

**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

**Préparation et étude électrique de
poudres nanocristallines de ZnO pur
et dopé par différents oxydes**

**Par
SALIHA HAMDELOU**

SOUTENUE LE : 06 / 04 / 2017

Soutenu devant un Jury composé de :

Bdjadar Smail	Prof	Université des Frères Mentouri Constantine	Président
Guergouri Kamel	Prof	Université Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi	Directeur de thèse
Diaf Madjid	Prof	Université Badji Mokhtar Annaba	Examineur
Boulares Nora	MC	Université des Frères Mentouri Constantine	Examineur
Ghers Mokhtar	Prof	Université Badji Mokhtar Annaba	Examineur
Kerbache Tahar	Prof	Université des Frères Mentouri Constantine	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'Université Mentouri, Constantine, au sein du laboratoire Physique-Chimie des Semiconducteurs, Université Constantine, Algérie.

Je remercie Dieu pour m'avoir donné le courage, la patience et la force pour réaliser ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, **M. kamel Guergouri**, Professeur à l'université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi, Algérie, pour les conseils et les sages orientations qu'il m'a donné tout au long de ce travail. Pour l'intérêt et l'attention qu'il a continué à prêter à mes recherches. Ses encouragements ont contribué à l'aboutissement de cette thèse. Je garderai aussi en mémoire l'humanité et la générosité qui le caractérise et dont il a fait preuve à mon égard durant ces années.

Je tiens à remercier, **M. Boudjadar Smail** Professeur à l'université des frères Mentouri-Constantine, d'avoir accepté la présidence du jury.

J'exprime également mes remerciements aux Madame le docteur **Boulares Nora**, Professeur **Diaf Madjid**, Professeur **Ghers Mokhtar** et Professeur **Kerbache Tahar** de m'avoir fait le plaisir de s'intéresser à mes travaux en acceptant de faire partie du Jury de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements au Professeur **Slimane Achoure** directeur du laboratoire des céramiques à l'Université de Constantine de m'avoir permis de réaliser le frittage et les mesures de la densité dans son laboratoire, il trouve ici ma gratitude. Merci également à vous tous, membres du laboratoire des céramiques pour avoir su m'accueillir dans un environnement de travail encourageant et amusant.

Mes sincères remerciements vont également à **M. Idris Metref**, Maître de recherche au Centre de Recherche de Draraia, Alger, pour m'avoir aidé à réaliser des spectres de Diffraction des Rayon X et les mesures électriques au Centre de Recherche Nucléaire, Alger.

Mes vifs remerciements s'adressent également à Mme. **N. Karouche** et W. Djerboub pour les analyses IR.

Enfin, J'exprime mes chaleureux remerciements à toute ma famille, ma mère, mon mari, mes frères et mes sœurs pour leur soutien moral et matériel.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I: Etude bibliographique	
Introduction.....	4
I.1. Généralités sur les nanomatériaux	5
I.1.1.1 Définition	5
I.1.1.2 Formes des nanomatériaux	5
I.1.2 Méthodes de synthèse des nanomatériaux	7
I.1.2.1 Concept des méthodes : ascendante « Bottom-up»	7
et descendante « Top-down »	7
I.1.2.2 Procédés par voie physique	9
I.1.2.3 Procédés par voie chimique	9
I.1.2.4 Procédés par voie mécanique	9
I.1.3 Propriétés spécifiques des nanomatériaux.....	9
I.1.3.1 Confinement quantique	11
I.1.3.2 Taille des grains et énergie de surface	12
I.1.4 Application des nanomatériaux	13
I.1.5 Applications des nanoparticules de ZnO	14
I.2. Généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO)..	16
I.2.1 Propriétés structurales de l'oxyde de Zinc	16
I.2.2 Propriétés chimiques et catalytiques de l'oxyde de zinc	19
I.2.3 Propriétés optiques	21
I.2.3.1 Structure de bande.....	21
I.2.3.2 Propriétés électro-optiques.....	22
I.2.4 Propriétés électriques	23

I.2.5 Concepts et types de varistances	24
I.2.5.1 Comportement non ohmique, effet varistance	25
I.2.5.2 Principe de fonctionnement d'une varistance à base de ZnO	28
I.2.5.3 Les facteurs les plus influents sur le comportement de non-linéarité	30
I.2.5.3.1 Taille des grains et effet varistance	30
I.2.5.3.2 Effet de la microstructure sur l'effet varistance	32
I.2.6 Rôle des différents dopants sur l'effet varistances	34
I.2.7 Influence d'oxyde de cobalt Co_2O_3 sur l'effet varistances	36
 Chapitre II: Elaboration et techniques de caractérisations	
II.1 La voie Sol-Gel.....	39
II.1.1 Généralité sur la technique Sol-Gel.....	39
II.1.2 Voies du procédé Sol-Gel.....	40
II.1.2.1 Voie colloïdale	40
II.1.2.2 Voie polymérique.....	42
II.1.3 Principales étapes de la transition Sol-Gel.....	45
II.1.4 Paramètres influençant l'évolution des réactions.....	46
II.1.5 Avantages et inconvénients de la méthode sol-gel.....	50
II.2 Elaboration de nanopoudres de ZnO pur et dopé par le cobalt (Co)...	50
II.2.1 Précurseurs utilisés	50
II.2.2 Première méthode.....	51
II.2.2.1 Conditions expérimentales.....	52
II.2.2.2 Influence de la concentration.....	53
II.2.2.3 Influence de la température de gélification.....	53
II.2.2.4 Influence du temps de gélification.....	53

II.2.2.5 Elaboration de ZnO dopé par le cobalt (Co).....	54
II.2.3 Deuxième méthode.....	56
II.2.3.1 Influence du pourcentage du dopant.....	57
II.2.3.2 Influence de la température de calcination.....	58
II.2.4 Frittage des varistances de ZnO pur et Zn-Co-O.....	58
II.3 Techniques de caractérisation.....	60
II. 3.1 Diffractions des rayons X (DRX)	60
II. 3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	63
II.3.3 Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	64
II.4 Détermination des paramètres de frittage.....	67
II.4.1 Retrait relatif et perte de masse.....	67
II.4.2 Détermination des densités	67
II.5 Mesures électriques I(V).....	69

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1Caractérisation des nanopoudres de ZnO pur et dopé par le Cobalt..	71
III.1.1 Poudres obtenues par la première méthode.....	74
III.1.1.1 Caractérisation par Diffraction des Rayons X.....	74
III.1.1.1.1 Effet des paramètres de préparation sur la poudre de ZnO pur.....	74
III.1.1.1.1.1 Effet de la concentration des précurseurs.....	74
III.1.1.1.1.2 Effet de la température de gélification.....	80
III.1.1.1.1.3 Effet du temps de gélification.....	83
III.1.1.1.2 Caractérisation des nanopoudres de ZnO dopées au cobalt (Co).....	87
III.1.1.1.2.1 Effet de la concentration de Co sur la taille des grains.....	87

III.1.1.1.2.2	Energie du gap des nanopoudres de ZnO pur et dopés.....	92
III.1.1.1.2.3	Effet de la température de calcination sur la taille des grains.....	93
III.1.2	Poudres obtenues par la deuxième méthode.....	98
III.1.2.1	Caractérisation par diffraction des rayons X.....	98
III.1.2.1.a	Spectre de diffraction de ZnO pur.....	98
III.1.2.1.b	Spectre de diffraction de ZnO dopé par le Co.....	99
III.1.2.1.b.1	Effet de la concentration du dopant.....	99
III.1.2.1.b.2	Effet de la température de calcination.....	105
III.1.3	Comparaison entre les poudres élaborées par les deux méthodes.....	109
III.1.4	Analyse par infrarouge (IR).....	110
III.1.4.1	ZnO pur.....	110
III.1.4.2	ZnO dopé par le cobalt (Co).....	111
III.1.5	Caractérisation des poudres par microscopie électronique à balayage (MEB).....	113
III.2	Caractérisation des varistances de ZnO dopé par Co.....	114
III.2.1	Effet de la concentration de Co.....	116
III.2.1.a	Observation par Microscope Electronique à balayage (MEB).....	116
III.2.1.b	Densité, Perte de masse et Retrait relatif.....	117
III.2.1.C	Mesures électriques Courant-Tension.....	119
III.2.2	Effet de la taille des grains des poudres.....	121
III.2.2.a	Observation par Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	121
III.2.2.b	Densité, Perte de masse et Retrait relatif.....	122
III.2.2.C	Mesures électriques Courant-Tension.....	124
III.2.3	Effet de la température de frittage.....	126

III.2.3.a Observation par MEB.....	126
III.2.3.b Densité, Perte de masse et Retrait relatif.....	128
III.2.3.C Mesures électriques Courant-Tension.....	130
III.2.4 Frittage conventionnel.....	135
III.2.4.a Observation par MEB.....	135
III.2.4.b Densité, Perte de masse et Retrait relatif.....	136
III.2.3.C Mesures électriques Courant-Tension.....	138
III.2.5 Comparaison entre frittage par Micro-ondes et frittage conventionnel.....	139
III.2.5.1 Paramètres de frittage.....	139
III.2.5.2 Propriétés Courant-Tension.....	141
Conclusion et perspectives.....	143
Annexe : Rappel sur le frittage.....	146
1 Définition du frittage.....	146
2 Etapes de frittage.....	147
3 Types de frittage.....	148
4 Mécanismes de frittage.....	148
5 Différents paramètres influent sur le frittage.....	149
6 Méthodes de frittage.....	152
7 Frittage de varistances à base de ZnO.....	153

Références

Introduction Générale

Introduction générale

La nanotechnologie, les nanomatériaux sont devenus de nos jours les mots clefs de presque tout développement technologique, et cela à cause de leurs propriétés extraordinaires ayant ouvert d'innombrables domaines d'application dans divers domaines.

Depuis environ une trentaine d'années les chercheurs ont fait des efforts considérables pour développer et explorer le comportement des nanomatériaux, qu'ils prennent la forme de particules, de couches minces ou d'échantillons massifs. En effet, à partir de propriétés bien connues, les recherches sont arrivées à réaliser une avancée fulgurante quant à l'amélioration des propriétés de ces matériaux et même à découvrir de nouvelles propriétés. Tout cela a été possible grâce à la diminution sans cesse grandissante de la taille de grains des matériaux, atteignant des dimensions de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Ces propriétés englobent presque tous les domaines d'intérêt technologique, tels que les domaines électrique, magnétique, chimique, mécanique etc...

Deux objectifs principaux sont visés dans l'élaboration des nanomatériaux ; le premier vise à obtenir un matériau massif à partir de la méthode appelée « **Bottom-up** », qui consiste à synthétiser des poudres nanométriques soumises à une consolidation et une densification pour obtenir un matériau massif, le deuxième vise à obtenir un matériau massif microcristallin dont la taille des grains est très petite, le procédé utilisé est appelé « **Top-down** » ; il consiste à affiner la taille de grains d'un matériau massif microcristallin par déformation sévère.

Le but principal de notre recherche était d'élucider la relation entre la miniaturisation et les propriétés électriques de varistances nanostructurées à base d'oxyde de Zinc « ZnO ».

En s'attendant à une avancée technologique impressionnante dans les propriétés des varistances, les chercheurs se sont penchés plus particulièrement sur les varistances à base d'oxyde de zinc à cause de leurs propriétés physiques et chimiques pouvant améliorer les caractéristiques des varistances ainsi que nombre d'autres composants.

Les caractères électro-optiques, les propriétés piézoélectriques, la stabilité électrochimique et la nature non-toxique de ce composant, sont autant de paramètres le rendent très demandé dans divers domaines technologiques.

Dans le domaine des varistances, ZnO possède une résistance variable en fonction de la tension appliquée à ces bornes, un fort coefficient de non-linéarité, prenant des valeurs très proches de 100 [1] et une faible perte sous tension de service. Ces doivent être optimisés pour utiliser les varistances à base de ZnO comme : parafoudre pour les lignes de réseaux

électriques, comme protecteur d'appareils électroménagers domestiques contre les surtensions [2] etc...

La clé du bon fonctionnement des varistances réside dans la maîtrise des joints de grains et la répartition des dopants. Il est bien établi [3],[4] que le comportement électrique des varistances est le résultat d'un réseau de joints de grains où chaque joint présente un comportement électrique différent d'une part, et que les propriétés des varistances ne deviennent performantes que si la distribution des dopants est homogène et que la microstructure est régulière. Plus le nombre de joints augmente, ou bien que la taille des grains est fine, plus les caractéristiques sont améliorées.

Obtenir de bonnes varistances passe nécessairement par la maîtrise de l'élaboration de celles-ci, qui passe par les étapes suivantes : élaboration des poudres, mise en forme, frittage, usinage, et enfin étude des propriétés. Le contrôle et la maîtrise de toutes ces étapes permettent l'obtention de microstructures appropriées conduisant à la réalisation de varistances avec un bon comportement électrique.

Le travail réalisé dans cette thèse avait pour but l'élaboration et la caractérisation d'un type de varistances à base d'oxyde de zinc dopé par le Cobalt (Co), afin d'explorer le comportement de ces varistances dans le cas où celles-ci sont fabriquées à partir de poudres de taille de grains nanométriques. Pour ce faire des nanopoudres sont préparées en utilisant la méthode sol-gel. Le produit obtenu est soumis à un frittage réalisé par deux méthodes : le frittage par Micro-ondes et le frittage conventionnel.

Le frittage par micro-ondes est connu pour être une technique de frittage prometteuse. En effet, ce procédé présente comme avantages une réduction de la durée des traitements thermiques et un gain énergétique important par rapport aux procédés conventionnels. Cependant malgré ces avantages, le frittage micro-ondes n'est pas totalement maîtrisé jusqu'à nos jours, et les principales raisons sont la difficulté rencontrée dans le contrôle du processus de frittage et la compréhension très superficielle de ce qui se passe réellement dans le matériau lorsqu'il est chauffé en présence de micro-ondes.

Le manuscrit est rédigé en trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous avons rappelé quelques généralités concernant les nanomatériaux, puis nous avons présenté les propriétés les plus importantes de l'oxyde de zinc telles que : la structure, les propriétés optiques, chimiques, électriques, ect..., puis nous avons décrit les varistances à base de ZnO et plus particulièrement nous avons mis l'accent sur l'importance de la taille des grains et la microstructure et ses effets sur les performances de la

varistance. Ce chapitre est terminé en évoquant le rôle du cobalt pour améliorer les caractéristiques I(V) des varistances à base de ZnO.

Le deuxième chapitre a été consacré à présenter les différents procédés de synthèse (Sol-Gel) et résume les principales techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des poudres et des varistances élaborées.

Les résultats expérimentaux obtenus et les différentes caractérisations microstructurales et électriques de différentes varistances, en plus des interprétations sont regroupés dans le troisième chapitre.

Le tout est terminé par une conclusion et des perspectives.

Chapitre I

Etude bibliographique

Etude bibliographique

L'oxyde de zinc (ZnO) pur ou dopé par d'autres éléments ou oxydes est connu comme étant un oxyde très prometteur dans les nouvelles technologies, car il présente une gamme de propriétés très variée, d'intérêt pratique considérable. ZnO présente, en plus d'innombrables caractéristiques, des propriétés piézoélectriques, un caractère électro-optique, une stabilité électrochimique et un aspect non-toxique.

Les principales applications de l'oxyde de zinc sont encore situées jusqu'à maintenant dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique (peintures, crèmes solaires, pansements dentaires,). Dès les années 1920, ZnO était également utilisé comme un transducteur dans les récepteurs des premières radios sans fil (effet piézoélectrique). Il est utilisé aussi dans l'électronique pour protéger les dispositifs électroniques contre les surtensions (effet varistance), et il est également le matériau de base pour la fabrication des détecteurs de gaz et des guides d'ondes optiques.

D'autre part ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite (3.4 eV à température ambiante) et à forte liaison excitonique (60 meV), ce qui rend ce matériau très important pour des applications en optoélectronique, par exemple dans le domaine Ultra-violet autour de 374 nm à la température ambiante, il est vu comme un concurrent direct de GaN.

Les caractères les plus importantes de ZnO, sont :

- ✓ La plus grande énergie de liaison excitonique parmi tous les semi-conducteurs (60 meV à 550 K).
- ✓ Une mobilité μ de dérive qui sature à des champs plus élevés que GaN (le matériau le plus attractif pour les dispositifs à haute fréquence).
- ✓ Une conductivité thermique élevée ($\sigma = 0.54 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$).
- ✓ Un effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$), le plus élevé de tous les semi-conducteurs.
- ✓ Un module de cisaillement très élevé ($\sim 45.5 \text{ GPa}$), ce qui donne une stabilité très grande au crystal.

En plus de cela, ZnO peut être synthétisé sous plusieurs morphologies nanostructurales, et par des méthodes de faible coût et à basse température.

I.1. Généralités sur les nanomatériaux

I.1.1 Définition et formes des nanomatériaux

I.1.1.1 Définition

Les nanomatériaux sont des matériaux composés ou constitués pour tous ou en partie par des nanos objets, dont l'une au moins des dimensions est comprise entre 1 et 100 nm. Le préfixe « **nano** » signifie un milliardième (10^{-9}) de mètre. Cette très fine taille leur confère des propriétés améliorées ou spécifiques dans les domaines : physiques, optiques, électrique, mécanique, magnétiques, etc.... Les nanomatériaux sont considérés comme de nouvelles substances chimiques, Ils peuvent se présenter sous forme de particules, de fibres ou tubes, de couches minces ou comme constituants structurels.

I.1.1.2 Formes des nanomatériaux

Quatre familles décrivent les nanomatériaux, selon leurs formes dimensionnelles [5 - 7]

❖ **Nanomatériaux de dimension 0 (0D)** : dont aucune des trois dimensions n'est supérieure à 100 nm, ce sont des nanomatériaux ayant une forme dispersée, aléatoire ou organisée, par exemple : clusters, nanoparticules, poudre fine dont les grains sont quasiment sphériques.

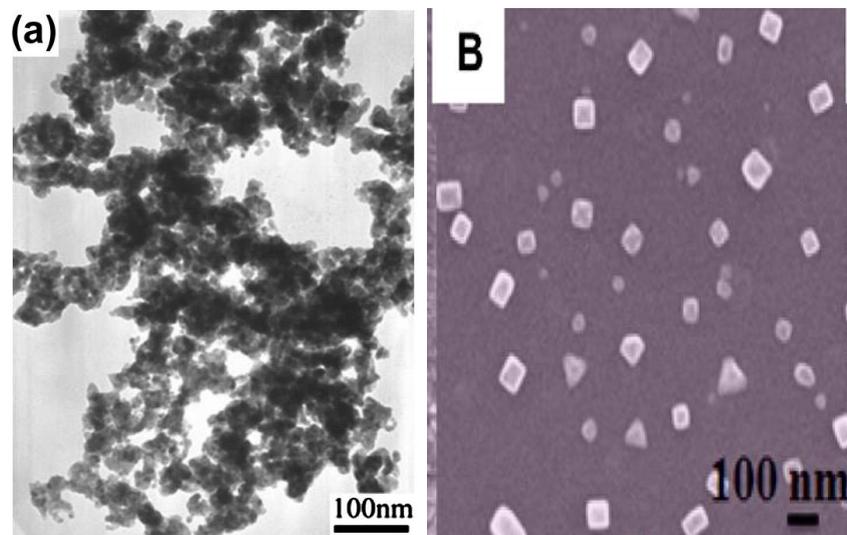


Fig.I.1 Image « SEM » des nanostructures (0D) [6, 7].

❖ **Nanomatériaux de dimension 2 (2D)** : deux des dimensions sont supérieures à 100 nm : matériaux sous forme de couche mince, nanofeuilles.

Les nanomatériaux (1D) et (2D) sont appelés les nanostructures ou les nanomètres.

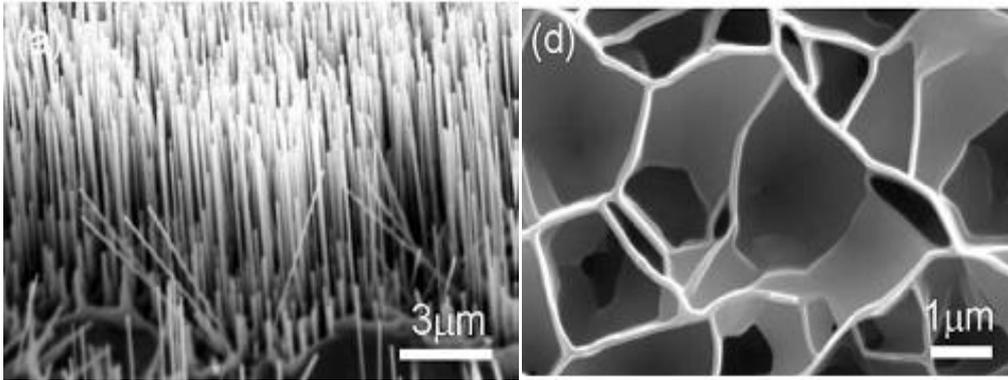


Fig.I.2 Image « SEM » des nanofils (1D) de ZnO [8] Fig.I.3 Image « SEM » des nanostructures (2D) de ZnAlO [8].

❖ **Nanomatériaux de dimension 3 (3D)** : les trois dimensions sont supérieures à 100 nm. Les nanoparticules ou les nano-objets sont incorporés entre eux pour former une nouvelle matrice bien organisée et fréquente ou aléatoire ; ce qui permet de modifier leurs propriétés, mécaniques, optiques, magnétiques, etc., et donc cette matrice peut apporter une nouvelle fonctionnalité. Ils sont appelés les nano-composites.

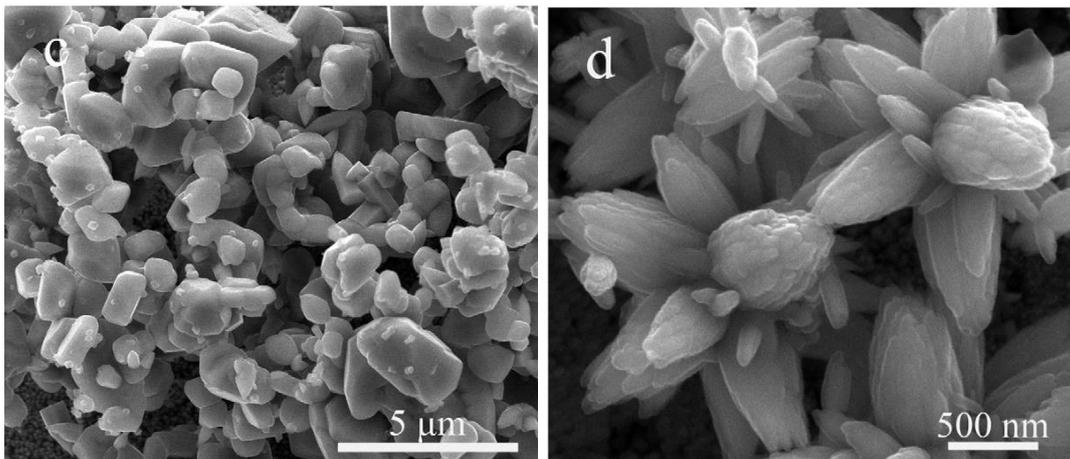


Fig.I.4 Image SEM de nanocomposites de ZnO (3D) [9]

Le tableau suivant résume les différentes formes des nanomatériaux, la variation de leurs tailles des grains et les substances pouvant construire chaque type.

	Size (approx.)	Materials
Nanocrystals and clusters (quantum dots) other nanoparticles	Diameter 1-10 nm	Metals, Semiconductors, Magnetic materials
	Diameter 1-100 nm	Ceramic oxides
Nanowires Nanotubes	Diameter 1-100 nm	Metals, Semiconductors, oxides, sulfides, nitrides
	Diameter 1-100 nm	Carbon, Layers metal chalcogenides
2-Dimensional arrays (of nanoparticles) Surfaces and thin films	Several nm ² -μm ²	Metals, Semiconductors, Magnetic materials
	Thickness 1000nm	Various materials
3-dimensional structures (superlattices)	Several nm in all three dimensions	Metals, Semiconductors, Magnetic materials

Tab.I.1 Différentes formes des nanomatériaux [10]

I.1.2 Méthodes de synthèse des nanomatériaux

I.1.2.1 Concept des méthodes : ascendante « Bottom-up » et descendante « Top-down »

Les nanomatériaux sont l'élément le plus important de la technologie moderne. Cette importance est due à leur comportement, qui ne dépend pas seulement de leurs compositions, mais aussi de leurs : structure, phase, forme, taille, taille de grains pour les systèmes massifs et degré d'agglomérations de particules pour les systèmes dispersés.

Deux méthodes principales de synthèses, très différentes, sont responsables de cette variété de propriétés [11-13].

- La méthode **ascendante** « *Bottom-up* ».
- La méthode **descendante** « *Top-down* ».

La méthode **ascendante** « *Bottom-up* », qui signifie « **je construis** », consiste à construire les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. Ces nanomatériaux sont ensuite utilisés directement ou servent comme mailles élémentaires pour créer des structures hiérarchiques plus compliquées que les premières ; c'est ce qu'on nomme l'assemblage et l'auto-assemblage [14,15]. L'assemblage et/ou l'auto-assemblage ou bien l'organisation des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue à partir des interactions spécifiques entre les particules chimiques (électrons, atomes, molécules, ect... d'une façon précise et contrôlée permettant de produire des matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée [16].

Pour la méthode **descendante** (*top-down*) ou « **je fractionne** », une grande structure est graduellement sous-dimensionnée jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques [12], c'est la voie qu'a suivie l'électronique depuis 30 ans. Ces méthodes sont essentiellement fondées sur l'application de sollicitations mécaniques dites sévères : chocs violents, fortes déformations, broyage mécanique, cisaillement, etc.

L'approche « *bottom-up* » semble néanmoins plus riche en termes de type de matière, de diversité d'architecture et de contrôle de l'état nanométrique alors que l'approche « *top-down* » permet d'obtenir des quantités de matière plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique s'avère plus délicat.

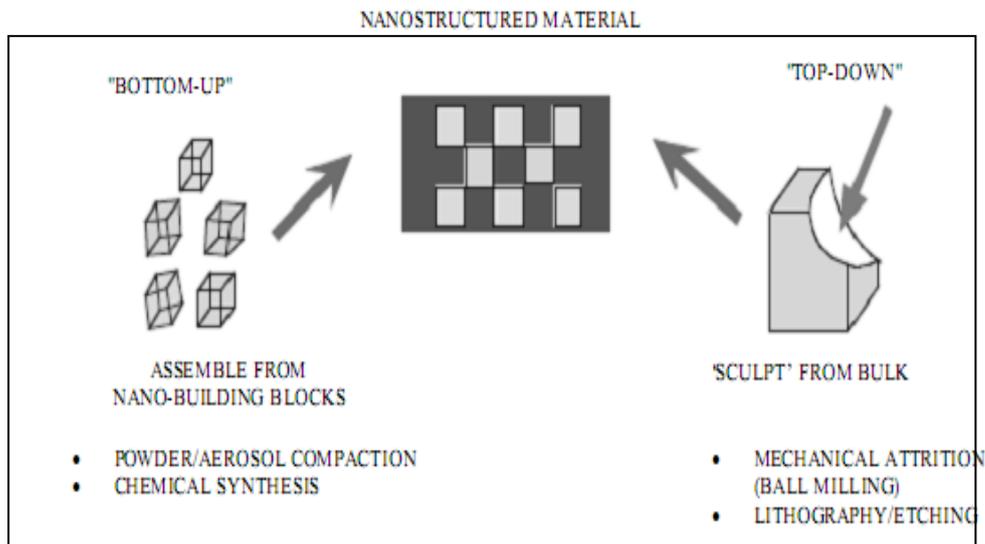


Fig.I.5 Schéma représente la synthèse des nanostructures en utilisant les deux méthodes « Bottom-up » et « Top-down » [17].

Compte tenu de la variété et de la complexité des applications ainsi que le développement rapide de différentes techniques, il paraît difficile de donner une liste exacte de procédés utilisés.

Les procédés les plus connus et les plus utilisés actuellement sont classés en trois catégories :

- Procédés par voie physique.
- Procédés par voie chimique.
- Procédés par voie mécanique.

Dont la méthode « **ascendante** » fait appel à des procédés d'élaboration physiques et chimiques [18], alors que la méthode « **descendante** » induit, principalement, l'utilisation de méthodes mécaniques.

1.2.2 Procédés par voie physique

- L'évaporation/condensation [19,20]
- L'Ablation laser pulsée [21].
- Les flammes de combustion [22].
- La pyrolyse laser [23,24].
- Les micro-ondes [25].
- L'irradiation ionique ou électronique [26,22].
- Les dépôts physiques en phase vapeur regroupés sous le terme de PVD (*Physical Vapor Deposition*) [27].

I.1.2.3 Procédés par voie chimique

- Les réactions en phase vapeur regroupées sous le terme de CVD (*Chemical Vapor Deposition*) [28, 29].
- Les réactions en milieu liquide : la décomposition catalytique, Co-précipitation chimique, synthèse hydrolytique pulvérisée, synthèse hydrothermique [30-32].
- Les réactions en milieu solide [33].
- Les techniques sol-gel [34],35].

I.1.2.4 Procédés par voie mécanique

- Le broyage à haute énergie ou mécano-synthèse.
- La consolidation et la densification.
- Les techniques de forte déformation : torsion, friction, laminage, etc.

I.1.3 Propriétés spécifiques des nanomatériaux

Les structures nanométriques permettent d'obtenir de nouveaux matériaux présentant des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques ou optiques particulières, le plus souvent différentes des matériaux originaux. Ces propriétés uniques et spécifiques sont étroitement liées aux dimensions des matériaux.

Deux facteurs centraux semblent être responsables des changements de propriétés observées dans les nanoparticules, le premier : une surface relative par unité de masse beaucoup plus importante, À l'échelle nanométrique, cela signifie que la proportion d'atomes à la surface augmente par rapport à ceux de l'intérieur, donc, les atomes à la surface se comportent alors différemment et sont en général plus réactifs car ils ne sont pas complètement entourés d'atomes ou de molécules. Cela explique que les objets nanométriques ont souvent des propriétés chimiques, électriques, magnétiques différentes de celles des objets de même nature, lorsqu'ils sont macro ou microscopiques.

Le deuxième facteur: une prédominance des effets quantiques (confinement quantiques), ce qui signifie que les principes de la chimie et la physique classique des matériaux solides doivent être remplacés par des approches quantiques fondées sur les interactions entre les molécules et les atomes et leurs dimensions individuelles, qui sont responsables de la stabilité, de l'arrangement et de la fonction des nanomatériaux.

Comme un exemple de propriétés, la température de fusion qui est inversement proportionnelle au diamètre des grains et donc proportionnelle au rapport surface/volume. Ceci est dû à la diminution du nombre de coordination à la surface, ce qui réduit l'énergie moyenne de liaison et par conséquent la température de fusion [36].

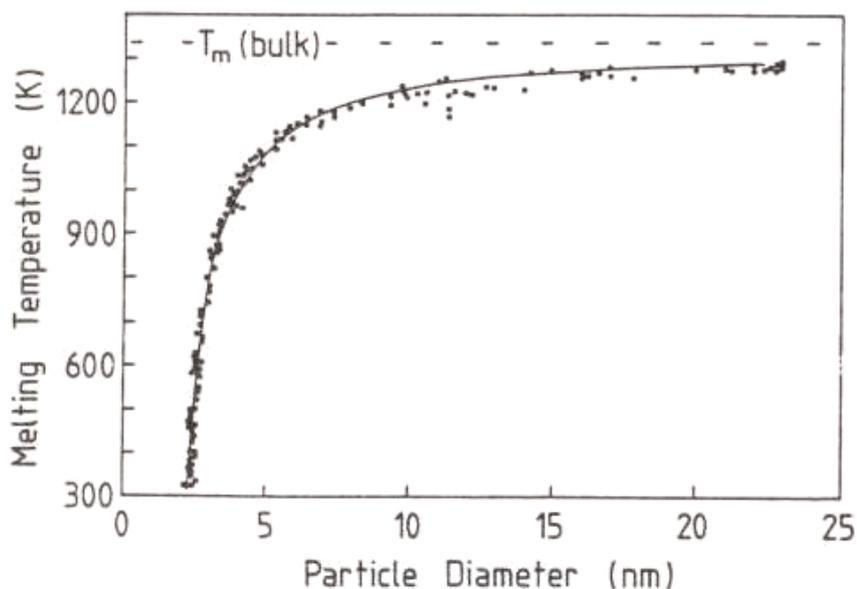


Fig.I.6 Température de fusion en fonction de diamètre des grains pour des particules d'or.

I.1.3.1 Confinement quantique

La propriété qui a suscité le plus vif intérêt de la communauté scientifique est la possibilité de changer la largeur de bande d'énergies interdites E_g (Gap), c'est-à-dire la différence d'énergie entre la bande de valence (BV) remplie d'électrons et la bande de conduction (BC) vide, par changement de la taille.

Par exemple, dans un semi-conducteur massif, on peut exciter un électron (e^-) de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) par absorption d'un photon d'énergie appropriée ($h\nu \geq E_g$), créant un trou (h^-) dans la bande de valence (BV). Ressentant la présence de charge de l'autre, l'électron et le trou ne peuvent pas se déplacer indépendamment en raison de l'interaction coulombienne. Ils forment ainsi un exciton, c'est-à-dire une paire électron-trou (appelée premier état excité en terminologie moléculaire). Cette paire électron (e^-) - trou (h^+) possède une énergie légèrement inférieure à la bande de conduction (BC).

En même temps, sa fonction d'onde est étendue sur une région large, c'est-à-dire que son rayon est très grand car les masses effectives des porteurs de charge sont petites et la constante diélectrique est grande [37], [38].

La diminution de la taille de la particule à quelques (nm), conduit à la situation atypique que l'exciton - électron (e^-) trou (h^-) - est plus grand que les dimensions du nano-objet. Pour pouvoir « entrer » dans le nano-objet, les porteurs de charge doivent accepter une énergie cinétique plus élevée, ce qui conduit à une augmentation du « gap » et à un confinement des niveaux énergétiques en valeurs discrètes. Ce phénomène est appelé **confinement quantique** (quantum size effect) [39]. En raison de cette diminution de la taille, la structure énergétique passe d'une structure en bandes à une structure en niveaux discrets.

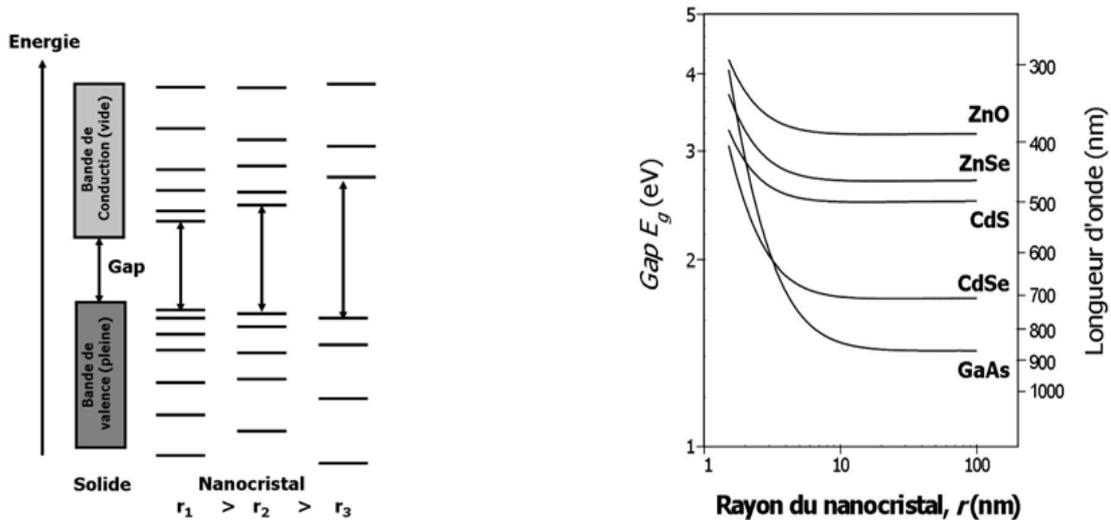


Fig.I.7 A **gauche**, évolution de la structure électronique entre le solide massif et des nano-cristaux de taille décroissante. A **droite**, variation théorique du gap calculée pour des nano cristaux de différents semi-conducteurs [40].

I.1.3.2 Taille des grains et énergie de surface

Lorsque la taille des particules diminue, le rapport surface – volume augmente. Ceci signifie que la fraction des atomes se trouvant à la surface augmente considérablement à l'échelle nanométrique. Ce caractère implique que l'énergie de surface va augmenter lorsque la taille des particules diminue.

Cette énergie de surface élevée conduit à une relaxation de surface, c'est-à-dire que, les atomes en surface se réorganisent afin de réduire l'énergie globale du système. Cette relaxation conduit à une modification des paramètres cristallins. Il est possible aussi que la particule change sa structure cristalline, par exemple, la structure de titanate de baryum ($BaTiO_3$) changera : d'une maille tétragonale à une maille orthorhombique lorsque la taille des particules devient inférieure à 5 nm [41].

Un autre comportement sera à l'origine de la réduction de l'énergie de surface, c'est la combinaison des atomes de surface entre eux lorsqu'ils ont des liaisons libres plus importantes par rapport aux atomes de l'intérieure, ce qui conduit à une **restructuration de surface** (figure : I.8).

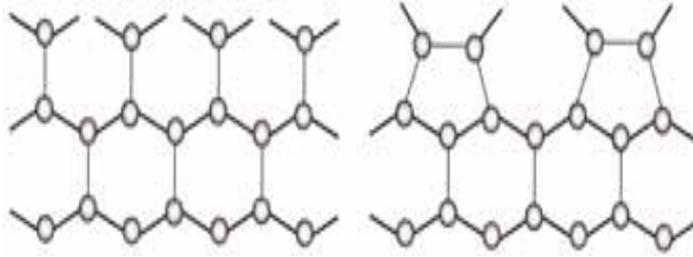


Fig.I.8 Restructuration de surface du plan cristallin {1 0 0} du silicium. A gauche : surface originale ; à droite : surface modifiée [41].

Lorsque les nanoparticules sont présentes dans un milieu, des phénomènes supplémentaires peuvent se dérouler, parmi eux, l'agglomération [41]. Le phénomène d'agglomération consiste à la création de liaisons physiques ou chimiques entre les particules. L'intensité de ces liaisons dépend fortement de la taille des particules liées entre elles, plus elles ont de petites tailles, plus leur interaction est forte. À partir de cette force d'interaction, on peut différencier entre les agrégats et les agglomérats [42] : un agglomérat est une association de particules unies par des forces faibles de diverse nature (Van der Waals, électrostatique, de capillarité.....). Un agrégat est une association de particules où l'intensité des forces est beaucoup plus importante que dans les agglomérats, de sorte qu'il devient difficile de séparer les particules du constituant.

D'autre part l'énergie de surface élevée peut aussi faciliter la diffusion des impuretés chimiques et des défauts cristallins vers l'interface, également elle peut fournir l'énergie nécessaire pour changer spontanément les directions de polarisation des nanoparticules ferromagnétiques. Elle devient paramagnétique, même à des températures très inférieures à la température de Curie [41].

I.1.4 Application des nanomatériaux

Le développement des nanomatériaux ou bien, des nanotechnologies représente actuellement un des domaines les plus actifs à travers le monde. En raison de propriétés particulières d'un nanomatériau par rapport à un matériau massif, l'étude et l'application de matériaux nanostructures connaissent un essor considérable.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, l'effet de la taille des grains nanométrique se traduit par un phénomène superplasticité. Comme exemple, les nanocristallins de cuivre obtenu par un laminage à froid présentent un allongement extrêmement important (plus de 5.000%) [43]. Les nanoparticules ont des dimensions

inférieures aux longueurs d'ondes de la lumière visible (380-780nm), ce qui permet d'améliorer les propriétés optiques du matériau.

Aitken, Maynard et Pautrat [42], [44], [45] ont démontré que les petites dimensions des nanotubes de carbone couplées à des propriétés physiques, mécaniques et électriques conduisent à des propriétés remarquables. La densité de courant que peut transporter un nanotube de carbone est extrêmement élevée et peut atteindre le milliard d'ampères par mètre carré, donc c'est un supraconducteur. Leur résistance mécanique est plus de soixante fois (60 fois) supérieure aux meilleurs aciers, même si leur poids est plus de six fois inférieure. Aussi, les nanotubes de carbones sont d'excellents conducteurs thermiques. Pour les métaux, la plus part d'eux peuvent être obtenu sous forme nanométrique. Exemple, les nanoparticules d'Or, d'Argent qui sont utilisés surtout pour leurs propriétés antimicrobiennes [46], [47].

Des nanofils d'or, de cuivre, de silicium, de cobalt capables d'être conducteurs ou semi-conducteurs électriques, pourraient être utilisés dans le transport des électrons en nanoélectroniques.

Différents oxydes métalliques sont apparus sous formes variées : nanotubes, nano-tiges, nano-flocons, etc. En outre, certaines structures démontrent des propriétés intéressantes pour des applications virtuelles dans des domaines comme les capteurs, l'optoélectronique, les transducteurs, la médecine,... D'autres oxydes métalliques sont également produits comme les oxydes de cérium, de fer, de cuivre, de zirconium, d'aluminium, de nickel, d'antimoine, d'yttrium, de baryum, de manganèse de même que des nano-argiles. Mais les oxydes les plus produits à grande échelle sont, la silice (SiO_2), le titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) ; ils sont utilisés dans les domaines de la rhéologie, des matériaux plastiques et du caoutchouc, en tant qu'agents actifs et additifs caoutchouc, en tant qu'agents actifs et additifs (SiO_2), des crèmes solaires (ZnO) et de pigments pour la peinture (TiO_2). Les nanomatériaux sont repartis en différentes familles que différencient leurs structures et leurs formes d'utilisations.

L'oxyde de zinc (ZnO) est l'un des matériaux les plus importants qui a intéressé les chercheurs dans leurs études récentes. Il a suscité l'attention considérable en raison de ses propriétés uniques.

I.1.5 Applications des nanoparticules de ZnO

A cause de leurs propriétés physiques et chimiques exceptionnelles, l'oxyde de Zinc (ZnO) présente une variété d'applications dans différents domaines de l'industrie.

60% des applications concernent la fabrication du caoutchouc et du plastique. L'ajout d'une faible quantité, environ 5 %, active le processus de vulcanisation. Pour une quantité

plus grande, environ 30%, ZnO sert comme agent renforçant pour accroître la durabilité, la résistance à l'abrasion des composés et à la chaleur. Il aide à protéger les caoutchoucs et les plastiques contre les effets dommageables des rayons UV. Dans l'industrie de la peinture, l'oxyde de zinc entre dans la composition des formulations aqueuses ou à base de solvant. Il peut être utilisé comme pigment et est aussi un excellent brillant. Grâce à son pouvoir absorbant des rayons UV, l'oxyde de zinc retarde la décoloration de la peinture et des produits de revêtement [48]. Il entre également dans la fabrication des céramiques, en participant dans la production du verre et de la porcelaine, il agit à titre d'opacifiant ou d'agent de blanchiment. Grâce à son faible coefficient d'expansion thermique, l'oxyde de zinc accroît la résistance aux chocs thermiques et mécaniques, plus particulièrement dans le cas du verre. Pendant ces dernières années, ZnO est beaucoup utilisé dans la fabrication des varistances, d'où l'ajout d'une petite quantité d'oxydes métalliques (2% de la masse globale), comme le Bi_2O_3 , Pr_6O_{11} , BaO , V_2O_5 et autres, assure une excellente propriété de non-linéarité électrique à la varistance à base de ZnO. La fabrication de ce type de varistances est réalisée maintenant à partir de nanoparticules de ZnO à cause de la tension de seuil colossale obtenue [49]. Ces caractéristiques donnent à ZnO une importance particulière à être utilisé dans la protection contre les surtensions dues à la foudre et les surtensions des circuits électriques et notamment dans les stations électriques à haute tension [50].

L'oxyde de zinc, est un matériau très prometteur pour les applications en optoélectronique dans le domaine UV, notamment pour la réalisation des dispositifs électroluminescents (LED : Light Emitting Diodes).

En plus de son utilisation sous forme de poudre ou massif le ZnO peut aussi être utilisé sous forme de couches minces. Les propriétés piézoélectriques des films de ZnO peuvent être utilisées comme détecteurs mécaniques, transducteurs piézoélectriques [51], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, capteurs UV, les filtres, les résonateurs pour les communications radio, les cellules solaires et dans les traitements d'image [52]. Les couches minces de ZnO peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans les détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [53].

En raison de sa non-toxicité ZnO est utilisé également dans d'autres applications telles que les domaines : pharmaceutique, cosmétique, alimentaire et textile car il est non-toxique.

I.2 Généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO)

Nous allons évoquer dans ce paragraphe, brièvement, quelques propriétés qui font de l'oxyde de zinc un matériau d'une grande importance surtout par ses propriétés physiques qui lui permettent d'avoir une attention remarquable chez les chercheurs.

Le matériau ZnO existe sous forme naturelle, sous le nom de « Zincite », mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive. Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stœchiométrie.

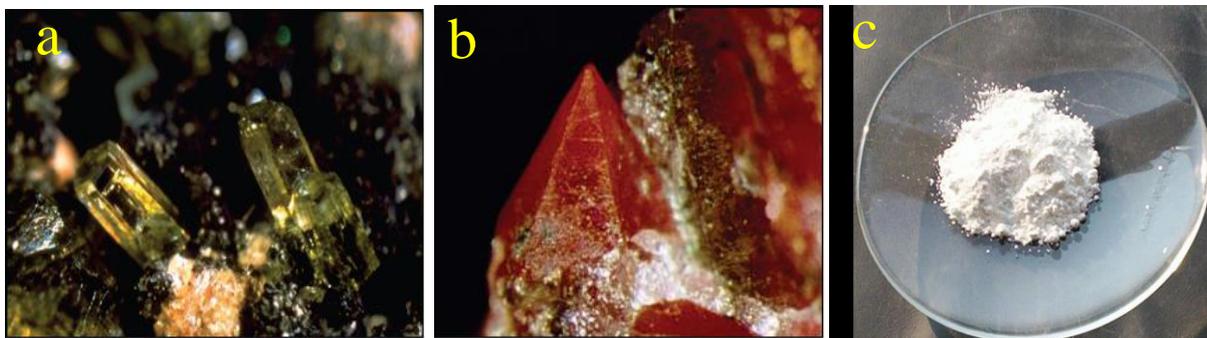


Fig.I.9 Oxyde de Zinc (ZnO) sous forme, a) : naturelle, b) : structures cristallines, c) : poudre amorphe

I.2.1 Propriétés structurales de l'oxyde de Zinc

ZnO est un semi-conducteur de la famille II-VI. Il peut se cristalliser sous trois structures : la structure cubique Rocksalt (B1), la structure Zinc Blende (B3) et la structure hexagonale (Würtzite) (B4) [54], [55].

La structure blende de zinc peut se stabiliser, uniquement par la croissance sur des substrats cubique et on obtient la structure cubique Rocksalt à hautes pressions ≈ 10 GPa, [56].

Sous les conditions usuelles de température et de pression, le ZnO cristallise dans la structure Würtzite. Cette structure est constituée de couches d'atomes de Zinc en alternance avec des couches d'oxygène, dont l'axe préférentielle de croissance est l'axe c, elle est représentée sous forme de couches d'arrangement d'atomes $-Zn-O-Zn-O-Zn-$ selon le système hexagonale.

La maille élémentaire (Fig. I.10) possède deux cotés $a=b$ séparés par un angle de 120° . L'axe c est perpendiculaire aux axes a et b. Dans cette structure cristalline, les ions de Zinc

(Zn⁺²) et d'oxygène (O⁻²) sont coordonnés entre eux en quatre ions de charge opposée (en site tétraèdre) (Fig. I.11) par une liaison forte de type ionique, en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène [57].

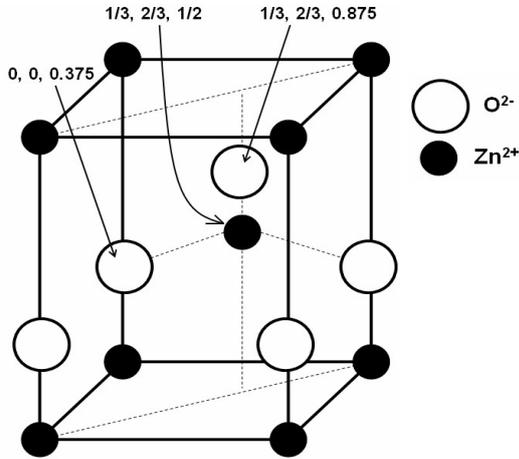


Fig.I.10 Maille élémentaire de ZnO,

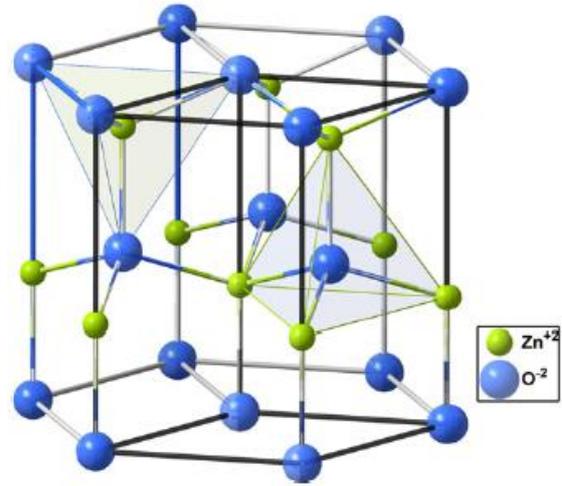


Fig.I.11 Structure Würzite de ZnO et sites tétraédrique

Les positions des atomes dans la maille sont :

- Pour les ions de Zinc (Zn⁺²) : 0, 0,0 (et ses équivalents) et 1/2, 2/3, 1/2 à l'intérieure de la maille.
- Pour les ions d'oxygènes (O⁻²) : 0, 0, 3/8 (et ses équivalents) et 1/2, 2/3, 7/8 à l'intérieure de la maille.

Dans une structure würtzite idéale, le rapport c/a vaut ≈ 1.6024 et $\mu = 0.382$. Ces deux constantes μ et c déterminent la position relative des sous-réseaux des ions Zn⁺² et O⁻².

Donc μ correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux, et il est défini par la relation suivante :

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

a (Å)	c (Å)	c/a	μ	Référence
0.32495	0.52069	1.6024	0.3821	[58], [59]
0.32504	0.52113	1.6032	0.3820	[60]
0.32494	0.52038	1.6010	0.3750	[61]

Tab.I.2 Caractéristique cristallographique de ZnO.

La structure du cristal de ZnO appartient au groupe de symétrie $C_{6v}^4(P_{63mc})$. Cette structure permet à ZnO d'avoir des propriétés piézoélectriques, d'où la polarisation du matériau quand il est soumis à une contrainte.

Le ZnO cristallisé sous cette forme a la propriété d'être un matériau polaire suivant son axe c. La face zinc (Zn) est notée par convention (0001) ou (+c) tandis que la face oxygène (O) est notée (000-1) ou (-c), dont les deux plans contiennent un nombre égal d'atomes de Zn et de O, le plan c plus les deux plan non-polaire (11-20) et (10-10) jouent un rôle important dans le processus de croissance de ZnO nanostructures [62].

La distance entre, les ions(Zn^{2+}) et (O^{2-}), les plus proches voisins, à 295K, suivant l'axe C (0001), sont $d_1=1.988\text{Å}$ et $d_2=0.65\text{Å}$, et dans les positions tétraédrique est $d_3= 1.974\text{Å}$ (figure I.12) [61].

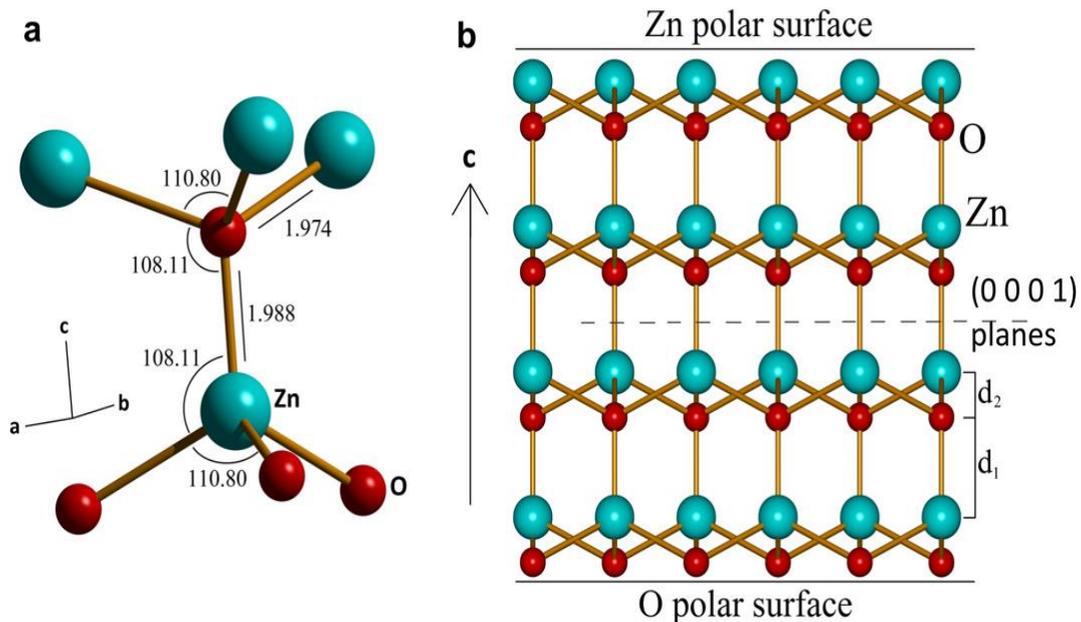


Fig.I.12 Distance entre plus proches voisins dans la structure Würtzite de ZnO [61].

Dans ce type de maille, Hexagonal Compact (HC), la distance séparant les plans réticulaires d'indices (h, k, l) est donné par la relation :

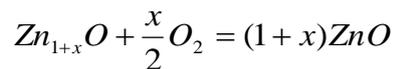
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (I.3)$$

La maille élémentaire de l'oxyde de zinc, présente deux motifs de ZnO par maille et les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 48% du crystal, ce qui signifie une présence de vides entre les atomes de la maille de rayon 0.95 Å (Fig. I.11). Ce caractère permet de doper l'oxyde de zinc par différents éléments, par exemple, Co, Al, Mn, In, V,, même dans certaines conditions les atomes en excès de zinc (Zn) peuvent occuper ces vides en position interstitielle. Ce caractère confère à l'oxyde de zinc des propriétés particulières liées aux phénomènes de semiconductivité, photoconductivité et aussi des propriétés catalytiques et chimiques.

I.2.2 Propriétés chimiques et catalytiques de l'oxyde de zinc

ZnO est l'union d'un atome de zinc et un autre d'oxygène. Le zinc a le numéro atomique 30 et sa configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$; l'oxygène a le numéro atomique 8, et sa configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^4$, Par conséquent, l'oxygène est un atome fortement négatif.

L'oxyde de Zinc se produit sous forme de poudre blanche connue sous le nom de blanc de zinc. Il peut cependant représenter de couleur jaune à rouge. Le ZnO passe du blanc au jaune lorsque il chauffé à 800 °c et il passe d'orange au rouge lorsqu'il chauffé à 1100 °c en présence de Zn [63]. D'après M.H. Weber [64], Ce changement de couleur est causé par une perte très faible d'oxygènes à haute température pour former la non-stœchiométrique $Zn_{1+x}O$, selon la réaction suivante :



Il est presque insoluble dans l'eau et l'alcool, mais il est soluble dans la plupart des acides.

La température de fusion de l'oxyde de Zinc est de 1975 °C [65]. La capacité de l'oxyde de zinc d'être catalyseur dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) et aux propriétés semiconductrices.

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [66]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [67]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [68].

Les principales propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de zinc de structure hexagonale [69], [70] sont regroupées dans le tableau (I.3) :

Grandeur	Valeur	Unité
Phase stable à 300 K (wurzite)	/	/
Paramètre de la maille	a	3,2495
	c	5,3069
	c/a	1,602
Volume de la maille Hexagonale	142,84	Å^3
Volume de la maille élémentaire	47,61	Å^3
Densité d'atomes n_a	$8,4 \cdot 10^{22}$	cm^{-3}
Densité d'électrons n_e	$10^{12} \rightarrow 10^{14}$	cm^{-3}
Densité volumique ρ_V	5,605	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Gap E_g	3,4	eV
Champ de polarisation spontanée σ_{sp}	-0,057	$\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$
Constante diélectrique Statique ϵ_r	$7,8 \cdot \epsilon_0$	$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$
Constante diélectrique haute fréquence ϵ_∞	$3,7 \cdot \epsilon_0$	$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$
Potentiel de déformation acoustique E_I	3,8	eV
Énergie de liaison des excitons E	60	meV
Coefficient Piézoélectrique P_\perp	0,25	
Vitesse longitudinale des phonons acoustiques $v_{//}$	6048	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
Constante longitudinale élastique C_l	205	GPa
Module d'Young E	$111,2 \pm 4,7$	GPa
Affinité électronique ($q_e \cdot x_{ZnO}$)	4,6	eV
Constante de Richardson A	$8,6 \cdot 10^{-9}$	$\text{A} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{cm}^{-2}$
Masse effective longitudinale des électrons ($m_{e//}^*$)	$(0,21-0,3) \cdot m_0$	Kg
Masse effective transverse des électrons ($m_{e\perp}^*$)	$(0,23-0,29) \cdot m_0$	Kg
Masse effective longitudinale des trous $m_{h//}^*$	$(0,45-0,59) \cdot m_0$	Kg
Masse effective transverse des trous $m_{h\perp}^*$	$0,59 \cdot m_0$	Kg
Mobilité des électrons à 300 K	200	$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Mobilité des trous à 300 K	5-50	$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Température de fusion T	1975 ± 25	$^\circ\text{C}$
Conductivité thermique	1-1,2	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$
Coefficient d'expansion linéaire	$a_0 : 6,5 \cdot 10^{-6}$, $c_0 : 3,0 \cdot 10^{-6}$	$\text{Cm} / ^\circ\text{C}$
Indice de réfraction	2.008	/
Concentration de porteurs intrinsèques	$< 10^6$	cm^{-3}

Tab.I.3 Propriétés physiques et chimiques d'oxyde de Zinc à structure hexagonale.

I.2.3 Propriétés optiques

I.2.3.1 Structure de bande

L'oxyde de Zinc est un semiconducteur caractérisé par un gap direct E_g (Figure (I.13)), qui est estimé par 3.37 eV ; [71], [72] et [73]. Ce type de semi-conducteurs, c.-à-d., qui ont un *gap direct* émettent de la lumière, et sont donc utilisés pour un grand nombre d'applications telles que le transfert de l'information, le stockage de données ou encore l'éclairage.

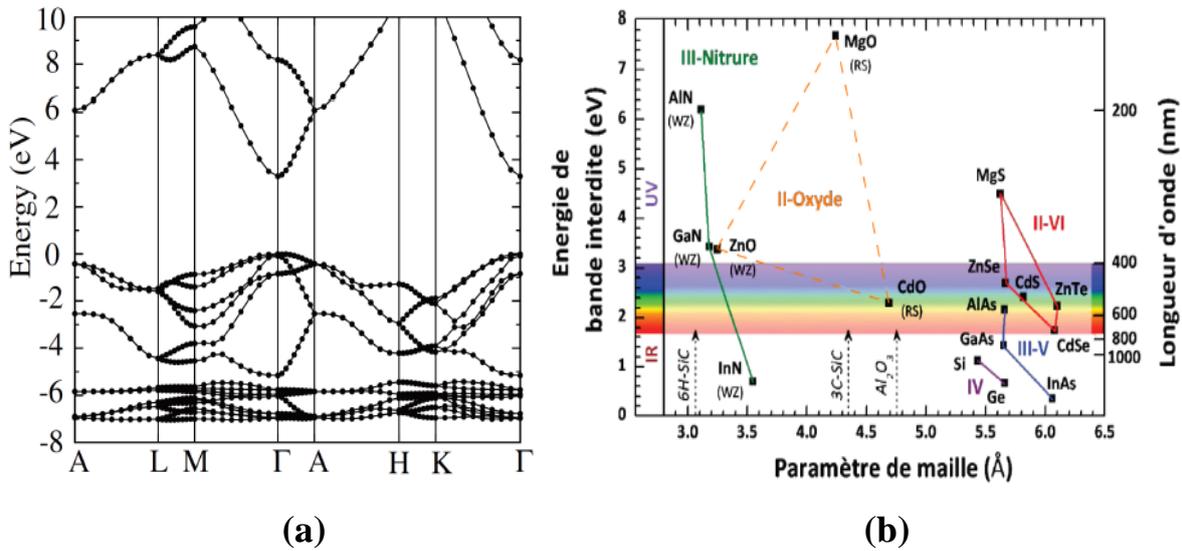


Fig.I.13 (a) : Diagramme de bande théorique du ZnO en structure Wurtzite, (b) : Énergie de Gap du ZnO et de divers semi-conducteurs direct et indirect (Si, Ge,...) [73]

Le gap de ZnO est dépend de la température et il est donné par la relation empirique suivante [74]:

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

$E_g(0)$: est l'énergie du gap à 0 K, et elle est de l'ordre de 3.4392 eV, et α et β sont des constants ($\alpha = 5.70 \times 10^{-4}$ eV/ K, β représente la température de Debye, $\beta \approx 420$ K).

Des avantages sont liés au gap large de ZnO, des tensions de claquage élevé, capacité à maintenir des champs électriques importants et un fonctionnement à haute température et haute puissance [75].

En se basant sur le phénomène du confinement quantique qui est expliqué dans le paragraphe (I.1.3.1), et d'après [76-78], la relation entre la taille des grains et le gap dans ZnO, est :

$$E_g \approx E_{g0} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2d^2 \mu} - \frac{1.8e^2}{\epsilon d} \quad (I.5)$$

E_g : le gap de ZnO.

$E_{g0} = 3.37$ eV.

d : Taille des grains.

