

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

**UNIVERSITE DES FRERE MENTOURI CONSTANTINE**  
**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**  
**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre:.....

Série :.....

**Mémoire**

**Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en physique**

**Spécialité: Sciences des matériaux**

**Option : *Semi- conducteurs***

**Thème**

***Contribution au Développement des Matériaux  
Nano-Composites à Base de ZnO et Polymère  
Etude Structural et Optique***

**Par :**

***ELKAIEM Abdellah***

**Soutenu le 27/ 05 / 2015**

**Devant le Jury:**

<b>Président</b>	<b>:</b>	<b>ROUAG Nadjat</b>	<b>Prof.</b>	Université des Frère Mentouri
<b>Rapporteur</b>	<b>:</b>	<b>CHARI Abdelhamid</b>	<b>Prof.</b>	Université des Frère Mentouri
<b>Examineurs</b>	<b>:</b>	<b>CHIHEB Malik</b>	<b>M.C.</b>	Université des Frère Mentouri
		<b>CHAIEB Abderrahmane</b>	<b>Prof.</b>	Université des Frère Mentouri

## **Dédicace**

*Je dédie ce travail*

*A*

*Mon père et ma Mère*

*A*

*Ma femme et ma fille*

*A*

*Mes frères et mes sœurs*

*A*

*Tous les membres de ma famille*

*A*

*Tous mes amis*

*A Tous ceux qui me sont chers*

## Remerciements

*Dieu merci de m'avoir donné l'énergie , la patience et le courage nécessaire à l'aboutissement de ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de physique chimie des semi-conducteurs , du département de physique, de la faculté des sciences, de l'Université des Frère Mentouri de Constantine.*

*Je tiens tout d'abord à remercier vivement Monsieur CHARI Abdelhamid le directeur de mon travail, pour avoir dirigé l'ensemble de mon travail, pour son aide, ses conseils avisés, et la motivation qu'il a su m'insuffler tout au long de la réalisation de la thèse.*

*Je remercie très sincèrement Madame ROUAG Nadjat Prof à l'Université des Frère Mentouri de Constantine , pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.*

*Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à CHAIEB Abderrahmane Prof à l'Université des Frère Mentouri de Constantine ,et CHIHEB Malik ,maître de conférence à l'université des Frère Mentouri de Constantine pour avoir accepter de juger mon travail.*

*Je remercie également tout mes camarades et mes amies et tout ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## **TABLE DES MATIERES**

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>1</b>
------------------------------------	----------

### **Chapitre I:ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>I-1- Introduction</b> .....	<b>3</b>
<b>I.2- L'oxyde de zinc massif</b> .....	<b>3</b>
I.2.1. Propriétés cristallographiques du ZnO .....	3
I.2.2. Propriétés électroniques .....	6
I.2.3. Propriétés optiques.....	9
I.2.4. Propriétés chimiques .....	9
I.2.5. Propriétés catalytiques .....	10
<b>I.3- Les nanoparticules de ZnO</b> .....	<b>11</b>
I.3-1- Propriétés structurales.....	11
I.3-2- Propriétés optiques .....	12
I.3-3- Propriétés électriques et électroniques .....	13
<b>I.4- Les applications de ZnO</b> .....	<b>14</b>
<b>I.5- Conclusion</b> .....	<b>15</b>

### **Chapitre II: METHODES D'ELABORATION**

<b>II -1- Introduction</b> .....	<b>16</b>
<b>II -2- Méthodes d'élaborations des nanomatériaux</b> .....	<b>16</b>
II- 2-2- Evaporation thermique .....	16
II- 2-2- Ablation laser .....	17
II- 2-3- La pulvérisation cathodique .....	18

II- 2-4- Epitaxie par jet moléculaire EJT .....	18
II- 2-5-Elaboration par des procédés mécaniques .....	19
II- 2-6- Elaboration des nanopoudres par SPVD .....	19
II- 2-7- pyrolyse par Spray .....	20
II- 2-8- La méthode Sol-Gel .....	20
II- 2-8- 1 Définitions et historique .....	20
II- 2-8- 2- Réactions chimiques .....	22
II- 2-8- 3- Processus réactionnels intervenant dans la formation du ZnO .....	26
II- 2-8- 4 - Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel.....	27
<b>II.3- Conclusion.....</b>	<b>28</b>

## **Chapitre III: TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET PROCEDURE EXPERIMENTALE**

<b>III.1) Caractérisation des propriétés structurales .....</b>	<b>29</b>
III.1.1- Introduction .....	29
III.1.4- Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille.....	29
III.1.3- Détermination de la taille des grains .....	29
III.1.4-Analyse des contraintes .....	30
<b>III.2) Caractérisation optique des couches minces .....</b>	<b>30</b>
III.2.1 -Introduction .....	30
III.2.2-Les spectres de transmittance .....	31
III.2.3- Les spectres d'absorption.....	32
III.2.3-Détermination de la largeur de queue de bande et du seuil d'absorption .....	34
<b>III.3) Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier.....</b>	<b>36</b>
<b>III.4) Procédure expérimentale.....</b>	<b>37</b>
III.4.1- Introduction .....	37

III.4.2-Description des produits et des précurseurs utilisés .....	37
III- 4-3-Préparation des nano poudres de ZnO pur: .....	38
III- 4-4-Préparation des nano poudres de ZnO dopé Al%:.....	39
III -4-Préparation des couches minces de ZnO dopé Al avec de PMMA .....	39
<b>III -5-Conclusion</b> .....	<b>41</b>

## **Chapitre IV:RESULTATS ET DISCUSSIONS**

<b>IV -1- Introduction</b> .....	<b>42</b>
<b>IV.2- Caractérisations des propriétés structurales par la diffraction des rayons X des nano poudres de ZnO pure</b> .....	<b>42</b>
IV.2. a -Effet de la concentration d`acide citrique.....	43
IV.2. b -Effet de la temperature de recuit sur la structure des nano poudres de ZnO .....	45
IV.2. c -comparaison entre les paramètres de nano poudre de ZnO pur de nos poudres avec la fiche ASTM .....	47
IV.2. d - Etude de taille des cristallines de nano poudre de ZnO pur .....	49
<b>IV.3 -Caractérisation structural des nano poudres de ZnO dopé a Al(5%,7%)</b> .....	<b>49</b>
IV.3.a-Effet de dopage d`aluminium sur la structure de nano cristalline de ZnO .....	49
IV.3.b-comparaison entre les paramètres de nano poudre de ZnO dopé Al avec la fiche ASTM de ZnO .....	52
IV.3.c - Effet du dopage sur la taille des grains de ZnO.....	53
<b>IV. 4 -Etude de la texture de nano poudre de ZnO pur et dopé Al</b> .....	<b>55</b>
<b>IV.5 - Analyse des contraintes de nano poudre de ZnO pur et dopé a Aluminium</b> .....	<b>56</b>
<b>IV.6 -Estimation de l`énergie du gap optique à partir des résultats des diffractions des RX des nano poudres de ZnO pures et dopées</b> .....	<b>60</b>
<b>IV.7 - Caractérisations des propriétés optiques par absorption en UV-visible</b> .....	<b>61</b>

IV.7 -1- Analyse de transmittance ZnO .....	61
IV.7-2- Etude de Gap optique des films de ZnO.....	64
<b>IV.7-3- Etude l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction des films de ZnO pur et dopé (5%,7%Al).....</b>	<b>70</b>
a-Etude de l'energie d'Urbach.....	70
b- Etude de l'indice de refraction.....	71
<b>IV.8 - Analyse des spectres infra-rouge (FTIR)des poudres de ZnO .....</b>	<b>73</b>
<b>IV.9 - Conclusion.....</b>	<b>78</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>79</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>80</b>

# **Introduction générale**

## 1-Introduction générale:

Depuis ces vingt dernières années les couches minces d'oxyde de zinc ont connu un intérêt croissant dans des nombreuses recherches en raison des ses multiples applications potentielles. L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire de type (II-VI) non toxique en comparaison avec le CdS, semi-conducteur, photoconducteur, piézoélectrique et il peut servir de guide d'onde optique. C'est un cristal à structure hexagonale de type Wurtzite appartenant à la classe 6mm. Il a un grand gap de l'ordre de 3.3 eV et se caractérise par une coefficient de transmission de 90 % environ dans le spectre visible. Sa conductivité peut être contrôlée par les paramètres d'élaboration au moyen d'un dopage avec des impuretés habituellement les éléments du groupe III. En outre, les films de ZnO ont montré une bonne stabilité chimique contre le plasma d'hydrogène ce qui est important dans la fabrication des cellules solaires basés sur le Si-H. Les couches minces de ZnO peuvent tout aussi bien être employées en tant que fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires en plus de leur utilisation dans les varistors [1] et les sondes de gaz .

Des nombreuses techniques de dépôt ont été utilisées pour la fabrication des couches minces de ZnO, telles que l'ablation laser [2], RF magnétron Sputtering [3], la déposition en phase vapeur [4], le Spray pyrolysis [5] et le processus sol-gel [6,7], etc.

Le dopage de ZnO par des éléments appropriés peut améliorer ses caractéristiques optiques et accélérer la course pour ses applications pratiques. En particulier le dopage du ZnO par l'Aluminium modifie considérablement ses propriétés physiques .

Les nano cristaux d'oxyde de zinc (ZnO) ont reçus un intérêt particulier en raison de leurs performances distinguées en électronique, optique et photonique. Ce qui caractérise le semi-conducteur ZnO est surtout sa large bande interdite (3,37 eV) et sa grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV) à température ambiante.

Les propriétés physiques des nano cristaux dépendent de la taille et de la morphologie. Le ZnO a été élaboré sous différentes morphologies telles que les nano fils , les nano aiguilles ,les nanotiges [8].

Dans ce travail, les couches minces de ZnO/PMMA non dopées et dopées Al ont été préparées par la technique sol-gel associée à la technique de dépôt par centrifugation dite

«spin coating » sur des substrats en verre. Nous rapportons les résultats de l'étude structurale, et optique des poudres et des couches minces élaborées.

## **I-1) Introduction :**

Pendant des nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc (ZnO) se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement des nouvelles voies des recherches en optoélectronique, microélectronique, et spintronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples: grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau etc. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.

L'activité oxydes semi-conducteurs est centrée sur le ZnO et ses alliages. comme la plupart des autres filières des semi-conducteurs à large bande interdite, le ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé par la microélectronique à cause des différentes inconsolées dans la réalisation du ZnO de type p. L'étude de ce matériau a réapparue depuis une vingtaine d'années en, raison des ses propriétés fondamentales attractives. Des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie des films minces et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n au type p.

Le ZnO est un semi-conducteur à large gap, transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble des propriétés permettant son utilisation dans un certain nombre d'applications comme, par exemple, des varistances employées pour limiter des grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique poly cristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence , photoluminescence, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériel piézoélectrique et en spintronique[8].

A l'état nanométrique(le matériau est composé des quelques centaines d'atomes), ces propriétés sont beaucoup plus intéressantes que celles du massif. En effet, lorsqu'on diminue la taille d'un objet pour atteindre une taille nanométrique, les propriétés physiques des ces objets s'en trouvent modifiées. La synthèse de micro et nano systèmes est également un enjeu majeur au niveau industriel, où la course à la miniaturisation des systèmes est à vitesse de croisière [8].

## **I.2- L'oxyde de zinc massif :**

### **I.2 1. Propriétés cristallographiques du ZnO:**

Trois phases cristallographiques différentes existe pour le ZnO: la phase B4 (Würtzite), la

phase B3 (Zinc blende), et la phase B1 (Rock Salt) figure (1.1). La structure hexagonale Würtzite est thermodynamiquement stable à température ambiante. La structure Zinc blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. Alors que la structure Rock Salt (type NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10 – 15 GPa) est appliquée sur la structure Würtzite. Cette dernière est métastable et peut persister à pression atmosphérique.

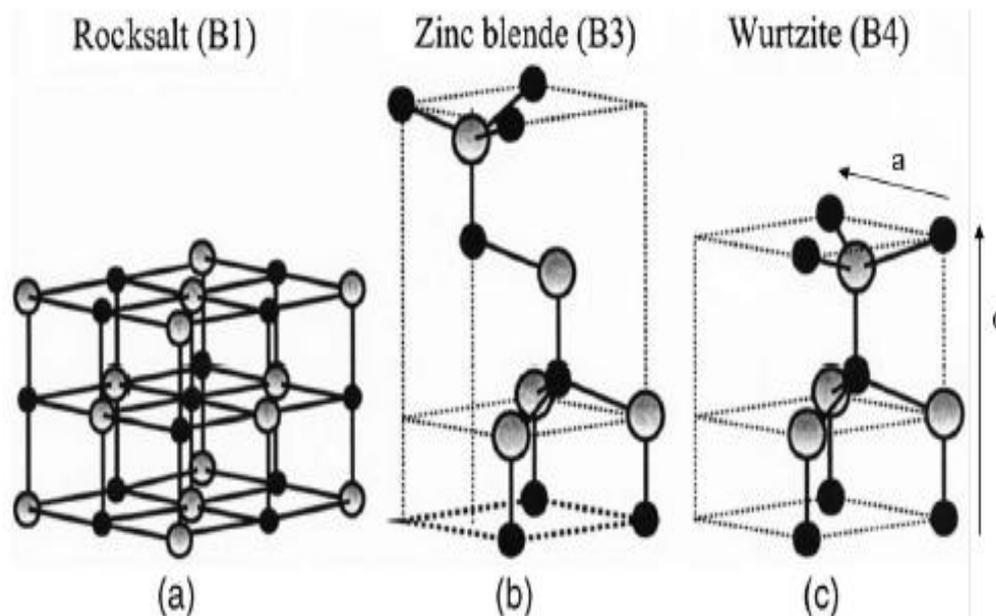


figure (1.1) – Structure cristalline de ZnO en phase a) NaCl ; b) Zinc blende ; et c) wurtzite. D'après Ozgur et al. [9]

La figure (1.2) représente la maille primitive de la structure hexagonale Würtzite ZnO dont les paramètres de maille sont  $a = 3,2498 \text{ \AA}$  et  $c = 5,2066 \text{ \AA}$ . la structure est décrite par deux réseaux type hexagonal compact; l'un de  $\text{Zn}^{+2}$  et l'autre de  $\text{O}^{-2}$  décalés d'un vecteur  $\mu = 0,379 c$ , qui correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux. Il en résulte une structure avec un empilement de tétraèdres  $\text{Zn}(\text{O})_4$  imbriqués les uns dans les autres.

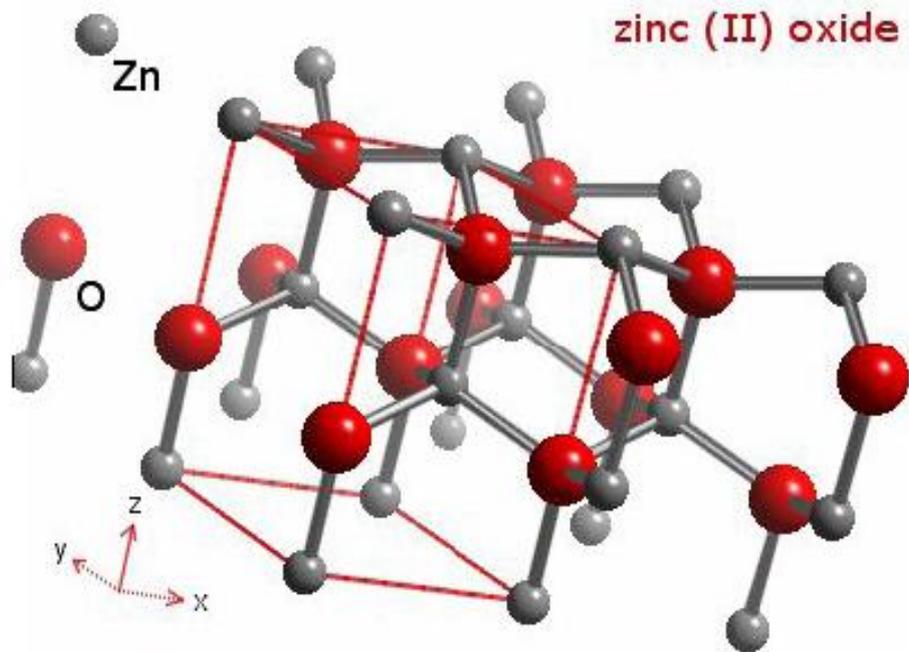


Figure (1.2): Structure cristallographique du ZnO (Wurtzite) [10].

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type wurtzite les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P63mc.

Zn : 0, 0,0 ; 1/3, 2/3, 1/2

O : 0, 0,  $\mu$ ; 1/3, 2/3,  $\mu+1/2$  avec  $\mu=0,375$

Les atomes d'oxygène sont disposés suivant un réseau hexagonal (La maille élémentaire comprend deux côtés  $a=b$  séparés par un angle de  $120^\circ$  et les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant les mêmes arrangements que les atomes d'oxygène. La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :

O : (0, 0,0) ; (2/3,1/3,1/2) et Zn : (0, 0,3/8) ; (2/3,1/3,7/8). Chaque atome de zinc est entouré de 4 atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et vis versa figure (1-2).

La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau  $a$ ,  $c$  et  $u$  ;  $a$  étant le côté d'un losange constituant la base,  $c$  le côté parallèle à l'axe  $oz$  et  $u$  est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion  $O^{-2}$  et du cation  $Zn^{+2}$ .

Dans le tableau (I-1), on présente un récapitulatif de quelques caractéristiques structurales de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans

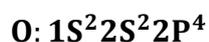
le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [11], laissant des espaces vides de rayon 0.95Å. Il est possible que dans certaines conditions des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi conductivité de photoconductivité, de luminescence ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide.

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

Tableau I.1 les caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc.

