer la préparation des nanopoudres de ZnO pur par voie sol-gel : la concentration des précurseurs, la température et le temps de gélification, la température et le temps de calcination. Notre objectif est de déterminer les conditions optimales pour l'élaboration des nanopoudres répondant à notre objectif (un bon comportement optique et une taille de grain assez fine). Une panoplie d'échantillons a été préparée en agissant sur quelques conditions d'élaboration, que nous estimons les plus importantes.

A.1.1.a.1. Influence de la concentration des précurseurs

Comme première étape on a étudié l'effet de la concentration des précurseurs ; des nanopoudres de ZnO pur a été préparée en faisant varier la concentration des précurseurs : concentration de l'acétate de zinc (C_{AZ}) et concentration de l'acide citrique (C_{AC}). La température et le temps de gélification et calcination sont maintenus fixes pour cette série d'échantillons où : $T_g=130^\circ\text{C}$, $t_g=4\text{h}$, $T_c=500^\circ\text{C}$ et $t_c=4\text{h}$ respectivement. Ces paramètres ont été choisis comme amorçage à la série envisagée à cause de quelques résultats antécédents jugés satisfaisants, entre autre le travail de T. Ait Ahcène [124]. L'objectif étant d'arriver à une poudre avec des propriétés optimales en se basant spécialement sur la taille des cristallites, ce que l'on confirmera, d'ailleurs, avec cette série d'échantillons.

Comme nous l'avons mentionné au chapitre précédent, la caractérisation structurale a été effectuée par la diffraction des rayons X (DRX) ; les mesures ont été effectuées à l'université de Constantine à l'aide du diffractomètre de type SIEMENS D8 Advance Bruker AXS à anode de cuivre ayant un faisceau de RX de longueur d'onde $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.5418\text{\AA}$ et un monochromateur en graphite.

Les expériences de diffraction des rayons X fournissent une liste de pics de diffraction ; chaque pic correspondant à une famille de plan réticulaires d'indice (hkl) selon

les conditions de diffraction de Bragg (Eq.1), l'identification du matériau a été réalisée par comparaison avec des banques de données existant sous forme de fichiers ASTM (American Society for Testing Materials) Figure (III.1).

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

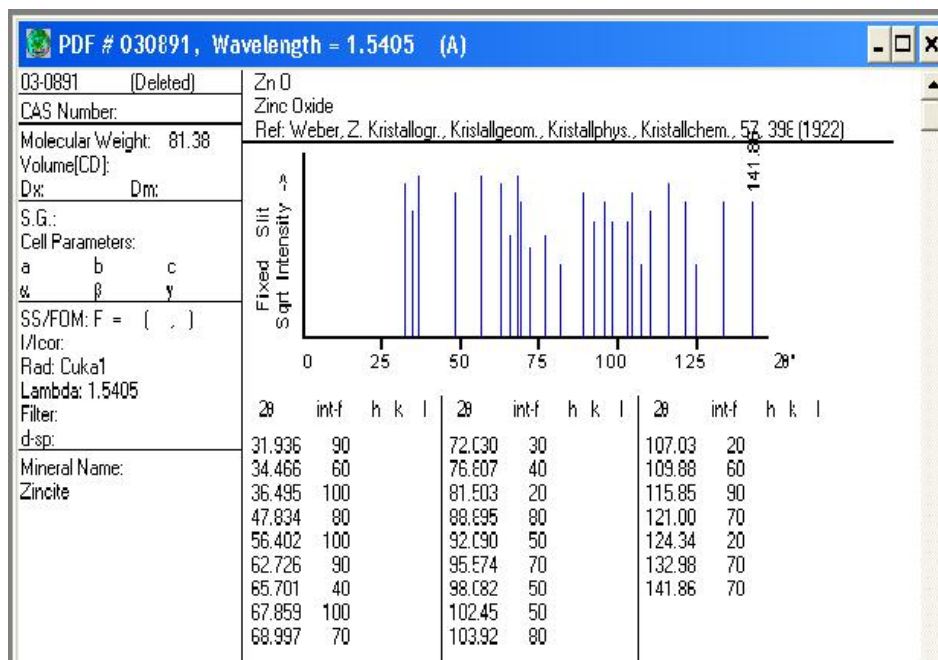


Figure III.1 Diffractogramme X de ZnO [03-0891] extrait du fichier ASTM

La figure (III.2) montre le diagramme de diffraction des rayons X pour la poudre ZnO pur préparée par la méthode sol-gel en utilisant la première série de précurseurs avec les conditions expérimentales suivantes :

- Le rapport des concentrations de l'acétate de zinc (C_{AZ}) et l'acide citrique (C_{AC}) égal à 0,06.
- La température de gélification $T_g = 130^\circ\text{C}$.
- Le temps de gélification $t_g = 4\text{h}$.
- La température de calcination $T_c = 500^\circ\text{C}$.
- Le temps de calcination $t_c = 4\text{h}$.

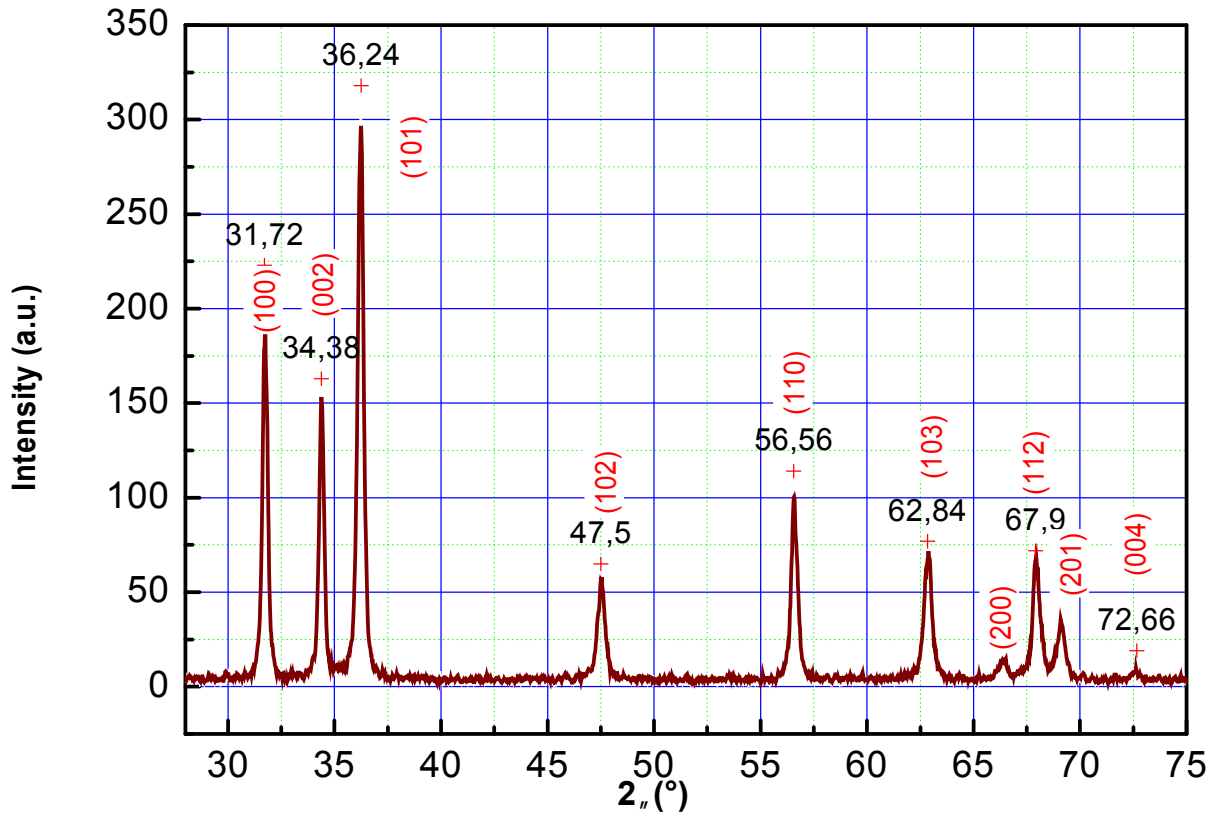


Figure III.2 Spectre DRX de la poudre ZnO pur préparée par Sol-Gel:
 $C_{AZ}/C_{AC}=0,06\%$, $T_g=130C^\circ$, $t_g=4h$, $T_c=500^\circ C$, $t_c=4h$

La comparaison avec les données du fichier ASTM (Fig. III.1) confirme qu'effectivement la poudre obtenue n'est autre que l'oxyde de Zinc pur (ZnO), possédant bien entendu une structure hexagonale.

Le calcul des distances inter-réculaires (d_{hkl}) nous permet de déduire les paramètres de la maille (a et c) en utilisant la formule suivante :

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

Nous prenons les pics (100) et (002) pour les paramètres a et c respectivement. L'évaluation de ces paramètres nous donnera une idée sur l'état des contraintes des nanopoudres élaborées. On note que les valeurs théoriques de a et c, pour un cristal massif, sont égales à 3,2495 Å et 5,2069 Å respectivement.

La taille des grains a été calculée à partir de l'élargissement des pics de diffraction selon la méthode de Scherrer, donnée par la formule ci dessous:

$$w(nm) = \frac{\lambda}{u(rd) \cos \theta} \quad (3)$$

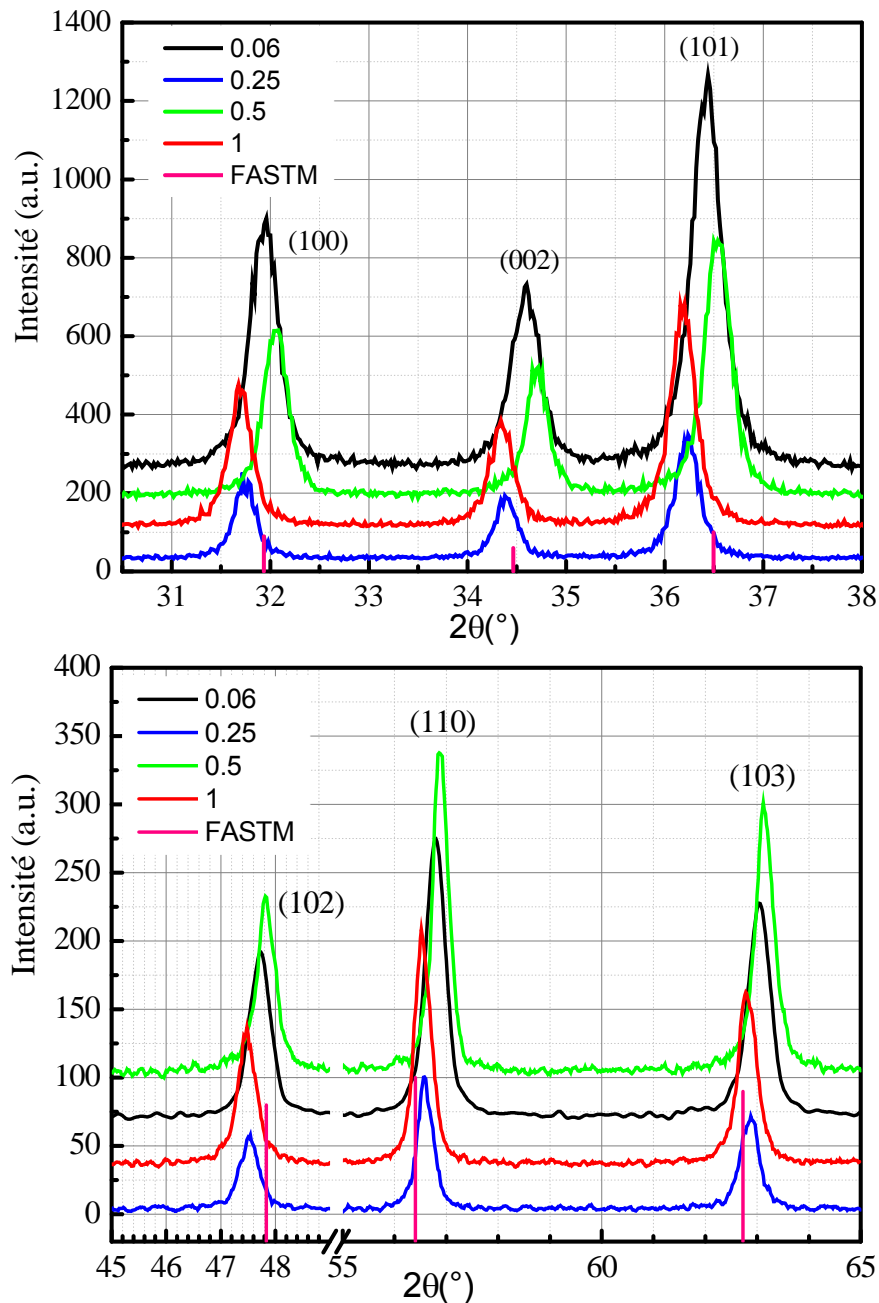


Figure III.3 Evolution des spectres DRX des nanopoudres de ZnO pur avec le rapport des concentrations C_{AZ}/C_{AC} (%).

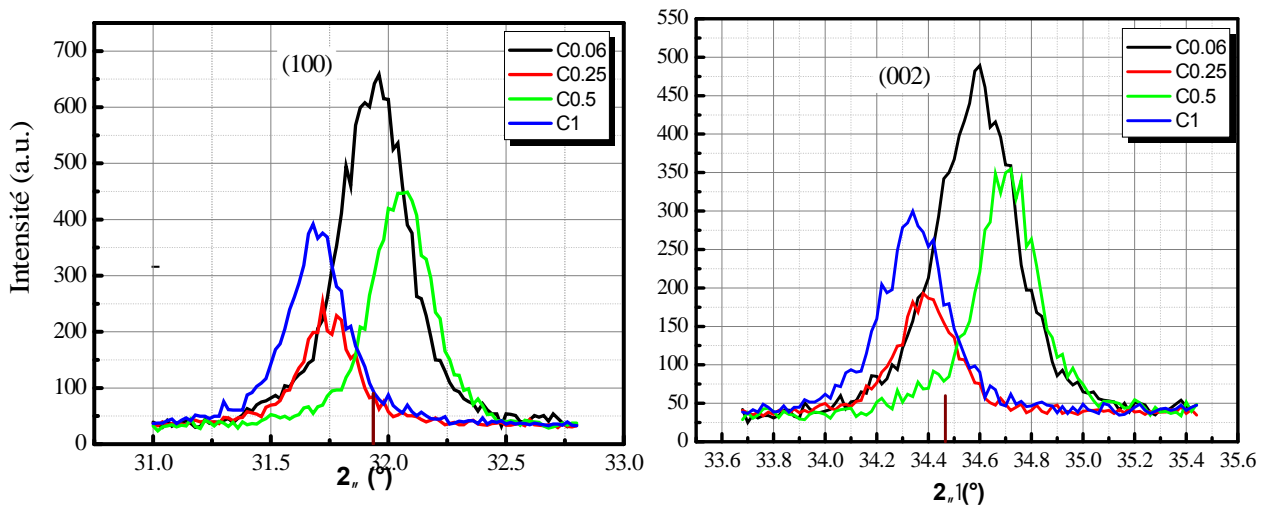


Figure III.4 Elargissement et décalage des pics les plus intenses (100) et (002)

La figure (III.3) montre l'évolution des spectres de DRX des poudres de ZnO non dopé, obtenues en variant le rapport des concentrations des précurseurs : l'acétate de zinc (C_{AZ}) et l'acide citrique (C_{AC}).

On note une bonne cristallisation pour le rapport des concentrations 0.06 pour les pics : (100), (002) et (101).

La figure (III.4) montre un décalage de position des pics (100) et (002), part apport au données des fichiers ASTM, avec la variation du rapport des concentrations, ce décalage on peut l'expliqué par l'existence des contraintes de compression ou dilatation qu'implique la déformation de la maille élémentaire, mais ce décalage est presque négligeable pour le rapport de concentration 0.06 et 0.5%

On a confirmé ce résultat par le calcul de la valeur des paramètres « a » et « c » à partir des équations 1 et 2.

La figure (III.5) montre l'évolution des paramètres a et c en fonction du rapport des concentrations. Cette évolution est un peu faible de l'ordre de 0.005 nm pour « c » et 0.004 nm pour « a ». On rappelle que les paramètres de ZnO, commercial micrométrique, sont : $c = 0,52069\text{nm}$, $a = 0,32495\text{nm}$.

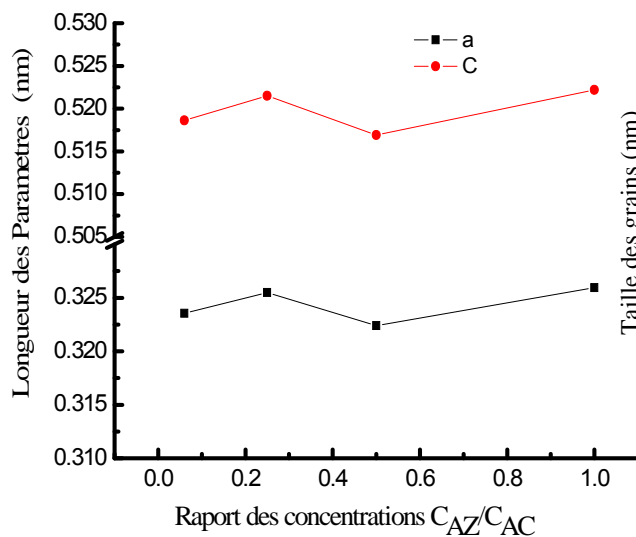


Figure III.5 Effet de la variation du rapport des concentrations C_{AZ}/C_{AC} sur les paramètres de réseau

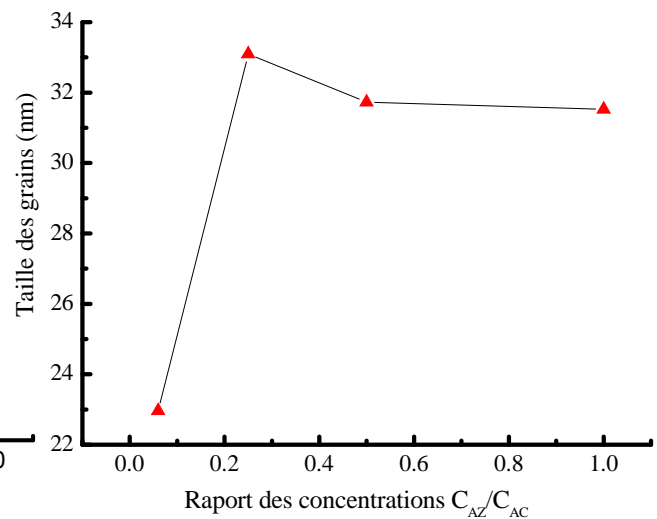


Figure III.6 Effet de la variation du rapport des concentrations C_{AZ}/C_{AC} sur la taille des grains

On remarque pour les différents pics de la figure (III.3) que plus le rapport des concentrations augmente plus la largeur des pics diminue, cet élargissement est bien apparent sur la Figure (III.4) pour les pics les plus intenses (100) et (002), il explique la variation de la taille des grains, figure (III.6), calculée par l'équation de Scherrer, cette dernière est basée sur la largeur à mi-hauteur (Eq.3). L'allure montre que la taille des grains de nos poudres est à une échelle nanométrique (23-33,1 nm). En outre la concentration 0,06% nous donne une poudre avec des grains très fins (33nm).

- La méthode sol-gel utilisée pour la préparation de nos poudres, en utilisant les précurseurs de la première série, nous donne bel et bien des nanopoudres.
- L'étude de l'effet du rapport des concentrations des précurseurs montre que pour un rapport de 0.06% les grains sont très fins, bien cristallisés et stables ; ce qui est dû certainement au fait que les contraintes sont très faibles.
- Le tableau 1 résume les résultats obtenus pour les différents paramètres en fonction de la variation du rapport de concentrations.

| $C_{AZ} (mol/l)$ | $C_{AC} (mol/l)$ | C_{AC}/C_{AC} | Taille des grains (nm) | a (nm) | c (nm) |
|------------------|------------------|-----------------|---------------------------|---------|---------|
| 0.15 | 2.5 | 0.06 | 22,965 | 0,32355 | 0,51862 |
| 0.5 | 2 | 0.25 | 33.094 | 0,3255 | 0,52151 |
| 0.5 | 1 | 0.5 | 31.726 | 0,3224 | 0,51693 |
| 0.5 | 0.5 | 1 | 31.528 | 0,32596 | 0,52218 |

Tableau III.1 Effet de la variation du rapport de concentrations

A.1.1.a.2. Influence de la température de gélification

Pour étudier l'influence de la température de gélification T_g , on a réalisé une série d'échantillons pour différentes T_g . On a pris le rapport de concentrations $C_{AZ}/C_{AC}=0.06$, résultat obtenu à partir de l'étude de l'effet du rapport des concentrations. Le gel est obtenu après 4h de chauffage à une température T_g et la calcination est faite à $T_c=500^\circ\text{C}$ sous air pendant 4h.

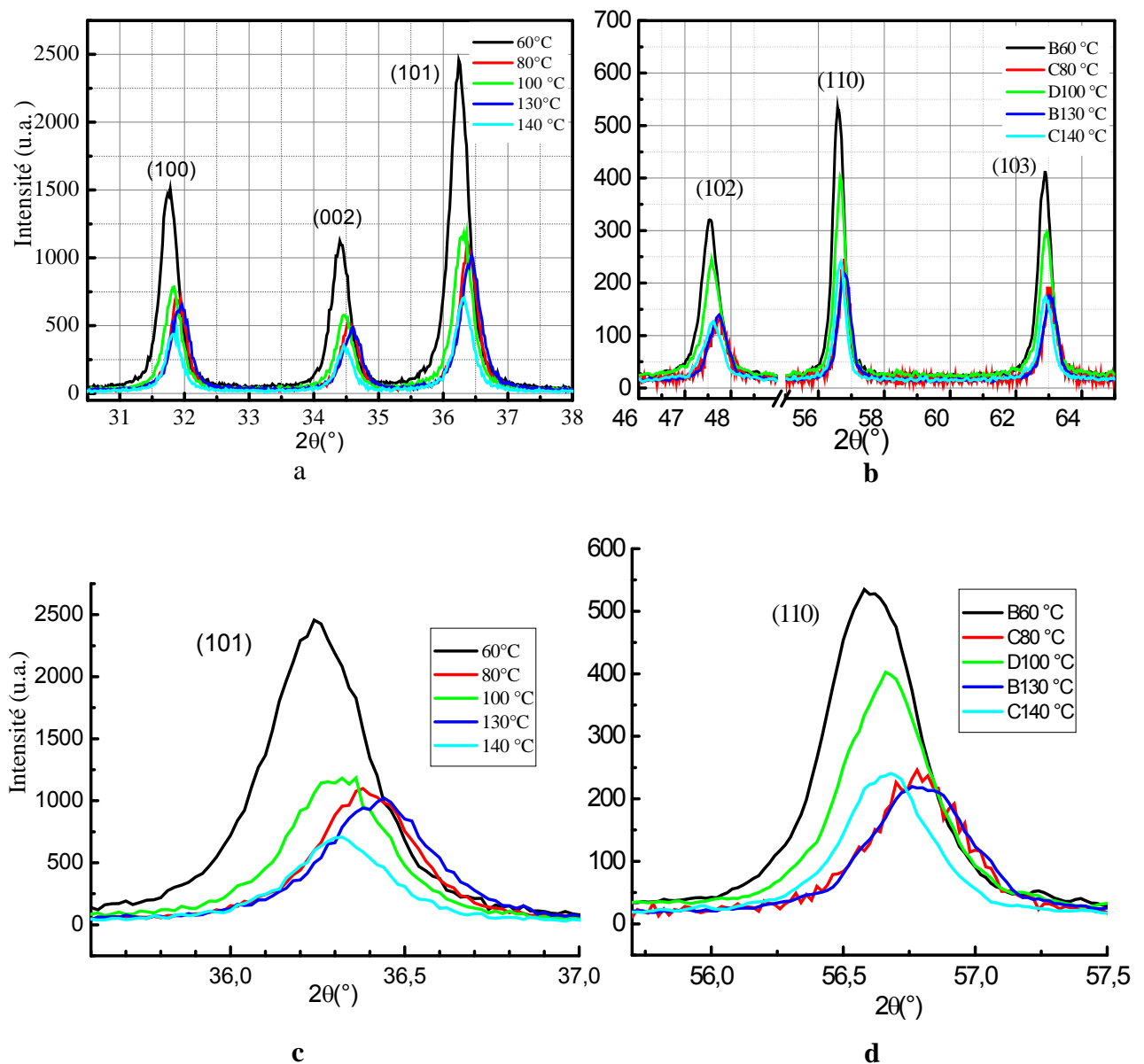


Figure III.7 Evolution des spectres DRX des nanopoudres de ZnO pur avec la température de gélification : a et b, L'élargissement des pics (100) et (110) : c et d.

La figure (III.7) montre l'évolution des spectres DRX des poudres ZnO pur pour différentes températures de gélification Tg.

L'analyse des spectres montre:

- Un faible décalage des pics, qui semble plus important pour la température 60°C, de l'ordre de 0.15° pour le pic (100) et de l'ordre de 0.25° pour le pic (101). Ceci exprime la faible variation des paramètres a et c confirmée par la figure III.8.

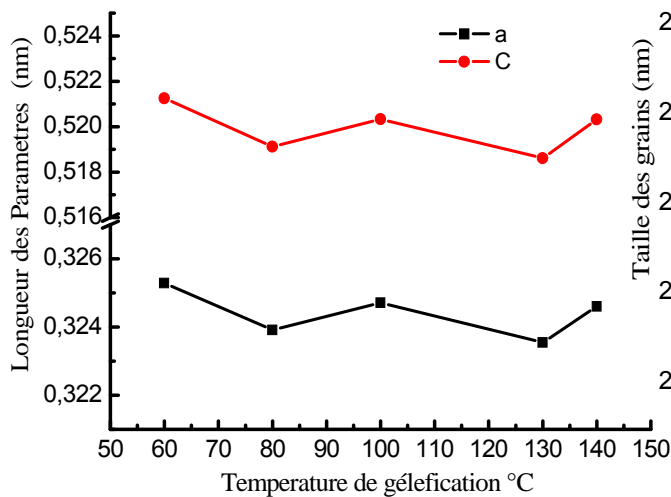


Figure III.8 Effet de la variation de la Température de gélification Tg sur les Paramètres de réseau: "a" et "c"

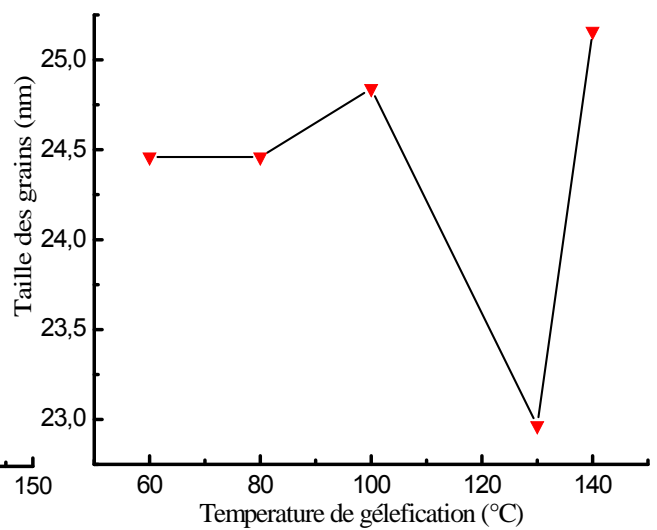


Figure III.9 Effet de la variation de la température de gélification Tg sur la taille des grains

- La figure (III.9) montre la variation de la taille des grains en fonctions de la température de gélification : la taille des grains, la plus petite, est obtenue pour la température de gélification Tg=130°C.

- L'étude de l'effet de la température de gélification sur les propriétés cristallines des poudres de ZnO purs montre une bonne cristallisation pour la température Tg=60°C. mais la taille très fine, ce que l'on cherche, est obtenue pour Tg=130°C (tableau 2).

| T_g (°C) | Taille des grains (nm) | a (nm) | c (nm) |
|------------|------------------------|----------|----------|
| 60 | 24,45997 | 0,32529 | 0,52125 |
| 80 | 24,45997 | 0,32391 | 0,51912 |
| 100 | 24,84069 | 0,32471 | 0,52034 |
| 130 | 22,96522 | 0,32355 | 0,51862 |
| 140 | 25,15839 | 0,3246 | 0,52032 |

Tableau III.2 Effet de la variation de la température de gélification.

A.1.1.a.3. Influence du temps de la gélification

Les figures (III.10) et (III.11) montrent l'évolution des spectres DRX des poudres de ZnO pur, obtenus par la voie chimique sol-gel, pour un temps de gélifications t_g ayant pour valeurs ($t_g = 4, 8, 12$ et 24 h). Le rapport des concentrations $C_{AZ}/C_{AC} = 0.06$, la température de gélification $T_g = 500^\circ\text{C}$ et le temps de calcination $T_c = 4$ h.

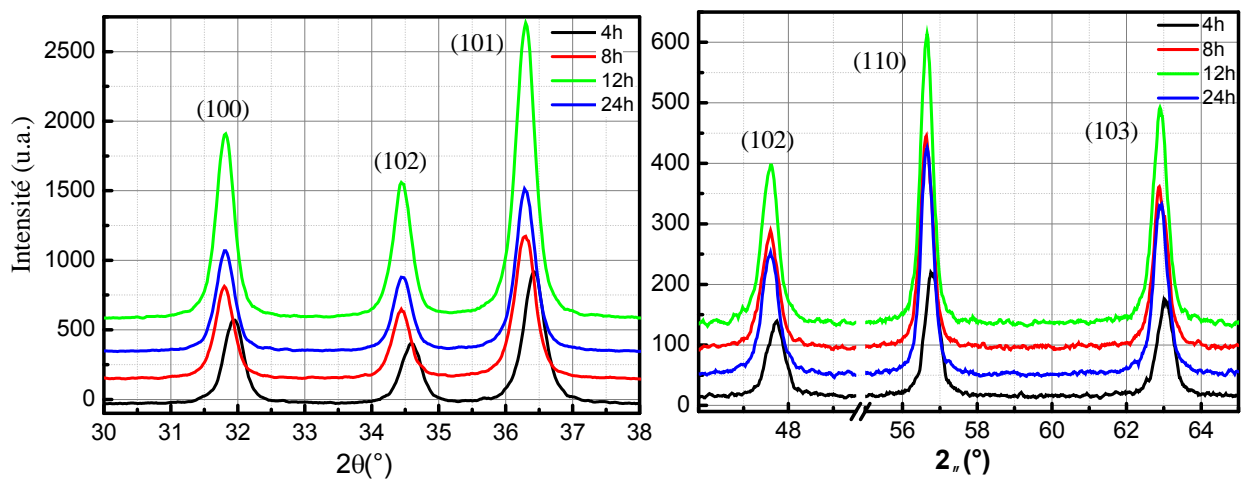


Figure III.10 Evolution des spectres DRX des nanopoudres de ZnO pur avec le temps de gélification.