μ : Masse réduite, où $\mu = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$

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

m_h : est la masse effective du trou, est égale $0.59 m_0$.

La figure (I.14) représente la variation de E_g de ZnO avec la taille des grains :

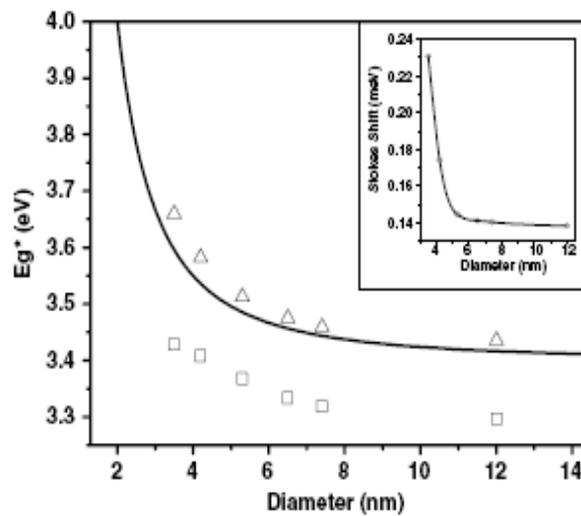


Fig.I.14 Variation du gap de ZnO avec la variation de taille des grains [76].

I.2.3.2 Propriétés électro-optiques

A cause de leur propriété électronique, un grand gap direct (3.37 eV) à température ambiante, une forte énergie de liaison de l'exciton (60 meV), une distance moyenne entre l'électron et le trou qui est appelée le rayon de Bohr et égal à 2.3 nm. Ainsi que une énergie

d'agitation thermique à température ambiante qui est de 23 meV, l'oxyde de Zinc (ZnO) présente des propriétés optiques, dont il a la possibilité de se désexciter radiativement en émettant un photon UV ou visible [79]. L'énergie de liaison de l'exciton est bien supérieure que l'énergie de l'agitation thermique à température ambiante, ce qui signifie que l'exciton crée ne sera pas annulé thermiquement.

Ce caractère permet de ZnO de posséder des propriétés d'émission très efficaces à température ambiante, contrairement à son concurrent direct GaN qui possède une énergie de liaison d'exciton plus faiblement (26 meV). Cette propriété fondamentale est le raison de l'importance du ZnO pour les applications optoélectronique.

L'indice de réfraction (n) est un paramètre important lorsque l'on désire fabriquer des systèmes d'optoélectroniques. La structure de ZnO, Hexagonal compact, rend ce matériau anisotrope pour les propriétés physiques. La dispersion des indices de réfraction du ZnO pour les deux cas $E^\perp C$ (polarisation E^\perp à l'axe c du cristal) et $E//C$ (polarisation $E//$ à l'axe c du cristal) mesurés et calculés par N.Ashkenov [80] est montré dans la figure (1.15).

L'indice de réfraction de l'oxyde de Zinc « ZnO » massive est communément donné que $\eta_{//}=2.008$ et $\eta_{\perp}=2.029$ [81].

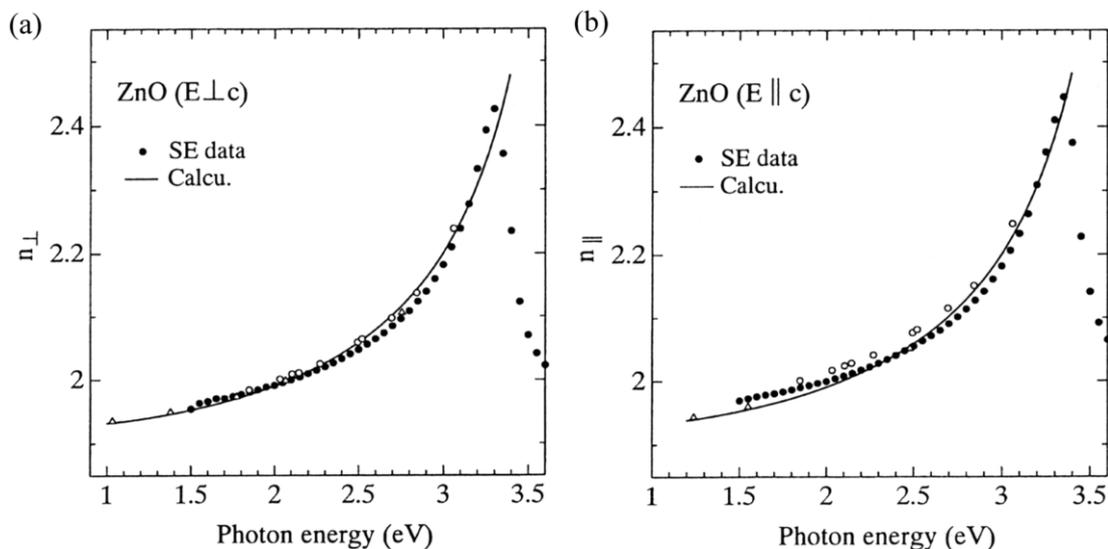


Fig.I.15 Dispersion de l'indice de réfraction de ZnO pour $E^\perp C$ et $E//C$ [80].

I.2.4 Propriétés électriques

La concentration de porteurs libres est en moyenne de l'ordre de $10^{16}/\text{cm}^3$, elle peut atteindre 10^{20} ZnO de type n et 10^{19} pour ZnO de type p, la conductivité élevée de type p reste cependant très discutable et n'a pas été vérifiée expérimentalement [82], [83]. La mobilité électronique dépasse parfois $1000 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, si l'effet d'état de surface est éliminé. [84].

L'énergie de liaison excitonique est de (60 meV à 300K), c'est l'une des raisons pour lesquelles le ZnO est très convoité, spécialement pour réaliser des dispositifs optoélectroniques à température ambiante. La mobilité des électrons correspondant à l'effet hall à 300K pour une faible conductivité de type n est $\mu = 200 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, et pour une faible conductivité de type p, elle est de $5\text{-}50 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [85], [86]. La figure (I.16) représente la mobilité des porteurs de charges μ de ZnO en fonction de la température.

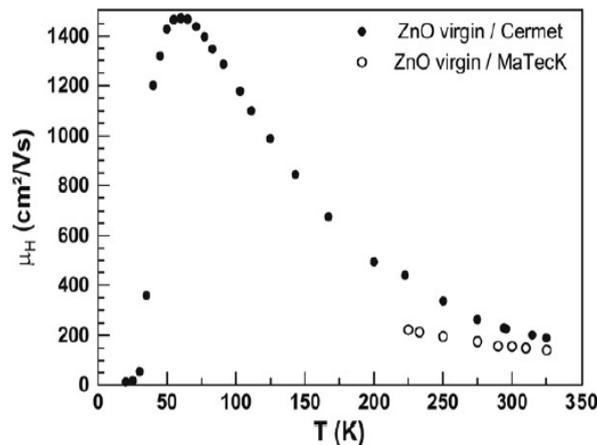


Fig.I.16 Mobilités des porteurs de charges d'un cristal de ZnO en fonction de la température [87].

Un dopage substitutionnel ou interstitiel des couches de ZnO permet d'obtenir et d'améliorer la conductivité de type n, obtenue, d'une façon générale, par un excès de zinc dans les couches de ZnO [88].

De plus, ZnO peut donner un comportement non-ohmique (courbe I (V) non linéaire), ce qui fait de lui un très bon concurrent pour la fabrication de varistances.

I.2.5 Concepts et types de varistances :

Une varistance est une céramique polycristalline composite constituée d'une matrice de grains d'un oxyde métallique et d'une phase intergranulaire constituée d'au moins un autre oxyde métallique. La formulation à deux constituants ou plus est indispensable car une céramique d'un seul oxyde ne peut créer une varistance.

Plusieurs types de varistances ont été réalisés, varistances à base de Titane de Baryum (BaTiO_3 , [90]), de dioxyde de Titane (TiO_2 , [89]), de dioxyde de Cérium (CeO_2 , [5]), de Titane de Strontium (SrTiO_3 , [91]), de dioxyde d'Etain (SnO_2 , [92]), de dioxyde de Tungstène (WO_3 , [93]), mais les varistances les plus connues et les plus répandues sont à base d'oxyde de zinc (ZnO), car les valeurs de non-linéarité des varistances précédentes sont plus faibles par rapport aux valeurs du même coefficient des varistances à base de ZnO , qui dépassent des fois 100, dix fois plus élevé que le coefficient des autres varistances. Le principal point commun entre tous ces oxydes est leur caractère semi-conducteur à grand gap ($E_g > 3 \text{ eV}$).

L'origine, de l'effet varistance, est due essentiellement à la microstructure, autrement dit, aux barrières de potentiels des joints de grains [94]. Plus le nombre de ceux-ci augmente plus l'effet varistance est accentué. D'autre part si la taille des grains est large les propriétés électriques sont mauvaises.

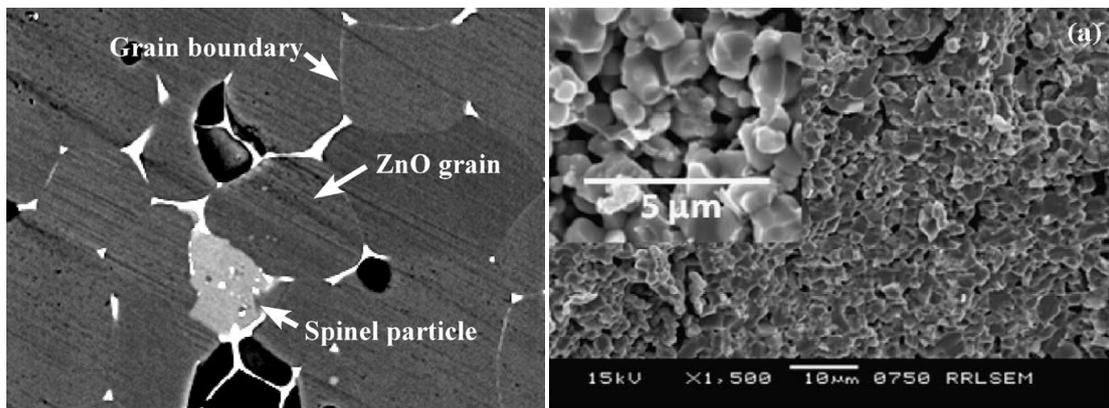


Fig.I.17 Images représentent la forme microscopique d'une varistance à base de ZnO [95], [96].

I.2.5.1 Comportement non ohmique, effet varistance

L'effet varistance est défini, comme étant, la propriété de tout matériau, dont, la résistance électrique change de façon non linéaire avec la tension appliquée à ses bornes. En d'autres termes, la relation courant –tension (I-V) peut être exprimée par l'équation [97-99].

$$I=KV^\alpha \quad (I.6)$$

I : densité de courant ou courant électrique.

V : Champ électrique ou tension appliquée.

K : constant dépendant de la géométrie de la varistance.

α : facteur de non linéarité.

La figure 1.18 représente la courbe (I-V) classique d'une varistance à base de ZnO : on distingue trois régions principales :

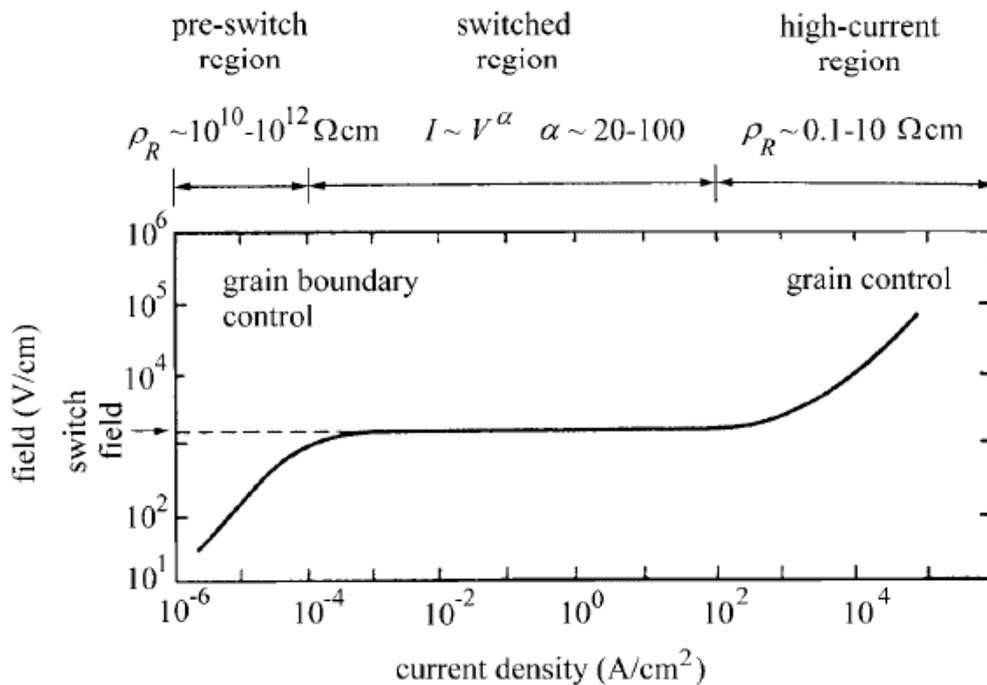


Fig.I.18 Comportement électrique d'une varistance ZnO [100].

➤ La première région (pre-switch region) : elle a un caractère ohmique, dans cette partie de la courbe I(V) la résistivité est élevée, elle varie de 10 à $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, la varistance se comporte comme un isolant. La conductivité électrique dans cette région ohmique est associée à l'émission thermo-ionique de type Schottky et la densité du courant est liée au champ électrique et à la température par l'équation suivante :

$$J = AT^2 e^{[(\beta E^{1/2} - \phi_B)/kT]} \quad (I.7)$$

A est Le constant de Richardson, k la constante de Boltzmann, ϕ_B la hauteur de la barrière de potentiel et β est une constante reliée à la taille des grains [101], [102].

➤ La deuxième région : a une caractéristique non-linéaire ($I = f(V^\alpha)$), α varie de 20-100. Il faut rappeler que la caractéristique $I(V)$ non linéaire des varistances à base de ZnO est due à l'existence d'une double barrière Schottky aux joints de grains électriquement active, qui est essentiellement formée par la ségrégation des ions des oxydes formant les varistances [103], [104]. Le coefficient de non linéarité est déterminé par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{\log(I_2 / I_1)}{\log(V_2 / V_1)} \quad (I.8)$$

Par convention, on définit :

- la tension de seuil E_s comme le champ pour lequel une densité de courant de 1 mA.cm^{-2} traverse la varistance [105].

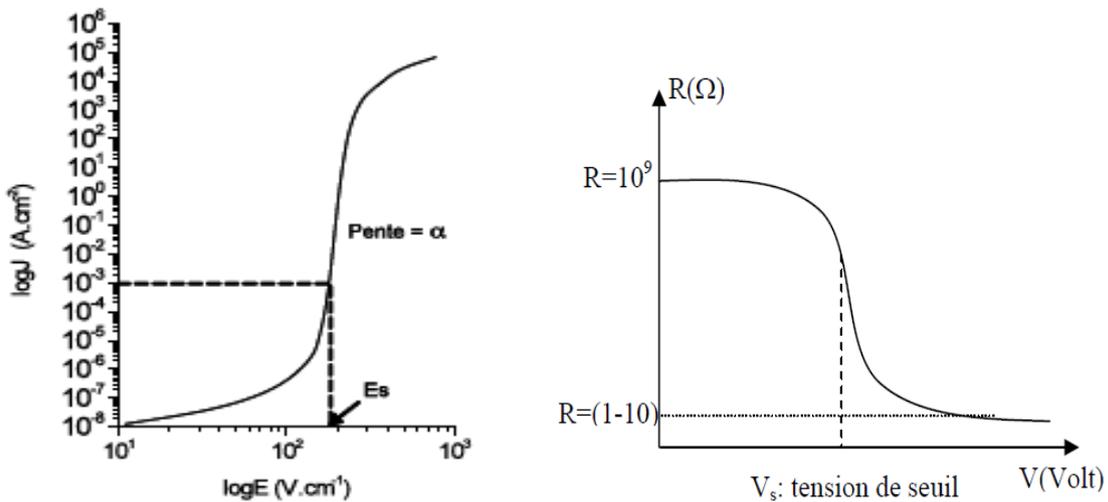


Fig.I.19 Image représente la valeur de la tension de seuil d'une varistance à base de ZnO [105].

➤ Enfin pour des densités de courant très importantes : on a une faible résistivité, $\rho \approx 0.1-10 \Omega.cm$, dans cette région la température n'a aucune influence, c'est la région de saturation.

I.2.5.2 Principe de fonctionnement d'une varistance à base de ZnO

Une varistance est un ensemble de monocristaux de ZnO appelé grains, la frontière qui sépare deux cristaux (grains) est un joint de grains. Les joints de grains jouent un rôle primordial du comportement électrique des varistances.

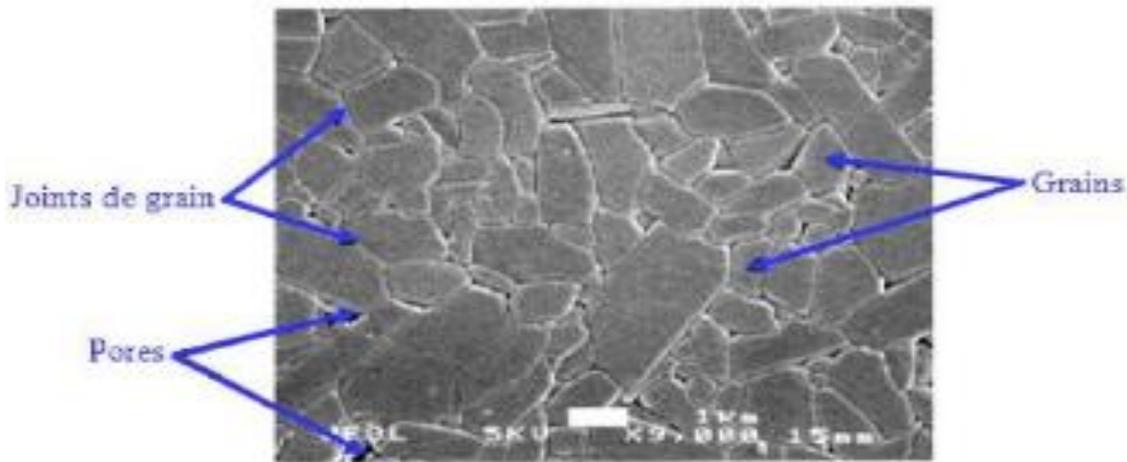


Fig.I.20 Image représente les constituants d'une varistance après le frittage.

La nature des phases présentes dépend de la formulation de la varistance ainsi que du processus de frittage (température, vitesse de refroidissement, ext..). Pour une varistance multi-composantes, on peut trouver au niveau de joints de grains de nombreuses types de phases (oxydes, spinelle, pyrochlore, ext). Ces joints de grains possèdent des tensions de déclenchement (tension de seuil) variant de 0.4V à 3.6V en fonction de la nature de la phase inter-granulaire [106].

Les défauts intrinsèque, extrinsèque et un excès d'oxygène ou de Zinc ; (réseau non-stoichiométrique de ZnO, « $Zn_{1+x}O$ »), sont les caractères principaux de joints de grains. Pour le ZnO, les plus intéressantes sont les défauts interstitiels du Zinc (Zn_i) et les lacunes d'oxygènes (V_O) ou l'inverse. Ces caractères importants permettent la création d'une double barrière de Schottky au niveau de joints de grains, d'où la migration des ions interstitiels et la désorption de l'oxygène sont les deux mécanismes responsables sur cette double barrière de Schottky [107].

L'explication de la création de la barrière de Schottky consiste à postuler l'existence de niveaux électroniques, de surface aux joints de grains, inférieures au niveau de Fermi des

grains du semi-conducteur ZnO. Ceci permet la diffusion des électrons situés de part et d'autre du joint de grain, d'où ils laissent des ions chargés positivement, ce qui permet de créer deux régions chargées positivement (deux champs localisés de direction opposée), C.-à-d. création d'une Zone de déplétion, d'où à une polarisation nulle la largeur des deux régions droite et gauche sont supposées égales [108]. Cette alternance, de zones chargées positivement et négativement, forme une barrière de potentiel électrostatique au joint de grain appelée double barrière de Schottky. La hauteur de ces barrières, à la température ambiante, est au voisinage de 0.75 eV dans le cas de varistance à base de ZnO [109], [110].

Sous une polarisation la zone de déplétion s'élargit du côté du grain polarisé négativement (polarisation inverse) et se réduit du côté du grain polarisé positivement, par conséquent la hauteur de la barrière de potentiel se diminue et les électrons peuvent acquérir une énergie suffisante pour passer par-dessous la barrière vers le grain polarisé négativement. Ce comportement explique la partie ohmique de la caractéristique $I(V)$, d'où le courant est dépend de la température [108].

Pour la partie non-ohmique de la caractéristique $I(V)$, la conduction des électrons se fait par le mécanisme d'effet tunnel, mais il est insuffisant pour interpréter les valeurs expérimentales de coefficient de non-linéarité les plus élevés. Les chercheurs ont proposé qui prend en compte la génération de paires électron-trou résultante à la collision d'électrons fortement accélérés et possèdent une énergie cinétique importante, avec le réseau atomique. Ces électrons sont émis à travers la barrière, et ils peuvent aussi provoquer l'ionisation par impact d'atomes au voisinage de l'interface dans le grain. Ainsi, des électrons de la bande de valence sont excités dans la bande de conduction, ce qui permet de générer des trous dans la bande de valence. Ces porteurs de charges additionnels améliorent la non-linéarité. Les trous se diffusent vers la barrière, dans le sens inverse aux électrons. Pendant leur trajectoire, les trous soit recombinaison avec les électrons de conduction, soit ils continuent leur diffusion pour recombinaison avec les électrons piégés à l'interface, ce qui permet de diminuer le niveau de la barrière de potentiel [111], [112].

Avec l'abaissement de ces barrières de potentiel, la conduction n'est plus limitée par les joints de grains, mais les grains eux-mêmes ce qui explique la région de saturation de la caractéristique $I(V)$, d'où dans cette partie la valeur du coefficient de non-linéarité diminue car le passage du courant est limité par la résistance ohmique des grains [112]. Cette

explication est pour un seul joint de grains, cependant la varistance doit être considérée comme un grand nombre de joints de grains reliés en série et en parallèle entre eux selon les lois de Kirchhoff.

I.2.5.3 Les facteurs les plus influents sur le comportement de non-linéarité

I.2.5.3.1 Taille des grains et effet varistance

Les propriétés électriques des varistances ZnO dépendent directement de la composition et des caractéristiques microstructurales, telles que la morphologie, la distribution de la deuxième phase, la densité et la taille des grains (Nuray Canikog˘lu, et al, 2006). Beaucoup de chercheurs ont basé, ces dernières années, leurs travaux sur l'influence de la taille des grains sur le comportement $I(V)$ des varistances [113], [114], [105].....

Le contrôle de la taille des grains constitue un paramètre clé dans l'élaboration d'une varistance car, il permet la maîtrise du nombre de joints de grains par unité d'épaisseur. C'est pourquoi, on rencontre également dans leur formation des oxydes additifs, comme, Bi_2O_3 , Pr_6O_{11} , V_2O_5 , BaO , et les dopants comme, Co_2O_3 , Al_2O_3 , Mn_3O_4 , Sb_2O_3 et autres. L'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) est le plus utilisé pour contrôler la croissance des grains. Au cours du frittage, à partir de 700°C , il forme avec l'oxyde de zinc une phase appelée spinelle de formule $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, et avec le ZnO et le Bi_2O_3 il forme une phase pyrochlore « $\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{Bi}_3\text{O}_{14}$ » [115], [113]. La formation de ces phases se traduit par la présence dans la phase intergranulaire de petites particules pyramidales. Celles-ci opèrent un blocage « mécanique » du front de migration des joints de grains de ZnO et sont considérées comme étant responsables du contrôle de la taille des grains.

L'oxyde d'antimoine est parfois associé à l'oxyde de cobalt (Co_2O_3) ou d'yttrium (Y_2O_3); ce mélange conduisant à l'obtention de grains de taille encore plus réduite que lorsque Sb_2O_3 est utilisé seul [116].

Les oxydes de Co_2O_3 et Mn_3O_4 sont utilisés pour améliorer les propriétés électriques particulières telles que l'augmentation des coefficients de non-linéarité. Ces ions, dans leur état bivalent, sont connus pour aller en solution dans ZnO. En ajoutant des dopants (Co) et de Mn au système ZnO- Bi_2O_3 - Sb_2O_3 , le coefficient de non-linéarité est amélioré de façon spectaculaire, même comportement pour une varistance ZnO- Pr_6O_{11} .

Le cobalt et le manganèse sont des éléments de transition 3d, ils changent leur état de valence au voisinage d'un joint de grains, en particulier avec les changements locaux dans le potentiel d'oxygène. Ces dopants impliquent à la formation des états au profond et à l'interface, qui contribuent au coefficient de non-linéarité [115].

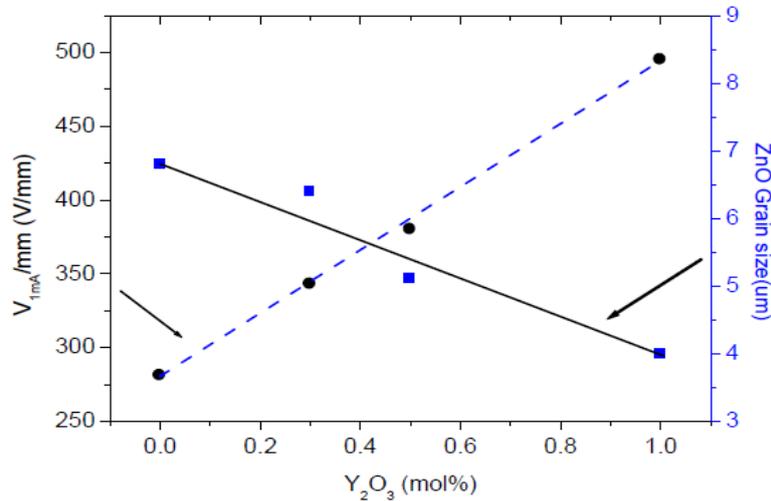


Fig.I.21 Tension (V_{1mA}) et taille de grain des varistances de ZnO en fonction de la concentration d'Y₂O₃ [114].

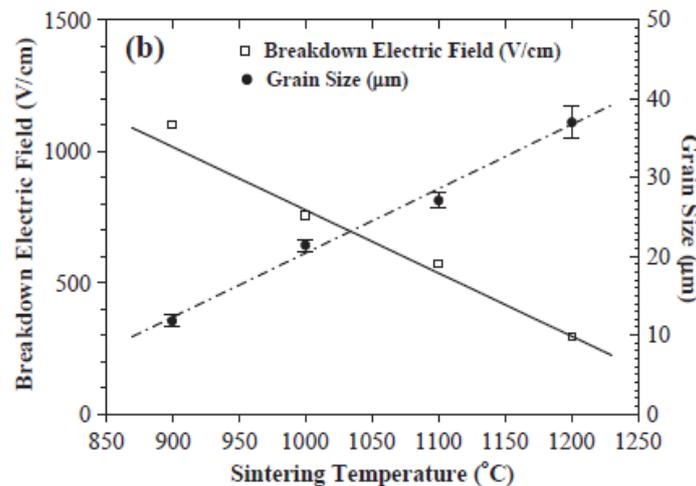


Fig.I.22 Augmentation du champ électrique du claquage avec la diminution de la taille de grain de ZnO–CoO–Bi₂O₃ [117].

Jung-Rag Yoon [114] et W. Onreabroy [117] ont obtenu pour deux études concernant des varistances de (ZnO-Y₂O₃) et (ZnO–CoO–Bi₂O₃) que la tension de claquage (V_{1mA}) a fortement augmenté de 275 à 400 V/mm et de $\approx 350V/cm$ à $\approx 1200V/cm$ pour les deux varistances respectivement en raison d'une diminution de la taille moyenne des grains de

ZnO, qui provoque une augmentation du nombre de joints de grains. Ainsi, C.C.Lin [115], et Li-Hong Cheng [118] ont démontré que afin d'obtenir une varistance d'une tension de seuil élevée et de coefficient de non-linéarité élevé, il est nécessaire de développer des varistances à base de ZnO avec des tailles des grains petites et répartis de façon homogène. Autres auteurs ont basés leur études sur l'effet de la taille des grains sur le comportement non-linéaire des varistances comme [119-124].

La figure (I.23) montre que l'effet varistance est amélioré considérablement avec la taille des grains, d'où plus la taille des grains est petite, plus le comportement varistance est important, ce qui signifie l'augmentation du coefficient de non linéarité α . (comme exemple, un matériau de ZnO, dont la taille des grains, de la poudre de départ, passe de 87 nm à 40 nm le coefficient α augmente de 29 à 83 et que la tension de seuil passe de 2,9 kV/cm à 4,5 kV/cm [120], ainsi pour K. Hembram [125], il a trouvé que le coefficient de non linéarité α passe de 112 à 134 pour des varistances à base de ZnO, ont des tailles de grain 2.8 μm et 2.5 μm respectivement. Ainsi, les petites particules diminuent la distance de diffusion des atomes et améliorent la solubilité des grains dans la phase liquide en vue d'accélérer le processus de frittage et de réduire la température de frittage [126].

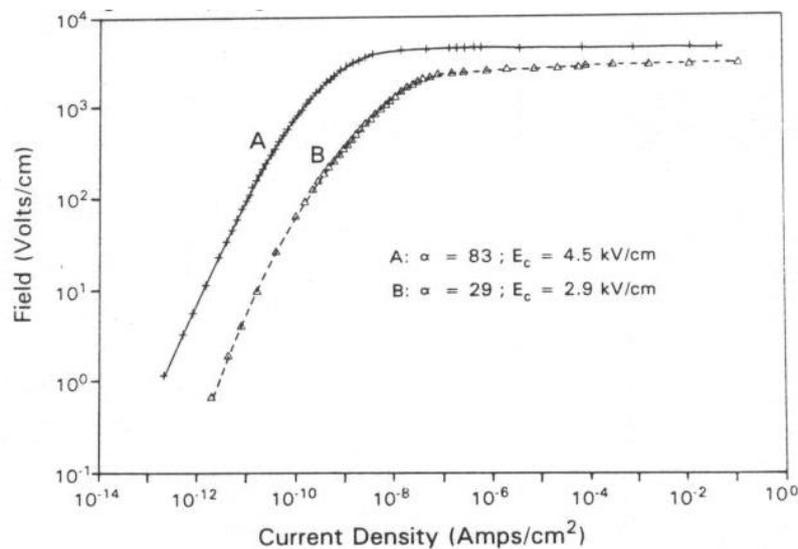


Fig.I.23 Augmentation du coefficient α avec la diminution de la taille des grains dans une varistance à base de ZnO [120].

I.2.5.3.2 Effet de la microstructure sur l'effet varistance

Le comportement de non-linéarité d'une varistance est caractérisé par trois paramètres, le coefficient α , la tension de seuil (tension de claquage) V_s et le courant de fuite (courant de claquage) I_F . Plusieurs auteurs ont montré que, la conductivité des grains et la présence de joints de grains, sont les paramètres responsables des propriétés électriques pour les varistances à base de ZnO [96], [126], dans le sens que, les paramètres précédents dépendent du nombre des joints des grains, existant dans la varistance.

La microstructure de la varistance est sensible à plusieurs facteurs, parmi eux, le type des oxydes ajoutés, leurs concentrations, les phases formées avec ZnO, la valence de l'oxyde par rapport à ZnO. Les oxydes qui peuvent former des phases avec ZnO, surtout ceux qui empêchent la croissance des grains comme le Sb_2O_3 , Tb_4O_7 , ZrO_2 et autres, ont donc une importance primordiale pour l'obtention de bonnes propriétés électrique (fig.I.24). Le frittage à haute température augmente la taille des grains, par conséquent, la dégradation de la varistance. En plus, le temps de frittage, le refroidissement, la densité influent aussi sur les caractéristiques $I(V)$ de la varistance.

Il demeure cependant que, le paramètre de la taille des grains reste le plus important pour les varistances. La compréhension complète des caractéristiques $I(V)$ des varistances reste donc complexe.

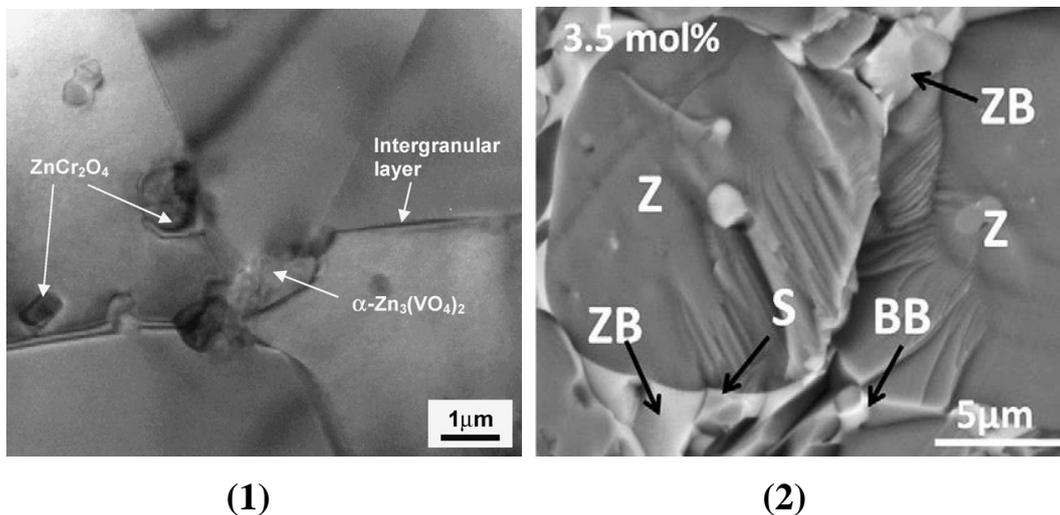


Fig.I.24 Image représente les phases secondaires dans des varistances à base de ZnO, 1) $ZnCr_2O_4$ et $\alpha-Zn_3(VO_4)$ [127], 2) Z : ZnO, S : spinelle ($Zn_7Sb_2O_{12}$), ZB : $Zn_3(BO_3)_2$, BB : $Bi_2O_3-B_2O_3$ [128].

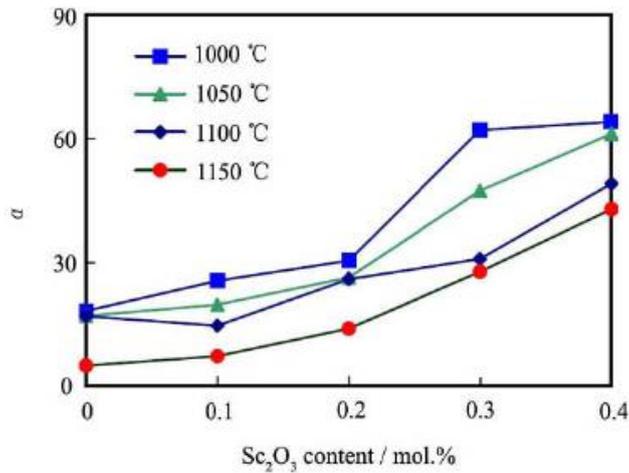


Fig.I.25 Représente l'influence de la température de frittage sur le coefficient de non-linéarité α [126].

I.2.6 Rôle des différents dopants sur l'effet varistances

L'ajout d'autres oxydes dans ZnO a une forte influence sur les caractéristiques des varistances. Beaucoup d'études sur les varistances de ZnO ont été réalisées au cours des quarante dernières années. Et pour une meilleur exploitation, plusieurs oxydes sont ajoutés dans ZnO, comme (Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , MnO , CoO , Al_2O_3 , Dy_2O_3 , ZrO_2 , V_2O_5 ,.....etc). Chaque oxyde a un rôle spécifique sur les propriétés de la varistance.

Le Bi_2O_3 donne l'effet varistance en faible coefficient de non linéarité des courbes $I(V)$ ($4 < \alpha < 8$) [129], [130], [117], [131], [96] et [132], mais il contribue à l'augmentation de la taille des grains (figure.I.26) et il s'évapore à haute température, par conséquent la densité se diminuée. Cependant il est très important pour obtenir le comportement de non-linéarité pour les varistances à base de ZnO.

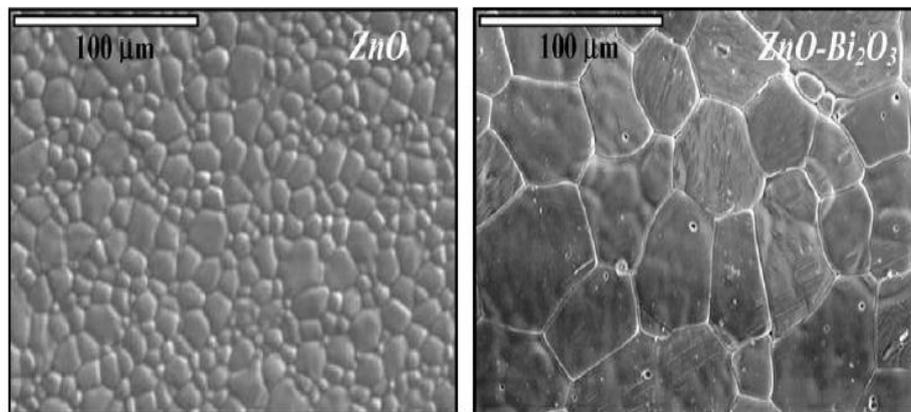


Fig.I.26 Effet de Bi_2O_3 sur la microstructure d'une varistance à base de ZnO fritté à 1200°C pendant 4h [131].

L'addition de ZrO_2 aux varistances diminue la taille des grains et augmente α (figure .I.27), mais l'augmentation de la teneur de ZrO_2 diminue la capacité de la varistance (50pF pour 0% ZrO_2 à 10pF pour 10% ZrO_2). Pour Sb_2O_3 , l'addition de cet oxyde empêche la croissance des grains par la formation d'une phase de type spinelle $Zn_7Sb_2O_{12}$ [113], [128]. L'oxyde d'antimoine présente plusieurs sous-oxydes qui ont un effet sur les propriétés électriques, tels que les caractéristiques de non-linéarités [133]. Il joue un rôle très important d'augmenter la stabilité de la varistance.

On termine par l'oxyde d'Aluminium Al_2O_3 comme exemple, d'après plusieurs études l'influence de cet oxyde sur l'effet varistances relie aux composants qui construisent la varistance. Il augmente le coefficient de non-linéarité de 32.9 à 43.9 pour un dopage d'une varistance de 0 mol% à 0.05mol% d' Al_2O_3 [134], [135]. Mais Shouxiang.H [136] a signalé une forte diminution de α , à partir de 60 pour un échantillon non dopé, jusqu'à 20 dans une varistance dopée avec 60 ppm de Al^{3+} seulement. Pour leur effet sur la taille des grains, Choon-W. Nahm [137] a trouvé qu' Al_2O_3 augmente la taille des grains, cependant S. Bernik [138] et Li-Hong Cheng [118] ont montré qu'il les diminué.

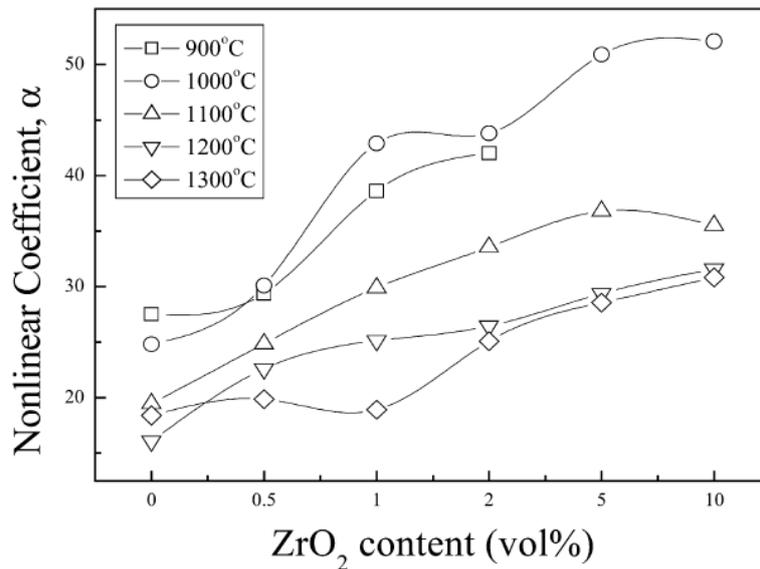


Fig.I.27 Variation de coefficient α avec la variation de la teneur de ZrO_2 et la température de frittage des varistances à base de ZnO [139].

I.2.6.1 Influence d'oxyde de cobalt Co_2O_3 sur l'effet varistances

L'ajout de Co_2O_3 aux varistances à base de ZnO, a un faible impact sur la taille des grains, [117] et [116] ; comme ils montrent les deux figures .I.28 et I.29. Pour la varistance $\text{ZnO} : \text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Co}_2\text{O}_3$, on remarque que l'ajout de Co_2O_3 influe négativement sur la taille des grains, car il contribue à l'augmentation de celle-ci, donc l'effet de Co_2O_3 sur la microstructure de la varistance est relié à ses constituants (figure.I.30). Cependant, tous les travaux montrent que Co_2O_3 a une influence très importante sur l'amélioration du coefficient de non-linéarité α , d'où pour une varistance à base de ZnO qui contient 1 mol% de Co, $\alpha \approx 27.38$, alors que pour la même varistance, mais pour 4mol% de Co, la valeur de α augmente jusqu'à 97.97 [116].

Le dopage par le cobalt du ZnO a des effets importants sur les défauts de structure de ZnO, et par conséquent sur les propriétés des joints de grains de ZnO. Le cobalt peut occuper des sites substitutionnelles ou interstitielles car le rayon ionique de Co^{2+} (58\AA) est plus proche que le rayon ionique de Zn^{2+} , donc il peut créer des défauts dans les grains et les joints de grains, ce qui permet de diminuer la double barrière de Schottky formée aux joints de grains, qui est la cause principale de l'augmentation du coefficient de non-linéarité α .

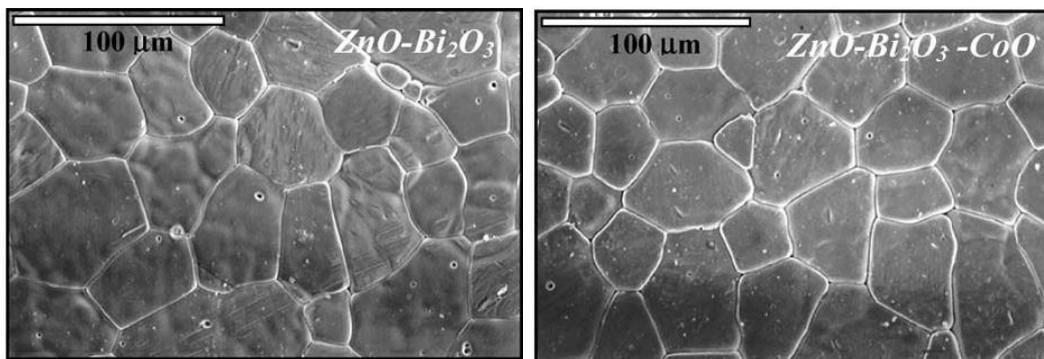


Fig.I.28 Effet d'oxyde de cobalt CoO sur la microstructure de la varistance [131].

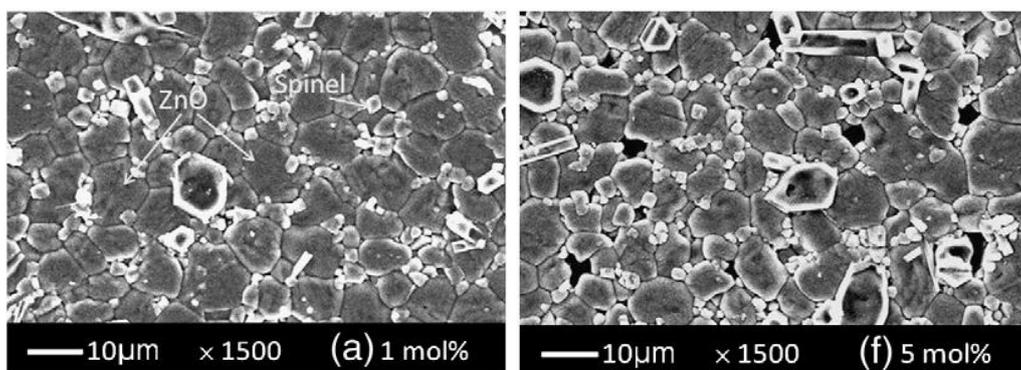


Fig.I.29 Effet d'oxyde de cobalt CoO sur la microstructure de varistance [116].

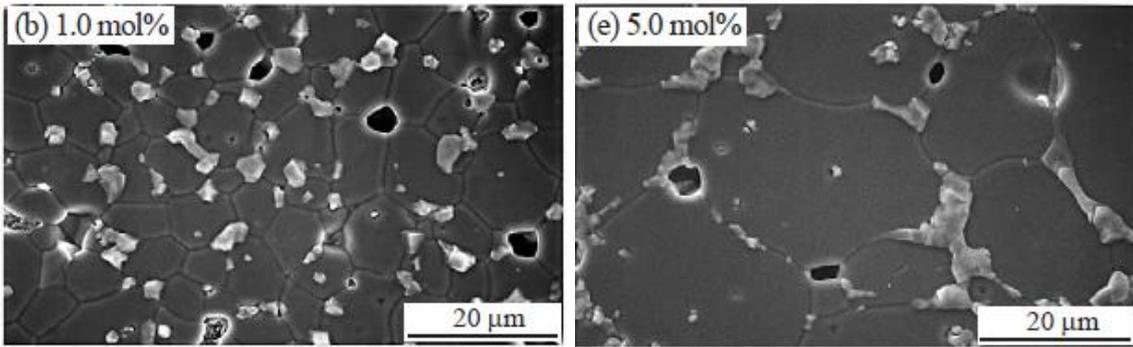


Fig.I.30 Effet d'oxyde de cobalt CoO sur la microstructure de varistance [140].

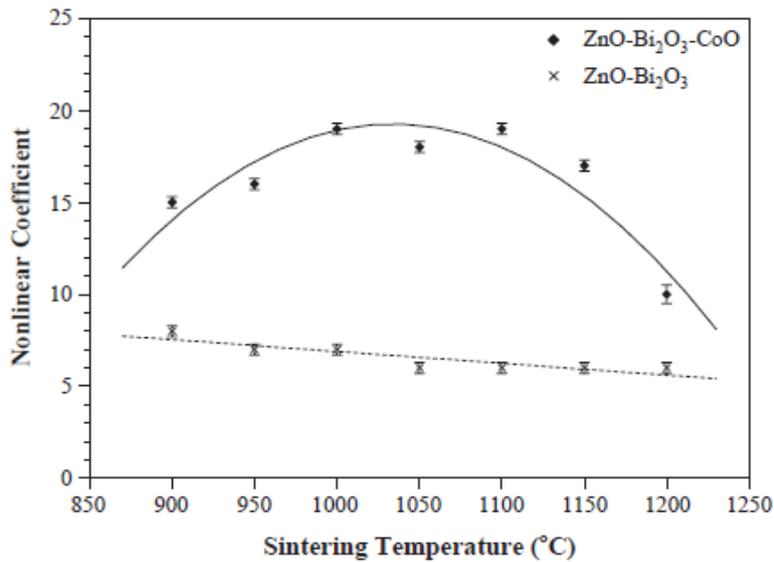


Fig.I.31 Effet d'oxyde de cobalt sur le coefficient de non linéarité [131]

Le tableau (1.4) représente l'influence de quelques oxydes sur l'effet varistance

Oxydes	Effet d'oxyde sur la structure de varistance	Effet d'oxyde sur le comportement de varistance	références
CoO	Dissout dans toutes les phases formées, empêche l'évaporation de Bi ₂ O ₃ , formation des états de surface.	Grande influence sur le coefficient de non-linéarité	[131], [116], [141]
Al ₂ O ₃	Dissout dans la phase de ZnO	Améliore l'effet varistance, diminue la résistivité de ZnO.	[134], [141]
Sb ₂ O ₃	Forme une phase spinelle Zn ₇ Sb ₂ O ₁₂ Empêche la croissance des grains	Améliore l'effet varistance	[113], [128], [141]

Bi_2O_3	Ségrégation aux joints des grains, augmente la taille des grains	contribue de crier le comportement de non linéarité à la varistance	[96], [131], [130]
ZrO_2	Diminue la taille des grains	Améliore le coefficient de non – linéarité α	[139]
Sc_2O_3	Dissout dans la phase spinelle $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, augmente la densité de frittage	Améliore l'effet varistance	[126]
Y_2O_3	Faire une phase inter-granulaire secondaire riche en Y, diminue la taille de grains, diminue la densité de frittage	Améliore le comportement de la non-linéarité, augmente la tension de claquage	[142]
Fe_2O_3	Formation d'une phase secondaire PrFeO_3 , augmente la densité de frittage	Améliore l'effet varistance pour Diminue la tension de claquage	[143]
Tb_4O_7	Ségrégation aux joints des grains, diminue la taille des grains, homogénéité dans la distribution des grains, augmentation de la taille des grains.	Très efficace pour augmenter le coefficient de non linéarité, Il donne des valeurs de tension de claquage très élevées.	[144]
V_2O_5	Formation d'une phase secondaire $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$, augmente la densité de frittage, Taille de grains non homogène. Volatilité de V avec l'augmentation de la température de frittage.	Donne un bon effet varistance à des températures de frittage moins de 1000°C.	[145] , [147]
Nb_2O_3	Formation de la phase spinelle $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ Améliore la croissance des grains	Améliore l'effet varistance.	[146]
Cr_2O_3	Formation d'une phase secondaire, empêche la croissance des grains	Augmente le coefficient de non-linéarité.	[127]
Dy_2O_3	Ségrégation aux joints des grains par la formation d'une phase secondaire Dy_2O_3 , diminue la taille des grains	Améliore l'effet varistance.	[148]

Tab.I.4 Influence de différent dopant sur les caractéristiques des varistances à base de ZnO.

Chapitre II

*Elaboration et techniques
de caractérisation*

II.1 La voie Sol-Gel

II.1.1 Généralité sur la technique Sol-Gel

Aujourd'hui, il existe une très grande variété de techniques d'élaboration de nanomatériaux, et parmi elles, la voie **sol-gel**. La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrivit dès 1846 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide » [149]. Le procédé sol-gel était déjà né mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke utilisait pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939 [150]. Cette terminologie, «Sol-Gel », correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Le procédé sol-gel se base sur la transformation en phase solide en utilisant des précurseurs en phase liquide. Cette technique présente un intérêt certain car elle permet de produire des matériaux d'une très grande pureté, d'une grande homogénéité, et aussi de contrôler la morphologie des objets synthétisés, d'où on peut obtenir des objets sous différentes configurations : monolithes, films minces, fibres et poudres, ainsi que, l'élaboration de toutes sortes de matériaux tels que les verres, les céramiques et les composés hybrides organo-minéraux sans passer par la fusion, et ça se fait par simple polymérisation des précurseurs moléculaires en solution peu toxiques. Le procédé sol-gel permet des modifications sur les propriétés des matériaux en changeant les paramètres d'élaboration qui influent directement sur sa nanostructure [151]. Ces multiples avantages ont rendu cette technique très attractive dans des domaines technologiques, comme l'optique, l'électronique, les adsorbants, les catalyseurs, les membranes et les biomatériaux [152]. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de « chimie douce », à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse [153]. La chimie du procédé sol-gel est basée sur l'hydrolyse et la condensation, à température modérée proche de l'ambiante, de précurseurs moléculaires tels que des alkoxydes des métaux dispersés dans un solvant organique ou bien des ions métalliques hydroxylés dans des solutions aqueuses pour former le **sol**, ceci est suivi par une étape de gélification dans laquelle le sol est transformé en un solide semi-rigide, c'est le **gel** [154]; [155]. Après cela, le **gel** doit être séché par un traitement thermique approprié pour obtenir le produit final.

Avant de rappeler le principe de base et les différentes réactions chimiques qui se produisent au cours du procédé **sol-gel**, il faut définir les termes suivants [156]:

Le **sol** : c'est une dispersion stable de particules colloïdales en suspension dans un liquide. Ces particules colloïdales sont des particules solides, dont la taille se situe dans l'intervalle de 1-1000 nm. Les forces de gravitation sur ces particules sont négligeables. La stabilité rhéologique de cette dispersion est généralement assurée par la présence d'une charge électrique de surface et est imposée par les conditions catalytiques du milieu réactionnel (stabilité par effet électrostatique).

Le **gel**: c'est un réseau semi-rigide et réticulé présentant des pores inférieurs à la taille de la molécule tridimensionnelle. Le solvant et les molécules (ou macromolécules) présents dans le milieu se retrouvent piégés au sein de ce réseau. Donc le gel est une substance qui contient un squelette solide continu, dans lequel est emprisonné une phase liquide continue, en d'autres termes, la viscosité de la solution augmente jusqu'à l'obtention d'un réseau tridimensionnel infini piégeant le solvant. Si le liquide est de l'eau on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alcogel.

Les **précurseurs**: sont des monomères liquides ou solides, ce sont les constituants du sol, ils peuvent être de deux natures, soit des particules colloïdales (sels métalliques) dispersées dans un liquide aqueux, soit des précurseurs organométalliques en solution dans un solvant 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. Donc en fonction du type de précurseurs on distingue deux familles de gels : les gels colloïdaux et les gels polymériques.

II.1.2 Voies du procédé Sol-Gel

Suivant la nature des précurseurs : moléculaires utilisés dans la préparation du sol, c.-à-d. des sels métalliques dans des solutions aqueuses ou des alcoolates métalliques dans des solvants organiques, on peut distinguer deux voies du procédé Sol-Gel : voie colloïdale (ou inorganique) et voie polymérique (ou métallo-organique) [155], [157].

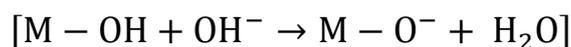
II.1.2.1 Voie colloïdale

Comme nous l'avons cité précédemment, un sol colloïdal est le résultat de la dissolution des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures.....) dans des solutions aqueuses.

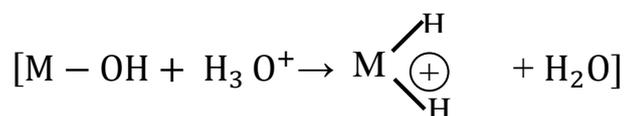
Le procédé responsable de la réalisation de ce type de sols est la « Déstabilisation de Solution Colloïdale », DCS [157], [158].

Le procédé DCS basé sur la peptisation de sels inorganiques ou les oxydes hydratés avec un électrolyte, d'où on obtient une dispersion de grains dans le liquide de diamètre inférieur à 1000Å°. Ce procédé consiste à déstabiliser le sol afin d'obtenir la gélification. L'hydrolyse complète des sels métalliques conduit à la précipitation d'hydroxydes des métaux ou d'oxydes métalliques hydratés. Une certaine quantité d'une solution acide ou basique est nécessaire pour peptiser le précipité et obtenir une solution colloïdale. Le phénomène de peptisation est basé sur les interactions électrostatiques. L'absorption d'électrolyte tel que HNO₃, HCl, NH₄OH... induit une charge de surface de même signe sur les particules, ce qui permet leur maintien en suspension (péptisation) par répulsion électrostatique mutuelle, on obtient un sol qui sera converti en gel par diminution de volume disponible pour les particules. La répulsion et la stabilisation dépend de la taille et de la concentration des particules, de la constante diélectrique du solvant et de la valeur du pH, ce qui est sans doute le paramètre le plus important. Donc on peut trouver deux types de réactions [157]:

Pour une solution basique, la réaction sera :



Dans le cas d'un acide, la réaction sera:



Si la valeur du pH est proche du point isoélectrique, le sol est plus instable et l'agglomération des particules colloïdales peut avoir lieu, par conséquent le gel n'est pas très dense. La gélification finale du sol stable mène à une solution dense, car la répulsion des particules permet d'éviter l'agrégation, et les particules se déplacent jusqu'à l'obtention d'une structure plus compacte (figure.II.1).

Il est très important d'avoir un bon contrôle de la viscosité du sol d'une part, et d'homogénéité par l'évaporation du solvant pour fournir une bonne gélification d'autre part. Les gels colloïdaux ou « gels physiques » sont réversibles. Les liaisons inter-particulaires de type Van der Waals, peuvent être rompues par agitation.

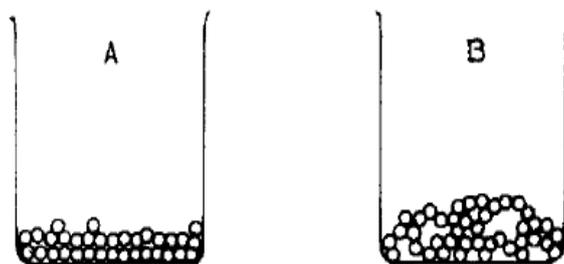


Fig.II.1 A) : Matériau dense pour un gel très stable, B) : Matériau poreux pour un gel pas très stable [157].

II.1.2.2 Voie polymérique

C'est une polymérisation des espèces moléculaires due à des réactions d'hydrolyse et de condensation, on parle dans ce cas de gels chimiques irréversibles. La synthèse de ces gels s'effectue généralement en utilisant des alcoxydes métalliques de formule $M(OR)_Z$, où M ($M=Si, Ti, Zr, Zn, Co, \dots$) M est un atome métallique de valence Z et R un groupement organique alkyl ($-C_nH_{2n+1}$), ils sont mis généralement en solvant alcoolique ($R-OH$) permettant l'obtention d'une solution homogène, ce mécanisme de polycondensation conduit à un gel homogène et transparent.

Les réactions qui contrôlent la voie polymérique sont les suivantes [159], [154], [160] :

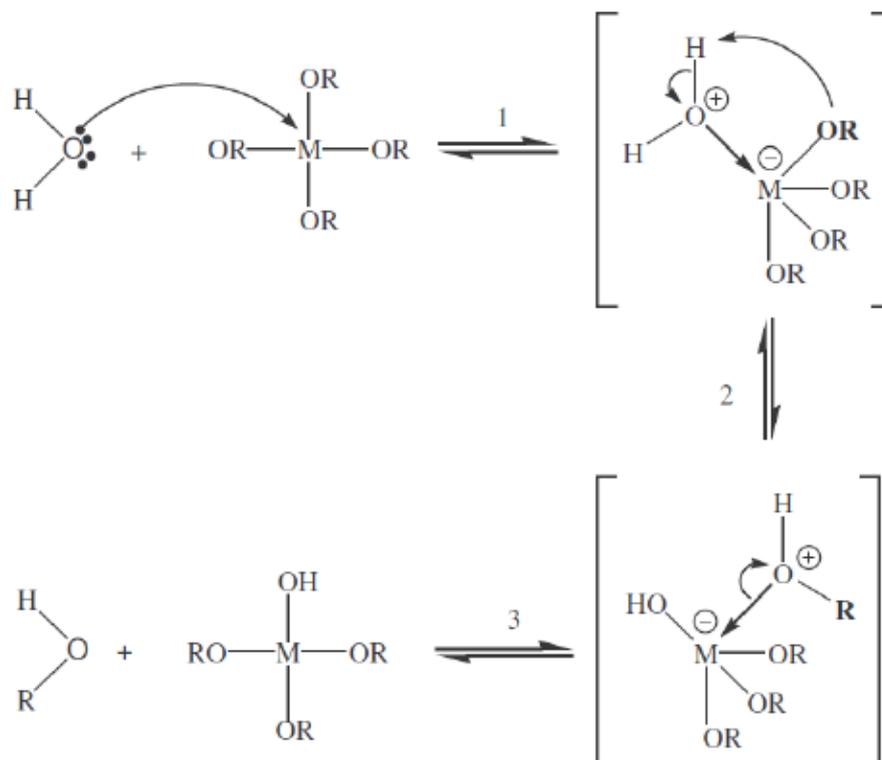
❖ Réaction d'hydrolyse :

L'hydrolyse est une réaction de substitution nucléophile sur l'atome M avec transfert dans l'état de transition d'un proton vers le groupe $-OR$ chargé négativement, cette étape est suivie directement par le départ du groupe ROH chargé positivement, par conséquent elle permet la transformation des groupes alcoxydes $M(OR)_Z$ en groupes $(M-OH)$ plus un alcool ($R-OH$), donc elle conduit à l'hydroxylation du précurseur. Elle est définie par l'équation-bilan suivante :



Il faut noter que les alcoxydes et l'eau ne sont pas miscibles, par conséquent, les réactions ont lieu dans un solvant commun, qui correspond de manière générale à l'alcool généré au cours de l'hydrolyse.

Pour un atome M qui a $Z=4$, le mécanisme de l'hydrolyse sera le suivant (figure II.2) :


 Fig.II.2 Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes métalliques $M(OR)_z$

❖ Réaction de condensation

Après hydrolyse totale ou partielle des alkoxydes, ces derniers peuvent réagir entre eux, via des réactions de substitution nucléophiles (les ligands hydroxyles (-OH)), ils sont à l'origine de la croissance de chaînes puis la formation des ponts "métalloxanes" (M-O-M) dans le cas du Zinc appelées les « Zincoxanes » [161], qui constituent l'unité élémentaire de base du polymère inorganique, et donc la construction progressivement d'un réseau tridimensionnelle de l'oxyde métallique. Cette réaction est appelée condensation. Cette polymérisation est souvent concomitante avec l'hydrolyse, elle est complexe, à cause de nombreux mécanismes pouvant intervenir dans ces réactions.