### I.1.2. Propriétés électroniques:

On rappelle que les structures électroniques de bande d'oxygène et du zinc sont :



Lorsque **Zn** et **O** se lient dans le matériau ils forment un semi-conducteur.

La largeur de la bande interdite pour le ZnO (différence énergétique entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence) est de 3.37 eV à la température ambiante [12-13]. Cette valeur varie avec la température.

Lorsqu'on introduit des atomes étrangers, ils peuvent occuper les places de **Zn**, de **O** ou se mettre en position interstitielle (entre deux atomes du réseau). De même, sans le dopage les

atomes en excès de Zn peuvent aussi se mettre en positions interstitielles ( $Zn_i$ ). Dans le réseau de ZnO, il y a aussi des places vacantes (non occupées) de l'oxygène. On appelle ces imperfections «défauts de structure ». Leurs énergies sont toujours situées dans la bande interdite. Le dopage ou les défauts intrinsèques jouent un rôle très important dans les caractéristiques des semi-conducteurs. Ils peuvent modifier considérablement leurs propriétés pour obtenir des matériaux à paramètres ajustés pour les applications particulières en modifiant simplement les caractéristiques du dopant (type, nature, température, concentration, technique de dopage, etc.) [14].

Le tableau suivant résume quelques propriétés électriques de ZnO :

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 300°K	$3.4 \pm 0.02$
Type de conductivité	N ou P
Masse effective des électrons	$0.28m_0$
Masse effective des trous	$0.6m_0$
Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Résistivité maximale	$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$

Tableau. I.2. Quelques propriétés électriques de ZnO [15].

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [16].

Dans l'oxyde de zinc, il existe deux types d'imperfection dans le réseau cristallin de ZnO responsables de la conduction de type n observée dans le matériau. La première imperfection est intrinsèque (atome de Zn en position interstitielle  $Zn_i$  et lacune d'oxygène  $V_o$ ), la deuxième est intentionnelle (dopage).

La détermination de la résistivité est une étape importante dans la caractérisation électrique des matériaux. Les chercheurs [17, 18, 19, 20, 21] ont montré que dans le cas des semi-conducteurs, la résistivité est influencée par plusieurs paramètres tels que la température de recuit des échantillons et le taux de dopage.

M. Sahal [22] a étudié la variation de la résistivité des films de ZnO : Al en fonction de la concentration du dopant (Al) (Figure (1.5)).

Il a remarqué que la résistivité des échantillons diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant aluminium et atteint sa valeur minimale de à une concentration de 2% d'aluminium, ensuite elle augmente de nouveau.

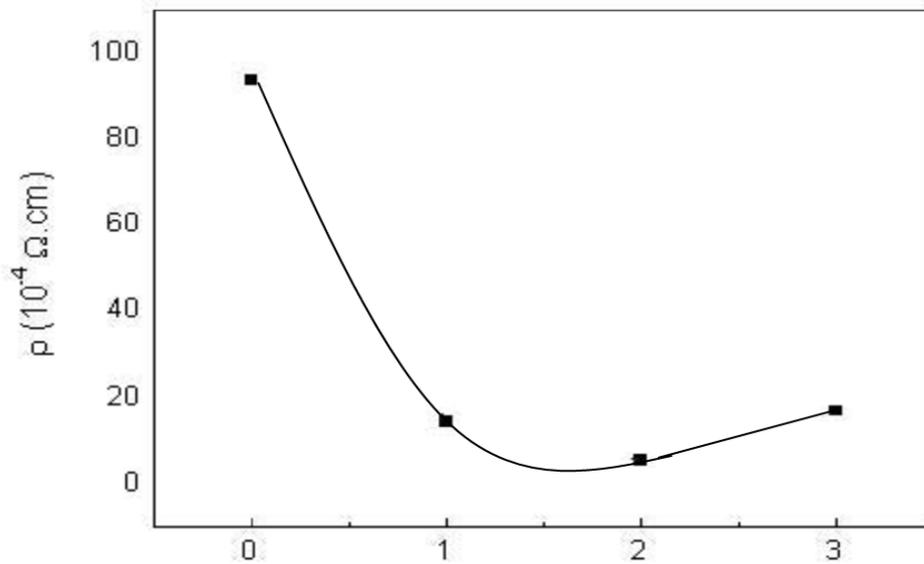


Figure (1.5): Résistivité électrique des films de ZnO : Al en fonction de la concentration du dopant (Al) [23].

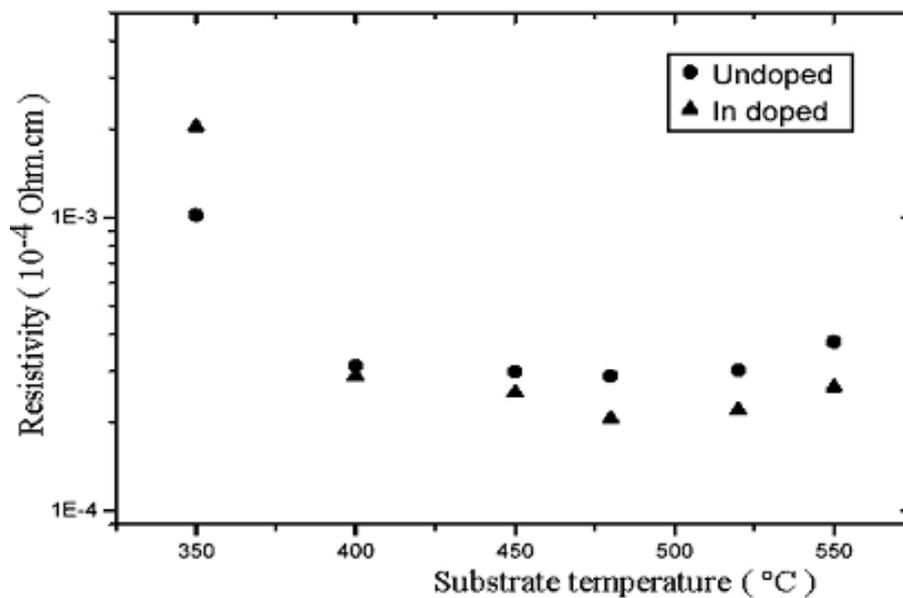


Figure (1.6): Résistivité électrique des films de ZnO pur et de ZnO : In en fonction de la température de recuit [24].

### I.2.3. Propriétés optiques :

Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau a la qualité d'un diélectrique. Le cas échéant le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs les deux contributions sont importantes.

La première correspond au seuil d'absorption inter bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite.

L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un indice de réfraction égale à 2. il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolet.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3,4$  eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs différentes bandes de photoluminescence ont été observées.

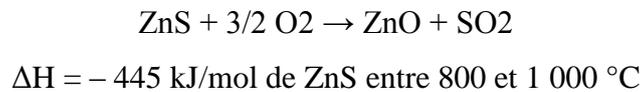
Elles vont du proche UV ( $\lambda=350$  nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de  $\lambda=550$  nm). En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs.

L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande.

### I.2.4. Propriétés chimiques:

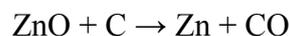
L'oxyde de zinc pur se trouve sous forme de poudre blanche. Le ZnO cristallin est thermo chromique, changeant du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à l'air et redevenant blanc par le refroidissement. Ce changement de couleur est causé par une faible perte d'oxygène à des températures élevées [25]. Pour garder la transparence, et donc des bonnes propriétés optiques, il faut donc éviter l'utilisation à très forte température. L'oxyde de zinc s'obtient par

transformation du sulfure de zinc. Cette transformation se fait par une réaction exothermique, si bien qu'une fois amorcée l'opération se poursuit sans apport extérieur de chaleur :



L'oxyde de zinc pur est donc facile à obtenir et à faible coût ce qui est avantageux si l'on envisage une utilisation en industrie.

ZnO se décompose en vapeurs de zinc et d'oxygène à environ 1975 ° C ce qui reflète sa grande stabilité. Par contre le chauffage (à environ 950°C) en présence de carbone implique la réduction de l'oxyde contenu dans le métal, ce dernier étant plus volatile que l'oxyde.



Néanmoins la température à laquelle se produit cette transformation reste largement supérieure à la température d'utilisation, le ZnO est donc stable dans le cas d'applications dans les cellules solaires ou autres.

### **I.2.6. Propriétés catalytiques:**

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

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre des réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols .

Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre. Des travaux plus récents étudient des nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre  $\text{NH}_3$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  par activation ultrasonique en milieu aqueux .

L'oxyde de zinc présente un ensemble des propriétés physiques susceptibles d'aboutir à des nombreuses applications dans le domaine de la photonique et de l'optoélectronique .

L'oxyde de zinc possède aussi des propriétés catalytiques , notamment avec des réactions d'oxydation et de déshydrogénation . En particulier, ses poudres en suspension dans l'eau sont un catalyseur pour les réactions : de l' oxydation de l'oxygène en ozone, de l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, de la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène et aussi de l'oxydation des phénols.

Ces propriétés catalytiques dépendent essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin qui agit sur son énergie de surface, et du dopage du semi-conducteur.

### **I.3- Les nanoparticules de ZnO :**

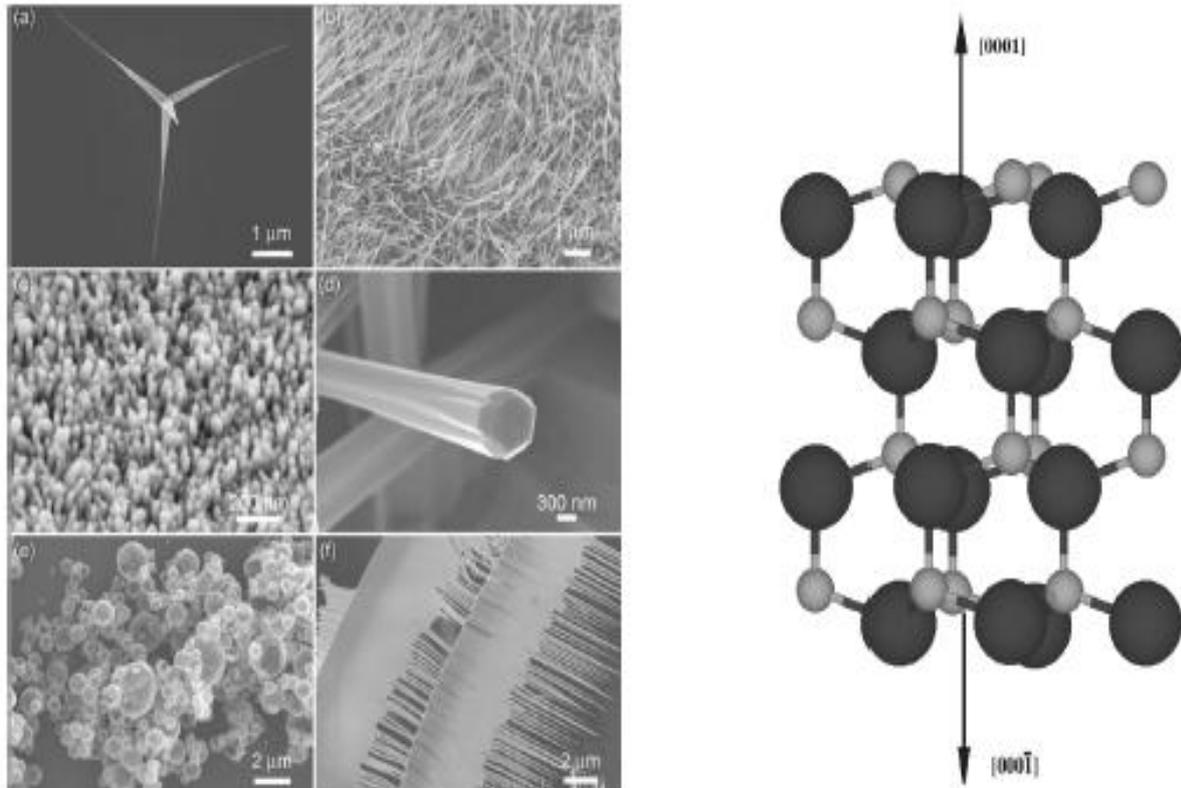
#### **I.3-1- Propriétés structurales:**

Lorsque la taille d'un matériau atteint les dimensions nanométriques, les propriétés physiques changent considérablement sous l'effet du confinement quantique induit par la diminution de taille.

Le ZnO constitue probablement la famille des nanostructures la plus riche de tous les matériaux.

Outre les couches minces 2D, les nano piliers 1D et autres nanoparticules 0D, il existe un grand nombre de nanostructures de ZnO exotiques comme les nano rubans ,les nano tétrapodes, les nano roses des sables, nano hélices, etc... Ces structures peuvent être obtenues par voie physique grâce à différentes méthodes de synthèse telles la MOCVD, la MBE, la CVD etc..., Quelques exemples de nanostructures de ZnO sont présentés sur la figure (1.9) il est intéressant de constater que la plupart de ces nanostructures sont fortement anisotropes. Cette anisotropie est due à la présence de plan de charge selon les direction  $(000\mathbf{1})$  et  $(000\bar{\mathbf{1}})$  ,respectivement chargés négativement et positivement. l'existence des tels plans est déstabilisante pour l'édifice considéré à cause du fort moment dipolaire qu'ils induisent.

Afin de minimiser leur énergie les nanostructures vont chercher à ne pas présenter de tels plans, ce qui a pour effet une croissance anisotrope selon l'axe c pouvant mener à des structures en hélices ou en piliers Ce type de mécanisme est le même que celui mis en jeu lors de la croissance de nano cristaux de NaCl qui ne présentent que des plans libres (100) neutres. Ces plans de charges peuvent se stabiliser selon divers mécanismes impliquant une reconstruction de surface ou l'adsorption d'une molécule telle CO ou H. [26]



**Figure (1.9)– A gauche sont illustrés différents types des nanostructures : a) Tétrapodes, b) nano-aiguilles, c) nano piliers, d) coques, e) nanopilliers facettés, f) rubans/peigne. [27]**

### **I.3-2- Propriétés optiques:**

Les propriétés d'émission des nanoparticules de ZnO dépendent fortement de la méthode de synthèse employée. Car, ces propriétés sont associées à des défauts de surface. Récemment, on a mis au point une nouvelle méthode de synthèse par voie organométallique pour la préparation à température ambiante des nanoparticules de ZnO cristallines de taille et de forme contrôlées lorsque la taille des particules de ZnO diminue fortement un décalage aussi bien de l'absorption que de l'émission vers la haute énergie est observé. C'est ce qui peut expliquer l'observation d'une émission soit jaune, soit bleu ou encore blanche, correspondant à la superposition des deux premières.

Les propriétés optiques peuvent être largement modifiées par la nano structuration. Cependant compte tenu de la faible extension spatiale de l'exciton (2,3 nm), les modifications dues aux effets quantiques des tailles ne sont accessibles qu'à des tailles inférieures à 10 nm. Les propriétés de luminescence liées aux défauts vont elles aussi être influencées indirectement par la nano structuration.

En effet, certains défauts cristallins, et particulièrement ceux dont l'extension spatiale est de l'ordre de plusieurs nanomètres, comme les dislocations ou les défauts d'empilements, seront logiquement influencés par la nano structuration. à l'inverse, la part importante de surface disponible sur les échantillons nanostructures constitue un réservoir des défauts dont le nombre et le type dépendent de la qualité de la surface considérée. L'influence de la nano structuration sur les défauts constitue donc un subtil équilibre entre la création de défauts en surface et la passivation des défauts étendus en volume dont le résultat n'est pas connu à l'avance . [28]

### **I.3-3- Propriétés électriques et électroniques:**

Les propriétés électriques de ZnO deviennent intéressantes lorsqu'on passe du massif à l'échelle nanométrique. En générale, les propriétés électroniques des nanoparticules sont profondément modifiées et dépendent de la taille, de la forme et de l'état de surface des nanomatériaux. Les nanoparticules de ZnO présentent un intérêt dans des nombreux domaines comme l'élaboration des capteurs photosensibles dans l'ultraviolet des capteurs chimiques ou de laser émettant dans l'ultraviolet.

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

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

-L'apparition des transitions électroniques d'énergie discrètes au lieu de la structure de bande habituelle.

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

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

#### I.4- Les applications de ZnO:

<b>a-Les applications de ZnO massif:</b>	<b>b-Les applications des nanoparticules de ZnO:</b>
<p style="text-align: center;"><b>-Fabrication des:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Peintures</li> <li>-Diodes lasers UV</li> <li>-Cellules photovoltaïques[29].</li> <li>-Des traceurs biologiques</li> <li>-L'alimentation du bétail</li> <li>-L'industrie pharmaceutique</li> <li>- L'industrie du caoutchouc et les plastiques</li> <li>-Dispositifs à onde acoustique de surface               <ul style="list-style-type: none"> <li>-Capteurs à gaz conducteurs [30]</li> <li>-Diodes électroluminescentes [31]</li> <li>- Cellules solaires basés sur le Si-H[31]</li> <li>-Sondes de gaz[31]</li> </ul> </li> <li>-Fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires[31]</li> </ul>	<p style="text-align: center;"><b>- Fabrication des:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Céramique</li> <li>-Produits alimentaires(additif)</li> <li>-Fabrication du béton. (additif)</li> <li>-Protection contre les rayons ultraviolets</li> <li>-La protection de dispositifs électroniques[32]</li> <li>-Crèmes solaires.</li> <li>-Caoutchouc et des cigarettes.</li> <li>-Réacteurs photo catalytiques [33]</li> <li>- Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote .</li> </ul>

***1.5-Conclusion:***

Dans ce chapitre nous avons revu les propriétés et l'applications les plus intéressante de ZnO tel que les propriétés cristallographiques, optiques , électriques et nous avons conclu que l'oxyde de zinc existe sous trois formes : massif, couche mince et nano poudre .Il est piézoélectrique, très conducteur, bon absorbant, catalyseur, non toxique .