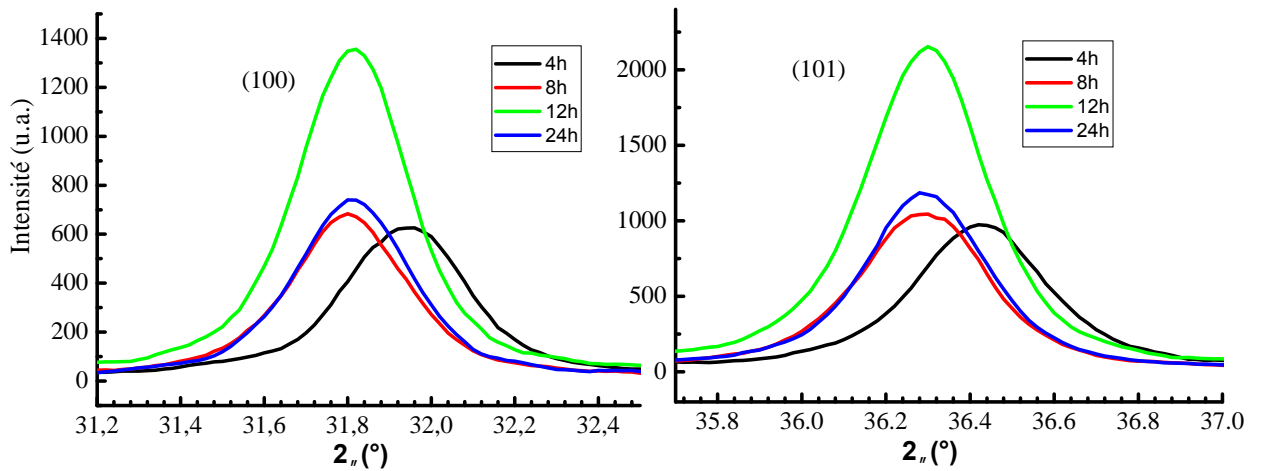


Figure III.11 Variation de la largeur et la position des pics (100) et (101) en fonction du temps de gélification t_g

La diffraction des RX des poudres de ZnO pur pour différents temps de gélification montre une bonne cristallisation des grains pour $t_g=12h$, mais une taille des grains très fine pour $t_g=8h$, comme le montre la figure (III.13)

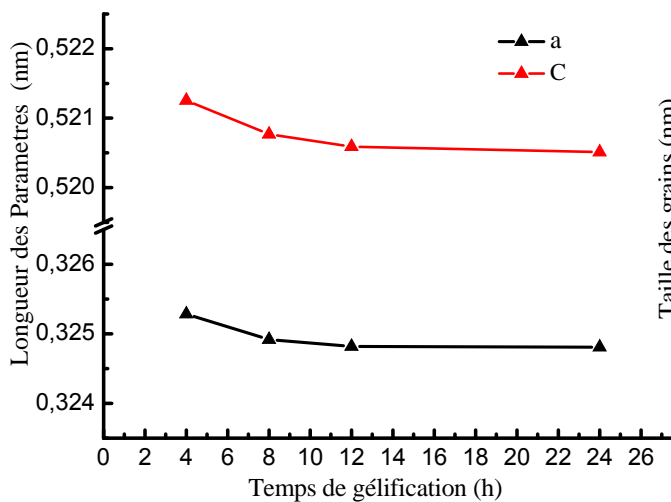


Figure III.12 Effet de la variation de la température de gélification T_g sur les paramètres de réseau: "a" et "c"

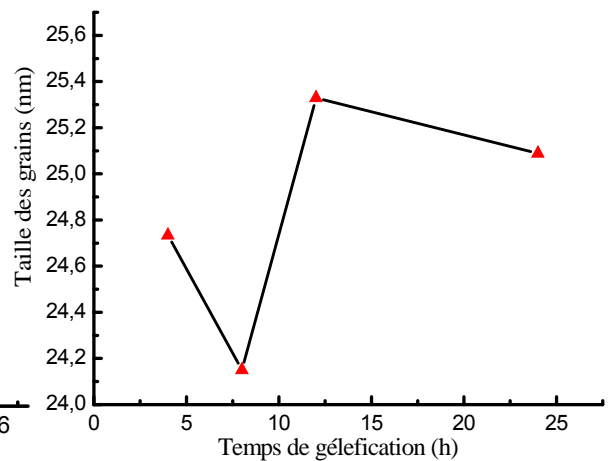


Figure III.13 Effet de la variation de la Température de gélification T_g sur la taille des grains

La figure (III.12) montre la variation des paramètres de maille élémentaire a et c en fonction du temps de la gélification : pour $t_g=4h$ $a = 0.3253$ nm et $c = 0.5213$ nm respectivement, puis les paramètres diminuent jusqu'à $t_g=8h$ et se stabilisent à $t_g=12h$ et $24h$.

Les valeurs numériques de la taille des grains ainsi que celles de a et c sont regroupés au tableau suivant :

| <i>tg (h)</i> | <i>Taille des grains (nm)</i> | <i>a (nm)</i> | <i>c (nm)</i> |
|---------------|-------------------------------|---------------|---------------|
| 4 | 24,73383 | 0,32529 | 0,52125 |
| 8 | 24,15015 | 0,32492 | 0,52077 |
| 12 | 25,32957 | 0,32482 | 0,52059 |
| 24 | 25,08812 | 0,32481 | 0,52051 |

Tableau III.3 Influence du temps de gélification sur les paramètres structuraux

A.1.1. b. ZnO dopé avec Al

La figure (III.14) montre l'évolution des spectres DRX des nanopoudres de ZnO dopé à l'Al.

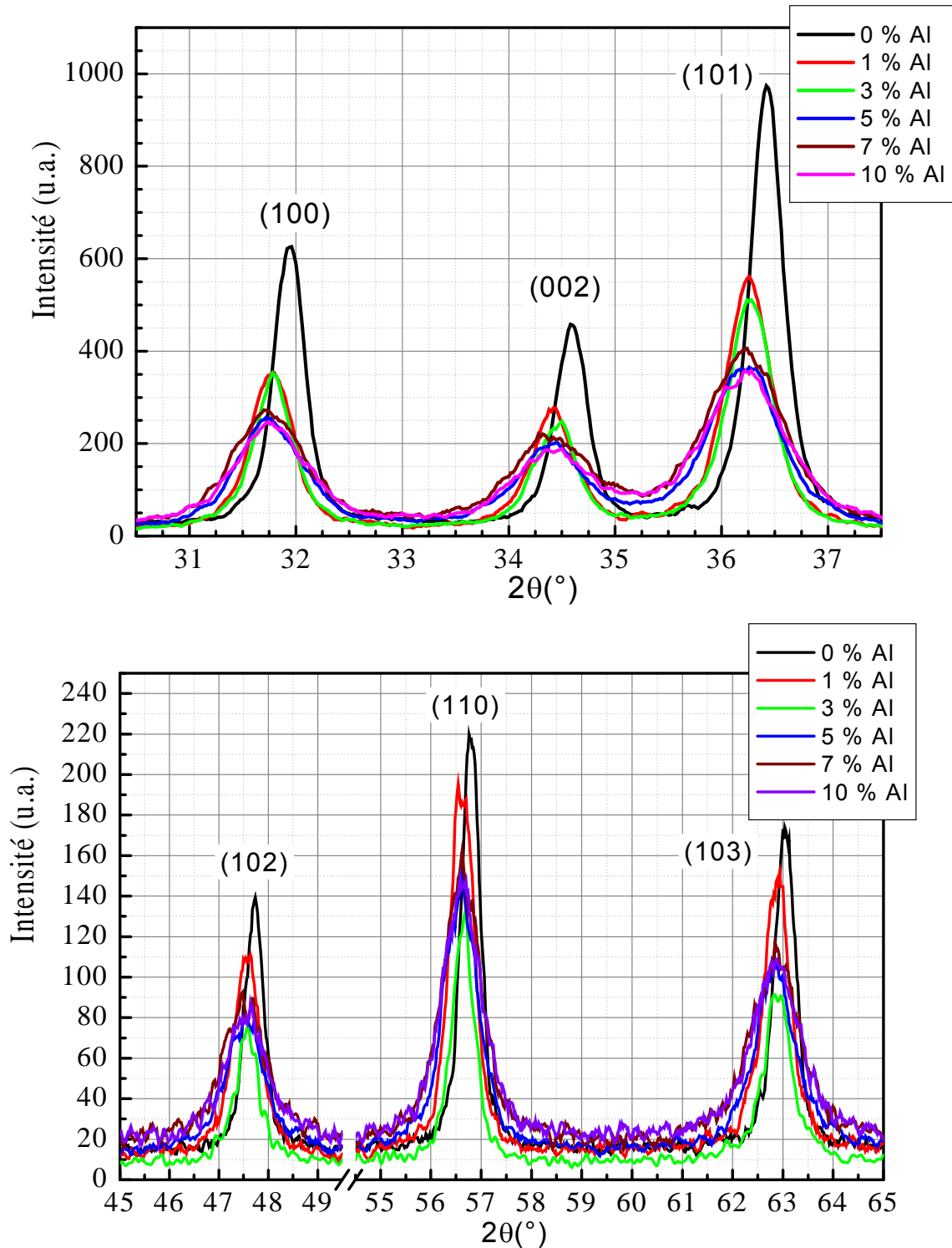


Figure III.14 Evolution des spectres DRX des nanopoudres de ZnO dopé à l'Al

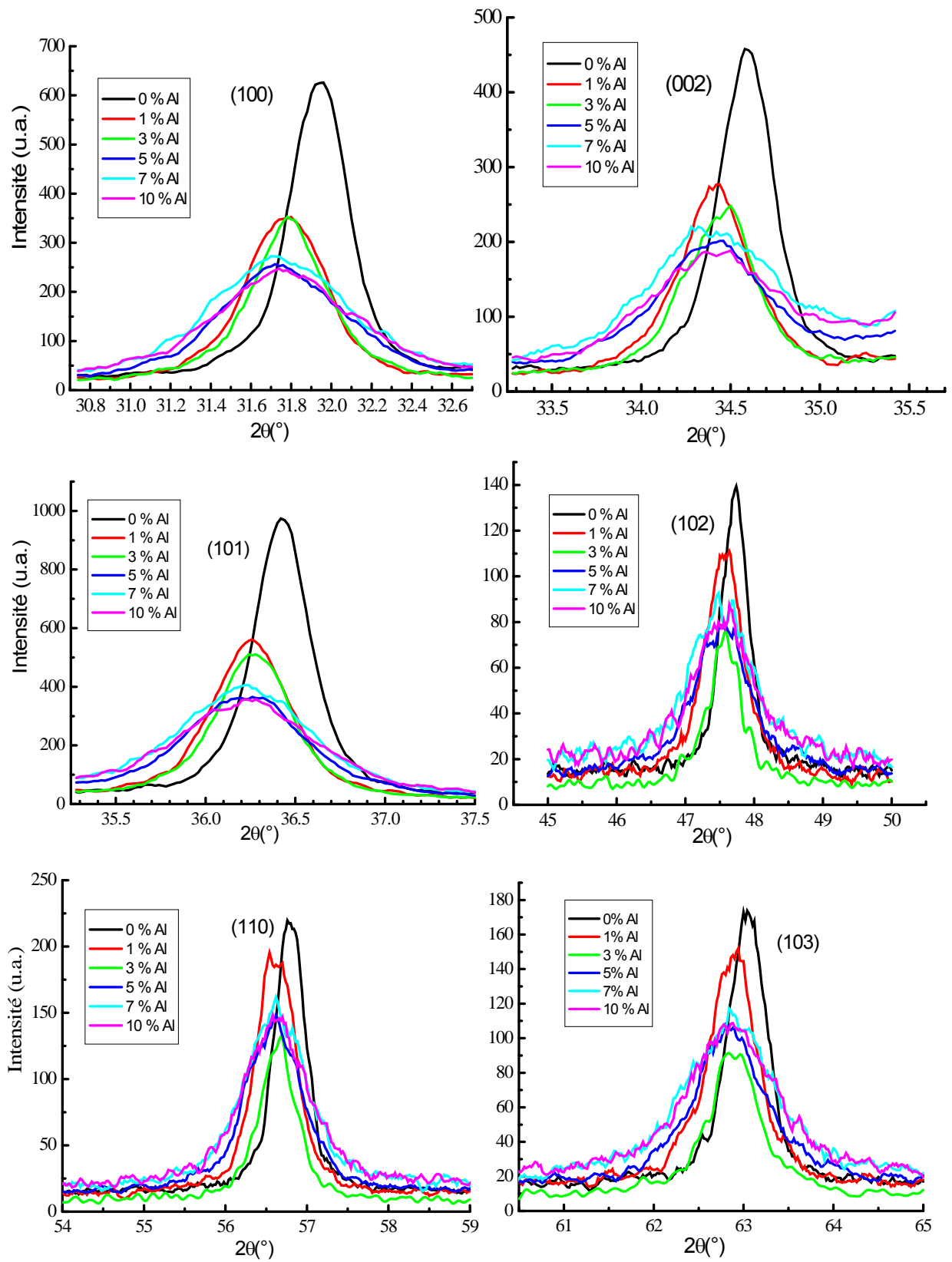


Figure III.15 Effet du dopage sur la position et la largeur des pics les plus intenses du ZnO dopé à l'Al

Les spectres DRX de la figure (III.15) montrent un décalage des pics des poudres de ZnO dopés à l'Al par rapport à la poudre de ZnO pur, ce décalage est plus important pour les trois premiers pics, les plus intenses, de l'ordre 0.18° ; la cristallisation diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant Al.

Le calcul de la dimension des paramètres "a" et "c" indique une augmentation de celle ci dans les poudres dopées à l'Al par rapport à la poudre de ZnO non dopé, cette augmentation est presque stable pour toutes les concentrations du dopant Al (Fig. III.16).

La dilatation des paramètres "a" et "c" permet de dire que les atomes du dopant Al se placent en position interstitielle dans la maille élémentaire, on note toutefois que le diamètre de l'atome Al (1.18 \AA) est plus petit que celui de l'atome Zn (1.53 \AA).

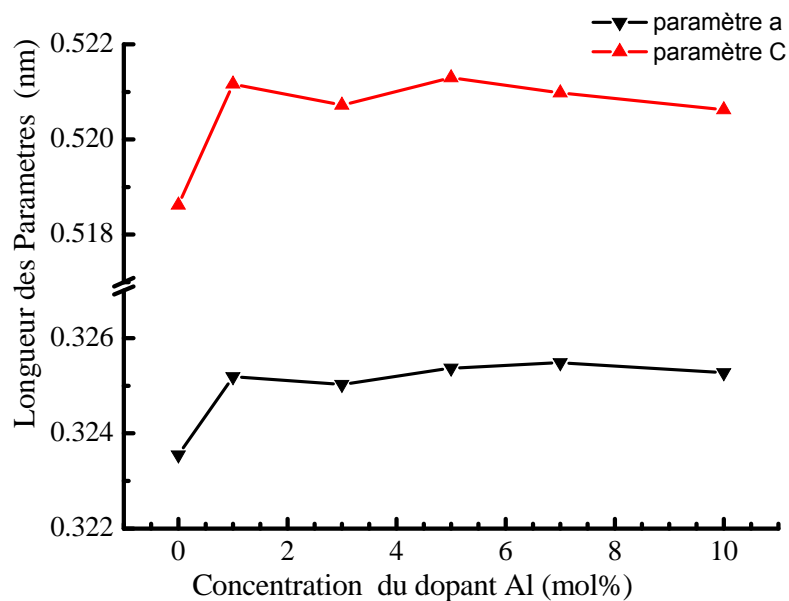


Figure III.16 Effet de la concentration de l'Al sur les paramètres de maille "a" et "c"

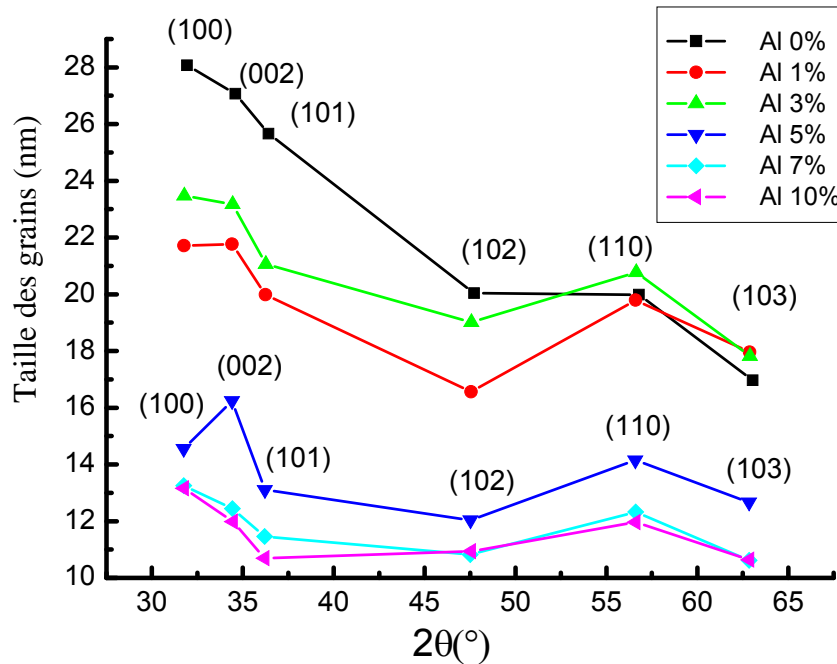


Figure III.17 Evolution de la taille des grains de ZnO pur et dopé avec l'angle de diffraction pour différentes concentrations du dopant Al

La figure (III.17) montre que la taille des grains dépend des directions (hkl) pour les différentes concentrations du dopant, ce qui indique que les grains ne sont pas sphériques. La dépendance de la taille avec la direction est importante dans le cas de ZnO pur.

A partir de ce résultat on peut estimer la taille moyenne pour chaque valeur de la concentration du dopant Al (Fig. III.18).

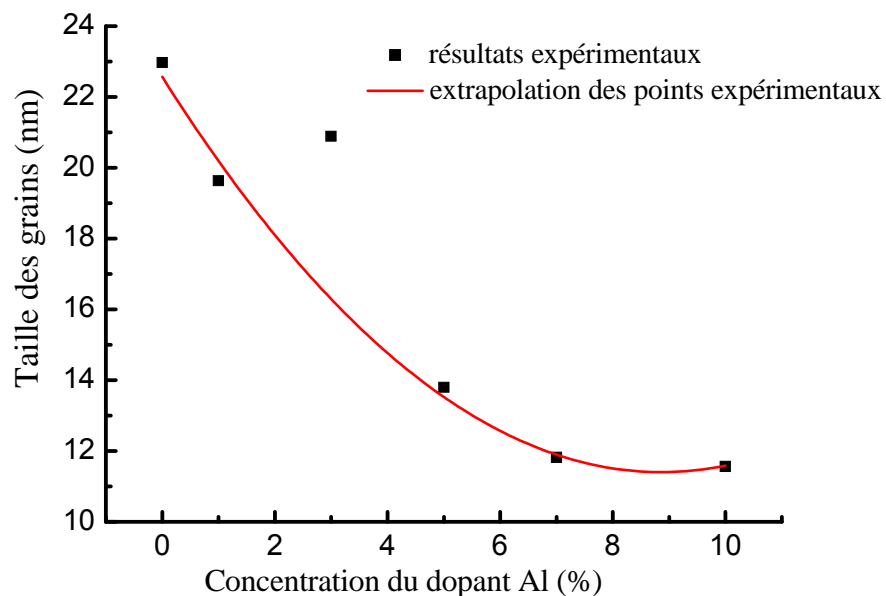


Figure III.18 Effet de la concentration de l'Al sur la taille des grains

La lecture de la figure (III.18) à partir de la courbe extrapolée des points expérimentaux indique une diminution de la taille des grains avec l'augmentation du pourcentage de l'Al, cette diminution devient stable à partir de 7% Al.

A.1.1.b.1. Estimation de l'énergie du gap des nanopoudres de ZnO pures et dopées

Il est bien établi que pour les tailles réduites, un confinement par l'apparition de pics d'absorption dus à des transitions quantique est observé, ce qui se traduit par des transitions excitoniques discrètes, à partir desquelles il est possible de déterminer la taille des cristallites si E_g est connu et de déterminer celui-ci si on déspose de la taille des grains, et cela en utilisant la formule suivante [130]:

$$E_g \approx E_{g0} + \frac{\hbar^2}{2d^2\mu} - \frac{1.8e^2}{\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{d} \tag{4}$$

Dont:

- E_g est l'énergie de la bande interdite des nanopoudres.
- E_{g0} est l'énergie de la bande interdite du matériau massif.
- d est la taille de grain.
- ϵ_0 permittivité diélectrique du vide ($=8.854187.10^{-12}F.M^{-1}$).
- ϵ_r permittivité diélectrique relative (sans dimension).
- μ est la masse réduite :

$$1/\mu=1/m_e+1/m_h$$

- m_e est la masse effective de l'électron.
- m_h est la masse effective du trou.

L'application de l'équation précédente à nos échantillons est réalisée en prenant les données suivantes de ZnO:

- $E_{g0}=3.37$ eV à la température 2°K.
- m_e et m_h sont égaux à $0.38m_0$ et $1.8m_0$ respectivement. ($m_0=9.1.10^{-31}Kg$, étant la masse de l'électron libre.

- $r = 8.75$.

ce qui nous donne :

$$Eg \approx Eg_0 + 75.888 d^{-2}(nm)^{-2} - 1.902d^{-1}(nm) \quad (5)$$

Le résultat est illustré par la figure (III.19), qui montre une diminution de Eg en fonction de la taille des grains. Ceci veut dire que plus le matériau est nanométrique plus il devient isolant, la comparaison est faite bien sûr à une échelle nanométrique. Ce résultat a été trouvé auparavant pour des tailles de différents matériaux II-VI purs [38].

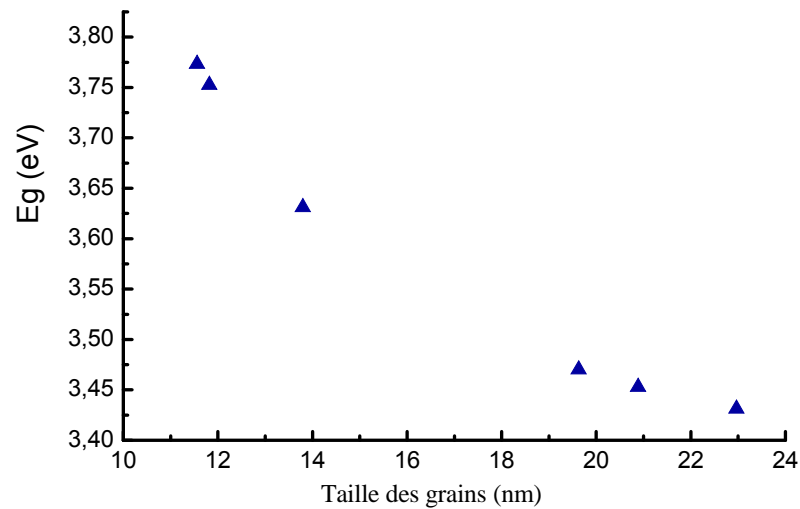


Figure III.19 Variation d' Eg en fonction de la taille des grains pour ZnO dopé avec différentes concentrations d'Al.

A.1.1.b.2. Influence de la température de calcination sur les propriétés structurales de ZnAl(1%)O

Dans ce paragraphe on a étudié l'effet de la température de calcination T_c sur les nanopoudres de ZnO dopées avec 1% d'Al. On a choisi cette concentration de dopant en se basant sur des recherches antérieures indiquant qu'à partir de 1% d'Al la résistivité augmente [130], ce qui va dans le sens de notre recherche puisque nous essayons de trouver les conditions optimales pour avoir des nanopoudres ultrafines et conductrices en vue d'applications dans le domaine optoélectrique telles que les électrodes transparentes et dans la fabrication des cellule solaires.

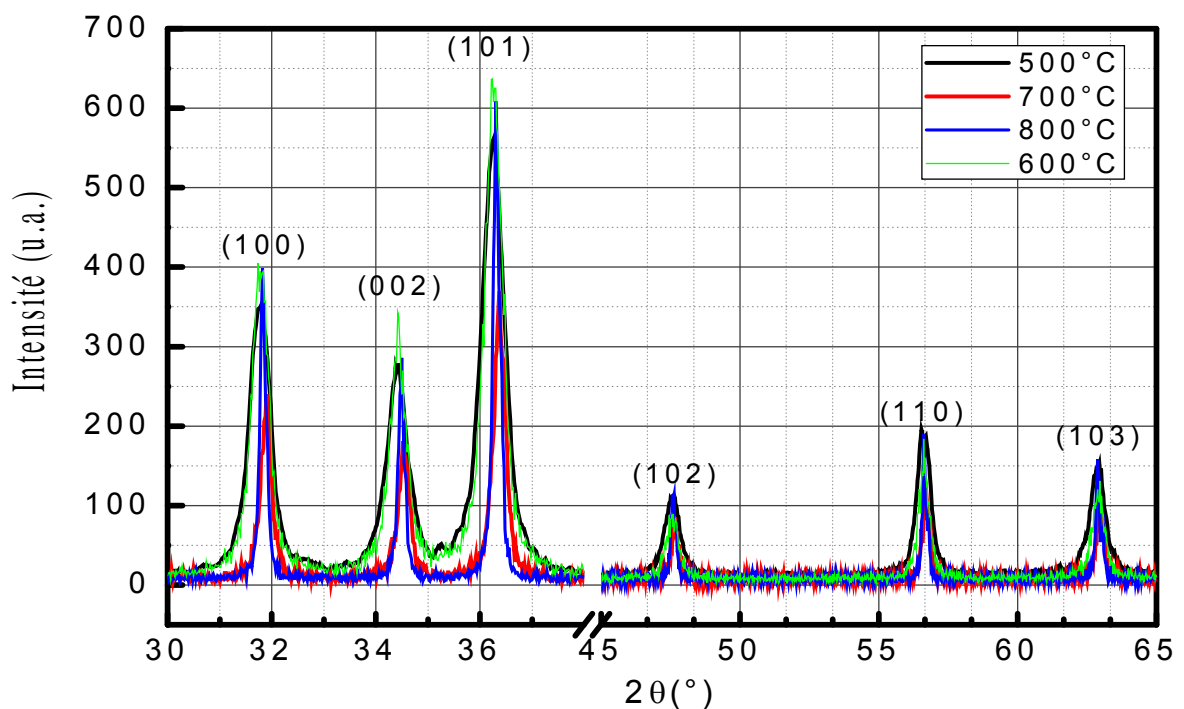


Figure III.20 Evolution des spectres DRX des nanopoudres de ZnO dopé à l'Al(1%) avec la température de calcination T_c

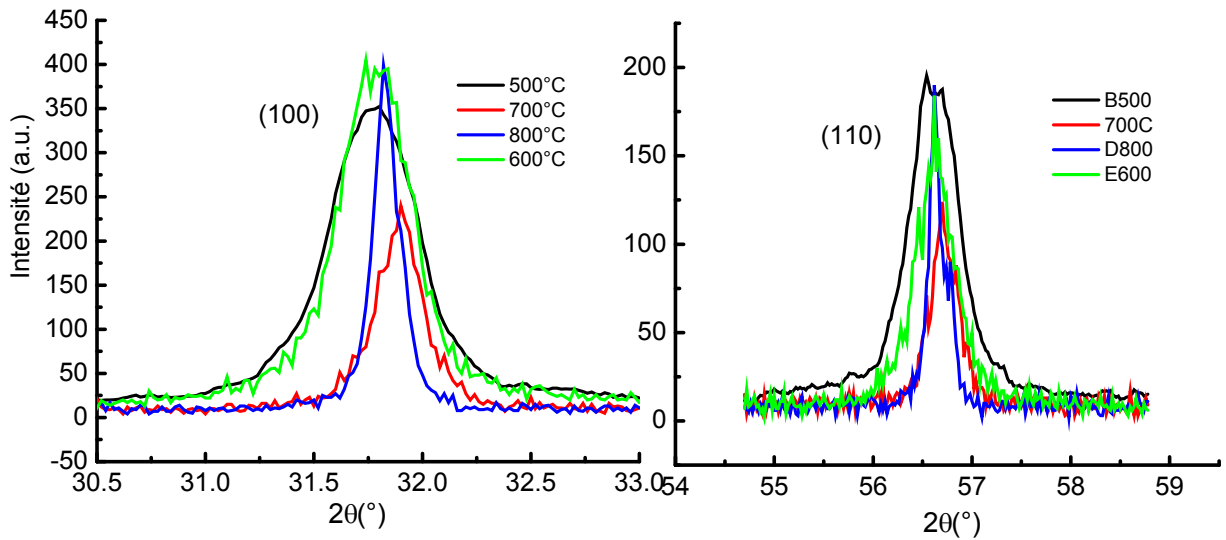


Figure III.21 Effet de la température de calcination sur la largeur des pics (100) et (110) du ZnO dopé avec 1% Al

Les spectres enregistrés (figs. III.20 et III.21) sur les nanopoudres ZnAl(1%)O sont obtenus pour différentes températures de calcination T_c , on remarque que plus la température de calcination augmente, plus l'intensité augmente et plus la largeur à mi-hauteur des pics diminue. C'est à partir de là que l'on a calculé la taille des grains et les paramètres a et c pour différentes T_c .

La figure (III.22) montre que les paramètres de la maille ne dépendent pas à la température de calcination T_c .

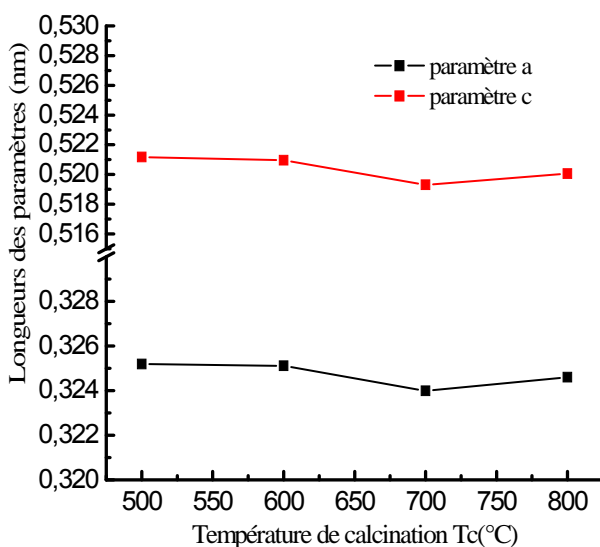


Figure III.22 Effet de température de calcination T_c sur les paramètres de réseau: "a" et "c"

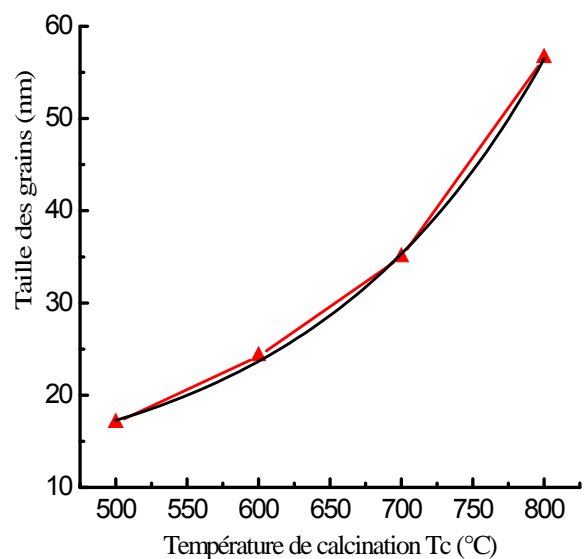


Figure III.23 Effet de la température de calcination T_c sur la taille des grains

La figure (III.23) montre l'augmentation de la taille des grains en fonction de la température de calcination T_c ; l'extrapolation des points expérimentaux montre que cette augmentation est presque linéaire.