L'effet de chacun des mécanismes dépend des conditions expérimentales. Deux mécanismes entrent en concurrence durant l'étape de condensation: **l'alcoxolation** et **l'oxolation** [155].

a) L'alcoxolation : c'est la réaction de condensation entre deux alkoxydes de métal dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé. La réaction responsable sera sous la forme suivante :



Son mécanisme réactionnel est représenté dans la figure (II-3):

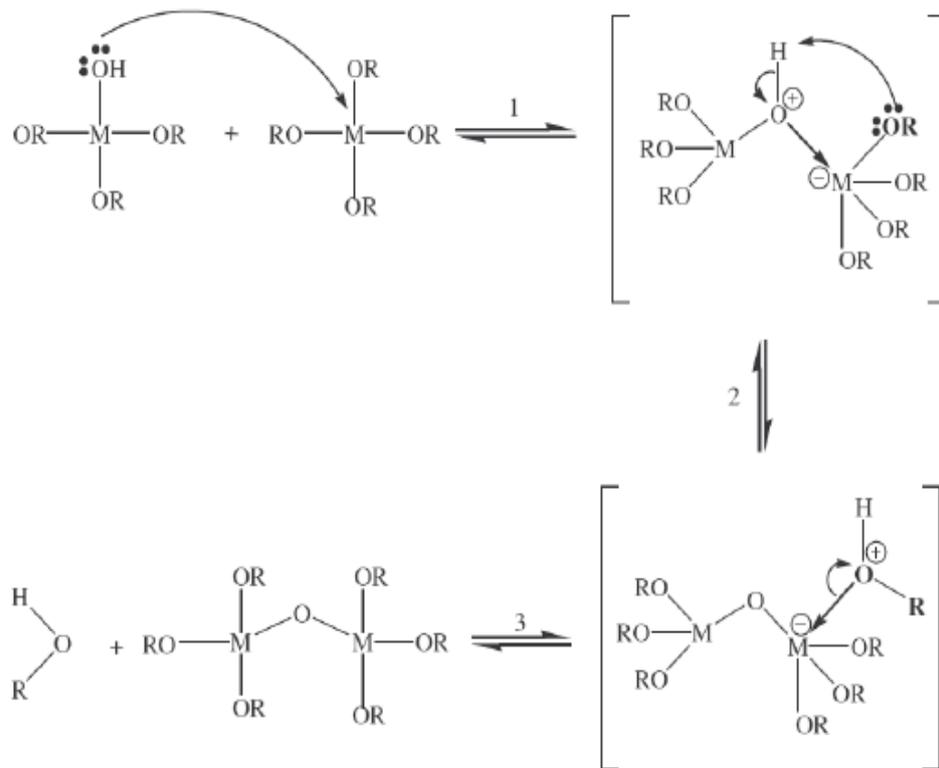


Fig.II.3 Mécanisme d'alcoxolation (production d'un alcool).

b) L'oxolation : dans ce cas les deux alcoxydes métalliques sont hydrolysés. La réaction chimique dans ce cas sera :



Le mécanisme est presque le même que l'alcoxolation, la différence est que pour l'alcoxolation le groupe résultant est un alcool, mais pour l'oxolation c'est l'eau.

La figure (II-4), montre les différentes étapes d'oxolation :

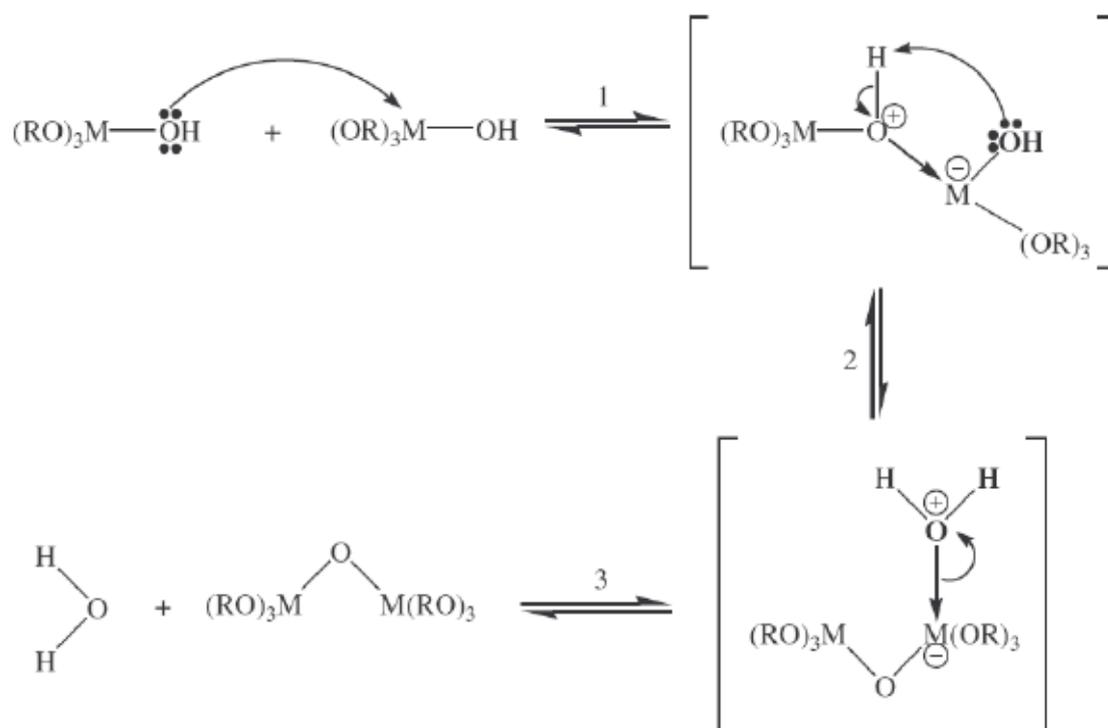


Fig.II.4 Mécanisme d'oxolation (production de l'eau)

Les réactions d'hydrolyse et de condensation conduisent à la formation d'un gel (réseau tridimensionnel) constitué de chaînes M-O-M et dont la viscosité augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur critique caractérisant la transition Sol-Gel. Cette transition Sol-Gel est un processus irréversible) [156].

II.1.3 Principales étapes de la transition Sol-Gel

Le procédé sol-gel, comme son nom l'indique, est la transformation d'une phase liquide en une phase solide à travers différentes étapes, qui sont représentées dans la figure(II.5). Cette transformation est commencée par la dissolution d'un alcoxyde dans un solvant. La première étape correspond alors à une solution homogène d'alcoxyde de Zinc dissoute dans un solvant (A). L'hydrolyse de ces derniers en présence d'eau et d'un catalyseur (1) conduit à des Zincolans $[\text{RO-Zn-OH}]$ (2). Au début, des particules colloïdales se forment, c'est l'état « Sol » (b). Ces entités réagissent entre elles par réaction de condensation pour former des Zincoxanes $[\text{RO-Zn-OR}]$ [161]. Avec le temps la viscosité de la solution commence à augmenter au fur et à mesure jusqu'à l'obtention d'un réseau tridimensionnel infini piégeant le solvant qu'on appelle gel (C). Dans cet état, le maillage est très souple, et les particules non encore liées au gel peuvent continuer à diffuser et à réagir par condensation. La troisième

étape (3) correspond à un gel plus dense, où toutes les espèces réagissent entre elles. Cette partie de la transformation sol-gel peut durer plusieurs jours (d). Le solvant ensuite est éliminé (4) pour donner le matériau final sous forme de poudre qu'on appelle xérogèle (e).

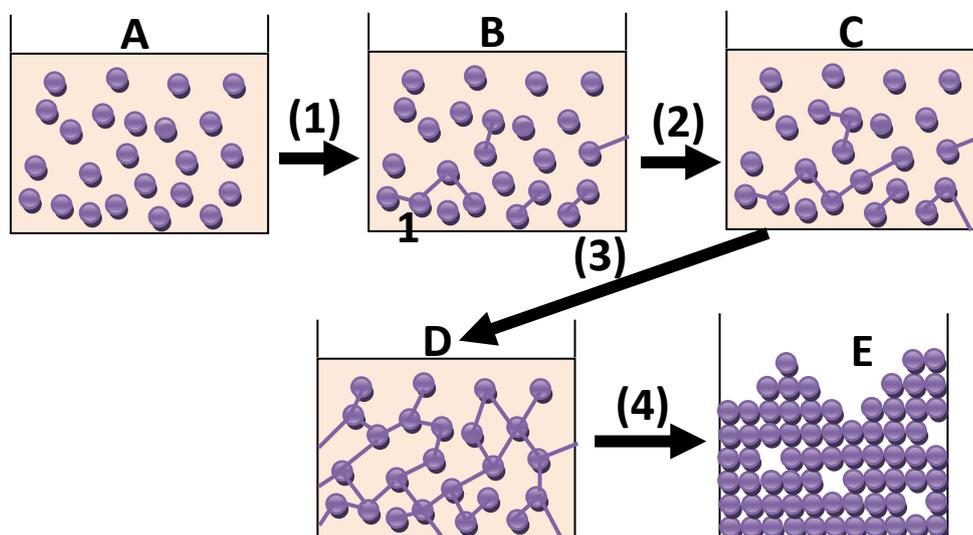


Fig.II.5 Différentes étapes du procédé Sol-Gel

II.1.4 Paramètres influençant l'évolution des réactions

Nombreux sont les paramètres qui gouvernent les réactions chimiques du procédé sol-gel. Ces paramètres sont liés à la nature de l'alkoxydes utilisé, mais aussi aux conditions expérimentales de la synthèse. Ces paramètres sont les suivants :

❖ La nature de l'alkoxyde et sa quantité

Selon l'échantillon, que nous voulons élaborer et la réactivité de l'alkoxyde, nous choisissons ce dernier, car sa nature et sa concentration sont les paramètres qui déterminent la cinétique de la réaction d'hydrolyse. La cinétique de cette réaction est compliquée, et le contrôle de celle-ci reste toujours un peu difficile, notamment avec les alkoxydes de métaux de transition avec lesquels on peut aller jusqu'à la précipitation de l'hydroxyde si on ne prend pas de précautions particulières. Dans le cas de plusieurs alkoxydes de réactivités différentes par rapport à l'eau, on commencera par hydrolyser le moins réactif et on ajoute ensuite les autres alkoxydes de réactivité croissante. Beaucoup d'alkoxydes de métaux, comme (Zn, Al, Zr, Si,...) sont fortement réactifs par rapport aux réactions d'hydrolyse et doivent impérativement être manipulés en atmosphère sèche. Pour ces alkoxydes, la gélification nécessite la modification préalable des précurseurs par des espèces chimiques complexantes dont le rôle est d'empoisonner des groupes hydrolysables et donc de ralentir les

cinétiques d'hydrolyse-condensation. Par exemple pour les alcoxydes de Zinc, de titane ou de zirconium, l'acide citrique, l'acide acétique [162] ou l'acétylacétone [163] sont souvent employés comme agents complexant.

Le groupe alkyle ($-C_nH_{2n+1}$) a aussi une influence sur la réaction d'hydrolyse, qui devient lente, lorsque l'encombrement (taille et ramification) de la chaîne alkyle augmente. Cette augmentation de la taille entraîne une diminution de la charge partielle positive sur les centres métalliques, et la sensibilité des alcoxydes à l'hydrolyse diminue donc elle aussi, [164], [165].

❖ Les solvants :

Ils permettent de définir la concentration en alcoxyde dans le sol et d'obtenir une solution homogène. Outre les alcools parents, des solvants polaires et miscibles à l'eau ont été aussi utilisés. L'utilisation de solvants possédant des constantes diélectriques faibles, tels que le toluène, accélère la gélification. Le contrôle du temps de gélification dans ce cas est possible via l'addition d'un alcool [166].

❖ La température :

C'est un paramètre très important pour obtenir un gel, il intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, la température a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dans la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

❖ Le pH:

Les vitesses des réactions d'hydrolyse et de condensation de catalyseurs d'acide ou de base varient surtout avec leurs quantités, c.-à-d. avec le pH [167], [168]. La figure (II.6) montre que la réaction d'hydrolyse est rapide à forte concentration en catalyseur acide ou basique, tandis que la réaction de condensation est plus rapide pour un pH neutre.

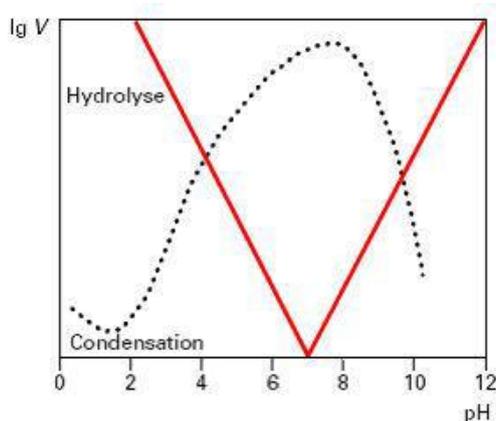


Fig.II.6 Variation de la vitesse des deux réactions en fonction du pH [164].

La porosité et la densité du gel ou du réseau formé dépend du type de catalyseur aussi. En effet pour une catalyse acide, on obtient un matériau plus dense qu'avec une catalyse basique, d'où en milieu basique on observe des espèces oligomères très interconnectées qui conduisent à des colloïdes, par contre pour un milieu acide, de longues chaînes se forment qui donnent lieu à un gel polymérique (Figure.II.7), [169], [170].

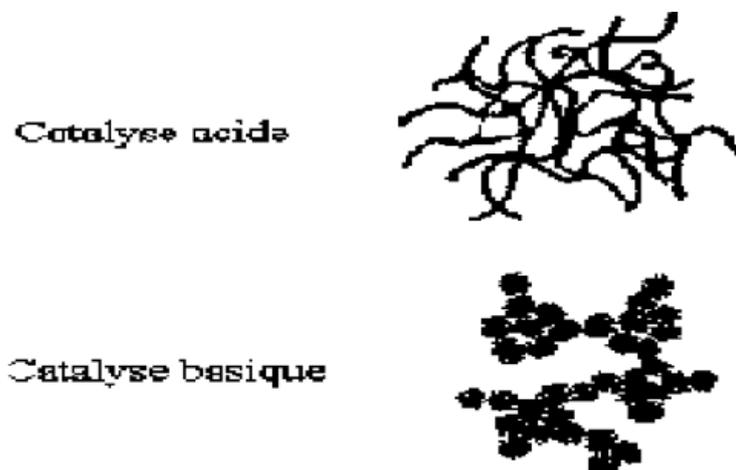
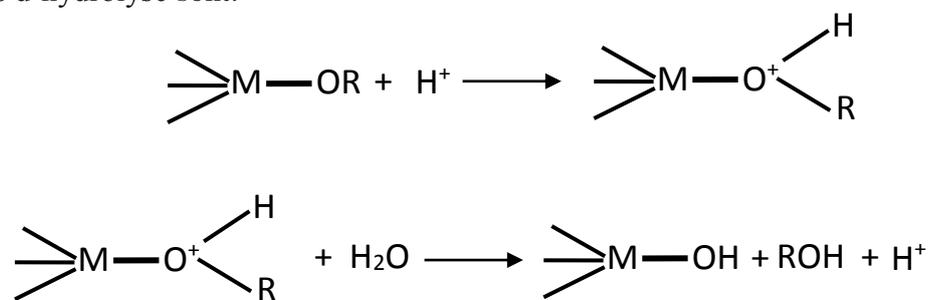
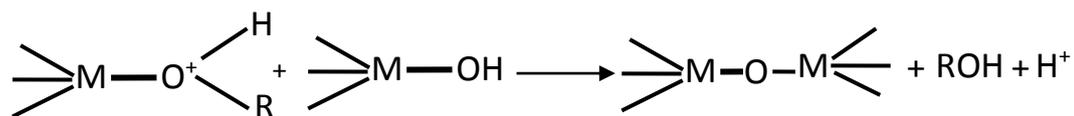


Fig.II.7 Différentes morphologies des gels en fonction de la catalyse.

L'acide induit la formation des groupes alcoxydes OR en raison du caractère nucléophile de l'atome d'oxygène. La liaison O – M se trouve affaiblie et le départ de ROH est favorisé, et les réactions d'hydrolyse sont:



Pour la condensation :

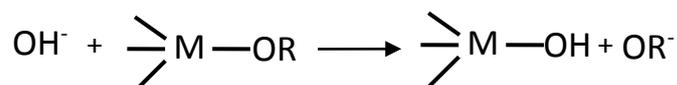


Dans le cas d'une catalyse basique le mécanisme réactionnel est le suivant :

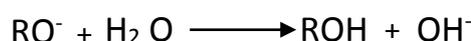
Pour l'hydrolyse :

Les ions OH^- génèrent les anions alcoolates qui sont des bases fortes capables de réagir avec de

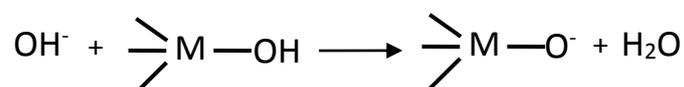
l'eau pour régénérer le catalyseur OH^- :



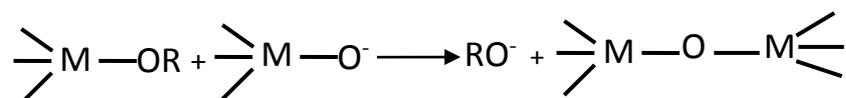
D'autre part :



Pour la condensation :



Les groupes alcoxydes réagissent avec les espèces anioniques :



❖ Quantité d'eau :

Comme le pH, le taux d'hydrolyse est un paramètre important, il a une influence sur la morphologie finale du matériau [171], on peut définir ce paramètre par :

$$h = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{M}(\text{OR})_n]$$

Selon le type du précurseur, on peut déterminer trois domaines principaux :

✓ $h < 1$: les précurseurs sont en faible fonctionnalité, ils ne permettent pas la formation d'un réseau polymérique infini, donc aucune gélification ne peut alors se produire.

✓ $1 \leq h < n$: dans ce cas, les réactions d'oxolation et d'alkoxolation sont en concurrence. Un réseau faiblement constitué de chaînes polymériques linéaires peut se former.

✓ $h > n$: l'excès d'eau permet la formation d'un réseau polymérique qui conduit à un gel ou à un précipité.

II.1.5 Avantages et inconvénients de la méthode sol-gel

Comme nous le savons, l'élaboration des oxydes nanométriques est possible à partir de plusieurs méthodes de synthèse. La méthode sol-gel reste cependant un choix intéressant pour plusieurs raisons :

- ✓ Une excellente homogénéité due à la dispersion des précurseurs en solution.
- ✓ Une excellente pureté.
- ✓ Une taille uniforme (poudre nanométrique).
- ✓ Pour les couches minces : un contrôle facile de l'épaisseur et une capacité à produire des revêtements de formes complexes.
- ✓ Réalisation de plusieurs formes : monolithes, films, fibres, poudres de taille uniforme.
- ✓ Addition des dopants à partir de précurseurs organométalliques ou de sels inorganiques.
- ✓ Préparation à de basses températures.

Tous ces avantages ne laissent pas cette méthode sans inconvénients, qui rendent la synthèse par cette méthode difficile :

- ✓ Quelques produits chimiques sont dangereux sur la santé humaine.
- ✓ Utilisation d'une grande quantité de solvants pour obtenir une petite quantité de poudre.
- ✓ les produits utilisés dans cette méthode ont des couts très élevés.

II.2 Elaboration de nanopoudres de ZnO pur et dopé par le cobalt (Co)

L'objectif principal de notre étude est l'étude de l'influence de la taille des grains nanométriques de la poudre de départ sur les propriétés électriques de ZnO dopé par le cobalt (Co). Pour réaliser cet objectif nous avons choisi la procédure Sol-Gel pour élaborer ce type de poudre. Deux méthodes de synthèse sont effectuées en utilisant des précurseurs différents.

II.2.1 Précurseurs utilisés

- ✓ **Acétate de Zinc hydraté ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$)** : c'est un alkoxyde, il se présente sous forme de cristaux blancs, sa dissolution nous donne des particules de Zinc.



✓ **Acétate de Cobalt tetrahydraté ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) :**

L'acétate de cobalt se présente sous forme de cristaux rouges violacés; il est soluble dans l'eau, les acides et l'alcool. Il est utilisé dans la préparation des vernis, des colorants et des catalyseurs, c'est une source du dopant de cobalt.



- ✓ **Acide citrique monohydrate ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) :** il se présente sous forme de cristaux blancs, faiblement déliquescents, il empêche la défloculation et il évite les précipitations.
- ✓ **Ethylène-glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) :** c'est un liquide incolore, visqueux inodore, utilisé comme solvant et agent de polymérisation.
- ✓ **Acide lactique :** l'acide lactique est un acide alpha hydroxylé, qui joue un rôle dans divers processus biochimiques, c'est un liquide incolore visqueux, sa formule chimique est $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Il est soluble dans l'eau.
- ✓ **Ethanol :** L'éthanol, ou alcool éthylique, est un alcool de formule semi-développée $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$. C'est un liquide incolore, volatil, inflammable et miscible dans l'eau en toutes proportions.

II.2.2 Première méthode

A partir de cette méthode, on a élaboré l'oxyde de Zinc (ZnO) pur et dopé par le cobalt (Co) en utilisant l'acétate de Zinc, l'acide citrique, l'éthylène glycol et bien sûr l'acétate de cobalt comme source de dopage.

La méthode de préparation se présente comme suit :

Dans un bain d'huile de silicone chauffé à une température, bien fixée, nous mettons deux béchers de verres dont le premier contient une concentration C_1 d'Acétate de Zinc (AZ) dissous dans une quantité d'éthylène-glycol et dont le second contenant la même quantité d'éthylène-glycol contient une concentration C_2 d'Acide Citrique (AC).

Les deux quantités d'Acétate de Zinc et d'Acide Citrique sont pesées en utilisant une balance électronique de type SCALTEC SBC22 de précision 0.001mg.

La température du bain et l'homogénéité des solutions sont assurées en utilisant un agitateur magnétique possédant un thermo-contact.

Après la fixation de la température du bain et la dissolution des précurseurs dans les deux béchers, ces derniers sont les mis dans le bain. Après homogénéisation totale des deux solutions, on verse peu à peu la solution de (l'acide citrique + l'éthylène-glycol) dans le bécher qui contient (l'acétate de zinc + l'éthylène-glycol). Le résultat est un gel peu visqueux, transparent et homogène, qu'on laisse dans le bain, sous agitation jusqu'à l'élimination totale de l'eau et de l'acide acétique.

Pour finir notre expérience et obtenir le produit final, on verse le gel dans une nacelle, et on le calcine dans un four à la température de 500°C afin d'éliminer toute réaction chimique indésirable.

A la fin, il ne subsiste qu'une poudre très fine d'oxyde de Zinc. La Figure (II.8) représente le dispositif de synthèse de la poudre.

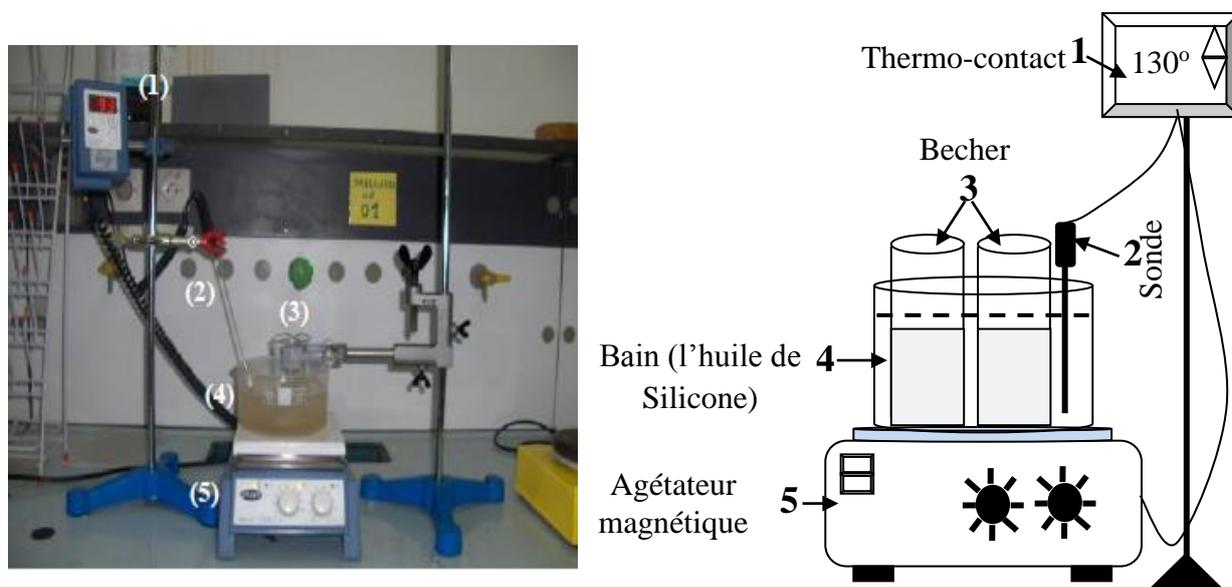


Fig.II.8 Dispositif d'élaboration des poudres

II.2.2.1 Conditions expérimentales

Dans cette partie et dans le souci d'obtenir une meilleure qualité de poudre (taille de grains très fines), nous avons agi sur plusieurs paramètres, dont les plus importants sont :

- ✓ Le rapport entre les concentrations des précurseurs.
- ✓ La température du bain.
- ✓ Le temps de la formation du gel.
- ✓ La température de calcination.

La première étape concerne la préparation de ZnO pur en faisant varier les paramètres précédents.

II.2.2.2 Influence de la concentration

Le tableau (II.1) définit les différents échantillons utilisés dans cette étude :

Ech	Concentration de (AZ) :C ₁ (mole /l)	Concentration de (AC) :C ₂ (mole /l)	C ₁ /C ₂	Temps de gélification	Température du bain (°C)	Température de calcination (°C)
C ₁	0.5	0.5	1	2h	130	500
C ₂	0.5	1	0.5	2h	130	500
C ₃	0.25	2.5	0.1	2h	130	500
C ₄	0.15	2.5	0.06	2h	130	500

Tab.II.1 Echantillons utilisés pour la poudre de ZnO pur.
Variation du rapport C₁/C₂

II.2.2.3 Influence de la température de gélification

Le tableau (II.2) représente les échantillons préparés en faisant varier la température du bain.

Ech	C ₁ /C ₂	Temps de gélification	Température du bain (°C)	Température de calcination (°C)
T ₁	0.06	2h	100	500
T ₂	0.06	2h	130	500
T ₃	0.06	2h	150	500

Tab.II.2 Echantillons utilisés pour la poudre de ZnO pur.
Variation de la température

II.2.2.4 Influence du temps de gélification

Le tableau (II.3) représente les échantillons préparés en en faisant varier le temps de gélification.

Echa	C ₁ /C ₂	Temps de gélification	Température du bain (°C)	Température de calcination (°C)
t ₁	0.06	2h	130	500
t ₂	0.06	8h	130	500
t ₃	0.06	15h	130	500
t ₄	0.06	30h	130	500

Tab.II.3 Echantillons utilisés pour la poudre de ZnO pur.
Variation le temps de gélification

La calcination des échantillons est réalisée en utilisant un four de type MF120 à température maximale 1200°C, dans des nacelles supportant des températures élevées. Cette étape finale de l'expérience permet de transformer le gel en une poudre par élimination de toutes réactions organiques (acide acétique et H₂O). Le cycle de ce traitement thermique est le suivant (figure II.9):

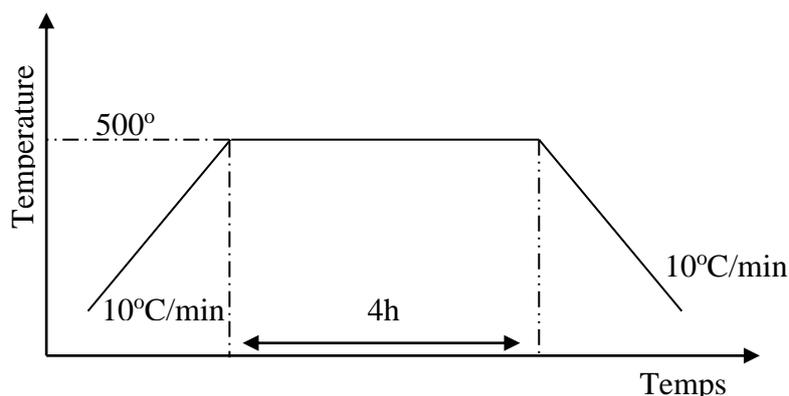


Fig.II.9 Schéma du cycle de calcination.

II.2.2.5 Elaboration de ZnO dopé par le cobalt (Co)

La synthèse de la poudre de ZnO dopé par le cobalt (Co) est effectuée par la même technique utilisée pour la préparation de ZnO pur, il faudra cependant rajouter la source du dopant (Acétate de Cobalt + Ethylène-glycol) avec différentes concentrations, en gardant les paramètres qui nous ont donné la meilleure qualité pour ZnO pur, comme cela est indiqué dans le tableau II.4.

Ech	Co%	C ₁ /C ₂	Temps de gélification	Température du bain (°C)	Température de calcination (°C)
1ZC ₁	0	0.06	2h	130	500
1ZC ₂	1	0.06	2h	130	500
1ZC ₃	3	0.06	2h	130	500
1ZC ₄	5	0.06	2h	130	500
1ZC ₅	7	0.06	2h	130	500

Tab.II.4 Echantillons de ZnO + x% Co.

Nous avons essayé d'agir particulièrement sur la température de calcination qui nous a paru influencer le produit final plus que les autres paramètres. Le tableau II.5 définit les différents échantillons préparés dans le but de voir cette influence.

Ech	Co%	C ₁ /C ₂	Temps de gélification	Température du bain (°C)	Température de calcination (°C)
1ZCT ₁	5%	0.06	2h	130	500
1ZCT ₂	5%	0.06	2h	130	600
1ZCT ₃	5%	0.06	2h	130	700
1ZCT ₄	5%	0.06	2h	130	800

Tab.II.5 Echantillons de ZnO + 5% Co pour différentes température de calcination.

Cette méthode nous a donné des poudres de bonne qualité, mais avec d'infimes quantités, ce qui nous a contraints dans une partie de notre travail, en l'occurrence les propriétés électriques où la poudre obtenue était insuffisante pour la préparation de disques.

L'organigramme suivant (figure II.10) résume les différentes étapes de la synthèse de ZnO pur et ZnO + x% Co en utilisant la première méthode :

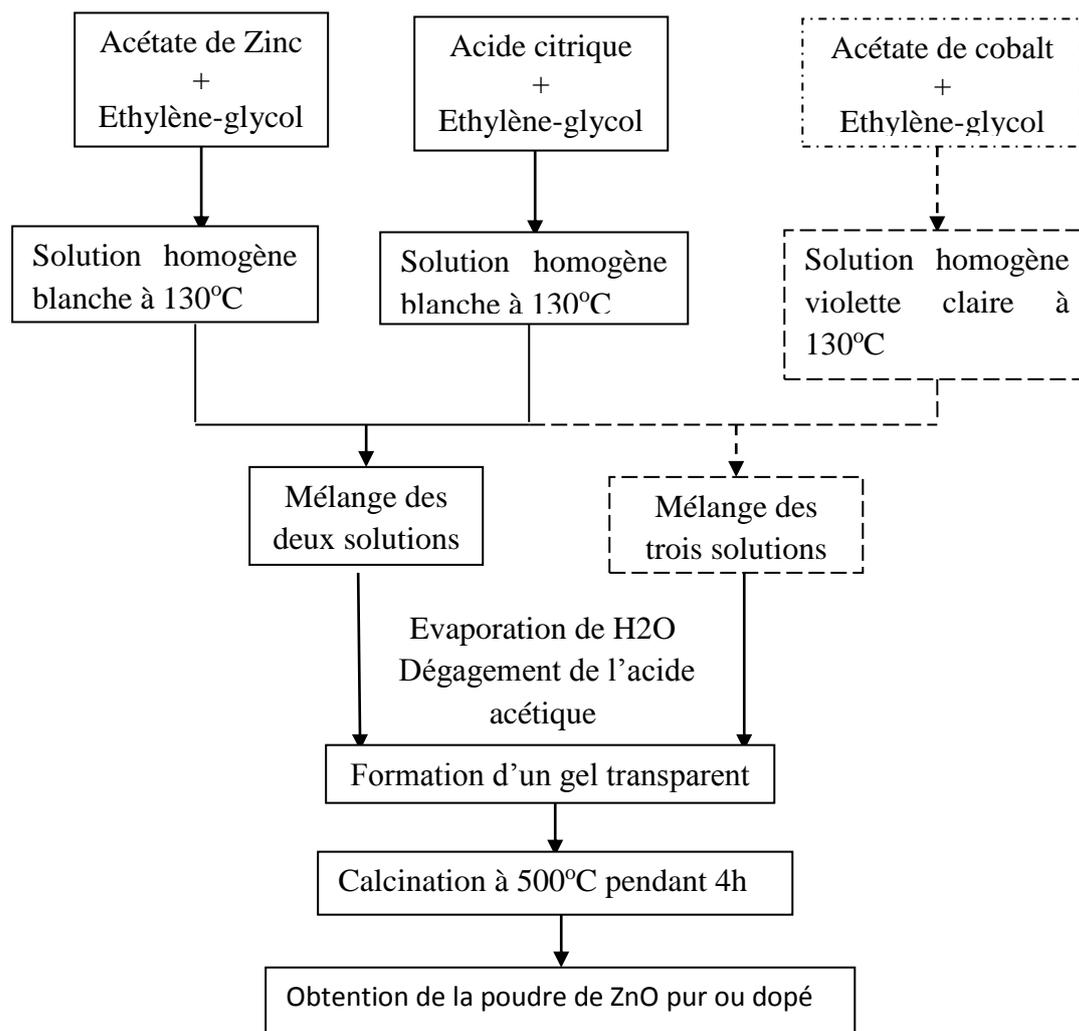


Fig.II.10 Différentes étapes de la synthèse de poudre de ZnO pur ou ZnO + x% Co.

II.2.3 Deuxième méthode

Dans cette méthode, nous avons utilisé comme précurseurs l'acétate de Zinc, l'acétate de cobalt, et comme solvant l'éthanol et pour stabiliser la solution et empêcher la précipitation nous avons utilisé l'acide lactique. Les étapes de préparation sont les suivantes :

Premièrement, on dissout les deux alkoxydes métalliques (Acétate de Zinc et acétate de Cobalt) dans l'éthanol. Afin d'obtenir une bonne dissolution, on laisse la solution sous agitation pendant 2 heure à la température de 70°C. Après la dissolution totale des deux alkoxydes on rajoute l'acide lactique peu à peu, on obtient ainsi une solution transparente et homogène qu'on laisse sous agitation à 100°C pendant 1heure. Enfin, on calcine le gel obtenu

à la température de 550°C pendant 2h. La procédure est schématisée par l'organigramme suivant (figure II.11):

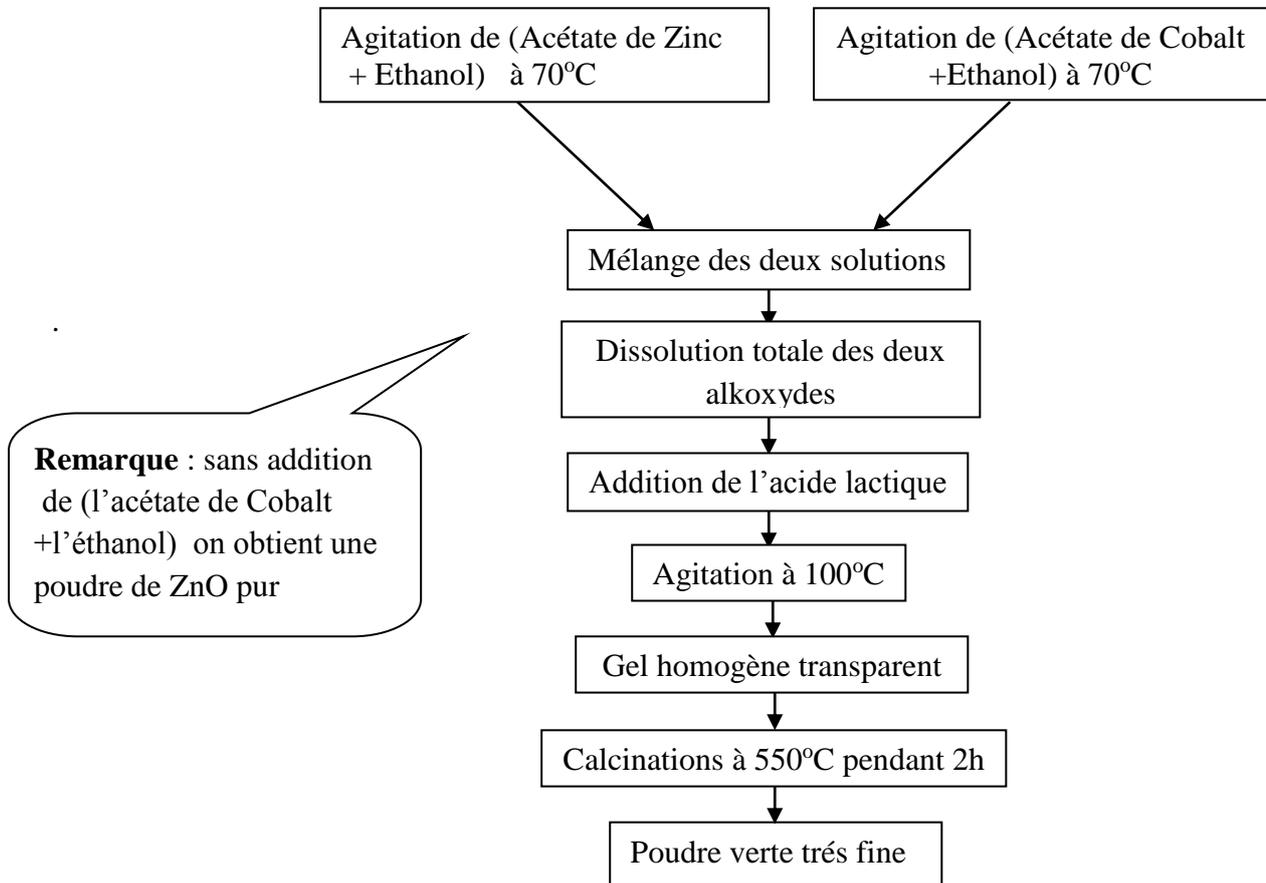


Fig.II.11 Diagramme représente les différentes étapes de la synthèse de ZnO pur et ZnO+xCo% par la deuxième méthode.

Deux types d'échantillons sont préparés pour cette méthode : le premier en fonction du pourcentage du dopant, le deuxième en fonction de la température de calcination.

II.2.3.1 Influence du pourcentage du dopant

Le tableau II.6 définit les échantillons préparés en fonction du pourcentage du dopant :

Echantillon	Pourcentage (Co%)	Température de gélification (°C)	Température de calcination (°C)
2ZC ₁	0	100	550
2ZC ₂	1	100	550
2ZC ₃	3	100	550
2ZC ₄	5	100	550
2ZC ₅	7	100	550

Tab.II.6 Echantillons ZnO + x% Co préparés par la deuxième méthode.

II.2.3.2 Influence de la température de calcination

Le tableau II.7 définit les échantillons préparés en fonction de la température de calcination :

Echantillon	Pourcentage (Co%)	Température de gélification (°C)	Température de calcination (°C)
2ZCT ₁	5%	100	550
2ZCT ₂	5%	100	650
2ZCT ₃	5%	100	750
2ZCT ₄	5%	100	850

Tab.II.7 Echantillons de ZnO + 5% Co préparés par la deuxième méthode calcinés à différentes températures.

II.2.4 Frittage des varistances de ZnO pur et Zn-Co-O

Afin de réaliser les mesures électriques nous avons fabriqué des pastilles à partir des poudres préparées au préalable. La préparation des pastilles a été faite en prenant une quantité de poudre de 1 à 1.5g, les nano-poudres sont compactées en disque, de diamètre de 12.5mm et d'épaisseurs de 1.5 à 2.5mm, sous une pression de 75 MPa.

Les pastilles réalisées sont frittées en utilisant un four micro-ondes de type (LG-MC-805AY, 2.45 GHz, 850 W, South korea).

Le four micro-onde est constitué d'un thermocouple en contact avec un disque de diamètre 3cm et d'épaisseur 2cm fabriqué en SiC. Autour de ce disque on dispose d'une chambre isolante en fibre d'aluminium. L'échantillon est placé sur un support dans la chambre isolante prêt ainsi pour le frittage.

La température de frittage est contrôlée en utilisant un magnétron relié au thermocouple et la durée est réglée en utilisant le four. Les températures de frittage choisies sont : 800°C,

900°C, 1000°C, 1050°C et 1075°C. La figure (II.12) schématise le dispositif de frittage par micro-onde.

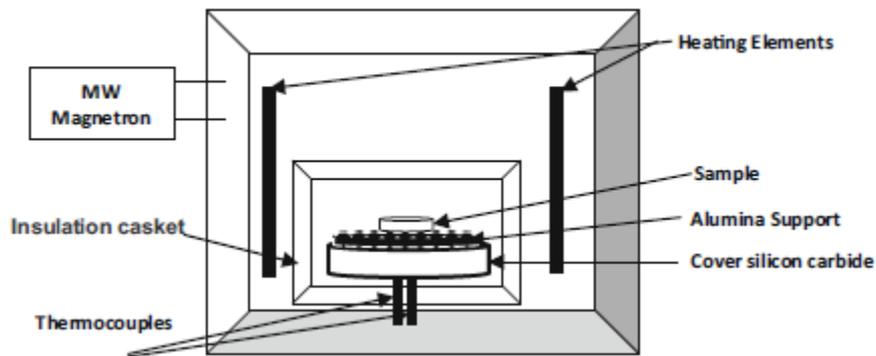


Fig.II.12 Dispositif de frittage par Micro-onde.

Le cycle de frittage, en utilisant cette méthode, est montré sur la figure suivante (Figure II.13) :

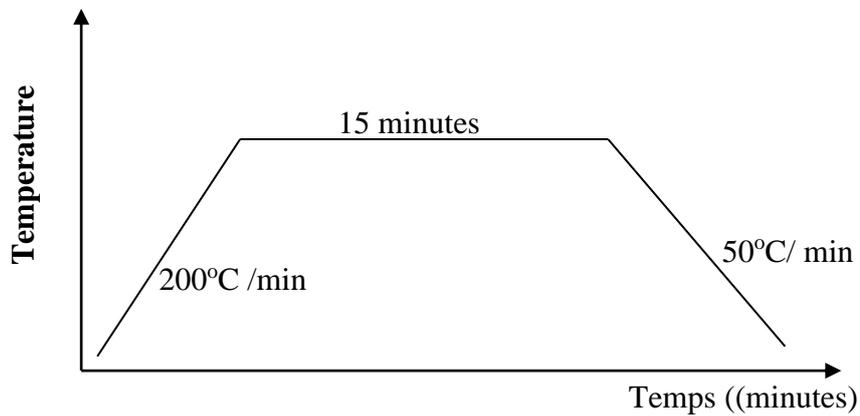


Fig.II.13 Cycle de frittage en utilisant le four Micro-Onde.

Une image représentative des échantillons frittés est montrée (figure II.14).

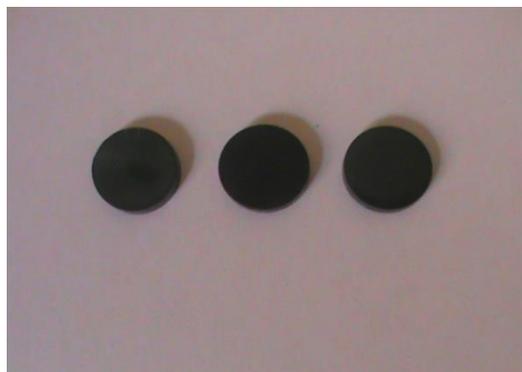


Fig.II.14 Exemple d'échantillons frittés à 1000°C.

Pour faire une comparaison avec le frittage conventionnel nous avons utilisé un four de type (Nabertherm: LH 30/14) (Lilienthal, Germany) dont le cycle de frittage est montré sur la figure II.15:

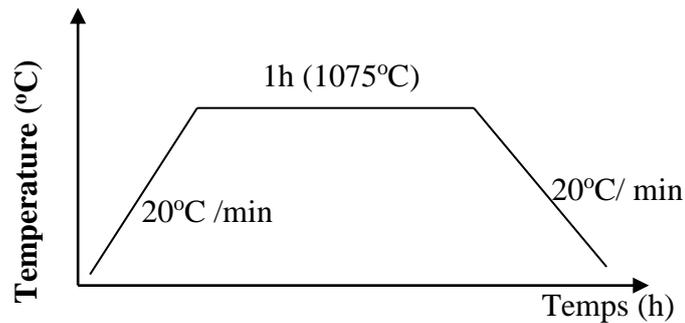


Fig.II.15 Cycle du frittage conventionnel.

II.3 Techniques de caractérisation

Les propriétés électriques de varistances à base de ZnO sont très sensibles aux conditions de préparation des échantillons, partant des poudre initiales jusqu'au frittage. Dans notre étude nous avons utilisé un ensemble de méthodes de caractérisations pour déterminer les meilleures conditions de préparation pouvant donner les meilleures propriétés électriques de nos varistances.

Les différentes techniques de caractérisations utilisées sont : la diffraction des rayons x (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR), la microscopie électronique à balayage (MEB), le principe d'Archimède, et finalement les mesures I(V) pour étudier les propriétés électriques.

II. 3.1 Diffractions des rayons X (DRX)

La pureté, les propriétés structurales et la taille des grains de nos poudres sont mesurées par cette méthode.

Les échantillons sont caractérisés en utilisant un diffractomètre de type : BRUKER-AXS type D8, b (Figure.II.16) basé sur une géométrie Debye – Scherrer. La radiation utilisée est celle donnée par la raie $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,541838 \text{ \AA}$).



Fig.II.16 Diffractomètre utilisé pour les caractérisations structurales (BRUKER-AXS- D8).

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

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

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

Le principe de fonctionnement d'un diffractomètre (figure II.17) est le suivant :

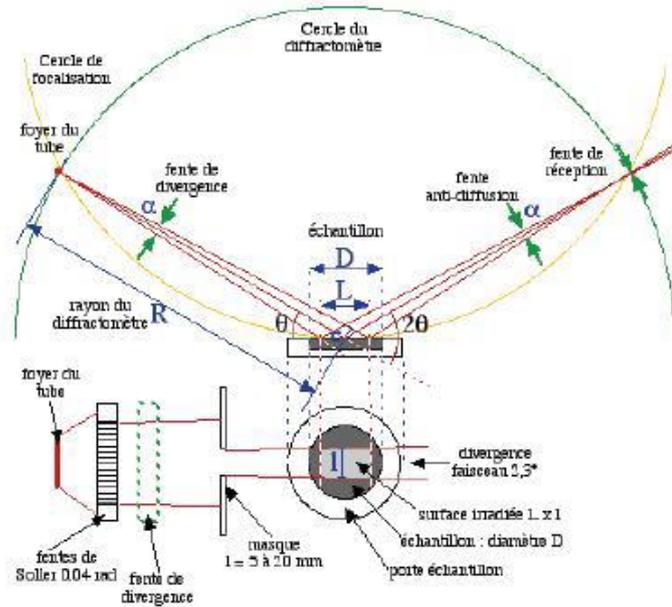


Fig.II.17 Principe de fonctionnement du diffractomètre [172].

La caractérisation d'une poudre par la technique DRX, revient à analyser un spectre de raies c.à.d. un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle $2\theta_{hkl}$ formé avec le faisceau incident. L'analyse de ce spectre nous permet de connaître plusieurs information sur les propriétés structurales de l'échantillon, comme : la composition, la taille des grains et la structure et paramètres cristallins...

L'identification des matériaux et de la structure est effectuée par une comparaison à une base de données sous forme de tableaux appelés Fiche ASTM (American Society of Testing Materials) ou ICDD (International Center for diffraction Data).

Dans ce qui suit quelques détails concernant ce qui peut être obtenu après analyse des spectres.

❖ **Calcul des distances inter-réticulaires et paramètres de maille :**

Le calcul des distances inter-réticulaires d_{hkl} de différentes familles de plans hkl est obtenu à partir de la relation de Bragg (II-1). Le ZnO possède une maille de type hexagonale, d_{hkl} dans ce cas est donnée par :

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

Où a , b et c sont les paramètres de maille ($a=b \neq c$) et h , k et l les indices de Miller des plans inter-réticulaires.

Les résultats expérimentaux sont comparés avec les valeurs théoriques répertoriées dans la base de données ASTM.

❖ Calcul de la taille des grains :

Le calcul de la taille des grains ϕ basé sur la largeur à mi-hauteur des pics du spectre est obtenu à partir de l'équation de Scherrer (II-3) [96] :

$$\phi = \frac{0.9 \lambda}{\Delta\delta \cos\theta} \quad (\text{II-3})$$

Où :

λ : la longueur d'onde de diffraction.

$\Delta\delta$: la largeur du pic à mi-hauteur en radian.

θ : l'angle correspond au pic de diffraction.

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

II. 3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le principe de base de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR: Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques, d'identifier et analyser les 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 réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25 \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

En FTIR, la position des bandes de vibration dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, un matériau de composition chimique et de structure donnée va générer un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques de la nature des liaisons chimiques, de leur proportion et de leur orientation.

Les différents montages disponibles permettent d'analyser pratiquement tout type de matériaux. Pour notre part nous avons 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 de Constantine). Il est piloté par un micro-ordinateur, et sa gamme de travail est de 4000 à 400 cm^{-1} .

II. 3.3 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un instrument qui permet de réaliser des images agrandies d'une zone d'un objet, afin que l'œil puisse appréhender des détails de cet objet, qui sont trop petits pour être observés à l'œil nu. Le microscope électronique à balayage est donc utilisé comme une grosse loupe avec des rapports de grossissements allant jusqu'à 100 000 fois.

Dans nos expériences nous avons effectué des observations en utilisant un microscope électronique à balayage de marque TESCAN VEGA TS 5130 MM (figure II.18), disponible dans le laboratoire (Laboratoire de Microstructure et Défauts des Matériaux (LMDM) de Constantine).



Fig. II.18 MEB utilisé dans notre étude.

Le principe du MEB ou en anglais « Scanning Electron Microscope, SEM) est de faire correspondre le déplacement d'un faisceau d'électrons focalisé sur un échantillon de façon synchrone avec le déplacement d'un faisceau d'électrons sur un écran cathodique.

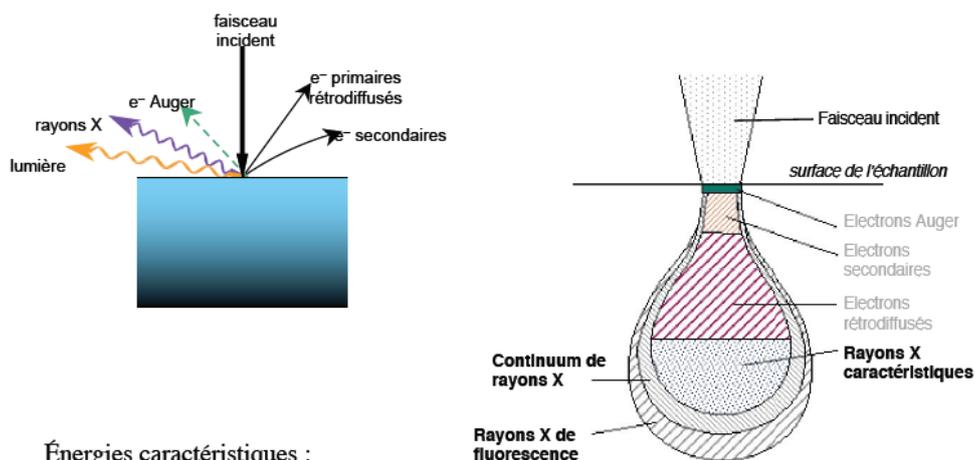
Lorsque le faisceau d'électrons d'énergie E_0 , énergie de quelques keV (5 à 20 keV), pénètre dans un échantillon solide, il subit un certain nombre d'interactions, élastiques et inélastiques. Les interactions élastiques, qui se font principalement avec le noyau, induisent en outre des variations plus ou moins brutales de la direction des électrons incidents («

diffusion \gg). La résultante de ces interactions induit pour chaque électron une « trajectoire électronique \gg , de longueur finie et de forme aléatoire. Les interactions inélastiques provoquent une perte progressive de son énergie, pour une grande part, par transfert aux électrons des orbitales atomiques, provoquant excitation et ionisation des atomes présents, et pour une moindre part par perte radiative lors de l'interaction avec le noyau (rayonnement de freinage appelé souvent *Bremsstrahlung*).

Les principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon sont présentées sur la figure (II.19).

Parmi la vaste gamme de signaux, on peut distinguer [173]:

- ✓ Les électrons secondaires qui sont issus de l'interaction inélastique des électrons primaires avec les électrons orbitaux (en particulier les électrons de valence). Les électrons secondaires possèdent en moyenne une énergie de l'ordre de quelques électrons-volts.
- ✓ Les électrons rétrodiffusés qui proviennent du faisceau primaire et qui ont une énergie comprise entre 0 et E_0 , la plupart n'ayant subi qu'un nombre limité de chocs élastiques ou quasi élastiques.
- ✓ Les électrons Auger, absorbés ou transmis.
- ✓ Les photons : X, visible, UV, IR...
- ✓ Les paires électrons-trous (semi-conducteurs)



Énergies caractéristiques :

- Électrons secondaires : $E < 50 \text{ eV}$
- Électrons rétro diffusés : $\approx E_0$

Fig.II.19 Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon.

Pour analyser des échantillons par MEB, ceux-ci sont revêtus par une couche d'un matériau conducteur dans l'échantillon non conducteur, afin d'écouler les charges accumulées sous bombardement électronique. Dans notre étude, on disperse la poudre dans l'alcool qui s'évapore, ensuite on la met sur une pastille en carbone pour évacuer les charges, cette dernière est placée sur le porte échantillon du MEB. Dans le cas des échantillons frittés, ils sont mis directement sans métallisation sur la pastille en carbone et placés ensuite sur le porte échantillon du MEB, on procède ensuite à l'analyse. La figure (II.20) présente un type d'images de nos échantillons :

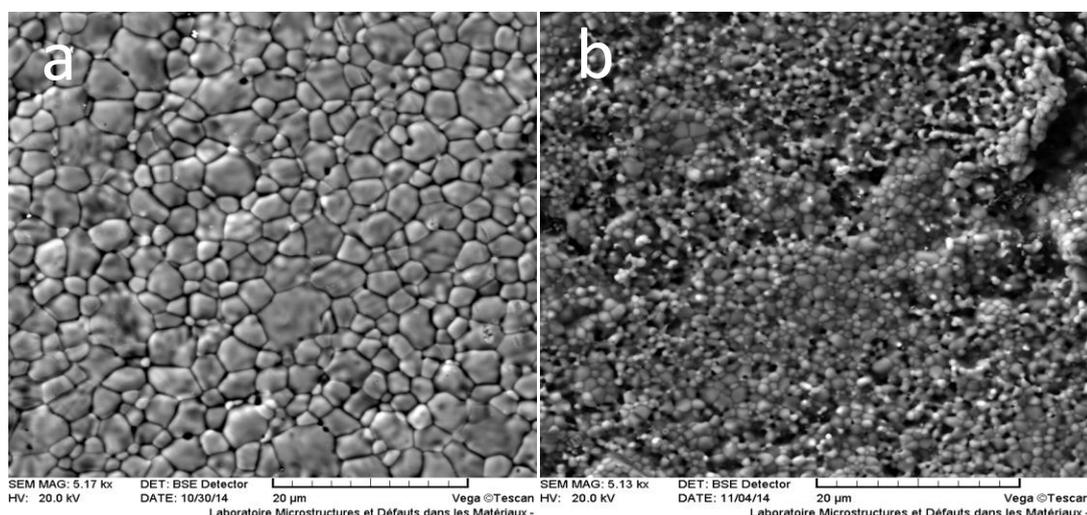


Fig.II.20 Images MEB des deux échantillons frittés, a) ZnO pur, b) : Zn-5% Co-O.

Les images MEB peuvent également être utilisées pour le calcul de la taille des grains, dans le cas d'une varistance, en utilisant la méthode linéaire donnée par la relation suivante [174], [175] :

$$D = \frac{1.56L}{MN} \quad (\text{II-4})$$

Où :

L : Segment aléatoire sur l'image MEB.

M : Echelle de grandissement.

N : Nombre de grains sur le segment.

II.4 Détermination des paramètres de frittage

II.4.1 Retrait relatif et perte de masse

Les varistances réalisées sont sous forme de disque, elles sont mesurées et pesées avant et après frittage, afin de déterminer le retrait relatif et la perte de masse selon les relations suivantes :

$$\text{Retrait relatif} = \frac{\Delta\phi}{\phi} = \frac{\phi_{init} - \phi_{fin}}{\phi_{init}} \quad (\text{II-5})$$

ϕ_{init} : diamètre de la pastille avant frittage.

ϕ_{fin} : diamètre de la pastille après frittage.

$$\text{Perte de masse} = \frac{\Delta m}{m} = \frac{m_{init} - m_{fin}}{m_{init}} \quad (\text{II-6}).$$

m_{init} = masse avant frittage.

m_{fin} = masse après frittage.

II.4.2 Détermination des densités

Différentes méthodes sont utilisées pour déterminer la densité dont les plus courantes sont la pycnométrie et la poussée hydrostatique « d'Archimède ».

Pour la poussée d'Archimède le liquide utilisé est le diéthylphthalate 99%, de densité égale à 1.12 ou bien l'eau distillée.

La compacité des céramiques est calculée comme étant, le rapport entre la densité expérimentale et la densité théorique. C'est la porosité qui fait la différence entre les deux valeurs.

Pour les céramiques ou bien les varistances la porosité a un effet plus prononcé que celui d'une seconde phase ou de la taille des grains, car la plus part des propriétés souhaitées est nulle ou très faible dans les pores, par conséquent la porosité est ainsi à l'origine de l'altération négative de propriétés importantes. En général on peut distinguer deux types de porosité :

- ✓ Porosité ouverte, p_o : ce sont les pores qui communiquent avec l'extérieur du matériau.
- ✓ Porosité fermée, p_f , ce sont les pores isolés dans le matériau.

Pour nos échantillons nous avons utilisé la méthode de la poussée d'Archimède en utilisant l'eau distillé. Les mesures ont été réalisées au Laboratoire des céramiques de l'université de Constantine.

Pour ce faire nous pesons la pastille chauffé à 150°C pendant 2h dans l'air, c'est la masse d'échantillon dans l'air « m_a », puis on met l'échantillon dans l'eau (enceinte à vide) pendant 2h pour assurer une pénétration complète du liquide dans les pores ouverts. On met un bécher contient de l'eau sur la balance et on tare la balance, ensuite on met l'échantillon précédent dans le bécher, la masse affichée sur la balance est la masse de la pastille saturée d'eau distillée « m_{ie} ». Enfin, nous éliminons le film d'eau de surface en évitant d'aspirer l'eau contenue dans les pores, puis on pèse la pastille humide sur le plateau de la balance, dans ce cas la masse est appelée la masse de pastille saturée d'eau distillé dans l'air « m_{ia} ». Comme dernière étape on mesure la température d'eau en utilisant un thermomètre. Au minimum, pour chaque pastille, trois mesures sont réalisées et la densité est calculée comme la moyenne des trois mesures.

La densité est calculée d'après la formule :

$$d_{\text{exp}} = d_{\text{eau}} \frac{m_a}{m_{ia} - m_{ie}} \quad (\text{II-7})$$

d_{eau} : densité d'eau liée à la température.

En ce qui concerne la porosité, les relations de calcul pour chaque type sont les suivantes :

$$\text{Porosité ouverte} = P_O\% = \frac{m_{ia} - m_a}{m_{ia} - m_{ie}} \cdot 100 \quad (\text{II-8})$$

$$\text{Porosité totale} = P_T = \frac{(m_{ia} - m_a) - \left[\frac{m_a \cdot d_{\text{eau}}}{d_{\text{th}}} \right]}{m_{ia} - m_{ie}} \cdot 100 \quad (\text{II-9})$$

$$\text{Porosité fermée} = P_F = P_T \% - P_O\% .$$

Dans le tableau suivant on a porté la densité d'eau pour quelques températures :

Température (°C)	19	16	17	18	19	20	21	22
Densité relative (g/ml)	0,99913	0,99897	0,99880	0,99862	0,99843	0,99823	0,99802	0,99780
Température (°C)	23	24	25	26	27	28	29	30
Densité relative (g/ml)	0,99757	0,99733	0,99708	0,99682	0,99655	0,99627	0,99597	0,99568

Tab.II.8 Densité d'eau pour différentes températures.

II.5 Mesures électriques I(V)

Avant de faire les mesures électriques on procède au polissage des pastilles, effectué manuellement à l'aide de papiers abrasifs de SiC de différentes granulométries (800 à 1200) en première étape, suivi d'un polissage avec feutres imprégnés d'alumine. A la fin du polissage l'épaisseur des pastilles se situe généralement autour de 1 mm.

On réalise, après cela, le contact ohmique sur les deux faces à l'aide de la laque d'argent.

Les mesures électriques sont effectuées au Centre Nationale de Recherche d'Alger (CNRA), Alger, en utilisant un montage adéquat : un voltmètre de haute tension et un nano-ampèremètre, pilotés par un micro-ordinateur.

La varistance est caractérisée par la relation empirique qui décrit la partie non-linéaire de la courbe I(V) (Figure II.21) :

$$I = C.V^\alpha \quad (\text{II-10})$$

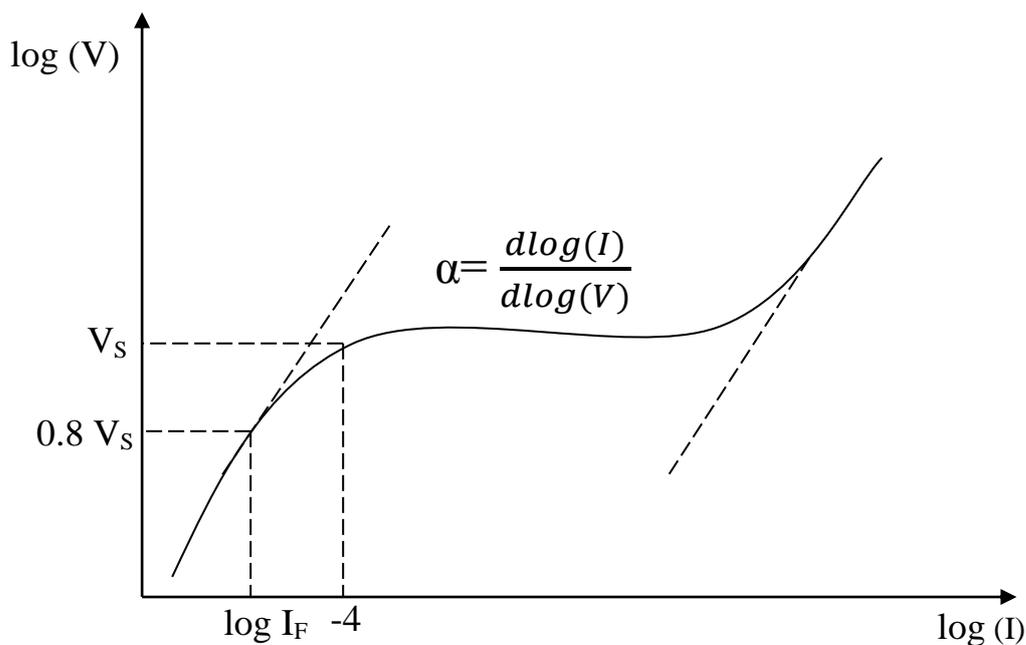


Fig.II.21 Caractéristique I(V) d'une varistance ZnO.