**II -METHODES D'ELABORATION:****II -1- Introduction:**

Il existe plusieurs techniques de préparation des couches , Le choix de la technique est basé sur les applications envisagées. Cependant, ces techniques peuvent être classées en deux groupes:

▷ Les techniques des dépôts par voie sèche , comme le dépôt physique en phase vapeur (PVD: physical vapor deposition ) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD: chemical vapor deposition).

Cette famille fait partie des dépôts sous vide. Les couches sont formées par la condensation de matière préalablement évaporée ou pulvérisée. L'évaporation du matériel source peut être d'origine thermique, de a un bombardement d'électron. Grâce à cette méthode, on peut déposer des métaux, des alliages ou des céramiques. Les couches sont formées par la condensation de gaz qui réagissent ou se décomposent à la surface du substrat.

▷▷Les techniques de dépôts par voie humide ( nécessitant l'utilisation d'un liquide), comme par exemple: le procédé électrochimique, le procédé sol gel.

Les couches déposées peuvent être simples (Si, Zn,...) ou composées ( $SiO_2$ , ZnO,  $TiO_2$ ,....) .

**II -2- Méthodes d'élaborations des nanomatériaux :****II- 2-1- Evaporation thermique:**

C'est évaporation par effet Joule: (figure II.1). Pour cette méthode le matériau source à déposer est placé dans un creuset qui peut être chauffé sous un vide, soit par résistance ou par un faisceau d'électron jusqu'à l'obtention de la phase vapeur qui va être déposée sur le substrat[34].

Cette méthode est la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent, Il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur.

Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet d'évaporation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons.

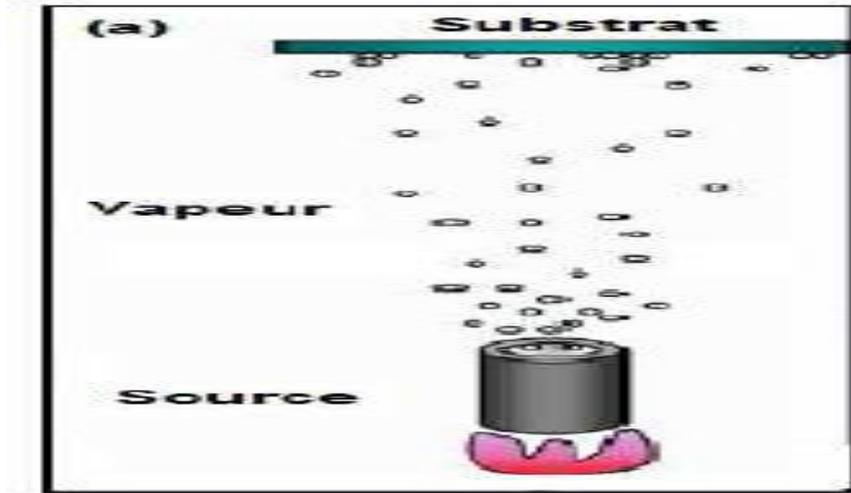


Figure II.1. Principe de l'évaporation thermique.[34].

### II- 2-2- Ablation laser :

L'Ablation Laser:(figure II.2) est une technique, mise au point au CEA (France) dans le milieu des années quatre-vingts, et qui peut dans certains cas, être adaptée à la production des nanomatériaux. Cette technique utilise des photons de grande énergie engendrés par une source laser pour produire des particules nanométriques de taille comprise entre 2 - 100 nm.

Un faisceau laser pulsé (dans le cas de cette étude un laser excimere KrF ( $\lambda = 248$  nm) de haute énergie ( $\sim 20$  mJ) est focalisé sur une cible (à base de poudre de ZnO(5N) comprimée et frittée). La cible est située dans une enceinte sous vide (typiquement  $<10^{-5}$  Torr).

Sous l'effet des impulsions du laser (entre 0.1 et 100 Hz), les constituants de la cible vont être ablatés et forment ainsi un plasma qui est projeté dans une direction perpendiculaire à la surface de la cible. Les constituants de la cible vont ainsi être déposés sur le substrat situé en face d'elle.

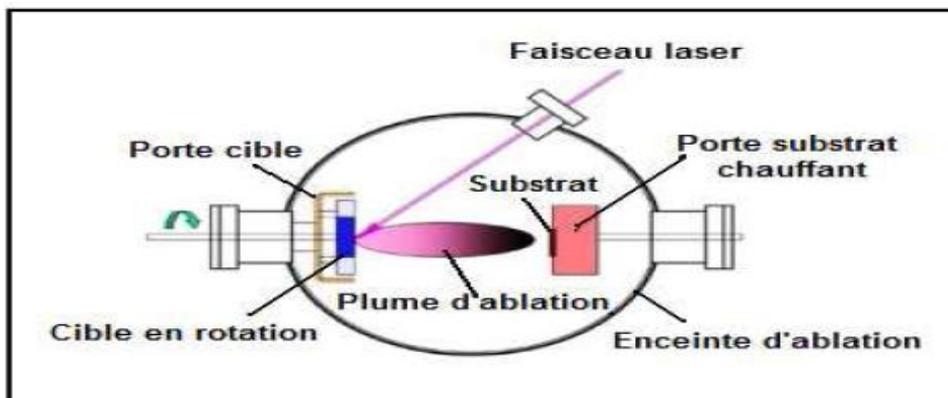


Figure II.2- Procédé d'ablation laser

### II- 2-3- La pulvérisation cathodique:

Dans cette méthode (Figure II.3), le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (en général de l'Argon) à basse pression dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz. Les ions ainsi obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer (cible). Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive.

L'avantage de la méthode de pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphère contrôlée. Cependant, le coût trop élevé de l'installation associé à un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une méthode moment utilisée dans la synthèse des nano substances.[34]

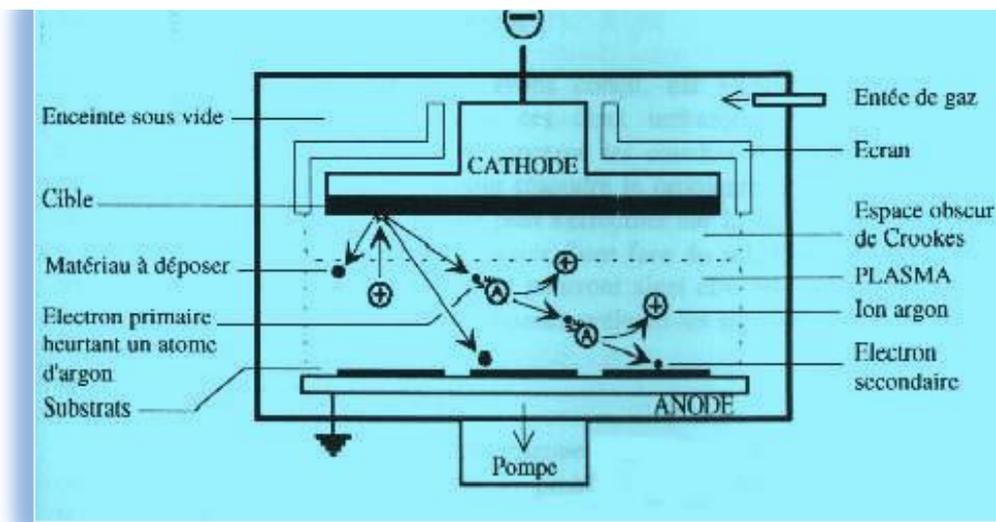


Figure II.3

### II- 2-4- Epitaxie par jet moléculaire EJT:

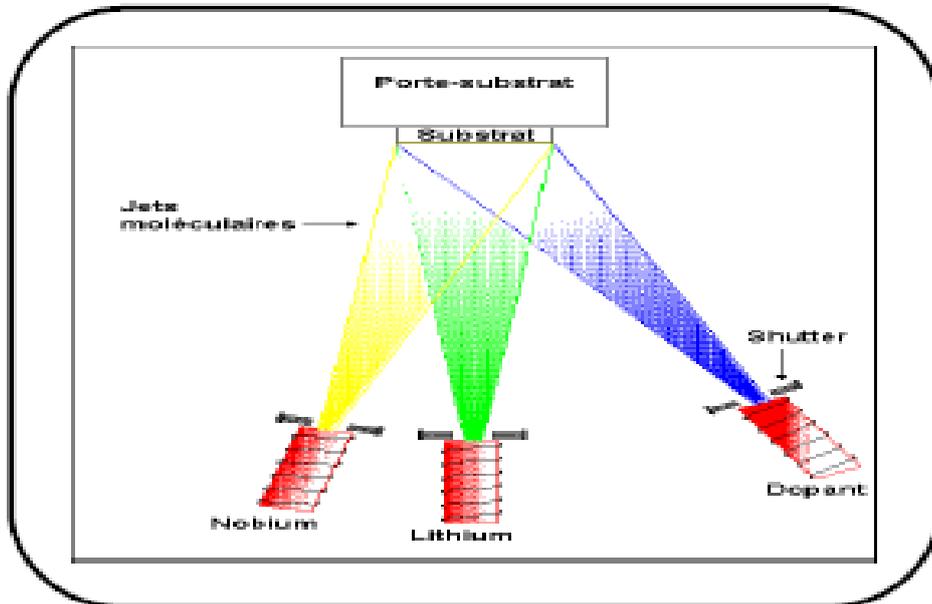
L'épitaxie par jet moléculaire nécessite des conditions de vide très poussé. Les atomes qui constituent les couches sont bombardées sur le substrat sous forme d'un flux gazeux à grande vitesse, il se déposent de manière préférentielles d'où le terme épitaxie.

Elle permet de contrôler la vitesse de croissance et de faire des profils graduels de dopage, la rugosité obtenue peut être inférieure à 1 nm.

A l'origine, le vide relativement poussé de la technique (10<sup>-10</sup> Torr) entraînait souvent une déficience en oxygène dans les oxydes déposés.

Depuis, cette technique est assistée par oxygène et aboutit à des résultats très intéressants.

On lui confère de nombreuses sources (à effusion thermique, à gaz, à bombardement électronique, à filament, électrochimique et ions). Figure (II.4)[35].



La figure II.4. Schéma de la méthode de dépôt par EJT. [35].

### II- 2-5-Elaboration par des procédés mécaniques:

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

Les paramètres qui influencent la nature des produits obtenus par mécano synthèse sont la masse des billes (énergie des chocs) le rapport nombre de billes/masse de poudre (fréquence des chocs), la dureté relative de la poudre par rapport à celle des billes et des parois du dispositif (taille finale des grains). La nature des gaz et la température influencent également de manière importante la composition du produit final. [36]

### II- 2-6- Elaboration de nano poudres par SPVD:

Le procédé SPVD (Solar Physical Vapor Deposition) est basé sur le principe de vaporisation-condensation qui est une technique de PVD (Physical Vapor Deposition), utilisant un four solaire (Odeillo, France).

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

des gaz oxydants, réducteurs ou inertes.

Ce réacteur est placé au foyer du miroir parabolique sous un flux solaire important. La température peut atteindre 3000°C en un temps très court au niveau du foyer. [36]

### II- 2-7- pyrolyse par Spray:

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat (figure II.5) [37]

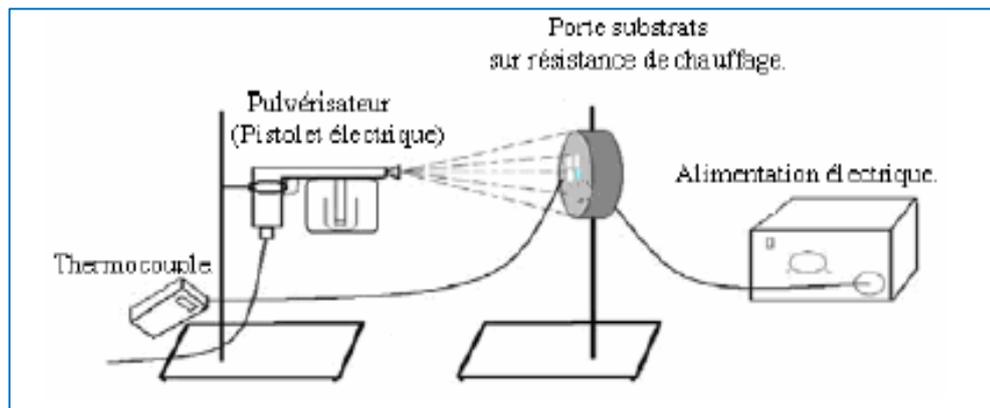


Fig. II.5. Dépôt par Spray-Pyrolyse : Pulvérisation par un système pneumatique classique[37].

### II- 2-8- La méthode Sol-Gel:

#### II- 2-8- 1- Définitions et historique:

Historiquement, la première description de la synthèse « sol-gel » remonte à 1845 lors de la découverte de la « conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide » par le chimiste français J. J. Ebelmen . Il fit réagir le  $\text{SiCl}_4$  avec l'éthanol pour former le tétra éthyle ortho silicate (TEOS), l'un des précurseurs couramment utilisé de nos jours lors de la synthèse de matériaux par voie sol-gel [38]. Cependant, il a fallu attendre près d'un siècle pour que le procédé soit repris et utilisé par l'industrie verrière.

Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939 par la société allemande Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseur.

Beaucoup d'autres produits ont suivi comme des revêtements antireflets, des vitrages autonettoyants, des revêtement résistants à la rayure ou à la corrosion. Ainsi, la méthode sol-gel a connu un essor considérable qui s'étend encore dans plusieurs domaines technologiques en particulier l'optique, l'électronique, les biomatériaux et la catalyse [39]. On peut ainsi via ce procédé sol-gel aussi appelé « chimie douce différentes formes (monolithes de verres ou des ceramiques, fibres, composites, gels poreux ou même», élaborer une grande variété des matériaux sous branes, films ou couches minces, poudres...) (figure II.6).

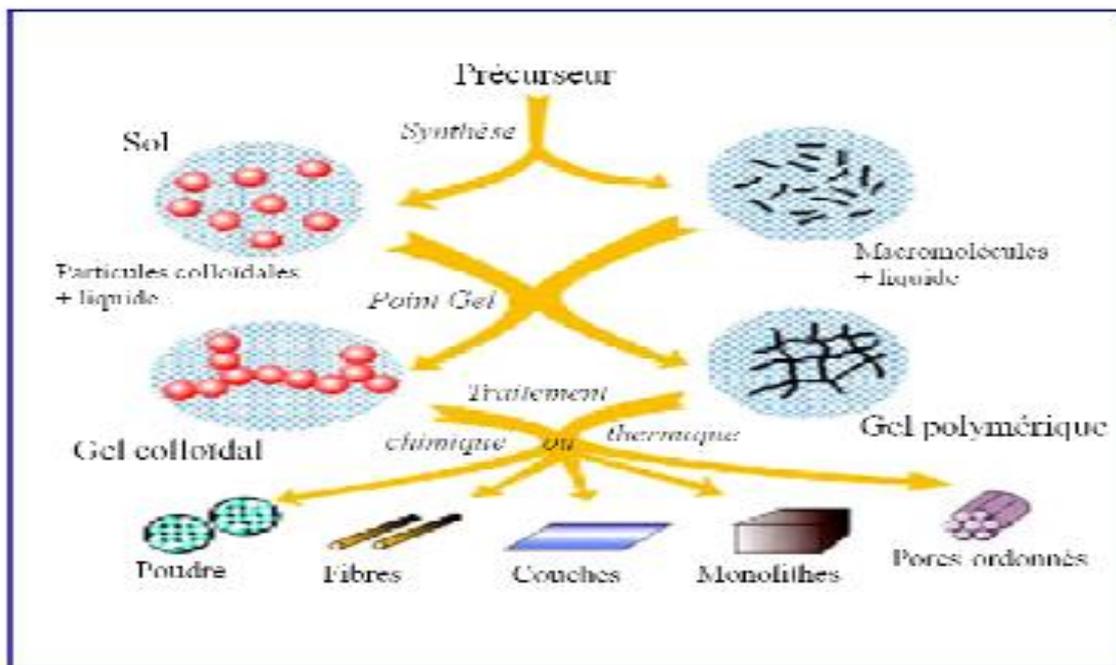


Figure II.6. Les divers matériaux dérivés du procédé sol- gel.

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité tant de matériaux que de mise en forme a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique les biomatériaux. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et stœchiométriques.

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est le suivant :

une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide un ensemble des réactions chimiques (de type polymérisation) le plus souvent à température ambiante. La

technologie sol-gel peut, en outre être avantageusement mise à profit pour immobiliser des structures organiques (catalyseurs, pigments enzymes...). Deux voies d'immobilisation peuvent être exploitées par cette technique :

1- l'immobilisation physique où le catalyseur est « encapsulé » dans la matrice inorganique lors de la formation du gel.

2- une véritable immobilisation chimique via un greffage sur le squelette inorganique par une liaison covalente. Dans ce cas, il faut veiller à ne pas modifier les propriétés (catalytiques) de la molécule à greffer. Un sol est défini comme une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. Un gel est définie comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans le réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau on parle d'un aqua gel ou hydrogel. Si c'est de l'alcool on parle d'alcogel.

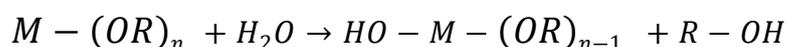
La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des alcoolates « alcoxydes » de formule  $M(OR)_n$  (où M est un métal par exemple Si ou Zr, et R un groupe organique alkyle  $(C_nH_{n+1})$ ). C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie appelé « gel ».[40]

## II- 2-8- 2- Réactions chimiques:

La méthode sol-gel est basée sur deux réactions chimiques : l'hydrolyse et la condensation des précurseurs .

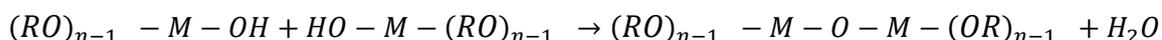
### II- 2-8- 2-a -RÉACTION D'HYDROLYSE:

Hydrolyse des groupements alkoxy du précurseur avec création de groupement alcool (M-OH). La réaction d'hydrolyse peut être catalysée aussi bien par un acide qu'une base.