A.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

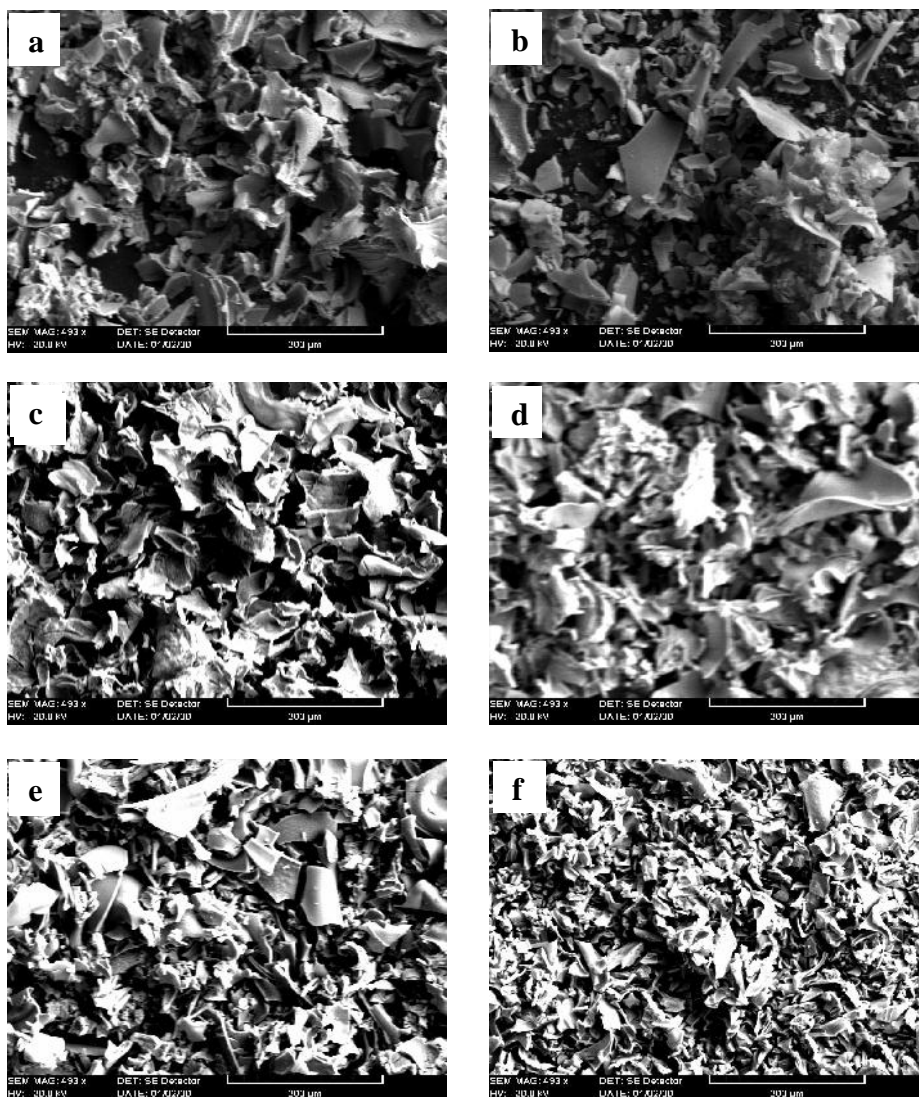


Figure III.24 Micrographies MEB de la morphologie des nanopoudres de ZnO pur et dopé à l'Al prises avec un grandissement de $k \times 493$.
a : ZnO pur, **b** : 1%, **c** : 3%, **d** : 5%, **e** : 7% et **f** : 10%

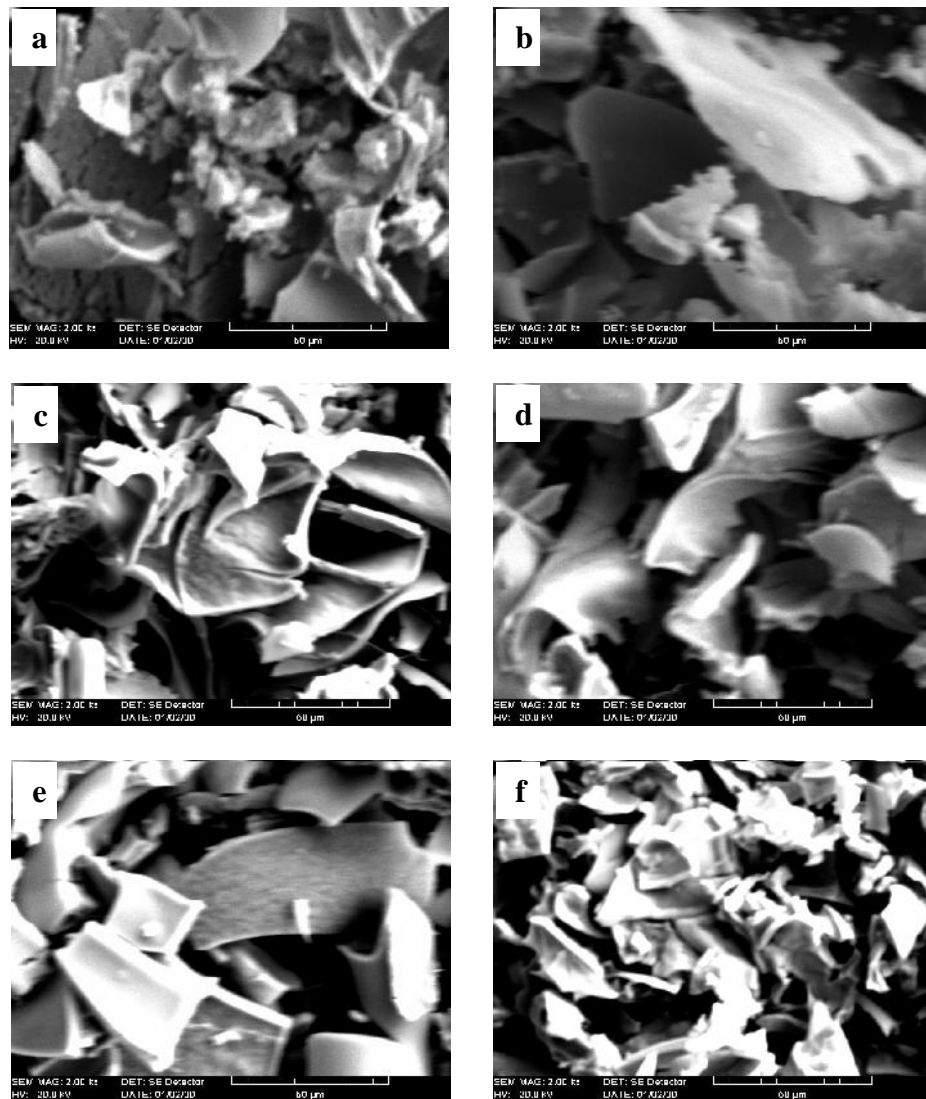


Figure III.25 Micrographies MEB de la morphologie des nanopoudres de ZnO pur et dopé à l'Al prises avec un grandissement de 2.00 kx.
a : ZnO pur, b : 1%, c : 3%, d : 5%, e : 7% et f : 10%

Les images SEM des poudres de ZnO pures et dopées à l'aluminium (Figs. III.24 et III.25) montrent la morphologie des différents échantillons de la première série. Nous observons des feuillets éparpillés aléatoirement avec différentes dimensions allant de quelques μm à plusieurs dizaines.

Notre observation nous a conduits également à conclure, en se référant aux résultats des rayons X qui donnent des tailles de particules entre 11 et 23 nm, que ces feuillets sont constitués d'une agglomération de particules. En outre nous avons aussi constaté que ces feuillets possèdent une surface complètement remplie, c'est-à-dire absence de porosité.

L'autre constatation concerne l'évolution de la taille de ces feuillets en fonction de la concentration en aluminium, où nous remarquons que celle-ci diminue quand la concentration augmente.

A.1.3. Caractérisation par microscope à force atomique (AFM)

A.1.3.a. ZnO pur

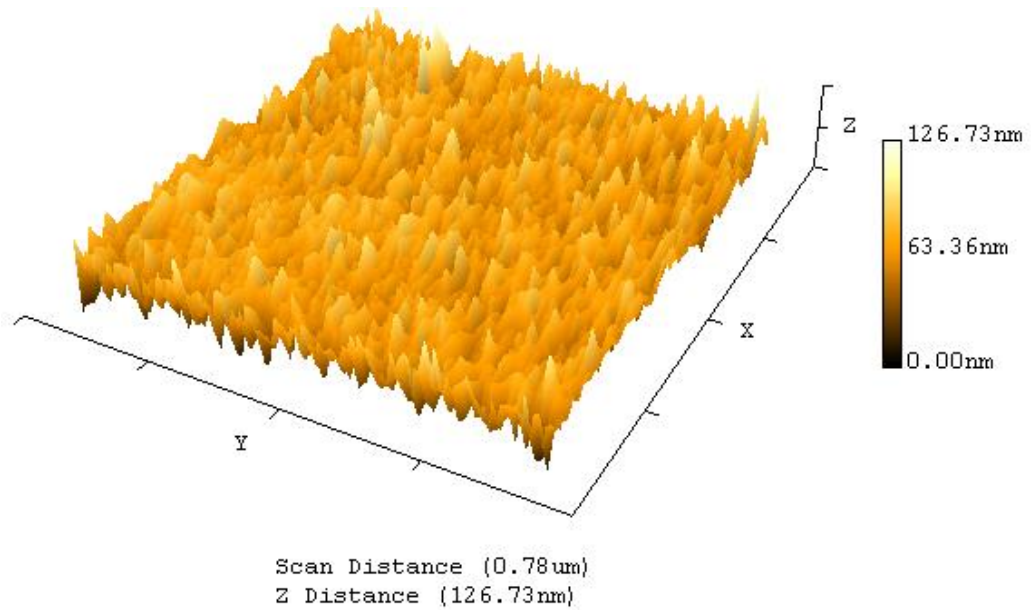


Figure III.26 Image d'AFM de nanopoudre de ZnO pur

| Nanopoudres | Rugosité de la surface Rms (nm) |
|-----------------------|---------------------------------|
| ZnO pur | 9.5182 |
| ZnO dopé à l'Al (1%) | 5.0264 |
| ZnO dopé à l'Al (3%) | 31.9403 |
| ZnO dopé à l'Al (5%) | 14.9319 |
| ZnO dopé à l'Al (7%) | 10.1153 |
| ZnO dopé à l'Al (10%) | 8.6603 |

Tableau III.4 Variation de la rugosité en fonction de la concentration du dopant Al

A.1.3.b. ZnO dopé

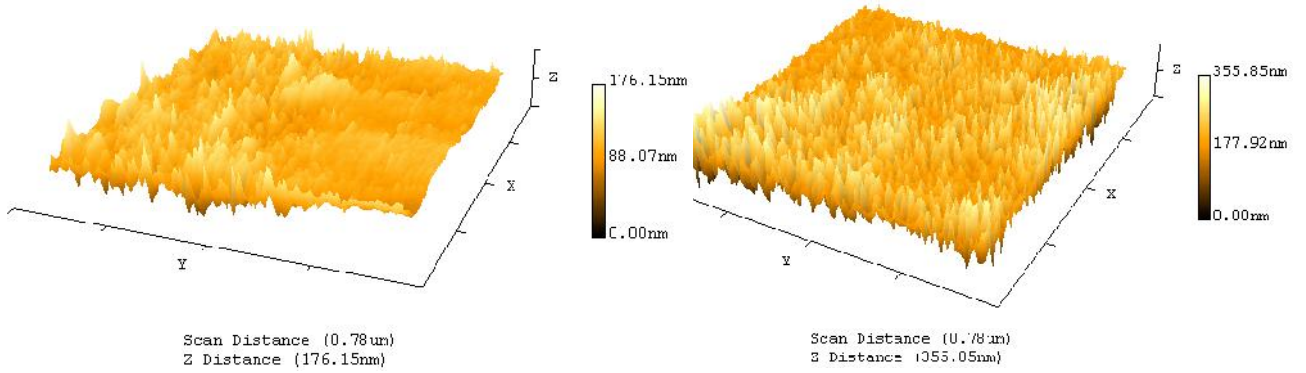


Figure III.27 Image d'AFM de nanopoudre de ZnO dopé avec l'Al (1%)

Figure III.28 Image d'AFM de nanopoudre de ZnO dopé avec l'Al (3%)

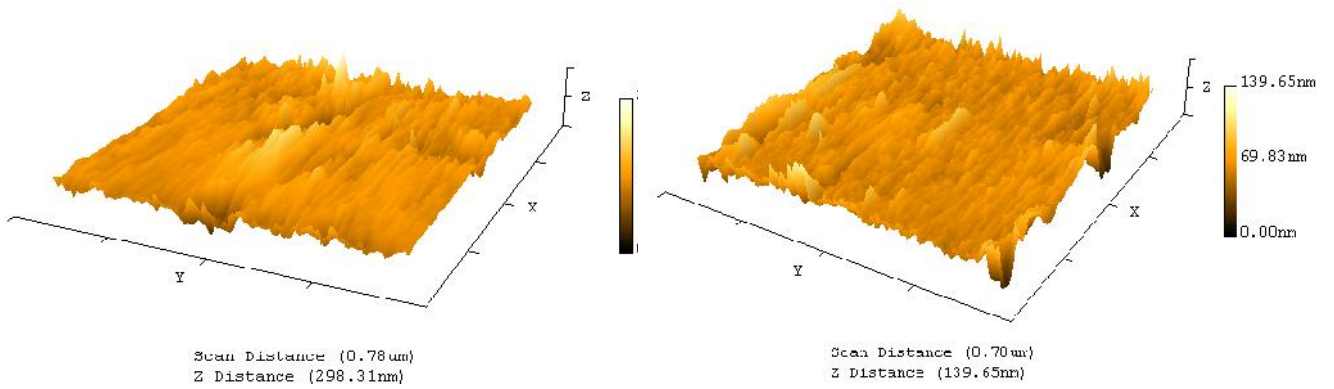


Figure III.29 Image d'AFM de nanopoudre de ZnO dopé avec l'Al (5%)

Figure III.30 Image d'AFM de nanopoudre de ZnO dopé avec l'Al (7%)

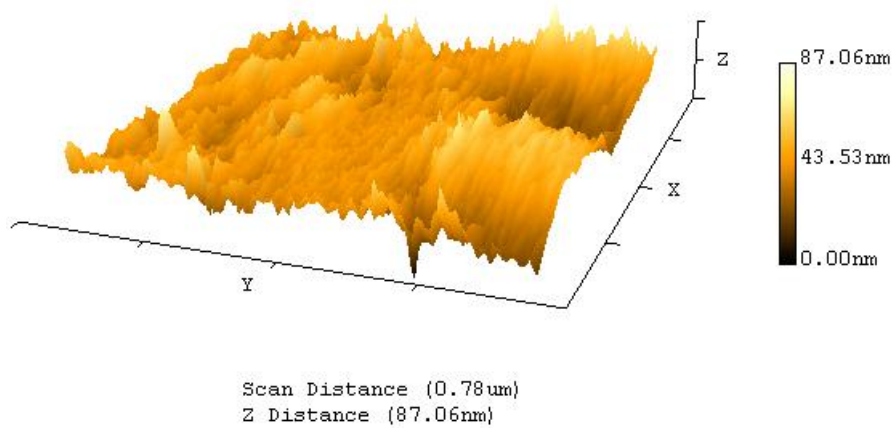


Figure III.31 Image d'AFM de nanopoudre de ZnO dopé avec l'Al (10%)

La microscopie à force atomique (AFM) permet de rendre compte de deux paramètres importants concernant les nanocristaux de ZnO, que ce soit en couche mince ou sous forme de nanopoudre ; La rugosité de la surface, calculée directement par le logiciel accompagnant le banc d'AFM ou les images à 2D ou 3D donnant la morphologie du produit analysé.

En ce qui concerne nos poudres nous avons enregistré une rugosité égale à 9.5182 nm pour le ZnO pur et une valeur moyenne autour de 9.5 nm pour le ZnO dopé (Tab. III.4) en ne tenant pas compte de celle de ZnO dopé à 3% Al, qui semble être une valeur déviant de la normale attendue et qui demande à être vérifiée. Cette valeur n'influe pas sur le fait de conclure que la surface des poudres obtenues (ZnO pur et dopé à l'Al) peut être considérée comme une surface non rugueuse ou lisse, si on se réfère à ce qui est indiqué dans la littérature [131] où la surface est considérée comme non rugueuse ou lisse si la rugosité Rms est inférieure à 10 nm.

Pour ce qui est des images obtenues à trois dimensions (figs. III.26-III.31) nous observons un genre de monts avec des sommets et des vallées. Les sommets possèdent plus ou moins la même hauteur, ce qui explique la faible rugosité des surfaces, pour pratiquement toutes les poudres. D'autre part la largeur des vallées est très variable allant de 50 nm à 100 nm.

Ceci peut renseigner qualitativement sur la nature de la poudre, du point de vue de la petitesse des grains la constituant. Dans notre cas nous pouvons estimer qu'effectivement nos poudres ont une taille de grain de l'ordre du nanomètre.

A.1.4. Spectrophotométrie Infrarouge

A.1.4.a. ZnO pur

A.1.4.a.1. Influence du rapport de concentrations

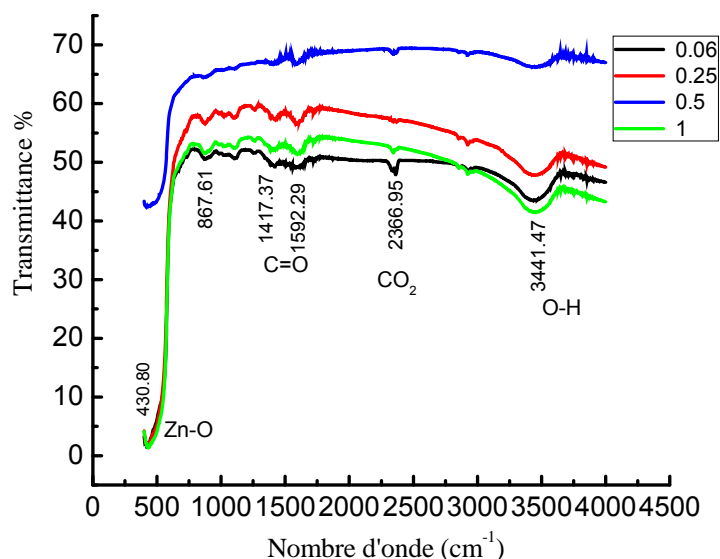


Figure III.32 Spectres IR des nanopoudres de ZnO pur pour différents rapports de concentrations

Les spectres IR obtenus pour différents échantillons ont été réalisés dans le but de déterminer les différentes liaisons intervenant dans le processus sol-gel et de voir les changements qui peuvent intervenir en fonction des différents paramètres d'élaboration et/ou de la concentration du dopant.

Sur la figure (III. 32) reportant les spectres IR en liaison avec le rapport de concentration nous notons les liaisons spécifiques relatives aux différents constituants chimiques utilisés dans la préparation de nos poudres. Le pic le plus attendu est sans doute celui de la liaison métallique Zn-O localisé au nombre d'onde 430.80 cm^{-1} . Ce pic apparaît pour tous les rapports de concentrations, notamment pour le plus petit rapport, égal à 0.06, auquel nous pouvons rajouter une plus grande transmittance par rapport aux autres rapports de concentrations. Ceci confirme une fois de plus notre choix de ce rapport, établi auparavant par rapport à la taille des grains des poudres qui sont élaborées avec celui-ci. Mais il faut bien remarquer que l'avantage à utiliser un tel rapport réside dans le fait qu'on utilise une quantité moindre de l'acétate de zinc. La deuxième liaison à mettre en évidence est celle observée aux nombres d'onde égaux à 1417.37 cm^{-1} et 1592.29 cm^{-1} attribués à la liaison double asymétrique et symétrique C=O relative au mode de vibration stretching. La troisième liaison est localisée au nombre d'onde égal à 3441.47 cm^{-1} attribué à la molécule d'eau O-H du

mode de vibration stretching. Ces deux dernières bandes sont le résultat des conditions expérimentales dans lesquelles a eu lieu la préparation des échantillons qui se fait à l'air ambiant (présence du dioxyde de carbone et d'oxygène).

A.1.4.a.2. Influence de la température de gélification

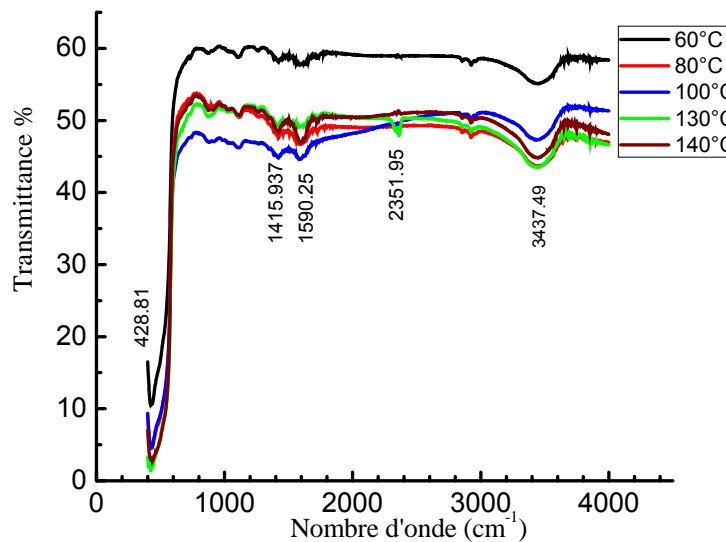


Figure III.33 Spectres IR des nanopoudres de ZnO pur pour différentes températures de gélifications

Le choix du rapport de concentrations étant établi (0.06) nous avons enregistré les spectres IR pour différentes températures de gélifications (60°C, 80°C, 100°C, 130°C et 140°C) (fig. III.33). Les mêmes pics relevés auparavant apparaissent dans cette série d'échantillons. Les spectres indiquent une transmittance plus élevée pour la température de 60°C qui se stabilise pour les autres températures. Il est donc indiqué de prendre la température de 60°C comme paramètre d'élaboration si nous voulons obtenir des matériaux avec une meilleure transmittance, chose qui n'a pas été suivi pour l'étude des autres paramètres, car on s'est fié aux résultats de la littérature [124] qui donnait beaucoup plus la température de 130°C comme étant la température permettant plus de transmittance, ainsi que notre résultat sur la taille des grains, qui a donné la plus petite taille pour la température de 130°C également.

A.2.1.a.3. Influence du temps de gélification t_g

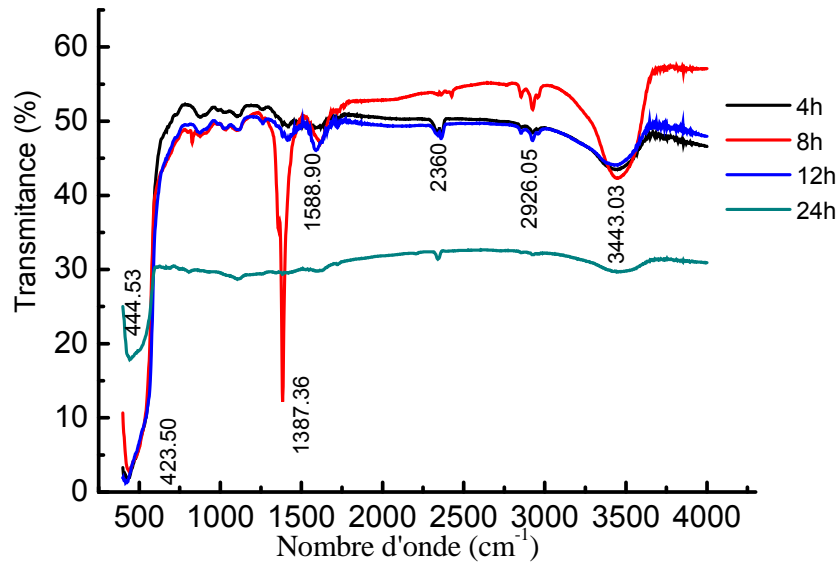


Figure III.34 Spectres IR des nanopoudres de ZnO pur pour différents temps de gélification

Ayant pris la température de 130°C comme référence nous avons varié le temps de gélification en prenant les temps les plus utilisés dans la littérature [124] (4h, 8h, 12h et 24h).

L'observation des spectres (fig. III.34) nous a conduits aux deux remarques suivantes :

- ❑ Excepté la poudre préparée avec un temps de gélification de 24h toutes les autres poudres présentent pratiquement le même spectre.
- ❑ Pour le temps de gélification de 24h nous remarquons que le pic lié à la liaison Zn-O est moins prononcé, ce qui laisse à penser que le zinc et l'oxygène ont établi d'autres liaisons dont les nombres d'onde sont hors de la gamme choisie pour nos expériences.

A.2.1.b. ZnO dopé avec l'Al

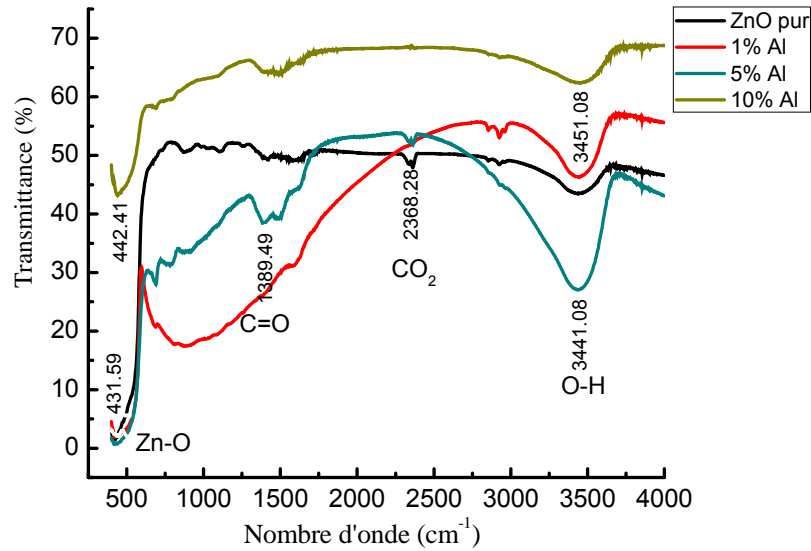


Figure III.35 Spectres IR des nanopoudres de ZnO pur et dopé à l'Al

Pour les poudres dopées, nous avons remarqué une certaine instabilité pour les concentrations de 1% et 5% (fig. III.35), tandis que la poudre à 10% est plus stable avec une transmittance plus élevée, mais un pic Zn-O moins prononcé, cette dernière remarque pourrait avoir la même explication donnée précédemment. Il est à retenir en tout cas la meilleure transmittance pour les poudres à 10% Al.