C : Constante.

V_S : Tension de seuil.

I_F : Courant de fuite.

α : Coefficient de non-linéarité.

Les paramètres précédents sont déterminés par les méthodes suivantes :

- ✓ La valeur du coefficient de non-linéarité α est déterminée dans la gamme de courant :

$I_1 = 0.1 \text{mA/cm}^2$ et $I_2 = 1 \text{mA/cm}^2$ par la relation:

$$\alpha = \frac{\log\left(\frac{I_2}{I_1}\right)}{\log\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} \quad (\text{II-11})$$

- ✓ La tension de seuil est déterminée pour la valeur de l'intensité correspondante à 0.1mA/cm^2 .
- ✓ Pour I_F , il est équivalent à la valeur du courant correspondante à $V = 0.8V_S$.
- ✓ La barrière de potentiel par grain V_{gb} est calculée à partir de la relation suivante :

$$V_S = V_{gb} / D \quad (\text{II-12})$$

V_S : Tension de seuil.

D : Taille des grains de la varistance.

Chapitre III
Résultats et Discussions

III.1 Caractérisation des nanopoudres de ZnO pur et dopé par le Cobalt

Cette première partie a été consacrée, spécialement, à analyser l'effet ou bien le rôle des différents paramètres expérimentaux sur les propriétés structurales et la pureté des poudres, de ZnO pur et dopé par le cobalt (Co). Les poudres sont obtenues en utilisant la méthode de synthèse Sol-Gel, dont plusieurs paramètres peuvent influencer les propriétés de ces nanopoudres. Les plus importants paramètres sont : la concentration des précurseurs et la température et le temps de gélification et de calcination. Le choix de ces paramètres est à la base de la production de poudres ayant des propriétés optimales. D'autres études réalisées dans le domaine telle que celle publiée par T.Ait Ahcene [176], nous ont guidé pour bien situer le domaine de valeurs des paramètres se rapprochant le plus de ce qu'on veut réaliser.

L'objectif de cette étape est de connaître l'effet de chaque paramètre sur la qualité de la poudre et de déterminer les meilleures conditions pour élaborer des nanopoudres répondant à notre objectif, qui est en l'occurrence, l'obtention de poudres nanométriques très fines ainsi que l'effet de cette taille sur l'amélioration des propriétés électriques des varistances de Zn-Co-O.

Afin de déterminer les propriétés structurales de nos échantillons, nous avons utilisé la technique des rayons X. Pour ce faire nous avons analysé les diagrammes de RX obtenus à l'aide des expériences réalisées à l'université de Constantine et au Centre de Recherche-Draria- Alger à l'aide d'un diffractomètre de type Bruker –AXS-D8- Advance à anode de cuivre ayant un faisceau de RX de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 0.15418\text{nm}$ et un monochromateur de graphite.

Un diagramme de diffraction de RX représente une série de pics ou raies, situé chacun à une position 2θ , vérifiant la condition de Bragg est réalisée (éq.III-1).

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

Le spectre de diffraction des rayons-X (XRD) d'une poudre de ZnO stœchiométrique standard, selon les données contenues dans les fichiers ASTM 36-1451 (American Society Testing Materials), est présenté sur la figure III.1. C'est à partir de ce spectre de diffraction propre de ZnO, que nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO.

Les figures III.2 et III.3 représentent les spectres de diffraction des deux échantillons de ZnO pur, le premier est celui de ZnO pur commercial et le second celui de ZnO pur préparé par le procédé Sol-Gel.

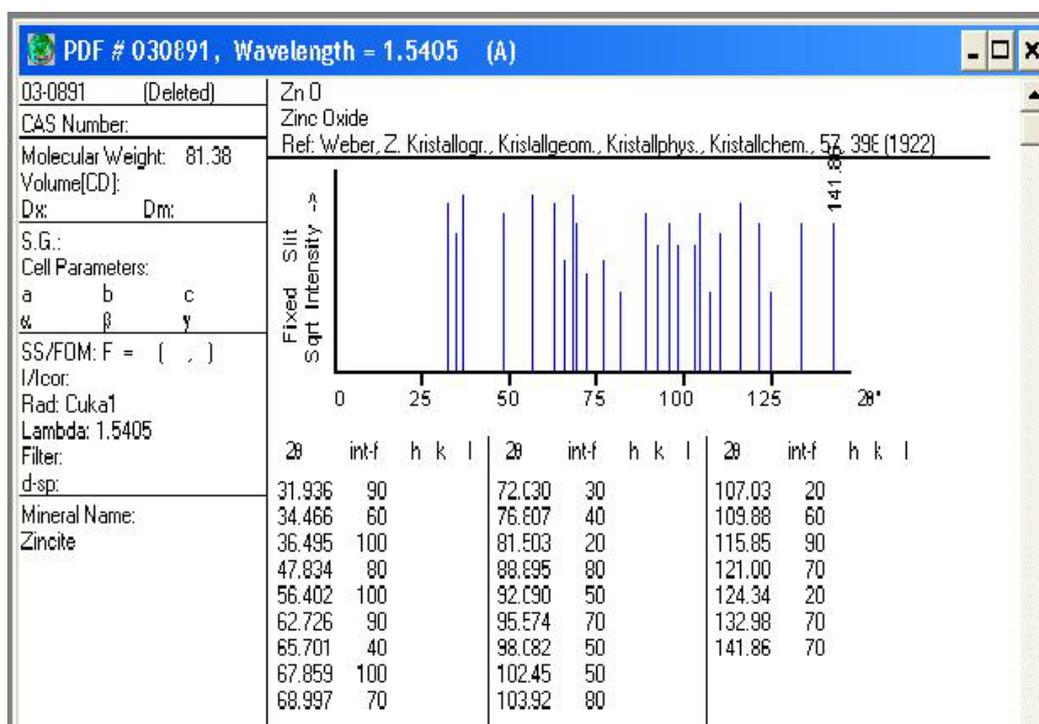


Fig.III.1 Diffractogramme X de ZnO [03-0891] extrait du fichier (ASTM).

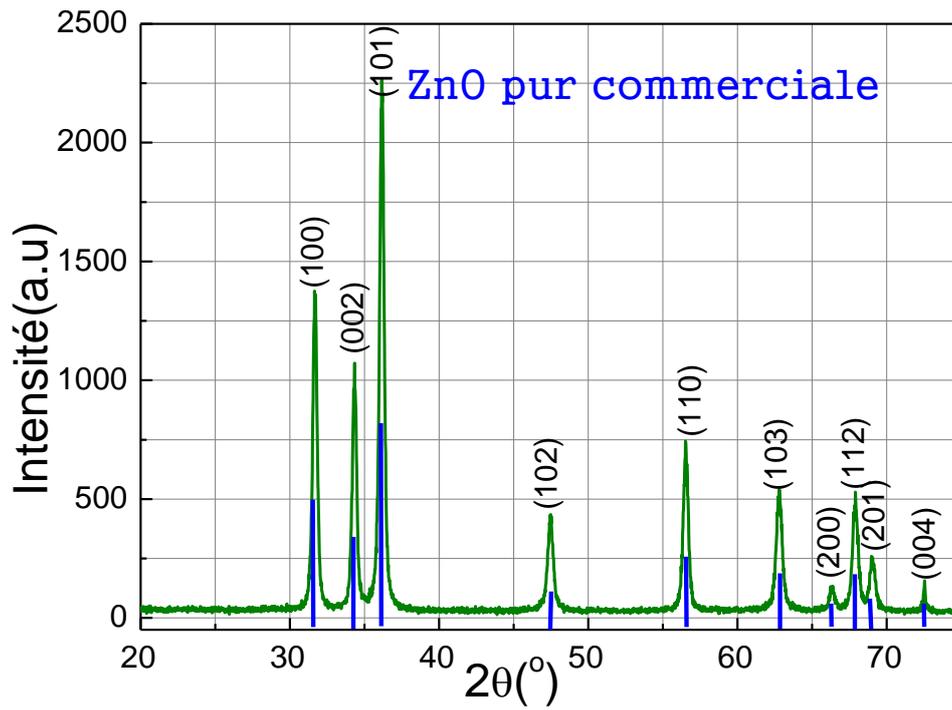


Fig.III.2 Spectre DRX d'une poudre commerciale.

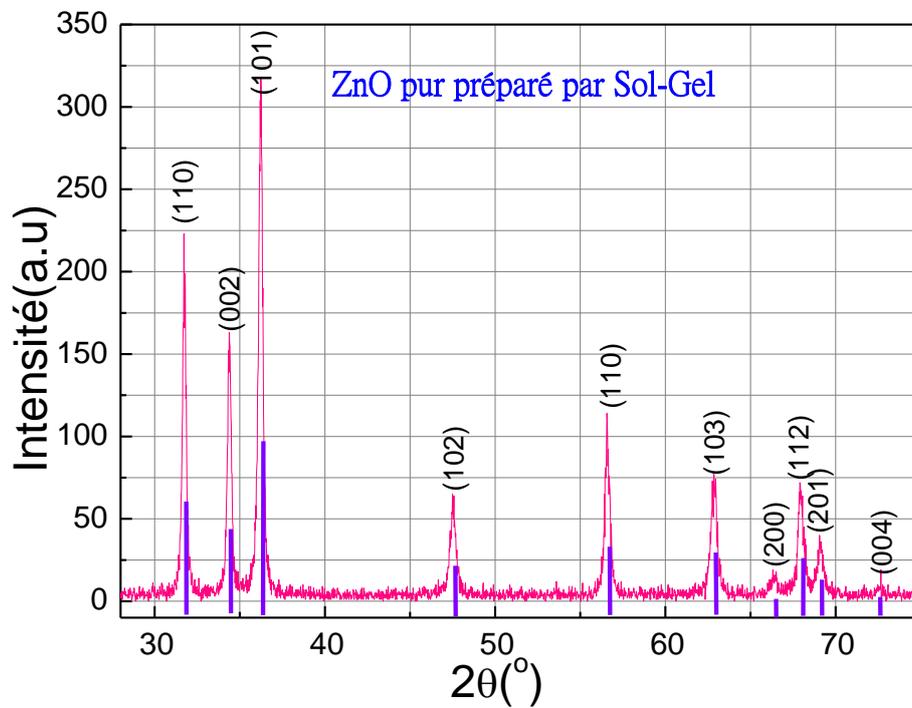


Fig. III.3 Spectre DRX d'une poudre préparée par la méthode Sol-Gel

La comparaison, entre les deux spectres de DRX (figures III.2 et III.3), montre que les deux diagrammes présentent une adéquation à ses forme, ils ont les mêmes pics dans les mêmes positions, sauf qu'il y a une différence à l'intensité et la largeur de ces dernies ; ainsi, Les pics des deux spectres sont ajustés avec les données des fichiers (ASTM), ce qui confirme que la poudre obtenue par la méthode Sol-Gel n'est autre que l'oxyde de Zinc pur (ZnO), possédant bien entendu une structure hexagonale.

III.1.1 Poudres obtenues par la première méthode

III.1.1.1 Caractérisation par Diffraction des Rayons X

III.1.1.1.1 Effet des paramètres de préparation sur la poudre de ZnO pur

Afin d'obtenir une poudre optimale, nous jouâmes sur trois paramètres principaux, qui sont :

- La concentration des précurseurs C_{AZ}/C_{AC} (Acétate de Zinc/Acide Citrique).
- La température de gélification T_g (nous avons choisi trois températures 100°C, 130°C et 150°C).
- Temps de gélification t_g (quatre essaies ont été effectués 2h, 8h, 15h et 30h).

III.1.1.1.1.1 Effet de la concentration des précurseurs

L'élaboration des nanopoudres par la méthode Sol-Gel exige la formation d'un gel transparent et ceci n'est obtenu que pour certaines conditions. Comme première étape et afin d'obtenir ce gel, nous avons étudié l'effet de la concentration des précurseurs, donc des nanopoudres ont été préparées en variant la concentration de l'acétate de Zinc (C_{AZ}) et la concentration de l'acide citrique (C_{AC}). Pour cette série d'échantillons, nous avons maintenu les autres paramètres constants ; la température et le temps de gélification étant maintenus pour $T_g = 130^\circ\text{C}$ et $t_g = 2\text{h}$ respectivement et la température de calcination à $T_C = 500^\circ\text{C}$.

La figure III.4 montre le spectre des rayons X pour une poudre de ZnO pur préparée dans les conditions expérimentales suivantes :

- Rapport de concentration d'Acétate de Zinc par rapport à l'acide citrique égal à 0.06.
- Température de gélification $T_g = 130^\circ\text{C}$.
- Temps de gélification $t_g = 2\text{h}$.
- Température de calcination égale à 500°C .
- Temps de calcination égal à 4h.

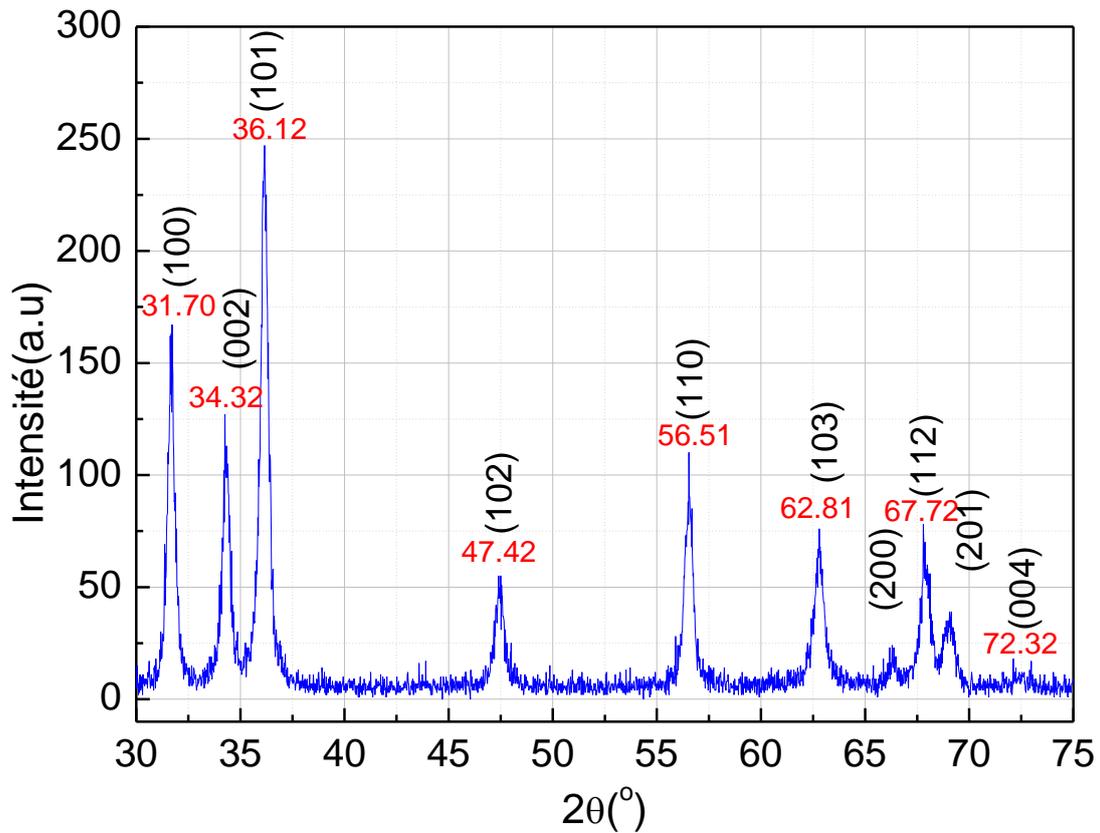


Fig. III.4 Spectre de rayons X pour une poudre de ZnO pur synthétisé par la méthode Sol-Gel pour : $C_1/C_2=0.06$, $T_g= 130^\circ$, $t_g=2h$, $T_c=500^\circ$.

La figure (III.5.a) montre l'évolution des spectres DRX des poudres nanométriques de ZnO pur obtenues en variant la concentration des précurseurs, c.-à-d., le rapport entre l'acétate de Zinc et l'acide citrique. Elle indique que tous les échantillons sont cristallisés dans une structure hexagonale Würzite.

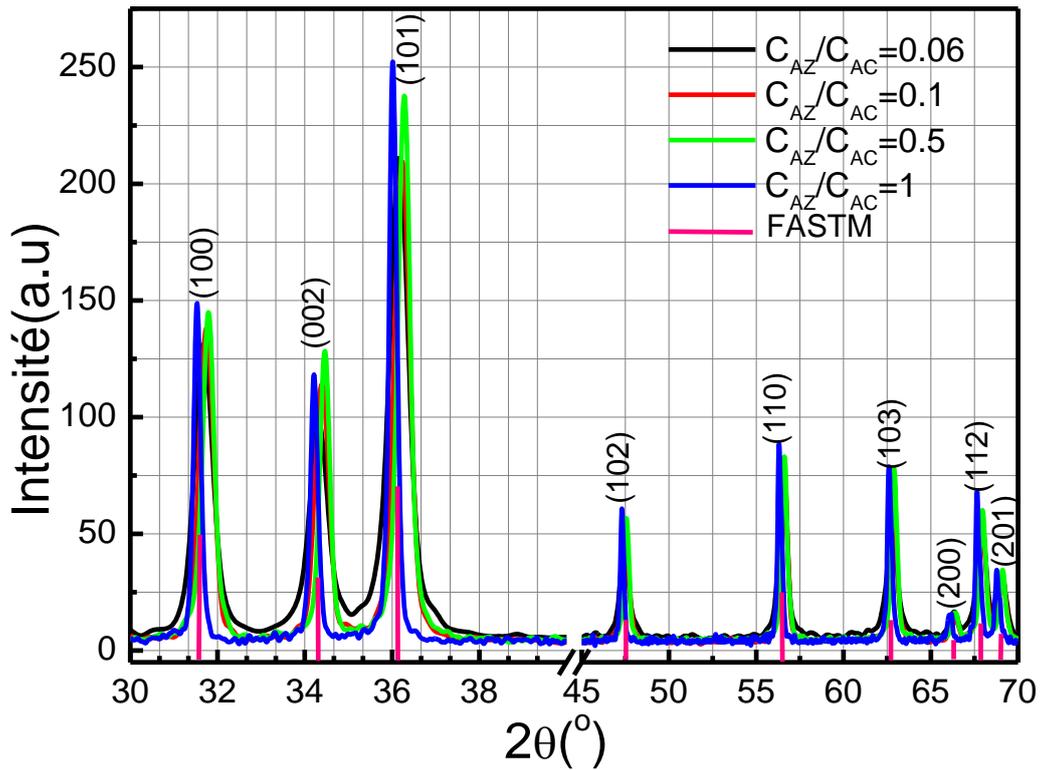


Fig.III.5.a Effet de la variation de la concentration des précurseurs sur l'évolution des spectres DRX des poudres nanométrique de ZnO.

La figure III.5.b représente les différents pics de DRX de la poudre de ZnO de manière plus détaillée, elle montre l'évolution de la largeur et le décalage de chaque pic par rapport à la concentration des précurseurs. D'où, à partir de ces pics, on peut déterminer l'évolution de la taille des grains et les distances inter-réticulaires (d_{hkl}), qui nous permettent de déduire les paramètres de la maille (a) et (c).

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

$$\phi(nm) = \frac{0.9 \lambda(nm)}{\Delta\delta(rd) \cos\theta} \quad (III-2)$$

Concernant les paramètres de maille « a » et « c », on calcule les distances inter-réticulaires « d_{hkl} » de la relation (III-1), ensuite on les déduit en utilisant la formule suivante :

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

Nous prenons le pic (100) pour calculer le paramètre « a » et le pic (002) pour le paramètre « c ». On donne les valeurs théoriques de « a » et « c » pour un cristal massif, qui sont 3,2495 Å et 5,2069 Å respectivement.

L'analyse par la DRX montre que les quatre échantillons ont la même forme des spectres de diffraction, donc ces spectres sont identiques à ceux de ZnO pur de référence (ASTM), par conséquent les précurseurs et la procédure utilisés dans notre étude sont efficaces pour obtenir des nanopoudres de ZnO à propriétés optimales.

On remarque sur les différents pics montrés sur la figure III.5.b, que plus le rapport de concentration C_{AZ}/C_{AC} diminue plus la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction augmente, ce qui veut dire que la taille des grains diminue avec la diminution du rapport C_{AZ}/C_{AC} (acétate de Zinc et acide citrique).

Le calcul de la taille moyenne des grains en fonction du rapport de concentration des précurseurs, a donné les résultats illustrés par la figure III.6. On note que la taille de nos poudres est nanométrique, elle varie entre 25 et 46 nm, la plus petite taille (25nm) a été obtenue pour le rapport 0.06.

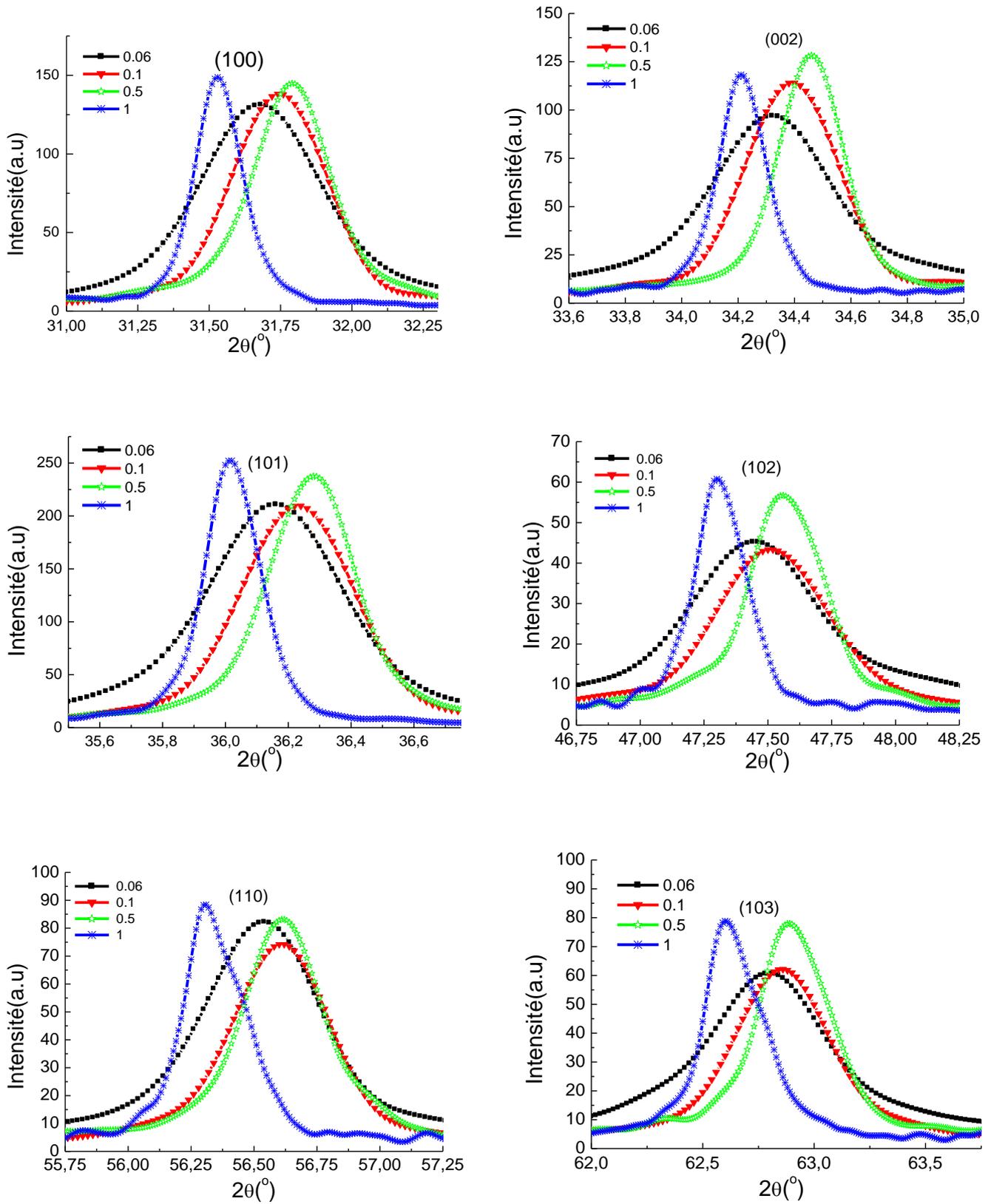


Fig.III.5.b Evolution de la largeur et du décalage des pics de diffraction X en fonction de C_{Az}/C_{Ac} .

La figure III.5.b montre également un décalage des pics par rapport à la position des pics de ZnO de référence, en fonction de la variation de la concentration des précurseurs. On peut interpréter ce décalage par l'existence de contraintes de compression ou de dilatation, ce qui signifie une déformation de la maille élémentaire, mais cette déformation est très faible, particulièrement pour le cas des concentrations $C_{AZ}/C_{AC} = 0.06$. La figure III.7 montre la variation des paramètres de la maille élémentaire « a » et « c » avec la variation de la concentration des précurseurs.

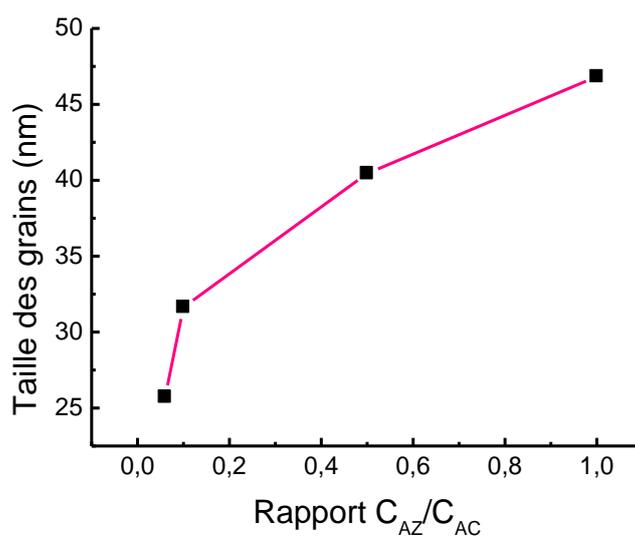


Fig.III.6 Influence du rapport C_{AZ}/C_{AC} sur l'évolution de la taille des grains.

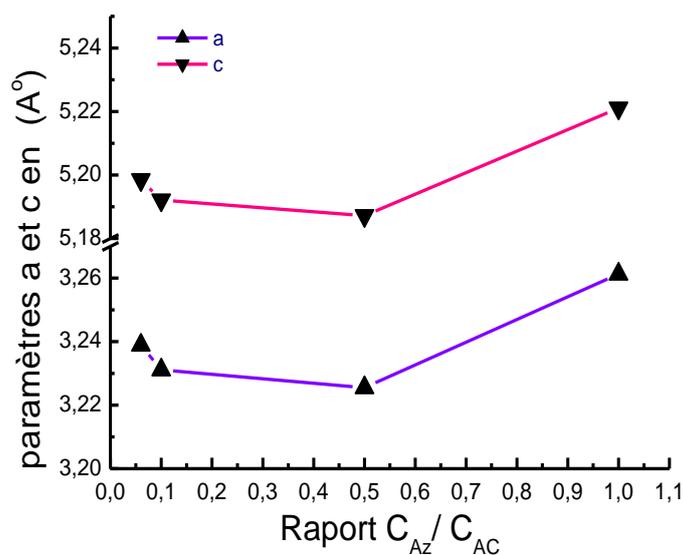


Fig.III.7 Evolution de la longueur de « a » et « c » en fonction du rapport C_{AZ}/C_{AC} .

Le tableau ci-dessous regroupe les différents paramètres obtenus pour les échantillons préparés en variant la concentration des précurseurs :

Echantillon	C_{AZ}/C_{AC}	Taille des Grains (nm)	a (nm)	c (nm)
C ₁	1	46.836	0.32613	0.52211
C ₂	0.5	41.448	0.32255	0.51872
C ₃	0.1	31.635	0.32311	0.51921
C ₄	0.06	25.725	0.32386	0.51985

Tab.III.1 Influence de la variation du rapport des précurseurs sur les propriétés des poudres.

III.1.1.1.2 Effet de la température de gélification

Afin de voir l'influence de la température du bain, ou bien la température de gélification sur l'amélioration de la qualité des poudres, spécialement la taille des grains, nous avons préparé quatre échantillons. Pour ce faire nous avons pris là le rapport des concentrations $C_{AZ}/C_{AC} = 0.06$, à cause des résultats satisfaisants obtenus précédemment, en ajoutant le temps de maintien du gel, pour une température de gélification donnée, égal à 2h et une température de calcination de 500°C sous air pendant 4h.

La figure III.8 présente les spectres DRX des échantillons préparés en agissant sur la température de gélification.

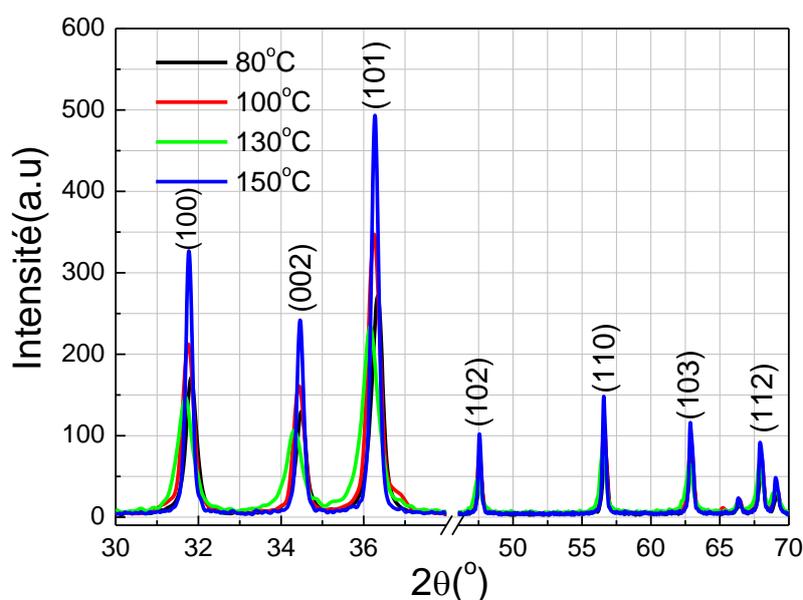


Fig.III.8 Spectres DRX des nanopoudres préparées à différentes températures de gélification.

La figure III.9 focalise sur les pics les plus intenses pour montrer l'élargissement et le décalage des pics (100), (101), (110) et (103).

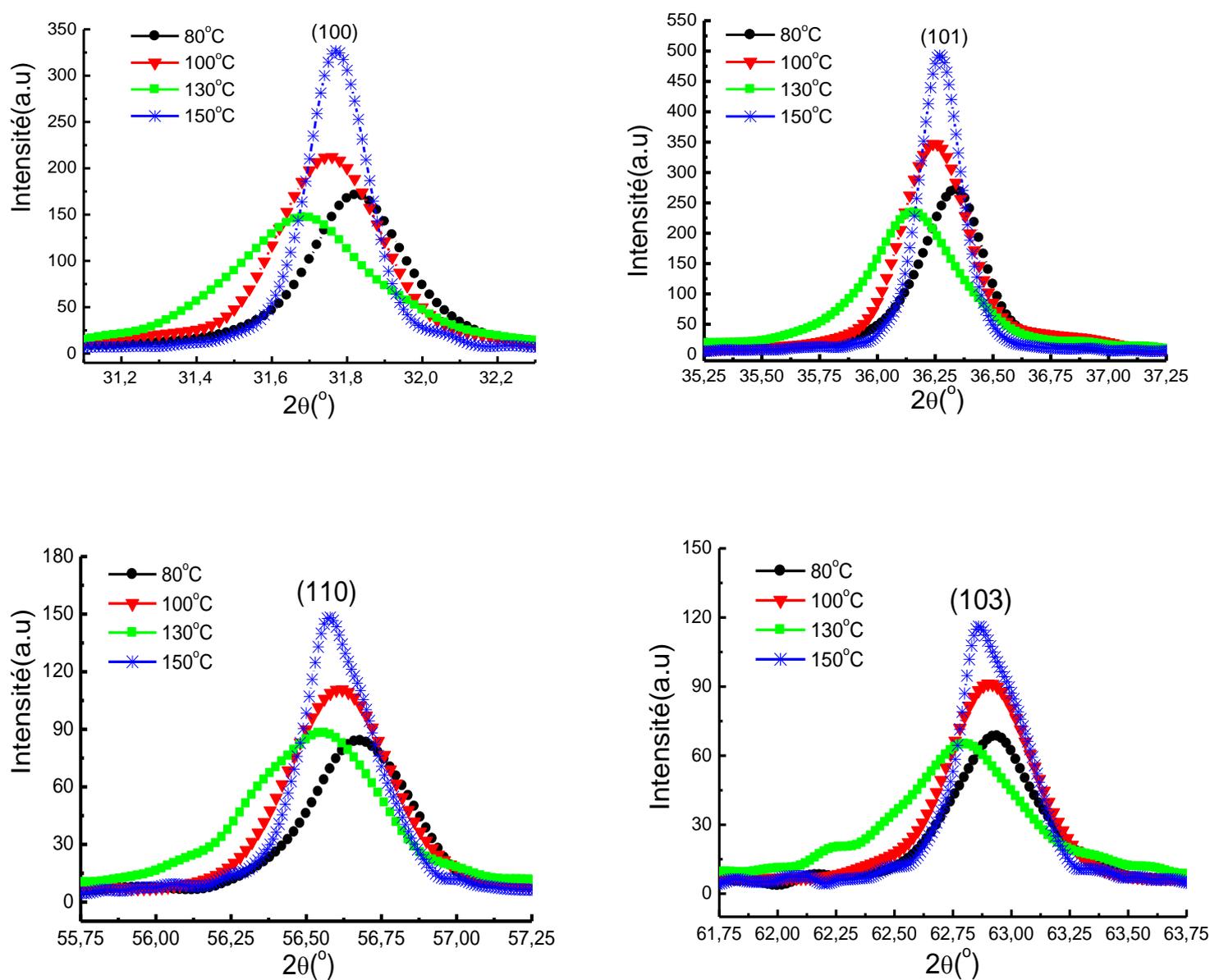


Fig.III.9 Evolution de la largeur et du décalage des pics de diffraction des rayons X en fonction de T_g .

De la figure III.9 on peut suivre l'évolution des spectres DRX des poudres ZnO, préparées à différentes températures de gélification T_g .

L'analyse des spectres a montré que la plus grande largeur à mi-hauteur a été obtenue pour la température $T_g = 130^\circ\text{C}$, ce qui nous amène à conclure que la température de 130°C est température optimale pour produire des nanopoudres de ZnO ayant une taille de grains très

fine. Pour ce qui est du décalage, les spectres indiquent un faible déplacement des pics, de l'ordre de 0.12° pour le pic (100), 0.19° pour le pic (101), 0.12° pour le pic (110) et 0.14° pour le pic (103). En d'autres termes ceci veut dire qu'on a une faible influence de la température de gélification sur les paramètres a et c .

Les figures III.10 et III.11 montrent l'effet de T_g (température du maintien du gel dans le bain) sur la taille des grains des poudres, et la longueur des deux paramètres a et c .

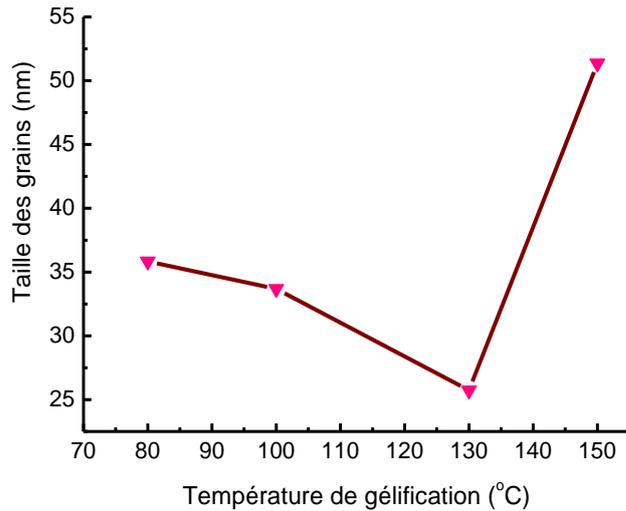


Fig.III.10 Influence de la Température de gélification sur l'évolution de la taille des grains

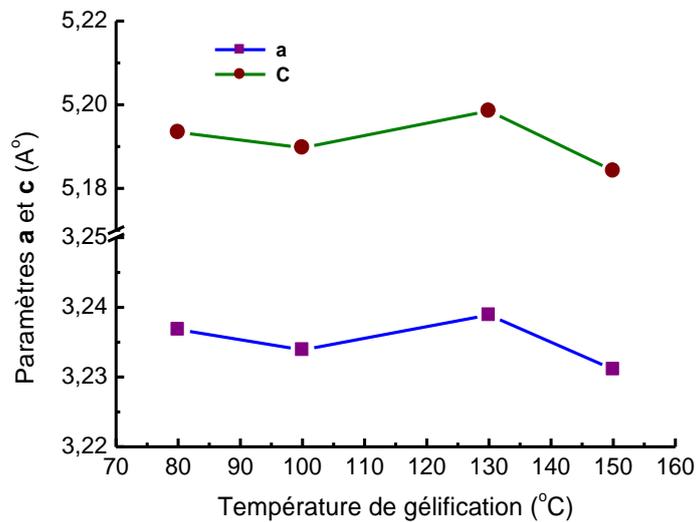


Fig.III.11 Variation des paramètres « a » et « c » avec la variation de T_g .

Le tableau III.2 regroupe les résultats obtenus en variant la température de gélification :

Echantillon	C_{AZ}/C_{AC}	Température de gélification (°C)	Taille des grains (nm)	a (Å)	c (Å)
T ₁	0.06	80	35.832	3.2368	5.1934
T ₂	0.06	100	33.687	3.2339	5.1897
T ₃	0.06	130	25.687	3.2389	5.1985
T ₄	0.06	150	51.358	3.2311	5.1842

Tab.III.2 Effet de la température de gélification sur les propriétés des nanopoudres.

III.1.1.1.3 Effet du temps de gélification

En se basant sur les résultats obtenus précédemment, nous avons gardé la température de 130°C comme température de gélification, le rapport de concentration C_{AZ}/C_{AC} égal à 0.06 et une température de calcination du gel à 500°C pendant 4h. Les résultats sont obtenus en faisant changer le temps du maintien du gel dans le bain ou temps de gélification. Pour ce faire nous avons préparé quatre échantillons pour quatre temps différents : 2h, 8h, 15h, 30h. L'analyse des spectres de diffraction des rayons X est présentée sur la figure III.12.

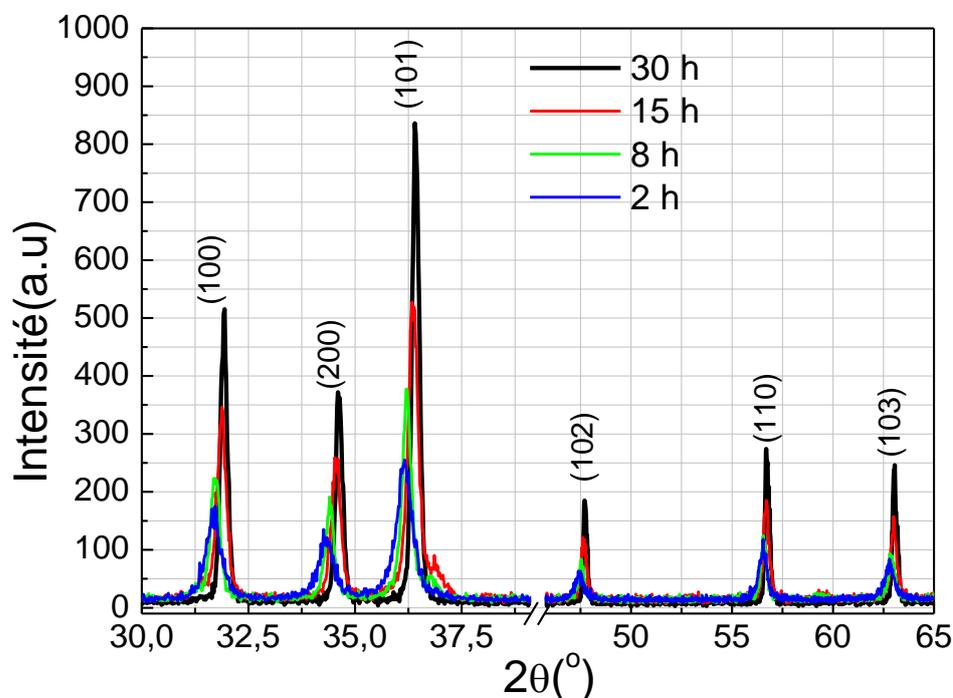


Fig.III.12 Spectres DRX des nanopoudres préparées à différents temps de gélification

La figure III.13 montre l'effet du temps de gélification sur l'évolution des pics les plus intenses des spectres des quatre échantillons.

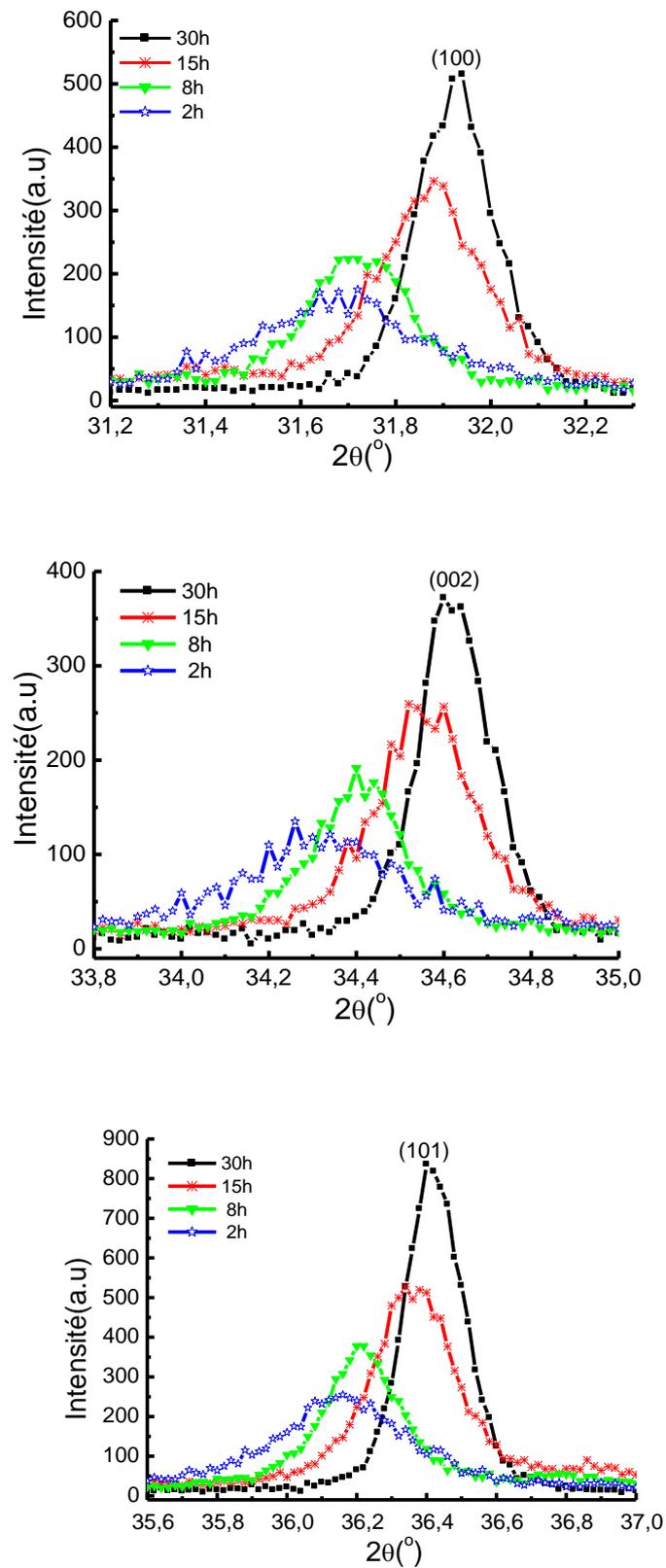


Fig.III.13.a Evolution des pics (100), (002) et (101) en fonction du temps de gélification

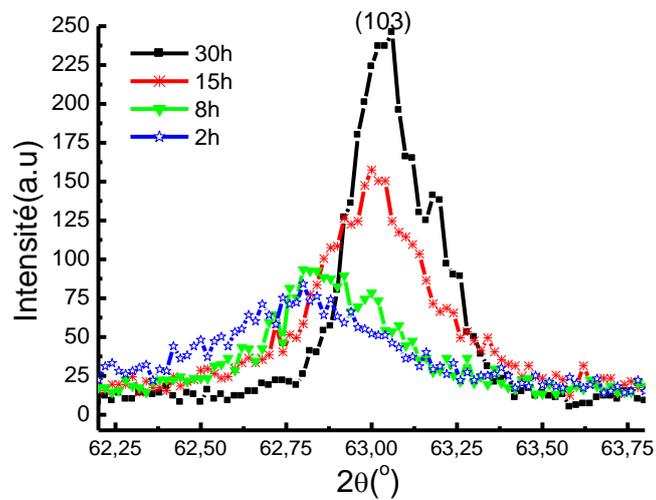
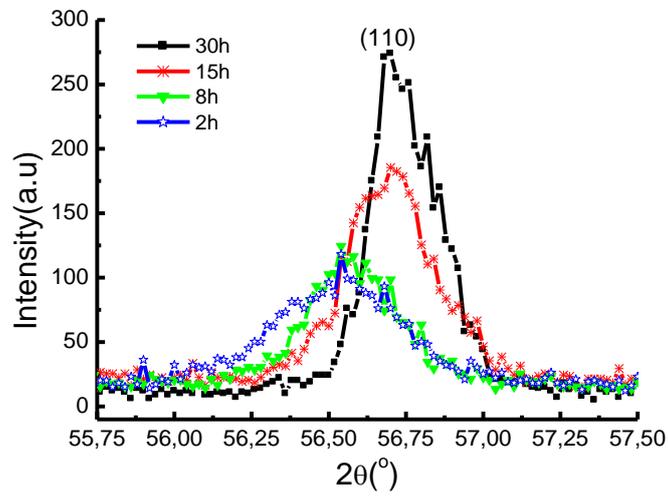
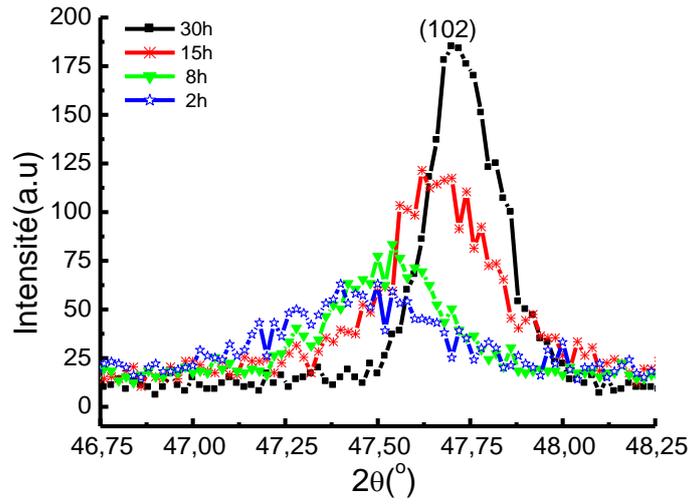


Fig.III.13.b Evolution des pics (102), (110) et (103) en fonction du temps de gélification

Les spectres DRX obtenus pour les nano-poudres synthétisées avec différent temps de gélification, montrent que l'influence de ce dernier est très grande. On remarque que plus on augmente ce temps plus l'élargissement des pics diminue, comme le montre clairement la figure III.13, ce qui signifie que la taille des grains varie d'une façon inversement proportionnelle avec le temps de gélification, donc on constate que plus le temps de maintien du gel dans le bain est long, plus la taille des grains est importante. Ce résultat a été également publié par K. T. Ranjit [165]. D'autre part, toujours sur la figure III.3 on remarque un léger décalage des pics les plus intenses, il est net pour le temps de gélification de 30h. Le calcul de la taille des grains et des paramètres « a » et « c » en fonction du temps de gélification a donné les résultats illustrés par les deux figures III.14 et III.15.

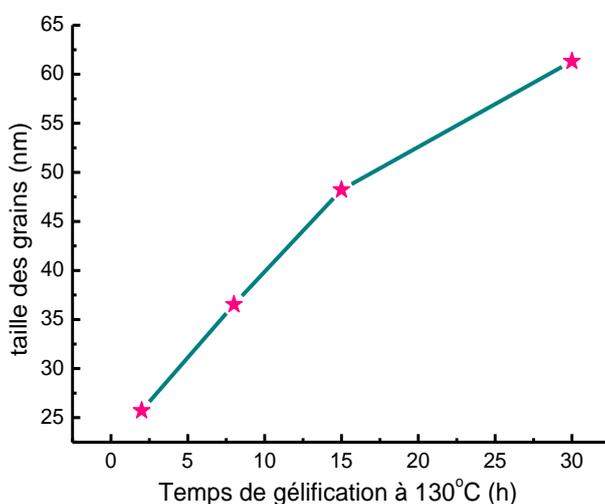


Fig. III.14 Influence du temps de gélification sur l'évolution de la taille des grains.

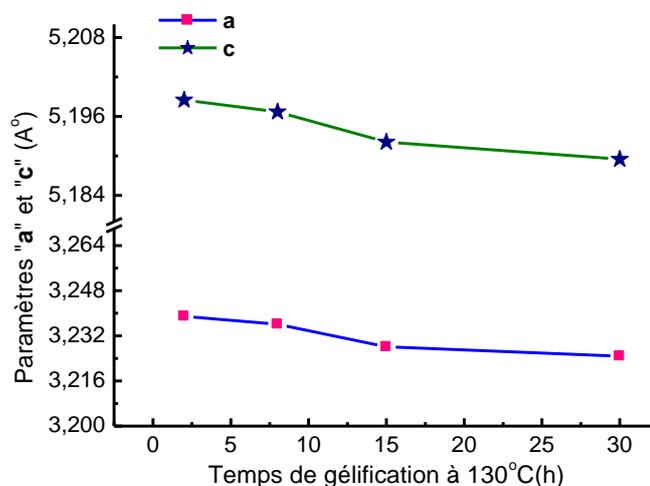


Fig.III.15 Variation des paramètres « a » et « c » en fonction du temps de gélification tg

D'après les résultats de l'analyse des rayons X des différents échantillons, on a conclu que la synthèse des nanopoudres en utilisant la procédure sol-gel a donné d'excellents résultats, toutefois cette technique présente quelques difficultés liées à la maîtrise de plusieurs paramètres influençant les résultats escomptés.

L'obtention de poudres ultrafine, dans notre expérience, a nécessité un temps de maintien du gel, à une température donnée, très court et un rapport de concentration C_{AZ}/C_{AC} très faibles, car ces conditions limitent la coagulation et la croissance des grains.

Les meilleurs résultats ont été acquis pour un rapport de concentration $C_{AZ}/C_{AC} = 0.06$, un temps de gélification de 2h et une température de gélification de 130°C.

Le tableau ci-après regroupe les résultats obtenus à partir des analyses des rayons X de l'effet du temps de gélification :

Ech	C_{AZ}/C_{AC}	Température de gélification (°C)	Temps de gélification (h)	Taille des grains (nm)	a (Å)	c (Å)
t ₁	0.06	130	2	25.725	3.2389	5.1985
t ₂	0.06	130	8	36.542	3.2361	5.1967
t ₃	0.06	130	15	48.224	3.2281	5.1921
t ₄	0.06	130	30	61.326	3.2246	5.1895

Tab.III.2 Effet du temps de gélification sur les propriétés des nanopoudres.

III.1.1.1.2 Caractérisation des nanopoudres de ZnO dopées au cobalt (Co)

III.1.1.1.2.1 Effet de la concentration de Co sur la taille des grains

Après avoir déterminé les conditions optimales pour l'obtention de nanopoudres de ZnO pur souhaitées, nous passons maintenant à l'étude des résultats obtenus des poudres de l'oxyde de Zinc dopé par le Cobalt (Co). Pour cela nous avons essayé de comprendre l'effet de la concentration du cobalt sur la taille des grains à travers la préparation de quatre échantillons dopés avec : 1% Co, 3% Co, 5% Co et 7% Co.

Les spectres DRX enregistrés pour ces nanopoudres sont illustrés sur la figure III.16 dans le domaine angulaire (2θ) entre 30° et 70°. Ces spectres montrent l'influence de l'ajout de Cobalt (Co) sur la largeur des raies et par conséquent sur la taille des grains. (Figure III.17).

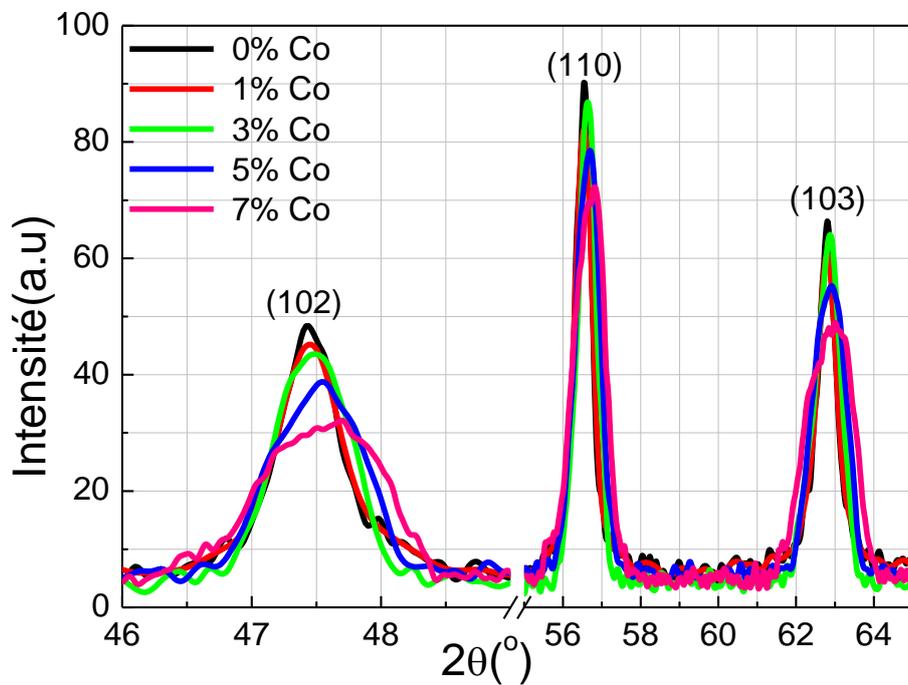
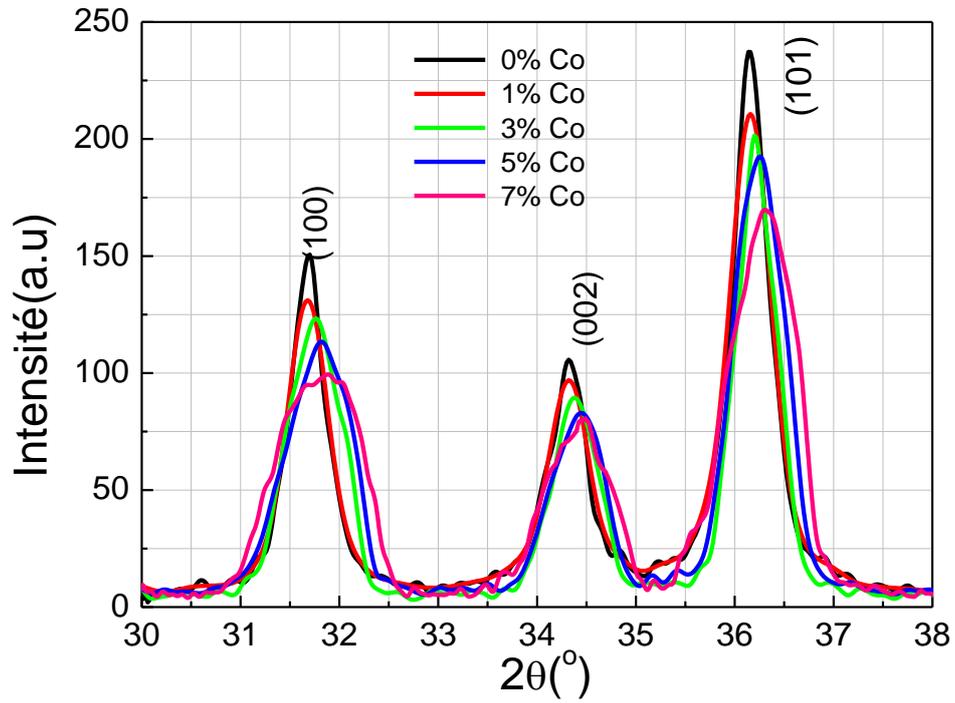


Fig.III.16 Influence de la concentration du Cobalt (Co) sur la qualité des poudres.

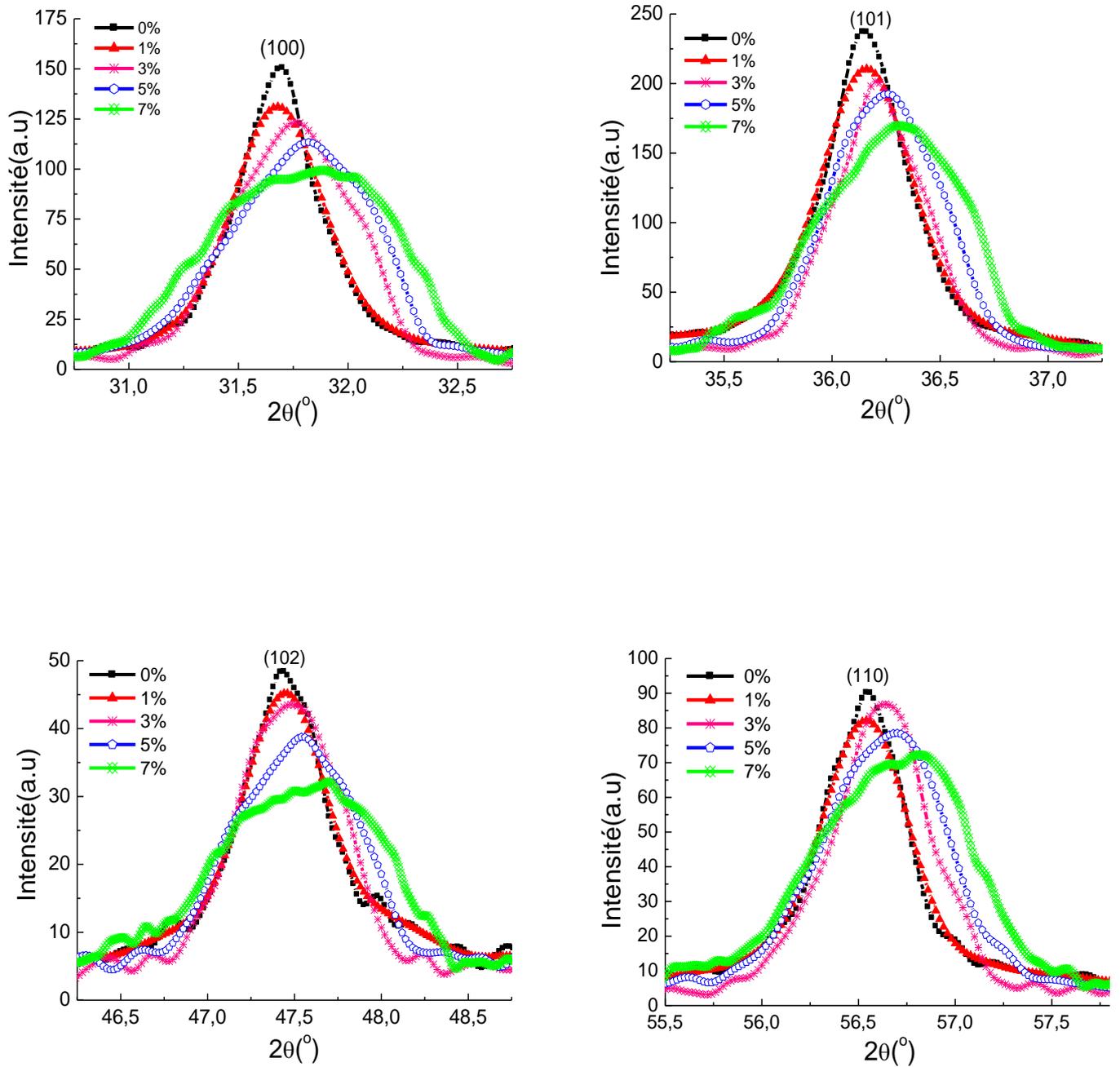


Fig.III.17 Evolution des pics les plus intenses sous l'effet du dopage.