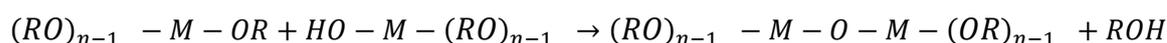


### II- 2-8- 2-b -RÉACTION DE CONDENSATION-POLYMERISATION:

A partir de deux groupement alcool la de condensation des chaînes avec création d'eau en créant des ponts M-O-M .



La condensation entre un produit hydrolysé et une fonction éthoxy se fait avec formation d'alcool .



Ces ponts M-O-M sont les unités de base du polymère organique.

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions et par conséquent, détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit).

Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction et par suite la viscosité dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration :

- 1- LA TEMPÉRATURE.
- 2- LE CHOIX DE L'ALCOXYDE ET DE SA CONCENTRATION.
- 3- LE SOLVANT.
- 4- LE TAUX D'HYDROLYSE.
- 5- LE PH DU SOL (CHOIX DU CATALYSEUR).

Les principales étapes de l'élaboration d'un matériau sol-gel sont présentées sur les figures II.7 et II.8.

La première étape consiste en une solution liquide qui contient des alcoxydes métalliques partiellement dissous dans un solvant (a).

L'adjonction d'eau (1) entraîne l'hydrolyse et les réactions de polymérisation. Il se forme des oligomères et des polymères en solution (b) (Figure II.7.).

En réagissant entre eux - c'est-à-dire en se condensant (2) - on peut obtenir un gel (c). Au niveau moléculaire les réactifs restants et les espèces non liées au gel peuvent toujours diffuser et réagir (polymérisation dépolymérisation et greffage au réseau).

En vieillissant le gel se densifie et se contracte car les réactions de condensation continuent (3). Par greffages successifs le gel devient plus dense (d) et on peut observer une expulsion du solvant phénomène appelé « synérèse ».

	Sol	Formation du gel	Gel
Solution acide			
Solution basique			

Sol : dispersion des polymères organométalliques (taille 1-100 nm)

Figure II.9. : Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse[40]

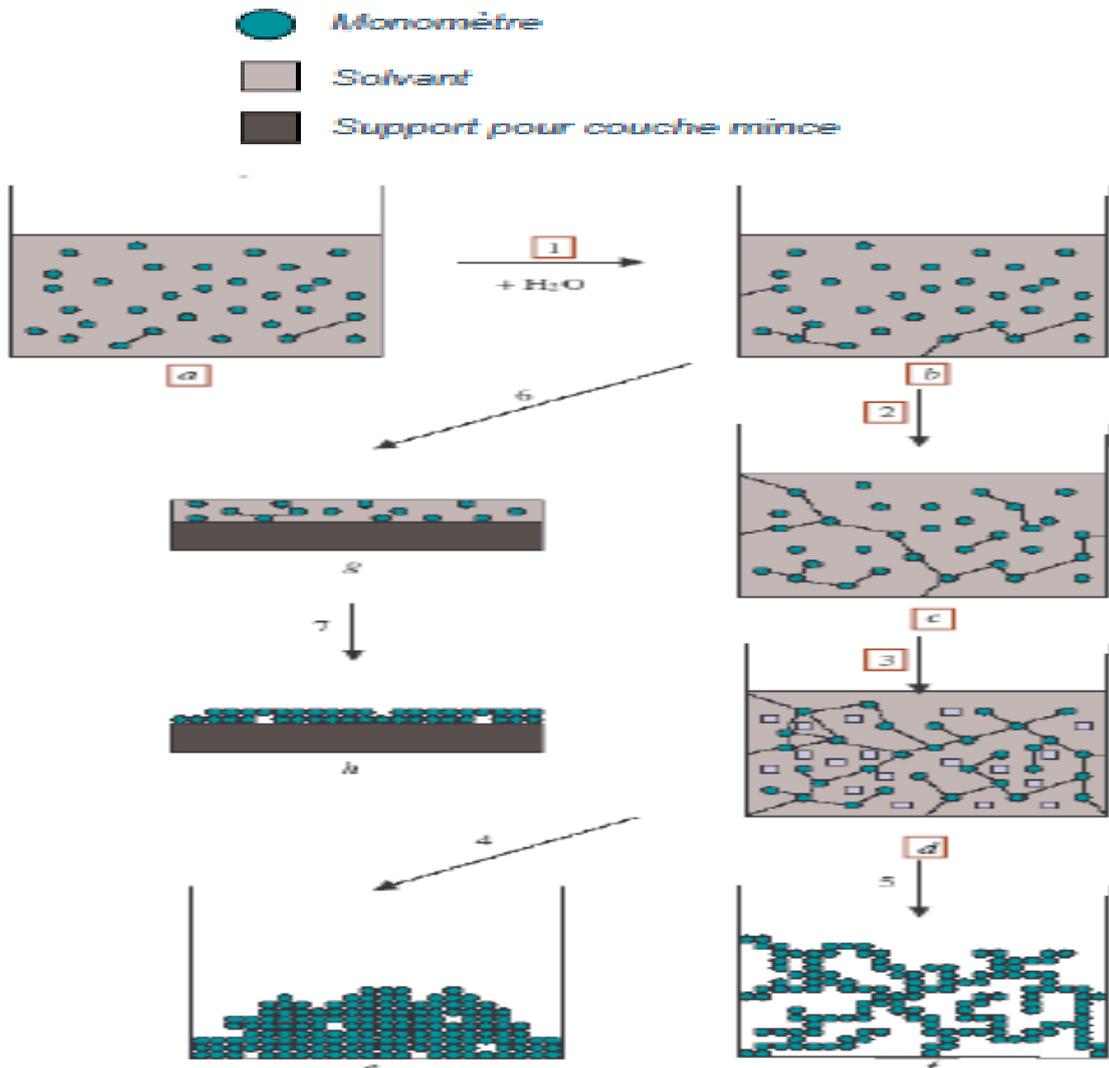


Figure II.7. Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel[41]

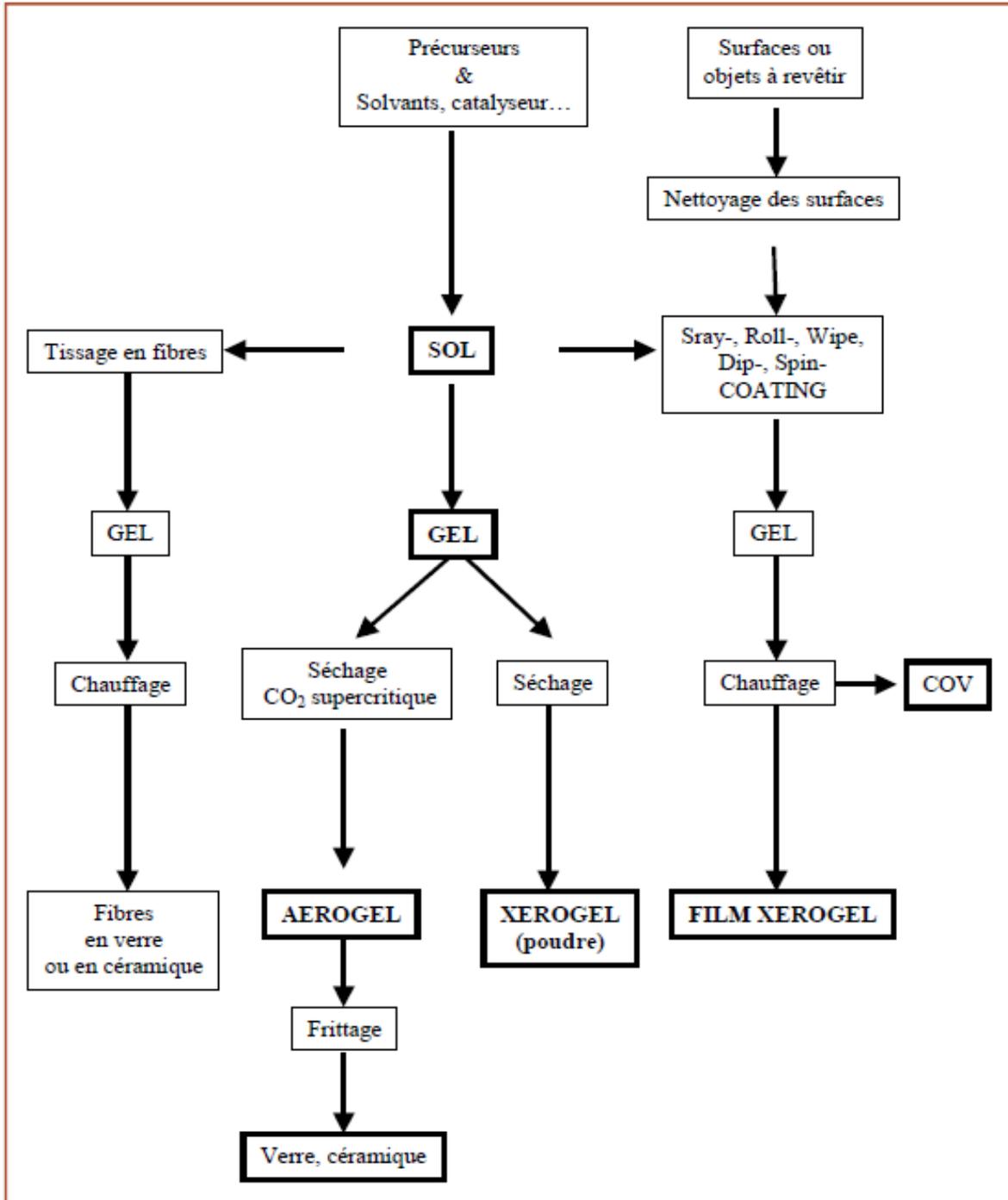


Figure II.8. Principales étapes d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel.[41]

Il existe une multitude des méthodes de déposition des solutions. L'utilisation de l'une ou l'autre solution dépendra très fortement de la nature, la taille et la forme des substrats à recouvrir.

Les différentes méthodes sont présentées ci-dessous:

Tout comme une peinture, la solution sol-gel peut être appliquée simplement par l'intermédiaire d'une brosse, d'un rouleau ou d'un spray. Ces méthodes sont bien adaptées pour le revêtement des surfaces rugueuses. Cependant, elles ne permettent pas sauf dans le cas de spray automatisés d'obtenir des épaisseurs régulières pour celle on utilise:

1-LE DIP-COATING OU « TREMPAGE-TIRAGE ».

3- LE FLOW COATING.

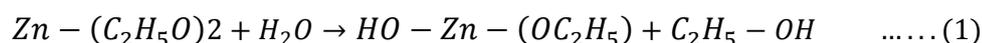
2- LE SPIN COATING OU LA « TOURNETTE »[41]

### II- 2-8- 3- Processus réactionnels intervenant dans la formation du ZnO:

Par définition, l'état colloïdal est un état de la matière semi liquide. Une solution colloïdale est une dispersion de la matière dans un liquide (solvant). L'obtention d'une telle solution est régie par un phénomène de solvation. La solvation est une proche association entre les molécules du solvant et les molécules ou les ions du soluté. La stabilité d'une solution colloïdale résulte de l'équilibre entre les interactions attractives et répulsives qui s'exercent entre les particules.

Le principe de la méthode sol-gel est tout autre. Ce procédé fait appel à des précurseurs moléculaires en solution qui se transforment progressivement en un réseau d'oxydes par des réactions de polymérisation .

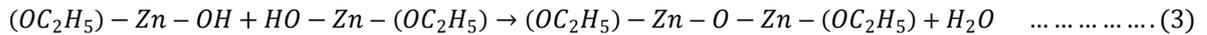
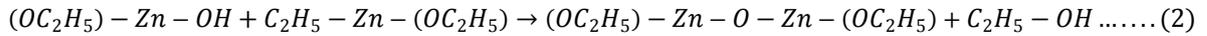
La solution de départ est constituée d'un précurseur généralement un alcoxyde métallique, dans notre cas c'est le  $Zn - (OC_2H_5)_2$ . Les réactions intervenant dans la formation de l'oxyde de zinc sont l'hydrolyse et la condensation L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux ions  $H^+$  et  $OH^-$  provenant de la dissolution de l'eau L'hydrolyse de l'alcoxyde  $Zn - (C_2H_5O)_2$  va s'accompagner d'une consommation d'eau, d'une libération d'alcool et de la formation des groupement hydroxyles ( $HO - Zn(-OC_2H_5)$ ) comme le montre la réaction chimique suivante :



Durant la condensation, certains groupements hydroxyles ( $HO - Zn - (OC_2H_5)$ ) générés au cours de l'hydrolyse réagissent entre eux en donnant une molécule d'eau (réaction 3 dite réaction d'oxolation), alors que d'autres réagissent avec des molécules d'alcoxyde  $Zn(-OC_2H_5)$  qui n'ont pas encore réagi en donnant une molécule d'alcool (réaction 2 dite réaction d'alcoxolation) Les deux réactions d'oxolation et d'alcoxolation entraînent

la création des ponts  $(OC_2H_5) - Zn - O - Zn - (OC_2H_5)$  où chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes de Zinc.

À température ambiante, ces réactions s'écrivent:



Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation il y a création d'amas polymériques dont la taille croît avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (taille critique) la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol-gel. A partir de ce point, l'amas continue à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petits. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées les réactions d'hydrolyse et de condensation s'achèvent et le gel est formé. [42]

#### II- 2-8- 4 - Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel:

##### ➤ Les avantages du procédé sol-gel:

- Un faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- Une mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- Obtention des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- Une grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- Un Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- Une réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

##### ➤ Les limites du procédé sol gel :

- Un coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- Une maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- Une manipulation d'une quantité importante de solvants.
- L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui

multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court-circuit lors des tests électriques. [43]

***II-3- Conclusion:***

Dans ce chapitre nous avons présenté quelques méthodes les plus importantes et les plus utilisées pour l'élaboration des nano poudres et des couches minces, nous avons ensuite décrit la technique sol-gel qui est utilisée dans ce travail.

**III ) TECHNIQUES DE CARACTERISATION:**

**III.1) Caractérisation structurales:**

**III.1.1 )Introduction:**

Pour caractérisation la structure des nano poudres de ZnO ,nous avons utilisé principalement la diffraction des RX qui est une méthode d`analyse des structures basée sur la diffusion élastique des RX par les structures cristallisées .

L`appareillage utilisé est un diffractomètre de marque:<Philips.....>.La longueur d`onde utilisée est celle de la raie  $k_{\alpha}$  du cuivre de valeur  $\lambda_{k_{\alpha}}=1.542 \text{ \AA}$  .

**III.1.2- Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille:**

A partir de la position angulaire des raies dans le diagramme expérimental de diffraction et par comparaison avec des abaques théoriques traçant la fonction  $\log(d_{hkl}) = f\left(\frac{c}{a}\right)$  les différentes plans de deffraction (hkl) sont identifiées Ceci permet alors d`identifier la nature du réseau de BRAVAISE, de calculer les paramètres **a**, **b** et **c** du réseau et de les comparaison avec les valeurs théoriques répertoriées dans la base de donnée ASTM . Dans notre cas où le réseau est de type hexagonal .

La relation entre les distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  et la paramètres du reseau est la suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \dots (III - 1).$$

**III.1.3- Détermination de la taille des grains :**

La taille des gains de nos poudres a été déterminée en utilisant la relation de Scherrer [44] suivante :

$$G = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \dots \dots \dots ( III -2).$$

Où : **G** représente le diamètre des grains supposés sphériques,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau utilise,  $\theta$  la position angulaire de la raie et  $\beta$  largeur à mi-hauteur exprimées en radians (Figure III.1).

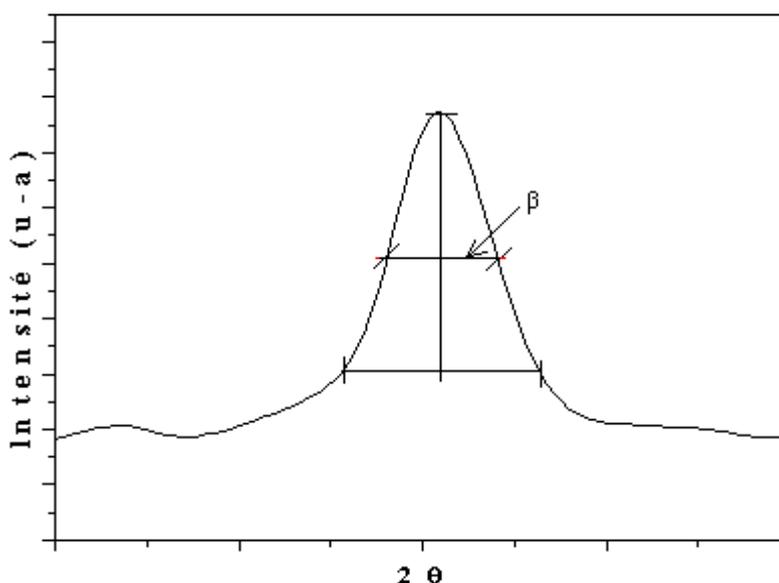


Figure III.1 illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X[44]

#### III.1.4) Analyse des contraintes à l'intérieur des couches:

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement  $\Delta\theta$  des positions angulaires des raies de diffraction par rapport à celles d'un cristal non contraint. Ces variations des positions angulaires se traduisant directement sur les valeurs des paramètres de maille  $a$  et  $c$  tirés à partir de la relation III-1.

En effet l'utilisation de la raie (002) permet de calculer la valeur de paramètre  $c$  et la raie (101) permet d'obtenir la valeur de paramètre  $a$  à partir de  $c/a$ .

La comparaison avec les valeurs attribuées au nano cristal on peut avoir une idée sur l'état des contraintes des poudres.