A.2. Caractérisation optique

A.2.1. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Vis

A.2.1.a. ZnO pur

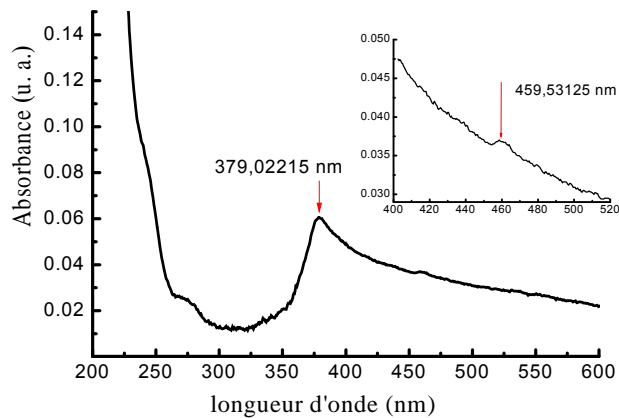


Figure III.36 Spectre d'absorption des nanopoudres de ZnO pur

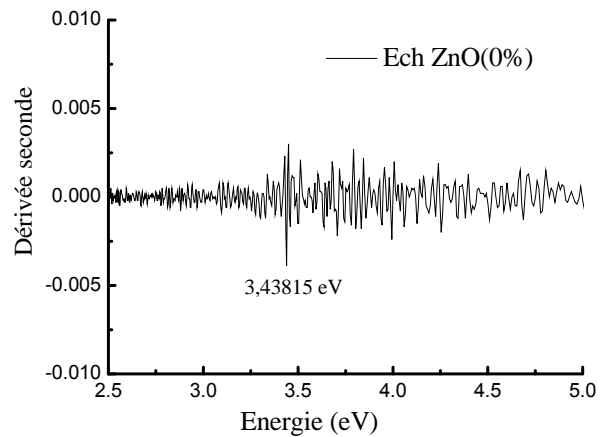


Figure III.37 Courbe de la dérivée seconde de l'absorbance de ZnO pur

A.2.1.b. ZnO dopé à l'Al

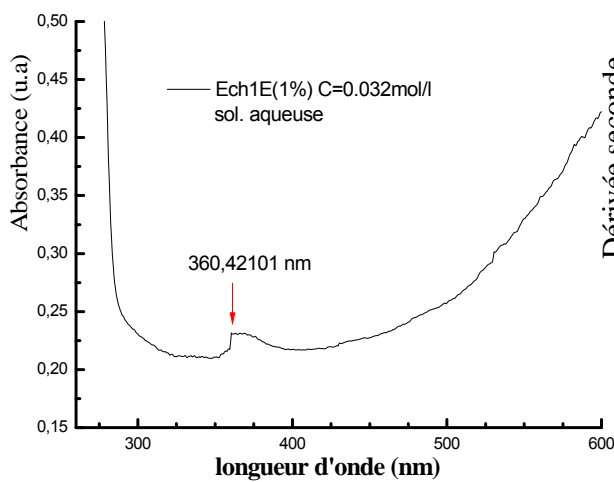


Figure III.38 Spectre d'absorption des nanopoudres de ZnO dopé à l'Al (1%)

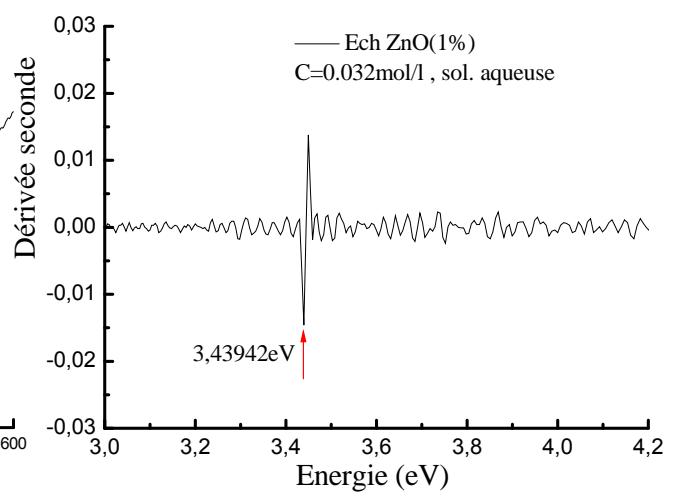


Figure III.39 Courbe de la dérivée seconde de l'absorbance de ZnO dopé à l'Al (1%)

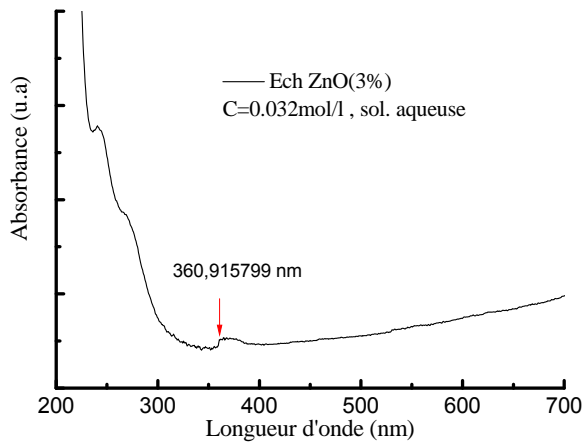


Figure III.40 Spectre d'absorption des nanopoudres de ZnO dopé avec Al (3%)

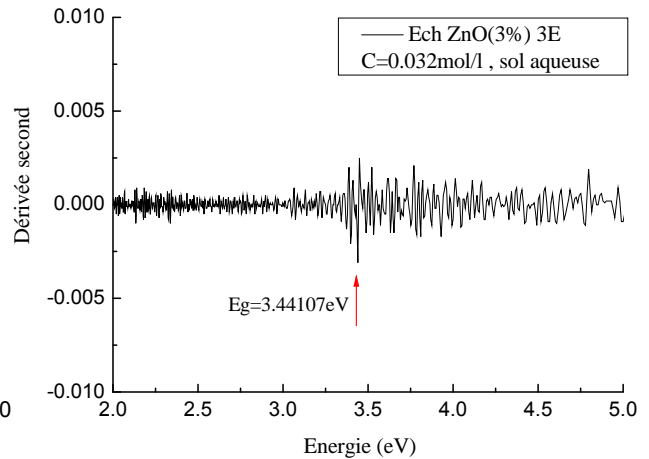


Figure III.41 Courbe du dérivée seconde de l'absorption de ZnO dopé à l'Al (3%)

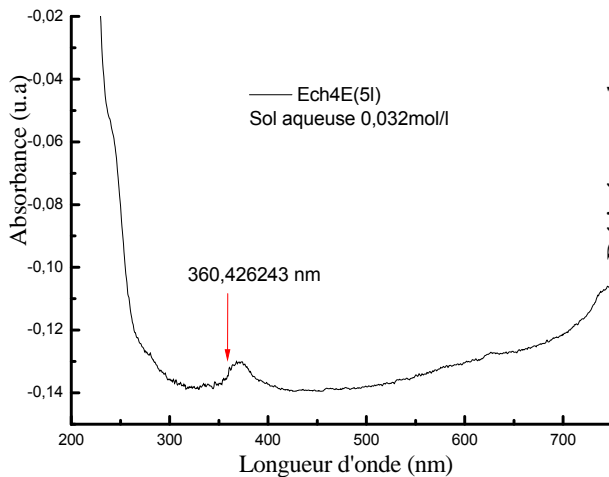


Figure III.42 Spectre d'absorption du nanopoudres de ZnO dopé à l'Al (5%)

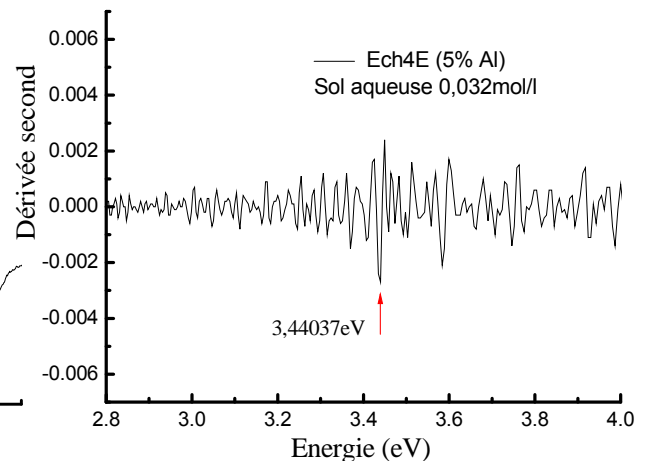


Figure III.43 Courbe du dérivée seconde de l'absorption de ZnO dopé à l'Al (5%)

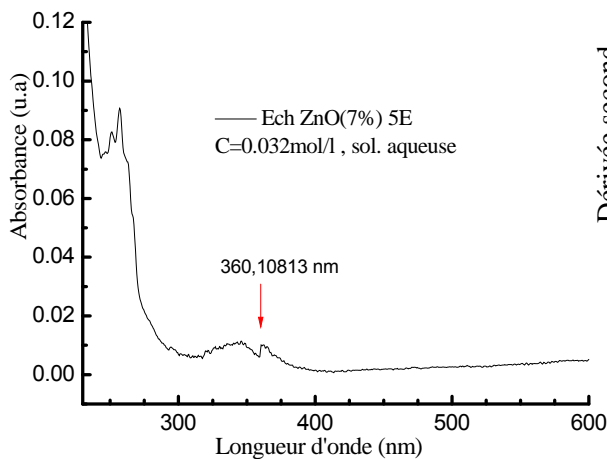


Figure III.44 Spectre d'absorption des nanopoudres de ZnO dopé à l'Al (7%)

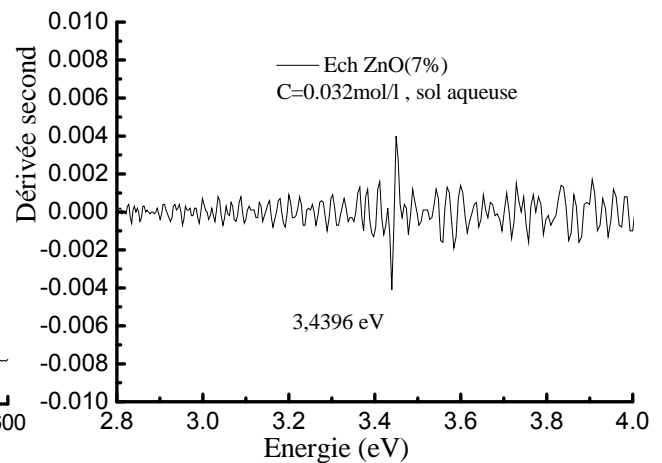


Figure III.45 Courbe de la dérivée seconde de l'absorption de ZnO dopé à l'Al (7%)

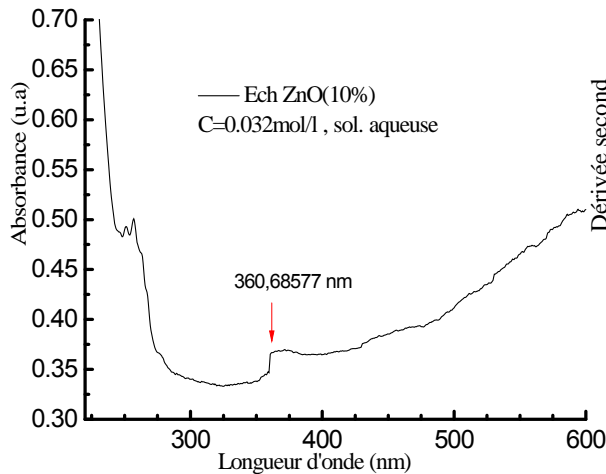


Figure III.46 Spectre d'absorption des nanopoudres de ZnO dopé à l'Al (10%)

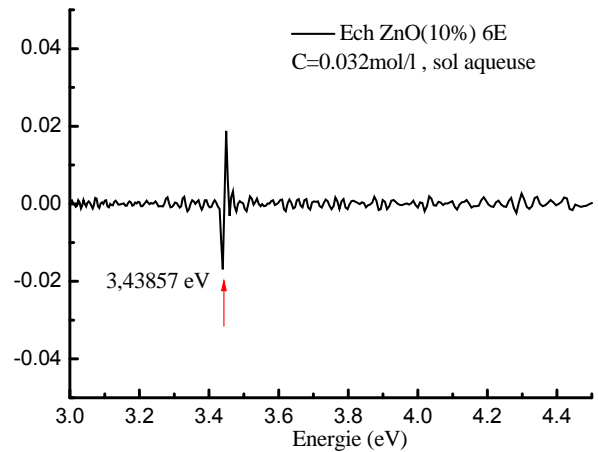


Figure III.47 Courbe de la dérivée seconde de l'absorption de ZnO dopé à l'Al (10%)

Les figures (III.36) jusqu'à (III.47) indiquent respectivement les spectres d'absorption (à gauche) et les courbes de la dérivée seconde de l'absorbance (à droite) de ZnO pur et dopé à différentes concentrations d'Al.

- ❑ La première constatation remarquable concerne le shift du bord d'absorption par rapport au ZnO massif de l'ordre de 0.07 eV (7 nm).
- ❑ Sur les spectres d'absorption, que ce soit les poudres de ZnO pures ou dopées, on relève un bord d'absorption aux environ de 360 nm. Pour avoir la valeur exacte de ce bord d'absorption, qui est considéré comme étant le gap optique du matériau, il faudra regarder les courbes de dérivée seconde. A partir de celles-ci on a pu tracer la variation du gap optique en fonction de la concentration (Fig. III.48). On remarque que la valeur du gap optique augmente jusqu'à une certaine valeur depuis la valeur de ZnO pur pour atteindre une limite quand le matériau est dopé à l'Al, quelque soit la concentration de dopage. Ce résultat nous permet d'avancer le fait que le dopage de ZnO à l'Al rend le matériau plus isolant, ce qui est d'ailleurs confirmé par d'autres travaux qui mesurent la résistivité de ZnO dopé à l'Al et trouvent qu'elle augmente quand on dope avec l'Al [130].
- ❑ La deuxième constatation faite après une comparaison entre les spectres des poudres de ZnO pur (Fig. III.35) et dopé concerne l'apparition de deux pics sur les spectres de ZnO pur qu'on ne retrouve pas sur les spectres de ZnO dopé ; les pics en question sont localisés aux

longueurs d'onde : 459.53 nm et 379.022 nm qui indiquent respectivement des absorptions dans le bleu et l'ultraviolet.

□ Un autre résultat, à mettre en relief, est relié à l'intensité de l'absorption où on constate sur toute la gamme d'échantillons que celle-ci diminue en fonction de la longueur d'onde jusqu'à environ 300 nm, se stabilise après jusqu'au pic donnant le gap optique. Après cela on enregistre un comportement aléatoire sans aucune logique de variation. Il faudra retenir d'après cette constatation que l'intervalle de longueur d'ondes entre 300 nm et 360 nm qui se situ dans l'ultraviolet est un intervalle où la poudre est la plus transparente.

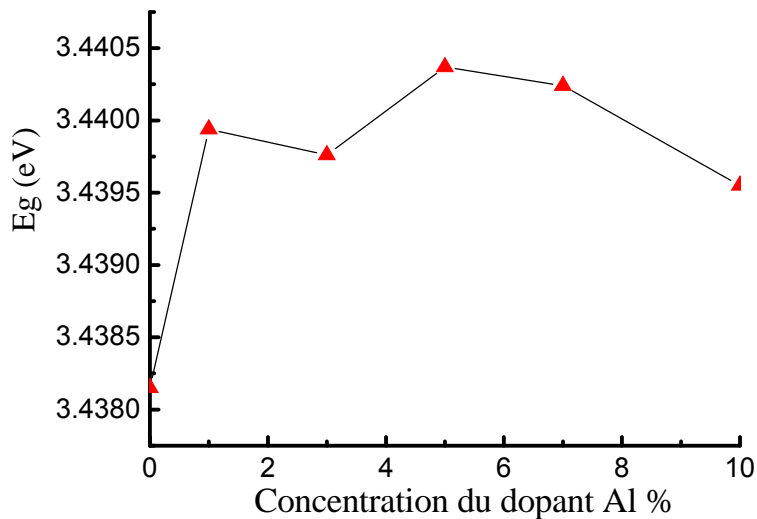


Figure III.48 Variation du gap en fonction de la concentration du dopant Al %, calculée à partir des résultats d'UV-Vis

A.2.2. Photoluminescence

A.2.2. a. ZnO pur

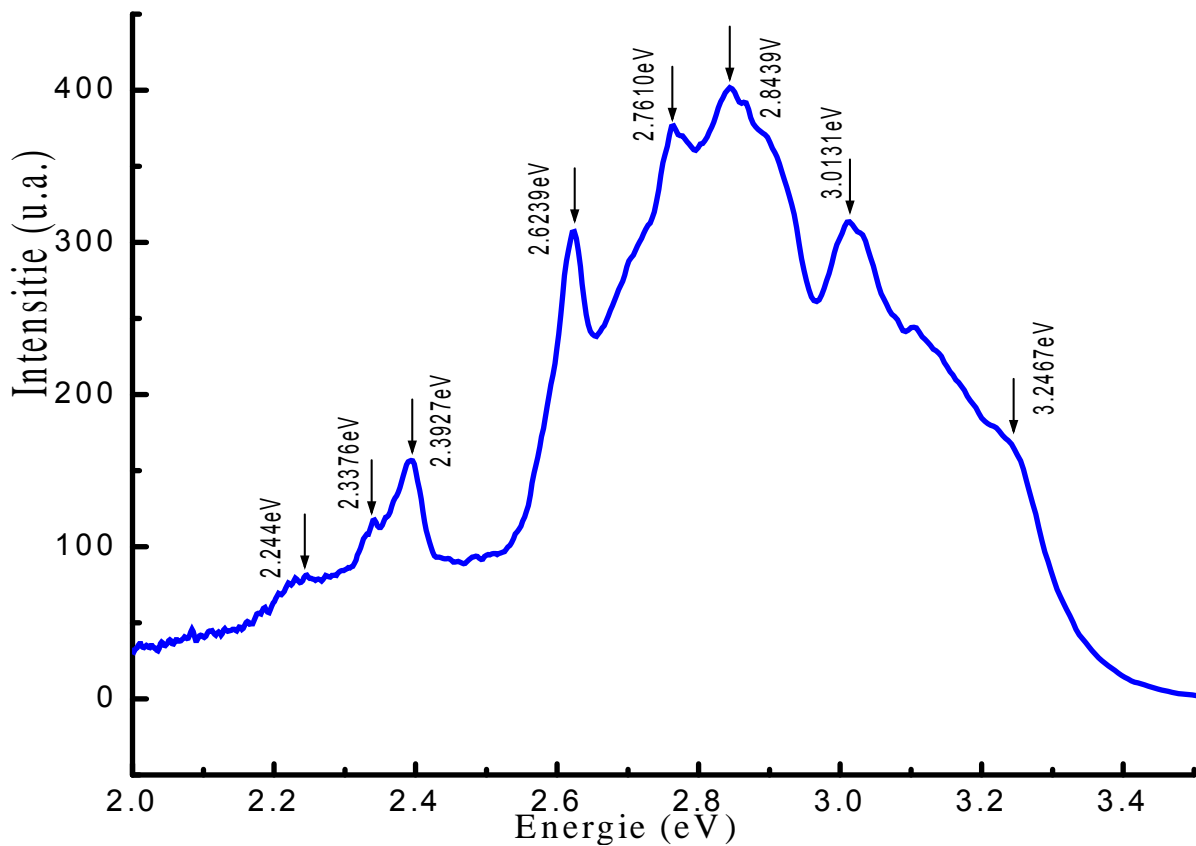


Figure III.49 Spectre de photoluminescence de nanopoudre de ZnO pur

A.2.2.a.1. Analyse générale

Nos expériences de photoluminescence ont été concentrées sur un domaine d'énergie allant de 2.0 eV à 3.4 eV, qui est consacré à des transitions de bord de bande. L'analyse des transitions dues aux niveaux profonds (V_O) par exemple n'est pas de l'intérêt de cette étude.

L'analyse des spectres obtenus permet, de prime abord, de les subdiviser en quatre parties. Prenons par exemple la figure (III.49) qui représente le spectre de ZnO nanopoudre préparée avec un rapport de concentrations égale à 0.06 et à une température de gélification de 130°C pour une durée de 4heures. Ce spectre indique clairement trois régions qui sont communes pour tous les échantillons analysés, ce que nous allons voir ci après, et qui sont en l'occurrence :

- ♦ La région 2.22 eV-2.395 eV, que nous appellerons désormais la région 1.
- ♦ La région 2 entre 2.62eV et 2.86eV.
- ♦ La région 3 entre 3.01eV et 3.25eV.
- ♦ La région 4 à partir de 3.3 eV.

Le premier constat pouvant être avancé est que nos échantillons présentent des pics de luminescence sur toute la partie du spectre allant de la lumière verte vers l’ultraviolet.

Avant d’identifier les différentes transitions, matérialisées par des pics de photoluminescence en indiquant les défauts qui y sont responsables, nous précisons que les trois régions 1, 2 et 3 peuvent être exploitées pour la réalisation d’émetteurs ; la région 1 pour l’émission dans le vert, la région 2 pour l’émission dans le bleu et la région 3 pour l’émission dans le violet. On notera toutefois que les transitions dans le bleu sont les plus intenses. Pour ce qui est de la région 4 c’est le domaine attribué aux différentes transitions excitoniques, qui n’est apparente dans le spectre précédent mais apparaîtra dans les spectres relatifs aux poudres dopées, comme nous le verrons plus tard.

A.2.2.a.2. Identification des défauts

Nous savons qu’en photoluminescence chaque pic est lié à une transition de luminescence due à une recombinaison radiative faisant intervenir un défaut ayant une énergie dans le gap. Pour ZnO pur la figure (III.50) indique les niveaux d’énergie dans le gap des défauts intrinsèques pouvant exister, dont les plus connus sont: la lacune d’oxygène (V_O), la lacune de zinc (V_{Zn}), l’interstitiel d’oxygène (O_i), l’interstitiel de zinc (Zn_i) et l’antisite d’oxygène (O_{Zn}) [132].

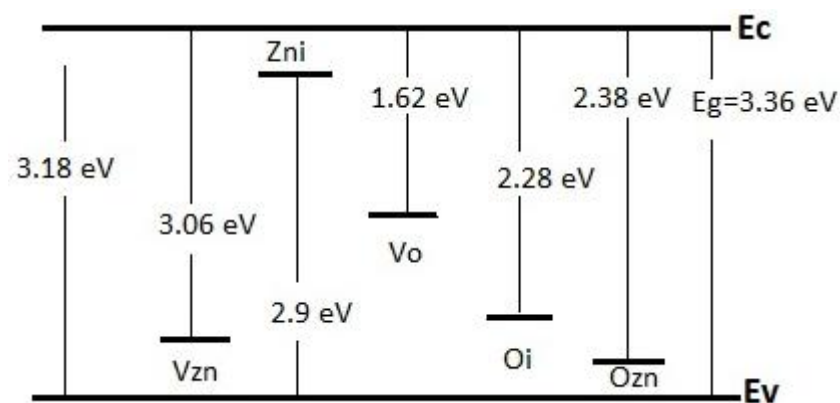


Figure III.50 Schéma des niveaux relatifs aux défauts intrinsèques calculés dans des couches minces de ZnO [136].

Dans la suite de cette analyse nous essayerons d'établir un lien entre le pic de luminescence et le défaut responsable:

- ❑ Pic à 3.2467 eV : il représente la réplique phonon liée à l'émission observée dans ZnO massif à 3.29 eV [136].
- ❑ Pic à 3.0131 eV : c'est un pic donnant une émission dans le violet dû à la lacune de Zn (V_{Zn}) [133] qui ne peut être assignée à l'interstitiel de Zn (Zn_i), d'une part car l'énergie du niveau de ce défaut est 2.9 eV et d'autre part son intensité est plus petite que celle du pic de luminescence bleu qui sera attribué à l'interstitiel de Zn comme nous allons le voir immédiatement après.
- ❑ Pic à 2.8439 eV c'est la transition donnant l'émission bleue, elle est due à la transition de l'électron à partir du niveau de l'interstitiel de Zn au sommet de la bande de valence [136]. Il n'y a maintenant nul doute que ce pic est dû à (Zn_i) et non à (V_{Zn}) à cause d'une part de l'intervalle de l'énergie entre le niveau de (Zn_i) et le sommet de la bande de valence, qui est de 2.87 eV [135] et d'autre part au fait que l'enthalpie de formation de la lacune de Zn (V_{Zn}) égale à 7 eV qui est supérieure à celle de formation de (Zn_i) égale à 4 eV [136].
- ❑ Les pics à 2.7610 eV et 2.6239 eV : ces pics n'apparaissent que pour les nanocristaux, c'est donc un phénomène qui nécessite une étude plus approfondie pour déterminer les défauts responsables de ces transitions. On ne peut avancer pour le moment que la constatation suivante: la diminution de la taille des grains induit une luminescence supplémentaire dans le bleu.
- ❑ Pics à 2.3927 eV, 2.3376 eV et 2.244 eV : ces pics appartiennent au domaine de l'émission dans le vert, leurs origines font encore objet de beaucoup de débat [137, 138-147]. Par exemple Wang [140] et Kroger [144] et al., ont assigné la luminescence verte à la combinaison des trous dans la bande de valence avec des électrons piégés aux lacunes d'oxygène, pendant que Korsunskaja et al. [145] ont suggéré qu'elle est générée par des défauts complexes faisant intervenir les lacunes d'oxygène et les interstitiels de zinc. Cependant plusieurs auteurs ont assigné la luminescence verte aux impuretés de cuivre [144, 146].

A.2.2.a.3. Influence du rapport de concentrations

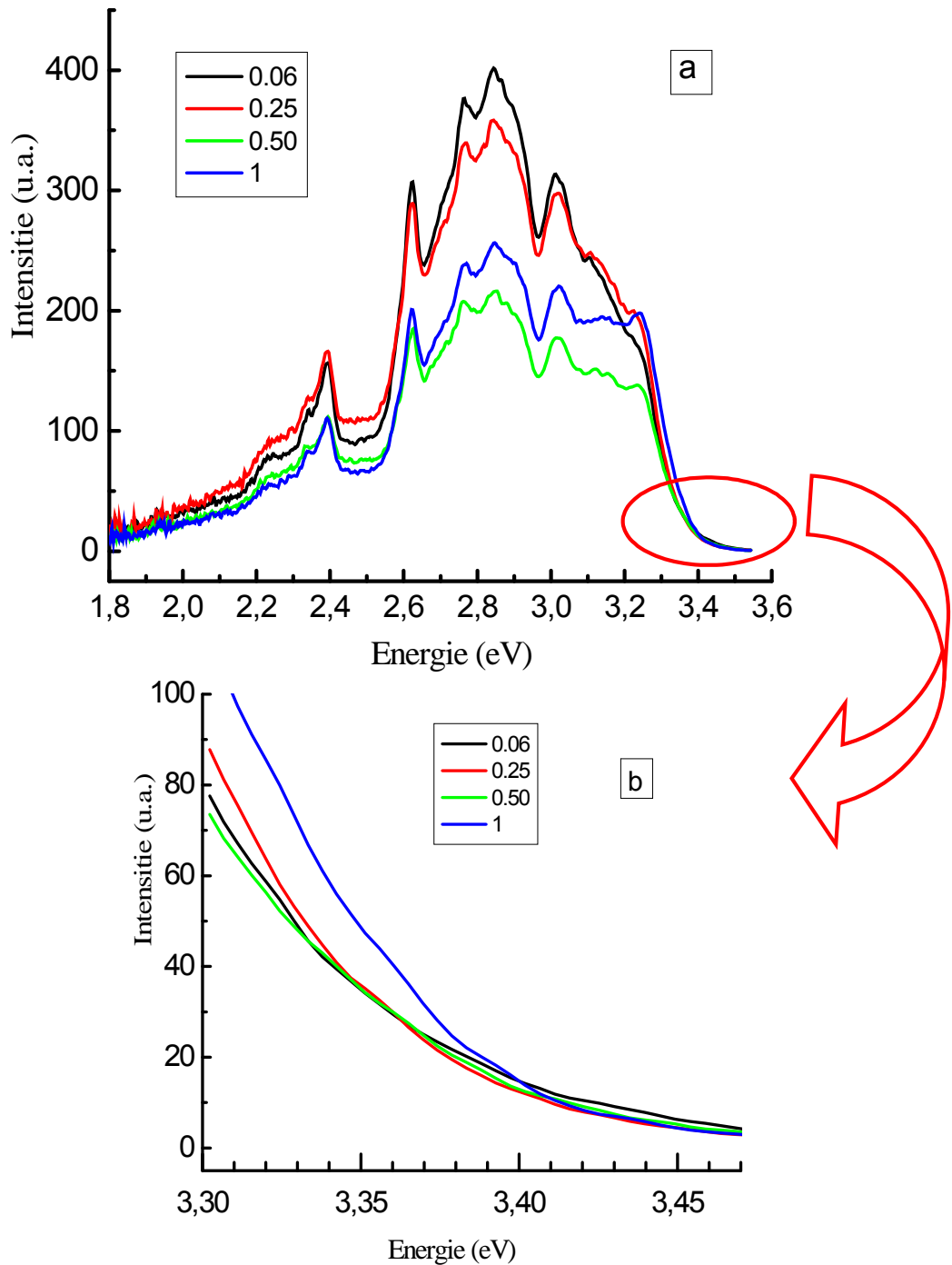


Figure III.51 Spectres de photoluminescence des nanopoudres de ZnO pur pour différents rapports de concentrations (a), zone excitonique (b)

L'intensité la plus grande est liée aux faibles rapports de concentration (0.06 et 0.25) (fig.III.51.a). Cette observation concerne tous les pics de luminescence, mais le décalage devient très important dans la région de la luminescence bleue.

Ceci nous encourage à prendre le rapport de concentration de 0.06 si nous voulons avoir de l'émission verte, bleue ou violette, mais surtout l'émission bleue dont l'intensité est nettement supérieure par rapport aux autres.

♦ La partie excitonique représentée par la figure (III.51.b) ne permet pas d'observer de pics liés à des transitions faisant intervenir des excitons, ceci est dû à la température d'analyse (température ambiante) et à la densité de défauts, comme nous l'expliquerons quand nous analyserons les spectres des poudres dopées.

A.2.2.a.4. Influence de la température de gélification

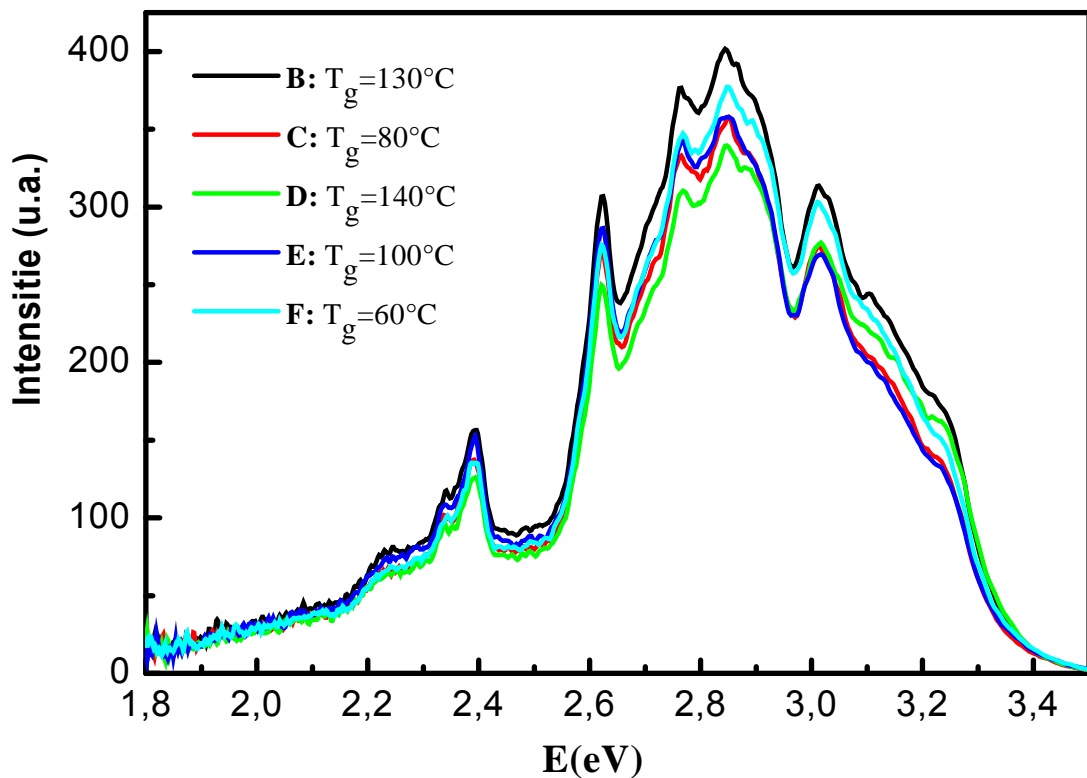


Figure III.52 Spectres de photoluminescence des nanopoudres de ZnO pur pour différentes températures de gélification

Nous remarquons qu'il n'y a pas une nette différence entre les intensités des pics (fig. III.52), sauf toutefois l'émergence des pics concernant la température de 130°C, ce qui incite à prendre cette température comme un paramètre favorisant une bonne émission. Il n'y a pas non plus de pics excitoniques.