Les spectres DRX (figure III.16) ne présentent pour les quatre concentrations aucun nouveau pic en comparaison avec les spectres de ZnO pur, ce qui s'explique par le fait qu'il n'existe pas de précipités de Zn ou des phases liés au Co telles que Co, CoO, Co₃O₄, ceci

indique clairement que le dopage de Co jusqu'à 7at% ne modifie pas la structure Würtzite de ZnO, et que le Co passe en solution solide dans le réseau cristallin, c.-à-d. les ions Co^{+2} sont incorporés dans le réseau en remplaçant les ions Zn^{+2} dans des sites substitutionnelles.

Ces résultats ont été confirmés par plusieurs chercheurs [177-179]. On remarque aussi, que plus la concentration de Co augmente plus l'intensité des pics diminue, ce qui peut être expliqué en terme de dégradation de la cristallinité [179]. Cela signifie que le dopage au cobalt (Co) induit des défauts dans le cristal de ZnO. Jian.-Ping Zhou et al [180], ont montré que ces défauts se plaçant autour des joints des grains résultent en fait de l'introduction d'une barrière d'énergie qui réduit le mouvement et la diffusion des ions Zn^{+2} , et donc freine la croissance des grains de ZnO. Dans notre expérience les valeurs des tailles des grains varient entre 25.72 nm pour ZnO pur et 11,415 nm pour ZnO dopé avec 7% de cobalt.

L'évolution des pics les plus intenses est montrée sur la figure III.17, qui indique un léger décalage des pics liés aux échantillons dopés par rapport à ceux des échantillons de ZnO pur, ce décalage est de l'ordre de 0.20° .

Ce décalage vers les plus grands angles est traduit par une diminution des paramètres « a » et « c » de la maille élémentaire quand la teneur en Co augmente. Cette diminution est due au rayon ionique du cobalt (0.58Å), qui est plus petit que le rayon ionique de Zn (0.60Å) en coordination tétraédrique, c.-à-d que Co occupe des sites substitutionnelle dans le réseau de ZnO [181], [182].

I. Djerdj et al [183] ont suggéré que la dilatation du volume de la maille de ZnO est prévue lorsque le Co^{+2} est incorporé à l'intérieure de la structure de ZnO car dans ce cas les ions Co^{+2} sont incorporés dans la coordination octaédrique, d'où ses rayons ionique augmentent à 0.65 Å pour l'état bas spin, et 0.74 Å pour l'état haut spin, donc la coordination octaédrique n'est possible que si le Co^{+2} incorporé dans le réseau de ZnO dans des sites interstitiels.

Les figures III.18 et III.19 montrent l'évolution de la taille des grains et les valeurs des paramètres « a » et « c » en fonction de la concentration de Co.

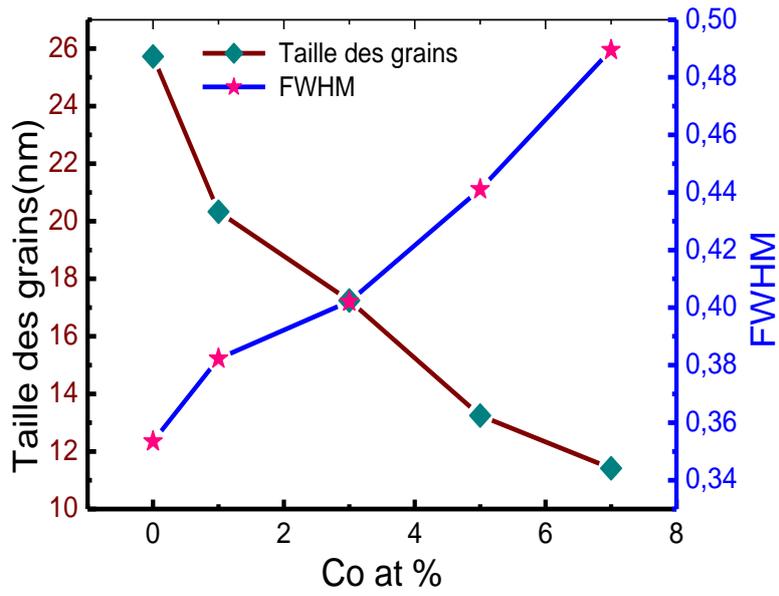


Fig.III.18 Influence de la concentration de Co sur la taille des grains.

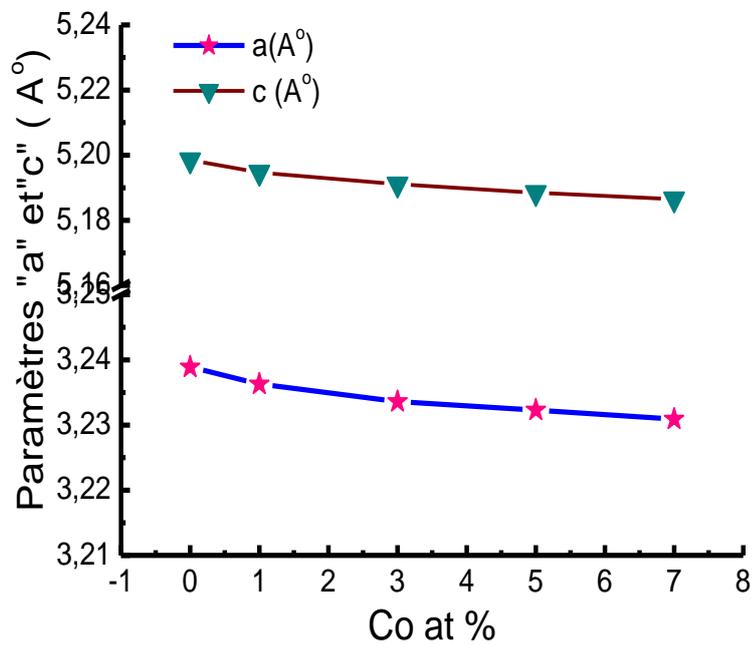


Fig.III.19 Variation des paramètres « a » et « c » en fonction de la concentration de Co.

III.1.1.1.2.2 Energie du gap des nanopoudres de ZnO pur et dopés

Il est bien connu que la diminution de la taille des particules en (nm) conduit à un confinement des niveaux énergétiques en valeurs discrètes, c'est le confinement quantique, c.-à-d. que la structure énergétique passe d'une structure en bandes à une structure discrète.

Il est possible de calculer la taille des particules si E_g est connu et de calculer le gap si on connaît la taille des grains, et cela en utilisant la formule suivante [76-78]:

$$E_g = E_{go} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2d^2 \mu} - \frac{1.8e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r d} \quad (\text{III-4})$$

E_g : le gap des nanocristaux (ici les nanopoudres de ZnO).

E_{go} : le gap du cristal massif (ZnO massif), $E_{go} = 3.37$ eV à la température 2°K.

d : la taille des grains des nanopoudres de ZnO.

μ : la masse réduite, $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$

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

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

Avec, $m_0 = 9.1.10^{-31}$ Kg, étant la masse de l'électron libre.

ϵ_r : Permittivité diélectrique relative du vide (=8.854187.10⁻¹²F.M⁻¹).

ϵ_0 : Permittivité diélectrique du vide ($\epsilon_0 = 8.75$) (sans dimension).

En remplaçant chaque paramètre par sa valeur dans l'équation (III-4), on aura :

$$E_g = E_{go} + \frac{75.885}{d^2} - \frac{1.902}{d} \quad (\text{III- 5})$$

Les valeurs de E_g calculées pour les différentes tailles de grains sont illustrés dans la figure III.20. Les résultats obtenus montrent que plus la taille des grains est fine plus le gap est grand, par conséquent le matériau devient de plus en plus isolant.

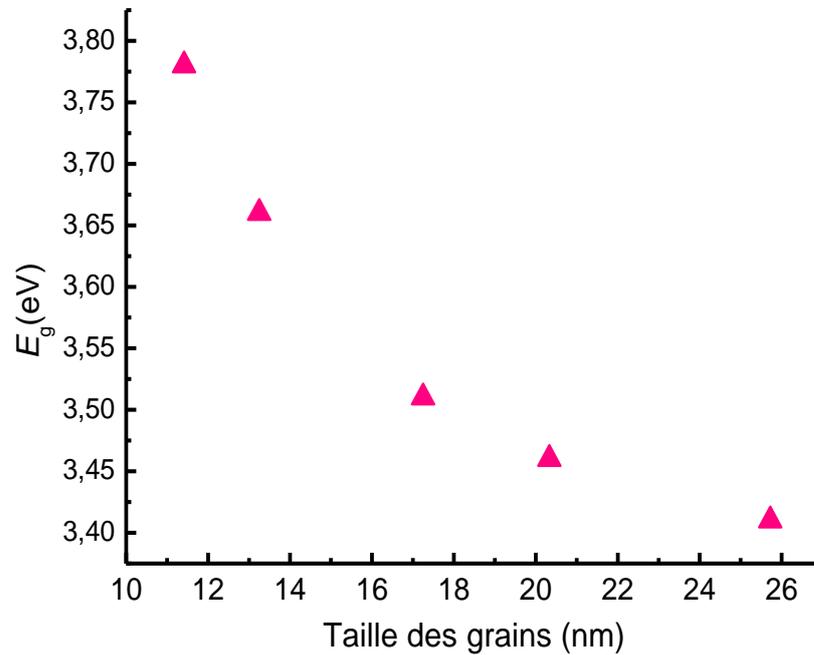


Fig.III.20 Variation de E_g des nanopoudres de ZnO dopées par Co avec la taille des grains.

III.1.1.1.2.3 Effet de la température de calcination sur la taille des grains

Afin de connaître l'influence de la température de calcination sur l'évolution de la taille des nanopoudres de ZnO dopé au cobalt (Co), nous avons choisi la concentration 5at% et les températures : 500°C, 600°C, 700°C et 800°C pour une durée de calcination d'une heure. Le choix de cette concentration est lié à la taille des grains très fine qu'elle a permis d'obtenir. Les échantillons sont ensuite analysés par la diffraction des rayons X. Les spectres de DRX obtenus sont présentés dans les figures III.21 et III.22 a et b, où on remarque que la largeur des raies à mi-hauteur diminue et l'intensité des pics augmente quand la température de calcination augmente, ce qui signifie que les grains des poudres grossissent quand la température de calcination augmente.

A partir des pics de DRX, illustrés par la figure III.22, nous avons pu déterminer la taille des grains et les paramètres « a » et « b » de la maille élémentaire en fonction de la température (figures III.22 et III.23).

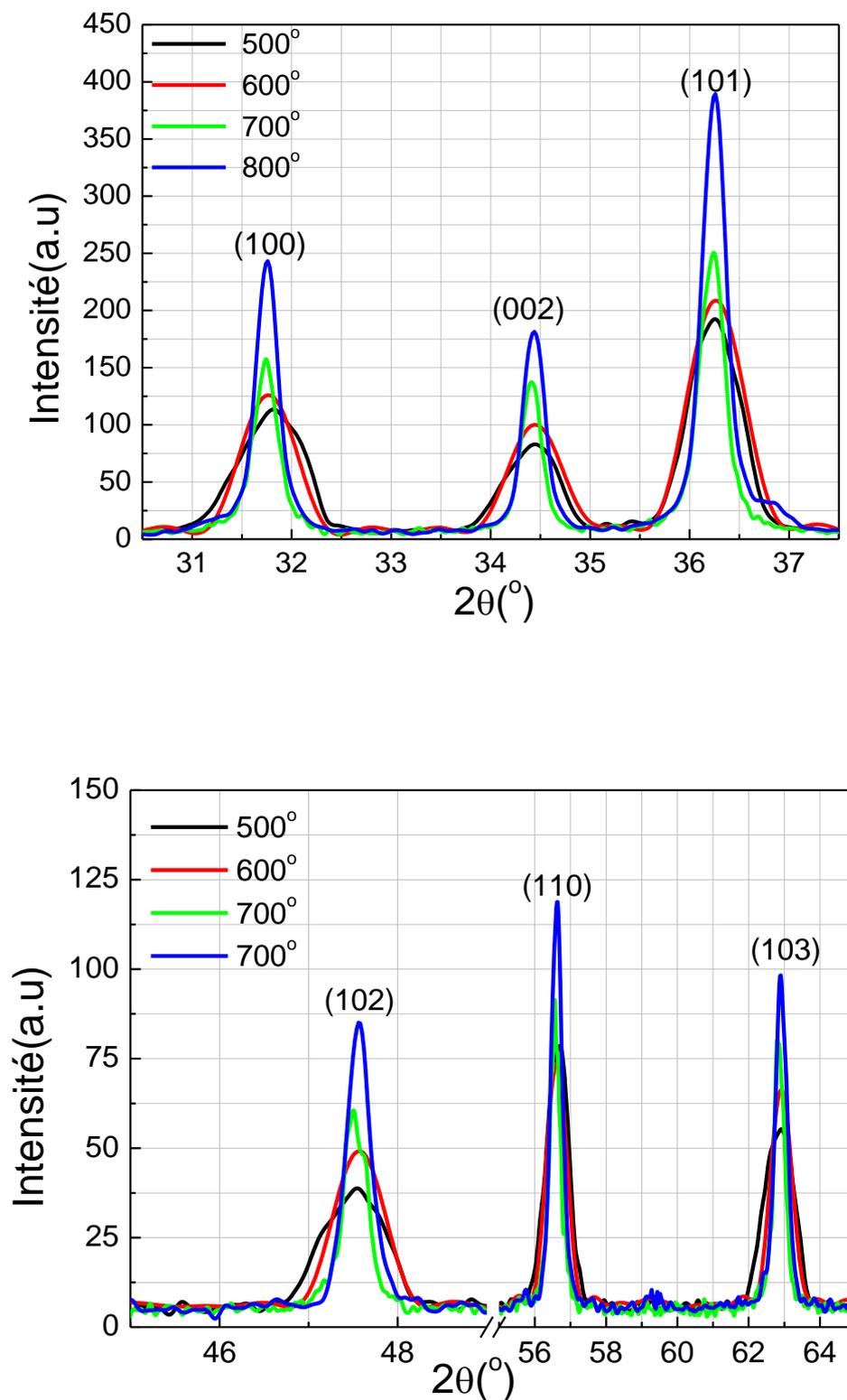


Fig.III.21 Spectres DRX des poudres de ZnO dopé par 5mol% Co calcinées à différentes températures.

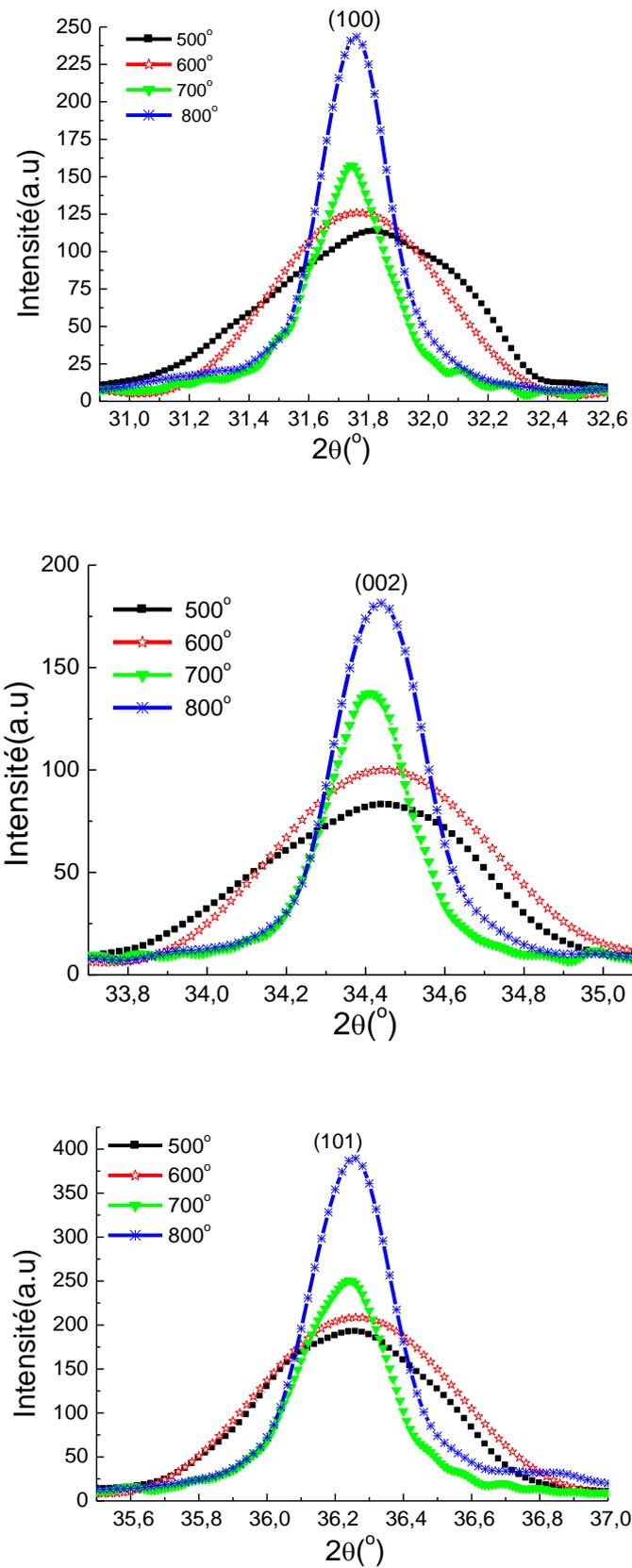


Fig.III.22.a Evolution des largeurs des pics (100), (002) et (101) en fonction de la température de calcination

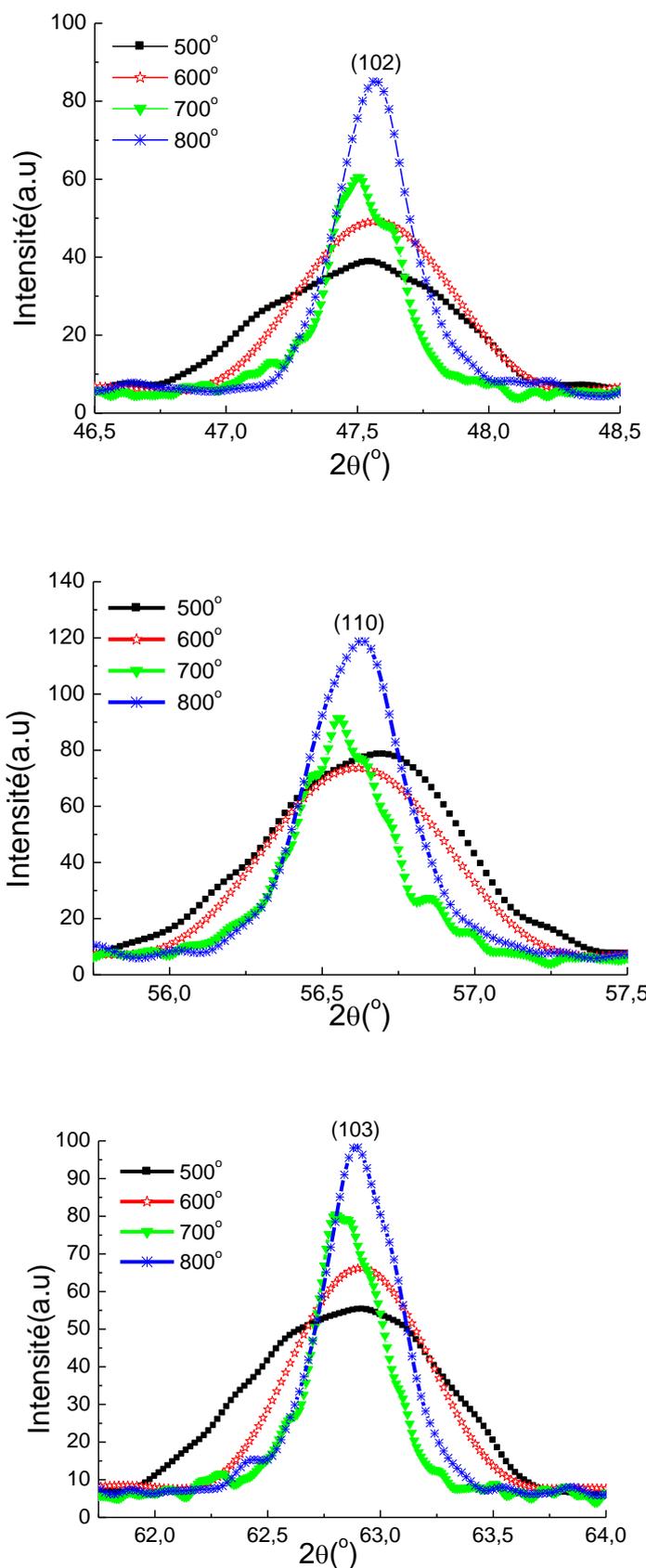


Fig.III.22.b Evolution des largeurs des pics (102), (110) et (103) en fonction de la température de calcination

La figure III.22 a et b, en dépit qu'elle montre l'élargissement des pics sous l'effet du traitement thermique, elle montre également le décalage des pics, qui ne dépasse presque pas les 0.08° . Ce décalage est plus net pour les pics (100), (110) et (103). Malgré cela on peut dire que la température de calcination n'influe pas sur la structure cristalline de ZnCoO.

Les figures III.23 et III.24 résument la variation de la taille des grains et des paramètres de la maille « a » et « c » en fonction de la température de calcination.

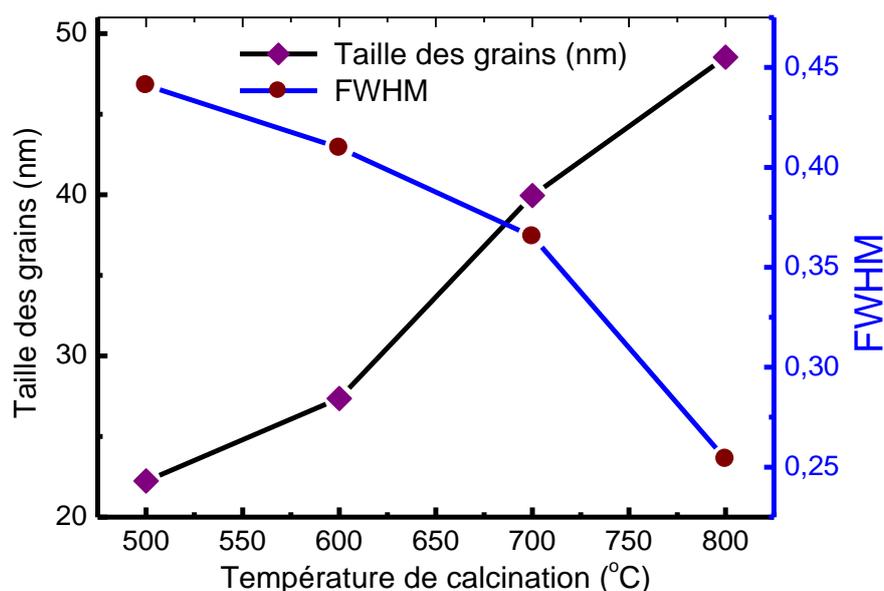


Fig.III.23 Influence de la température de calcination sur la taille des grains

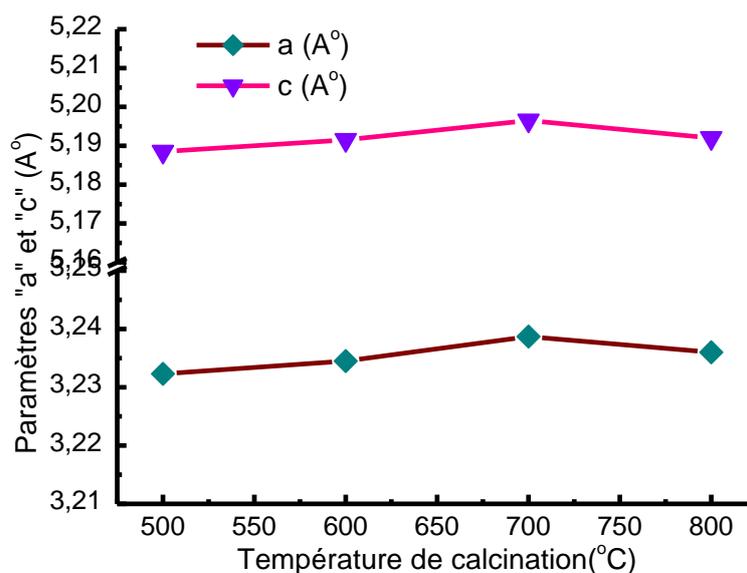


Fig.III.24 Variation des paramètres « a » et « c » en fonction de la température de calcination

III.1.2 Poudres obtenues par la deuxième méthode

Dans cette méthode de synthèse, nous avons utilisé l'acétate de Zinc et l'acétate de Cobalt comme sources de Zinc et de Cobalt, l'Ethanol pour jouer le rôle du solvant et l'acide lactique pour stabiliser la solution et empêcher la précipitation.

Les étapes de l'expérience sont les suivantes :

- ❖ On dissout l'acétate de Zinc pour obtenir le ZnO pur ou les alkoxydes métalliques pour obtenir le ZnCoO dans l'éthanol.
- ❖ La concentration de l'Acétate de Zinc est de 0.4 mol/l.
- ❖ Après la dissolution complète des deux alkoxydes dans l'éthanol, on ajoute l'acide lactique, le rapport molaire entre l'éthanol et l'acide lactique est 3.
- ❖ La température de gélification est de 100°C.
- ❖ Le temps de gélification est de 1h.
- ❖ Le gel obtenu est calciné à 550°C pendant 2h sous air.

III.1.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

III.1.2.1.a Spectre de diffraction de ZnO pur

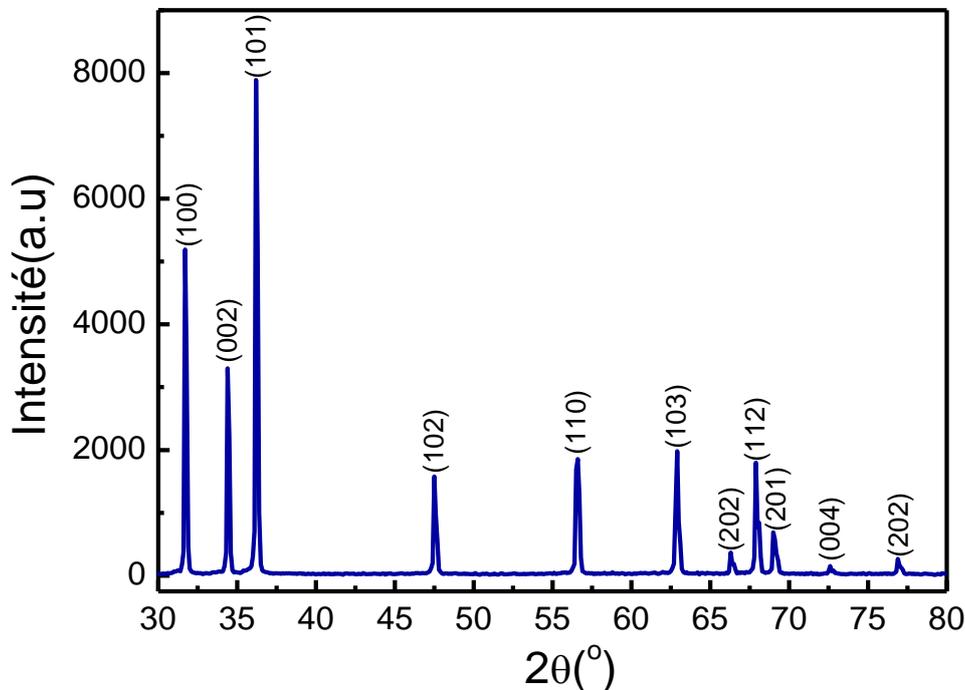


Fig.III.25 Spectre DRX de ZnO pur obtenu par la deuxième méthode.

La figure III.25 présente le spectre de diffraction des rayons X de la poudre obtenue, toujours par la procédure sol-gel, mais en utilisant d'autres précurseurs. Les pics obtenus sont exactement les mêmes pics de ZnO pur données par le fichier ASTM, ce qui confirme que la poudre est effectivement du ZnO pur d'une structure hexagonale. Le calcul de la taille des grains nous a donné la valeur de 210 nm.

III.1.2.1.b Spectre de diffraction de ZnO dopé par le Co

III.1.2.1.b.1 Effet de la concentration du dopant

Dans cette deuxième méthode, une étude attentive sur l'effet de la concentration du cobalt (Co) sur les caractères structuraux des nanopoudres de ZnCoO a été effectuée. Les figures III.26 et III.27 montrent l'évolution des pics les plus intenses.

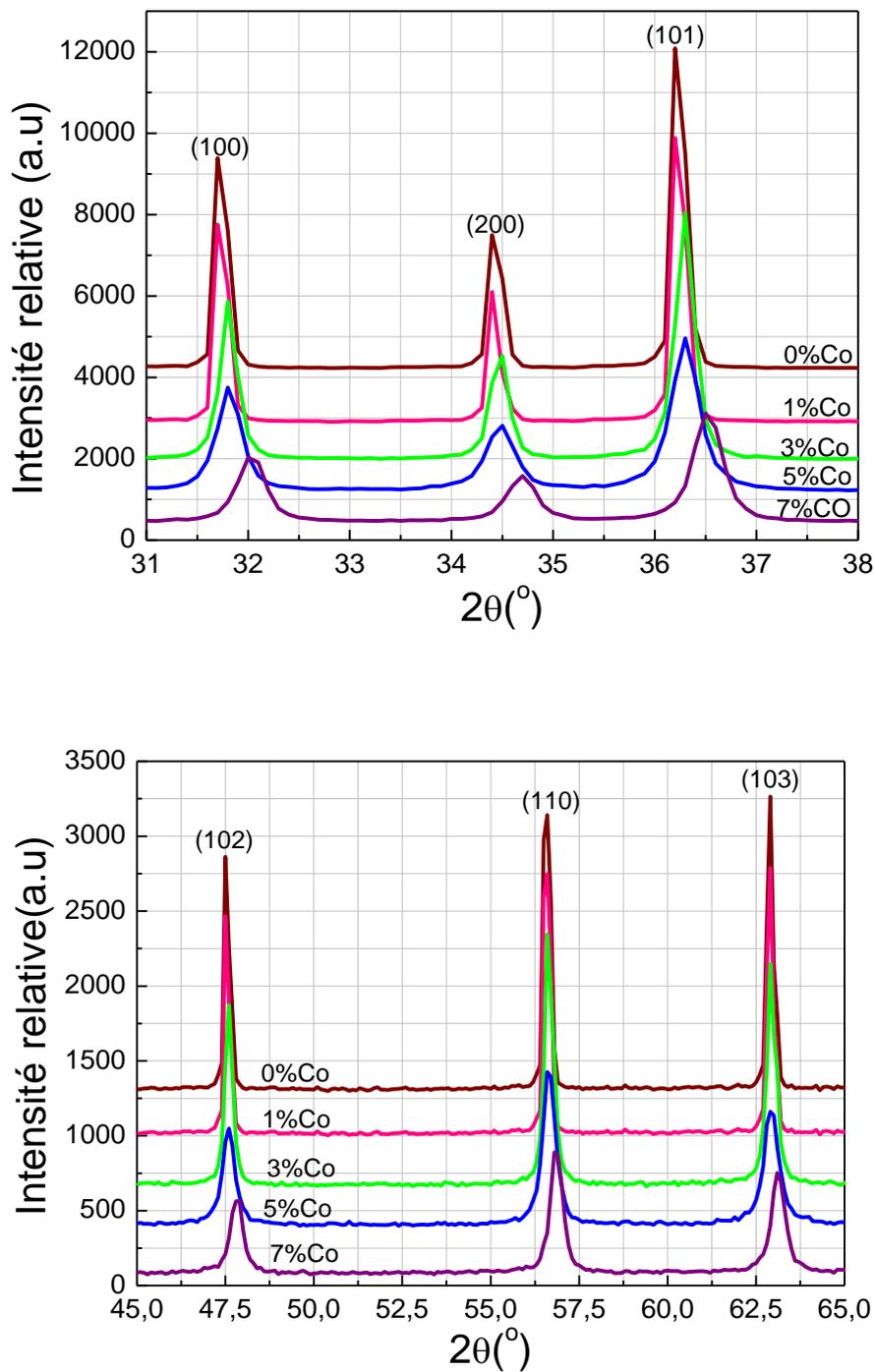


Fig.III.26 Spectres DRX pour les nanopoudres de ZnCoO obtenues par la 2^{ème} méthode.

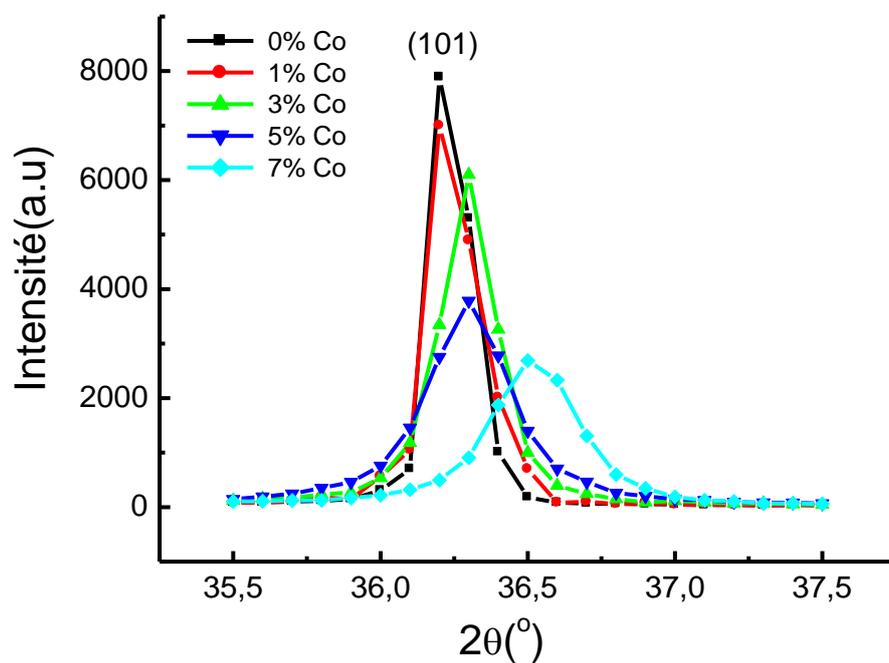
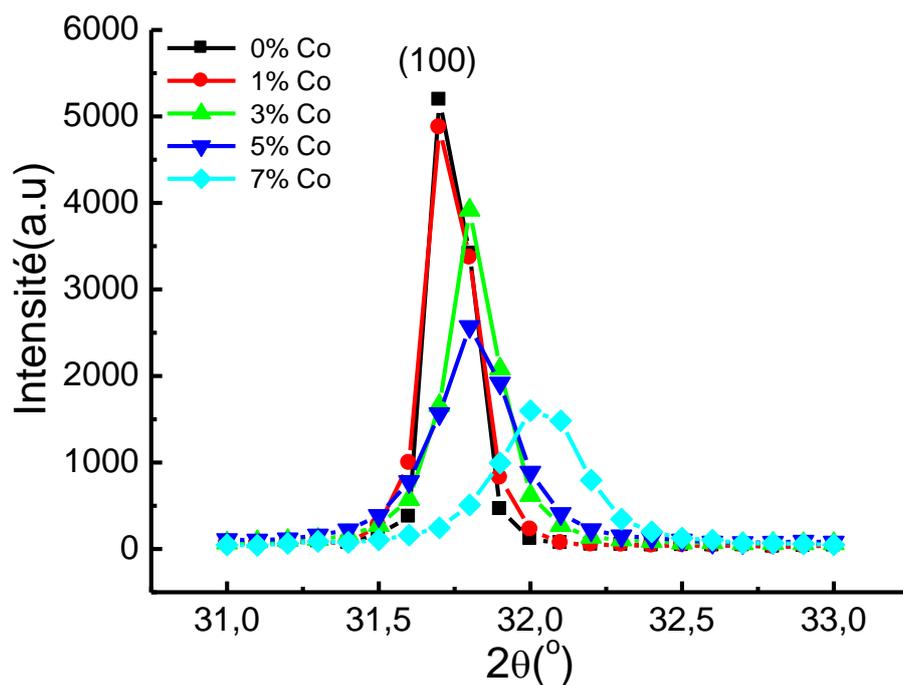


Fig.III.27.a Evolution des pics (100) et (101) des nanopoudres de ZnCoO en fonction de la concentration de Co.

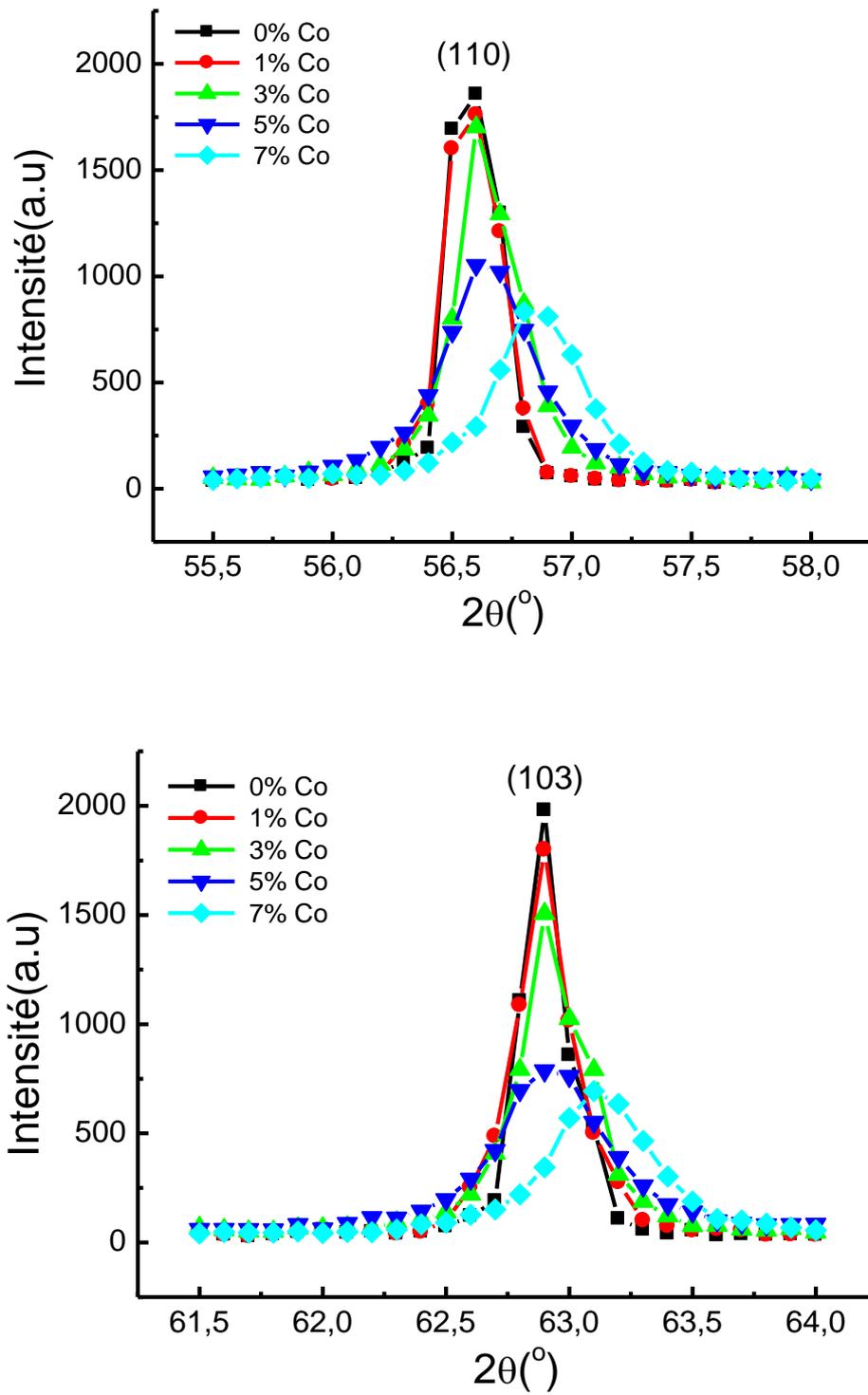


Fig.III.27.b Evolution des pics (110) et (103) des nanopoudres de ZnCoO en fonction de la concentration de Co.

Les résultats obtenus par la diffraction des rayons x montrent que l'intensité des pics diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant Co, par contre la largeur à mi-hauteur de ces pics augmente, ce qui signifie que jusqu'à 7% Co, la taille des grains diminue avec la concentration du dopant Co. On remarque également que les spectres ne présentent aucun nouveau pic en comparaison avec le spectre de ZnO pur.

L'évolution des pics les plus intenses montre un décalage très léger, il est plus net sur le spectre enregistré pour l'échantillon à 7% Co.

Les figures III.28 et III.29 montrent l'effet du dopant Co sur la taille des grains et sur les paramètres cristallins « a » et « c ».

L'énergie du gap des nanopoudres obtenues est calculée en utilisant la relation (III-4), ce qui est illustré sur la figure (III.30) où on constate que les valeurs obtenues sont très rapprochées.

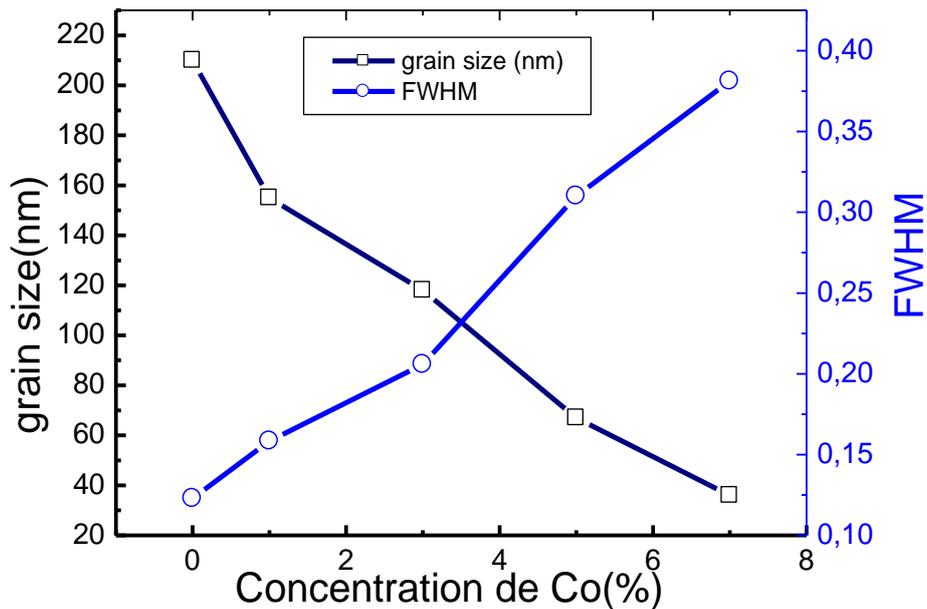


Fig.III.28 Influence de la concentration du dopant Co(%) sur la taille des grains.

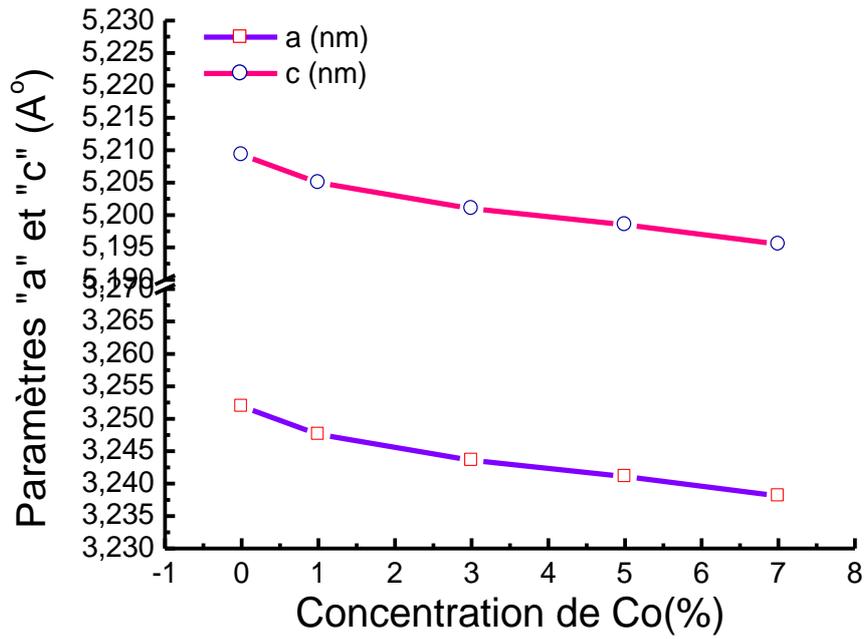


Fig.III.29 Variation des paramètres « a » et « c » avec la concentration de Co (%).

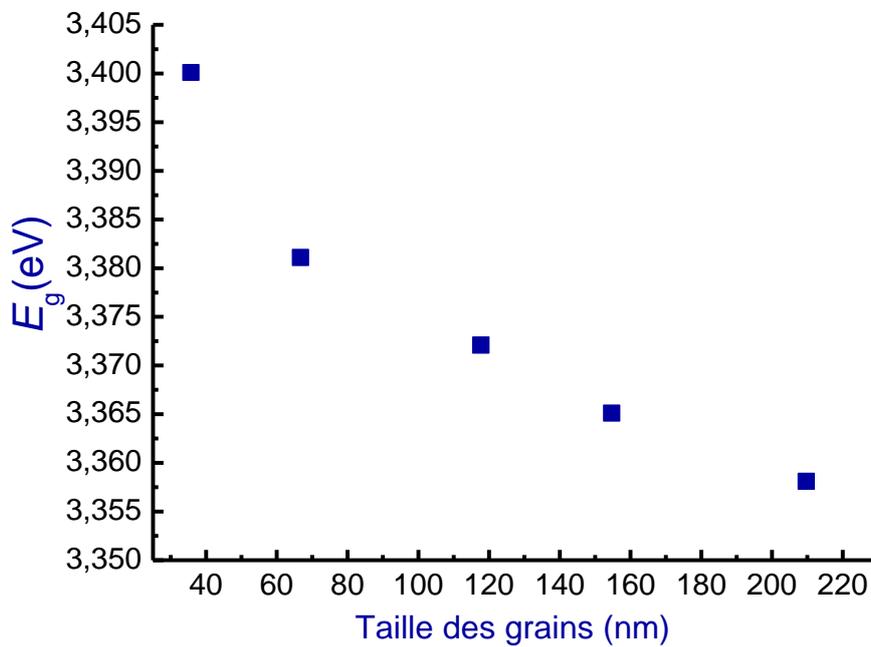


Fig.III.30 Variation de E_g des nanopoudres de ZnO dopées par Co avec la taille des grains.

III.1.2.1.b.2 Effet de la température de calcination

Pour connaître l'effet du traitement thermique sur la taille des grains des nanopoudres, nous avons effectué un nombre d'essais, en faisant varier la température de calcination. Les figures III.31 et III.32 montrent les spectres des nano-poudres obtenus par diffraction des rayons X.

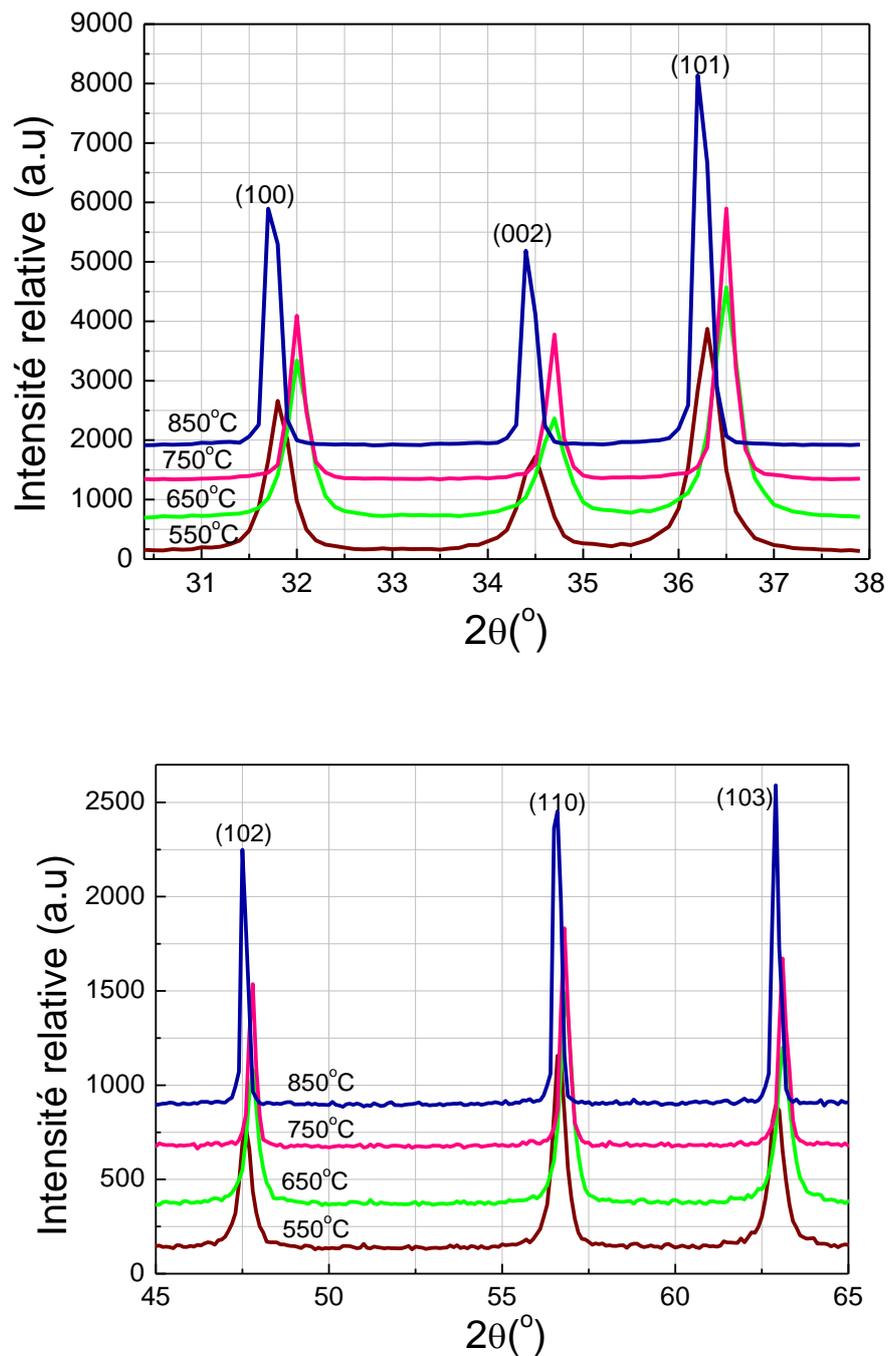


Fig.III.31 Evolution des spectres DRX des nanopoudres de ZnO pures et dopées avec la température de calcination T_c .

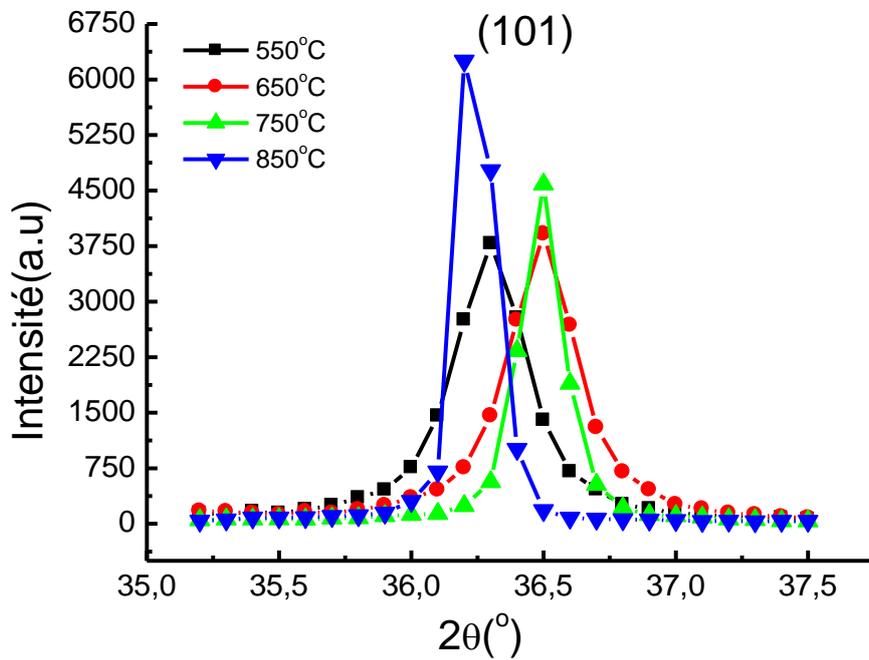
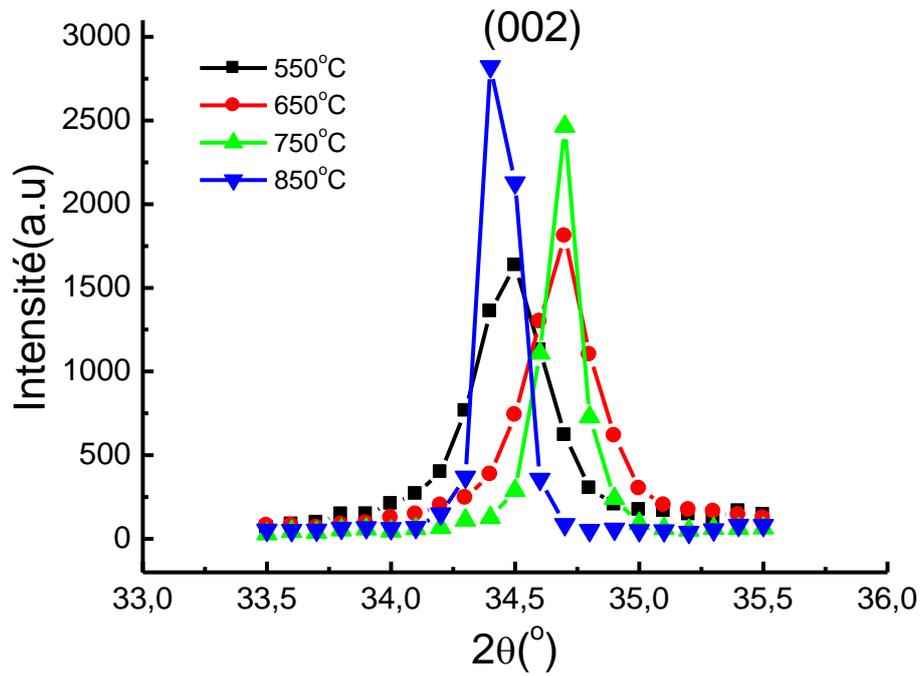


Fig.III.32.a Evolution des pics (002) et (101) des nanopoudres de ZnCoO en fonction de la température de calcination.

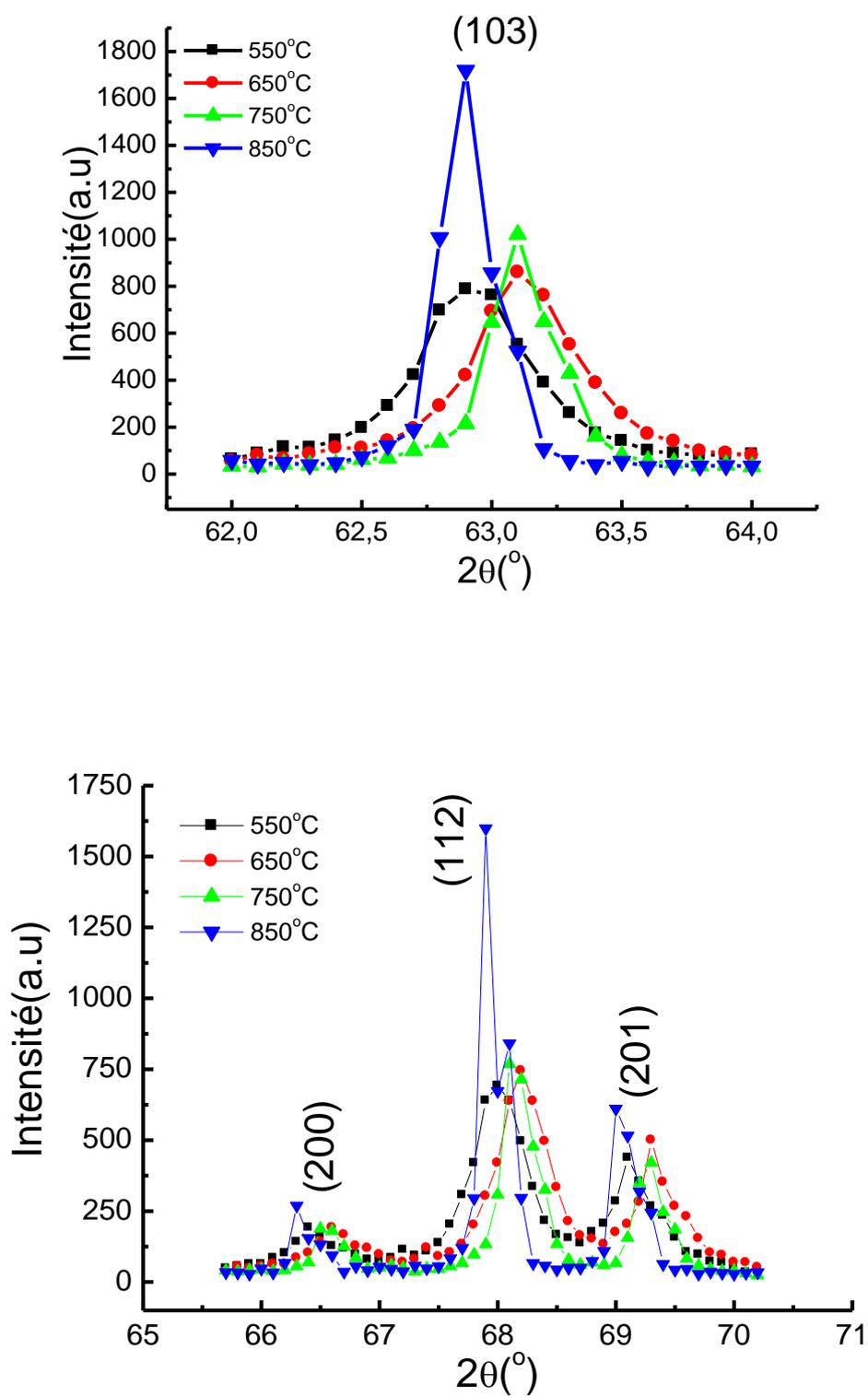


Fig.III.32.b Evolution des pics (200), (112) et (201) des nanopoudres de ZnCoO en fonction de la température de calcination.

Les figures III.31 et III.32 indiquent que, même pour cette deuxième méthode, l'effet de la température de calcination sur la taille des grains va dans le sens non désiré, c'est-à-dire que plus la température est élevée, plus la taille des grains est grande. Il est clair aussi que le traitement thermique n'a aucune influence sur les paramètres cristallins de la maille « a » et « c ». Les figures III.33 et III.34 présentent l'évolution de la taille des grains et les paramètres « a » et « c » avec la température de calcination T_c .

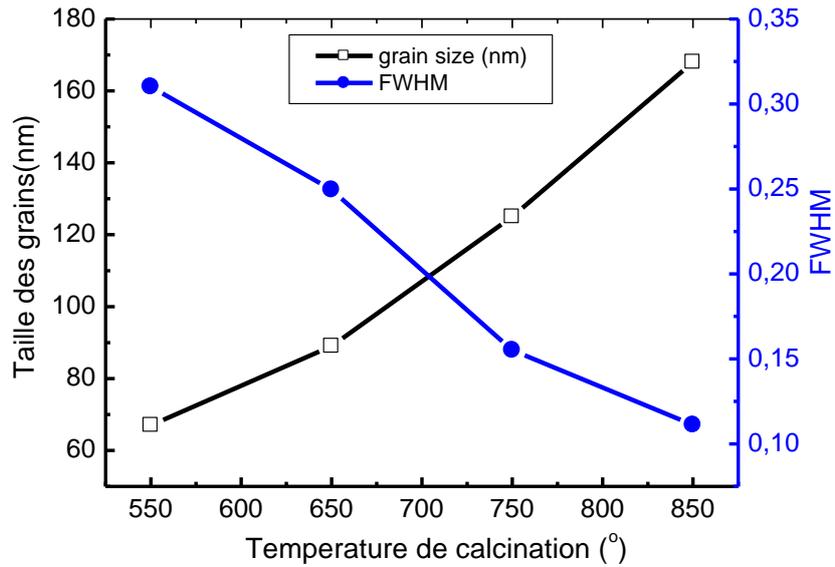


Fig.III.33 Influence de la température de calcination sur la taille des grains.

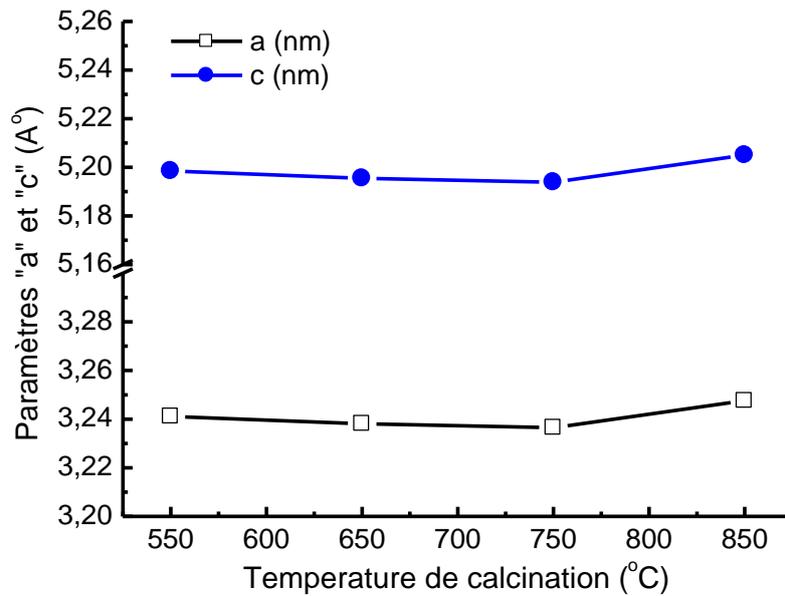


Fig.III.34 Evolution des paramètres « a » et « c » avec la température de calcination.