#### III.2) Caractérisation optique des couches minces:

##### III.2.1) Introduction:

Pour étudier les propriétés optiques des couches de ZnO nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-visible (200–800nm) à double faisceau dont le principe de fonctionnement est donné dans la figure III.2. En théorie l'exploitation de ces courbes d'absorption de transmission en fonction de la longueur permet d'estimer le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de bande de valence et l'indice de

réfraction et l'épaisseur des couches déposés sur un substrat transparent. Ces estimation permettent d'étudiée l'influence de la taille nanométrique sur les propriétés optiques . [44]

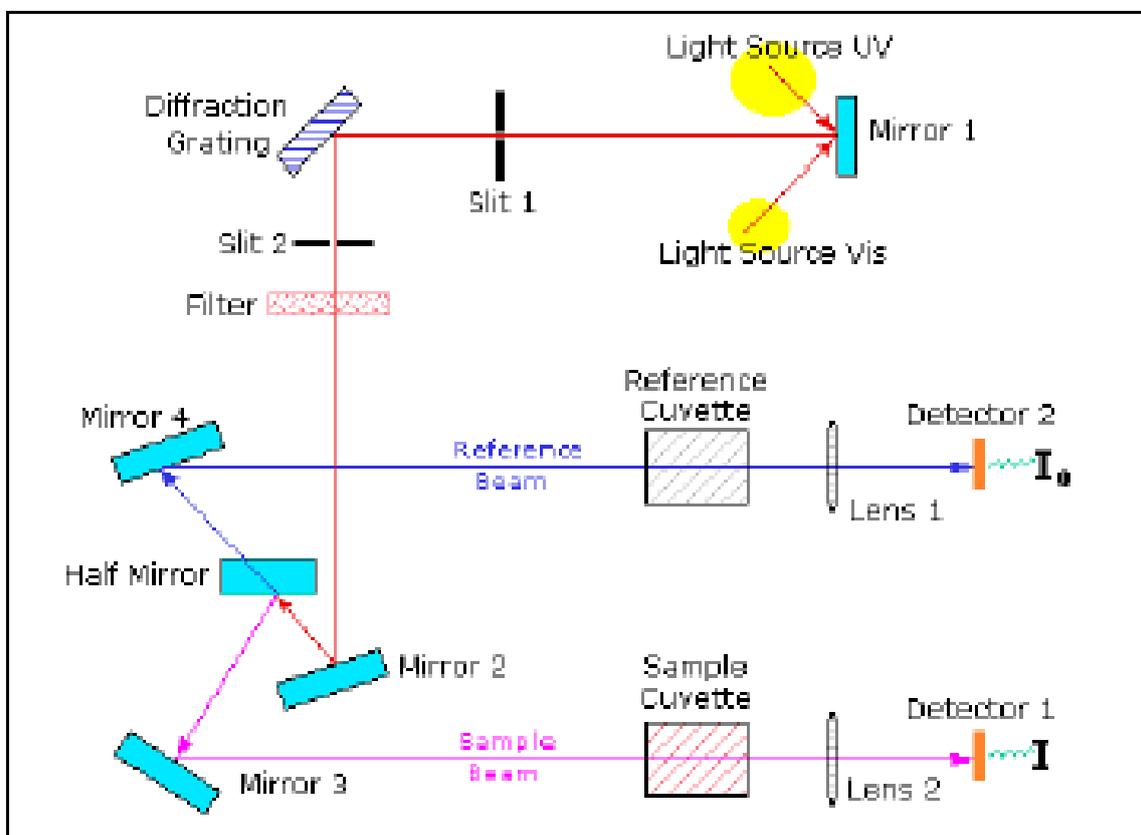


Figure III.2 Représentation schématique du spectrophotomètre UV Visible. [44]

### III.2.2-Les spectres de transmittance:

Le coefficient de transmission ou transmittance  $T(\lambda)$  est défini par le rapport entre l'intensité lumineuse transmise à celle incidente pour toutes les longueurs d'onde du spectre. Pour mesurer cette transmittance, nous avons déposé nos poudres sur du verre complètement transparent. Un substrat sans dépôt donne la référence [ $T(\lambda) = 100\%$ ] pour le spectrophotomètre. Un ordinateur permet de tracer des spectres  $T(\lambda)$ .

La figure III.3 représente un type de bon spectre mesuré pour des couches minces de ZnO déposés sur du verre par PLD dans le domaine (200 à 300 nm). Ce spectre présente

deux domaines distincts .

Le premier a des longueurs d'onde  $\lambda > 1000 \text{ nm}$  où la transmittance présente des franges d'interférences dues aux réflexions multiples dans la couche de ZnO et qui permet la détermination de l'épaisseur et l'indice de réfraction de la couche déposée.

Le second domaine ( $200 < \lambda < 1000 \text{ nm}$ ) où l'absorption est importante permet de la détermination du seuil d'absorption optique.

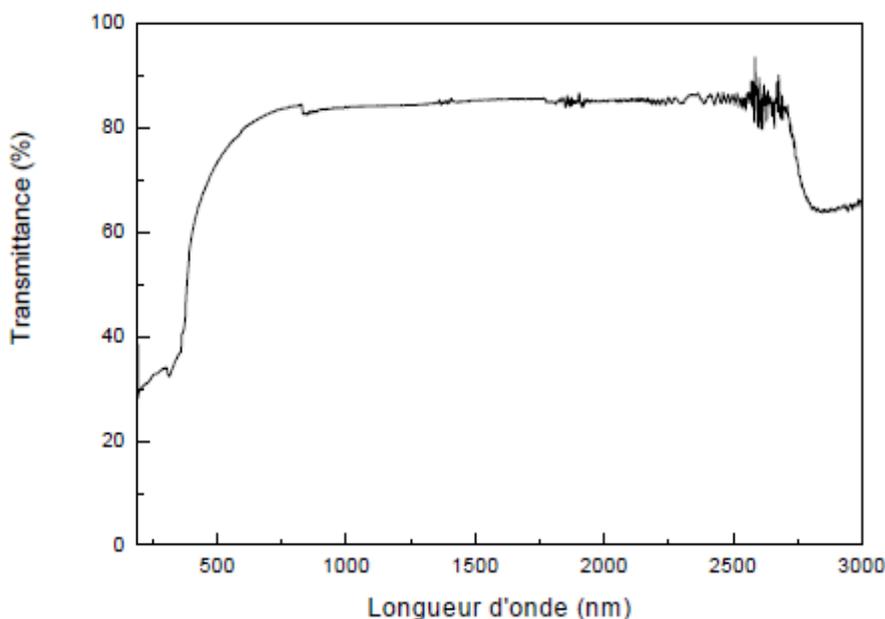


Figure III.3. Spectre typique de transmittance optique d'une couche mince de ZnO déposée du verre par PLD. [45]

### III.2.3) Les spectres d'absorption:

L'absorption est due dans les milieux principalement aux interventions avec les vibrations du réseau ( Domain infra-rouge) et aux transitions électroniques directes ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) , indirectes ( $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ )[46] et dues aux impuretés.

la loi de Beer-Lambert appelée loi de Beer permet de calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  ,elle est donne par:

$$T = e^{-\alpha \cdot d} \dots \dots \text{III. 3}$$

EXPERIMENTALE

---

Est un le taux de perte d` énergie de rayonnement vers la vibration d` onde dans le milieu il dépend de la nature du milieu et de l` épaisseur de la couche mince où on peut déterminer les différents des transmission électronique à partir des valeurs de coefficient d'absorption Pour les valeurs supérieures de coefficient d'absorption( $\alpha > 10^4 cm^{-1}$ ) indiquent à les transitions électronique directe par conter les valeurs infériorité indiquent à les transitions électronique indirecte ( $\alpha < 10^4 cm^{-1}$ ) .[46]

Pour déterminer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) nous avons utilisé la relation de Bougue Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer:

$$T = e^{-\alpha.d} \dots \dots \dots \text{III. 4}$$

Si la transmittance est exprimée en (%) le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T(\%)} \right) \dots \dots \dots \text{III. 5}$$

Qui `a exploitée sous la forme :

$$\alpha = \frac{2.303.A}{d} \dots \dots \dots \text{III. 6}$$

Ou A est l'absorption de l'épaisseur de la couche et  $\alpha(\%)$  le coefficient d'absorption .

Pour ailleur nous pouvons aussi déterminer le coefficient d'extinction qui correspond à la quantité des photon absorber par l` électrons du milieu , il est donné par la formule empirique suivante:

$$k = \frac{\alpha. \lambda}{4\pi} \dots \dots \dots \text{III. 7}$$

Qui `est obtenue en négligeant la réflexion ou niveau des interfaces air/couche et couche / substrat .

Un exemple de courbe  $\alpha(\lambda)$  est représenté sur la figure III-4.

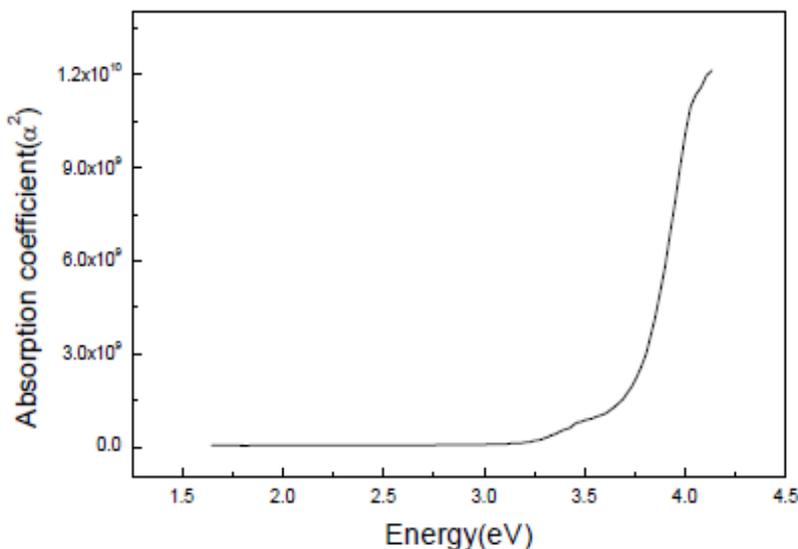


Figure III.4 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons d'un film ZnO. [45]

### III.2.3-Détermination de la largeur de queue de bande et du seuil d'absorption:

Dans la courbe précédente (III-4) on peut distinguer 2 domaine :

Un domaine à faible absorption mais à variation linéaire en coordonnées semi-logarithmiques qui est appelée la région d'Urbach et où le coefficient d'absorption est exprimée par la relation suivante :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_\infty}\right) \quad \dots \dots \dots \text{III. 8}$$

Cela permet de déterminer  $\frac{1}{E_\infty}$  pente de fonction  $\log \alpha = f(h\nu)$ , la valeur  $E_\infty$  donne une idée sur désordre du film. [47]

Dans la région de forte absorption ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), la relation  $(\alpha h\nu)$  est :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_{\text{opt}})^{1/2} \quad \dots \text{III. 18} \quad \text{où} \quad (\alpha h\nu)^2 = A^2(h\nu - E_{\text{opt}}) \quad \dots \text{III. 19}$$

Où  $A = \text{constant}$ ,  $E_{\text{opt}}$  représente le Gap optique du matériau

Le tracé de la courbe  $(\alpha h\nu)^2 = A^2(h\nu - E_{\text{opt}})$  permet de déterminer le gap optique  $E_{\text{opt}}$ .

La constante  $B = A \cdot E_{\text{opt}}$  représente le seuil d'absorption optique du matériau.

EXPERIMENTALE

La détermination de  $E_{\infty} = E_g, E_{opt}$  et B est représentée sur les figure III.5, III.6, III.7 .

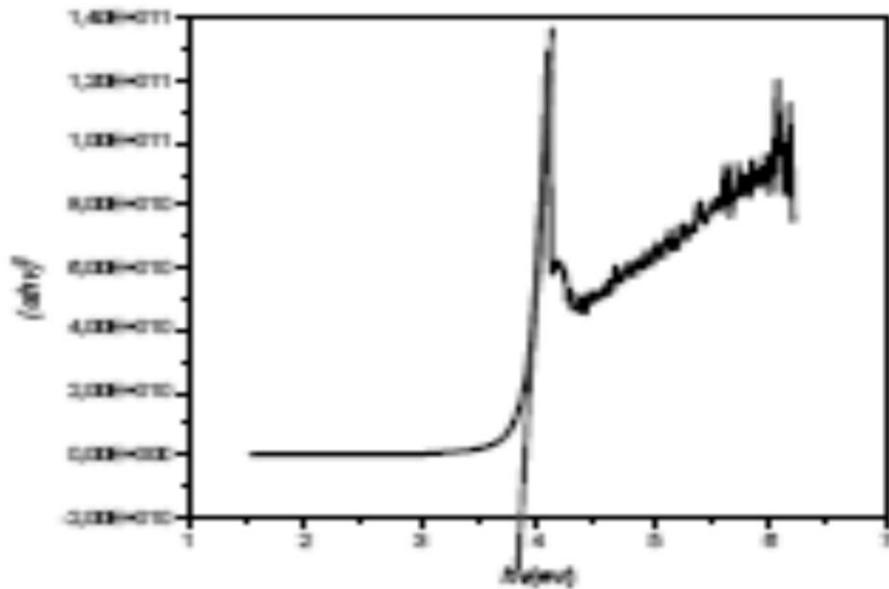


Figure III.5 Détermination du gap d'énergie par extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  .[48]

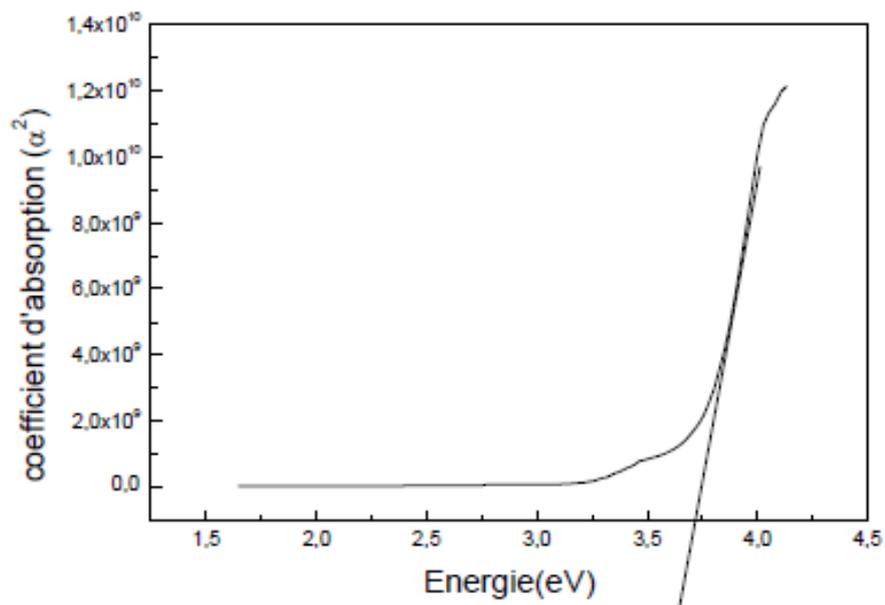


Figure III.6 : Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc.[45]

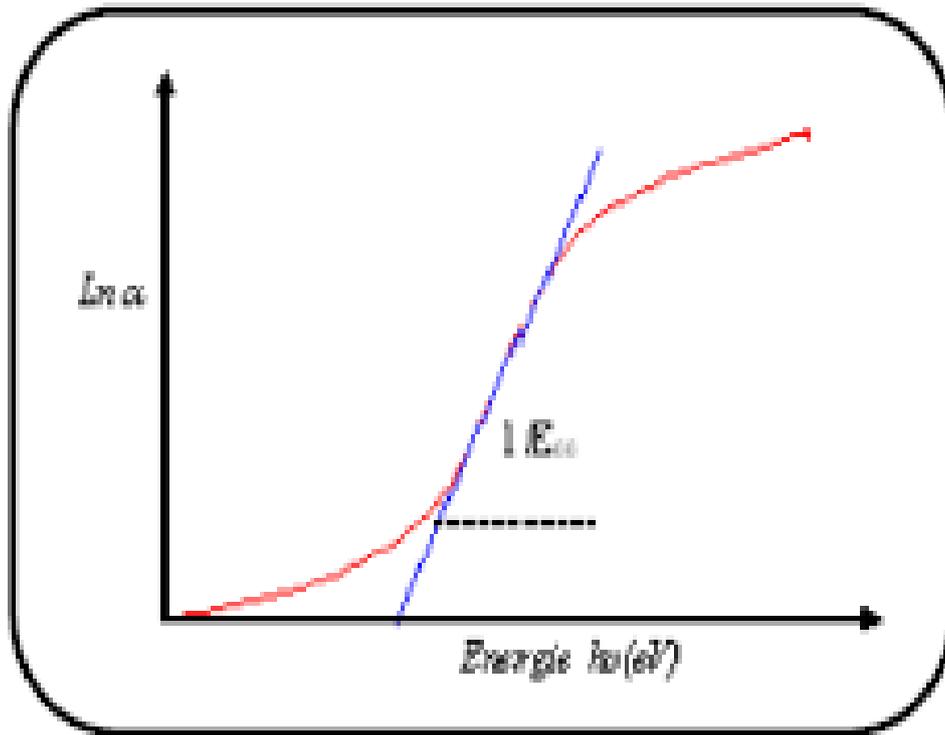


Figure III.7. Détermination du désordre par extrapolation à partir de la variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $h\nu$ [48]

### III.3. Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier :

Dans notre cas les mesures FTIR ont été enregistrées sur un spectromètre de type GENESIS II DTGS au laboratoire de microstructures et défauts dans les Matériaux ,Université Mentouri Constantine.

Les mesures sont en mode absorbance, les nano poudres de ZnO ont été mélangées à des poudre de KBr pour préparer des pastilles .