A.2.2.a.5. Influence du temps de gélification

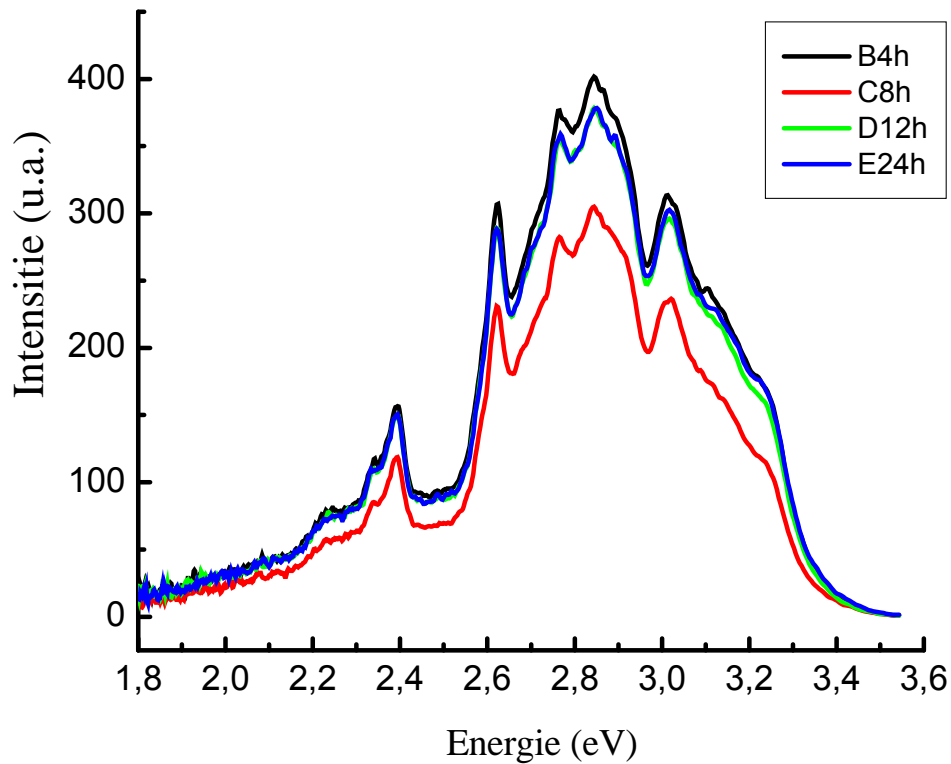


Figure III.53 Spectres de photoluminescence des nanopoudres de ZnO pur à différents temps de gélification

Nous remarquons, comme pour les deux paramètres précédents, rapport de concentration et température de gélification (fig. III.53), qu'il y a une influence du temps de gélification, indiquée par une diminution de l'intensité si on augmente la durée de gélification moyennement, et qui augmente si on continue à augmenter la durée. Nous avons eu les pics les plus intenses pour une durée de 4 heures, et il n'y a toujours pas de pics excitoniques.

A.2.2.b. ZnO dopé à l'Al

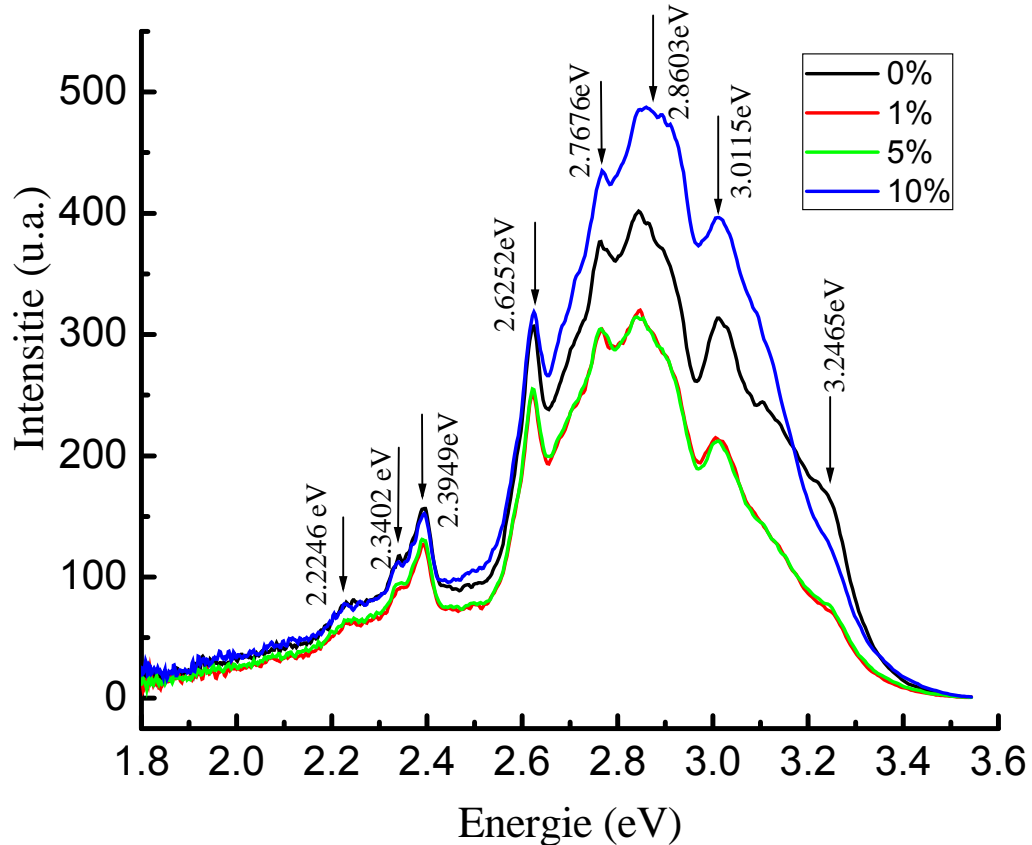


Figure III.54 Spectres de photoluminescence des nanopoudres de ZnO purs et dopées pour différents taux de dopage

Les pics les plus intenses concernent la concentration de 10% d'Al (fig. III.54), avec une nette différence pour les pics relatifs à l'émission bleue et violette. Cependant ce constat n'est pas valable dans la région de l'ultraviolet concernant le ZnO pur où on constate que le décrochement est plus élevé.

La région de l'UV n'étant pas de notre intérêt nous proposons la poudre de ZnO dopé à 10% pour l'utilisation comme émetteur dans les trois régions verte, bleue, violette et plus d'insistance pour la partie de luminescence bleue.

A la différence des autres paramètres de préparation il s'avère que le dopage contribue à l'apparition de pics excitoniques (Fig. III.55), chose qui peut être expliquée d'une

façon très superficielle par le fait que les atomes d'Al freinent le blocage des transitions excitoniques dû aux vibrations du réseau.

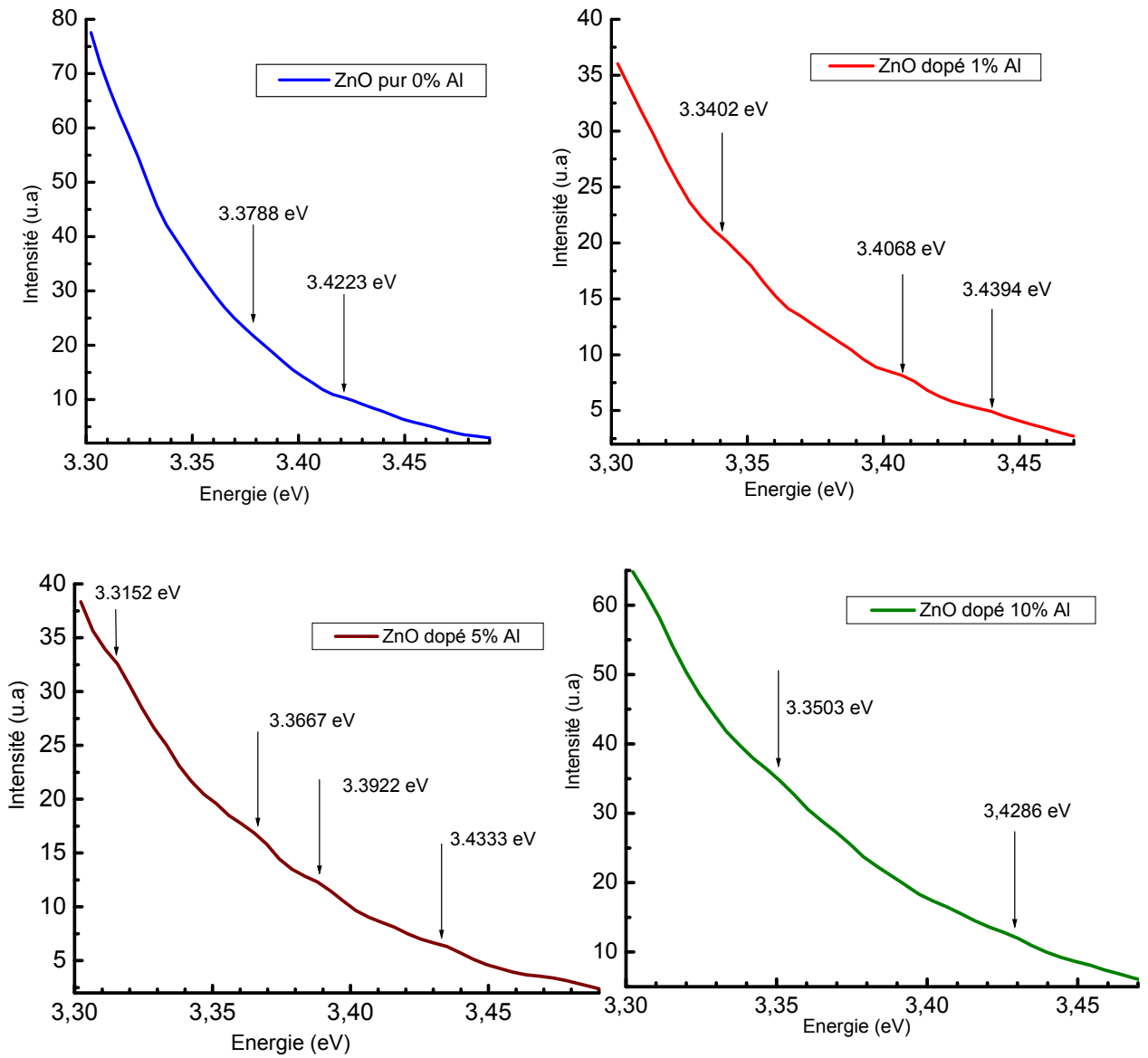


Figure III.55 Spectres de photoluminescence de la zone excitonique des nanopoudres de ZnO pures et dopées pour différents taux de dopage

B. Nanopoudres élaborées à partir des précurseurs de la série 2

Dans cette série, on a utilisé l'acétate de zinc comme source de ZnO, 2-Methoxyethanol et Monoethanolamine comme solvant et catalyseur respectivement. Les poudres sont élaborées dans les conditions expérimentales suivantes :

- La concentration de l'acétate de zinc est de 0.35mol/l
- Le rapport molaire de Monoethanolamine et de l'acétate de zinc est égal à l'unité.
- La température de gélification est de 60°C.
- Le temps de gélification est de 2h.

Le gel est calciné à 500°C pour 4h dans un four à l'air, 24h après la fin de la préparation.

B.1. Caractérisation structurale

B.1.1. Diffraction des rayons X

B.1.1.a. ZnO pur

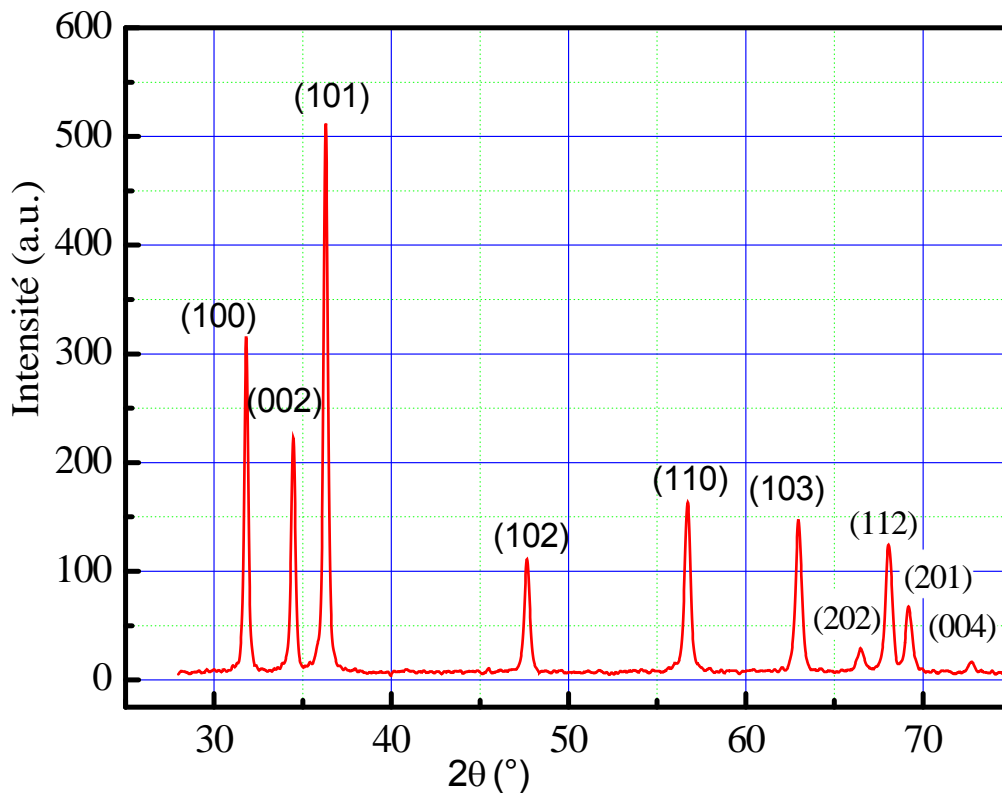


Figure III.56 Spectre DRX de nanopoudres ZnO élaborées avec la 2ème série des précurseurs.

La figure III.56 montre le spectre de DRX de la poudre ZnO pure obtenue par voie sol-gel en utilisant les précurseurs de la 2^{ème} série. La comparaison avec les données du fichier ASTM confirme que cette poudre est effectivement du ZnO pur de structure hexagonale. Le calcul de la taille des grains en utilisant la formule de Scherrer donne des grains de l'ordre de 36nm.

B.1.1.b. Nanopoudre de ZnO dopé à l'Al

Dans cette partie, une investigation de l'effet de la concentration du dopant Al sur les propriétés structurales des nanopoudres de ZnO a été mise en œuvre.

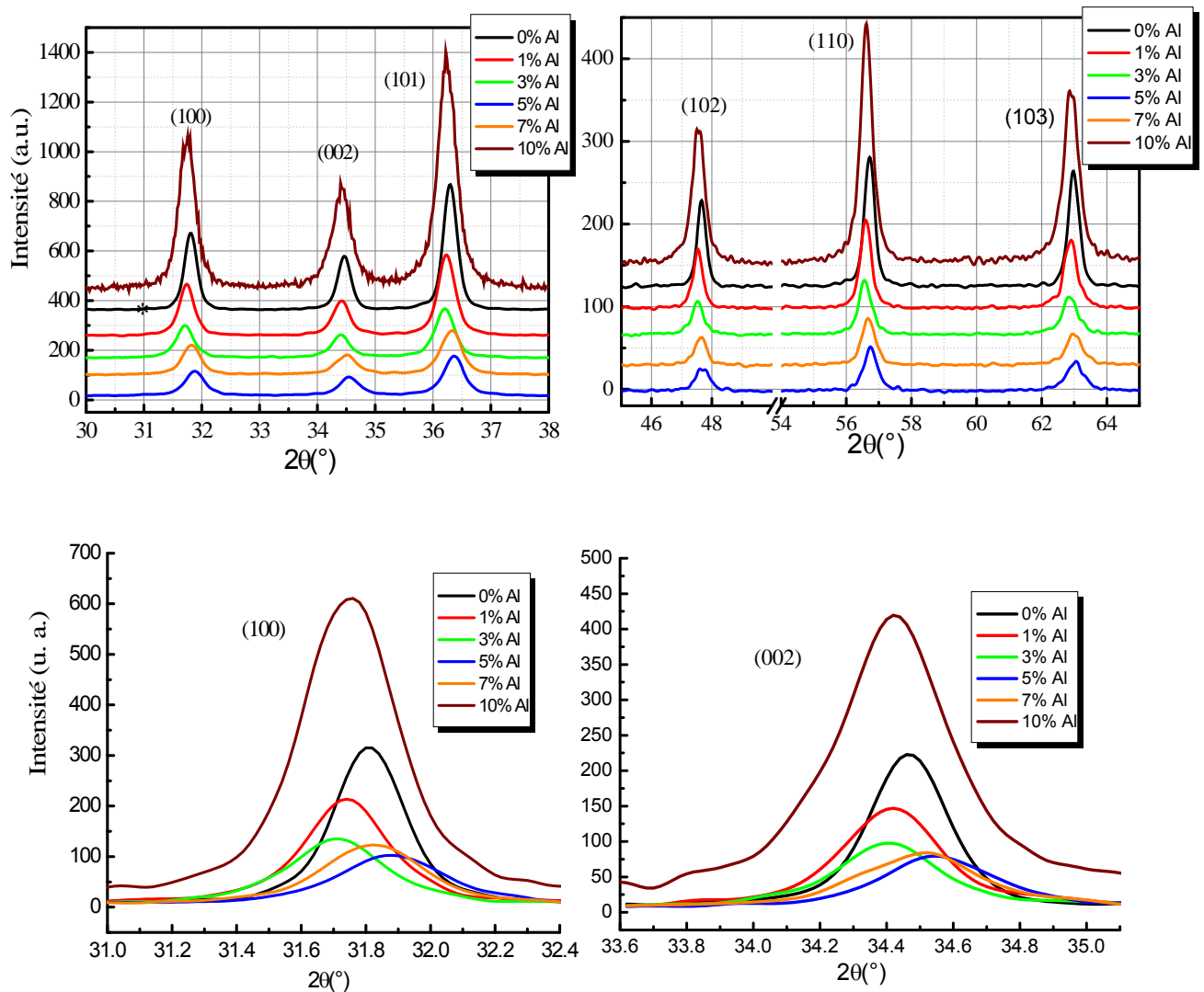


Figure III.57 Evolution des spectres DRX des nanopoudres de ZnO purs et dopés avec la concentration du dopant Al

Dans cette série des précurseurs, on voit que l'intensité diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant Al jusqu'à 7%, mais change d'allure et augmente d'une manière prononcée pour 10% (fig. III.57).

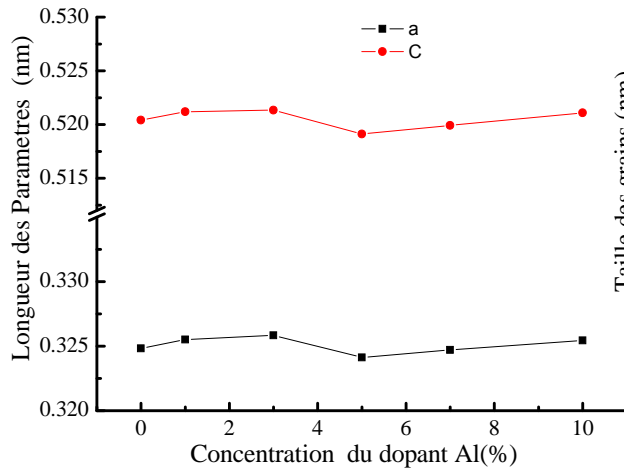


Figure III.58 Effet de la concentration du dopant Al sur les paramètres de réseau: "a" et "c"

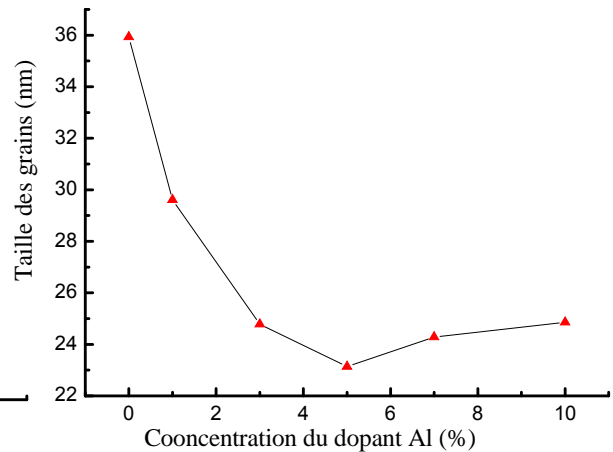


Figure III.59 Effet de la concentration du dopant Al sur la taille des grains

Les pics sont pratiquement superposés et en outre il n'y a presque pas de shift, ce qui explique la constance des paramètres a et c (Fig. III. 58). A partir de la on peut avancer que les atomes du dopant, dans cette série, se localisent aux sites substitutionnels et remplacent les atomes de Zn.

D'autre part nous constatons que la largeur à mi-hauteur des pics augmente avec la concentration du dopant Al, ce qui veut dire que la taille des grains diminue avec la concentration du dopant Al (Fig. III.59).

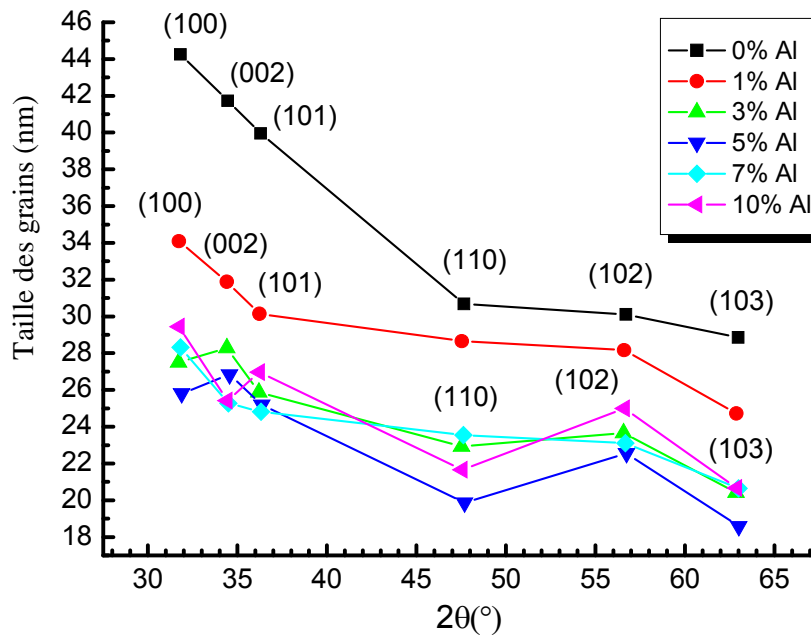


Figure III.60 Evolution de la taille des grains de ZnO pur et dopé avec l'angle de diffraction pour différentes concentrations du dopant Al

La figure (III.60) montre que, même pour cette série de précurseurs, la taille des grains dépend des directions (hkl) pour toutes les concentrations du dopant Al, surtout dans le cas de ZnO pur. Ce qui indique encore une fois que les grains ne sont pas sphériques.

B.1.1.b.1. Influence de la température de calcination T_c

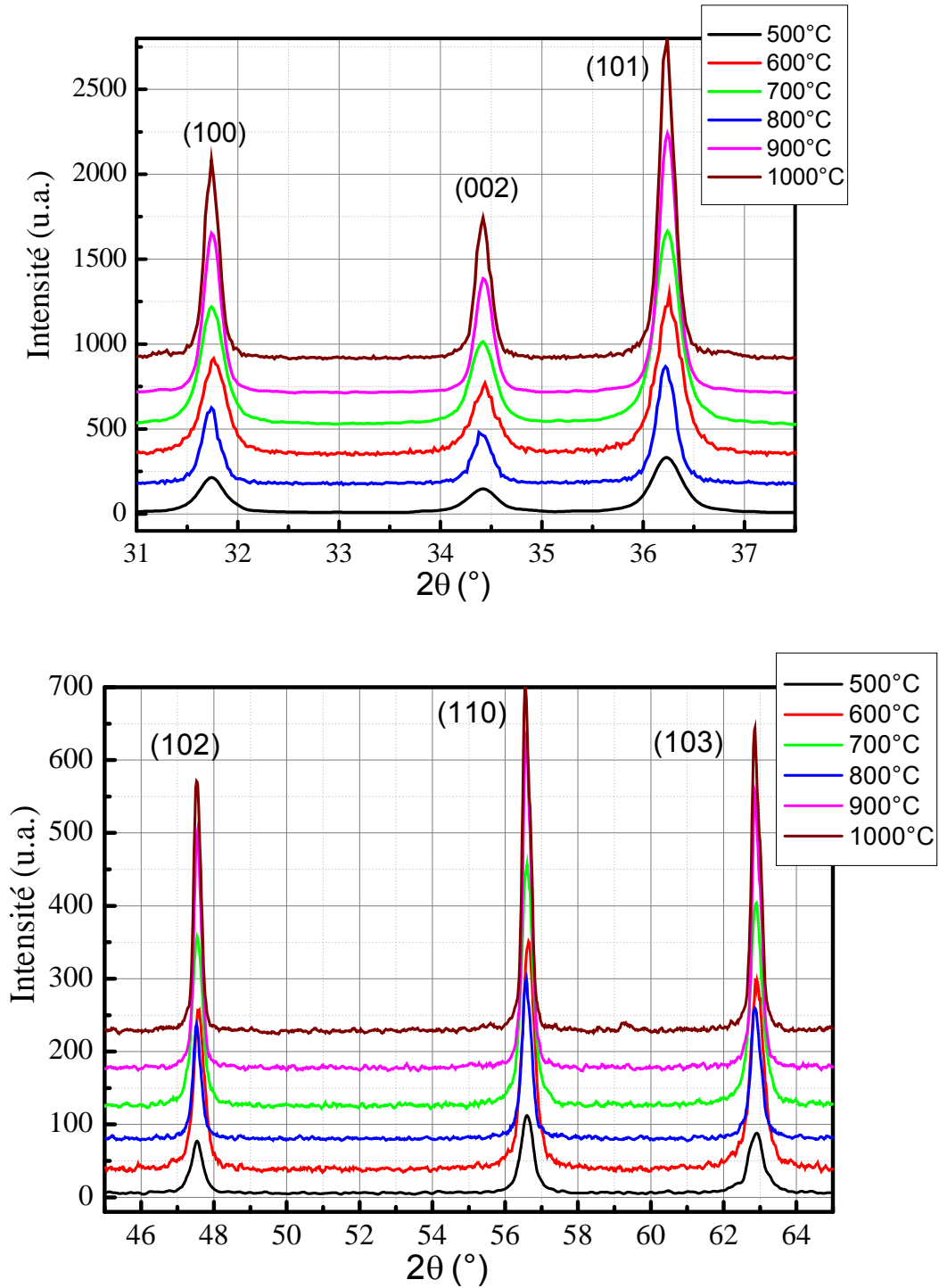


Figure III.61 Evolution des spectres DRX des nanopoudres de ZnO purses et dopées avec la température de calcination T_c

Les spectres de la figure (III.61) montrent que les pics sont superposés et que la largeur à mi-hauteur diminue avec l'augmentation de la température de calcination T_c .

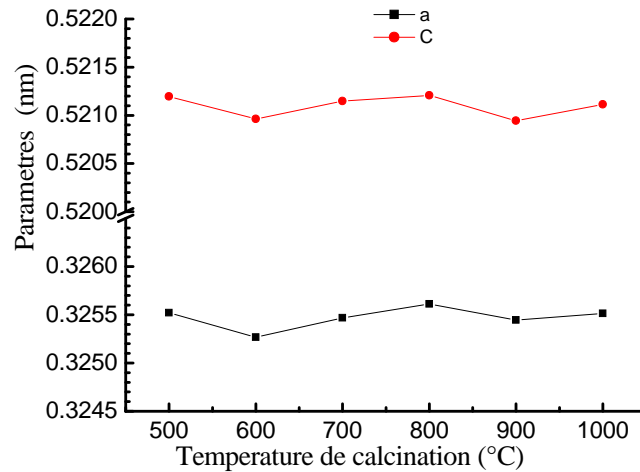


Figure III.62 Effet de la température de calcination T_c sur les paramètres de réseau: "a" et "c"

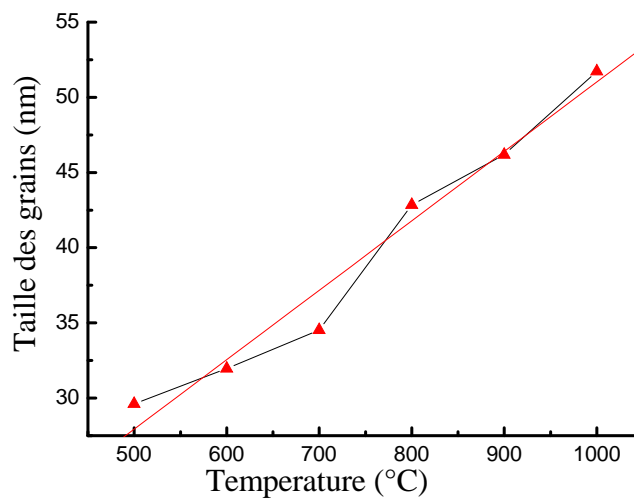


Figure III.63 Effet de la température de calcination T_c sur la taille des grains

Les paramètres de la maille élémentaire a et c restent invariables avec la variation de la température de calcination T_c (fig. III.62), par contre la taille des grains augmente avec T_c d'une façon presque linéaire (fig. III.63).