III.1.3 Comparaison entre les poudres élaborées par les deux méthodes

A partir des spectres DRX enregistrés sur les poudres de ZnO pur et dopé le cobalt, obtenues par les deux méthodes, on a constaté que les pics relatifs aux deux ensembles de poudres sont pratiquement superposés, que ce soit pour le ZnO pur ou pour les poudres de ZnCoO.

Concernant la taille des grains nous avons trouvé que, la taille diminue en fonction de la concentration de Co de la même manière ; la pente des deux courbes est presque la même figure III.35.

On a remarqué toutefois, que les grains des poudres obtenues par la deuxième méthode sont plus gros par rapport à ceux des poudres obtenues par la première méthode. L'influence de la concentration du dopant Co est donc plus appréciable, quant à la taille des grains, pour les poudres obtenues par la deuxième méthode que les poudres obtenues par la première méthode. Cela était suffisant pour considérer que les poudres obtenues par la deuxième méthode étaient mieux adaptées pour la suite de notre étude.

En ce qui concerne, les valeurs de E_g , les résultats obtenus selon la formule empirique III-4 indiquent que la valeur de l'énergie du gap augmente quand la taille des grains diminue, en remarquant toutefois que pour les grandes taille, ces valeurs sont très proches (figure III.36).

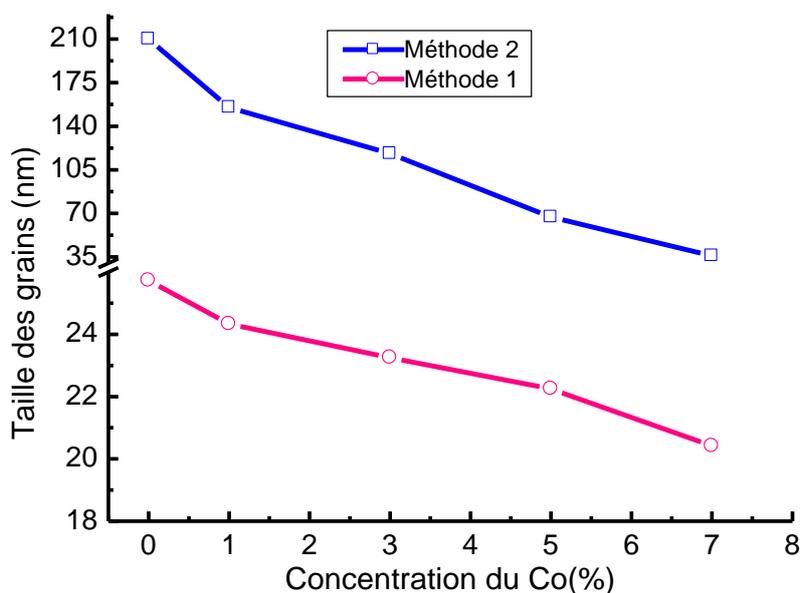


Fig.III.35 Comparaison de la taille des grains entre les deux méthodes.

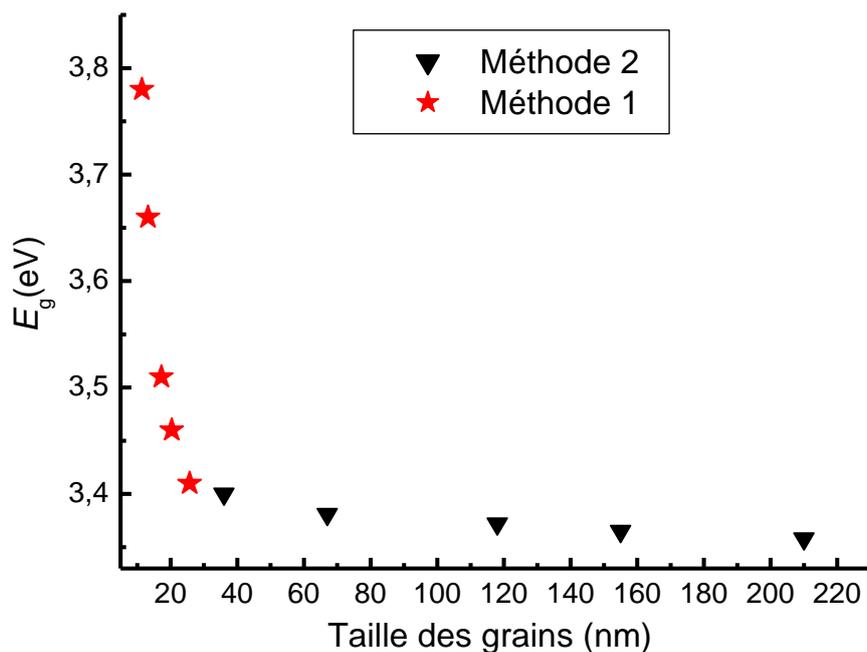


Fig.III.36 Comparaison du gap entre les deux méthodes.

III.1.4 Analyse par infrarouge (IR)

III.1.4.1 ZnO pur

L'analyse par infrarouge (IR) permet de déterminer les liaisons présentes dans les différentes poudres obtenues. Sur la figure III.37 nous présentons une comparaison entre les spectres IR pour une poudre commerciale et notre poudre de ZnO pur préparée par la méthode sol-gel.

L'aspect général des spectres obtenus est similaire pour les deux types de poudres, le pic le plus intense est celui lié à la liaison métallique Zn-O, localisé à la fréquence donnée en nombre d'onde par 432.601 cm^{-1} , la deuxième liaison à mettre en évidence est celle de la liaison double asymétrique et symétrique C=O relative au mode de vibration stretching, qui est observées aux nombres d'ondes égaux à respectivement à 1414.420 cm^{-1} et $1603,448 \text{ cm}^{-1}$, une autre liaison est localisée au nombre d'onde égal à 2348.275 cm^{-1} qui représente la molécule de dioxyde de carbone CO_2 , ce pic est plus net pour la nano-poudre, deux autres pics sont observés aux nombres d'ondes égaux respectivement à 2929.363 cm^{-1} et 3436.363 cm^{-1} , attribués aux liaisons C-H et O-H respectivement, ces pic sont liés aux conditions expérimentales de préparation des échantillons [184], [185].

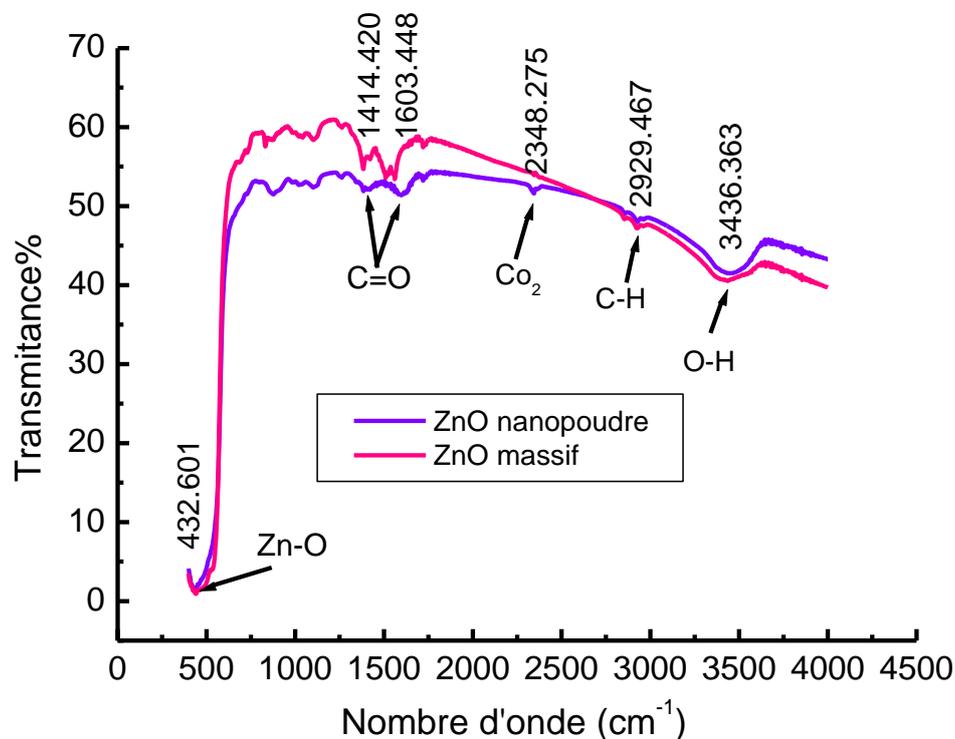


Fig.III.37 Spectres IR des poudres de ZnO commercial et obtenues par sol-gel.

III.1.4.2 ZnO dopé par le cobalt (Co)

La formation de la structure Würtzite de ZnO pour les nanopoudres de ZnCoO est confirmée aussi par l'analyse des spectres d'infrarouges obtenus pour les différentes concentrations de cobalt (Co), les mêmes pic des liaisons sont observées pour tous les échantillons (Zn-O, C=O, CO₂, C-H et O-H) (figure III.38). Les mêmes pics de liaisons sont observés pour des échantillons calcinés à différentes températures (figure III.39), par conséquent le ZnO dopé par le cobalt (Co) jusqu'à 7% garde sa structure Würtzite même pour des températures de calcination différentes.

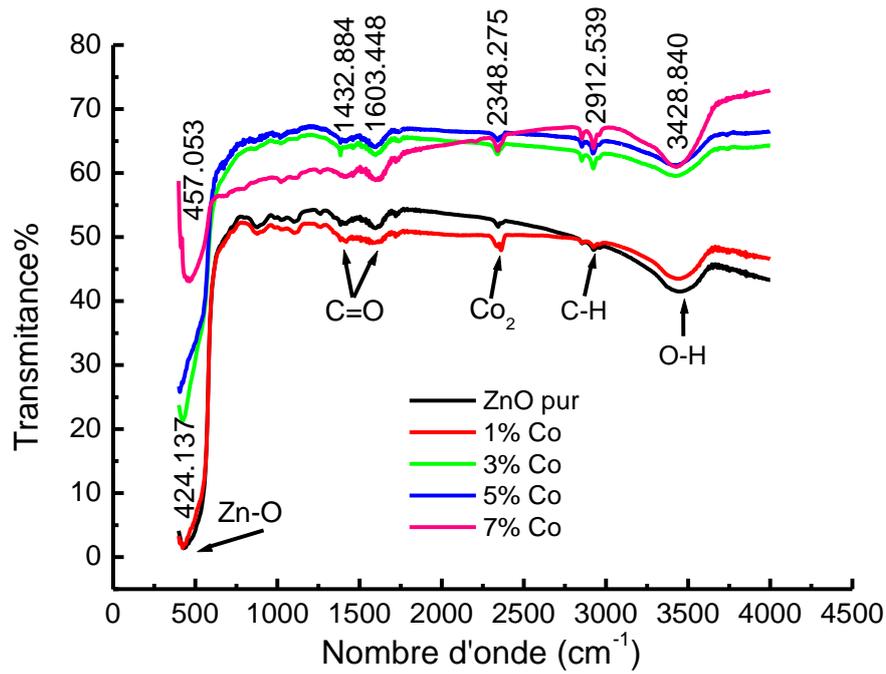


Fig.III.38 Spectres IR des nanopoudres de ZnO pur et dopé par différentes concentrations de Co.

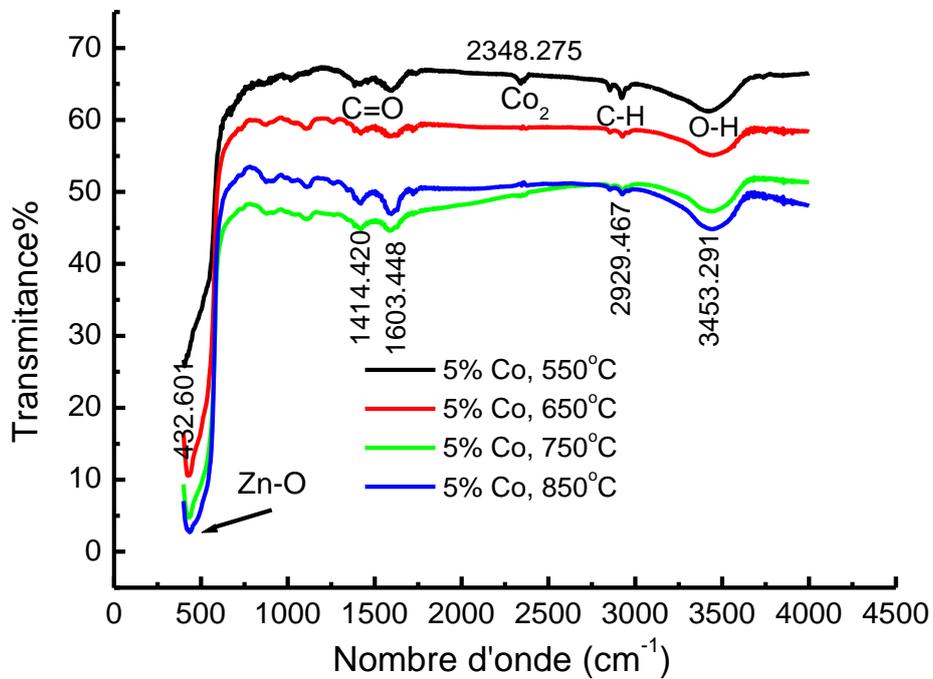


Fig.III.39 Spectres IR pour un échantillon de ZnO dopé par Co calciné à différentes températures.

III.1.5 Caractérisation des poudres par microscopie électronique à balayage (MEB)

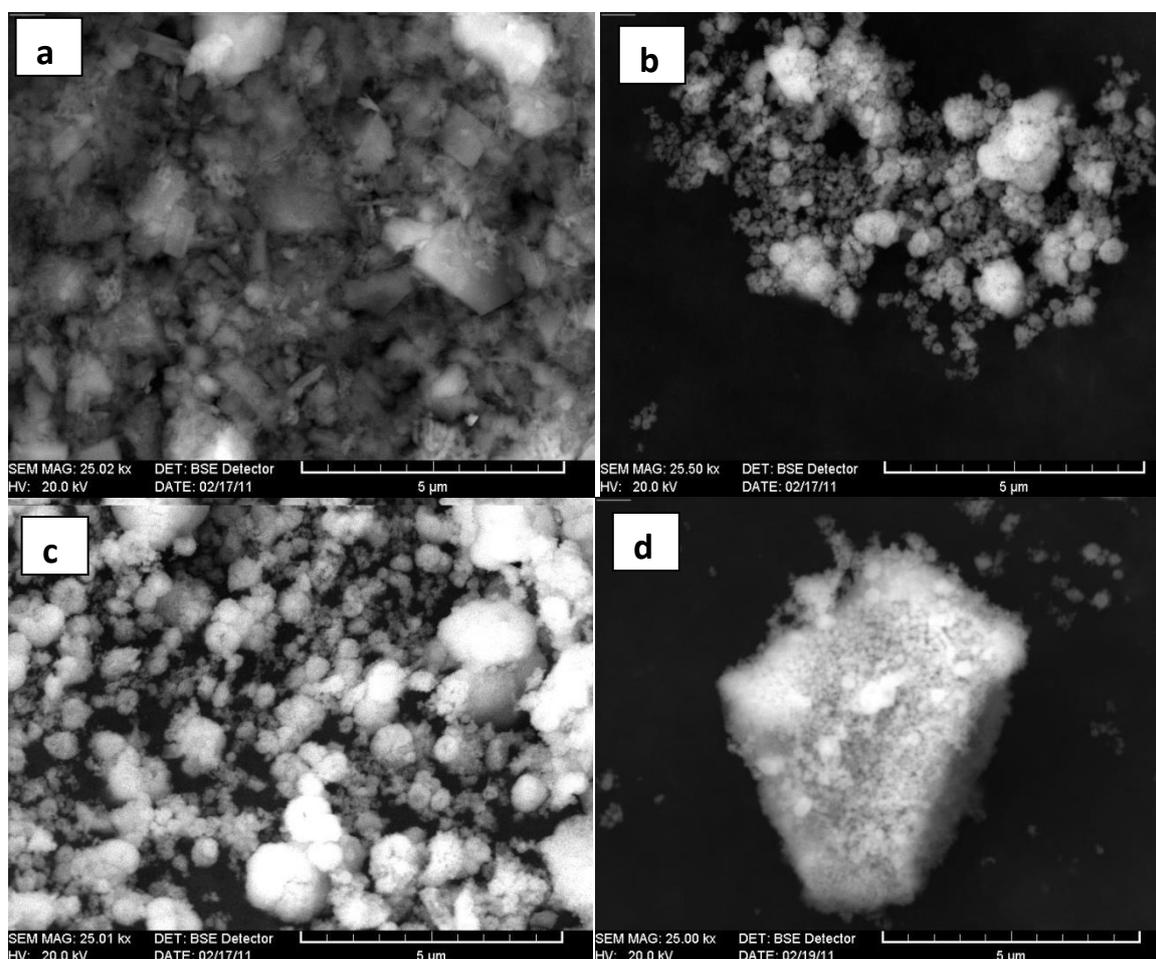


Fig.III.40 Observation par le MEB de la morphologie des nanopoudres de ZnO pur et dopé par le cobalt (Co): (a) : ZnO pur, (b) : 3% Co, (c) : 5%Co, (d) : 7% Co.

Les observations effectuées sur les nanopoudres de ZnO pur et dopé par le cobalt (Co) sont représentées sur les figures III.40, elle montre la morphologie des poudres de ZnO pur et dopé par le cobalt (Co) : nous remarquons que les poudres présentent des particules ayant une forme d'espèces agglomérées de différentes géométries, ces agglomérations sont constituées de petits sphères, dont le volume augmente avec l'augmentation de la concentration de Co.

Les résultats de la DRX, ont montré que la taille des grains diminuait avec l'augmentation de la concentration de Co, la diminution de la taille des particules augmente le rapport surface-volume, ce caractère implique que l'énergie de surface augmente, dans ce cas

les particules se préfèrent de réorganiser sous forme d'agglomération afin de réduire leurs tension superficielle

D'autre part il est difficile de déterminer la taille des grains à partir d'une image MEB, et ne permet pas, par conséquent, de comparer les résultats de cette technique avec ceux calculés par DRX.

III.2 Caractérisation des varistances de ZnO dopé par Co

Dans cette partie du travail, nous avons choisi des nanopoudres de ZnO dopé par Co que nous avons frittée pour réaliser des échantillons sous forme de pastilles convenables pour les différentes caractérisations et pour les mesures électriques.

La figure III.41 montre l'aspect des nanopoudres de ZnO pur et ZnCoO. On observe la variation de couleur de la poudre avec la concentration de Co : la poudre devient plus verte avec l'augmentation de la concentration de Co.

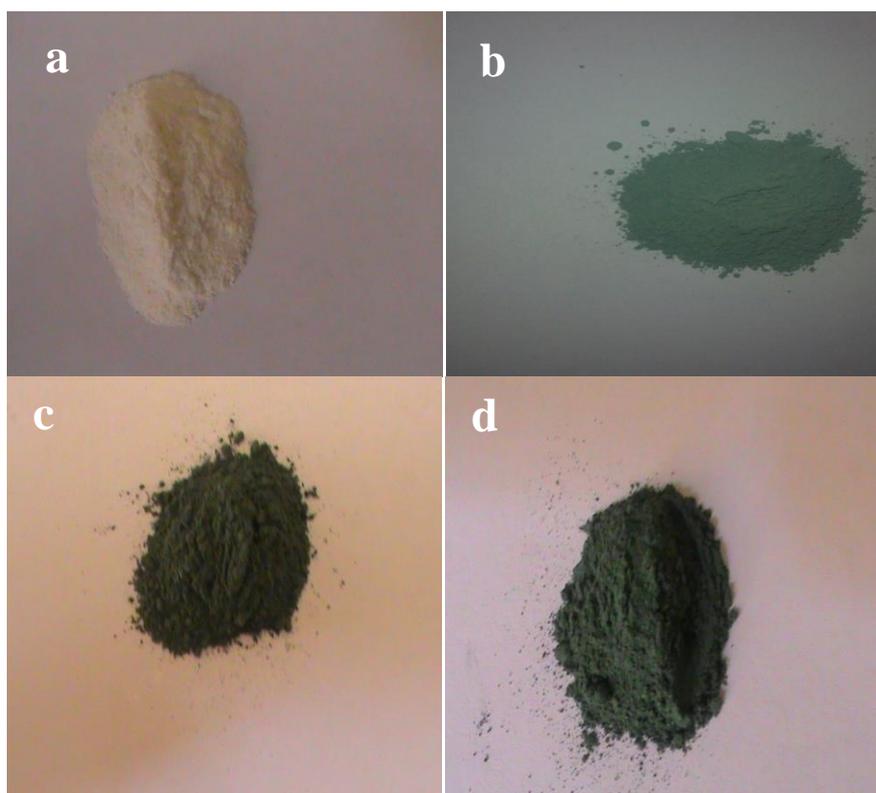


Fig.III.41 Variation de la couleur de ZnCoO avec la concentration de Co,
a : ZnO pur, b : 1% Co, c : 5% Co, d :7% Co.

La caractérisation de ces matériaux massifs (pastilles) a été obtenue en utilisant :

- La méthode d'Archimède pour mesurer la densité.
- Le microscope électronique à balayage (MEB) pour observer la microstructure des échantillons frittés.
- Les mesures de la perte de masse et du retrait relatif.
- Les mesures électriques Courant-Tension ($I=f(v)$).

Les mesures ont été effectuées en fonction de plusieurs paramètres : la teneur de Co, la température de calcination, la température de frittage.....

III.2.1 Effet de la concentration de Co

III.2.1.a Observation par Microscope Electronique à balayage (MEB)

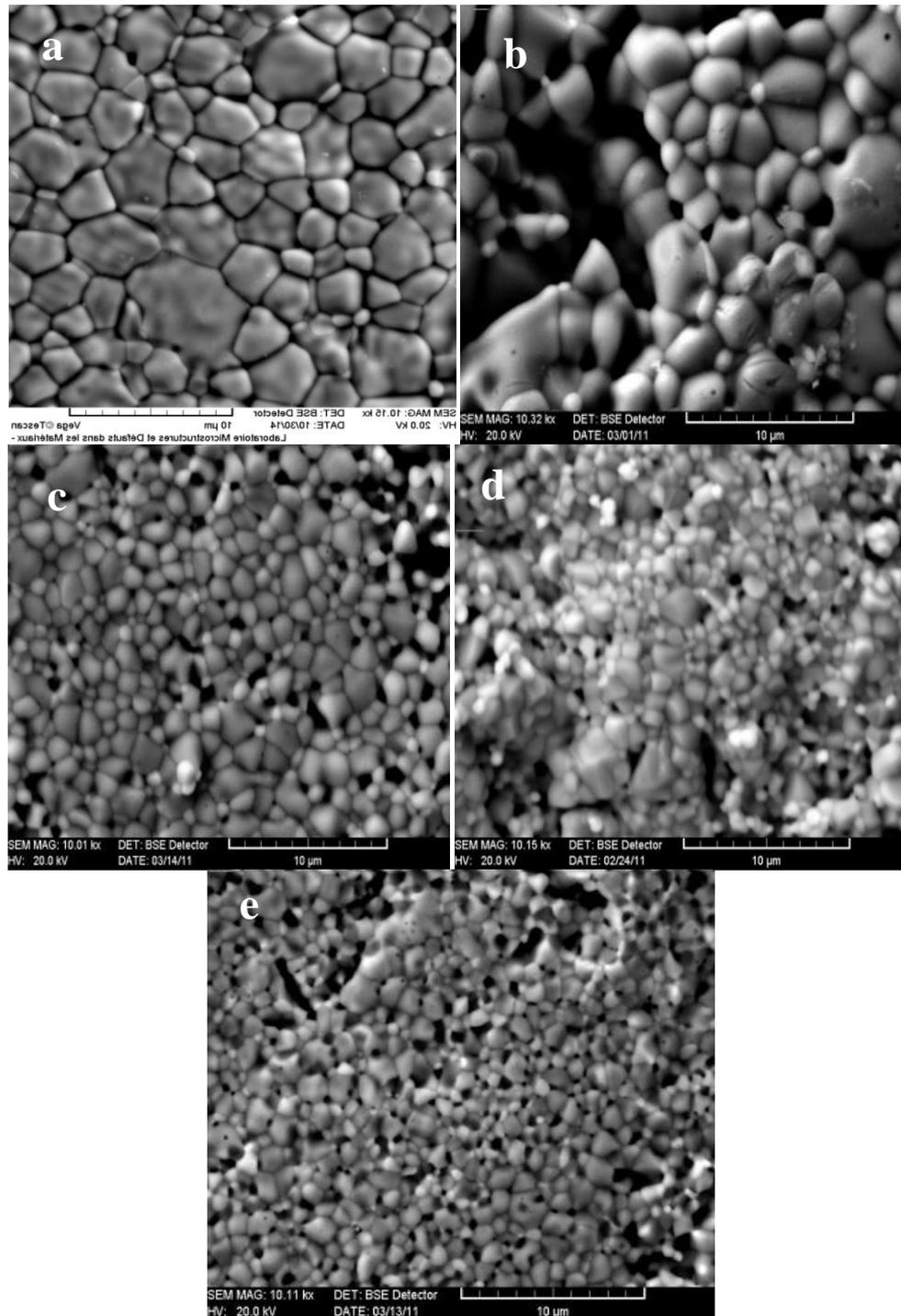


Fig.III.42 Microstructure des nanomatériaux de ZnO pur et ZnO dopé par Co fritté à 1075°C.

a) : ZnO pur, b) : 1% Co, c) : 3% Co, d) : 5% Co, e) : 7% Co

La microstructure des nanopoudres de ZnO pures et dopées par différentes concentrations de Co, frittées à 1075°C pendant 15 minutes dans un four de type microonde, et observée par MEB est représentée par un ensemble de grains fins. La figure III.42 montre que tous les échantillons présentent une morphologie constituée de grains de même forme hexagonale, ce qui implique qu'aucune nouvelle phase n'est créée par frittage et que les atomes de cobalt sont toujours incorporés dans la maille hexagonale de ZnO (Figure III.43), et sont uniformément répartis. On remarque également sur ces photos la présence de pores : pour ZnO pur la porosité est très faibles, mais pour les échantillons dopés la porosité est importante, elle décroît lorsque la teneur en Co augmente, elle varie entre 10% pour 1% Co et 3.88% pour 7% Co. On conclue donc que la porosité décroît avec la diminution de la taille des particules de la poudre initiale.

Pour la taille des grains elle varie entre 10 μm et 1.75 μm , ce qui va dans le même sens de la taille des particules des poudres préparées.

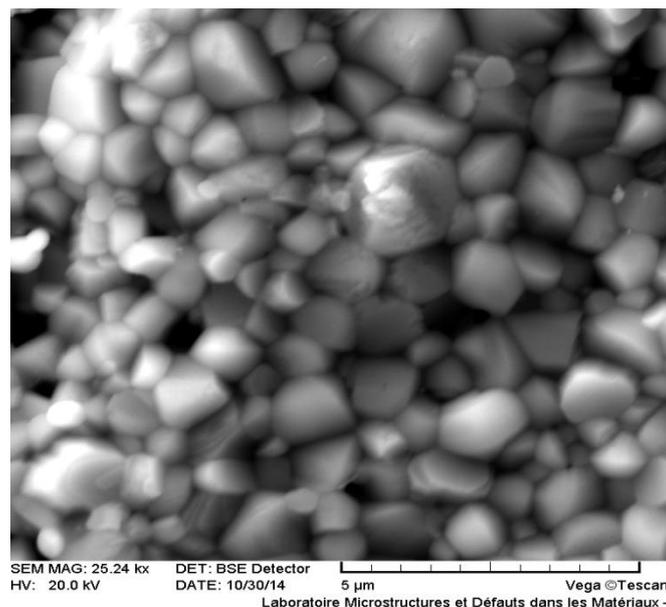


Fig.III.43 Image MEB de Zn-7% Co-O pour un agrandissement de 5 μm .

III.2.1.b Densité, Perte de masse et Retrait relatif

Les résultats de la densité, de la perte de masse et du retrait relatif pour les échantillons de ZnO dopés par différentes concentrations de Co, et qui sont frittés en utilisant un four Micro-ondes à la température 1075°C sont illustrés dans la figure III.44 a, b et c.

Nous avons trouvé que les trois paramètres augmentent avec l'augmentation de la concentration de Co. Pour la densité, elle varie entre 4.95 g/cm^3 pour 1% Co et 5.22 g/cm^3 pour 7% Co. Le calcul de la perte de masse a donné des valeurs faibles avec une légère augmentation en fonction de la concentration de Co, cependant le retrait relatif est important, les valeurs varient entre 10.48% pour ZnO pur et 17.44% pour ZnO dopé par 7% Co. Cette augmentation est le résultat de la diminution de la taille des grains qui rend le compactage des nanopoudres difficile à cause de leurs grandes surfaces spécifiques. Le tableau III-5 regroupe les valeurs obtenues pour les trois paramètres.

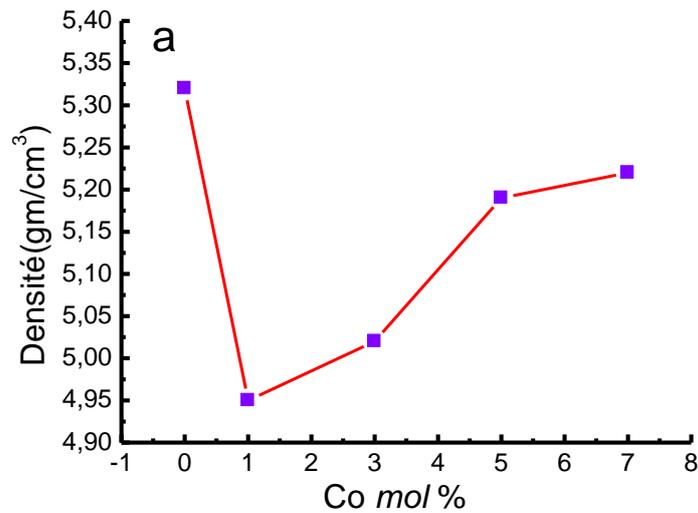


Fig.III.44.a Variation de la densité avec la teneur de Co.

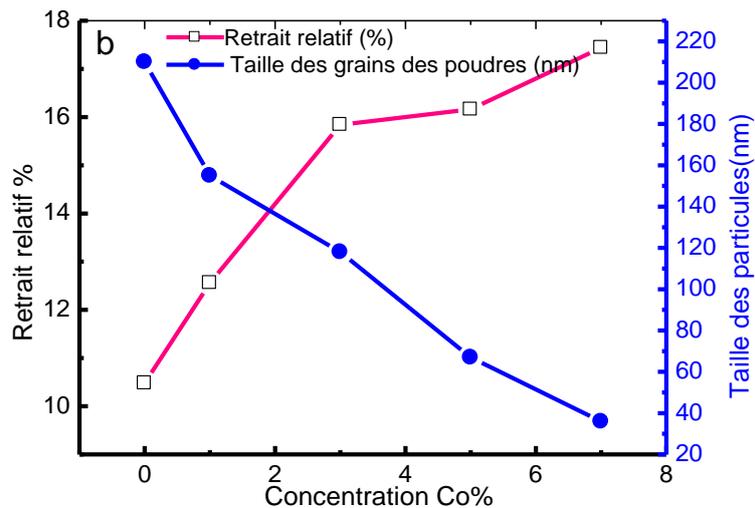


Fig.III.44.b Variation du retrait relatif avec la teneur de Co.

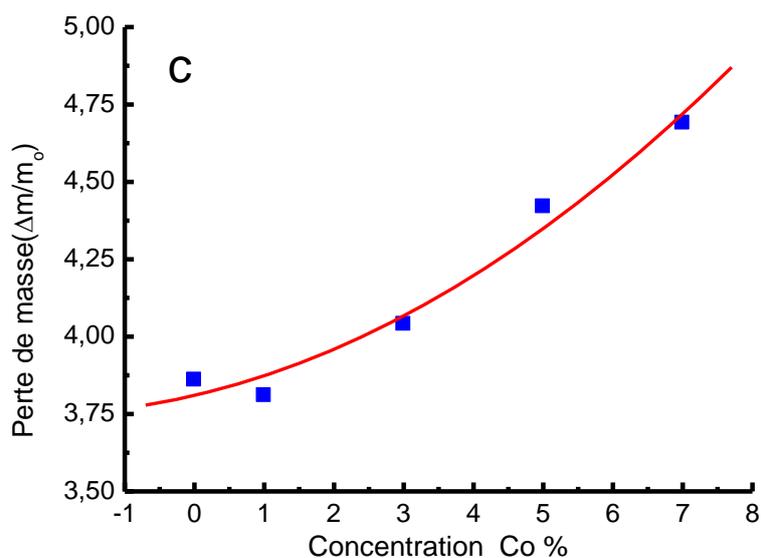


Fig.III.44.c Variation de la perte de masse avec la teneur de Co.

Echantillon	Température de frittage (°C)	Densité (g/cm ³)	Porosité %	Retrait relatif (%)	Perte de masse (%)
0%Co	1075	5.32	4.65	10.48	3.86
1%Co	1075	4.95	10	12.08	3.81
3%Co	1075	5.02	6.68	15.84	4.04
5%Co	1075	5.19	4.66	16.16	4.42
7%Co	1075	5.22	3.88	17.44	4.69

Tab.III.5 Effet de la concentration du cobalt (Co) sur les paramètres de frittage.

III.2.1.C Mesures électriques Courant-Tension

Les mesures électriques I(V) effectuées sur les échantillons de ZnO dopés au Co et frittés à 1075°C pendant 15 minutes dans un four micro-onde sont illustrés dans les figures III.45 et III.46. Les résultats obtenus montrent le comportement non-ohmique de cette caractéristique I(V). Avec l'augmentation de la concentration de Co, le coefficient de non-linéarité augmente de 6.75 pour 1% Co à 11.62 pour 5% Co et 11.48 pour 7% Co. Les valeurs de la tension de seuil sont variées entre 71V/mm³ pour une varistance de ZnO pur à

446V/mm³ pour la varistance binaire Zn-7% Co-O. Le comportement des varistances binaires Zn-Co est attribué à la double barrière de Schottky à travers les joints de grains, qui est due à la réaction des électrons de conduction d'interface, les défauts ponctuels, et chimisorbé des molécules d'oxygène induite par le changement de valence de Co pendant le processus de frittage [186], [187].

Les tailles des grains de la même série de varistances diminuent de 8.45 μm pour ZnO pur à 1.75 μm pour Zn-7% CO. On remarque que plus la taille des grains décroît plus la tension de seuil sera élevée.

Dans les varistances binaires Zn-Co une quantité raisonnable de Co est suffisante pour améliorer le comportement non-ohmique de ZnO comme le montre le tableau (III.4).

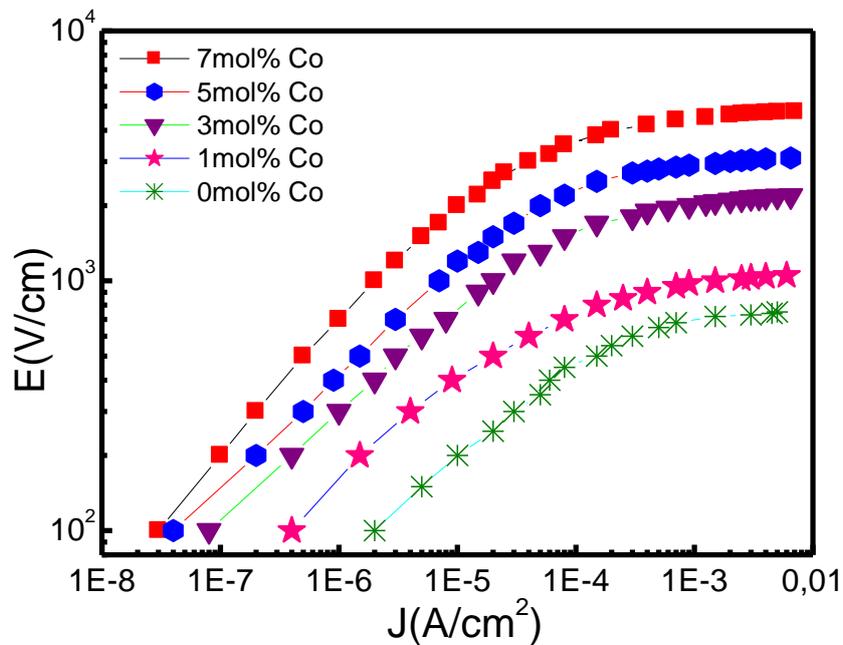


Fig.III.45 Caractéristique I(V) des varistances binaires Zn-Co en fonction de la teneur en Co.

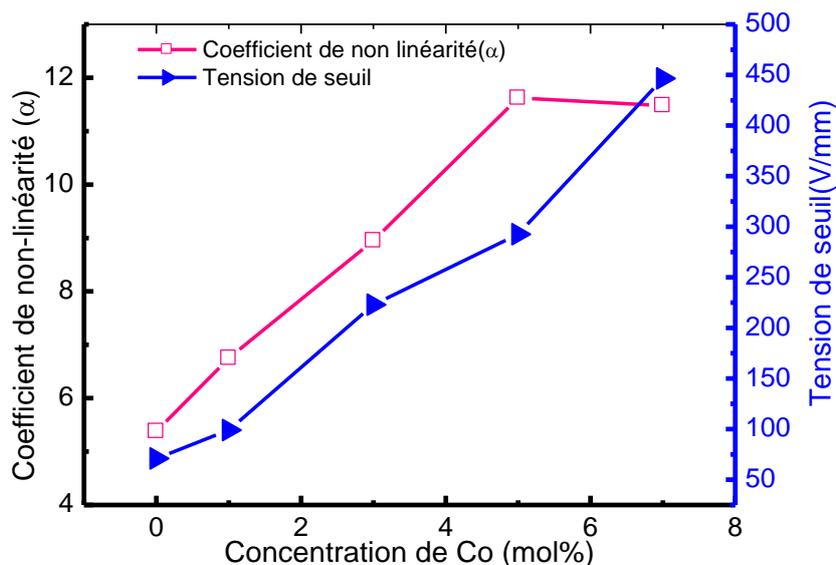


Fig.III.46 Variation du coefficient de non-linéarité et de la tension de seuil en fonction de la concentration en Co.

Ech	T_f (°C)	Durée de frittage (minutes)	d (poudres) (nm)	D (varistances) (μm)	α	V_b (V/mm)	V_{gb} (V)
0%	1075	15	210	8.45	5.38	71	0.599
1%	1075	15	155	6.10	6.75	99	0.603
3%	1075	15	118	2.81	8.95	223	0.627
5%	1075	15	67	2.03	11.62	292.5	0.593
7%	1075	15	36	1.75	11.48	446.5	0.781

Tab.III.4 Effet de la concentration de Co sur le comportement non-ohmique des varistances Zn-Co.

III.2.2 Effet de la taille des grains des poudres

III.2.2.a Observation par Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La microstructure des varistances de ZnO dopées par 5% Co, qui ont été préparées par des poudres calcinés à des températures différentes, par conséquent pour différentes taille de

grains, présente un aspect monocristallin hexagonal avec une porosité importante variant entre 4.66% pour la varistance préparée par une poudre de taille de grains égale à 67nm et 17.81% pour une varistance préparée par une poudre de 168nm. L'augmentation de la porosité peut être expliquée par l'insuffisance du temps de frittage. Nous avons remarqué que plus la taille des grains des poudres augmente plus la porosité augmente. Les tailles des grains des quatre varistances varient entre 2.03 μ m pour la varistance préparée par une poudre calcinée à 550°C et 4.61 pour celle préparée par une poudre calcinée à 850°C (Figure.III.47)

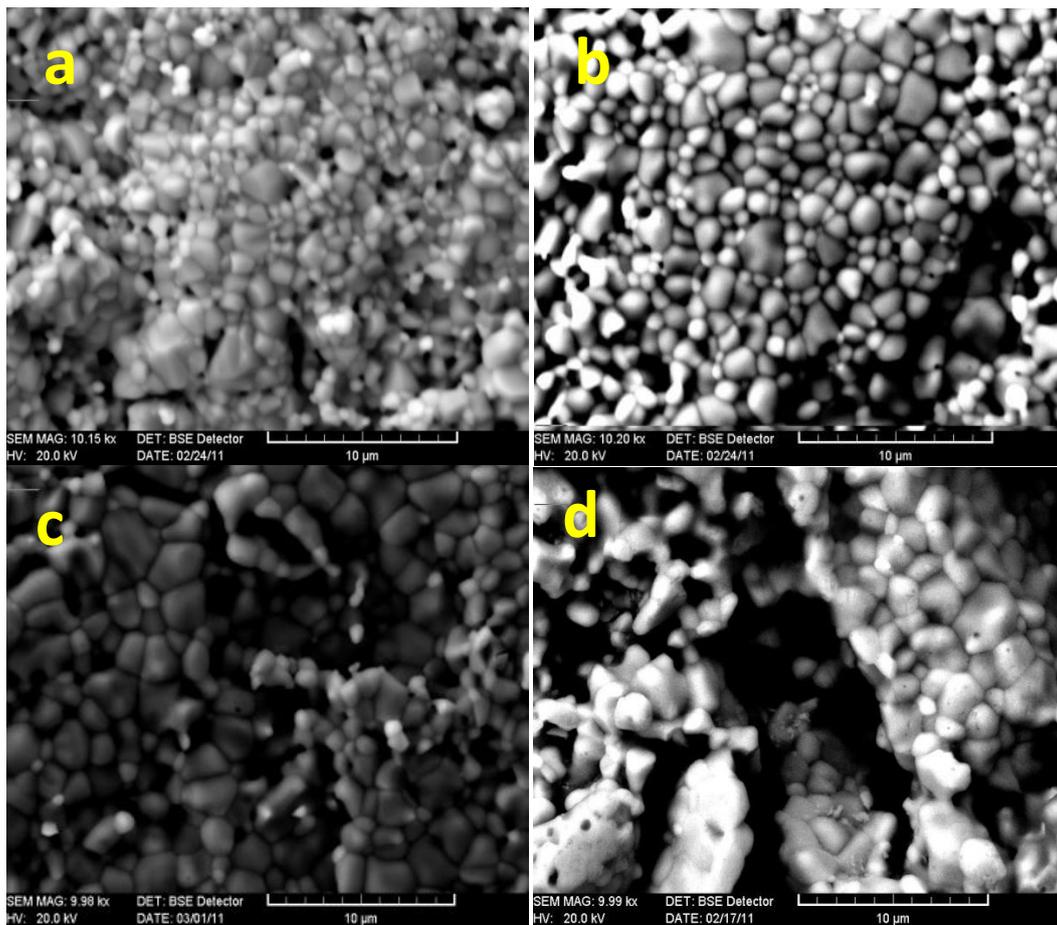


Fig.III.47 Images de MEB pour des varistances préparées avec des poudres de différentes tailles de grains, a) : 67 nm, b) : 89nm, c) :125nm, d) :168nm.

III.2.2.b Densité, Perte de masse et Retrait relatif

Le calcul de la densité, de la perte de masse et du retrait relatif pour des varistances de ZnO dopées par 5mol% de Co, qui sont fabriquées à partir de poudres de différentes tailles de particules, indique : une diminution de la densité avec l'augmentation de la taille des

particules (figure III.48.a), une variation du retrait relatif de 16.16% pour un échantillon préparé par une poudre calcinée à 550°C à 10.24% pour une poudre calcinée à 850°C, ce qui signifie que le retrait relatif augmente avec la diminution de la taille des particules de la poudre (figure III.48.b), une pseudo constance de la perte de masse où on remarque que les valeurs sont très proches, mais diminuent quand même de 4.42% à 4.19% (figure III.48.c). Le tableau III.5 regroupe les résultats obtenus pour cette série d'échantillons.

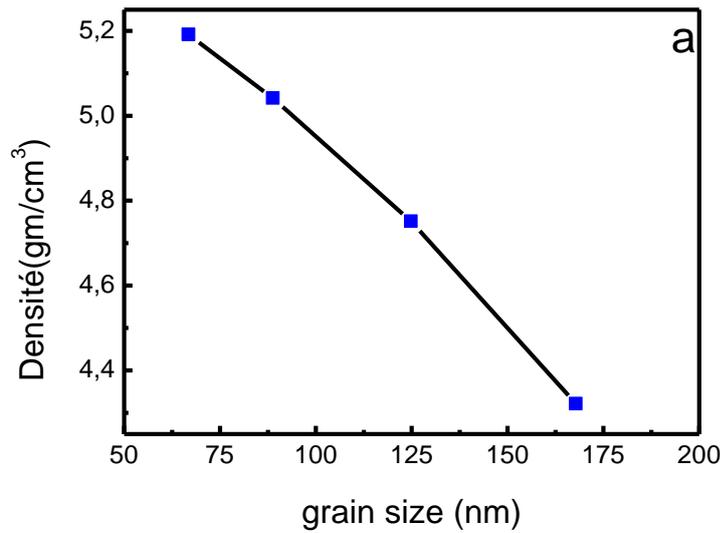


Fig.III.48.a Caractérisation du frittage: Densité.

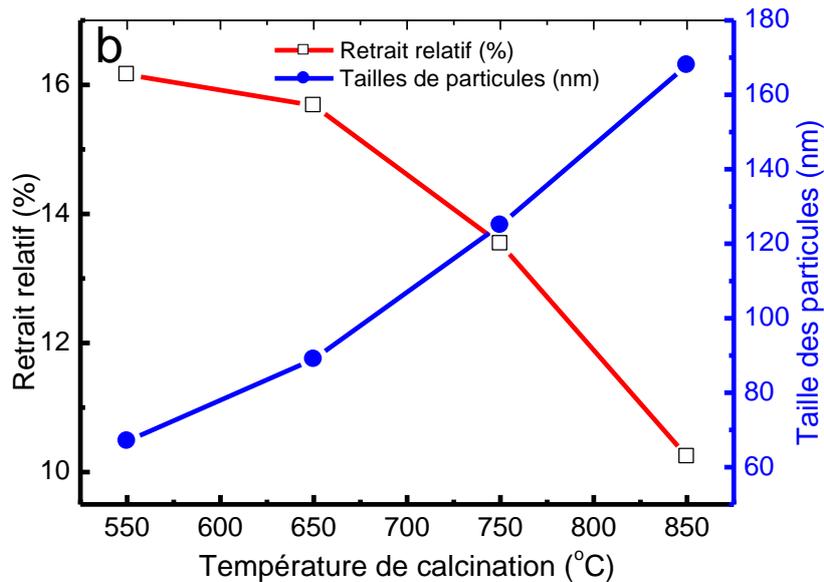


Fig.III.48.b Caractérisation du frittage: Retrait relatif.

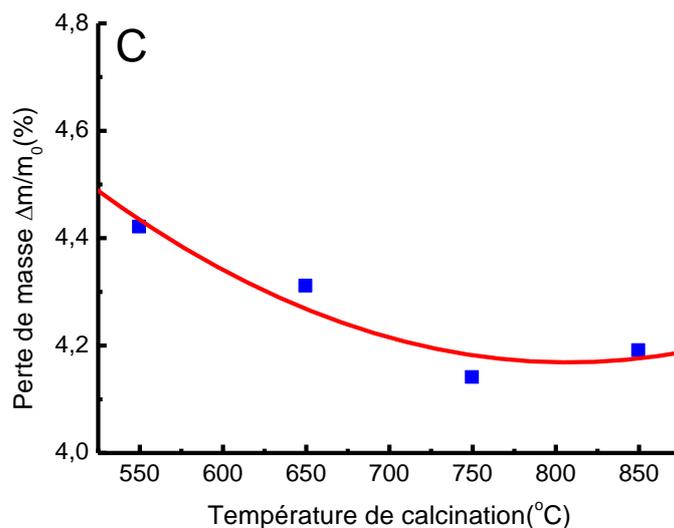


Fig.III.48.c Caractérisation du frittage : Perte de masse.

Echantillon	T _C (°C)	T _f (°C)	Densité (g/cm ³)	Porosité %	Retrait relatif (%)	Perte de masse (%)
5 mol% Co	550	1075	5.19	4.66	16.16	4.42
5 mol% Co	650	1075	5.04	7.11	15.68	4.31
5 mol% Co	750	1075	4.75	11.58	13.54	4.14
5 mol% Co	850	1075	4.32	17.81%	10.24	4.19

Tab.III.5 Caractérisation de frittage de ZnO dopé par 5% Co calcinées à différentes températures.

III.2.2.C Mesures électriques Courant-Tension

Les résultats obtenus par I(V) pour cette série des varistances fabriquées à partir de poudres de différentes tailles de particules sont représentés sur les figures III.49 et III.50. A partir de ces résultats on remarque une dégradation du comportement non-ohmique avec l'augmentation de la taille des grains.

Les valeurs de α varient entre 11.62 pour la varistance liée à taille des grains de 2.03 μm et 5.80 liée à taille des grains de 4.5 μm .

Pour la tension de seuil V_b(V/mm) les résultats indiquent que les valeurs diminuent de 292.5 (V/mm) jusqu'à 92.2 (V/mm) pour les varistances précédentes.

On remarque aussi que les valeurs de α et de V_b (V/mm) diminuent avec l'augmentation de la porosité, par conséquent on conclue que cette dernière a un effet négatif sur les propriétés électriques des varistances.

Concernant la tension de seuil par grain V_{gb} (V), on remarque que les valeurs diminuent avec l'augmentation de la température de calcination ou bien l'augmentation de la taille des grains. La porosité, quant à elle, présente des valeurs qui varient entre 0.593V et 0.578V. Le tableau III.6 résume les résultats concernant les paramètres électriques obtenus à partir de la caractérisation I(V).

Ech	T_c (°C)	T_f (°C)	t_f (minutes)	d (poudres) (nm)	D (varistances) (μ m)	α	V_b (V/mm)	V_{gb} (V)
5 % Co	550	1075	15	67	2.03	11.62	292.5	0.593
5 % Co	650	1075	15	89	2.60	9.38	228	0.592
5 % Co	750	1075	15	125	4.37	6.92	134	0.585
5 % Co	850	1075	15	168	4.50	5.80	92.2	0.578

Tab.III.6 Paramètres électriques de ZnO dopé par 5mol% Co calcinées à différentes température et frittées à 1075 °C.

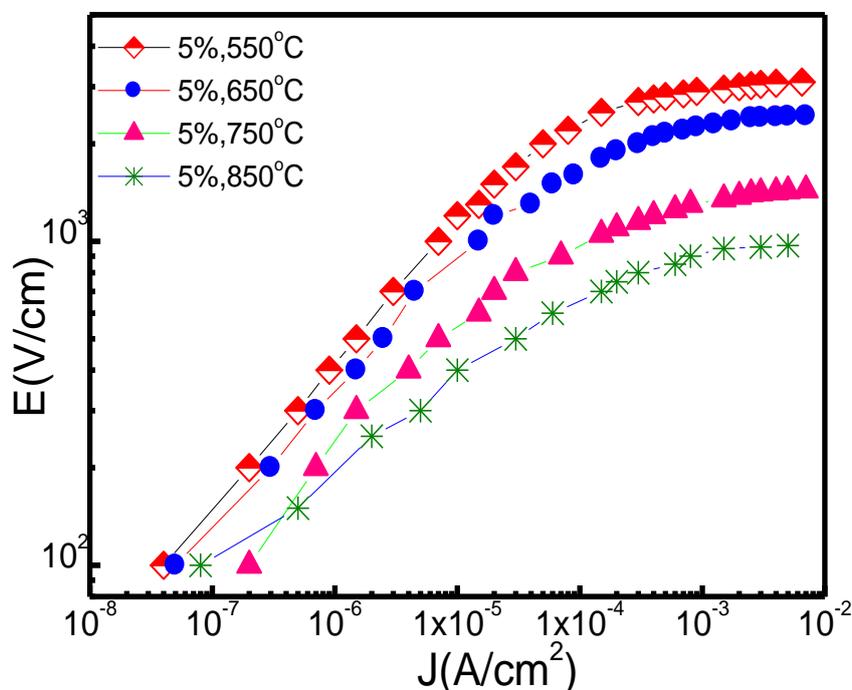


Fig.III.49 Caractéristiques I(V) des varistances binaires Zn-Co en fonction de la taille des grains.

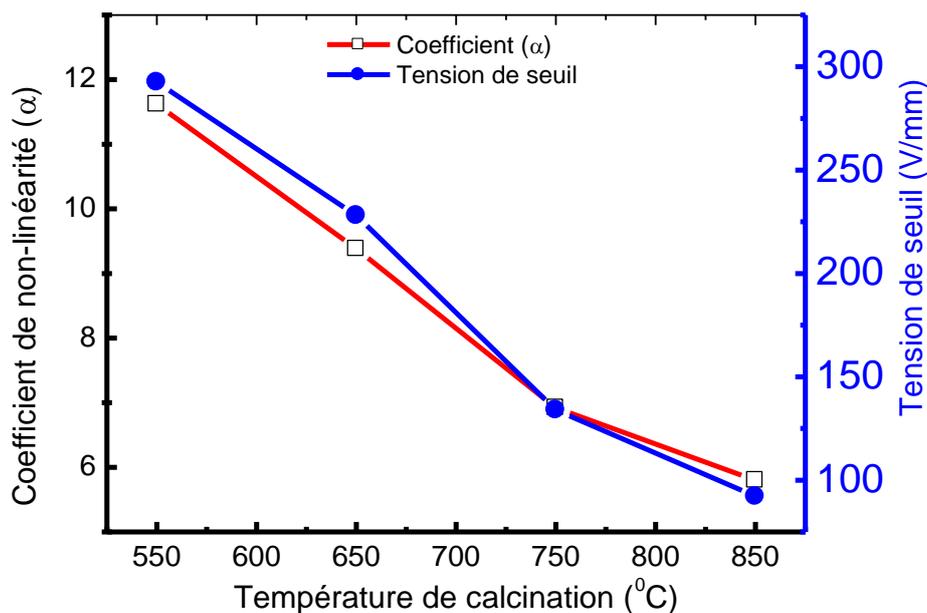


Fig.III.50 Variation du coefficient de non-linéarité et de la tension de seuil en fonction de la taille des grains.

III.2.3 Effet de la température de frittage

Dans cette partie de notre étude, une investigation de l'effet de la température de frittage sur les propriétés microstructurale et électriques des varistances binaires Zn-Co-O a été effectuée. Pour ce faire nous avons choisi quatre températures de frittage 800°C, 900°C, 1000°C et 1050 °C.

III.2.3.a Observation par MEB

L'observation des échantillons de ZnO, dopés par différentes concentrations de Co et pour plusieurs températures de frittages, par microscope électronique à balayage MEB, montre qu'on est en présence de structures poly-cristallines. Les figures III.51, 52 et 53, représentent respectivement les nanomatériaux frittées à différentes températures. Les différentes microstructures observées montrent que la taille des grains après frittage est liée à la température de frittage : on remarque que le frittage par micro-onde permet d'obtenir des varistances ayant des tailles de grains très fins. Le frittage d'un échantillon de 7% Co à 800°C (fig.III.53.a) donne une varistance avec une taille des grains de 0.42 μm et 0.65 μm pour un frittage à 1000 °C (fig.III.53.b), et pour une varistance dopée avec 1% Co nous avons obtenu

des tailles des grains de $1.05\mu\text{m}$ pour un frittage à 800°C qui est fabriqué en utilisant une poudre de taille de particules de 155nm (III.51.a).

La présence de porosité est due au frittage des échantillons rapide et la forme agglomérée des poudres initiales.

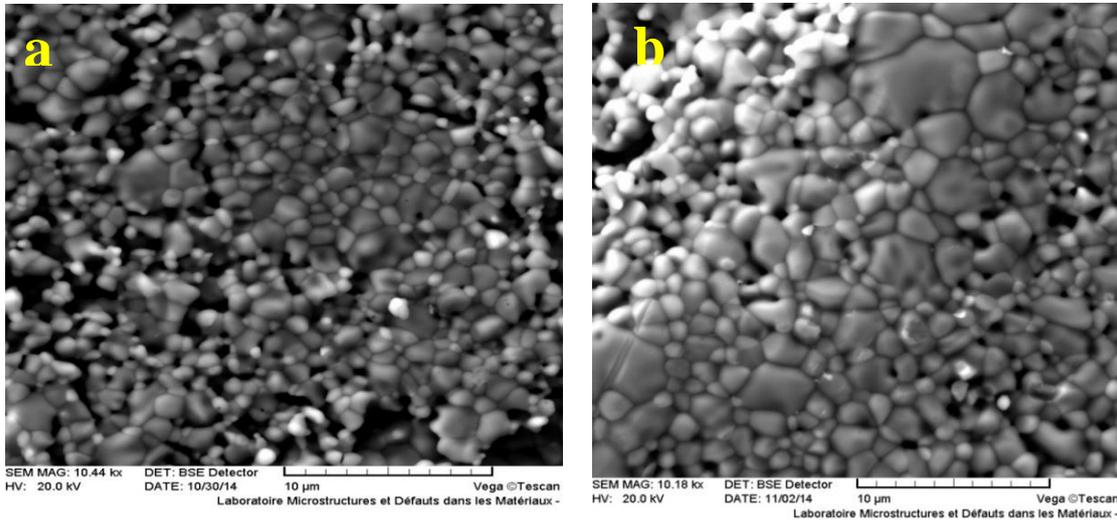


Fig.III.51 Images MEB pour les varistances de Zn-1%Co-O, a) : frittage à 800°C , b) : frittage à 1000°C .

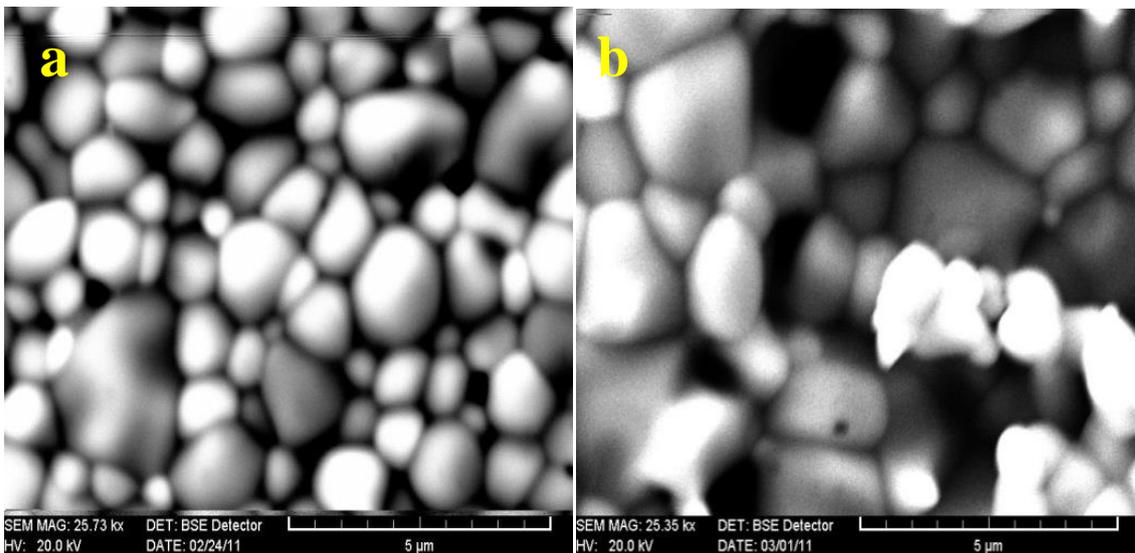


Fig.III.52 Images MEB pour les varistances de Zn-3%Co-O, a) : frittage à 900°C , b) : frittage à 1050°C .

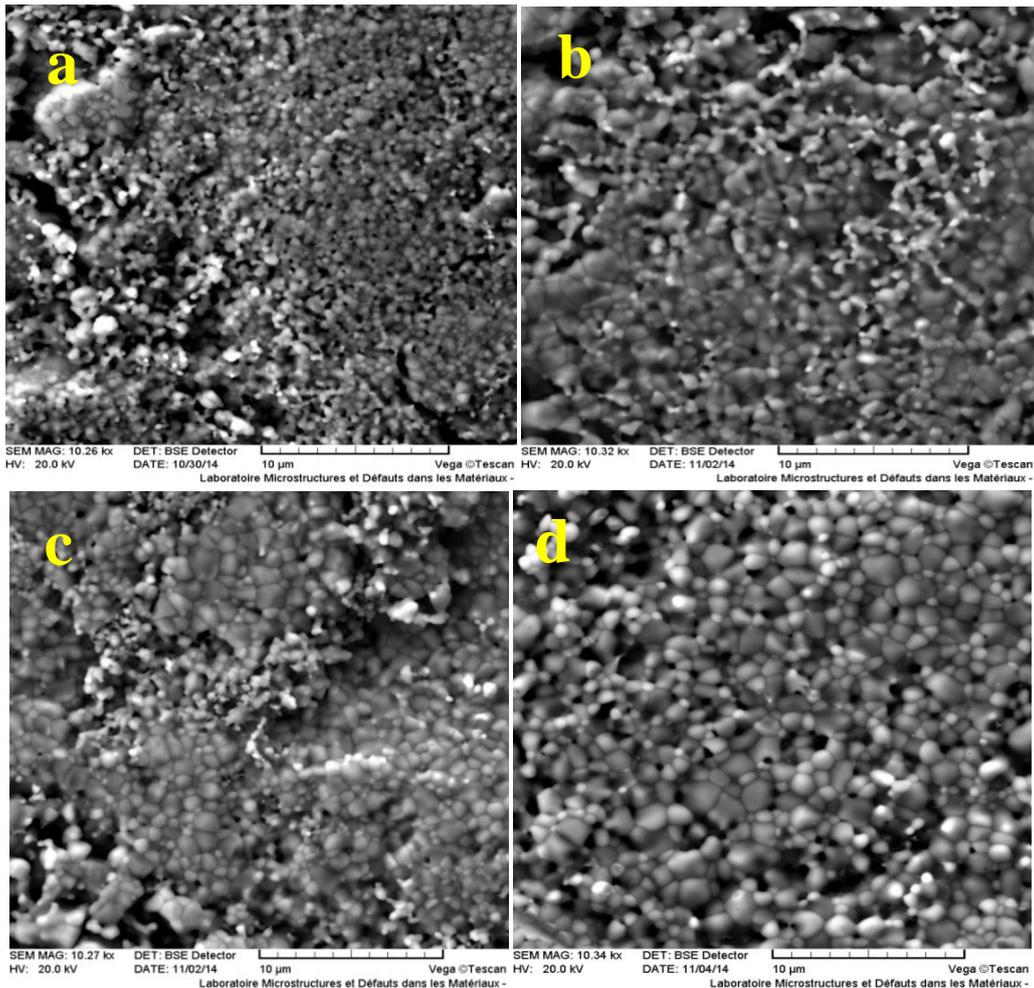


Fig.III.53 Images MEB pour les varistances de Zn-Co-O, a) : ZnO-7% Co frittée à 800°C, b) : ZnO-7% Co frittée à 1000 °C, c) : ZnO-5% Co frittée à 1000°C, d) : ZnO-5% Co frittée à 1050°C.