### III. 4. Procédure expérimentale

#### III.4.1- Introduction:

Les nano couches de ZnO ont été préparées par la méthode sol-gel pour sa facilité d'utilisation et sont coût économique . Les couches minces sont synthétisées par spin-coating. Nous avons préparé des poudres et des couches minces de ZnO sur un substrat en verre en utilisant du ZnO pur, et dopé à l'aluminium.

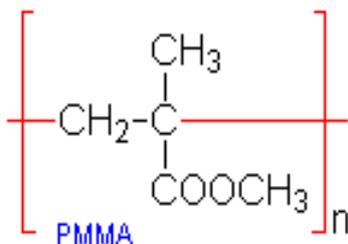
Dans cette partie nous décrirons succinctement les techniques de préparation des poudres et couches minces de ZnO.

#### III.4.2-Description des produits et des précurseurs utilisés:

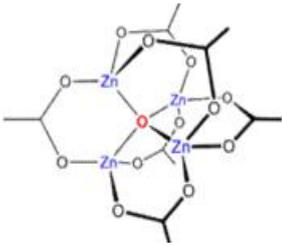
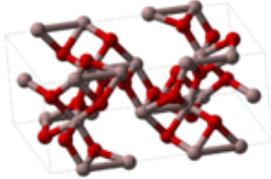
Dans la fabrication des poudres de ZnO pur et dopé à l'aluminium nous avons utilisés les produits décrits dans le tableau III -1.

Les couches minces sont élaborées à partir d'un mélange de Poly méthacrylate de méthyle dissout dans du tetrahydrofurane et de la poudre de ZnO .

- Le (P.M.M.A) est un de plus important des polymères dérivés de l'acide acrylique dont la transparence optique est supérieure au verre ordinaire ; il est facile à former et à déposer le mélange PMMA/THF sec à une excellente tenue au vieillissement et au U.V.il à une relative rigidité de surface .[49]



**EXPERIMENTALE**

Produit chimique	Acétate de Zinc	Acide citrique	Alumine
Masse Molaire (g/mol)	219.51	210.14	101.96
Point de fusion (°C)	Décomposition à 237°C (porte d'eau à 100°C)	135°C	2054°C
Densité (g/Cm3)	1.735 g/cm3	1.655 g/cm3	3.97 g/cm3
Apparence	Solide blanc	Cristaux blancs, faiblement déliquescents	Poudre blanche, cristaux hexagonaux
Formule chimique	$C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	$Al_2O_3$
La Formule semi développée et représentation en 3D			

**Tableau III -1: Des propriétés physiques et chimiques des précurseurs utilisés.**

[50]

### III- 4-3-Préparation des nano poudres de ZnO pur:

On dissout 43.9g d'acétate de zinc des hydrate dans 240 ml d'eau distillée la solution obtenue est portée à 80°C sous agitation magnétique jusqu'à obtenu une solution claire-et-homogène.

On prépare une deuxième solution en dissolvant 2g d'acide citrique dans 220ml d'éthanol sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution claire et homogène à l'aide d'un

pipette on mélange goutte à goutte la deuxième solution à la première sous agitation magnétique. et l'on voit apparition un précipité blanc que va former le gel ce dernier est laissé à l'air libre pendant une dizaine de jours pour obtenir une poudre blanche cette poudre blanche de ZnO pur est broyée et est soumise à un recuit à 450 °C et 750 °C pendant une heure dans un four pour obtenir une poudre nanométrique de ZnO pur.

### III- 4-4-Préparation des nano poudres de ZnO dopé Al :

Pour obtenir des nanopoudres de ZnO dopé à l'aluminium nous mélangeons des quantités d' $Al_2O_3$  (50nm) commercial à la poudre blanche de ZnO pur. Pour obtenir des taux de dopage atomique de 5%, 7% une masse  $m_1$  de gel est mélangée à une masse  $m_2$  d'alumine pour obtenir le rapport  $[Al]/[Zn]$  désiré.

Le mélange obtenu est recuit à 450°C et 750°C pendant 1h. On observe que le recuit dans ce cas sert à la cristallisation et au dopage.

### III -4-5-Préparation des couches minces de ZnO dopé Al avec de PMMA:

Pour l'étude des caractérisations optiques nous avons élaboré des couches minces par la méthode suivante :

✓ On dissout 0.4g de PMMA dans 20ml de THF, la solution obtenue est portée à une température de 80°C sous agitation thermique elle est divisée en cinq parties pour avoir 5 solutions: ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$ ,  $A_5$ ).

✓ Dissolution de 0.08g de ZnO (dopé 5% Al à 750 °C/1h) dans 4ml de solution  $A_1$  de l'obtention d'une solution claire et homogène.

✓ Pour les mêmes conditions:

-Dissolution de 0.04g de ZnO (dopé 7% Al à 750 C/1h) dans 2ml de solution  $A_2$

-Dissolution de 0.04g de ZnO pur (à 450 °C/1h) dans 2ml de solution  $A_3$ .

-Dissolution de 0.04g de ZnO pur (à 750 °C/1h) dans 2ml de solution  $A_4$ .

Pour l'obtention des couches minces de ZnO cette solution est déposée sur du verre par méthode de spin-coating. les protocoles sont décrits dans les figures (III.8 et III.9) (Dessin comportant les grandes lignes du mécanisme)

EXPERIMENTALE

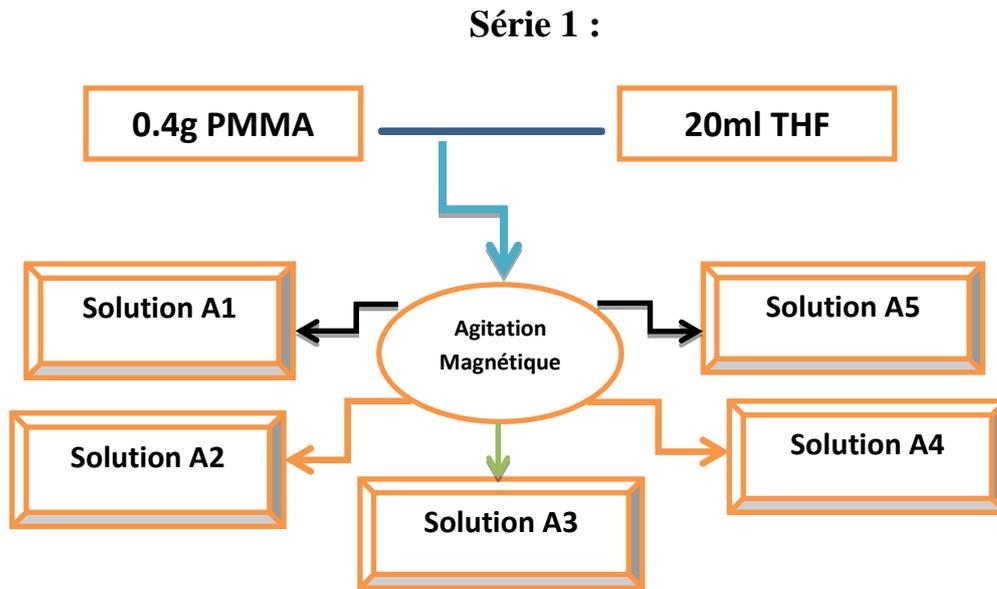


Figure III.8: Schéma de la préparation des solutions (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub>).

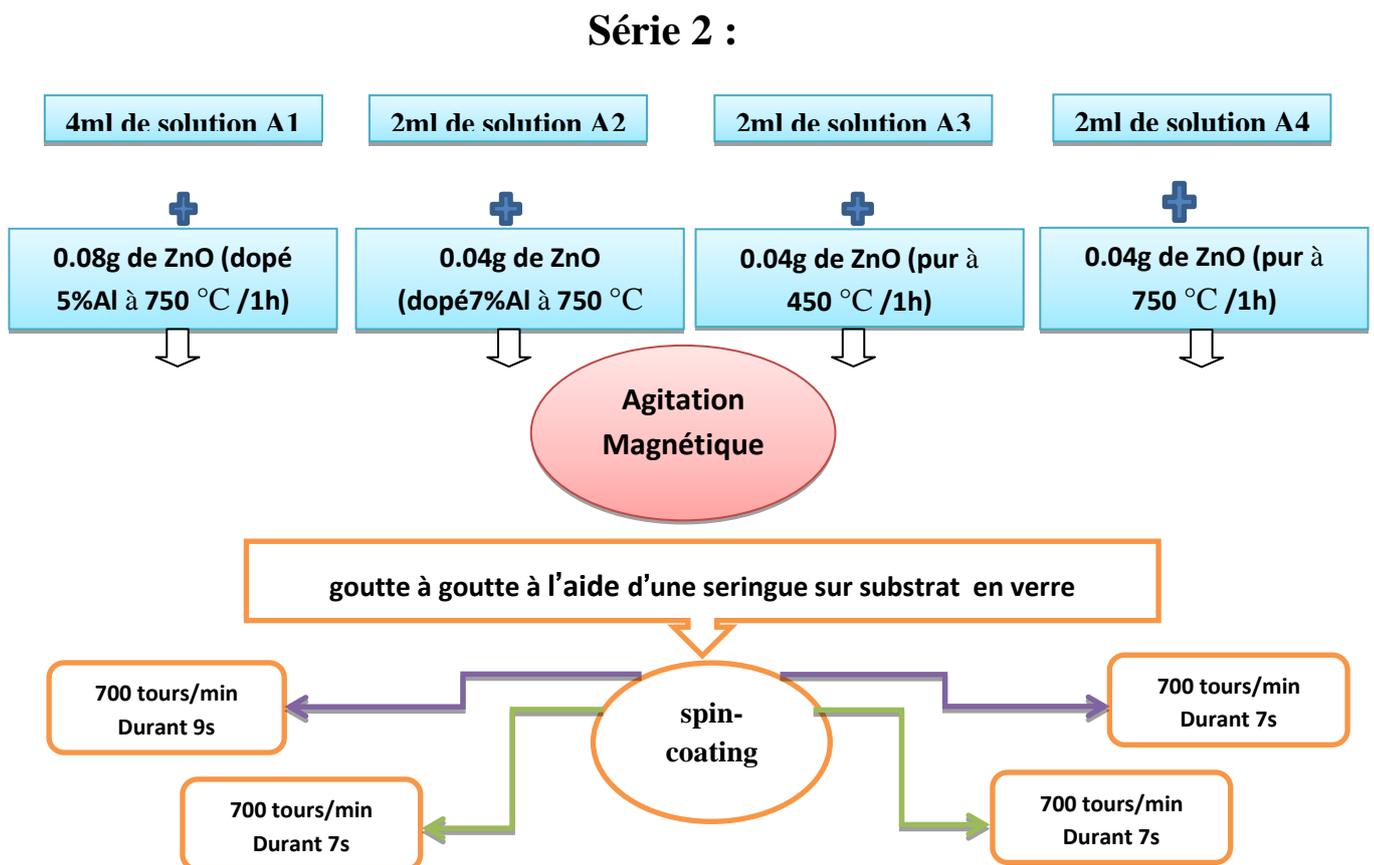


Figure III.9: Schéma de préparation des couches minces de ZnO dopé Al avec de PMMA par la méthode de spin-coating

***II-5- Conclusion:***

Dans ce chapitre nous avons présenté un résumé des quelques techniques de caractérisation utilisées pour analyser des différentes propriétés structurales et optiques des poudres et des couches mince élaborées, nous avons ensuite décrit la procédure expérimentale utilisée.

### IV.1-Introduction :

Nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus cas de la caractérisation des nano poudres de ZnO pur et dopé à l'aluminium élaborées par le procédé < sol-gel>par diffraction des rayons X nous avons déterminé les propriétés structurales de ces poudres de ZnO. les propriétés optiques ont été étudiées par UV-Visible et absorption infrarouge sur des couches minces de poudre de Zn déposées par spin coating en utilisant le poly méthacrylate de méthyle (P.M.M.A) comme une matrice .

### IV.2- Caractérisations des propriétés structurales par la diffraction des rayons X des nano poudres de ZnO pur :

Plusieurs paramètres peuvent influencer la préparation des nanopoudres de ZnO pur par voie sol-gel : la concentration des précurseurs, la température et le temps de calcination. notre objectif est de déterminer les conditions optimales pour l'élaboration des nanopoudres répondant à notre objectif (un bon comportement optique et une taille de grain assez fine).Les expériences de diffraction des rayons X fournissent une liste de pics de diffraction ; Chaque pic correspondant à une famille des plans réticulaires d'indice (hkl) selon les conditions de diffraction de Bragg l'identification du matériau a été réalisé par comparaison avec des banques des données existant sous forme des fichiers JCPDS Figure (IV-1).

36-1451		Wavelength= 1.5418			
ZnO	Zinc Oxide	Zincite, syn	Rad.: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/lor.: 1/lor.:	Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1. 76 (1986)
2θ	Int	h	k	l	
31.796	57	1	0	0	
34.451	44	0	0	2	
36.283	100	1	0	1	
47.580	23	1	0	2	
56.653	32	1	1	0	
62.921	29	1	0	3	
66.441	4	2	0	0	
68.025	23	1	1	2	
69.164	11	2	0	1	
72.630	2	0	0	4	
77.028	4	2	0	2	
81.450	1	1	0	4	
89.699	7	2	0	3	
92.881	3	2	1	0	
95.405	6	2	1	1	
98.720	4	1	1	4	
103.062	2	2	1	2	
104.253	5	1	0	5	
107.556	1	2	0	4	
110.525	3	3	0	0	
116.428	8	2	1	3	
121.737	4	3	0	2	
125.367	1	0	0	6	
134.150	3	2	0	5	
136.752	1	1	0	6	
138.758	2	2	1	4	
143.195	3	2	2	0	

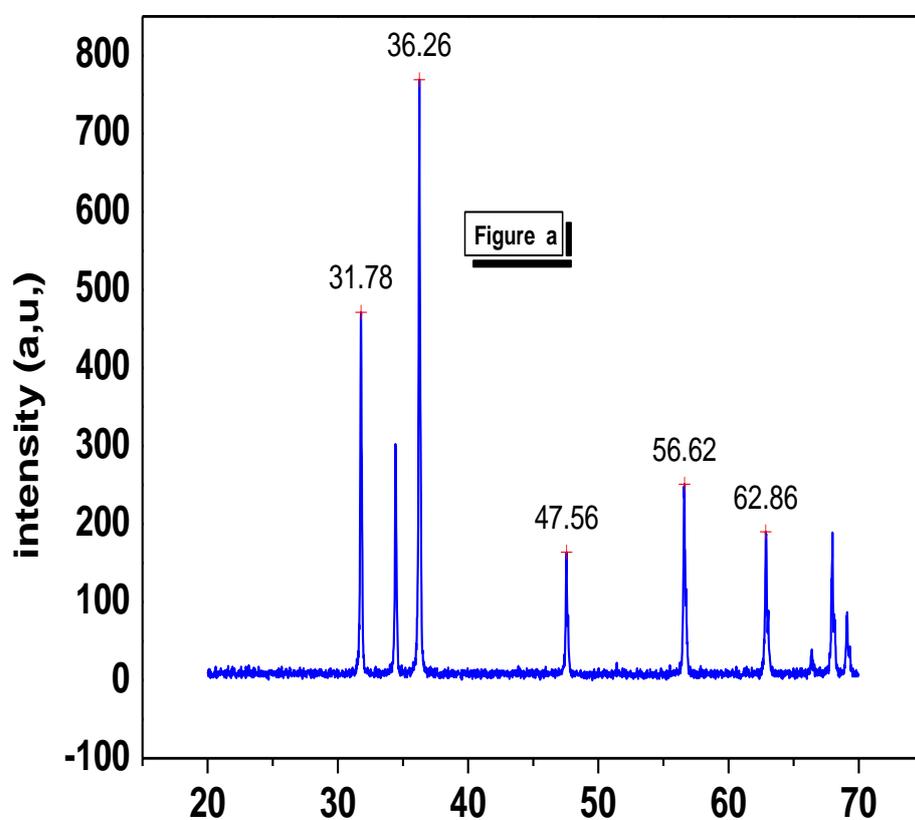
  

Sys.: Hexagonal	S.G.: P6 <sub>3</sub> mc (186)
a: 3.24982(9) b:	c: 5.20661(15) A: C: 1.6021
α:	β: γ: Z: 2 mp:
Ref: Ibid.	
Dx: 5.675 Dm:	SS/FOM: F <sub>27</sub> = 131(.0071 . 29)
εα:	ησβ: 2.013 εγ: 2.029 Sign: + 2V:
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1. 504	
Color: Colorless	
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). σ(1 <sub>obs</sub> )= ±0.01. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white.PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.	

Figure (IV-1)Fiche JCPDS numéro 36-1451

**IV.2. a-Effet de la concentration d'acide citrique:**

- La figure (IV -2) montre les spectres de diffraction des rayons X de la poudre de ZnO pur préparée par la méthode sol-gel dans les conditions expérimentales suivantes :
- (IV -2 -a): Température de calcination  $T_c = 750^\circ\text{C}$ , temps de calcination  $t_c = 1\text{h}$ , concentration d'acide citrique 0.5 g.
- (IV -2 -b): Température de calcination  $T_c = 750^\circ\text{C}$ , temps de calcination  $t_c = 1\text{h}$ , concentration d'acide citrique 2 g..