B.1.2. Caractérisation de ZnO pur et dopé par microscopie électronique à balayage (MEB)

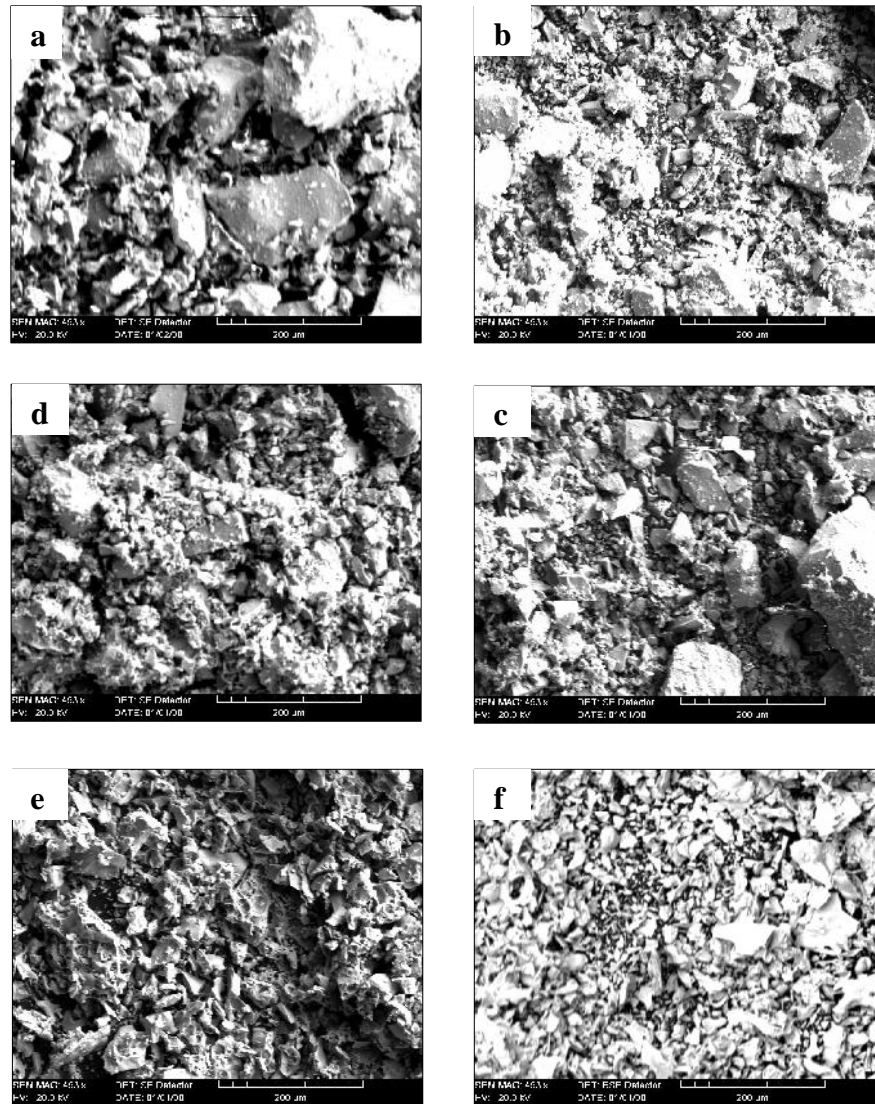


Figure III.64 Micrographies MEB de la morphologie des nanopoudres de ZnO pures et dopées à l'Al prises à un grandissement de 493x.
a : ZnO pur, b : 1%, c : 3%, d : 5%, e : 7% et f : 10%

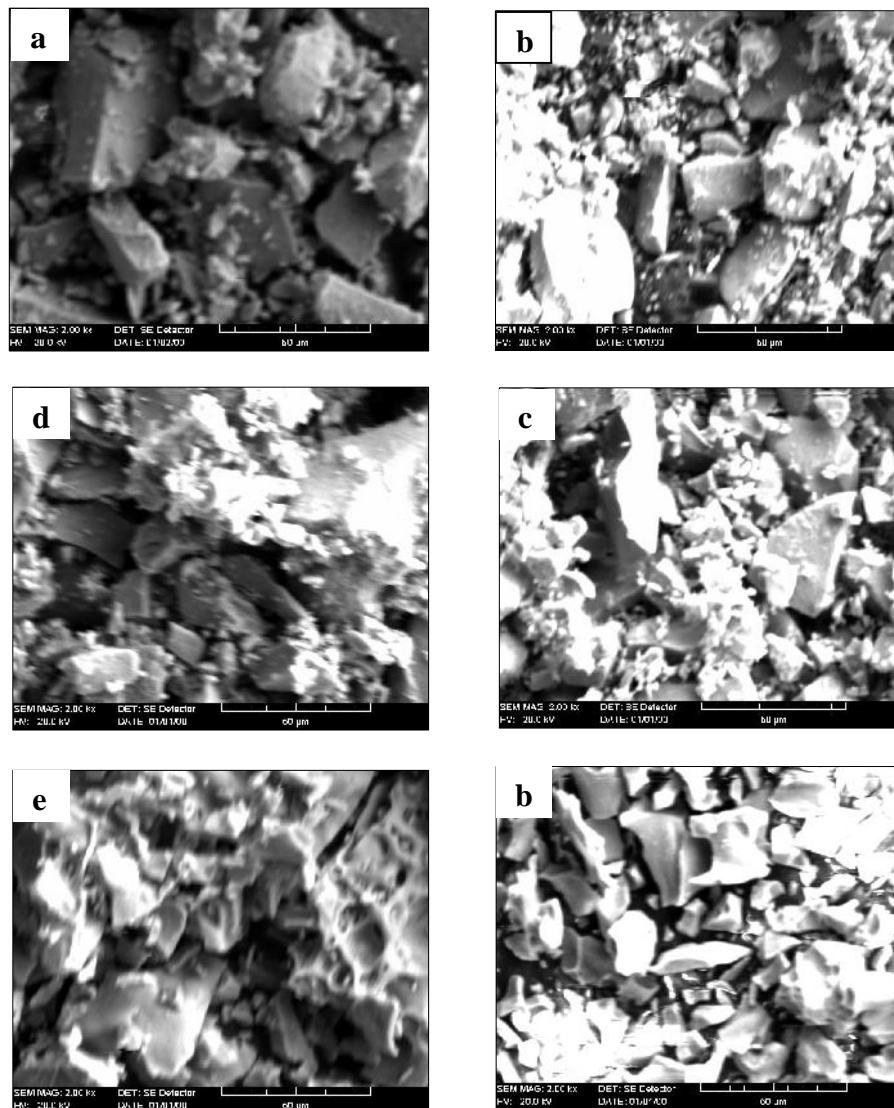


Figure III.65 Micrographies MEB de la morphologie des nanopoudres de ZnO pur et dopé à l'Al prises à un grandissement de 2.00 kx.

a : ZnO pur, **b** : 1%, **c** : 3%, **d** : 5%, **e** : 7% et **f** : 10%

Les images MEB des poudres de ZnO pures et dopées à l'aluminium (Figs. III.64 et III.65) montrent la morphologie des différents échantillons de la deuxième série. A la différence de la première série nous observons des formes géométriques non identifiées semblables à des cloisons ou des galets éparpillés aléatoirement avec différentes dimensions entre 10 μm et 0.1 μm .

La même remarque faite pour la première série concernant la constitution de ces cailloux est valable pour cette deuxième série, c'est-à-dire que ces galets sont constitués d'une

agglomération de particules. Une autre différence est à mettre en relief, elle concerne l'apparition de pores à l'intérieur des galets. La tailles des galets diminue avec l'augmentation de la concentration en aluminium et la concentration des pores ainsi que leur profondeur augmente, jusqu'à avoir une poudre morphologiquement poreuse.

B.1.3. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)

B.1.3.a. ZnO pur

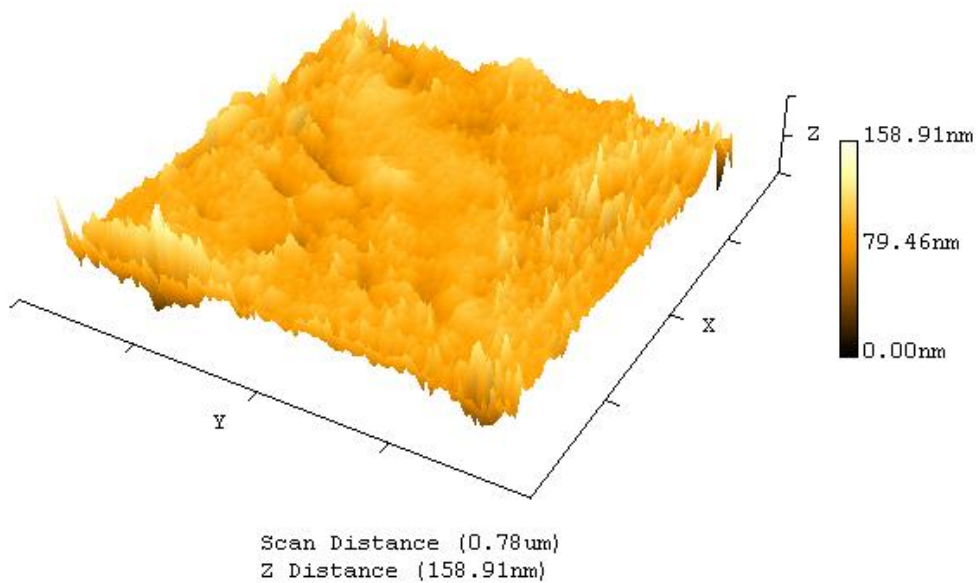


Figure III.66 Image d'AFM de nanopoudre de ZnO pure

| Nanopoudres | Rugosité de la surface Rms (nm) |
|-----------------------|---------------------------------|
| ZnO pur | 8.3230 |
| ZnO dopé à l'Al (1%) | 9.5706 |
| ZnO dopé à l'Al (3%) | 6.6563 |
| ZnO dopé à l'Al (5%) | 8.9934 |
| ZnO dopé à l'Al (7%) | 6.9480 |
| ZnO dopé à l'Al (10%) | 6.4533 |

Tableau III.5 Variation de la rugosité en fonction de la concentration du dopant Al

B.1.3.b. ZnO dopé

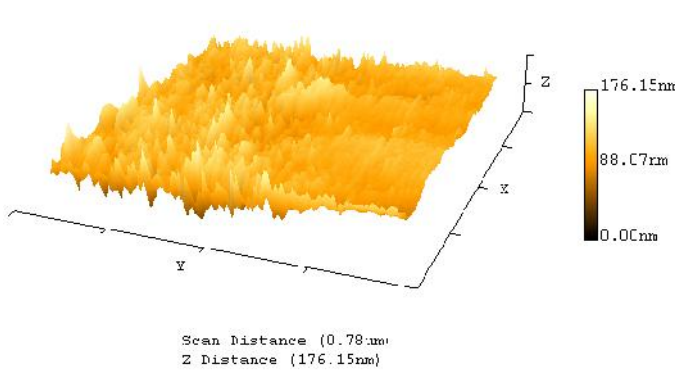


Figure III.67 Image d'AFM de nanopoudres de ZnO dopées avec Al (1%)

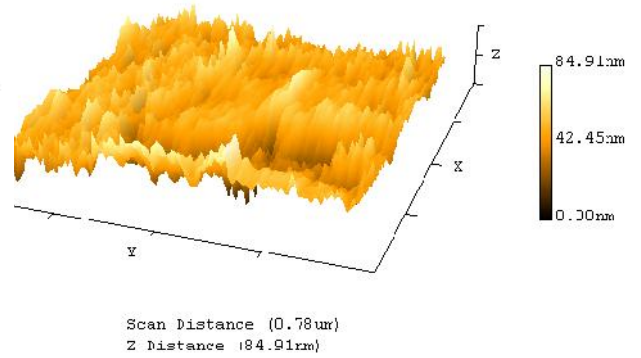


Figure III.68 Image d'AFM de nanopoudres de ZnO dopées avec Al (3%)

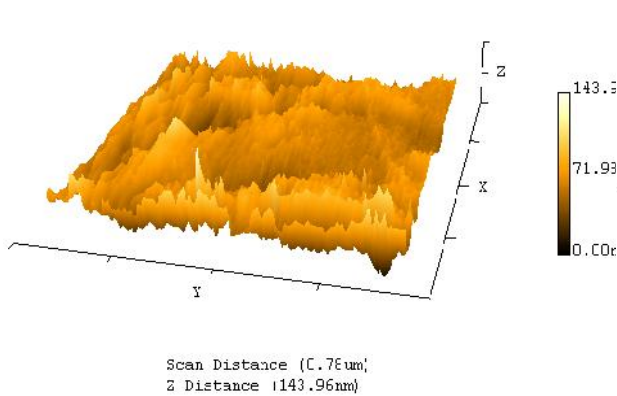


Figure III.69 Image d'AFM de nanopoudres de ZnO dopées avec Al (5%)

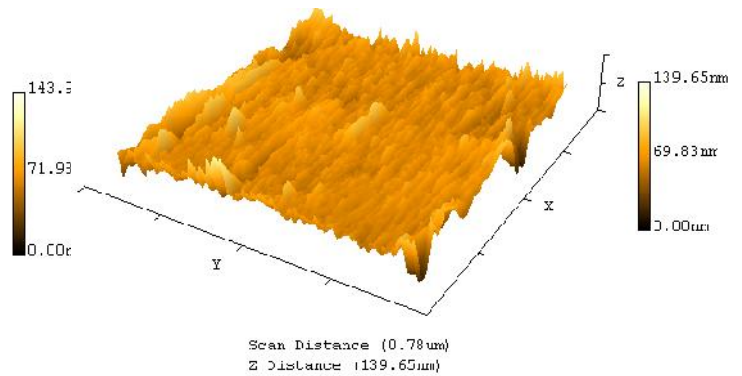


Figure III.70 Image d'AFM de nanopoudres de ZnO dopées avec Al (7%)

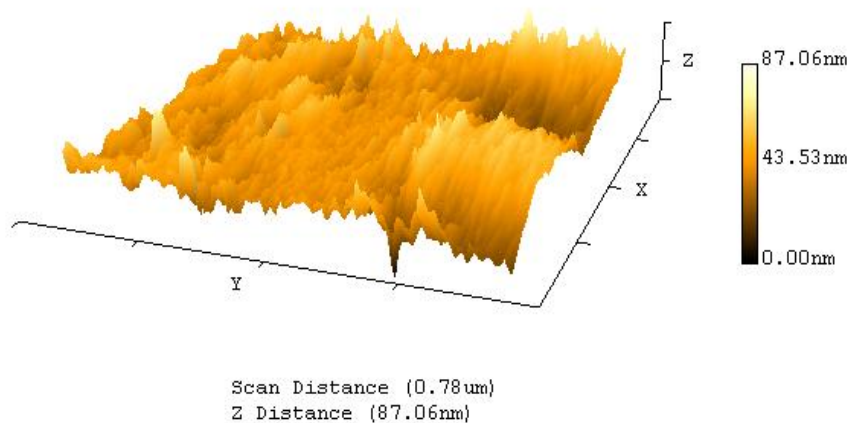


Figure III.71 Image d'AFM de nanopoudres de ZnO dopées avec Al (10%)

Pour les poudres de la deuxième série nous avons enregistré des valeurs de rugosité assez faible tournant autour d'une valeur moyenne de 8nm (Tab.III.5), ce qui signifie que la surface des poudres obtenues (ZnO pur et dopé à l'Al) (Figs. III.66-71) est une surface non rugueuse ou lisse (Rms <10nm). Cependant les images à 3D montrent des reliefs très différents pour pratiquement chaque échantillon : nous avons une morphologie plus ou moins identique où on observe des monts et des vallées sur presque toute la surface pour les poudres pures et dopées jusqu'à 3% Al. Pour le reste des poudres (5%, 7% et 10% Al) la surface photographiée est différente d'une région à une autre où on remarque une alternance entre des surfaces ne possédant pas de monts et de vallées avec d'autres plus réduites possédant ces monts et ces vallées.

Pour les poudres pures et dopées jusqu'à 3% Al la largeur des vallées peut varier entre 50 nm et 100 nm, alors que pour le reste des poudres on ne peut avancer aucun chiffre pour les régions où on n'a pas des vallées.

B.1.4. Infrarouge

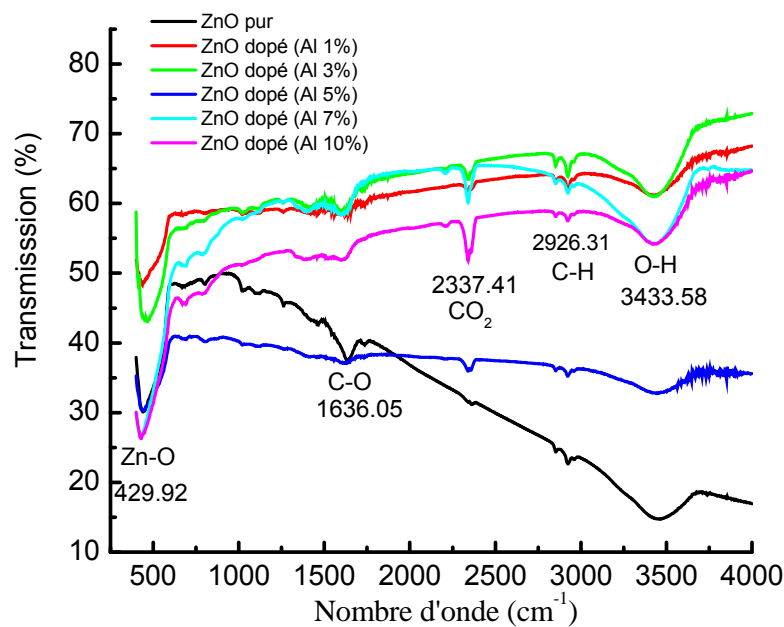


Figure III.72 Spectres IR de poudres de ZnO pour différentes concentrations d'Al.

Pour cette série les chercheurs semblent convaincus que les meilleurs paramètres d'élaboration sont :

- ❑ température de gélification : 60°C
- ❑ temps de gélification : 2h
- ❑ temps avant calcination : 24h

Nous nous sommes donc basés sur ces paramètres pour faire l'étude de l'influence du dopage à l'Al.

Ce sont toujours les mêmes pics qui apparaissent comparativement à la première série.

L'analyse des spectres (fig. III.72) montre que la poudre obtenue avec 0% Al est la moins stable et que les autres poudres à différents dopages sont plus ou moins stables avec néanmoins une différence dans l'intensité de transmittance où on remarque que celle de la poudre à 5% est la plus petite. Toutes les autres poudres ont pratiquement la même transmittance.

B.2. Caractérisations optiques

B.2.1. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Vis

B.2.1.a. ZnO pur

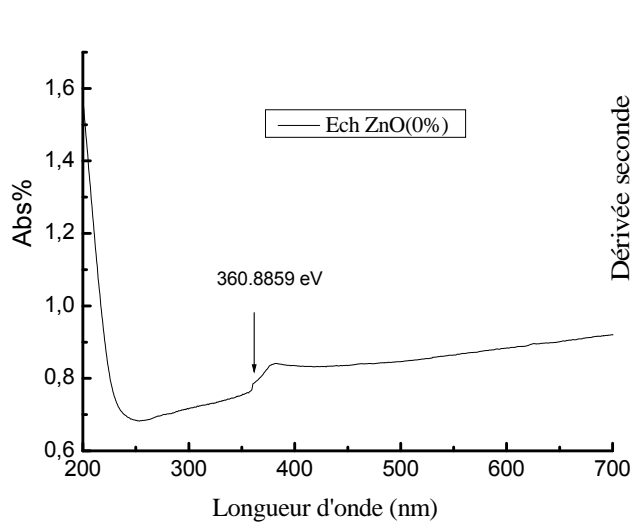


Figure III.73 Spectre d'absorption des nanopoudres de ZnO purs

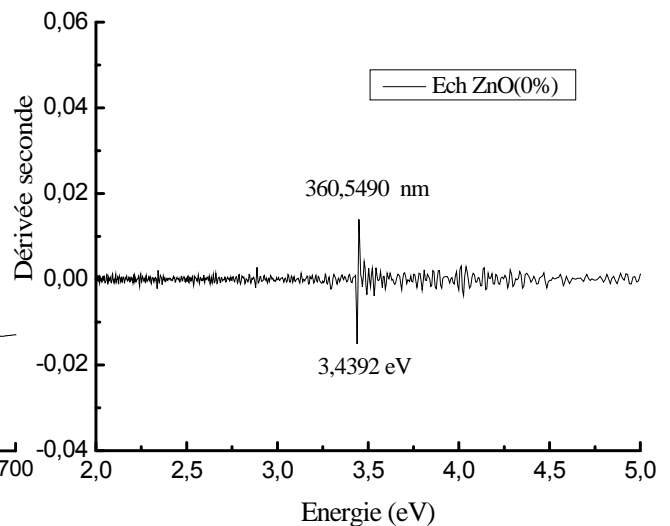


Figure III.74 Courbe de la dérivée seconde de l'absorbance de ZnO pur

B.2.1.b. ZnO dopé

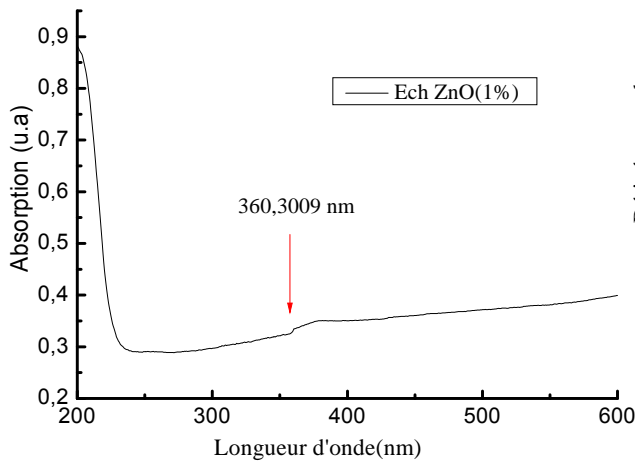


Figure III.75 Spectre d'absorption des nanopoudres de ZnO dopées avec Al (1%)

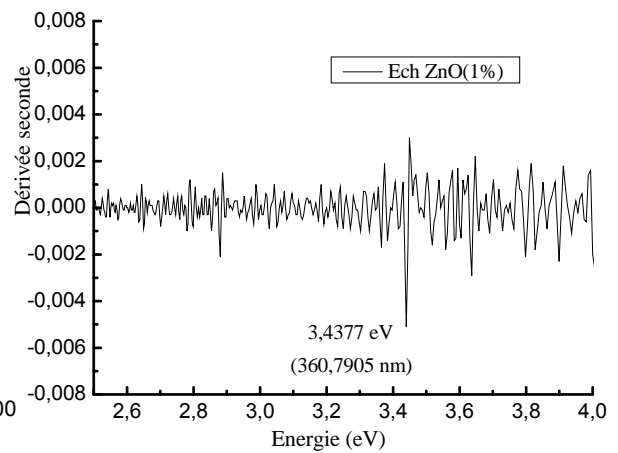


Figure III.76 Courbe de la dérivée seconde de l'absorbance de ZnO dopé avec Al (1%)

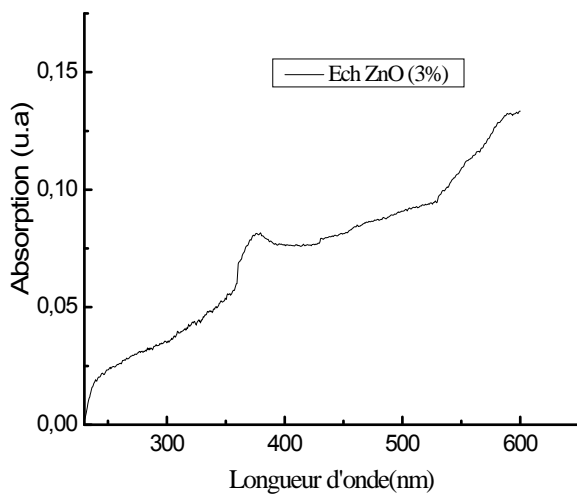


Figure III.77 Spectre d'absorption des nanopoudres de ZnO dopées avec Al (3%)

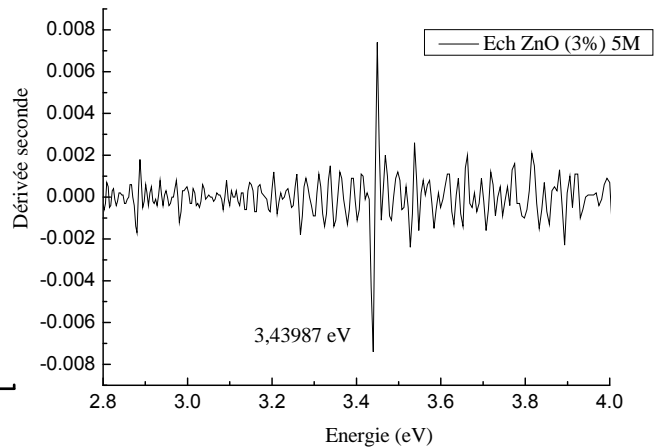


Figure III.78 Courbe de la dérivée seconde de l'absorbance de ZnO dopé avec Al (3%)

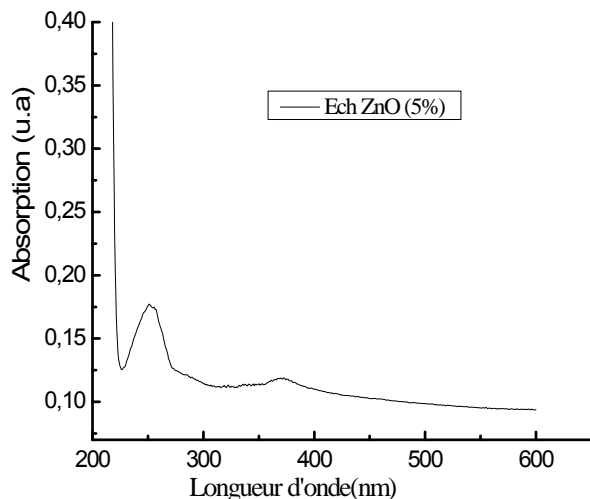


Figure III.79 Spectre d'absorption des nanopoudres de ZnO dopées avec Al

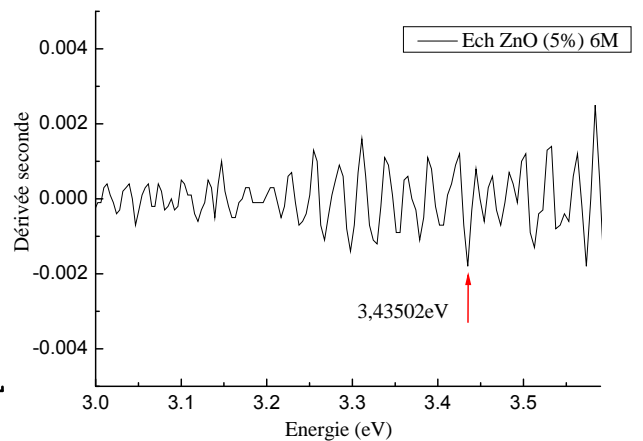


Figure III.80 Courbe de la dérivée seconde de l'absorbance de ZnO dopé avec Al (5%)

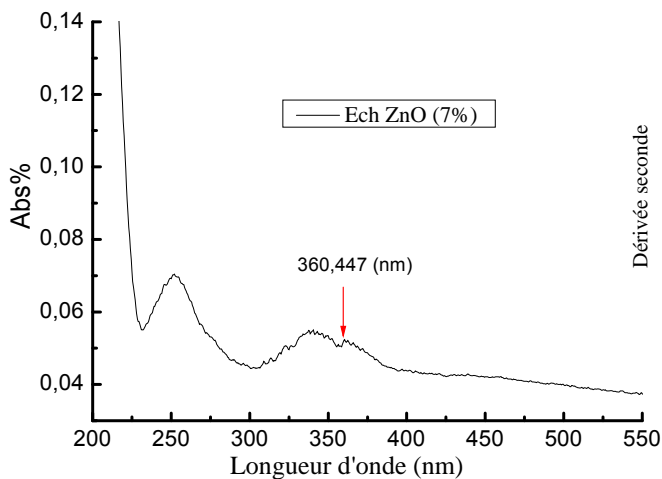


Figure III.81 Spectre d'absorption des nanopoudres de ZnO dopées avec Al (7%)

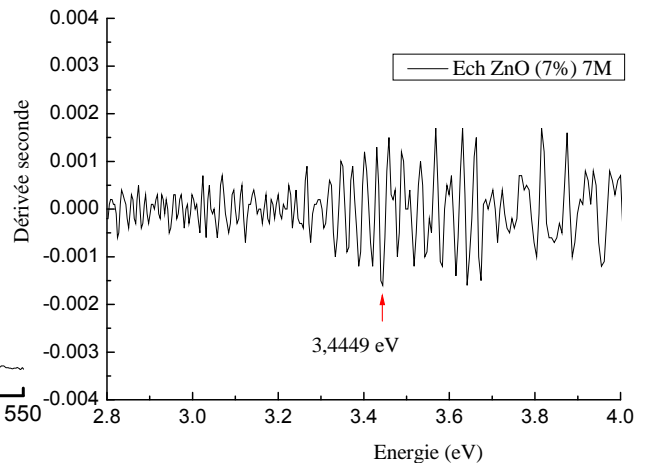


Figure III.82 Courbe de la dérivée seconde de l'absorbance de ZnO dopé (7%)

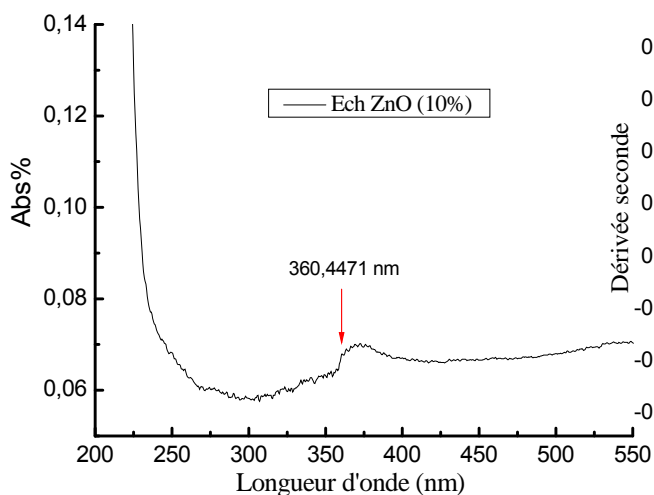


Figure III.83 Spectre d'absorption des nanopoudres de ZnO dopées avec Al

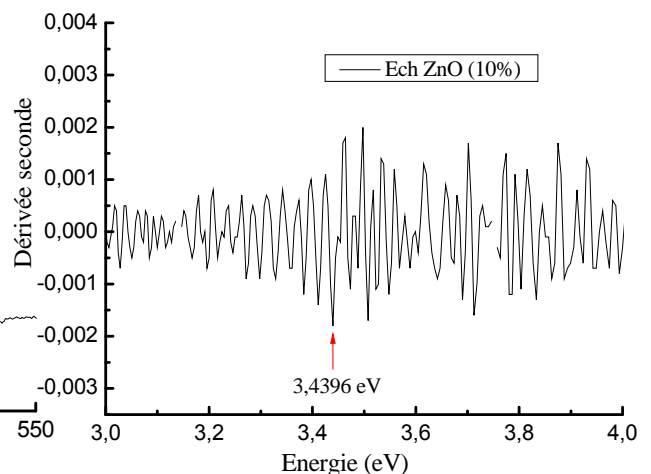


Figure III.84 Courbe de la dérivée seconde de l'absorbance de ZnO dopé (10%)

Le même processus adapté pour la première série a été consacré pour la deuxième série, où il faut retenir :

- ❑ un bord d'absorption aux environ de 360 nm (Fig. III.73) donc toujours le même shift par rapport au ZnO massif.
- ❑ Un gap optique quasi constant même pour le ZnO pur, à la différence de la première série où le gap diminuait dès qu'on ajoutait de l'Al (Figs. III.75-III.84), ce qui veut dire que pour cette série l'Al ne joue aucun rôle quant au fait d'avoir un matériau plus isolant ou pas.

- ❑ Apparition d'un pic aux environ de 250 nm pour les poudres dopées à 5% et 7% d'Al, ce qui est synonyme d'une absorption supplémentaire dans l'ultraviolet.
- ❑ La même remarque est à retenir concernant la variation de l'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde.