III.2.3.b Densité, Perte de masse et Retrait relatif

Le frittage des nanopoudres de ZnO dopées par différentes concentrations de Co pour différentes températures allant de 800°C à 1075 °C, se caractérise par les paramètres : densité, qui augmente avec la température de frittage pour toutes les concentration de Co (Figure III.54), les meilleurs valeurs calculées ont été obtenues pour la température 1075 °C pour la concentration 7% , on remarque, en outre que plus la taille des grains de la poudre est petite plus la densité est grande, on peut conclure également que les valeurs de la densité de l'échantillon à 7% Co sont très proches, 5.22 g/cm³ pour 1075 °C et 5.02 pour 800°C, en comparaison avec les valeurs de 1% Co. Le deuxième paramètre est le retrait relatif, qui est plus élevé pour l'échantillon de 7mol% Co qui possède la plus petite taille des grains (Figure III.55). Le troisième paramètre est la perte de masse qui augmente avec l'augmentation de la

température de frittage. (Figure III.56) Il faut garder dans l'esprit que cette perte de masse est expliquée par les molécules d'eau qui restent dans la poudre après la calcination.

En conclusion il est important de noter que la taille fine des grains est un bon ingrédient pour l'obtention d'un bon frittage à basse température comme le prouvent les résultats de la densité et le retrait relatif.

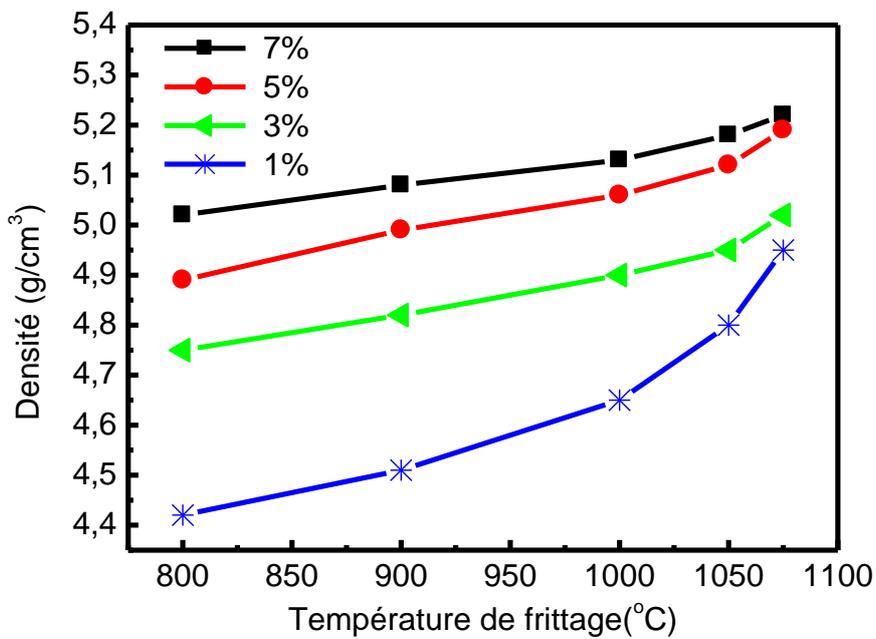


Fig.III.54 Densité en fonction de la température de frittage.

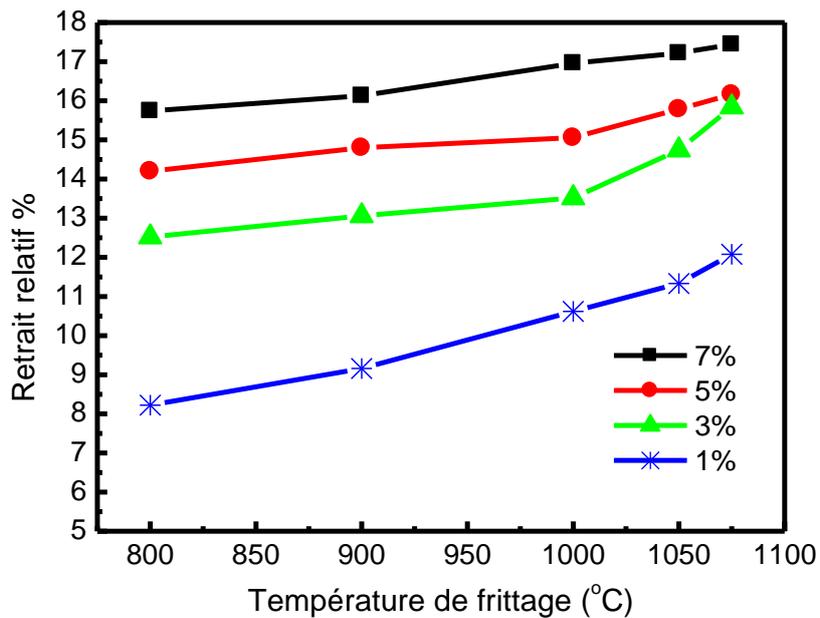


Fig.III.55 Retrait relatif en fonction de la température de frittage.

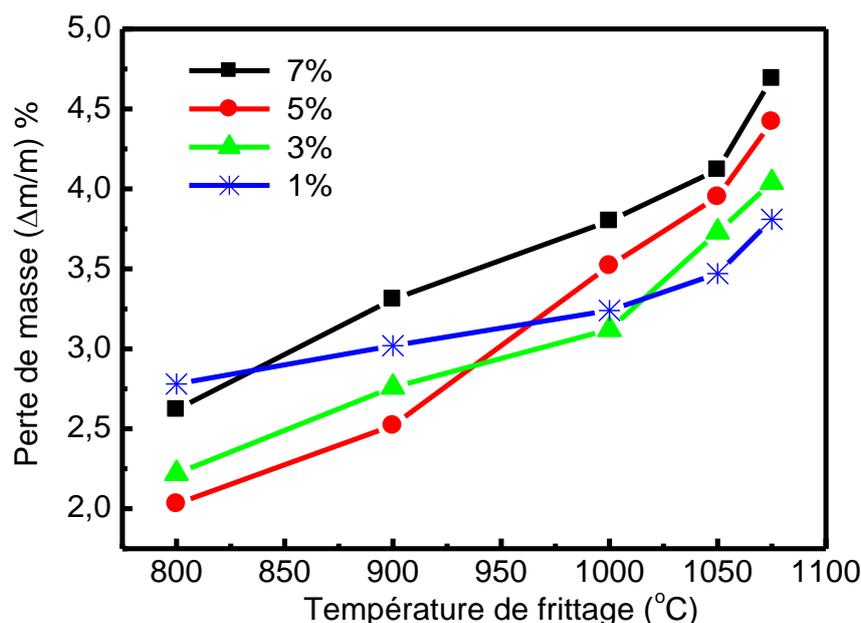


Fig.III.56 Perte de masse en fonction de la température de frittage.

III.2.3.C Mesures électriques Courant-Tension

Afin de comprendre l'effet de la température de frittage sur le comportement non-ohmique des varistances binaires Zn-Co, cinq températures ont été choisies : 800°C, 900°C, 1000°C, 1050°C et 1075 °C. Les mesures des caractéristiques I(V), pour les concentrations 1% Co, 3% Co, 5% Co et 7% Co sont illustrées dans les figures III.57, 58, 59 et 60 respectivement.

Les résultats obtenus montrent un comportement ohmique ou bien linéaire pour la température 800°C, un comportement légèrement non-ohmique pour 900°C et totalement non-ohmique pour les températures 1000°C, 1050°C et 1075 °C.

La figure III.62 montre la variation du coefficient de non-linéarité α avec la variation de la concentration de Co en fonction de la température de frittage. La valeur maximale de α égale à 15.32 est celle qui concerne l'échantillon fabriqué avec la concentration 5mol% Co fritté à 1000 °C, c'est la meilleure température de frittage pour tous les échantillons. Pour 900 °C, les valeurs de α varient entre 1.26 et 2.92.

En ce qui concerne la tension de seuil V_B , on enregistre des valeurs qui varient dans une très large gamme, entre 99 V/mm et 681.3V/mm. Nous remarquons que l'augmentation de la température de frittage fait diminuer la tension de seuil, car l'augmentation de celle-ci aide la

croissance des grains pendant le frittage ; la valeur maximale de V_B a été enregistrée pour 7mol% Co frittée à 900°C, cette valeur est égale à 681,3V/mm. (figure.III.61)

Pour les barrières de potentiel des grains V_{gb} , les valeurs augmentent avec la température de frittage, elles varient entre 0.366 V pour l'échantillon de 3mol% Co fritté à 900°C et 0.781V pour l'échantillon de 7mol% Co frittée à 1075°C. Il est toutefois important de noter que malgré la diminution de V_{gb} , avec la taille des grains, la tension de seuil globale augmente, ce qui joue en faveur de l'utilisation des poudres nanométriques pour la fabrication des varistances.

Les tableaux III.7, 8, 9 et 10 contiennent les différents paramètres caractérisant les propriétés électriques pour chaque concentration de Co.

.Ech	Température de frittage (°C)	Duré de frittage (minutes)	d (poudres) (nm)	D (varistances) (μm)	α	V_b (V/mm)	V_{gb} (V)
1%	800	15	210	2.06	0.2	71	0.146
1%	900	15	210	-	1.26	138,7	-
1%	1000	15	210	3.74	10,85	128	0.478
1%	1050	15	210	-	9,65	105,5	-
1%	1075	15	210	6.10	6.75	99	0.603

Tab.III.7 Effet de la température de frittage sur le comportement non-ohmique de ZnO dopé par 1% Co.

Ech	Température de frittage (°C)	Duré de frittage (minutes)	d (poudres) (nm)	D (varistances) (μm)	α	V_b (V/mm)	V_{gb} (V)
3%	800	15	118	-	0.4	188.6	-
3%	900	15	118	1.2	1.85	305,6	0.366
3%	1000	15	118	-	9,21	287,4	-
3%	1050	15	118	2.03	9,85	255	0.523
3%	1075	15	118	2.81	8.95	223	0.627

Tab.III.8 Effet de la température de frittage sur le comportement non-ohmique de ZnO dopé par 3% Co.

Ech	Température de frittage (°C)	Duré de frittage (minutes)	d (poudres) (nm)	D (varistances) (µm)	α	V_b (V/mm)	V_{gb} (V)
5%	800	15	67	-	0.3	222.3	-
5%	900	15	67	-	2.92	382,5	-
5%	1000	15	67	1.12	15,32	333,4	0.373
5%	1050	15	67	1.65	12,86	310,2	0.512
5%	1075	15	67	2.03	11.62	292.5	0.593

Tab.III.9 Effet de la température de frittage sur le comportement non-ohmique de ZnO dopé par 5% Co.

Ech	Température de frittage (°C)	Duré de frittage (minutes)	d (poudres) (nm)	D (varistances) (µm)	α	V_b (V/mm)	V_{gb} (V)
7%	800	15	36	0.42	0.5	373.8	0.156
7%	900	15	36	-	2.16	681,3	-
7%	1000	15	36	0.97	11,92	561,3	0.544
7%	1050	15	36	-	11,62	461,2	-
7%	1075	15	36	1.75	11.48	446.5	0.781

Tab.III.10 Effet de la température de frittage sur le comportement non-ohmique de ZnO dopé par 7% Co.

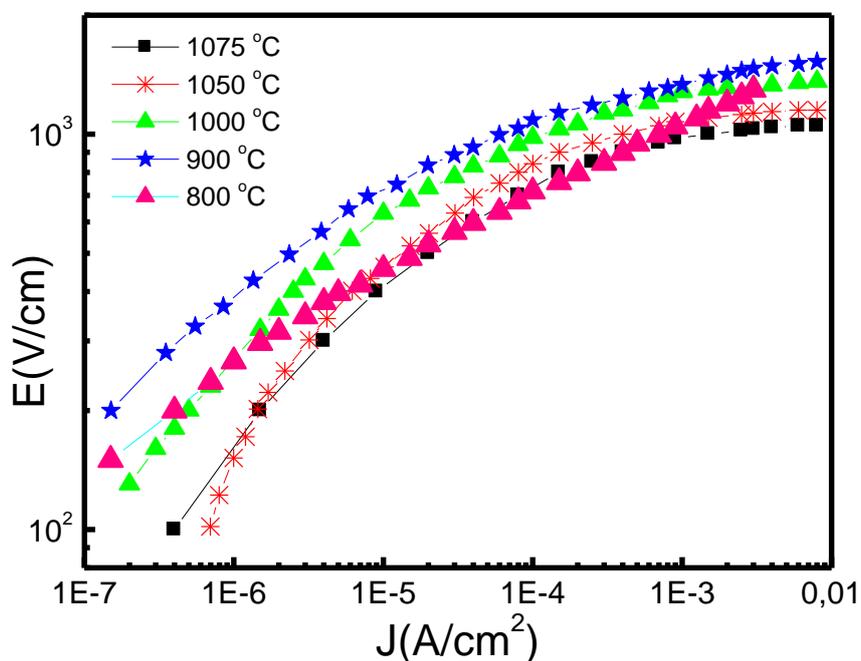


Fig.III.57 Effet de la température de frittage sur le comportement non-ohmique des varistances ZnO dopées par 1mol% Co.

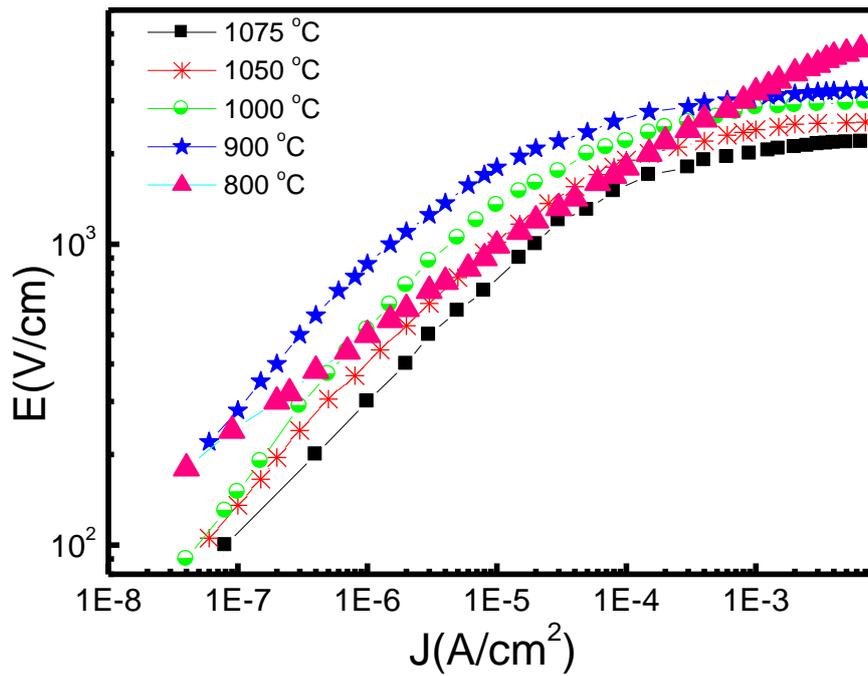


Fig.III.58 Effet de la température de frittage sur le comportement non-ohmique des varistances ZnO dopées par 3mol% Co.

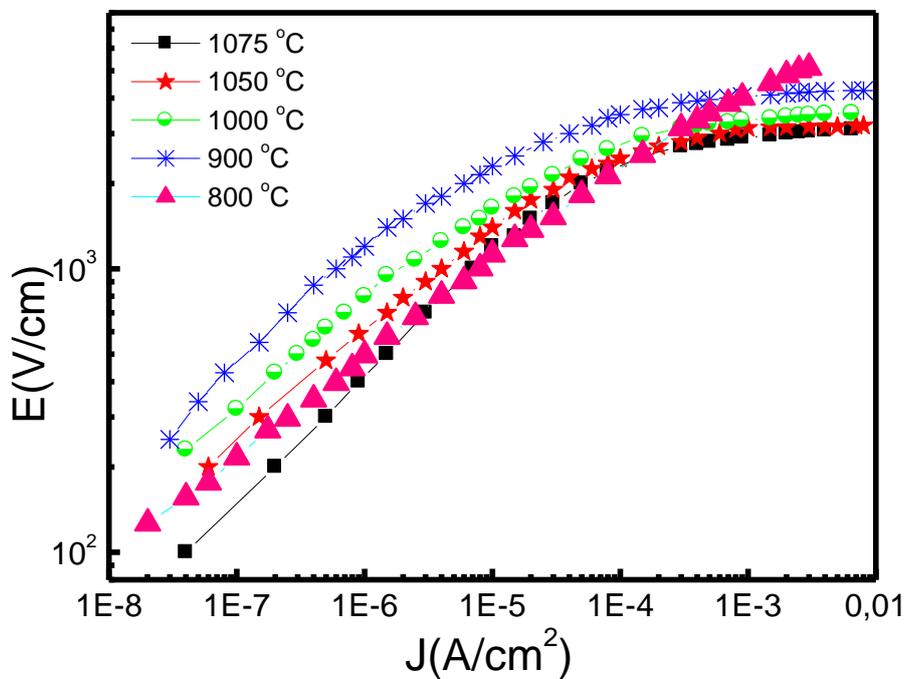


Fig.III.59 Effet de la température de frittage sur le comportement non-ohmique des varistances ZnO dopées par 5mol% Co.

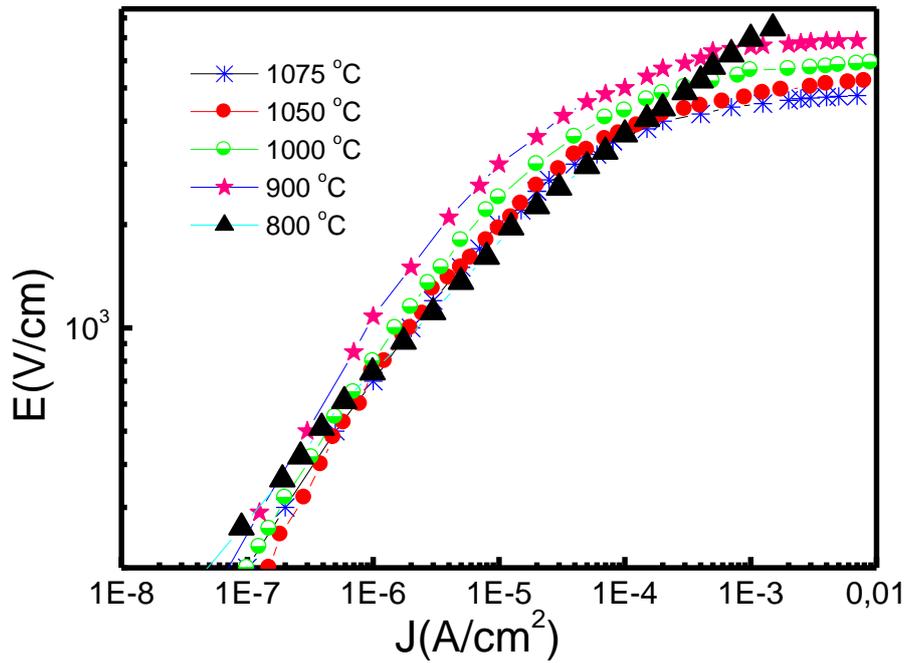


Fig.III.60 Effet de la température de frittage sur le comportement non-ohmique des varistances ZnO dopées par 7mol% Co.

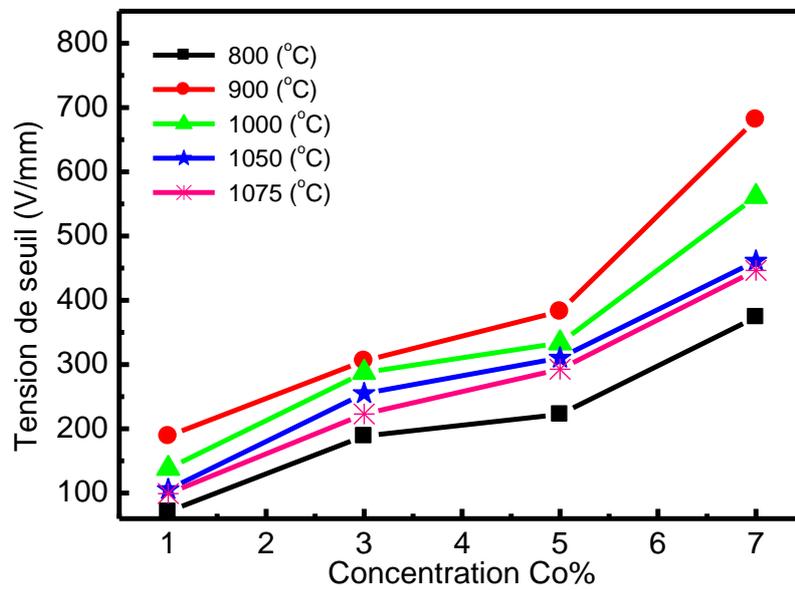


Fig.III.61 Effet de la température de frittage sur la tension de seuil (V_b).

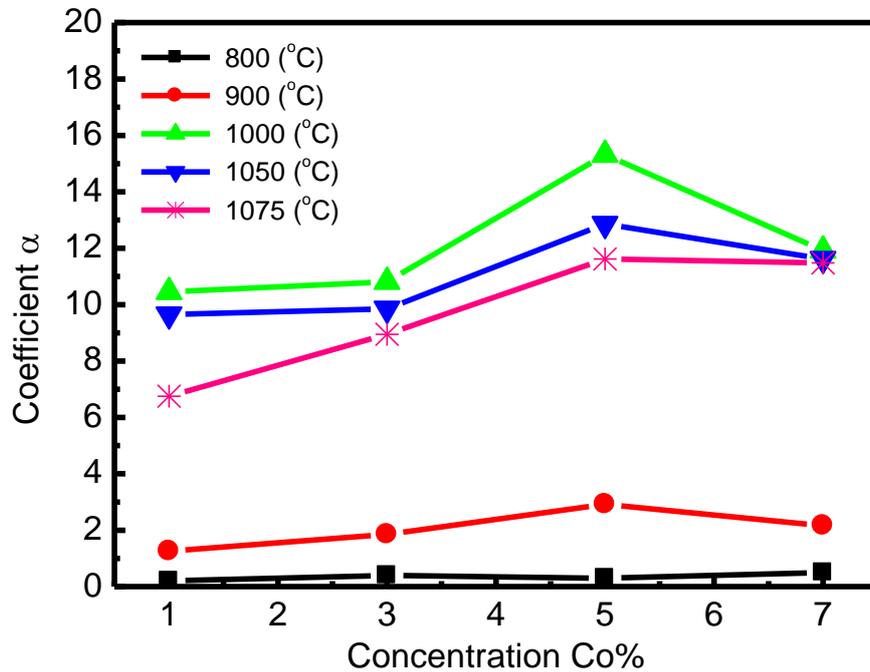


Fig.III.62 Effet de la température de frittage sur le coefficient de non-linéarité α .

III.2.4 Frittage conventionnel

III.2.4.a Observation par MEB

Les images MEB des varistances de Zn-5% Co-O (Figure III.63, a, b et c) visualisent la morphologie des différents échantillons frittés à 1000°C, 1050°C et 1075°C pendant 1h.

A la différence du frittage par Micro-ondes, on remarque une augmentation des grains en fonction de la température avec une bonne répartition. Les tailles obtenues pour les trois températures précédentes sont de 1.95 μm , 2.24 μm et 5.89 μm respectivement. D'autre part on remarque que les différentes varistances ont une faible porosité, de l'ordre de 4.22% pour la température 1075°C. Il est important de retenir pour le frittage conventionnel qu'il conduit à la croissance des grains.

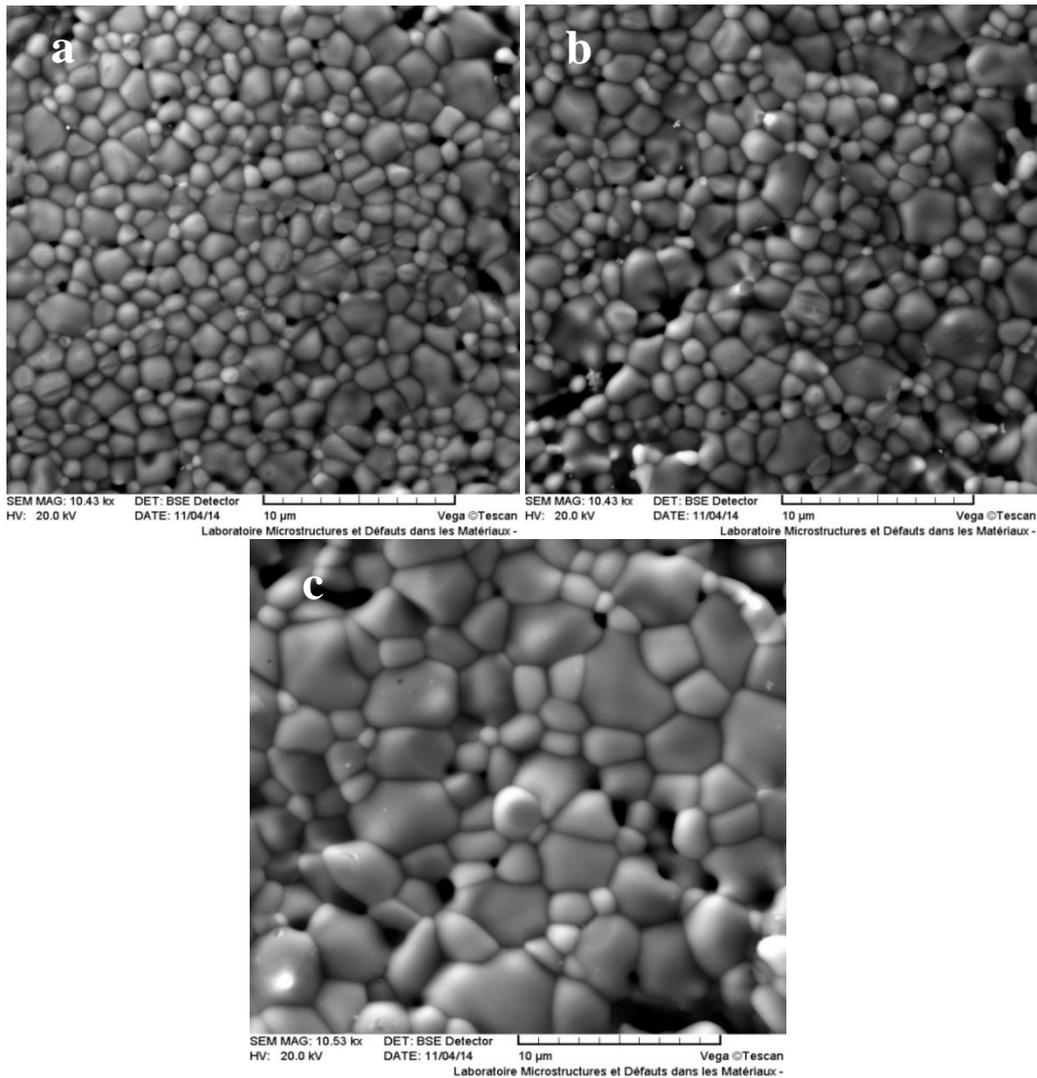


Fig.III.63 Images MEB des varistances de ZnO dopées par 7% Co frittées à différentes températures, pendant 1h, a) : 1000°C, b) : 1050 °C, c) : 1075 °C.

III.2.4.b Densité, Perte de masse et Retrait relatif

Les résultats obtenus pour la densité, le retrait relatif et la perte de masse des différents échantillons pour ce type de frittage montrent que les trois paramètres augmentent avec l'augmentation de la température de frittage, nous avons trouvé une densité de 95%, 23% pour le retrait relatif et une faible valeur de perte de masse 5.2% pour un traitement à 1075°C. Les figures III.64, a, b et c représentent la variation des trois paramètres de frittage avec la température de frittage.

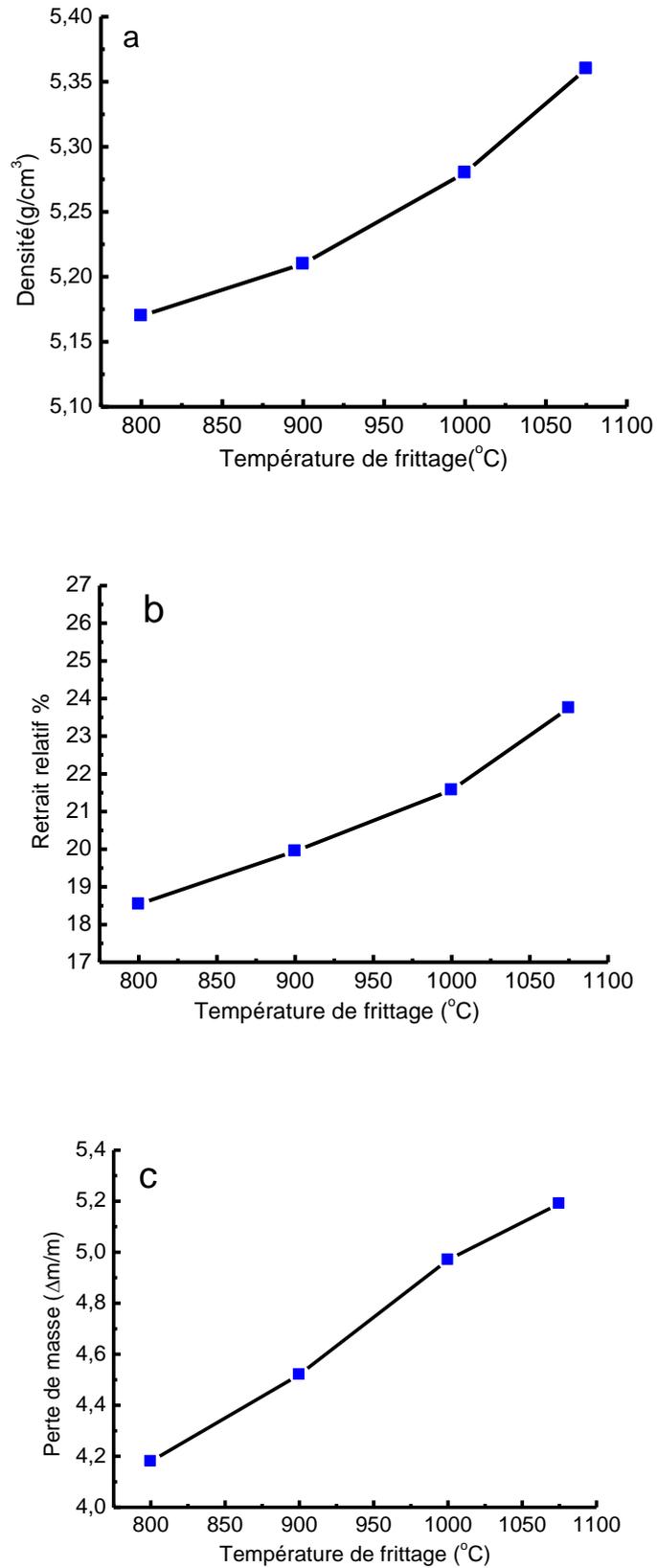


Fig.III.64 Variation des trois paramètres de frittage avec la température de frittage
 a) : Densité, b) : Retrait relatif, c) : Perte de masse.

III.2.3.C Mesures électriques Courant-Tension :

Les caractéristiques électriques des pastilles obtenues par frittage conventionnel de la varistance Zn-5%Co-O à différentes températures de frittage sont présentées dans figure III.65. L'échantillon fritté à 800°C présente un comportement linéaire avec une résistivité de $35.10^6 \Omega.cm$. La varistance traitée à 900°C montre un comportement non-linéaire ou non-ohmique très faibles avec un coefficient $\alpha = 3.99$, une tension de seuil $V_b = 192.8V/mm$ et un courant de fuite $I_F = 7\mu A$.

Les deux varistances frittées à 1000°C et 1075°C présentent un comportement non-ohmique très clair : les valeurs de α varient entre 10.5 et 13, les tensions de seuil donnent une valeur d'environ 125 V/mm pour 1000 °C et d'environ 97 V/mm pour 1075 °C, avec des courants de fuite de 18.5 μA et 21.4 μA pour 1000°C et 1075°C respectivement. La figure III.66 présente la variation des deux paramètres α et V_b

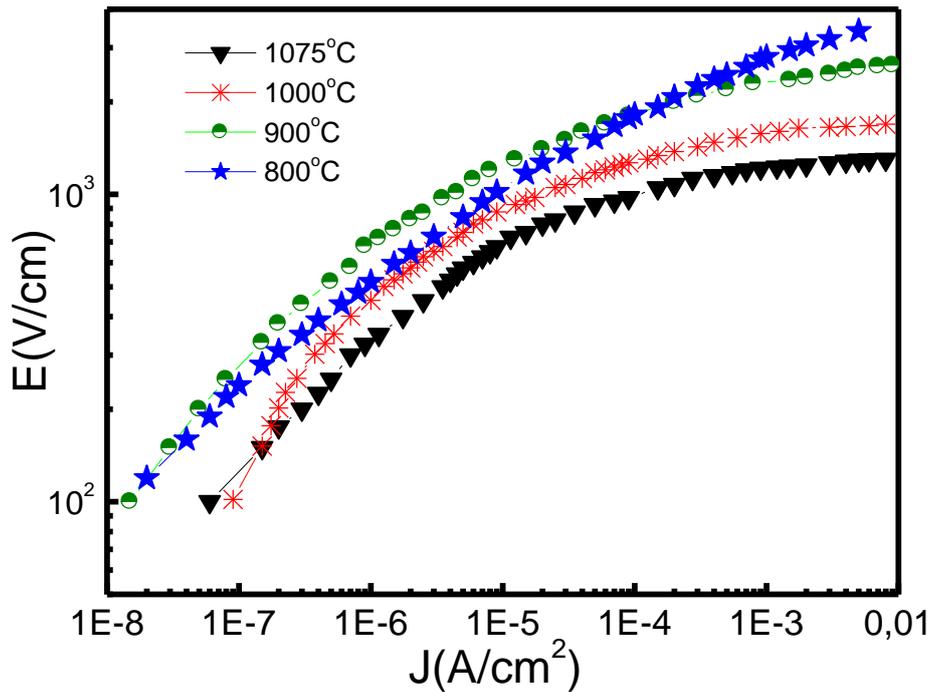


Fig.III.65 Caractéristiques I(V) des pastilles Zn-5%Co-O frittées pour différentes températures pendant 1h.

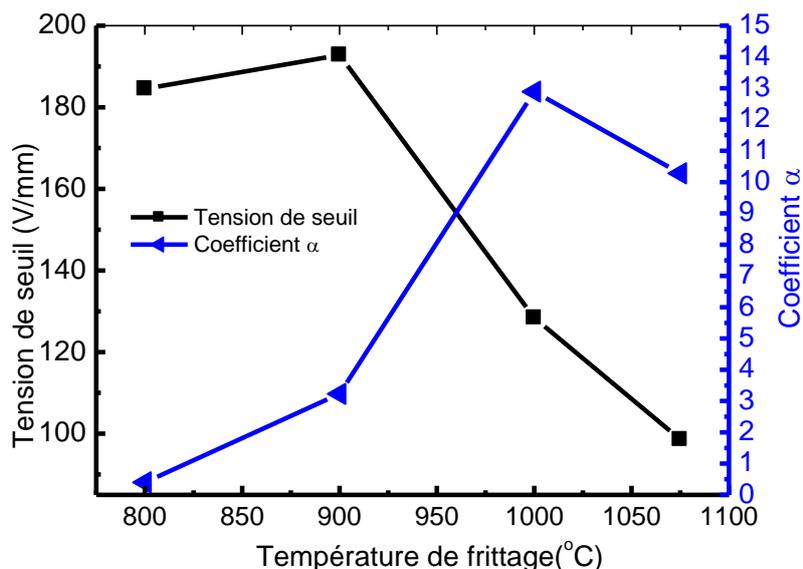


Fig.III.66 Variation du Coefficient α et de la tension de seuil V_b des varistances de Zn-5% Co-O.

III.2.5 Comparaison entre frittage par Micro-ondes et frittage conventionnel

III.2.5.1 Paramètres de frittage

La première remarque à retenir est à partir des images MEB concerne les tailles des grains des varistances, où on remarque que les varistances frittées par Micro-ondes possèdent des grains (particules) de taille plus petite que celles des varistances traitées par la méthode classique, notamment pour la température 1075°C où on a enregistré une différence d'environ 3 μ m. Cependant on remarque une bonne répartition des grains avec une faible porosité pour les varistances préparées par la méthode classique.

En ce qui concerne la densité, nous constatons que les valeurs calculées pour les varistances préparées par frittage classique sont plus grandes que celles préparées avec le frittage par Micro-ondes. Cependant les valeurs ne diffèrent que de 3% uniquement.

Pour ce qui est du retrait relatif, on peut dire que ce dernier varie d'une manière similaire à celle de la densité : un grand retrait conduit à une bonne densité. Les valeurs pour deux échantillons Zn-5%Co-O frittées à la température 1075°C sont : 16.16% et 23.75% respectivement. Les figures III.67, 68 et 69 montrent la différence entre les paramètres de frittage des deux méthodes.

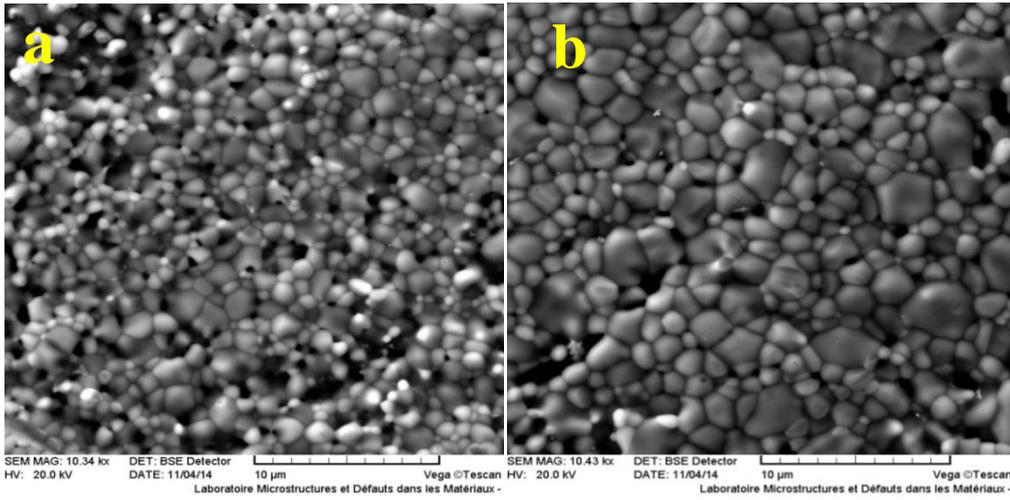


Fig.III.67 Images MEB de Zn-5%Co-O frittée à 1000°C par les deux méthodes : conventionnelle et micro-ondes, a) : Micro-onde, b) : Conventionnelle.

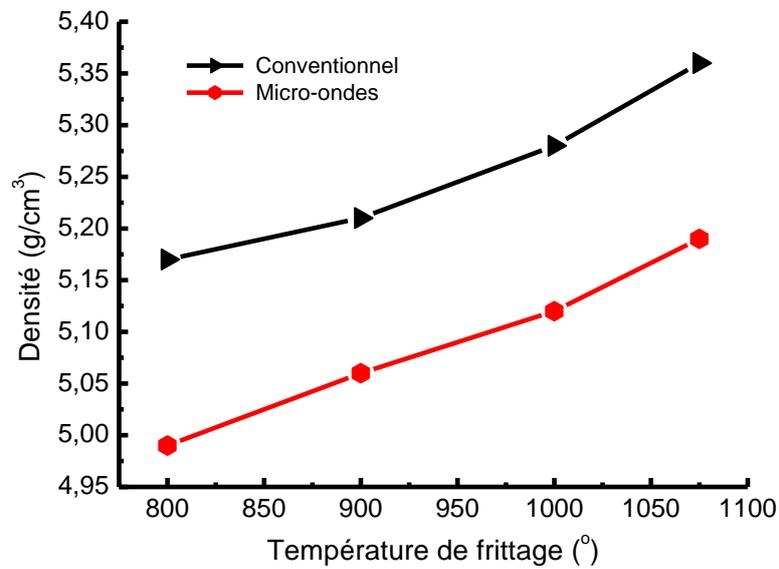


Fig.III.68 Différence de densité de la varistance Zn- 5% Co-O frittée par les deux méthodes : conventionnelle et micro-ondes

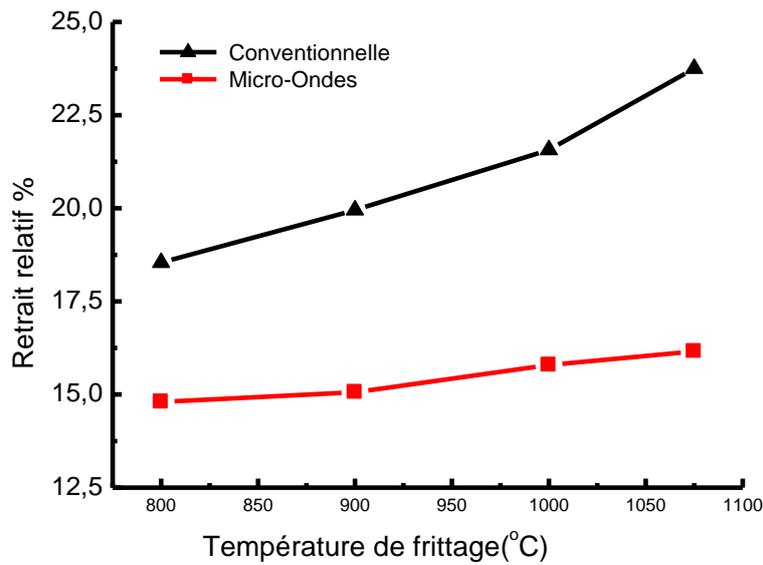


Fig.III.69 Retrait relatif de la varistance Zn- 5% Co-O frittée par les deux méthodes : conventionnelle et micro-ondes.

III.2.5.2 Propriétés Courant-Tension

L'analyse des caractéristiques courant-tension a montré que les deux pastilles frittées par les deux méthodes : conventionnelle et micro-ondes possèdent une caractéristique parfaitement linéaire pour un frittage à 800°C, avec des valeurs de résistivités très proches, elles sont de l'ordre de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. Pour les autres températures, les pastilles des deux types de frittage ont le même comportement avec des valeurs α très proches, comme le montre la figure III.71. On remarque qu'à 900°C, le coefficient de la non-linéarité pour une pastille frittée par la méthode classique est plus grand que celui enregistré par la méthode Micro-ondes, qui trouve son explication dans la porosité plus élevée. La valeur la plus élevée de α a été trouvée pour un frittage par Micro-ondes à la température de 1000°C, elle est d'environ 15. Cependant, leurs valeurs de tension de seuil sont très différentes, puisque celles des pastilles frittées par Micro-ondes varient entre 292 et 386 V/mm, alors que celles des pastilles frittées classiquement varient entre 97 et 192 V/mm. La cause principale qui rend la différence entre les valeurs de V_b remarquable est liée à la taille des grains (figure III.70).

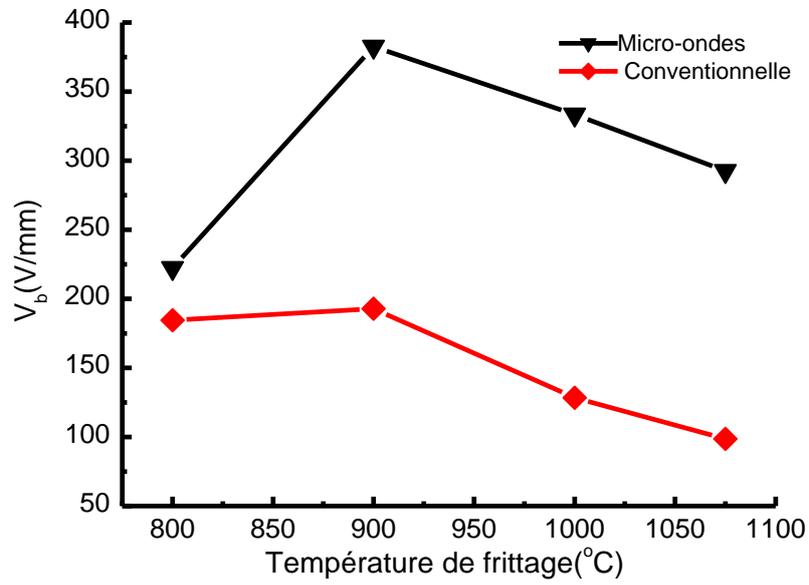


Fig.III.70 Différence entre la tension de seuil de Zn-5Co-O traité par la méthode classique et la méthode Micro-ondes.

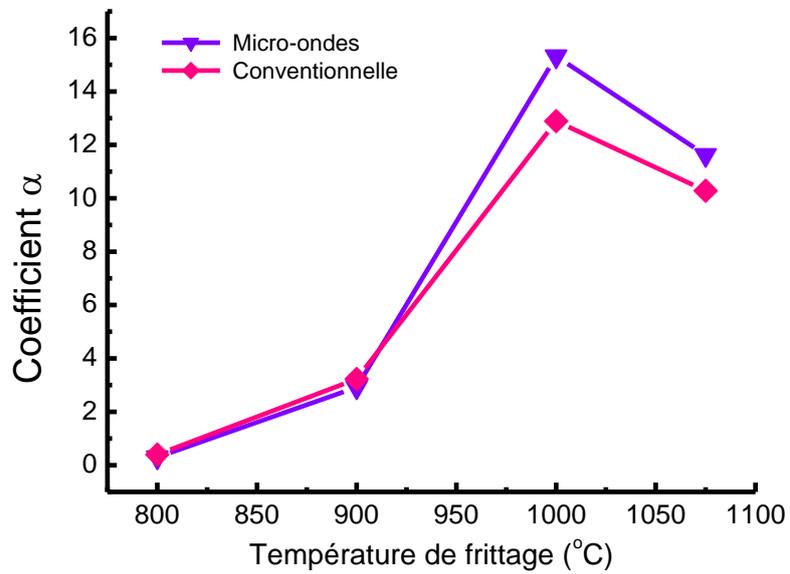


Fig.III.71 Différence entre le coefficient α de Zn-5Co-O traité par la méthode classique et la méthode Micro-ondes.

Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse est la réalisation de varistances d'oxyde de zinc (ZnO) dopé par le cobalt (Co) à partir de poudres de taille nanométrique, en vue d'explorer l'effet de la diminution de la taille des particules jusqu'à une échelle nanométrique sur les propriétés physiques d'oxyde de Zinc et sur l'effet varistance.

Pour l'identification structurale et morphologique on a utilisé la technique de diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) pour s'assurer de l'homogénéité, la composition chimique et la taille des grains des nano-poudres obtenues.

Des mesures électriques ont été réalisées pour déterminer le comportement électriques courant-tension $I(V)$ des varistances d'Oxyde de Zinc dopé par le Cobalt (Co). Ces mesures ont été faites dans le but d'élucider la relation entre la diminution de la taille des grains et l'amélioration de l'effet non-ohmique pour ce type de varistance. Notre étude est donc scindée en deux parties :

La première partie concerne la synthèse des nano-poudres de ZnO pures et dopées par du cobalt (Co), en adoptant la méthode chimique « Sol-Gel ». Un nombre d'échantillons a été réalisé en faisant varier des paramètres expérimentaux, tels que la concentration des précurseurs, le temps et la température de gélification.

L'analyse effectuée par diffraction des rayons X a montré que tous les échantillons cristallisent dans une structure hexagonale würzite, que ce soit pour ZnO pur ou dopé Co.

Le calcul de la taille des grains indique que nos poudres sont de taille nanométrique, avec une différence de valeurs liée en partie aux conditions de préparation.

Dans le cas du dopage par le cobalt, on observe que la taille des grains diminue avec la concentration jusqu'à 7% de Co pour différentes méthodes de synthèses (précurseurs différents), cependant il faut noter que la taille des grains des poudres préparées par la première méthode sont plus petites que celles-ci préparées par la seconde.

La calcination du gel pour un échantillon de teneur de dopage de 5% Co à différentes températures a donné une croissance des grains pour les deux méthodes, ce qui nous a amené à prendre la température de 500°C pour la première méthode et 550°C pour la seconde méthode, comme températures de calcination. Ces températures sont suffisantes pour détruire et évacuer toutes traces de composés organiques et les évaporer.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge a permis de mettre en évidence toutes les liaisons chimiques existant dans les nanopoudres de ZnO pures et dopées par le Cobalt, les résultats obtenus pour les nanopoudres de ZnO pures et celles dopées avec Co sont identiques,

ce qui confirme la structure hexagonale wüurzite et l'absence d'autres phases dans tous les échantillons, ceci a été déjà révélé par l'analyse des spectres de DRX.

L'observation par Microscope électronique à balayage (MEB) a montré une morphologie de particules agglomérées, que ce soit pour ZnO pur ou dopé, ces agglomérations sont constituées par de petites sphères, qui augmentent en volume avec la diminution de la taille des grains.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude des varistances à base de poudre nanométriques de ZnO dopées par le Cobalt (Co). Les échantillons ont été frittés par micro-ondes à des températures variant entre 800°C et 1075°C pendant 15 minutes. L'étude nous a permis d'analyser les propriétés structurales et déterminer les propriétés électriques de ces varistances.

L'effet de la concentration du dopant sur la densité et la taille des grains a été étudié en vue d'atteindre la concentration optimale, d'où nous avons enregistré une densité de 5.22 g/cm³ pour la concentration de 7% Co. Ce qui concerne l'observation par MEB, elle montre que la répartition des grains est homogène et la taille des grains diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant, elle varie de 10 µm pour une varistance de ZnO pur à 1.75 µm pour une varistance à base de Zn-7%Co-O.

Les mesures électriques effectuées sur cette série de varistances fritté à 1075°C a donné le meilleur coefficient de non-linéarité soit 11.62 pour la varistance de 5% Co et la plus grande valeur de tension de seuil soit 446v/mm pour la varistance de 7% Co.

L'effet de la taille des particules, c.-à-d l'effet de la taille des poudres ayant servi à la fabrication des varistances a été aussi étudié, la densité est diminué et le comportement non-ohmique s'est dégradé avec l'augmentation de la taille des particules.

L'étude de l'influence de la température de frittage sur l'effet varistance a été réalisée. Les mesures électriques effectuées sur les varistances frittées à plus de 900°C montrent que l'effet varistance est accentué. Le coefficient de non linéarité a été augmenté pour la majorité des varistances frittées à température de 1000°C et 1075°C, on note une valeur de 15.32 pour une varistance dopée par 5% de Co frittée à 1000°C, et une tension de seuil de 561V/mm pour une varistance dopé par 7% Co frittée à 1000°C, cette augmentation de la tension de seuil est due à la diminution de la taille des grains.

Le frittage conventionnel pour une série de varistance à différentes températures a fait diminuer les valeurs de la tension de déclenchement en comparaison avec les valeurs obtenues pour le frittage par micro-ondes, ce qui est dû à l'augmentation de la taille des grains,

cependant les échantillons frittés à 1000°C et 1075°C ont montré un comportement non-ohmique clair avec des valeurs de coefficient α de 10.5 et 13 respectivement.

En perspective on dira que ce travail ouvre des possibilités de recherche fondamentale ; par exemple, l'étude des phénomènes physiques responsables du comportement varistance des céramiques à grains nanométriques. D'autres paramètres de frittage par micro-onde comme le cycle de frittage et l'énergie de micro-ondes sont également envisageables. L'utilisation d'autres méthodes de frittage telles que la méthode laser et la méthode flash (Spark Plasma Sintering) est une autre perspective à ne pas négliger. Les varistances dopées au Cobalt (Co) nécessitent une amélioration en incorporant d'autres dopants tels que Tb_4O_7 et Al_2O_3 , afin d'augmenter la tension de déclenchement et d'améliorer la forme de la caractéristique courant-tension.

Rappels sur le frittage

1 Définition du frittage

Le frittage est un processus correspond à un traitement thermique appliqué sur un système constitué de particules individuelles agglomérés poreux, en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression ; Ces particules comprimées en générale au préalable à la température ambiante (la pièce crue) ; d'où ce processus permet d'obtenir un solide relativement dense en portant ce système à une température inférieure à la température de fusion (la pièce frittée). Donc le frittage est une consolidation d'un matériau pulvérulent, sous l'action de la chaleur, sans fusion d'au moins l'un de ces constituants. Le plus souvent, cette consolidation est accompagnée d'une augmentation de la densité. Il est l'une des étapes les plus importantes et délicates et peut être la plus couteuse dans la préparation des céramiques. Au cours du cycle thermique, la matière se déplace par le transport intergranulaire, ce qui s'accompagne généralement d'une diminution de la porosité et une augmentation de la densité. Cette dernière s'apparaitre de façon macroscopique d'une réduction du volume et par fois la masse « retrait » par rapport à la pièce.

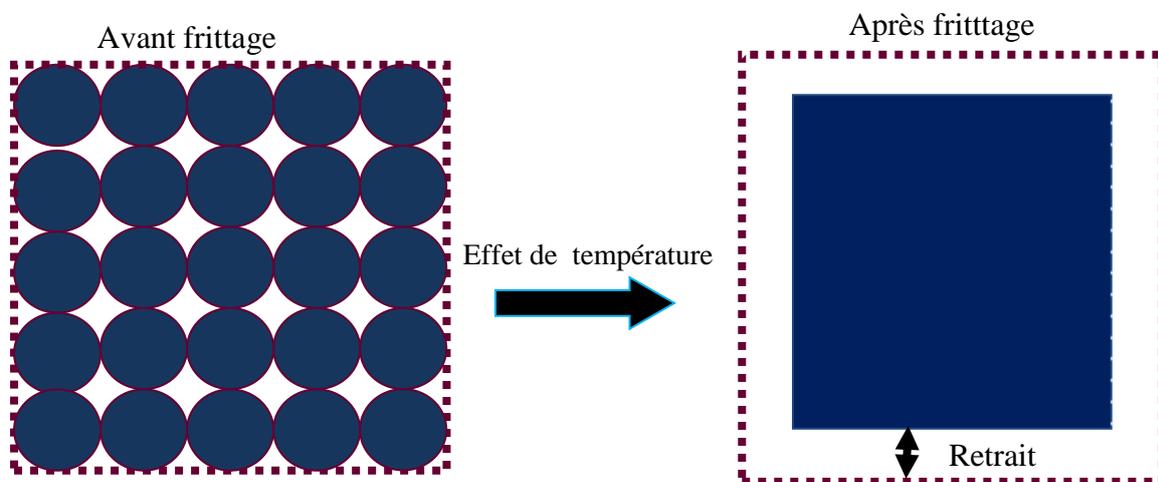


Fig.1. Augmentation des interfaces solide-solide et diminution des surfaces solide-vapeur sous l'effet d'un frittage.

D'un côté énergétique, le frittage est la minimisation d'énergie libre de surface du système, et plus précisément, le frittage est la minimisation des excès d'énergies d'interfaces à cause de la diminution des surfaces solide-vapeur et augmentation des interfaces solide-solide, ce qui rend le système thermodynamiquement plus stable.

2 Etapes de frittage

Sous ce titre, on décrit brièvement les trois étapes du frittage [188] :

❖ L'étape initiale décrit les premiers contacts entre les particules et la formation des zones de raccordement entre chaque deux granules de poudres par des cous ou on peut dire des ponts, c'est-à-dire la formation des premiers joints de grains, par conséquent le début de l'évolution de la densité et la tailles des grains de l'échantillon (compact). Cette étape est normalement achevée durant la période du chauffage, avant d'atteindre la température le palier du frittage.

❖ L'étape intermédiaire est particulièrement accompagnée un accroissement du diamètre des cous en fonction du temps, par conséquent une diminution des espaces entre les particules et élimination de petits grains entraîne une coalescence de pores attachés aux coins des joints des grains, aussi dans cet 'étape le réseau des pores a disparu afin de laisser place à une porosité de type ferme, ce qui conduit à un grossissement des grains, une diminution importante de la porosité et augmentation de la densité du compact.

❖ L'étape finale du frittage est lente comparé aux étapes précédentes. Au cours de cet 'étape les pores continuent à se combler par transport de matière, soit à partir de joints des grains, soit à partir du cœur des grains. Le grossissement de joints de grains se déroule par la migration de joints de grains. Il peut se produire pendant cet 'étape un phénomène de séparation entre les pores et les joints de grains. Dans ce cas la densification est ralentie alors que la taille des grains devient importante.

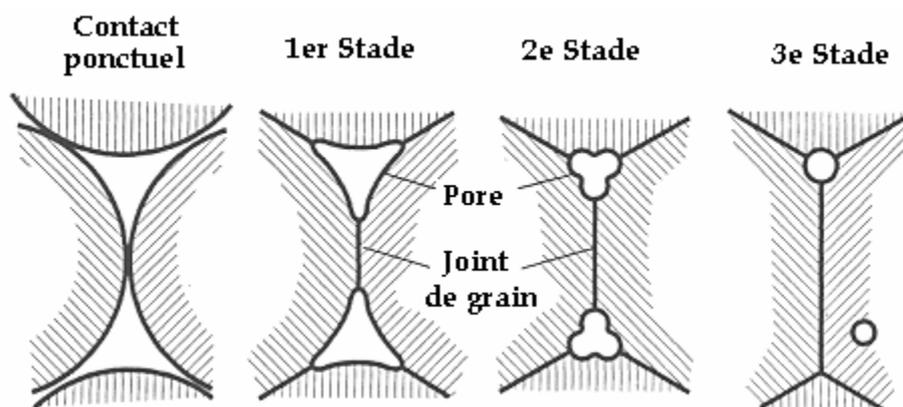


Fig.2 Evolution des pores au cours du frittage et différent étapes de frittage [189].

3 Types de frittage

3.1 Frittage solide

Pour un frittage en phase solide, la poudre est chauffée à haute température sans fusion d'aucun de ses constituants de départ. Dans ce cas la diffusion de la matière est la responsable sur ce processus. C'est-à-dire le traitement thermique se fait à des températures où tous les composants de la poudre restent à l'état solide [190], [188].

La formation de la microstructure finale de l'échantillon se caractérise par trois étapes qui sont brièvement :

- ✓ Formation des ponts ou des cous entre particules qui croissent rapidement.
- ✓ Densification importante à cause de la fermeture des pores ouverts, modification de la distribution de ces pores et de la microstructure.
- ✓ Etape lente, dans cet 'étape il y a une élimination progressive de la porosité, formation des pores sphérique, formation de la microstructure finale.

3.2 Frittage liquide

Pour ce type de frittage, il faut que l'un des constituants de mélange passe en phase liquide, d'autres mots, la température de frittage doit être supérieure à la température de fusion au moins pour un élément parmi les éléments qui produisent l'échantillon. Dans ce cas l'écoulement de la phase liquide assure la densification du matériau [191], [188].

Trois étapes apparaissent, dans ce type, qui sont :

- ✓ Réarrangement des particules.
- ✓ Dissolution-précipitation
- ✓ Coalescence des grains.

4 Mécanismes de frittage

La procédure de la densification au cours du frittage est basée sur le transport de la matière vers les sites thermodynamiquement stables.

Plusieurs mécanismes de frittage permettant d'expliquer le transport ou la diffusion de matière pour obtenir le matériau dense :

- ✓ L'écoulement visqueux ou plastique.
- ✓ Le transport de matière en phase vapeur (évaporation-condensation).
- ✓ La diffusion en surface, en volume, inter-granulaire, et aux joints de grains.

Durant le frittage, différents mécanismes peuvent être actifs en même temps, mais dans les pluparts des systèmes, un seul mécanisme prédominant sur les transformations du système à une température et à un 'étape de frittage données.

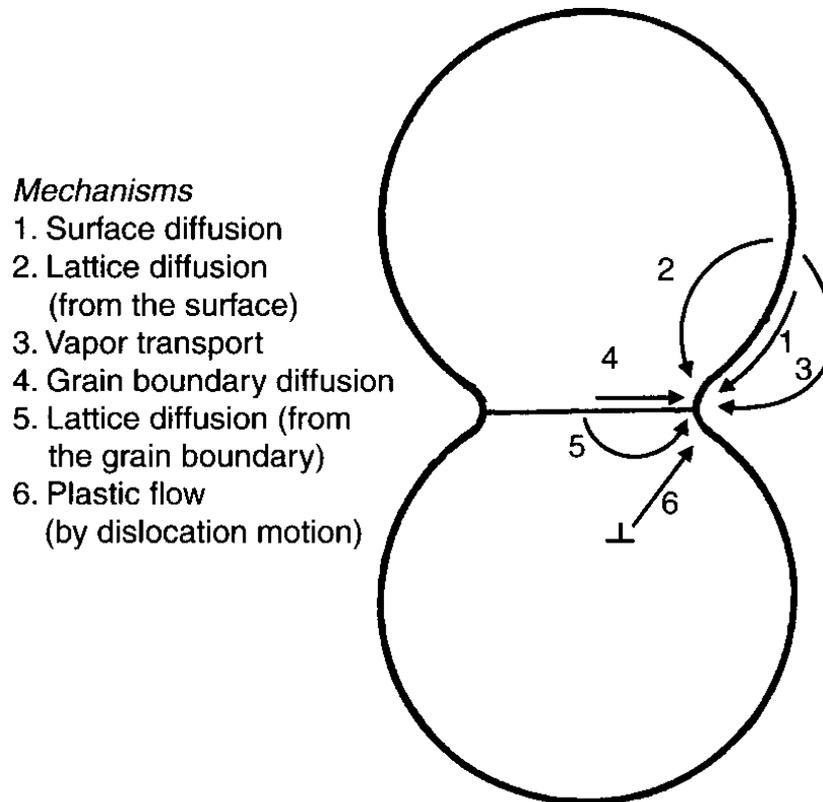


Fig.3 Les différents mécanismes de frittage [188].