2θ (°)  
le spectre de diffraction DRX des poudres de ZnO pures  
avec concentration 0.5g d'acide citrique T=750°C /1 h

**Figure (IV -2 -a)**

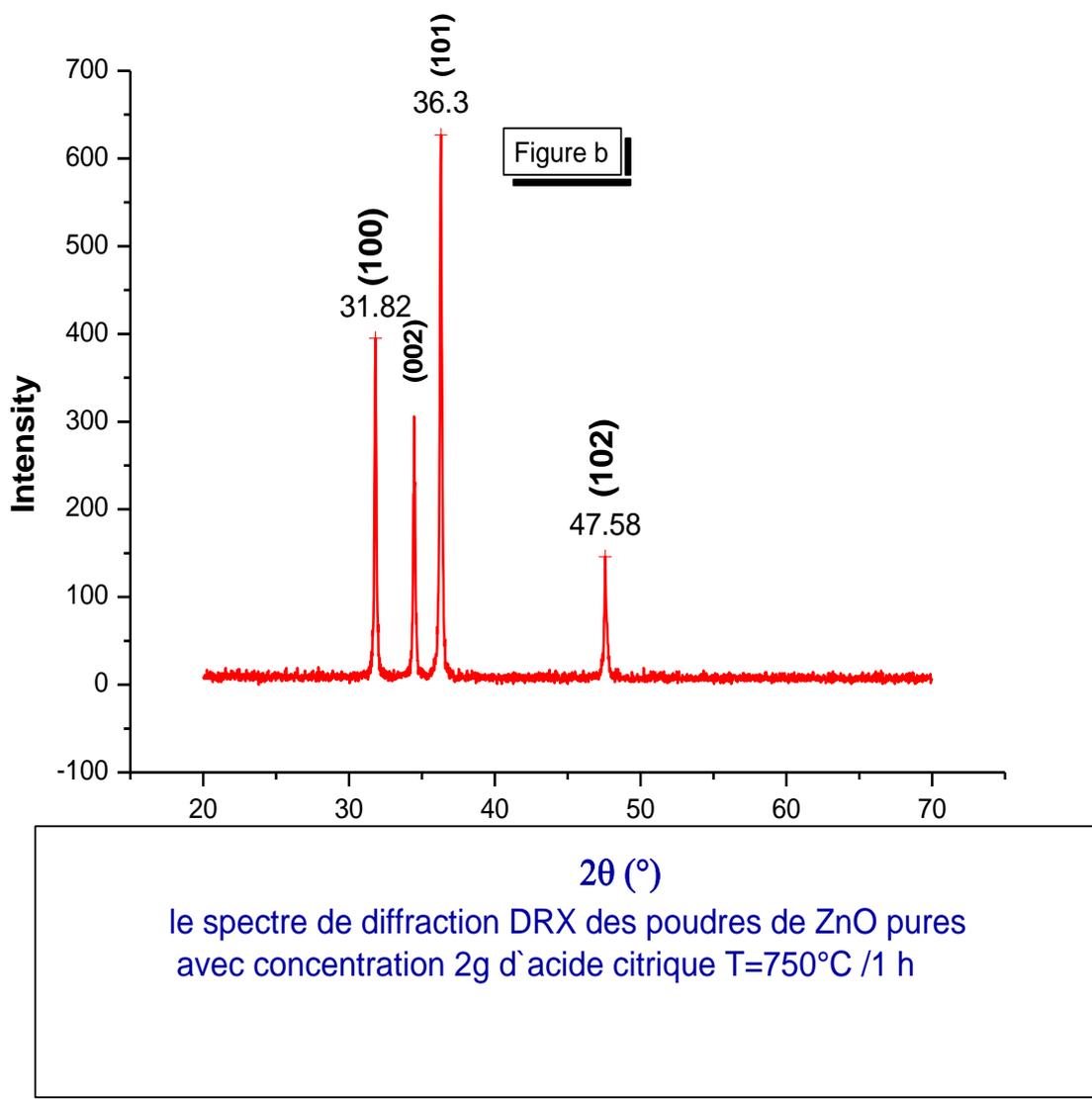


Figure (IV -2 -b)

Il apparaît à la lecture de ces figures de diffraction qu'aux grandes concentrations d'acide citrique:

- ✓ On favorise l'apparition d'orientations aux petits angles de Bragg. Certaines orientations aux grands angles de Bragg disparaissent.
- ✓ La position angulaire des raies de diffraction est décalée vers les grands angles. Ceci implique l'existence de contraintes internes dans les poudres.

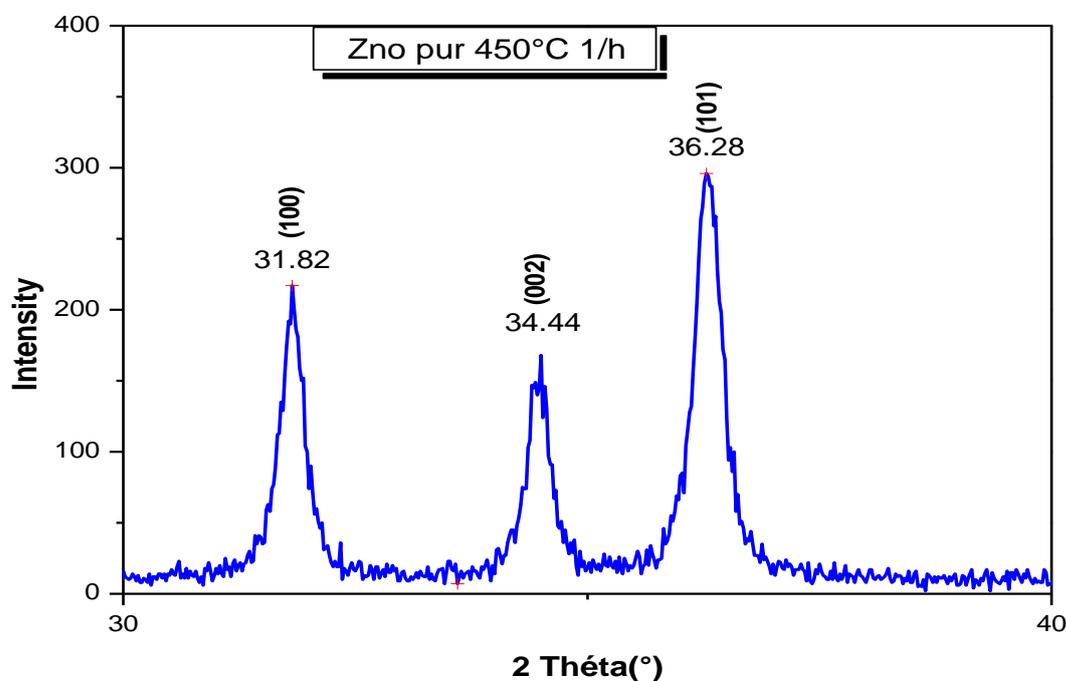
- ✓ L'intensité et la position en  $2\theta$  des pics les plus intenses varient avec la concentration en acide citrique l'intensité croit quand la concentration en acide citrique décroît.

Notons la disparition des certaines orientations cristallines aux grandes concentrations d'acide citrique[51].

### IV.2. b-Effet de la température de recuit sur la structure des nano poudres de ZnO:

Les figures (IV-3-a), (IV-3-b), (IV-4) représentent les spectres de diffraction des rayons X pour des poudres synthétisées à 450°C et 1h, 750°C et 1h avec 2g d'acide citrique on observe, alors :

- ✚ L'augmentation de l'intensité des pics les plus intenses avec l'accroissement de la température de recuit.
- ✚ Le décalage angulaire vers les faibles angles de Bragg quand la température de recuit croit.
- ✚ L'affinement des pics (décroissance de la largeur à mi-hauteur) quand la température de calcination croit.
- ✚ Il semble que l'accroissement de la température de calcination élimine certaines orientations cristallines au profit d'autres [51].



Figure(IV-3-a)

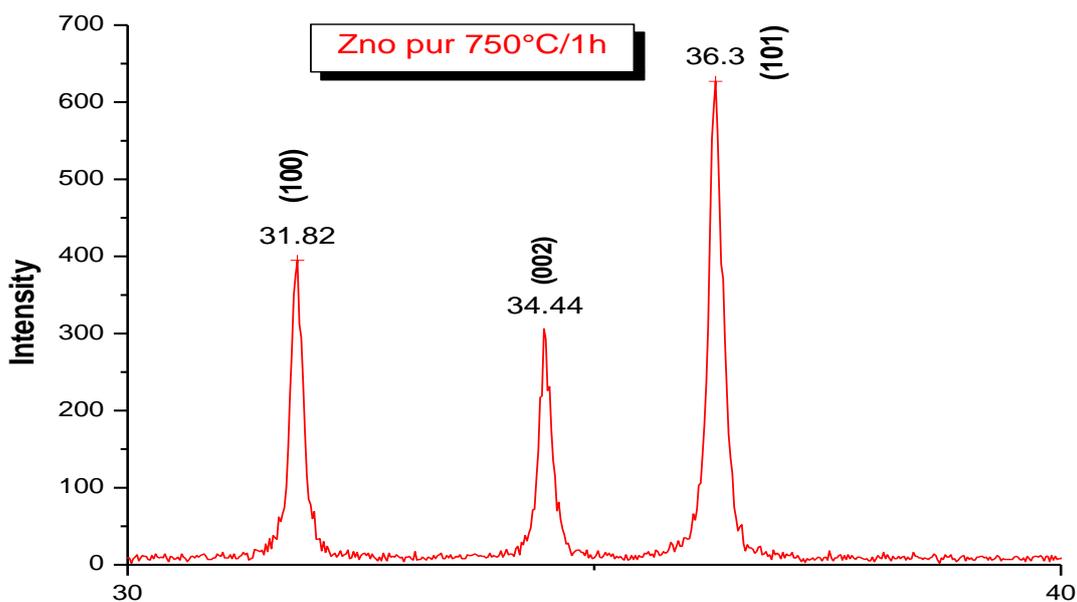


Figure (IV. 2) présent DRX pour le ZnO pur a 750°C/1h

Figure (IV-3-b)

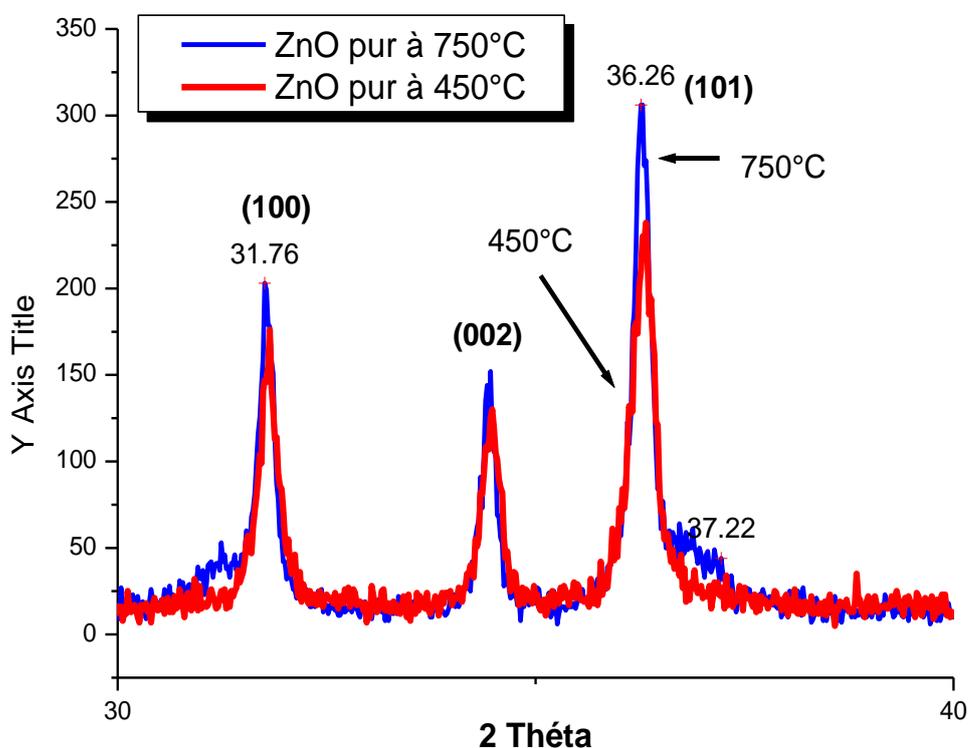


Figure (IV -4)Effet de la température de calcination sur le spectre DRX des nanopoudre de ZnO pur, (a) Tc=450°C, (b) Tc=750°C.

**IV.2. C -comparaison entre les paramètres des nanopoudres de ZnO purs des nos poudres avec la fiche ASTM:**

Nous avons résumé les résultats des spectres de diffraction des rayons X du ZnO pur précédents synthétisés à (450°C ,750°C) pendant 1 heure dans les deux tableaux suivants :

les paramètres de nano poudre de ZnO pur à 450°C:						(Jcpds) la fiche ASTM de ZnO(361451) les paramètres: a=3.249 Å c=5.206 Å c/a=1.60
ZnO pur 450°C Pics	(hkl)	d(Å )	2θ(deg)	sin θ (deg)	c/a	d(Å)
1	100	2.809194	31.82	0.2741	1.59	2.816
2	002	2.59172	34.57	0.2971	1.59	2.602
3	101	2.473498	36.28	0.3113	//	2.476
4	102	1.906885	47.64	0.4038	//	1.911
5	110	1.621735	56.7	0.4748	//	1.626
6	103	1.476793	62.86	0.5214	//	1.477
7	112		/		//	1.379

**Tableau IV.1**

les paramètres de nano poudre de ZnO pur à 750°C: a=3.243 Å c=5.203 Å c/a=1.60						(Jcpds) la fiche ASTM de ZnO (361451) les paramètres : a=3.249 Å c=5.206 Å c/a=1.60
ZnO pur 750°C  Pics	(hkl)	d( Å )	2θ(deg)	sin θ (deg)	c/a	d( Å )
1	100	2.809194	31.82	0.2741	1.60	2.816
2	002	2.601351	34.44	0.296	//	2.602
3	101	2.47191	36.3	0.3115	//	2.476
4	102	1.909249	47.58	0.4033	//	1.911
5	110	/	/	/	//	1.626
6	103	/	/	/	//	1.477
7	112	/	/	/	//	1.379

**Tableau IV.2[52]**

Les tableaux IV.1. et IV.2. dans lesquels on compare les  $d_{hkl}$  tirées de nos poudres avec celles données dans la fiche ASTM de ZnO (361451) il apparaît que:

- ✚ la disparition de certaine orientation qui correspondent aux plans suivants :  
(110) ,(103),(112) dans le cas de recuit 750°C.
- ✚ Un faible différence entre les  $d_{hkl}$  tirées de nos poudres en comparaison avec celles données par la fiche ASTM . Ceci confirme alors la structure hexagonale, de type Würtzite de la

poudre d'oxyde de Zinc synthétisée.

✚ L'erreur relative moyenne  $\frac{d_{hkl_{fiche}} - d_{hkl_{poudre}}}{d_{hkl_{fiche}}}$  est de l'ordre de 0,001. Nous

remarquons que le rapport  $c/a$  ne dépendent pas de la température de calcination, à  $\pm 0,01$

✚ Nous utilisant les pics les plus intense (100), (002) et (101) le calcul des paramètres  $a$  et  $c$  a donné des valeurs moyennes respectivement de  $a=3.24 \text{ \AA}$  et  $c=5.19 \text{ \AA}$ .

**IV.2. d - Etude de la taille des cristallites des nano poudres de ZnO pur:**

pour les différentes poudres étudiées, nous avons déterminé la taille des grains à l'aide de la largeur à mi-hauteur tirée des spectres de la DRX et par utilisation de formule de Debye – Scherrer.

-les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

La taille des grains de ZnO pur	La taille des grains D(nm) (101)	la largeur à mi-hauteur FWHM(rad) (101)
Ricuit		
450 °C	24.59	0.005931
750°C	41.81	0.003488

**Tableau IV.3: Effet de la température de calcination sur la taille des grains et la largeur à mi-hauteur.**

- on observe que la taille des cristallites augmente quand la température de calcination croît. Elle passe de 24.59 nm pour  $T= 450 \text{ °C}$  à 41.81 nm pour  $T= 750 \text{ °C}$ . quand la température augmente de  $450 \text{ °C}$  à  $750 \text{ °C}$  on remarque que la largeur à mi-hauteur et la taille des grains varient dans des sens opposés.