B.2.2. Photoluminescence

B.2.2.a. ZnO pur

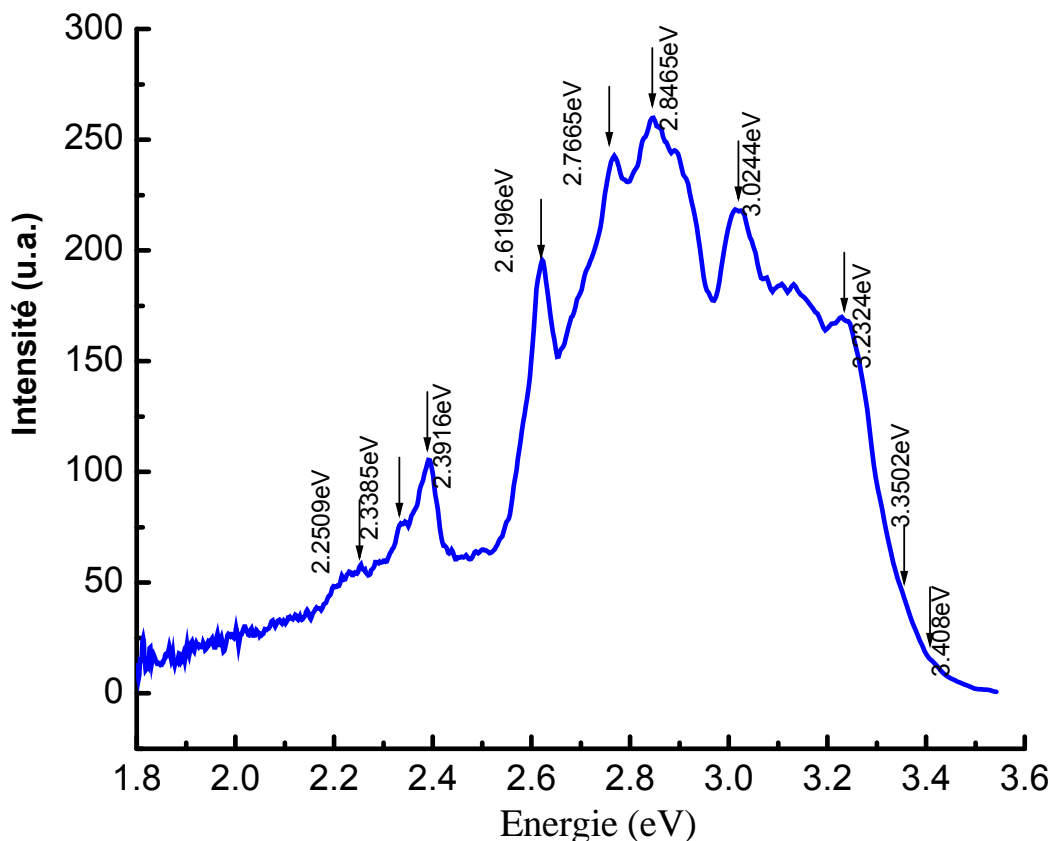


Figure III.85 Spectre de photoluminescence de nanopoudres de ZnO pur

Prenant en compte les résultats de la 1^{ère} série où nous avons constaté que le paramètre de dopage était le plus influent, nous avons opté pour une étude de celui-ci exclusivement dans la 2^{ème} série, en utilisant les paramètres optimums donnés par la littérature [148] en l'occurrence : le rapport de la concentration de MEA à l'acétate de zinc, égale à 1.0 et la concentration de ce dernier qui est égale à 0.35 mol/L.

La solution obtenue par le mélange des précurseurs est mise dans un bain d'huile pour 2 heures à une température de 60°C, ce qui nous a permis d'obtenir un gel homogène et transparent, que nous avons laissé refroidir à la température ambiante pendant 24 heures. Le gel est mis ensuite dans un four pour la calcination à l'air à Tc=500°C. Finalement une poudre blanche est obtenue.

L'analyse des spectres de PL relatifs à la 2^{ème} série est similaire à celle établie pour la 1^{ère} série avec des valeurs légèrement différentes :

♦ Pics se trouvant dans l'intervalle 3.41 – 3.44 eV : (Fig. III.86), qui se trouve dans l'intervalle des énergies pouvant être liées à l'exciton libre [36]. La faible intensité de ces pics et dans certains cas leur disparition, comme pour les échantillons à 1% Al (Fig. III.87) par exemple, est due à deux phénomènes essentiels : le premier est lié à la température d'analyse, qui est dans notre cas, la température ambiante, qui est responsable des vibrations du réseau, donc de l'existence de phonons, qui empêchent la recombinaison électron-trou lors du retour à l'état d'équilibre. La deuxième est liée à la densité de défauts existant dans le matériau, et dans notre cas nous ne pouvons oublier que plus la poudre est fine plus le nombre de joints entre les grains est grand.

B.2.2.b. ZnO dopé à l'Al

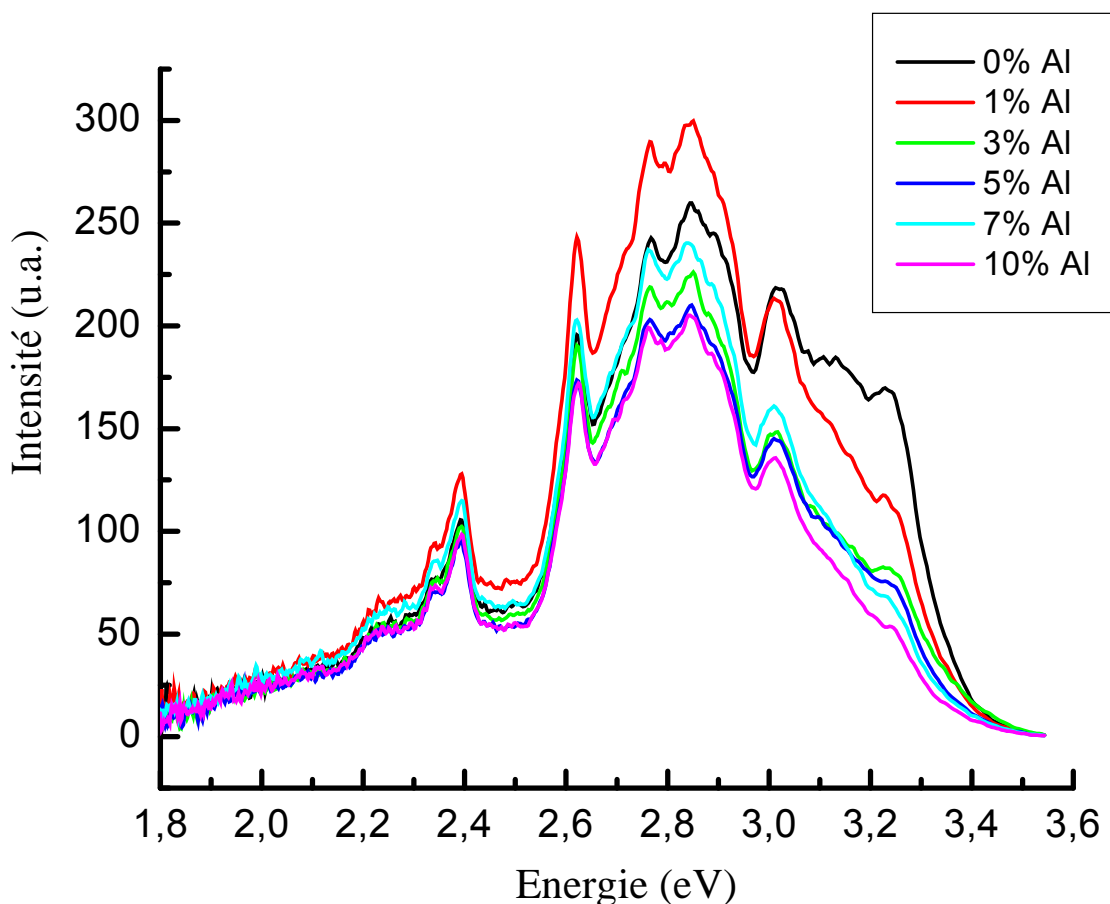


Figure III. 86 Spectres de photoluminescence des nanopoudres de ZnO pur et dopés à l'Al.

Les deux phénomènes cités auparavant sont à l'origine de la disparition quasi totale du pic lié à l'exciton. Nous devons, pour pouvoir localiser celui-ci, travailler au moins à basse température, pour diminuer le nombre de phonons dans le matériau.

Pic à 3.354 eV : ce décrochement n'est visible lui aussi que pour les échantillons de la série 2 : ZnO pur et dopé à 1% et 3% d'Al (Fig. III.87) Nous l'assignons à une transition d'exciton lié à un accepteur neutre ($A^{\circ}X$). L'accepteur en question n'est pas identifié dans la littérature, il peut être l'un des défauts intrinsèques suivants : V_{Zn} , O_i , O_{Zn} ou à une impureté acceptrice.

A la différence de la première série les pics les plus intenses sont dus aux poudres dopées à 1% d'Al tandis que ceux relatifs à 10% d'Al sont les moins intenses, c'est tout à fait le contraire de ce qu'on a obtenu avec la première série où les pics les plus intenses étaient ceux des poudres à 10% d'Al.

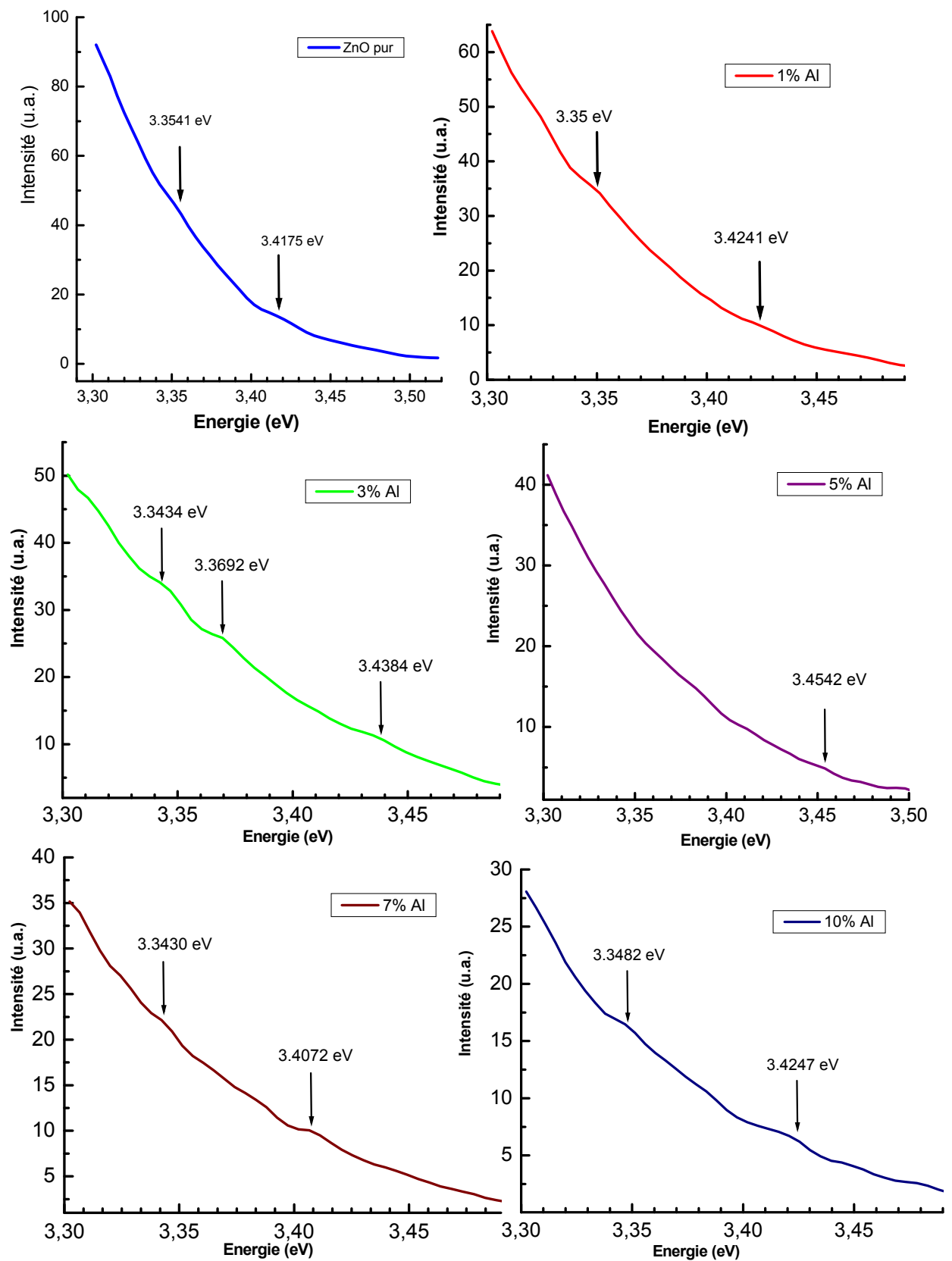


Figure III.87 Spectres de photoluminescence de la zone excitonique des nanopoudres de ZnO pures et dopées à l'Al.

C. Comparaison entre les poudres de ZnO pure et dopées élaborées par les deux séries

C.1. Propriétés structurales

C.1.1. Diffraction des rayons X

C.1.1.a. ZnO pur

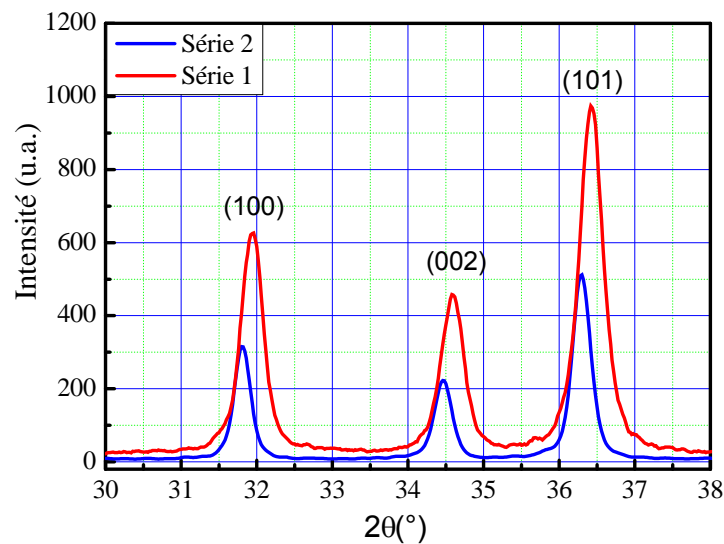


Figure III.88 Spectres de comparaison entre les poudres de ZnO préparés par les deux séries.

| | Taille des grains (nm) | Paramètre a (nm) | Paramètre c (nm) |
|---------|------------------------|------------------|------------------|
| Série 1 | 22.965 | 0.3235 | 0.5186 |
| Série 2 | 35.93 | 0.3248 | 0.5204 |

Tableau III.6 Comparaison des paramètres cristallins des deux séries

En se référant aux spectres DRX (fig. III.88) et au calcul de la taille des grains (tab. III.6) pour les deux séries nous remarquons que l'intensité des pics de la série 1 est plus grande que celle des pics de la série 2 et que ces derniers s'éloignent (valeur 2) beaucoup plus de ceux de ZnO standard (Fiche ASTM) par rapport à ceux de la série 1. Ce qui veut dire que la cristallinité des poudres de la série 1 est meilleure que celle de la série 2. En outre la série 1 nous offre des poudres avec une taille de grains plus petite que celle que donne la série 2.

C.1.1.b. ZnO dopé avec l'Al

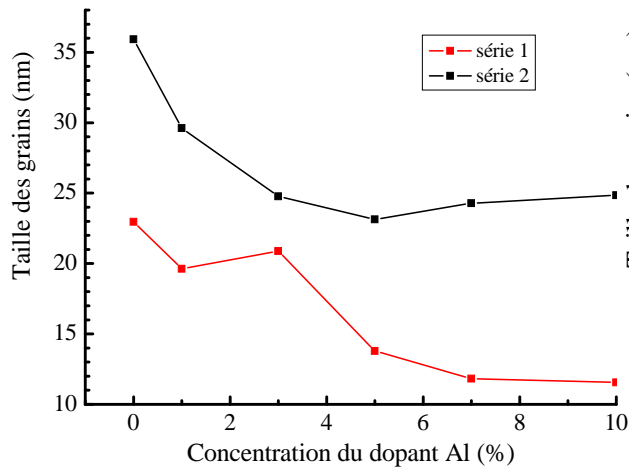


Figure III.89 Comparaison de la taille des grains des poudres des deux séries.

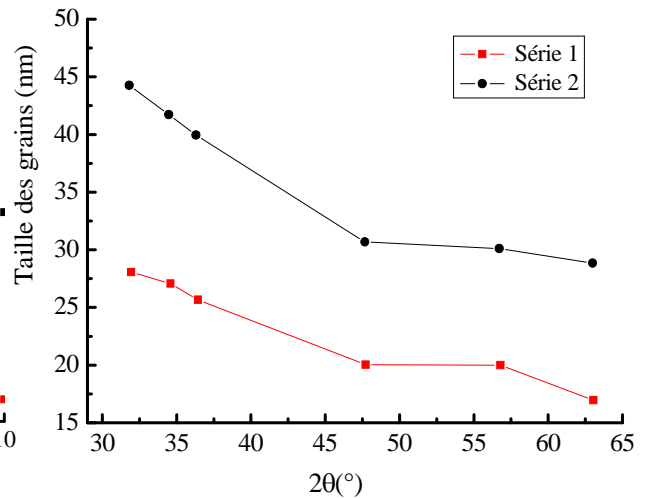


Figure III.90 Comparaison de la taille des grains des poudres des deux séries pour différentes angles 2

D'après les spectres DRX (voir résultats DRX) des deux séries nous constatons que les pics des deux séries sont pratiquement superposés (fig. III.90) avec des intensités sensiblement similaires. Ceci ne nous a pas permis de tirer de conclusion quant à la cristallinité ou la bonne qualité car nous ne possédons pas de référence comme c'était le cas pour ZnO pur.

En ce qui concerne la taille des grains nous avons remarqué que (fig. III.89) :

- la taille diminue en fonction de la concentration de Al de la même manière, atteint un minimum à environ 6.5% Al pour la 1ère série et 5% Al pour la 2^{ème} série et gardent une valeur constante après cela.
- La différence dans la valeur de la taille entre les deux séries est du même ordre de grandeur que celle enregistré pour ZnO pur, avec la remarque que la taille pour la série 1 est toujours inférieure à celle de la série 2.

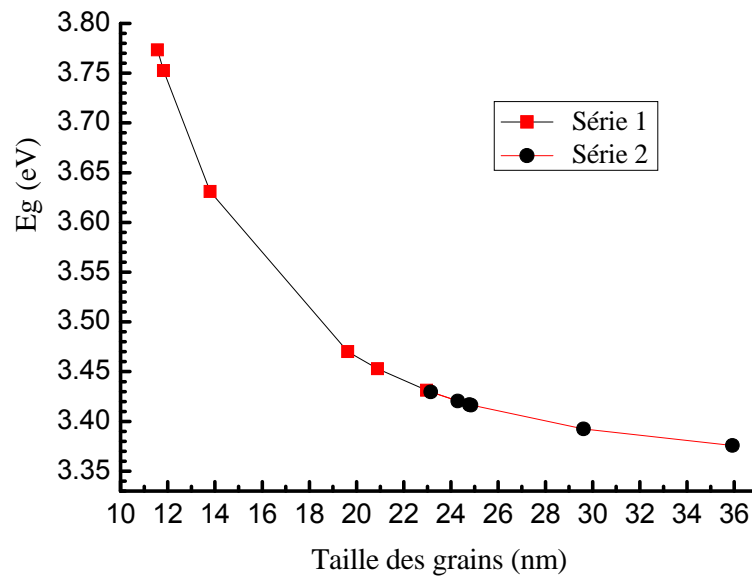


Figure III.91 Comparaison de la valeur du gap (E_g) des nanopoudres de ZnO des deux séries calculées à partir des résultats de DRX.

Le calcul de E_g , basé sur les résultats de DRX selon la formule empirique (Eq. 4) (fig. III.91), a permis de constater un comportement similaire pour les deux séries quant à la diminution de E_g en fonction de la taille des grains, avec cependant des valeurs plus espacées pour la première série, celles de la deuxième série étant très rapprochées.

C.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Les images obtenues pour les deux séries sont complètement différentes. Ceci se manifeste par le fait que pour la série 1 nous sommes en présence d'éléments sous forme de feuilles, dont la surface diminue avec l'augmentation du taux de dopage en Al et dont l'épaisseur par contre augmente. Ce qui n'est pas le cas pour la série 2 où on a un genre de galets, dont la taille diminue avec l'augmentation du taux de dopage pour devenir carrément de petits cailloux. Mais la remarque la plus captivante c'est l'acquisition de la forme poreuse pour les taux de dopage de 10% et 7% et surtout pour ce dernier.

C.1.3. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)

Notre comparaison sera basée sur deux aspects : l'aspect rugosité et l'aspect morphologie. En ce qui concerne l'aspect rugosité nous avons enregistré une rugosité plus petite pour la série 2 (8 nm) avec 9.5 nm de la série 1, mais cela reste dans le domaine de

faibles rugosité (<10nm) c'est-à-dire qu'on est en présence de substances non rugueuses ou lisses.

Pour la morphologie nous avons remarqué une certaine homogénéité pour les poudres issues de la série 1 (même relief) qui diffère de celle de la série 2 où le relief change d'une zone à une autre tantôt on observe des monts et des vallées et tantôt l'absence de ceux-ci.

C.1.4. Caractérisation par spectrophotomètre infrarouge

La première remarque à retenir est que le choix des paramètres d'élaboration optimums pour la première série a été le fruit de notre propre recherche, faute de résultats affirmatifs dans la littérature, alors que nous avons adopté les paramètres de la littérature pour la série 2 en se basant sur le fait que les chercheurs sont convaincus des valeurs des paramètres optimums pour obtenir la meilleure qualité possible dans ce cas.

Partant de cette remarque nous avons constaté que les deux séries présentent des pics aux mêmes fréquences avec des intensités plus ou moins différentes.

Pour les poudres dopées de la série 1, il y a une certaine instabilité pour les concentrations de 1% et 5%, tandis que la poudre à 10% semble être la plus stable.

La poudre obtenue avec 0% Al de la série 2 est la moins stable alors que les autres poudres à différentes concentrations de dopage sont plus ou moins stables avec néanmoins une différence dans l'intensité de transmittance, où on remarque que celle de la poudre à 5% est la plus petite.

C.2. Caractérisations optiques

C.2.1. Caractérisation par spectrophotomètre UV-Vis

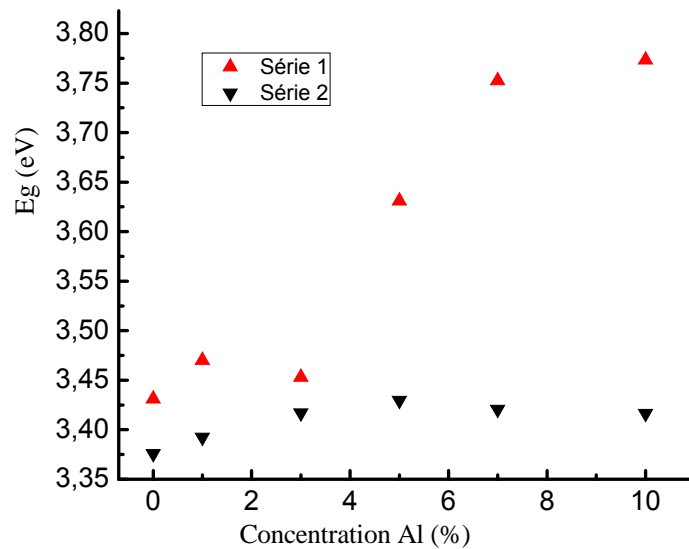


Figure III.92 Comparaison de la valeur du gap E_g des poudres de ZnO des deux séries calculées à partir des résultats d'UV-Vis.

L'énergie du gap E_g obtenue par la dérivée seconde sur les spectres UV-visible a permis de rendre compte de la nette différence entre les deux séries (fig. III.92) ; la première montre une augmentation de E_g avec la concentration en Al alors que la série 2 indique une très légère augmentation jusqu'à 4.5% Al pour rester constant après cela. En plus des valeurs plus élevées concernant la première série.

C.2.2. Photoluminescence

Le premier point commun entre les deux poudres issues des deux séries est que tous les échantillons étudiés présentent des pics de luminescence sur toute la partie du spectre allant de la lumière verte vers l'ultraviolet.

Pour la série 1 les pics les plus intenses concernent la concentration de 10% d'Al, avec une nette différence pour les pics relatifs à l'émission bleue et violette.

A la différence des autres paramètres de préparation il s'avère que le dopage contribue à l'apparition de pics excitoniques, chose qui peut être expliquée d'une façon très

superficielle par le fait que les atomes d'Al freinent le blocage des transitions excitoniques dû aux vibrations du réseau.

Les résultats de la 1^{ère} série ont montré que le paramètre de dopage était le plus influent nous avons opté pour une étude de celui-ci exclusivement dans la 2^{ème} série, en utilisant les paramètres optimums donnés par la littérature [148] en l'occurrence : le rapport de la concentration de MEA à l'acétate de zinc égale 1.0 et la concentration de ce dernier qui est égale à 0.35 mol/L.

L'analyse des spectres de PL relatifs à la 2^{ème} série est similaire à celle établie pour la 1^{ère} série avec des valeurs légèrement différentes :

Il faut noter toutefois que le décrochement à 3.354 eV n'est visible que pour les échantillons de la série 2 notamment pour ZnO pur et dopé à 1% et 3% d'Al que nous assignons à une transition d'exciton lié à un accepteur neutre (A°X). L'accepteur en question n'est pas identifié dans la littérature, il peut être l'un des défauts intrinsèques suivants : V_{Zn} , O_i , O_{Zn} ou à une impureté acceptrice.

D'autre part et à la différence de la première série les pics les plus intenses sont dus aux poudres dopées à 1% d'Al tandis que ceux relatifs à 10% d'Al sont les moins intenses, c'est tout à fait le contraire de ce qu'on a obtenu avec la première série où les pics les plus intenses étaient ceux des poudres à 10% d'Al.

C.2.2.1. Variation de l'intensité du pic violet en fonction de la concentration d'Al

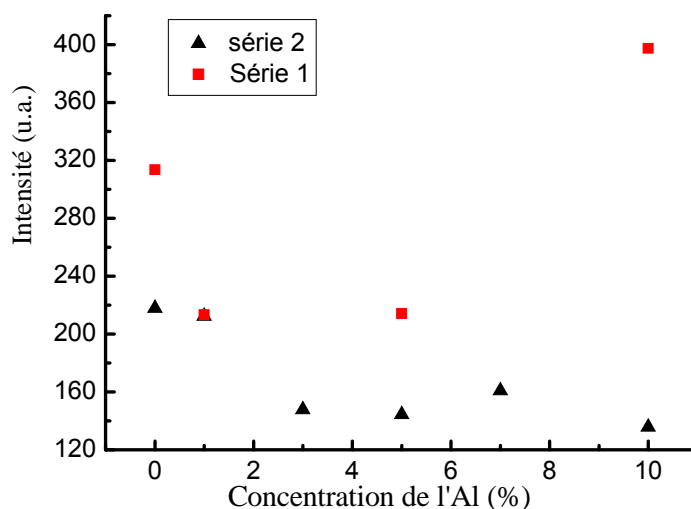


Figure III.93 Variation de l'intensité du pic violet en fonction de la concentration de l'Al

La variation de l'intensité des pics de luminescence pour différentes concentrations d'Al indique une certaine similarité de forme avec la variation de la taille de grains en fonction de la concentration en Al pour la luminescence violet concernant la 2^{ème} série (fig. III.93), chose qui n'est pas observée pour la 1^{ère} série pour toute la gamme de couleurs.

Ce résultat est intéressant à exploiter en termes d'indicateur précurseur dans le choix de l'émetteur à utiliser.

Conclusion et Perspectives

Conclusion et Perspectives

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

Pour cela nous avons élaboré une panoplie d'échantillons en adoptant la méthode chimique sol-gel, une méthode peu couteuse et facile à mettre en œuvre, en faisant varier plusieurs paramètres : la nature chimique des précurseurs et leurs concentrations, le temps et la température de gélification ainsi que le taux de dopage par l'aluminium, choisi comme dopant dans cette étude.

La caractérisation par diffraction aux rayons X a montré que les poudres synthétisées de ZnO à partir de la méthode sol-gel, en utilisant deux approches différentes (changements des précurseurs) cristallisent dans une structure hexagonale würtzite quelle que soit la série des précurseurs utilisée.

Le calcul de la taille des grains a montré que celle-ci est d'un ordre nanométrique, avec la particularité d'avoir une taille plus petite pour les poudres de ZnO issues de la série 1 et une meilleure cristallinité comparativement aux poudres issues de la série 2.

Le dopage des nanopoudres de ZnO avec l'aluminium a montré une certaine diminution de la taille des grains avec la concentration du dopant, pour les deux séries. Cette décroissance atteint un minimum situé à environ 6.5% Al pour la première série et à environ 5% Al pour la deuxième série pour garder, en suite, une valeur constante. Avec cependant une taille de grains plus petite pour les poudres de la première série quelle que soit la concentration du dopant Al.

La calcination du gel à différentes température T_c , en utilisant un taux de dopage de 1% Al, a conduit à un grossissement des grains avec la température de calcination, pour les deux séries, ce qui nous a amené à utiliser la température de 500°C comme température de calcination

pour le reste de notre étude. Cette température est d'ailleurs suffisante pour évacuer toutes traces des fonctions organiques et pour la vaporisation de l'eau.

Le calcul d'Eg, basé sur les résultats de DRX, nous a permis de constater un comportement similaire pour les deux séries : Eg augmente avec la diminution de la taille des grains.

L'étude par microscopie électronique à balayage a montré que l'aspect des poudres des deux séries est complètement différent. La série 1 présente un aspect ayant une forme de feuillets, dont la surface diminue avec l'augmentation du taux de dopage en Al et dont l'épaisseur augmente. Ce qui n'est pas le cas pour la série 2 où on est en présence d'un genre de galets, dont la taille diminue avec l'augmentation du taux de dopage pour devenir carrément de petits cailloux.

Ce dernier résultat est approuvé par la caractérisation AFM, où la morphologie des poudres de la première série est schématisée par des monts et des vallées bien définis, alors que les poudres de la deuxième série ont la même forme mais beaucoup moins prononcée et se trouvant sur des régions et pas sur d'autres. Un point commun cependant, concerne les deux séries, c'est la rugosité: on a une surface non rugueuse ou presque lisse ($RMS < 10\text{nm}$) pour toutes les concentrations en Al.

La caractérisation spectroscopique par IR a permis de révéler toutes les liaisons chimiques existant dans les nanopoudres de ZnO pures et dopées, ces liaisons sont similaires pour les deux séries, on notera en particulier les liaisons de Zn-O, on a observé également les liaisons hydroxyde et oxyde de carbone, ces deux dernières sont dues aux conditions de préparation. Il faudra retenir à partir de ces résultats la confirmation de ce qu'on a trouvé par DRX c'est-à-dire que nos poudres sont des solutions solides où n'apparaît aucune nouvelle phase.

L'analyse par UV-Vis, a permis de mettre en évidence la forte transparence des solutions suspendues de nos poudres dans le domaine de l'ultraviolet et du visible. Le calcul de l'énergie du gap Eg, en utilisant la méthode de la 2^{ème} dérivée, montre la diminution d'Eg avec la concentration en Al. Ceci confirme les résultats de DRX énoncés auparavant. D'autre part les spectres ont permis de confirmer que les poudres de la 1^{ère} série présente encore une fois une meilleure qualité et une taille de grains plus réduite car Eg est plus élevé.