5 Différents paramètres influent sur le frittage

Le frittage est un phénomène complexe, car durant le cycle thermique inhérent au déroulement de frittage, plusieurs mécanismes s'activeront simultanément, ainsi que plusieurs paramètres influent sur ces mécanismes, parmi eux :

❖ Fraction volumique du liquide :

Le rapport du volume de la phase liquide est influé par la quantité de la phase additive, d'où cette fraction a une influence sur la vitesse de frittage, la taille des grains et la séparation entre les grains des fritté.

Durant un frittage en phase liquide beaucoup de phénomènes peuvent être intervenir, dont les principaux sont :

- ✓ Diffusion en phase liquide.
- ✓ Mouillage de la poudre solide.
- ✓ Remplissage des pores par la phase liquide.
- ✓ Frittage entre particules solides.

❖ **Température de frittage :**

La bonne température de frittage est de l'ordre de 2/3 ou 3/4 de la température de fusion du matériau traité. Elle a une influence importante sur la taille des grains, la densité et la microstructure de l'espèce frittée.

❖ **Duré de frittage :**

Ce paramètre est lié à plusieurs facteurs, mais les plus importants sont, la viscosité du liquide et la température de frittage, d'où un liquide a une viscosité faible, il aide de dépêcher le processus de frittage, ainsi que pour la température de frittage élevée, par conséquent, une viscosité faible et une température proche à la température de fusion diminuent la durée de frittage.

❖ **Vitesse de chauffe et vitesse de refroidissement :**

Une vitesse de chauffe faible influe négativement sur la structure finale du fritté, elle peut être une cause d'augmenter les tailles des grains, la même chose pour la vitesse de refroidissement [189].

❖ **Taille de grains :**

Ce paramètre influe directement sur la densification et la diffusion. Plus la taille des grains est petit plus le retrait est rapide, donc une taille de grains petite peut diminuer la température de frittage. Le frittage, d'une poudre de taille de grains entre 50 et 100nm, présente une grande réduction de la température de frittage, d'où un frittage des particules de 10nm peut être achevé à 1150°C, par rapport à une température de frittage entre 1500°C et 1600°C pour des particules de 1µm.

Mais malheureusement, les particules à l'échelle nanométrique sont sujettes à des problèmes d'emballage de telle sorte que la densité en cru (verte) est généralement inférieure à celui des poudres plus grossières. Le retrait lors du frittage peut donc être grand [188].

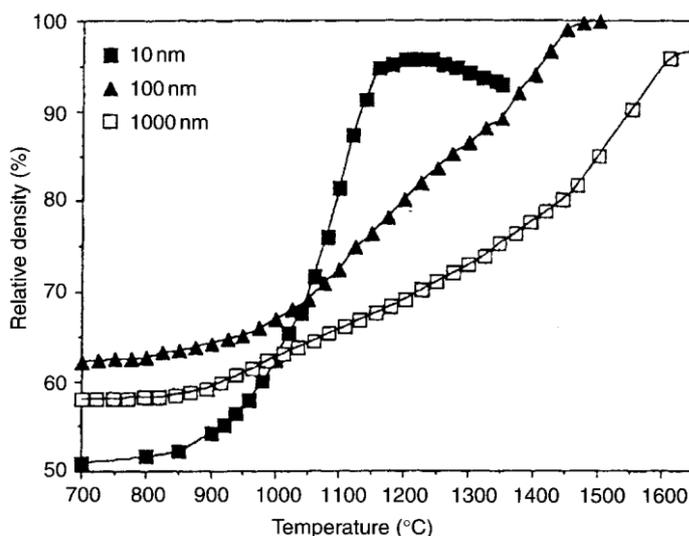


Fig.4 Effet de la taille de particules sur le frittage de poudre de CeO_2 [192].

❖ Forme des grains :

Suivant la méthode de synthèse des poudres, on peut obtenir, plusieurs formes des particules de cette dernière. La forme des particules influe directement sur la densité en cru (verte) du compact. Les formes sphérique et aciculaire conduites à un' augmentation de la densité en cru, ce qui signifie un grand nombre de points de contact entre les grains, c.-à-d. un grand nombre de joints de grains, aussi la forme de particule responsable sur l'homogénéité de structure du compact (corps vert) [188].

❖ Densité en cru (densité verte) :

La densité en cru (verte) de la poudre compacte est un paramètre important pour le frittage. [Rahman.M.N](#) et al [193] ont montré qu'une densité en cru élevée conduit à une diminution de retrait durant le frittage (réduction de volume des pores) et à une augmentation de contrainte de frittage.

Plusieurs études ont démontré une corrélation entre la densité en cru et la densité de frittage. Les compacts ont des densités en cru inférieure de 40-45% de la valeur théorique sont difficiles à fritter à haute densité. Une densité verte élevée retarde la croissance des grains au cours des étapes ultérieures de frittage et améliore la densification. Cependant, dans certains systèmes, une densité en cru inférieure à 55-60% de la valeur théorique ne peut nécessairement atteindre une densité de frittage élevée comme dans le ZnO , mais pour certains poudres nanométriques,

comme les poudres de CeO_2 , avec une densité en cru inférieure de 20%, donnent une densité de frittage presque complet [192].

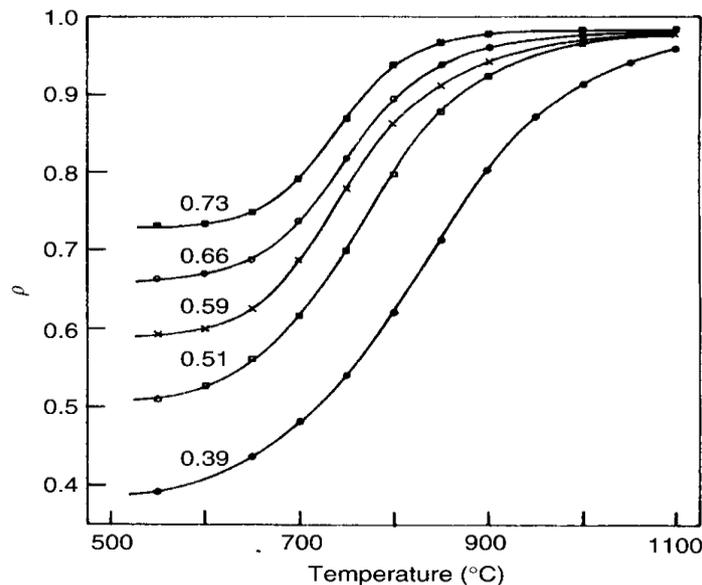


Fig.5 Effet de la densité en cru (verte) sur le frittage de poudres de ZnO [193].

6 Méthodes de frittage

Les principales méthodes de frittages utilisées pour les poudres métallurgique sont, le frittage conventionnel, SPS (spark plasma sintering), micro-ondes et par laser.

❖ Le frittage conventionnel est un traitement thermique naturel qui permet de fritter un matériau pulvérulent sans sollicitation externe.

Pendant ce type de frittage l'échauffement de l'échantillon se fait par transport de chaleur à partir d'un élément chauffant.

❖ Frittage SPS (Spark Plasma Sintering), il permet de réaliser l'opération de frittage en chauffant la poudre non pas thermiquement mais par effet joule. Donc le principe du SPS est d'appliquer simultanément à une poudre un courant (continu ou alternatif) de forte intensité et une pression uni-axiale. Ce procédé permet une densification de poudres à des vitesses généralement 10 à 100 fois plus élevés que les techniques conventionnelles. Il se caractérise par une grande vitesse de monter en température (600°C/minute), durée de palier de frittage très court et densification élevée, plus 95%.

❖ La technologie de frittage par laser a été développée initialement à l'université de Texas, USA, en 1987 [194], cette technologie est une technique de produire des formes à trois dimensions de, polymère, céramiques ou de poudres métallique, couche par couche en

utilisant un faisceau laser à haute énergie [195], [196]. Le schéma de processus est contrôlé par deux ordinateurs dite CAD/CAM (computer aided design/ computer aided manufacture). Le faisceau laser se déplace rapidement sur la poudre, le procédé implique, qu'il y a un échauffement locale très rapide des poudres, immédiatement suivi par un refroidissement rapide [196].

Ils existent deux types de sources laser qui sont utilisé couramment pour faire le frittage laser. L'un est un laser de CO₂, d'où la longueur d'onde est de 10.6 μm, l'autre est un laser à fibre d'ytterbium d'onde continu qui a une longueur d'onde de ≈ 1.1 μm [196].

Le temps de frittage laser est très court, il est de l'ordre de 10-50s [197].

❖ Le frittage micro-ondes est connu pour être une technique prometteuse. Dans ce type de frittage le matériau est soumis à un champ électromagnétique, par conséquent, l'énergie se transfère au matériau par l'interaction du champ électromagnétique aux niveaux moléculaires, et les propriétés diélectriques déterminent finalement l'effet du champ électromagnétique. D'autres mots, le chauffage par micro-ondes est le résultat de l'absorption de l'énergie des micro-ondes par un matériau exposé au champ électromagnétique. Donc, la physique de l'interaction micro-ondes/ matériaux est d'une importance primordiale dans le traitement du frittage micro-ondes [198]. Les fréquences typiques pour traitement des matériaux sont : 915 MHz, 2.45 GHz, 5.8GHz et 24.125GHz [199]. Les résultats obtenus en utilisant un frittage par micro-ondes presque toujours montrent que le temps et les températures sont réduits par rapport aux méthodes traditionnelles.

7 Frittage de varistances à base de ZnO

Plusieurs travaux ont été réalisés sur les varistances à base de ZnO dopées par différentes oxydes. Le traitement thermique de ces varistances, se fait par plusieurs méthodes, en particulier la méthode conventionnelle et la méthode de frittage par micro-ondes.

Des comparaisons de l'influence de chaque procédé sur les propriétés des varistances sont faites par plusieurs chercheurs [200-202],...

Etienne savary [200] et R. Subasri [202] montrent que le frittage des varistances ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-CoO-MnO et ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-CoO-MnO- Cr₂O₃ par microondes donne des bons résultats, et il ouvre des nouvelles voies pour la production des céramiques fonctionnelles de haute performance plus rapide et moins chère.

I-V characteristics of microwave sintered and conventionally sintered samples compared with those of a two-step sintered and commercial varistor.

Sintering process	Breakdown voltage V_{bk} [kV cm^{-1}]	Coefficient of non-linearity [α]	Leakage current density J_L [$\mu\text{A cm}^{-2}$]
MW sintered 1100 °C, 30 min	9.6	70	0.25
MW sintered 1000 °C, 1 h	8.2	43	6.4
Conv. sintered 1100 °C, 30 min	4.2	100	1.2
Commercial varistor	2-3	20-50	$10 \mu\text{A}^{\text{a}}$
Conv. sintered nano-varistor 1000 °C, 2 h Ref. [15]	9.5	Not available	Not available
Two-step sintered nano-varistor 1000 °C/0 h; 900 °C/6 h Ref. [15]	11.9	Not available	Not available

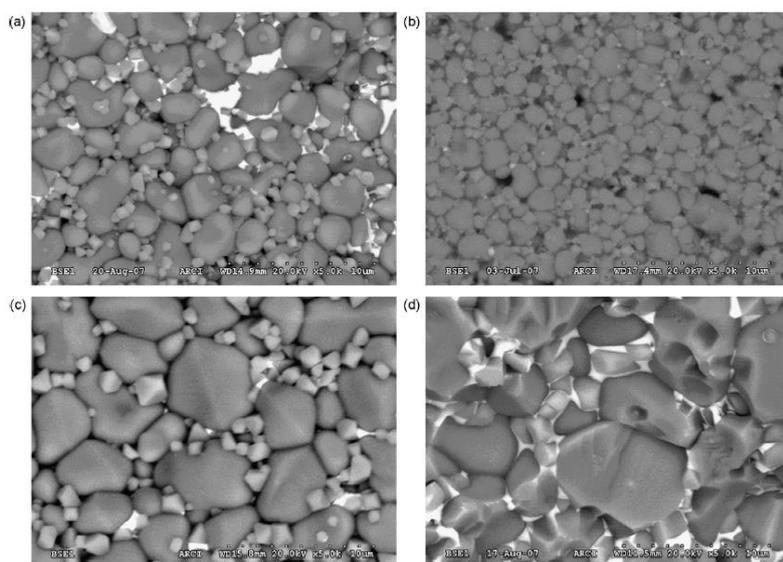
Tab.1. propriétés électriques pour des échantillons frités par méthodes conventionnelle et micro-ondes [197].

Sample reference	E_b (V/mm) ± 2 V/mm	J_L (mA/cm ²) ± 0.005 mA/cm ²	$\alpha \pm 0.2$
CV	132	0.090	10.6
MW1	396	0.080	14.2
MW2	335	0.085	14.0
MW3	315	0.095	12.2
CVF1	575	0.345	8.3
CVF2	548	0.201	13.7
CVF3	284	0.418	5.9

Tab. 2. Propriétés électriques pour des échantillons frités par méthodes conventionnelle et micro-ondes [196].

R. Subasri et al. / Materials Chemistry and Physics 115 (2009) 677–684

681



7. Comparison of SEM images of (a) microwave sintered sample at 1100 °C/0.5 h; (b) MW sintered at 1000 °C/1 h; (c) conventionally sintered sample at 1100 °C/0.5 h and (d) conventionally sintered sample at 1100 °C/4 h.

Figure.6 Comparaison des images de MEB des échantillons frités par méthode conventionnelle et micro-ondes [197].

Références

- [1] Mohammad Maleki Shahraki, Seyyed Ali Shojaei, Mohammad Ali Faghihi Sani, Ali Nemati, Iman Safaei, *Two-step sintering of ZnO varistors*, Solid State Ionics 190 (2011) 99–105.
- [2] J. Banda and S. M. Shahid, *Surge Protection with Metal Oxide (ZnO) Surge Arresters in Multi-line Underground Power Systems*, Electric Power Systems Research, 12 (1987) 19 – 26.
- [3] Shigeru Tanaka and Ken Takahashi, *Direct Measurements of Voltage-Current Characteristics of Single Grain Boundary of ZnO Varistors*, Journal of the European Ceramic Society 19 (1999) 727-730.
- [4] Jinliang He, Jun Liu, Jun Hu, Rong Zeng, Wangcheng Long, *Non-uniform ageing behavior of individual grain boundaries in ZnO varistor ceramics*, Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 1451–1456.
- [5] V.V. Deshpande, M.M. Patil, V. Ravi, *Low voltage varistors based on CeO₂*, Ceramics International 32 (2006) 85–87.
- [6] Jitendra N. Tiwari, Rajanish N. Tiwari, Kwang S. Kim, *Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices*, Progress in Materials Science 57 (2012) 724–803.
- [7] Qiaobao Zhang, Kaili Zhang, Daguo Xu, Guangcheng Yang, Hui Huang, Fude Nie, Chenmin Liu , Shihe Yang, *CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties and applications*, Progress in Materials Science 60 (2014) 208–337.
- [8] A.Rahm, G.W.Yang, M.Lorenz, T.Nobis, J.Lenzner, G.Wagner, M.Grundmann, *Two-dimensional ZnO:Al nanosheets and nanowalls obtained by Al₂O₃-assisted carbo thermal evaporation*, Thin solid films 486 (2005), 191–194.
- [9] Ruixia Shi, Ping Yang, Xiaobin Dong, Qian Ma, Aiyu Zhang, *Growth of flower-like ZnO on ZnO nanorod arrays created on zinc substrate through low-temperature hydrothermal synthesis*, Applied Surface Science 264 (2013) 162– 170.
- [10] C. N. R. Rao and A. K. Cheetham, *Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects*, Journal of Material Chemistry, 11, 2001, 2887-2894.
- [11] Robert Corriu, Ahmad Mehdi, Catherine Reye; *Nanoporous materials: a good opportunity for nanosciences*, J. Organomet. Chem ; 689 (2004) 4437–4450
- [12] Amir Saheb, J. Anthony Smith , Mira Josowicz, Jiri Janata , Don R. Baer , Mark H. Engelhard, *Controlling size of gold clusters in polyaniline from top–down and from bottom-up*, J. Electroanalytical. Ch, 621 (2008), 238–244.
- [13] Paul .D. Barker, *Designing redox metalloproteins from bottom-up and top-down perspectives*, Current Opinion in Structural Biology 2003, 13:490–499.
- [14] Vincent Deryck, Stéphane Auvray, Julien Borghetti , Chia-Ling Chung, Roland Lefèvre, Alejandro Lopez-Bezanilla, Khoa Nguyen, Gaël Robert, Gregory Schmidt, Costin Anghel, Nicolas Chimot, Sébastien Lyonnais, Stéphane Streiff , Stéphane Campidelli , Pascale Chenevier , Arianna Filoramo, Marcelo F. Goffman , Laurence Goux-Capes, Sylvain Latil, Xavier Blase, François Triozon, Stephan Roche, Jean-Philippe Bourgoin, *carbon nanotube chemistry and assembly for electronic devices* ; C. R. Physique 10 (2009) 330–347.

- [15] E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni, A. Vomiero, G. Sberveglieri, *Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: Preparation, characterization and application as chemical sensors*, Progress in Materials Science 54 (2009) 1–67.
- [16] Laura E. Depero, M. Lucia Curr, *Inorganic self-assembly*, Current Opinion in Solid State and Materials Science 8 (2004) 103–109.
- [17] P. Saravanan, R. Gopalan, and V. Chandrasekaran, *Synthesis and Characterisation of Nanomaterials*, DEF SCI J, VOL. 58, NO. 4, JULY 2008, Def Sci J, Vol.58, N°4:504–516, 2008.
- [18] Jinbo Cao, Junqiao Wu, *Strain effects in low-dimensional transition metal oxides*, Materials Science and Engineering R 28 (2010) 185–192.
- [19] Stefano di Stasio, *Growth of zinc hollow nanofibers and nanotubes by thermal evaporation–condensation deposition route*, Chemical Physics Letters 393 (2004) 498–503.
- [20] A. Simchi, R. Ahmadi, S.M. Seyed Reihani, A. Mahdavi, *Kinetics and mechanisms of nanoparticle formation and growth in vapor phase condensation process*, Materials and Design 28, (2007), 850–856.
- [21] Q.A. Drmosh, M.A. Gondal, Z.H. Yamani, T.A. Saleh, *Spectroscopic characterization approach to study surfactants effect on ZnO₂ nanoparticles synthesis by laser ablation process*, App. Sur. Sc 256 (2010) 4661–4666.
- [22] Wilson Merchan-Merchan, Alexei V. Saveliev, Lawrence Kennedy, Walmy Cuello Jimenez, *Combustion synthesis of carbon nanotubes and related nanostructures*, Progress in Energy and Combustion Science, 36, (2010), 696–727.
- [23] R. Alexandrescu, I. Morjan, F. Dumitrache, R. Birjega, C. Jaeger, H. Mutschke, I. Soare, L. Gavrilă-Florescu, V. Ciupina, *Structural characteristics of Fe₃C-based nanomaterials prepared by laser pyrolysis from different gas-phase precursors*, Mater. Sc. Engin, C 27, (2007), 1181–1184.
- [24] I. Morjan, R. Alexandrescu, M. Scarisoreanu, C. Fleaca, F. Dumitrache, I. Soare, E. Popovici, L. Gavrilă, E. Vasile, V. Ciupina, N.C. Popa, *Controlled manufacturing of nanoparticles by the laser pyrolysis: Application to cementite iron carbide*, Ap. Sur. Sc, 255, (2009), 9638–9642.
- [25] Xinhua Zhu, Zhibiao Xing, Zhenghai Zhaug, Jianmin Zhu, Ye Song Shunhua Zhou, Zhiguo Liu, *Microwave–hydrothermal synthesis and structural characterization of Px-phase single-crystalline PbTiO₃ nanowires by electron microscopy*, Materials letters, 64, (2010), 479–482.
- [26] A.G. Chmielewski, D.K. Chmielewski, J. Michalik, M.H. Sampa, *Prospects and challenges in application of gamma, electron and ion beams in processing of nanomaterials*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B, 265, (2007), 339–346.
- [27] Chang Hwa Lee, Thomas P. Moffat, *A modified Damascene electrodeposition process for bottom-up filling of recessed surface features*, Electrochimica Acta, 2010.
- [28] Hao Kong, Ping Luo, Chao Gao, Deyue Yan, *Polyelectrolyte-functionalized multiwalled carbon nanotubes: preparation, characterization and layer-by-layer self-assembly*, Polymer 46 (2005) 2472–2485.
- [29] Jinghong Li, Jin Z. Zhang, *Optical properties and applications of hybrid semiconductor nano-materials*, Coordination Chemistry Reviews, 253, (2009), 3015–3041.
- [30] L. John Kennedy, J. Judith Vijaya, G. Sekaran, J. Joseph, J. Daisy Rani, John Pragasaam, *Bulk preparation and characterization of mesoporous carbon nanotubes by catalytic decomposition of cyclohexane on sol–gel prepared Ni–Mo–Mg oxide catalyst*, Materials Letters, 60, (2006), 3735–3740.

- [31] Minghua Zhou, Jiaguo Yu, Shengwei Liu, Pengcheng Zhai, Baibiao Huang, *Spray-hydrolytic synthesis of highly photoactive mesoporous anatase nanospheres for the photocatalytic degradation of toluene in air*, App. Catal. B: Envir, 89 (2009) 160–166
- [32] U. Narkiewicz, M. Podsiadły, R. Jędrzejewski, I. Pelech, *Catalytic decomposition of hydrocarbons on cobalt, nickel and iron catalysts to obtain carbon nanomaterials*, Applied Catalysis A: General, 384, (2010) ,27–35.
- [33] Hitaso Tokoro, shigeo Fujii, Takeo Oku, *synthesis of boron and carbon nanomaterials through a solide phase reduction process*, Mat.Chem.Phys, 114, (2009), 204-212.
- [34] Hai-Lin Wang, Xiao-Dong Ma, Xue-Feng Qian, Jie Yin, Zi-Kang Zhu ; *Selective synthesis of CdWO₄ short nanorods and nanofibers and their self-assembly* ; J. Solid State Chemistry 177 (2004), 4588–4596.
- [35] C. Sanchez, L. Rozes, F. Ribot, C. Laberty-Robert, D. Grosso, C. Sassoie, C. Boissiere, L. Nicole, *“Chimie douce” : A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials*, C. R. Chimie 13 (2010),3–39.
- [36] Alivisatos, A. P, *Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystal*, J. Phys. Chem, 1996, 100(31), 13226-13239.
- [37] Weller, H, *Colloidal Semiconductor Q-Particles: Chemistry in the Transition Region Between Solid State and Molecules Angew*, Chem. Int. Ed.Engl, 1993, 32(1), 41-53.
- [38] Brus. L. E, *Electron–Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State*, J. Chem. Phys, 1984, 80(9), 4403-4409
- [39] Bawendi, M. G.; Steigerwald, M. L.; Brus, L. E, *The Quantum Mechanics of Large Semiconductor Clusters ("Quantum Dots")*, Annu. Rev. Phys. Chem, 1990, 41, 477-496.
- [40] P. Reiss ; F. Chandezon, *Les Nanocristaux Semiconducteurs Fluorescents - des Nanoparticules aux Applications Multiples*, Techniques de l'Ingénieur 2004, RE22, 1-15.
- [41] Cao. G, *Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, properties & plications*, Imperial College Press, (2004),P:357-358).
- [42] Aitken. R.J., Creely. K.S., Tran. C.L, *Nanoparticles: An occupational hygiene review*, Research Report 274, Health & Safety Executive (2004).
- [43] Lu L., Sui M. L., Lu K., *Superplastic Extensibility of Nanocrystalline Copper at Room Temperature* , Science, vol:287, N°: 5457 (2000), P:1463-1466.
- [44] Maynard AD, *Nanotechnology – a new occupational health challenge for a new generation*, ICOH, Newsletter, 2 (3) : 4-6, (2004).
- [45] Pautrat. JI ; *Demain le nanomonde, Voyage au cœur de la minuscule*, Paris, Fayard,P : 250, (2003).
- [46] Tokeer Ahmad, Irshad A. Wani, Nikhat Manzoor, Jahangeer Ahmed, Abdullah M. Asiri, *Biosynthesis, structural characterization and antimicrobial activity of gold and silver nanoparticles*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 107 (2013) 227–234.
- [47] Geethalakshmi. R, Sarada. D.V.L, *Characterization and antimicrobial activity of gold and silver nanoparticles synthesized using spooning isolated from Trianthemadecandra* , Industrial Crops and Products 51 (2013) 107– 115.
- [48] Amir Moezzi, Andrew M. McDonagh, Michael B. Cortie, *Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications*, Chemical Engineering Journal 185– 186 (2012) 1– 22.

- [49] S. C. Pillai, J. M. Kelly, D. E. McCormack, P. O'Brien, R. Ramesh, *The effect of processing conditions on varistors prepared from nanocrystalline ZnO*, Journal of materials chemistry, volume: 13 (2003), 2586–2590.
- [50] Dongxiang Zhou, Congchun Zhang, Shuping Gong, *Degradation phenomena due to dc bias in low-voltage ZnO varistors*, Mater.Sc. Engin, B99 (2003), 412–415.
- [51] Zhizhong Han, Lan Liao, Yueting Wu, Haibo Pan, Shuifa Shen, Jianzhong Chen, *Synthesis and photocatalytic application of oriented hierarchical ZnO flower-rod architectures*, Journal of Hazardous Materials 217–218 (2012) 100–106.
- [52] S.K. Panda, C. Jacob, *Preparation of transparent ZnO thin films and their application in UV sensor devices*, Solid-State Electronics 73 (2012) 44–50.
- [53] Hailin Tian, Huiqing Fan, Hui Guo, Na Song, *Solution-based synthesis of ZnO/carbon nanostructures by chemical coupling for high performance gas sensors*, Sensors and Actuators B 195 (2014) 132–139.
- [54] H. Dixit, R. Saniz, D. Lamoén and B. Partoens, *The quasiparticle band structure of zincblende and rocksalt ZnO*, J. Phys.: Condens. Matter 22, 125505, (2010).
- [55] David Raymand, Adri C.T. Van Duin, Micael Baudin, Kersti Hermansson, *A reactive force field (ReaxFF) for zinc oxide*, Surface Science 602 (2008) 1020–1031.
- [56] H. Dixit, R. Saniz, D. Lamoén and B. Partoens, *Accurate pseudo-potential description of the GW band-structure of ZnO*, computer physics communications, 4365 (2011).
- [57] Coleman, V.A., C. Jagadish, J. Chennupati, and P. Stephen, *Basic Properties and Applications of ZnO*, in *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevier Science Ltd: Oxford. p. 1-20, 2006.
- [58] Shouxin Cui, Wenxia Feng, Haiquan Hu, Zhenbao Feng, Yuanxu Wang, *Structural and electronic properties of ZnO under high pressure*, J. Alloys and Compounds 476 (2009) 306–310.
- [59] P.S. Xu, Y.M. Sun, C.S. Shi, F.Q. Xu, H.B. Pan, *The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B199 (2006) 286–290.
- [60] R. Escudero, R. Escamilla, *Ferromagnetic behavior of high-purity ZnO nanoparticles*, Solid State Communications 151 (2011) 97–101.
- [61] Dharshana N. Wijesundera, Quark Chen, Ki Bui Ma, Xuemei Wang, Buddhi Tilakaratne, Wei-Kan Chu, *Planar channeling in wurtzite structured ZnO (0001): Anisotropic effects due to the non-centrosymmetric structure*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 281 (2012) 77–81
- [62] Dulub, O., L.A. Boatner, and U. Diebold, *STM study of the geometric and electronic structure of ZnO(0001)-Zn, (000-1)-O, (10-1 0), and (11-2 0) surfaces*, Surface Science, 2002. 519(3).
- [63] L.E. Halliburton, N.C. Giles, N.Y. Garces, M. Luo, C.C. Xu, L.H. Bai, L.A. Boatner, *Production of native donors in ZnO by annealing at high temperature in Zn vapor*, Appl. Phys. Lett. 87 (2005), 172108.
- [64] M.H. Weber, F.A. Selim, D. Solodovnikov, K.G. Lynn, *Defect engineering of ZnO*, Applied Surface Science 255 (2008) 68–70
- [65] D. Klimm, S.Ganschow, D.Schulz, R.Bertram, R.Uecker, P.Reiche, R.Fornari, *Growth of oxide compounds under dynamic atmosphere composition*, J. Crystal Growth 311 (2009) 534–536.
- [66] Ghader Mahmodi, Shahram Sharifnia, Mohammad Madani, Vahid Vatanpour, *Photoreduction of carbon dioxide in the presence of H₂, H₂O and CH₄ over TiO₂ and ZnO photocatalysts*, Solar Energy 97 (2013) 186–194.

- [67] W.S. Chiua, P.S. Khiew, M. Cloke, D. Isa, T.K. Tan, S. Radiman, R. Abd-Shukor, M.A. Abd. Hamid, N.M. Huang, H.N. Lim, C.H. Chia, *Photocatalytic study of two-dimensional ZnO nanopellets in the decomposition of methylene blue*, Chemical Engineering Journal 158 (2010) 345–352
- [68] Kuan-Yi Lee, Yuh-Jeen Huang, *Low CO generation on tunable oxygen vacancies of non-precious metallic Cu/ZnO catalysts for partial oxidation of methanol reaction*, Applied Catalysis B: Environmental 150–151 (2014) 506–514.
- [69] X. Yang et N. C. Giles, *Hall effect analysis of bulk ZnO comparing different crystal growth techniques*, Journal of Applied Physics 105 (2009), p. 063709
- [70] Mohammad Vaseem, Ahmad Umar, Yoon-Bong Hahn, *ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications*, Metal Oxide Nanostructures and Their Applications, 5(2010), P.1-36
- [71] Preston, A. R. H., Ruck, B. J., Piper, L. F. J., DeMasi, A., Smith, K. E., Schleife, A., Fuchs, F., Bechstedt, F., Chai, J., et Durbin, S. M., *Band structure of ZnO from resonant x-ray emission spectroscopy*, Phy. Review B, 78(15), 2008.
- [72] X.B. Chen, L.Qi, M.Z.Ma, Q.Jing, G.Li, W.K.Wang, R.P.Liu, *Theoretical investigations of the electronic and optical properties of wurzite and metastable rock-salt ZnO*, Solid State communications 145 (2008), 267-270.
- [73] A. Janotti et C. G. Van de Walle, *Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor*, Reports on Progress in Physics 72.12 (2009), p. 126501.
- [74] Youn C.J., Jeong T.S., Han M.S and Kim J.H., *Optical properties of Zn-terminated ZnO bulk*, J.Crys.Growth, Vol.261 (2004) pp. 526-532.
- [75] Ozgur, U., Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, Journal of Applied Physics, 2005. **98**(4): p.041301-103.
- [76] Lin Kuo-Feng, Cheng Hsin-Ming, Hsu Hsu-Cheng, Lin Li-Jiaun and Hsieh Wen-Feng, *Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method*, Chem.Phys.lett., Vol.409, (2005) pp. 208-211.
- [77] Hu Zeshan, Oskam G. and Searson P., *Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles*, J.Col.int. Sci., Vol.263, (2003), pp.454-460.
- [78] Prasad V., D'Souza C., Yadav D., Shaikh A.J. and Vigneshwaran N, *Spectroscopic characterization of zinc oxide nanorods synthesized by solid –state reaction*, Spectrochimica acta Vol. A65, (2006), pp.173-178.
- [79] Djurisic et Leung, Y. H., *Optical properties of ZnO nanostructures*, Small, 2(8-9), pp. 944–961, 2006.
- [80] N. Ashkenov, B.N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, *Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films*, Journal of Applied Physics, 2003. **93**(1): p. 126-133.
- [81] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, et T. Steiner, *Recent progress in processing and properties of ZnO*, Prog. Mater. Sci, 50 (2005) 293.
- [82] D. C. Look, B. Clafin, Y. I. Alivov, S. J. Park, *The future of ZnO light emitters*, physica status solidi (a), 201(10), 2004.
- [83] Yanxia Liu, Hongliang Zhang, Zhenxing Zhang, Yizhu Xie, Erqing Xie, *Conversion of p-type to n-type conductivity in undoped ZnO films by increasing operating temperature*, Applied Surface Science 257 (2010) 1236–1238.
- [84] W.I. Park, J.S. Kim, G.C. Yi, M.H. Bae, *Fabrication and electrical characteristics of high-performance ZnO nanorod field-effect transistors*, Applied Physics Letters, **85**(21), 2004.
- [85] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, John Wiley and Sons, Ltd, West Sussex, England, 2005.

- [86] A.B. Walters, B.-K. Na, C.-C. Liu, M.A. Vannice, *Distinguishing surface and bulk electron charge carriers for ZnO powders*, J. Molecular Catalysis A: Chemical 162 (2000), 287–295.
- [87] G. Brauer, W. Anwand, W. Skorupa, J. Kuriplach, O. Melikhova, J. Cizek, I. Prochazka, C. Moisson, H. von Wenckstern, H. Schmidt, M. Lorenz, M. Grundmann, *Comparative characterization of differently grown ZnO single crystals by positron annihilation and Hall effect*, Superlattices and Microstructures 42 (2007) 259–264.
- [88] M.D. Mc.Cluskey, S.J. Jokela, *Sources of n-type conductivity in ZnO*, Physica B 401–402 (2007) 355–357.
- [89] V.C. Sousa, E.R. Leite, J.A. Varela, E. Longo, *The effect of Ta₂O₅ and Cr₂O₃ on the electrical properties of TiO₂ varistors*, Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 1277–1283.
- [90] T. R. N. Kutty and V. Ravi, *Varistors based on n-BaTiO₃ ceramics*, Materials Science and Engineering, B20 (1993) 271–279
- [91] T.R.N. Kutty, Sam Philip, *Low voltage varistors based on SrTiO₃ ceramics*, Materials Science and Engineering B33 (1995) 58–66.
- [92] R. Parra, J.E. Rodríguez-Paéz, J.A. Varela, M.S. Castro, *The influence of the synthesis route on the final properties of SnO₂-based varistors*, Ceramics International 34 (2008) 563–571.
- [93] V.O. Makarov, M. Trontelj, *Effect of Al₂O₃ on the microstructure and electrical properties of WO₃-based varistor ceramics*, Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 747–749
- [94] G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, *Effect of trap density on the dielectric response of varistor ceramics*, Solid-State Electronics, 43, (1999), 2123–2127.
- [95] Masayuki Takada, Shinzo Yoshikado, *Effect of thermal annealing on electrical degradation characteristics of Sb–Bi–Mn–Co-added ZnO varistors*, Journal of the European Ceramic Society, 30, (2010), 531–538.
- [96] S. Anas, R. Metz, M.A. Sanoj, R.V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, *Sintering of surfactant modified ZnO–Bi₂O₃ based varistor nanopowders*, Ceramics International 36 (2010) 2351–2358.
- [97] Michio Matsuoka, *non-homoc properties of Zinc oxide ceramics*, Japanese Journal of Applied Physics, Vol :10, 1971.
- [98] Slavko Bernik, Mourad Houabes, Chabane Talhi, Ai Bui, *The effect of aluminium oxide on the residual voltage of ZnO varistors*, Ceramics International, 31, (2005), 783–789.
- [99] Mao-Hua Wang, Ke-Ao Hu, Bin-Yuan Zhao, Nan-Fa Zhang, *Electrical characteristics and stability of low voltage ZnO varistors doped with Al*, Materials Chemistry and Physics 100 (2006) 142–146.
- [100] D. R. Clarke, "Varistor ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 3, pp. 485–501, 1999.
- [101] Chun-Ming Wang, Jin-Feng Wang, Hong-Cun Chen, Wen-Bin Su, Guo-Zhong Zang, Peng Qi, Bao-Quan Ming, *Effects of Pr₂O₃ on the nonlinear electrical characteristics and dielectric properties of SnO₂.Co₂O₃.Ta₂O₅ varistor systems*, Solid State Communications, 132 (2004) 163–167.
- [102] A. Sedky, M. Abu-Abdeen, Abdalaziz A. Almulhem, *Nonlinear I–V characteristics in doped ZnO based-ceramic varistor*, physica B : Condensed Matter, Vol :338, (2007), 266–273
- [103] J.F. Cordaro, Y. Chim, J.E. May, *Bulk electron traps in Zinc oxide varistor*, J. Appl. Phys., 1986, 60, 4186–4190.
- [104] P. William, O.L. Krivanek, G. Tomas, *Microstructures-Property relations chips of rare-earth-Zinc-Oxide varistors*, J. Appl. Phys. 51(1980)-3930–3934.

- [105] Léna Saint Macary, Myrtil L. Kahn, Claude Estournès, Pierre Fau, David Trémouilles, Marise Bafleur, Philippe Renaud and Bruno Chaudret, *Size Effect on Properties of Varistors Made From Zinc Oxide Nanoparticles Through Low Temperature Spark Plasma Sintering*, *Advanced Functional Materials*, vol : 19,(2009), 1775-1783
- [106] E.Olsson, G.L.Dunlop, *The effect of Bi₂O₃ content on the microstructure and electrical properties of ZnO varistances materials*, *Journal of applied physics*, 66 (1989), P: 4317.
- [107] Jinliang He, Jun Liu, Jun Hu, Rong Zeng, Wangcheng Long, *Non-uniform ageing behavior of individual grain boundaries in ZnO varistor ceramics*, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 1451–1456.
- [108] Mohammad A. Alim, Shengtao Li, Fuyi Liu and Pengfei Cheng, *Electrical barriers in the ZnO varistor grain boundaries*, *physica status solidis*, 203 (2006), P:410-427
- [109] E. Canessa and V.L. Nguyen, *Non-linear I-V characteristics of double Schottky barriers and polycrystalline semiconductors*, *Physica B*. 179 (1992) 335-341.
- [110] L.J. Brillson, H.L. Mosbacker, M.J. Hetzer, Y. Strzhemechny, D.C. Look, G. Cantwell, J. Zhang, J.J. Song, *Surface and near-surface passivation, chemical reaction, and Schottky barrier formation at ZnO surfaces and interfaces*, *Applied Surface Science* 254 (2008) 8000–8004.
- [111] F. Greuter and G. Blatter, *Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors*, *Semiconductor Science and Technology*, vol. 5, pp. 110-137, 1990.
- [112] Kazuo Mukae, Akihiko Ohi, Akinori Tanaka, *Electronic interface states at grain boundaries in ZnO:Pr varistors by single grain boundary measurements*, *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 1871–1874.
- [113] Slavko Bernik, Srećo Mac'ek, Ai Bui, *The characteristics of ZnO–Bi₂O₃-based varistor ceramics doped with Y₂O₃ and varying amounts of Sb₂O₃*, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, (2004), 1195–1198.
- [114] Jung-Rag Yoon, Chang-Bae Lee, Kyung-Min Lee, Heun-Young Lee, Serk-Won Lee, *Voltage Enhancement of ZnO Oxide Varistors for Various Y₂O₃ Doping Compositions*, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, vol : 10, N : 05, (2009).
- [115] C.C. Lin, Woei-Shyong Lee, Chang-Chun Sun, Wen-Hwa Whu, *The influences of bismuth antimony additives and cobalt manganese dopants on the electrical properties of ZnO-based varistors*, *Composites: Part B* 38 (2007) 338–344.
- [116] Wangcheng Long, Jun Hu, Jun Liu, Jinliang He, *Effects of cobalt doping on the electrical characteristics of Al-doped ZnO varistors*, *Materials Letters* 64 (2010) 1081–1084.
- [117] W. Onreabroy, N. Sirikulrat, *Effects of cobalt doping on nonlinearity of zinc oxide*, *Materials Science and Engineering B* 130 (2006) 108–113.
- [118] Li-Hong Cheng, Liao-Ying Zheng, Lei Meng, Guo-Rong Li, Yan Gu, Fu-Ping Zhang, Rui-Qing Chu, Zhi-Jun Xu, *Electrical properties of Al₂O₃-doped ZnO varistors prepared by sol–gel process for device miniaturization*, *Ceramics International* 38S (2012) S457–S461.
- [119] Viswanath .R.N, Ramasamy .S, Ramamoorthy R. Jayavel P. and Nagarajan .T, *Preparation and characterization of nanocrystalline ZnO based materials for varistors applications*, *NanoStruc. Mat.* Vol. 6, (1995), pp. 993-996.
- [120] Hingorani S, Shah D.O. and Multani M.S., *Effect of process variables on the grain growth and microstructure of ZnO-Bi₂O₃ varistors and their nanosize ZnO precursors* *J.Mater.Res.*, Vol.10(2), (1995), pp. 461-467.

- [121] Nan Ce-Wen, Tschöpe A., Holten S., Kliem H. and Biringer R., *Grain size –dependent electrical properties of nanocrystalline ZnO*, J.Appl.Pys., Vol.85 (11) (1999) pp7735-7740.
- [122] Clarke D.R., *Varistor ceramics*, J.Am.Cer.Soc., Vol.83 (3), (1999), pp. 485-502.
- [123] Singhal M., Chhabra. V, Kang P. and Shah D.O, *Synthesis of ZnO nanoparticles for varistor application using Zn-Substitued aerosol by microemulsions*, Mat.Res.Bull., Vol.32(2), (1997), pp. 239-247.
- [124] Shengtao Li, Feng Xie, Fuyi Liu, Jianying Li and Mohammad A.Alim, *The relation between residual voltage ratio and microstructural parameters of ZnO varistors*, Materials letters, Vol. 59 (2005), pp. 302-307.
- [125] K. Hembram, D. Sivaprahasam, T.N. Rao, *Combustion synthesis of doped nanocrystalline ZnO powders for varistors applications*, Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 1905–1913.
- [126] Dong Xu, Xiaonong Cheng, Guoping Zhao, Juan Yang, Liyi Shi, *Microstructure and electrical properties of Sc₂O₃-doped ZnO–Bi₂O₃-based varistor ceramics*, Ceramics International 37 (2011) 701–706.
- [127] H.H. Hng, P.L. Chan, *Cr₂O₃ doping in ZnO–0.5 mol% V₂O₅ varistor ceramics*, Ceramics International 35 (2009) 409–413.
- [128] Fenghua Liu, Gaojie Xu, Lei Duan, Yali Li, Yong Li, Ping Cui, *Influence of B₂O₃ additives on microstructure and electrical properties of ZnO–Bi₂O₃–Sb₂O₃-based varistors*, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) L56–L58.
- [129] Sheng-Yuan Chu, Tser-Min Yan, Shen-Li Chen, *Analysis of ZnO varistors prepared by the sol-gel method*, Ceramics International Vol.26 (2000) 733-737.
- [130] El-Meliegy E.M., Saleh Hesham I. and Selim M, *Sintering and characterization of Bismuth-oxide-containing zinc oxide varistors*, Materials characterization Vol.52, (2004) pp 371-378
- [131] W. Onreabroy, N. Sirikulrat, A.P. Brown, C. Hammond, S.J. Milne, *Properties and intergranular phase analysis of a ZnO–CoO–Bi₂O₃ varistor*, Solid State Ionics 177 (2006) 411 – 420.
- [132] Chen Huan, Fu Gang, *Influence of ionic Bismuth on intrinsic defects in ZnO varistors*, Solid-State Electronics 67 (2012) 27–29
- [133] S. Ezhilvalavan and T.RN. Kuty, *The influence of Bi₂O₃ non-toichiometry on the non-linear property of ZnO varistors*, Materials Chem.Phys. Vol.38. 1994, pp 267-276.
- [134] Jin-Ah Park, *Effect of Al₂O₃ on the electrical properties of ZnO-Pr₆O₁₁-based varistors ceramics*, Physica B 403 (2008) 639–643.
- [135] Mao-hua Wang , Gang Li, Chao Yao, *Microstructure and electrical properties of Pr₆O₁₁–Co₃O₄–MnCO₃–Y₂O₃-doped ZnO varistors*, Ceramics International 37 (2011) 2901–2905.
- [136] Shouxiang. H., Shiliang. W., Yuchun, X. and Xingjiao, L., *Effect of aluminum doping on the electrical properties of ZnO varistors*, IEEE transactions on components, hybrids, and manufacturing technology, CHMT-8, 1985, 525–529.
- [137] Choon-W. Nahm, *Al doping effect on electrical and dielectric aging behavior against impulse surge in ZPCCYA-based varistors*, Materials Science and Engineering B 170 (2010) 123–128.
- [138] S. Bernik, N. Daneu, *Characteristics of ZnO-based varistor ceramics doped with Al₂O₃*, Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 3161–3170.
- [139] Chul-Hong Kim, Jin-Ho Kim, *Microstructure and electrical properties of ZnO–ZrO₂–Bi₂O₃–M₃O₄ (M=Co, Mn) varistors*, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 2537–2546

- [140] Choon-Woo Nahm, Byoung-Chul Shin, Jong-Ah Park, Dae-Hoon Yoo, *Effect of CoO on nonlinear electrical properties of praseodymia-based ZnO varistors*, Materials Letters 60 (2006) 164 – 167.
- [141] Palanisamy P. and Asokan T, *Intelligent processing of ZnO- based ceramics*, Cera.Bull., Vol.67(10), (1988), pp.
- [142] Choon-W. Nahm, *Microstructure and varistor properties of Y2O3-doped ZnO–Pr6O11–CoO–Cr2O3–La2O3 ceramics*, Ceramics International 40(2014)2477–2481
- [143] Zhijian Peng, Xiuli Fu, Yanxu Zang, Zhiqiang Fu, Chengbiao Wang, Longhao Qi, Hezhuo Miao, *Influence of Fe2O3 doping on microstructural and electrical properties of ZnO–Pr6O11 based varistor ceramic materials*, Journal of Alloys and Compounds 508 (2010) 494–499
- [144] Choon-Woo Nahm, *Nonlinear behavior of Tb4O7-modified ZnO-Pr6O11-based ceramics with high breakdown field*, Journal of rare earths, Vol. 31, No. 3, Mar. 2013, P. 276.
- [145] Choon-Woo Nahm, *Non-ohmic properties and impulse aging behavior of quaternary ZnO–V2O5–Mn3O4–Er2O3 semiconducting varistors with sintering processing*, Materials Science in Semiconductor Processing 16(2013) 1308–1315.
- [146] Choon-W. Nahm, *Nb2O5 doping effect on electrical properties of ZnO–V2O5–Mn3O4 varistor ceramics*, Ceramics International 38 (2012) 5281–5285.
- [147] M. Mirzayi, M.H. Hekmatshoar, *Effect of V2O5 on electrical and microstructural properties of ZnO ceramics*, Physica B 414 (2013) 50–55.
- [148] Guo-hua Chen, *Microstructure and electrical properties of Dy2O3-doped ZnO–Bi2O3 based varistor ceramics*, Materials Research Bulletin 50 (2014) 141–147.
- [149] J. EBELMEN, *Untersuchungen über die Verbindung der Borsäure und Kieselsäure mit Aether*, Ann. Chim. Phys., Sér. 3, **57**, 319 - 355 (1846).
- [150] W. GEFFCKEN, E. BERGER, *Verfahren zur Änderung Reflexionsvermögens Optischer Gläser*, Deutsches Reichspatent 736 411, assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena (1939).
- [151] Ana Maria Matildes Santosa, Fernando S. Lameiras, Wander L. Vasconcelos, *Synthesis of nanostructured silica via sol–gel process with incorporation of cesium compound*, Journal of Materials Processing Technology 118 (2001) 199–204.
- [152] E. Rude' Payro', J. Llorens Llacuna, *Rheological characterization of the gel point in sol–gel transition*, Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 2220–2225.
- [153] C. J. Brinker and G. W. Scherer; Sol-Gel Science, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (1990) H. B. Jovanovich, San Diego.
- [154] Charles D.E. Lakeman and David A. Payne, *Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics*, Materials Chemistry and Physics 38 (1994) 305-324
- [155] J. Livage, D. Ganguli, *Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review*, Solar Energy Materials & Solar Cells 68 (2001), 365-381.
- [156] C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer, *hydrolysis and condensation II: Silicates, Sol-gel science*, Academic Press Boston, 1990, 96-233.
- [157] A. LARBOT, J.P. FABRE, C. GUIZARD and L. COT, *inorganic membranes obtained by sol-gel techniques*, Journal of Membrane Science, 39 (1988) 203-212.
- [158] N. Agoudjil, S. Kermadi, A. Larbot, *Synthesis of inorganic membrane by sol–gel process*, Desalination 223 (2008) 417–424.
- [159] Helmut Dislich and Paul Hinz, *history and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings*, Journal of non-crystalline solids 48(1982), 11-16.

- [160] Abuzar Kabir, Kenneth G. Furton, Abdul Malik, *Innovations in sol-gel microextraction phases for solvent-free sample preparation in analytical chemistry*; Trends in Analytical Chemistry, Vol. 45, 2013.
- [161] Daniel Prochowicz, Kamil Sokołowski, Janusz Lewiński, *Zinc hydroxides and oxides supported by organic ligands: Synthesis and structural diversity*, Coordination Chemistry Reviews 270–271 (2014) 112–126.
- [162] T. Jaccon, *Thèse, Poudres ultrafines de zircone: synthèse par voie chimique en solution*. 1990: Limoges, France.
- [163] A. Leaustic, F. Babonneau, J. Livage, *Structural Investigation of the hydrolysis condensation process of titanium alkoxides $Ti(Or)_4$ ($Or=Opri, Oet$) modified by acetylacetone. From the modified precursor to the colloids*. Chemical Materials, 1 (1989) 248.
- [164] R. C. Mehrotra, *Synthesis and reactions of metal alkoxides*, J. Non-Cryst. Solids 100, 15 (1988).
- [165] K. T. Ranjit, I. Martyanov, D. Demydov, S. Uma, S. Rodrigues, K. J. Klabunde, *A review of the chemical manipulation of nanomaterials using solvents: Gelation dependent structures*, J Sol-Gel Sci Techn 40, 335 (2006).
- [166] Y. Diao, W. P. Walawender, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, T. Ricker, *Hydrolysis of magnesium methoxide. Effects of toluene on gel structure and gel chemistry*, Chem. Mat. 14,362 (2002).
- [167] C.J. BRINKER, *Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure*, J. Non-Cryst. Solids, 100, p. 31-51 (1988).
- [168] R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich; *Hydrolysis of ethyl silicate*, J. Am. Chem. Soc. (1950) 72; 5705-5712.
- [169] C.J.Brinker, G.W.Scherer, *in: Sol-Gel science*, Academic press, New York, 1989.
- [170] J.Cihlar, *hydrolysis and polycondensation of ethyl silicate .1:effet of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane(Teos)*. Colloids and surfaces, 70(1993), 26.
- [171] SANCHEZ. C, LIVAGE. J, HENRY.M et BABONNEAU.F, *Chemical modification of alkoxide precursors*, J. Non-Cryst. Solids, 100, p. 65-76 (1988).
- [172] A. Moustaghfir, *Thèse de Doctorat*, Université Blaise Pascal, (2004).
- [173] L. REIMER, *« Scanning Electron Microscopy »*, Springer Series in Optical Sciences, Springer-Verlag, (1985).
- [174] Nahm CW, Park JA, Shin BC, Kim IS, *Electrical properties and DC-accelerated aging behavior of $ZnO-Pr_6O_{11}-CoO-Cr_2O_3-Dy_2O_3$ -based varistor ceramics*, Ceram. Int. 30:1009–1016, (2004).
- [175] Wurst JC, Nelson JA, *Lineal intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics*, Journal of American Ceramic Society 55:109–111, (1972).
- [176] Ait Ahcen T ,Doctorate Thesis, Algeria, 2006.
- [177] Santi Maensiri, Paveena Laokul, Sumalin Phokha, *simple synthesis and magnetic behavior of nanocrystalline $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ powders by using Zn and Co acetates and polyvinyl pyrrolidone as precursors*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 305 (2006) 381–387
- [178] Amalia Mesaros, CristinaD.Ghitulica, MihaelaPopa, RalucaMereu, AdrianaPopa, Traian PetrisorJr, MihaiGabor, AdrianIonutCadis, BogdanS.Vasile, *Synthesis, structural and morphological characteristics, magnetic and optical properties of Co doped ZnO nanoparticles*, Ceramics International40(2014)2835–2846.

- [179] Mohd Arshad, Arham S. Ahmed, Ameer Azam, A.H. Naqvi, *Exploring the dielectric behavior of Co doped ZnO nanoparticlessynthesized by wet chemical route using impedance spectroscopy*, Journal of Alloys and Compounds 577 (2013) 469–474.
- [180] Jian.-Ping Zhou, Li. Lv, Xian.-Zhi Chen, J. Ceram. Process. Res. 11 (2010) 263 – 272.
- [181] M. Nirmala, A. Anukaliani, *Characterization of undoped and Co doped ZnO nanoparticles synthesized by DC thermal plasma method*, Physica B 406 (2011) 911–915.
- [182] Luc Huy Hoang, Pham Van Hai, Nguyen Hoang Hai, Pham Van Vinh, Xiang-Bai Chen, In-Sang Yang, *The microwave-assisted synthesis and characterization of Zn_{1-x}CoxO nanopowders*, Materials Letters 64 (2010) 962–965.
- [183] I.Djerdj, G.Garnweitner, D.Arčon, M.Pregelj, Z.Jagličić, M.Niederberger, *Diluted magnetic semiconductors: Mn/Co-doped ZnO nanorods as case study*, J.Mater.Chem., 18,2008, p.5208–5217
- [184] S. Sakohara, L.D. Tickanen, M.A. Anderson, J. Phys. Chem. 96 (1992) 11086
- [185] Santi Maensiri, Jakkapon Sreesongmuang, Chunpen Thomas, Jutharatana Klinkaewnarong, *Magnetic behavior of nanocrystalline powders of Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductors synthesized by polymerizable precursor method*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 301 (2006) 422–432.
- [186] P.Manuel, *Modélisation des mécanismes de conduction non linéaires dans les varistances ZnO*, Revue Phys. Appl. 22 (1987) 971-983
- [187] K. Vojisavljević, M. Žunić, G. Branković, T. Srećković, *Electrical Properties of Mechanically Activated Zinc Oxide*, Science of Sintering, **38** (2006) 131-138.
- [188] L. C. De Jonghe and Mohamed N.Rahaman, *Sintering of ceramics*, Handbook of Advanced Ceramics, 2003.
- [189] German.R.M, *Sintering theory and practice*, John Wiley and Sonc.Inc, 1996.
- [190] Shaw.N.J., *Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models.II, grain growth*, powder metal. Inter, 1989, 21(5), P: 31-33.
- [191] Chaix.J.M., *le frittage en phase liquide*, chimie-physique du frittage, Hernès : paris, 1993, P : 251-283.
- [192] Zhou, Y.C, and Rahaman, M.N., (1993), *hydrothermal synthesis and sintering of ultra-fine CeO₂ powders*, J.Mater. Res.8: 1680-1386.
- [193] Rahaman, M.N., De Jonghe, L.C., and Chu, M.Y., (1991), *effect of green density on densification and creep during sintering*, J.Am.Ceram.Soci.74: 514-519.
- [194] K. Maeda, T.H.C. Childs, *Laser sintering (SLS) of hard metal powders for abrasion resistant coatings*, Journal of Materials Processing Technology 149 (2004) 609–615
- [195] Mike Vasquez, John Cross, Neil Hopkinson, Barry Haworth, *Developing new laser sintering materials for snowboarding applications*, Procedia Engineering 34 (2012) 325 – 330.
- [196] Bin Qian, Zhijian Shen, *Laser sintering of ceramics*, Journal of Asian Ceramic Societies 1 (2013) 315–321.
- [197] HU Jiandong, Guo Zuoxing, Guan Qingfeng, LI Yulong, *Laser sintering of green compacts*, optics & technology, volume:29, (1997), pp: 75-78.
- [198] E.T. Thostenson, T.-W. Chou, *Microwave processing: fundamentals and applications*, Composites: Part A 30 (1999) 1055–1071.
- [199] National Research Council (U.S.), Committee on Microwave Processing of Materials: An Emerging Industrial Technology, *Microwave processing of materials*, National Academies Press, 1994.
- [200] Etienne Savary, Sylvain Marinel, Franck Gascoin, Yoshiaki Kinemuchi, Julien Pansiot, Richard Retoux, *Peculiar effects of microwave sintering on ZnO based varistors properties*, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 6163–6169.

- [201] C. Leach, N.K. Ali, D. Cupertino, R. Freer, *Microwave-assisted sintering of ZnO varistors: Local microstructure and functional property variations*, *Materials Science and Engineering B* 170 (2010) 15–21.
- [202] R. Subasri, M. Asha, K. Hembram, G.V.N. Rao, T.N. Rao, *Microwave sintering of doped nanocrystalline ZnO and characterization for varistor applications*, *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 677–684.

Préparation et étude électrique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes

Résumé

L'objectif de cette thèse est la réalisation de varistances d'oxyde de zinc (ZnO) dopé par le cobalt (Co) à partir de poudres de taille nanométrique, en vue d'explorer la relation entre la diminution de la taille des particules et l'effet varistance. Pour ce faire, des nano-poudres de ZnO pur et dopé par le Cobalt (Co) ont été élaborées par la méthode de chimie douce connue par l'appellation de Sol-Gel. Les caractérisations structurales et morphologiques ont été obtenues grâce aux spectres de DRX et de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et à la microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats de DRX indiquent que les poudres obtenues à partir des deux types de précurseurs présentent une structure hexagonale « würtzite », une taille de particules nanométrique sans aucune nouvelle phase soit pour le ZnO pur ou pour Zn-x%Co-O. Une diminution de la taille des particules en augmentant la teneur de Co jusqu'à 7% est cependant à noter. Les résultats obtenus à partir de la caractérisation DRX sont confirmés par l'analyse Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR). L'étude de différentes varistances, après un frittage par micro-onde, a montré : une distribution homogène des grains d'après des observations par MEB et une densité atteignant 93% malgré la durée très courte du frittage. La caractérisation électrique I(V) de ces céramiques indique un comportement non-linéaire très net dans l'intervalle de température de frittage 1000°C et 1075 °C, d'où une amélioration du coefficient α et du champ de déclenchement, qui a augmenté considérablement avec la diminution de la taille des grains.

Les résultats obtenus encouragent l'utilisation de ce modèle de varistances nanostructurées pour des applications en microélectronique.

Mots-clés : ZnO, Zn-x%Co-O, Sol-Gel, Micro-onde, Frittage, Varistance, Grains, I(V).

Preparation and electrical study of nanocrystalline powders of pure ZnO and doped with different oxides

Abstract

The goal of this thesis is to realize zinc oxide (ZnO) varistors doped with cobalt (Co) from nanosized powders, in order to explore the relationship between the reduction in particle size and the varistor effect. To do this, nano-powders of pure ZnO and doped with cobalt (Co) have been prepared by soft chemistry method known by the name of Sol-Gel. The structural and morphological characterizations were obtained through XRD spectra and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). XRD results indicate that the powders obtained from the two types of precursors have a hexagonal structure « würtzite », a size of nano-particles without any new phase for either pure ZnO or Zn-Co-x% O. A decrease in particle size by increasing the Co content up to 7% is however to be noted. The results obtained from the XRD characterization are confirmed by the (FTIR) analysis. The study of various varistors by microwave sintering, showed: a homogeneous distribution of grains as observed by SEM and a density reaching 93% in spite of the very short sintering duration. Electrical characterization I (V) of these ceramics shows a marked non-linear behavior in the sintering temperature range 1000 °C and 1075 °C, resulting in an improvement of the coefficient α and the outbreak field, which increased significantly with the decrease in grain size. The obtained results encourage the use of this model of nanostructured varistors for applications in microelectronics.

Keywords: ZnO, Zn-x%Co-O, Sol-Gel, Micro-onde, Sintering, Varistor, Grains, I(V).

التحضير والدراسة الكهربائية للمساحيق النانوبلورية لأكسيد الزنك النقي و المطعم بمختلف الأكاسيد

ملخص

الهدف من هذه الأطروحة هو تحقيق مقاومة متغيرة لأكسيد الزنك ZnO مطعمة بالكوبالت مصنوعة بمساحيق نانومترية لأجل استكشاف العلاقة بين انخفاض حجم الجسيمات وتأثير المقاومة المتغيرة. لهذا الغرض تم اعداد مساحيق نانومترية لأكسيد الزنك النقي والمطعم بالكوبالت بالاعتماد على الطريقة الكيميائية المسماة Sol-Gel . وقد تم الحصول على الخصائص البنيوية و المرفولوجية باستعمال أطياف الأشعة السينية (DRX) , أطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) والمجهر الإلكتروني (MEB) , حيث بينت النتائج المحصل عليها من خلال نوعين من المركبات الكيميائية البنية السداسية (Würzite), الحجم النانومتري لجسيمات المساحيق دون ظهور أي طور جديد سواء بالنسبة للزنك النقي أو المطعم بالكوبالت Zn-x% Co-O مع انخفاض في حجم الحبيبات بزيادة نسبة التطعيم بالكوبالت. دراسة مختلف المقاومات المتغيرة وبعد تلييدها بالميكروويف أظهرت توزيعا متجانسا للحبيبات مع كثافة وصلت إلى غاية 93 % بالرغم من المدة القصيرة جدا للتلييد. بالنسبة للخاصية الكهربائية I(V) فالمقاومات المتغيرة أبدت سلوك لاخطي واضح في مجال درجة حرارة التلييد بين 1000 و 1075 درجة مئوية مما أدى إلى تحسين معامل اللاخطية α وجهد الانهيار و هذا راجع لانخفاض حجم الحبيبات. النتائج المحصل عليها تدعم استعمال هذا النموذج من المقاومات المتغيرة ذات البنية النانومترية في مجال الالكترونيات الدقيقة.

الكلمات المفتاحية: ZnO , Zn-x%Co-O , Sol-Gel, ميكروويف, تلييد, مقاومة متغيرة,
I(V)