L'analyse par photoluminescence a révélé des émissions dans le domaine visible (1.8-3.6 eV) pour les deux séries de précurseurs. Pour la série 1 les pics les plus intenses concernent la concentration de 10% d'Al, avec une nette différence pour les pics relatifs à l'émission bleue et violette. Par contre pour la 2^{ème} série les pics les plus intenses sont dus aux poudres dopées à 1% d'Al tandis que ceux relatifs à 10% d'Al sont les moins intenses.

Le zoom autour de l'énergie de 3.4 eV révèle un petit décrochement dans les deux séries, mais pour quelques concentrations du dopant Al : 5% et 1% pour la 1^{ère} série et 3%, 7% et 10% pour la 2^{ème} série. La faible intensité de ce décrochement et des fois sa disparition totale est due aux vibrations structurales du réseau et/ou à la température d'analyse, la température ambiante dans notre cas. Ce décrochement selon la littérature peut être dû à un exciton lié à un accepteur neutre ($A^{\circ}X$), cet accepteur est peut être l'un des défauts intrinsèques suivants : V_{Zn} , O_i , O_{Zn} ou une impureté acceptrice.

A la fin de ce travail on peut conclure que les nanopoudres de la première série des précurseurs révèlent une bonne qualité structurale et une aptitude spectroscopique et optique répondant favorablement à nos aspirations pour l'application de ces poudres dans le domaine optoélectronique.

Il serait fort intéressant dans l'avenir de lier ce travail à une étude des propriétés électriques en vue de l'utilisation des produits obtenus pour la fabrication des diodes transparentes.

Cette étude nous ouvre d'autres perspectives telles que l'étude de l'effet d'autres dopants tels que le gallium (Ga), en utilisant la 1^{ère} série des précurseurs, sur les propriétés structurales, optiques et électriques de l'oxyde semiconducteur ZnO et exploiter ces nouvelles propriétés dans des applications très variées de cet oxyde qui ne cesse de faire parler de lui.

Glossaire

Aérosol : Suspension de particules très fines, solides ou, plus souvent, liquides, dans un gaz.

Aerogel : Gel rempli d'air, ou d'un gaz, formant des structures tridimensionnelles d'une grande légèreté.

Catalyseur : Élément qui provoque une réaction par sa seule présence ou par son intervention.

Colloïdale : état de dispersion de la matière au sein d'un fluide, caractérisé par des granules de dimension moyenne comprise entre 0,2 et 0,002 micromètres.

Electrolytes : Corps qui, fondu ou en solution, peut se dissocier en ions sous l'action d'un courant électrique.

Emulsion : Suspension d'un liquide, divisé en globules, au sein d'un autre liquide, avec lequel il ne peut se mélanger.

Granulométrie : Mesure des dimensions des grains d'un mélange ; détermination de leur forme et de leur répartition statistique.

Ligand : Molécule ou ion unis à l'atome central d'un complexe par une liaison de coordination.

Microémulsion : Suspension d'un liquide, divisé en globules, au sein d'un autre liquide, avec lequel il ne peut se mélanger.

Monolithes : Se dit d'un élément de construction taillé dans un seul bloc.

Nucléophiles : se dit d'un électron ou un ion ayant une configuration électronique qui les rend susceptibles de donner une paire d'électrons et des réactions où ils interviennent.

Péptisation : le procédé responsable de la formation d'une dispersion stable de particules colloïdales dans l'eau.

Pigmentaire : Substance insoluble dans l'eau et dans la plupart des milieux de suspension usuels, douée d'un pouvoir colorant et opacifiant élevé, destinée à donner une coloration superficielle au support sur lequel on l'applique.

Polymérisation : Réaction qui enchaîne des molécules de faible masse moléculaire (monomères) pour en faire des composés de masse moléculaire élevée (macromolécules).

Réaction d'olation : Il s'agit d'une réaction de condensation entre deux complexes métalliques coordonnés par des ligands aqua (H_2O)

Réaction d'oxolation : Il s'agit d'une réaction de condensation entre deux complexes métalliques coordonnés par des ligands hydroxo (HO^-)

Rhéologique : Science des lois de comportement des matériaux, qui lient les contraintes aux déformations (élasticité, plasticité, viscosité, etc.).

Solvant : Liquide capable de dissoudre un corps et qui sert aussi comme diluant ou dégraissant. (L'eau est un solvant.)

Suspension: État d'un solide très divisé, mêlé à la masse d'un liquide (généralement moins dense que lui) sans être dissous par lui.

Submicroniques : relatif à une taille inférieure au micron

Références

- [1] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, 58, 938 (2004).
- [2] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia : Institute of Physics Publishing (1995).
- [3] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, 38, 1349 (2002).
- [4] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00-036-1451.
- [5] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962).
- [6] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61, 15019 (2000).
- [7] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, *Journal of Applied Physics*, 98, 041301(2005).
- [8] M. Matsuoka, Non-ohmic properties of zinc oxide ceramics. *Japan. J. Appl.Phys.*, 10(6)736-746, (1971).
- [9] D. R. Clarke, Varistor ceramics, *J.Am.Cer.Soc.*, Vol.83 (3), pp. 485-502,(1999).
- [10] L.M. Levinson, and H.R. Philipp, Zinc oxide varistors- A review. *Ceram.Bull.*, 65, 639-646,(1986).
- [11] Z. Zhen, K. Kato, T. Komaki, M. Yoshino, H. Yukawa, M. Morinaga and K. Morita, Effects of dopants and hydrogen on the electrical conductivity of ZnO. *J.Eur.Ceram.Soc.*, Vol. 24 pp. 139-146,(2004).
- [12] T.K. Gupta, and R.L. Coble, Sintering of ZnO: I, Densification and grain growth, *J. Am. Cer. Soc.* Vol. 51(9) pp. 521-525, (1968).
- [13] A. Sedky, M. Abu-Abdeen, A.A. Almulhem, Nonlinear I–V characteristics in doped ZnO based-ceramic varistor, *Physica B* 388 266–273, (2007).
- [14] Komatsu, Y. Moriyoshi, and N. Seto, *Yogyo Kyokaishi* 77, 347 (1969).
- [15] F.A. Selim, T.K. Gupta, P.L. Hower and W.G. Carlson, Low voltage ZnO varistor: Device process and defect model. *J.Appl.Phys.*, Vol.51 (1) pp 765-768 (1980).
- [16] Y.L. Tsai, C.L. Huang and C.C. Wei, Improvement of nonlinearity in a ZnO varistor by Al₂O₃ doping, *J.Mat.Scie.Lett.*, Vol.4, pp. 1305-1307 (1985).
- [17] S. Bernik et N. Daneu, Characteristics of ZnO based varistor ceramics doped with Al₂O₃, *J. Eur. Ceram.Soc.*, (2007).

Références

- [18] K. Gupta Tapan, Applications of zinc oxide Varistors. *J.Am.Ceram.Soc.*, 73(7), 1817-1840 (1990).
- [19] 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, pp 142-146 (2006).
- [20] Nahm Choon-Woo, Influence of praseodymium oxide/cobalt oxide ratio on microstructure, *Materials Chemistry and physics*, Vol.80, 746-751 (2003).
- [21] S. Zouhair, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, Thèse de Doctorat, Université d'Angers, Université d'Ibn Tofail, (2007).
- [22] C.J. Youn, T.S. Jeong, M.S. Han and J.H. Kim, Optical properties of Zn-terminated ZnO bulk, *J. Cryst. Growth*, Vol.261 pp. 526-532 (2004).
- [23] K. LAURENT, Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (d-Bi₂O₃ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique, thèse de Doctorat, université Paris Est (2008).
- [24] Wagner et al., *Z. Phys. Chem.* 11, 163 (1930).
- [25] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, 386, 267 (2001).
- [26] T. L. Chu, S. S. Chu, *Solid-State Electronids*, 38, 533 (1995).
- [27] Y.S. Park, J.R. Shneider, *Journal of Applied Physics*, 39, 3049 (1968).
- [28] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
- [29] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348, 165 (1999).
- [30] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol.*, 35, 1193 (2000).
- [31] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80, 3518 (2002).
- [32] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 31, L71 (1998).
- [33] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*, B169, 59 (2000).
- [34] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 201-202, 627 (1999).

Références

- [35] Jihui Lang, Qiang Han, Changsheng Li, Jinghai Yang, Xue Li, Lili Yang, Dandan Wang, Hongju Zhai, Ming Gao, Yongjun Zhang, Xiaoyan Liu, Maobin Wei, *J. of Applied Surface Science* 256, 3365–3368 (2010).
- [36] N. Boulares : Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine (Algérie) (2003).
- [37] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *App. Phys. Lett.*, 79,943 (2001).
- [38] V. Wagon, *Optical Properties of Semiconductors Quantum Dots*, Springer Tracts in Modern Physics, Berlin (1996).
- [39] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo and T. Steiner, Recent progress in processing and properties of ZnO, Superlattices and Microstructures, Vol.34 (1-2), pp. 3-32 (2003).
- [40] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Application", second edition (Oxford).
- [41] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2981 (1995).
- [42] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci. & Tech.*, 70, 2230 (1997).
- [43] T. R. Rubin, J. G. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J. Am. Chem.*, 57, 2850 (1953).
- [44] M. C. Markham, M. C. Hanan, S. W. Evans., *J. Am. Chem. Soc.*, 76,820 (1954).
- [45] H. Woshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 428 (1995).
- [46] Yasua Iida, *AIST Today*, 3, 14 (2003).
- [47] J. C. Valmalette, L. Lemaire, G. L. Hornyak, J. Dutta and H. Hofmann : *Analisis* 24 (6) ; M 7-25 (1996).
- [48] M. Wautelet : *Les nanotechnologie*. Dunod, Paris (2003).
- [49] J.A. Monty Claude, *Nanomaterials: "the state of the art"*. High. Temp. Chem. Processes Vol.3, p 467-480 (1994).
- [50] G.C. Hadjipanayis and R.W. Siegel, "Nanophase Materials "Synthesis – Properties – Applications", Serie E: Applied Science, Vol.260, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Proceedings of NATO advanced study institute on Nanophase Materials "Synthesis –Properties–Applications", Corfu, Greece 20 June –2Juillet (1993).
- [51] J.E. Bowen, K. Tari, V.L. Cohin, R.P. Alivisatas; *J. Phys. Chem.* 98, 4109 (1994).
- [52] M. G. Bawendi, A. R. Konan, M. L. Stengewald, L. E. Brus; *J. Chem. Phys.* 91 (1989).
- [53] S. J. Xuand, S. J. Chua, B. liu, L. M. Gan, C. H. Chew, G. Q. Xu ; *Appl. Phys. Lett.* 73, 427 (1998).
- [54] E. J. C. Dawnay, M.A. Fardad, M. Green, E. M. Yeatman; *J. Mater. Res.* 12, 30 (1997).
- [55] N. Pinna, K. Weiss, J. Urban, M. P. Pileni; *Adv. Mater.* 13, 4 (2001).

Références

- [56] D. Nsheva, C. Raptis, Z. Levi, Z. Popovic, I. Hinic ; J. of Luminescence 82, 233,16(1999).
- [57] K. Senthil, D. Mangalaraj, S. K. Narayandass, Appl. Surface Science 169-170, 476 (2001).
- [58] Y. Leprince, G.Y. Wang, X.Z. Zhang, D.P. Yu, Journal of Crystal Growth, 287, 89 (2006).
- [59] Y.J. Xing, Z.H. Xi, Z.Q. Xue, X.D. Zhang, J.H. Song, R.M. Wang, J. Xu, Y. Song, S.L. Zhang, D.P. Yu, Applied Physics Letters, 83, 1689 (2003).
- [60] P.X. Gao, Z.L. Wang, Applied Physics Letters, 84, 2883 (2004).
- [61] P.X. Gao, Y. Ding, W.J. Mai, W.L. Hughes, C.S. Lao, Z.L. Wang, Science, 309, 1700 (2005).
- [62] X.Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, Z.L. Wang, Science, 303, 1348 (2004).
- [63] A.A. Guzelian, U. Banin, A.V. Kadavanich, X. Peng, A.P. Alivisatos; Appl. Phys. Lett. 69, 10 (1996).
- [64] U.E.H. Laheld, G. T. Einevoll; Phys. Rev. B 55, 8 (1997).
- [65] R. H. Kodama, A. E. Nash, F. E. Spada, and A. E. Berkowitz: NATO Advanced Study Institute on Nanophase Materials, G. C. Hadjipanayis and R. W. Seigel (eds.), Kluwer Academic Publishers: 101 (1994).
- [66] P. Costa: Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux Métalliques, M 4027.
- [67] A. Rouanet, G. Pichlin, C. Roucan, E. Snoech and C. Monty: Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands Series E: Applied Science 260: 85 (1994).
- [68] A. Ekimov: Journal of luminescence 70: 1-20 (1996).
- [69] A. Ejiri and A. Hatano: Ins. Phys. Conf. ser., 193: 77 (1992).
- [70] Bardshey, D. T. J. Hurle and J. B. Mullin: Crystal growth a Tutorial approach, N. Holland (1979).
- [71] C. W. Bunn and H. Emmett: Discussions of the Faraday Society 5: 119-132 (1949).
- [72] C. W. Bunn: Discussions of the Faraday Society 5: 132-144 (1949).
- [73] S. Zerfoss, L. R. Johnson and P. H. Egli: Discussions of the Faraday Society 5: 166-172 (1949).
- [74] A. N. Holden: Discussions of the Faraday Society 5: 312-315 (1949).
- [75] A. E. Ramanov: Properties of the defects in nanostructured materials, Russian Academy of sciences, Polytechniches kaja 26, St. Petersburg, Russia.

Références

- [76] S. Hingorani, D.O. Shah and M.S.Multani, 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) pp. 461-467 (1995).
- [77] Y.-M. Chiang, E.B. Lavik, I. Kosacki, H.L. Tuller and J.Y. Ying, Size effect on the electronic properties of doped and undoped ceria., *J.Electroceramics*, Vol.1(7), pp.7-14, 1997.
- [78] C. J. A. Monty ; *Nanomaterials : The State of the art*, CNRS/LEA Simap Font. Romeu.
- [79] C. Falah, L. Smiri-Doguy, A. Driss and T. Jouini: *Journal of Solid State* 141: 486-491, N°SC987999 (1998).
- [80] K. K. Nanda and S. N. Sahu: *Solid State Communications* III (12): 671-674 (1999).
- [81] P. Andre : *Thèse de doctorat, Université Paris et Marie Curie (Paris VI)* (2001).
- [82] A. H. Nicola and K. Birgitta Whaley: *Chemical Physics* 210 (1-2): 117-133 (1996).
- [83] V. Vaicaitis : *Optics Communications* 209 (4-6) : 485-490 (2002).
- [84] M. A. Chamarro, V. Voliotis, R. Grousson, P. Lavallard, T. Gacoin , G. Counio, J. P ; Boilt and R. Cases: *Journal of Crystal Growth* 159 (1-4): 853-856 (1996).
- [85] H. Haug : *Quantum theory of optical and electronic properties of semiconductors*. Edition Sigapour (1992).
- [86] A.S. Perl, *Am. Ceram.Soc. Bull.*, 73, 140 (1994).
- [87] K. Mukae, *Ceramic Bulletin*, 66, 1329 (1987).
- [88] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, *Phys.Rev.*, B 50, 10715 (1994).
- [89] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, *Intergrated Ferroelectrics*, 17, 339(1997).
- [90] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, *J.App.Phys.*, 85, 2595 (1999).
- [91] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, *IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control*, 481, 249 (2001).
- [92] J. Muller, S. Weissenrieder, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349, 380 (1994).
- [93] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, *J. Mater. Sc.*, 29 (1994).
- [94] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H. Koinuma, and M. Kawasaki. *J. App. Phys.*, 94, 7768 (2003).
- [95] J.F. Guillemoles, A. Lusson, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, *Advanced Material*, 6, 379 (1994).

Références

- [96] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2, 418 (1999).
- [97] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, *Mat. Sci. Eng.*, B75, 190 (2000).
- [98] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, 451-452, 212 (2004).
- [99] E.M. Bachari, S. Ben Amor, G. Baud, M. Jacquet, *Mat. Sci. Eng.*, B79, 165 (2001).
- [100] S. Giancaterina, S. Ben Amor, G. Baud, J.L. Gardette, M. Jacquet, C. Perrin, A. Rivaton, *Polymer*, 43, 6397 (2002).
- [101] H. Anma, Y. Yoshimoto, M. Tanaka, H. Takatsuka. Y. Hatanaka, *Jpn. J. App. Phys.*, 40, 6099 (2001).
- [102] E. Fortunato, P. Nunes, D. Costa, D. Brida, I. Ferreira and R. Martins, *Vacuum*, 64, 233 (2002).
- [103] E. Fortunato, A. Gonçalves, V. Assunção, A. Marques, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira, R. Martins, *Thin Solid Films*, 442, 121 (2003).
- [104] L. Cot, A. Ayral, J. Durand, C. Guizard, N. Hovnanian, A. Julbe, A. Larbot, *Solid State Sciences* 3(2) 313 (2000).
- [105] M. Shane and M. L. Mecartney, *J. of Non-Crys. Solids*, 91, 262 (1987).
- [106] R. Di Maggio, P. Scardi and A. Tomasi, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 180 (1990).
- [107] S. Randall Holmes-Farley and L. C. Yanyo, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 180 (1990).
- [108] D.J. Taylor, B.D. Fabes et M.G. Steinthal, *Mat. Res. Soc. Proc.*, 180, 1047 (1990).
- [109] C. Guizard, *Ecole d'été sol-gel*, Tome 1. Centre National de le recherche Scientifique, Oleran 15-20 septembre (1991).
- [110] Alain C. Pierre, *Sol-gel processing of ceramic poxders*, *Ceramic Bulletin*, Vol. 70, N° 8, pp. 1281 (1991).
- [111] Turner Carl-W., *Sol-gel process principales and applications*, *Ceramic Bulletin*, Vol. 70. N° 9, pp. 1487-1490(1991).
- [112] M. Bathat thèse de Doctorat, Lyon (1992).
- [113] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, *J. Mater. Chem.* 7, 859 (1997).
- [114] J. P. Poilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Lévy et J.-P. Galaup. *Images de la physique*, 44 (1998).
- [115] D. Gallagher and T. A. Ring: *Sol-gel processing of ceramic films*, *Chimia* 43, 298 (1989).
- [116] E. J. A. Pope and J. D. Machenzie: *J. of Non-Crisalline Solids* 87, 185 (1986).
- [117] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez: *Prog. Solids St. Chem.* 18, 259 (1988).

Références

- [118] C.J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P.R. Shunkand and C. S. Ashley, *J. Ceram. Soc. Japan* 99, 862 (1991).
- [119] D. E. Bornside, C.W. Macosco, L.E. Scriven, *J. Imaging Technol.* 13, 122, (1987).
- [120] J. Brincker, G. W. Scherer, *Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing*: Academic Press (1990).
- [121] S. Bandyopadhyay, G.K. Paul, R. Roy, S.K. Sen, S. Sen, *Materials Chemistry and physics* 74, 83–91(2002).
- [122] Xu Zi-qinag, Deng Hang, Li Yan and Cheng Hang, *Materials Science in semiconductors Processing* 9, 132-135 (2006).
- [123] Zhifeng Liu, Zhengguo Jin, Wei Li and Jijun Qiu, *Materials Letters* 59, 3620-3625 (2005).
- [124] T. Ait Ahcen, Thèse de doctorat d'état, *Elaboration, étude nanostructurale et propriétés électriques de nanomatériaux du système ZnO-Bi₂O₃*, Algérie (2007).
- [125] A. Moustaghfir, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, (2004).
- [126] P. Scherrer, *Göttinger Nachr.*, 2, 98 (1918).
- [127] A. Othmani, J. C. Plent, E. Berstien, C. Bovier, J. Dumas, P. Riblet P. Gilliot, R. levy, J. B. Grun ; *J. of Crystal growth* 144, 141 (1994).
- [128] G.D. Gilliland, *Photoluminescence Spectroscopy of crystalline semiconductors*, *Material Science and Engineering R : Reports*, Elsevier Science S.A. (1997)
- [129] B.G. Yacobi and D.B. Holt; *Cathodoluminescence Microscopy of inorganic Solids* Ed. Plenum Press, New York and London (1990).
- [130] Xu Zi-qiang, Deng Hong, Li Yan and Cheng Hang ; *Materials Science in semiconductors Processing* ; 9, 132-135 (2006).
- [131] M. Verde et al., *J. Colloid Interface Sci.* (2011),
- [132] Zebo Fang, Yinyue Wang, Dayin Xu, Yongsheng Tan and Xueqin Liu; *Optical Materials* 26, 239–242 (2004).
- [133] B.D. Ngoma, O. Sakho, N. Manyala, J.B. Kana, N. Mlungisi, L. Guerbous, A.Y. Fasasi, M. Maaza and A.C. Beye; *Applied Surface Science* 255, 7314–7318 (2009).
- [134] X.P. Peng, H. Zang, Z.G. Wang, J.Z. Xu, Y.Y. Wang, *J. Lumin.* 128, 328 (2008).
- [135] P.S. Xu, Y.M. Sun, C.S. Shi, F.Q. Xu, H.B. Pan, *Sci. China A* 44, 1174 (2001).
- [136] Y.M. Sun, Ph.D. thesis, University of Science and Technology of China. July, (2000).
- [137] A. B. Djurisic, Y. H. Leung, K. H. Tam, L. Ding, W. K. Ge, H. Y. Chen, and S. Gwo. *Appl. Phys. Lett.* 88, 103-107 (2006).

Références

- [138] V. A. L. Roy, A. B. Djuricic, W. K. Chan, J. Gao, H. F. Lui, and C. Surya. *Appl. Phys. Lett.* 83, 141 (2003).
- [139] W. S. Shi, B. Cheng, L. Zhang, and E. T. Samulski. *J. Appl. Phys.* 98, 083502 (2005).
- [140] D. Wang, H. W. Seo, C. C. Tin, M. J. Bozack, J. R. Williams, M. Park, N. Sathisuksanoh, A. J. Cheng, and Y. H. Tzeng. *J. Appl. Phys.* 99, 113509 (2006).
- [141] J. P. Richters, T. Voss, D. S. Kim, R. Scholz, and M. Zacharias. *Nanotechnology* 19, 305202 (2008).
- [142] A. B. Djuricic and Y. H. Leung, *Small* 2, 944 (2006).
- [143] C. M. Jin, R. J. Narayan, and R. J. Narayan. *J. Appl. Phys.* 98, 083707 (2005).
- [144] The-Long Phan, S.C.Yu,R.Vincent, N.H. Dan andW.S. Shi. *J. Lumin.*, 130, 1142-1146 (2010).
- [145] N. O. Korsunskaya, L. V. Borkovskaya, B. M. Bulakh, L. Y. Khomenkova, V. I. Kushnirenko, I. V. Markevich, *J. Lumin.* 102-103, 733 (2003).
- [146] N. Y. Garces, L. Wang, L. Bai, N. C. Giles, L. E. Halliburton, G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.* 81, 622 (2002).
- [147] R. Dingle, *Phys. Rev. Lett.* 23, 579 (1969).
- [148] J.-H. Lee et al., *Journal of Crystal Growth* 247, 119–125 (2003).

Elaboration by means of Different Methods and Optical study of Pure and doped by different oxides of ZnO nanocrystalline powders

Abstract

Compared to materials called conventional, nanomaterials exhibit new physical properties which open promising perspectives in terms of application, whether in the field of magnetism, mechanics, catalysis and optics. This sparked our interest but with a certain demarcation compared to previous studies, carried out almost all on the ZnO thin films. The novelty is that our study was focused on zinc oxide nanopowder in order to develop and investigate the structural and optical properties and also the morphology of these nanopowders.

For this purpose we have developed a range of samples by adopting chemical sol-gel method, an inexpensive method and easy to implement, by varying several parameters: the chemical nature of the precursors and their concentrations, time and temperature gelling and the doping concentration of aluminum, as a dopant selected in this study.

The investigation was conducted by: X-ray diffraction, SEM, AFM, PL, UV-visible and IR.

The results showed that the powders obtained from the two sets of precursors have a hexagonal (wurtzite), a nanometer grain size and are solid solutions, where there appears no new phase.

The size is smaller for ZnO powders from series 1 with better crystallinity compared to powders from series 2.

Doping of ZnO nanopowders with aluminum showed a decrease in grain size and an increase in the energy of the band gap E_g with the dopant concentration for both series. The study by scanning electron microscopy showed that the appearance of the powders of the two series is completely different.

The set 1 shows a sheets shape aspect, where the surface decreases and the thickness increases with the increase of Al doping. This is not the case for the set 2 where we see a kind of rocks whose size decreases with the increase of doping concentration to become downright pebbles. The AFM has informed us about the roughness of surfaces that are not to be rough for both series.

The photoluminescence analysis showed emissions in the visible and UV range (1.8-3.6 eV) for the two sets of precursors. For the Set 1 the most intense peaks concern the concentration of 10% Al, with a clear difference for the peaks relating to the blue and violet emission. On the other hand for the second set the most intense peaks are due to powders doped with 1% Al, while those of 10% Al are less intense.

In conclusion we can say that the nanopowders of the first set of precursors showed a good structural quality and spectroscopic and optical ability responding favorably to our aspirations for the application of these powders in optoelectronics.

التحضير بطرق مختلفة والدراسة الضوئية للمساحيق النانوبلورية لأكسيد الزنك النقي والمطعم بأكاسيد مختلفة

مقارنة بالمواد التقليدية، فإن المواد النانومترية تعطي خصائص فيزيائية جديدة، تفتح آفاقا واعدة من حيث التطبيق، سواء في مجال المغناطيسية، الميكانيك، التحفيز والضوء. الشئ الذي أثار اهتمامنا، مع بعض التميز مقارنة بالدراسات السابقة المنصبة غالبا على الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO، الجديد هو أن دراستنا تركز على أكسيد الزنك على شكل مسحوق نانومتري وذلك بهدف تحضير ودراسة الخصائص البنيوية، الضوئية والمورفولوجية لهذه المساحيق النانومترية، لهذا قمنا بتحضير مجموعة من العينات باعتماد طريقة sol-gel، وهي طريقة غير مكلفة وسهلة التنفيذ، وقد قمنا بتغيير معايير عديدة: الطبيعة الكيميائية للمواد الأولية وتركيزها، زمن ودرجة حرارة التبلور ونسبة المطعم الألمنيوم AI المستعمل في هذه الدراسة.

أجريت الدراسة باستعمال: انعراج الأشعة السينية RX، المجهر الإلكتروني الماسح MEB، المجهر ذو القوة الذرية AFM، الاشعاع الضوئي PL، أشعة فوق الحمراء IR وفوق البنفسجي-المرئي UV-Vis.

أظهرت النتائج، التي تم الحصول عليها من دراسة مساحيق محضرة باستعمال مجموعتين من المواد الأولية، أنها محاليل صلبة ذات بنية سداسية (wurtzite)، وذات بعد حبيبي من رتبة النانومتر. سجلنا أصغر بعد حبيبي لمساحيق أكسيد الزنك للسلسلة 1 من المواد الأولية مع أفضل تبلور وذلك مقارنة بمساحيق سلسلة 2. أظهرت نتائج تطعيم أكسيد الزنك بالألمنيوم نقصانا في البعد الحبيبي وزيادة في طاقة المجال الممنوع بزيادة تركيز المطعم AI لكل من السلسلتين.

الدراسة عن طريق المسح الإلكتروني تظهر أن شكل مساحيق كل من السلسلتين مختلف تماما. بحيث السلسلة 1 تظهر على شكل أوراق، مساحة سطحها تتناقص مع زيادة تركيز المطعم AI عكس السمك الذي يتزايد.

أما بالنسبة لسلسلة 2 فنحن بصدد وجود أحجار حجمها يتناقص مع زيادة تركيز المطعم لتصبح حصى. الدراسة ب AFM تنبأنا عن شكل الأسطح بحيث تبين أن هذه الأخيرة ملساء وغير خشنة وذلك لكل من مساحيق السلسلتين.

بين التحليل بالإشعاع الضوئي ظهور انبعاثات في المجال المرئي (1,8 - 3,6 eV) وما فوق البنفسجي لكل من مساحيق السلسلتين. في السلسلة الأولى القمم الأكثر شدة تظهر من أجل التركيز 10% من الألمنيوم، مع وجود فرق واضح بالنسبة للانبعاثات المتعلقة بالأزرق والبنفسجي. في حين أنه في السلسلة 2 القمم الشديدة سجلناها للمساحيق المطعمة ب 1% من الألمنيوم.

في الختام يمكن القول أن مساحيق السلسلة الأولى من المواد الكيميائية الأولية أظهرت نوعية بنيوية جيدة وقدرة طيفية وضوئية تستجيب لتطبيقاتنا في تطبيق هذه المساحيق في صناعة الإلكترونيات الضوئية.

Elaboration par Différentes Méthodes et étude optique de Nanopoudres de ZnO pur et dopé par différents oxydes

Résumé :

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

Pour cela nous avons élaboré une panoplie d'échantillons en adoptant la méthode chimique sol-gel, une méthode peu coûteuse et facile à mettre en œuvre, en faisant varier plusieurs paramètres : la nature chimique des précurseurs et leurs concentrations, le temps et la température de gélification ainsi que le taux de dopage par l'aluminium, choisi comme dopant dans cette étude. L'investigation a été réalisée par : diffraction des rayons X, MEB, AFM, PL, UV-visible et IR.

Les résultats ont montré que les poudres obtenues à partir des deux séries de précurseurs ont une structure hexagonale (würtzite), sont d'un ordre nanométrique et sont des solutions solides où n'apparaît aucune nouvelle phase.

La taille est plus petite pour les poudres de ZnO issues de la série 1 avec une meilleure cristallinité comparativement aux poudres issues de la série 2.

Le dopage des nanopoudres de ZnO avec l'aluminium a montré une diminution de la taille des grains et une augmentation de l'énergie E_g de la bande interdite avec la concentration du dopant, pour les deux séries.

L'étude par microscopie électronique à balayage a montré que l'aspect des poudres des deux séries est complètement différent. La série 1 présente un aspect ayant une forme de feuillets, dont la surface diminue avec l'augmentation du taux de dopage en Al et dont l'épaisseur augmente. Ce qui n'est pas le cas pour la série 2 où on est en présence d'un genre de galets, dont la taille diminue avec l'augmentation du taux de dopage pour devenir carrément de petits cailloux. La AFM nous a informé sur la rugosité des surfaces, qui se trouvent être non rugueuses pour les deux séries.

L'analyse par photoluminescence a révélé des émissions dans le domaine visible (1.8-3.6 eV) pour les deux séries de précurseurs. Pour la série 1 les pics les plus intenses concernent la concentration de 10% d'Al, avec une nette différence pour les pics relatifs à l'émission bleue et violette. Par contre pour la 2^{ème} série les pics les plus intenses sont dus aux poudres dopées à 1% d'Al tandis que ceux relatifs à 10% d'Al sont les moins intenses. En conclusion nous dirons que les nanopoudres de la première série des précurseurs révèlent une bonne qualité structurale et une aptitude spectroscopique et optique répondant favorablement à nos aspirations pour l'application de ces poudres dans le domaine optoélectronique.