**(IV.3)- Caractérisation structurale des nano poudres de ZnO dopé à Al(5%,7%):**

**IV.3.a-Effet de dopage d'aluminium sur la structure de nano cristalline de**

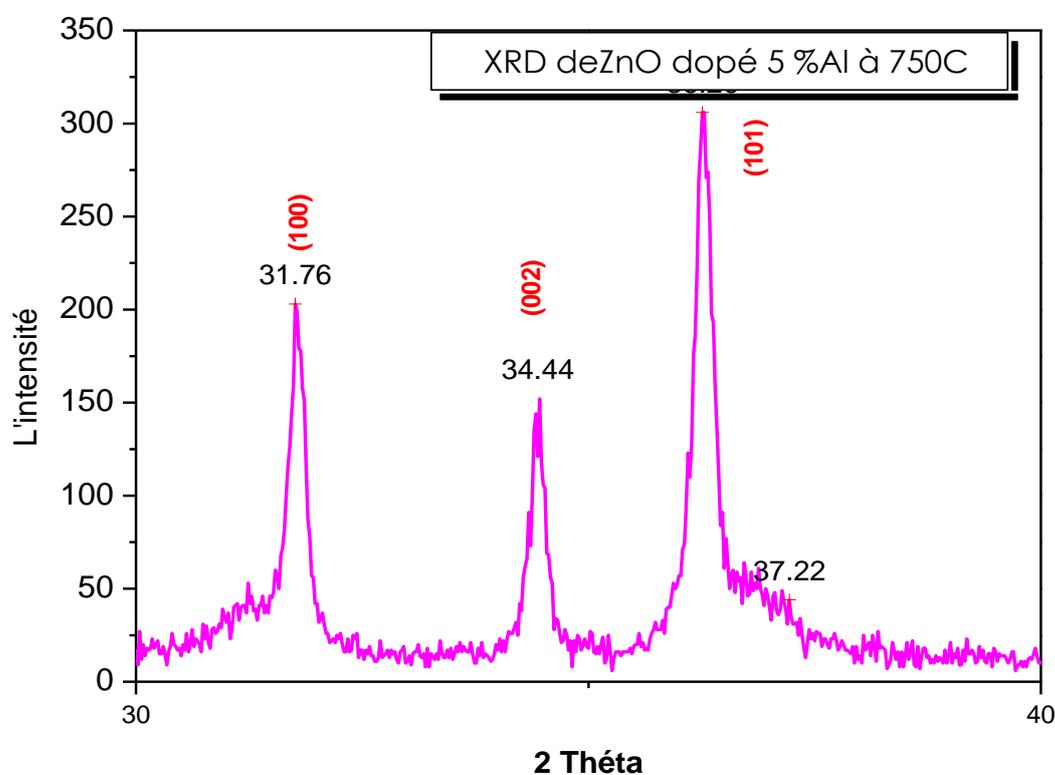
**ZnO:**

On remarque que:

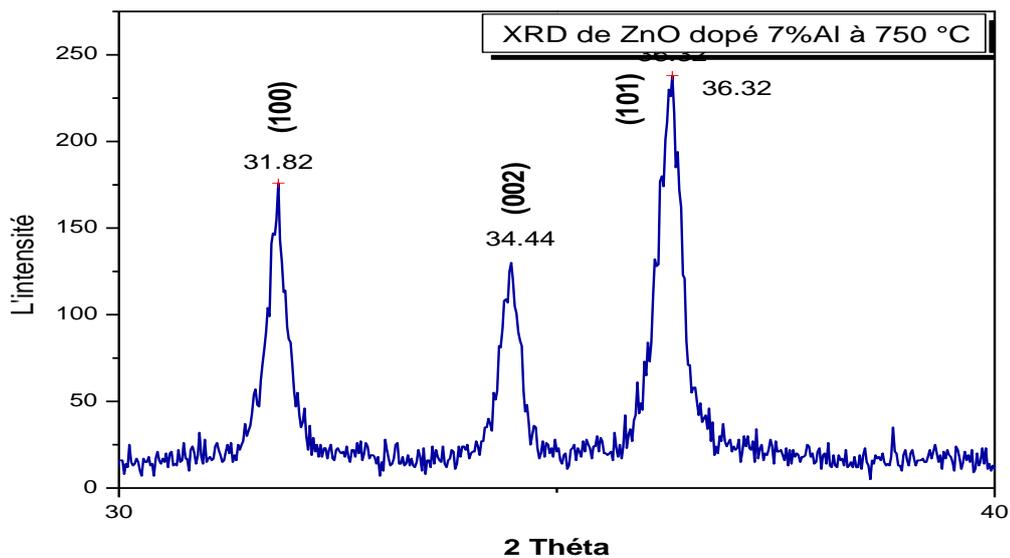
## Chapitre IV RESULTATS ET DISCUSSIONS

- ✚ En réalité le dopage crée des contraintes effet sur l'intensité des pics
- ✚ Le dopage fait déplacer la position angulaire des raies vers les petites angles Ceci a tendance à accroître les valeurs de  $d_{hkl}$  pour les raies de type (100),(101) ceci montre que les paramètres  $a$  ont augmentés avec le dopage pour les raies de type (002) on observe l'effet contrant ce que fait diminuer  $c$ .

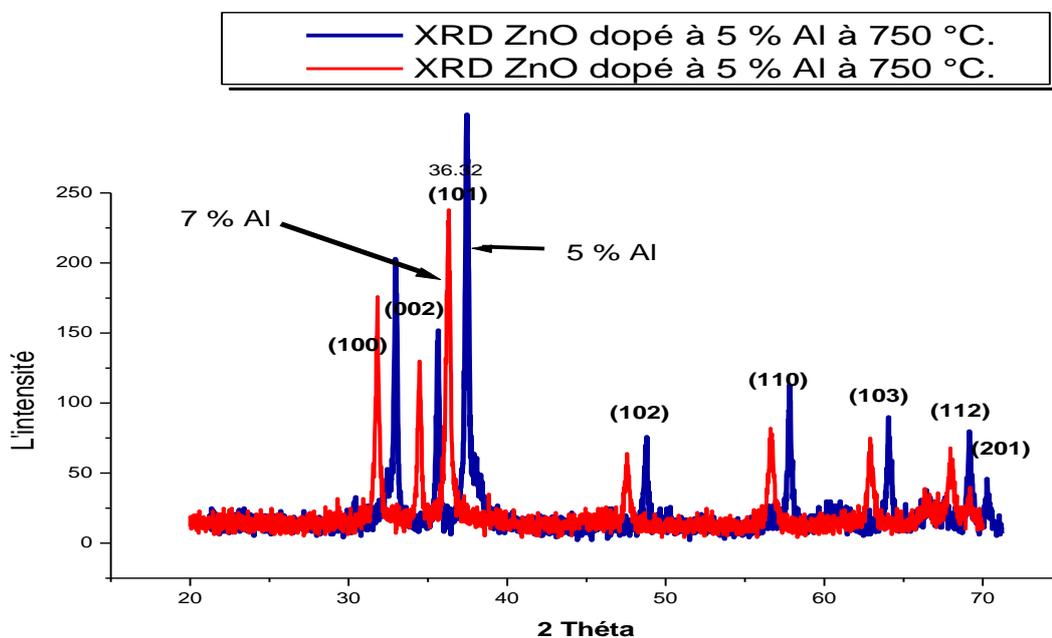
Notons que le dopage ne fait pas apparaître de nouvelle phase du raies par diffraction des RX .en effet les positions des pics correspondent à du ZnO de type hexagonale wurtzite.par exemple les pics (100),(002) et (101) se situent à  $2\theta = 31.82^\circ$ ,  $2\theta=34.44^\circ$  et  $2\theta = 36.30^\circ$  respectivement.



**La figure (IV -5): le spectre DRX des nano poudres de ZnO dopé 5% à l'aluminium à la température de calcination égale à 750°C.**



La figure (IV -6): le spectre DRX des nano poudres de ZnO dopé 7% à l'aluminium à la température de calcination égale à 750°C.



La figure (IV -7) : Evolution et l'effet du dopage sur les spectres DRX des nanopoudres de ZnO dopé à l'Al à température 750°C.

**IV.3.b-comparaison entre les paramètres des nano poudres de ZnO dopé Al avec la fiche ASTM de ZnO:**

Nous avons résumé les résultats des spectre précédent de diffraction des rayons X du ZnO dopé (5% et 7%) Al à 750 °C durant 1 h dans les deux tableaux suivants[52]

Figure ( IV.4): les paramètres de nano poudre de ZnO dopé 5% Al à 750 °C/1 h . $a=3.029 \text{ \AA}$ $c=5.247 \text{ \AA}$ $c/a=1.73$						(Jcpds) la fiche ASTM de ZnO(361451) les paramètres : $a=3.249 \text{ \AA}$ $c=5.206 \text{ \AA}$ $c/a=1.60$
ZnO dopé 5% à 750 ° Pics	(hkl)	d( Å )	2θ(deg)	sin θ (deg)	c/a	d( Å )
1	100	2.814327	31.76	0.2736	1.73	2.816
2	002	2.583026	34.69	0.2981	//	2.602
3	101	2.475088	36.26	0.3111	//	2.476
4	102	1.907357	47.62	0.4037	//	1.911
5	110	1.904998	56.62	0.4042	//	1.626

## Chapitre IV RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure ( IV.5): les paramètres de nano poudre de ZnO dopé 7% Al à 750 °C/1 h $a=3.244 \text{ \AA}$ $c=5.168 \text{ \AA}$ $c/a=1.59$						(Jcpds) la fiche ASTM de ZnO (361451) les paramètres : $a=3.249 \text{ \AA}$ $c=5.206 \text{ \AA}$ $c/a=1.60$
ZnO dopé 7% à	(hkl)	d( $\text{\AA}$ )	2 $\theta$ (deg)	sin $\theta$ (deg)	c/a	d( $\text{\AA}$ )
Pics						
1	100	2.809194	31.82	0.2741	1.59	2.816
2	002	2.583893	34.68	0.298	1.59	2.602
3	101	2.471117	36.32	0.3116	//	2.476
4	102	1.909722	47.56	0.4032	//	1.911
5	110	1.623787	56.62	0.4742	//	1.626
6	103	/	/	/	//	1.477
7	112	/	/	/	//	1.379

les tableaux (IV.4) et (IV.5) ils apparaissent que les valeurs des  $d_{hkl}$  tirées de nos poudres sont proche de celles donnés par la fiche ASTM . l'écart relative maximal est de l'ordre de 0.01 et est relatif aux trois premiers pics les plus intenses, cet écart est probablement du l'existant des contraintes de dilatation qui déformation la maille élémentaire .

Le dopage crée des contraintes dans le cristal ces contraintes due influencent sur les positions des diffraction donc crée des variation léger des distances inter réticulaires et sur l'intensité des pics des diffraction et due influencent sur les paramètres  $a$  et  $c$  de cette structure hexagonale.

La volume de la maille de : ZnO (pur)>ZnO dopé 5% <ZnO dopé 7 % .

**IV.3.c-Effet du dopage sur la taille des grains de ZnO:**

La taille des cristallite a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur tirée des spectres de diffraction des RX et en utilisant la formule de debye – Scherrer.

Taux de dopage d`Al% dans ZnO à 750°C/1h	ZnO pur à 750°C/1h	5%	7%
la taille de grain D(nm) (101)	41.81	33.44	22.59
la largeur à mi-hauteur FWHM(101)	0.003488	0.004361	0.0049434

**Tableau IV.6: taille des grains et la largeur à mi-hauteur pour des poudres de ZnO pur et dopé à 5 et 7% en Aluminium.**

Il apparaît dans le tableau (IV.6) et les figures (IV.8) et (IV.9) que taille des grains diminuer avec l`augmentation du dopage elle est de 41.81 nm pour les poudres pures à 33.44 et 22.59nm pour les poudres dopés respectivement à 5 et 7% en Aluminium.

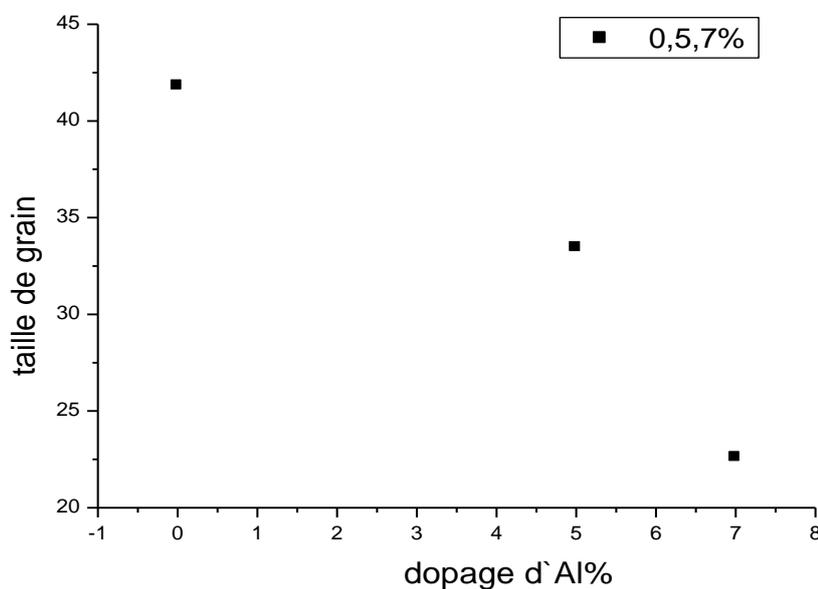
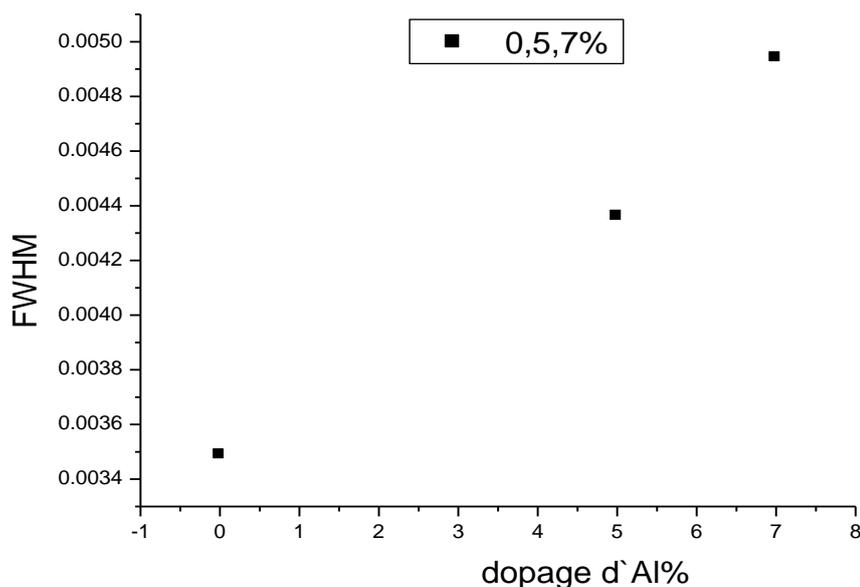


figure (IV.8):La variation de taille des grains en fonction de dopage d`Al%



Figure(IV.9): La variation de largeur à mi-hauteur en fonction de dopage d'Al%

**IV. 4-Etude de la texture de nano poudre de ZnO pur et dopé Al:**

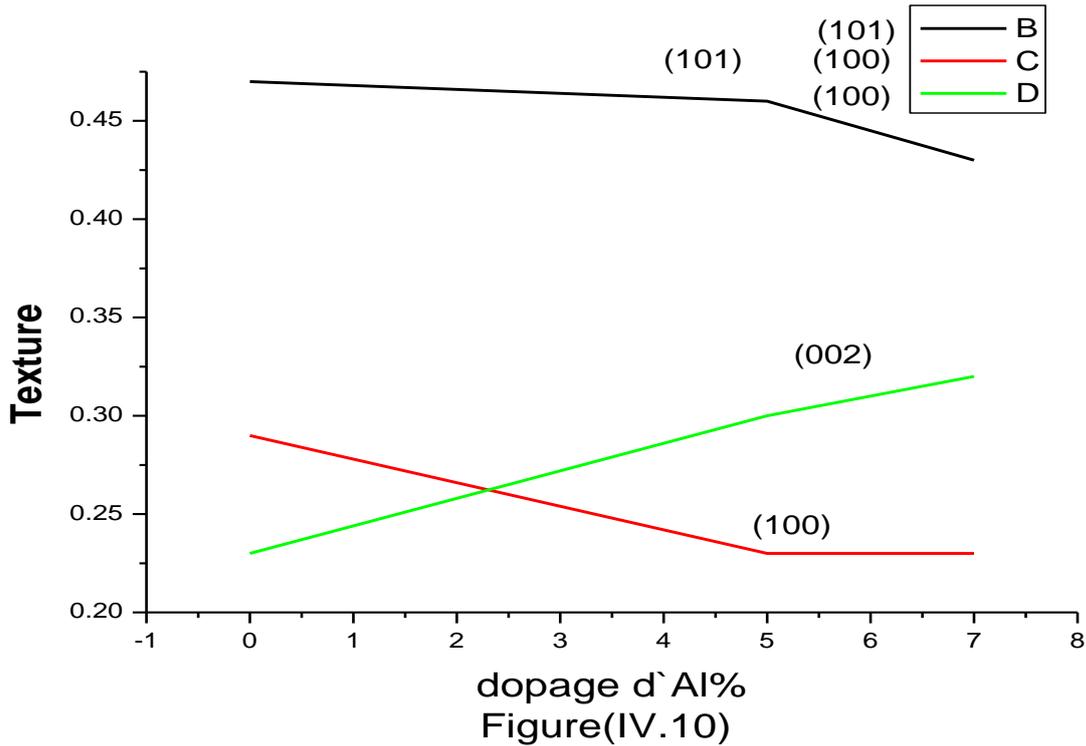
Dans un but de quantification de la texture des nano poudres synthétisées , nous avons calculé le rapport de texture TC(RI) selon la formule suivant :

$$RI = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\left(\frac{1}{n}\right) \sum_n I(hkl)/I_0(hkl)} \dots\dots (IV. 1)[53]$$

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau( IV.7)et la figure( IV.10)ci-dessous:

Recuit	Dopage de Al %	Texture	L'orientation preferential de ZnO
450°C	ZnO pur	RI (101) = 0.43, RI (002) = 0.25, RI (100) = 0.31	(101)
750°C	ZnO pur	RI (101) = 0.47, RI (002) = 0.29, RI (100) = 0.23	(101)
750°C	5%	RI (101) = 0.46,RI (002) = 0.23,RI (100) = 0.30	(101)
750°C	7%	RI (101) = 0.43,RI (002) = 0.23,RI (100) = 0.32	(101)

**Tableau IV.7**



Il semble que le dopage en Aluminium n'a aucun effet sur l'orientation des cristallite, dans tous les cas (ZnO pur , ZnO dopé 5% Al ,et ZnO dopé 7% Al ). on constate une croissance relativement importante, dans la direction (101) par rapport aux deux directions (100) et (002) . Par conséquent nous concluons que si le dopage en aluminium a un effet sur la taille des grains il ne contrôle pas la texture donc l'arrangement des atomes au sein du réseau.

**(IV.5)- Analyse des contraintes de nano poudre de ZnO pur et dopé a Aluminium :**

Le décalage entre la position des raies dans les spectres enregistrés et celles données par la fiche ASTM , nous permet en utilisant la formule de Hoffmann( IV.2), de calculer les contraintes engendrées dans nos échantillon.

$$\sigma = \left[ 2C_{13} - \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33}^{Couche}}{C_{13}} \right] e_{zz} \dots\dots\dots (IV.2)$$

Avec  $C_{33}^{Couche} \equiv \frac{0.99C_{33}^{Cristal}}{1-e_{zz}}$  et  $e_{zz} \equiv \frac{c_0-c}{c_0} \dots\dots\dots (IV.3)$

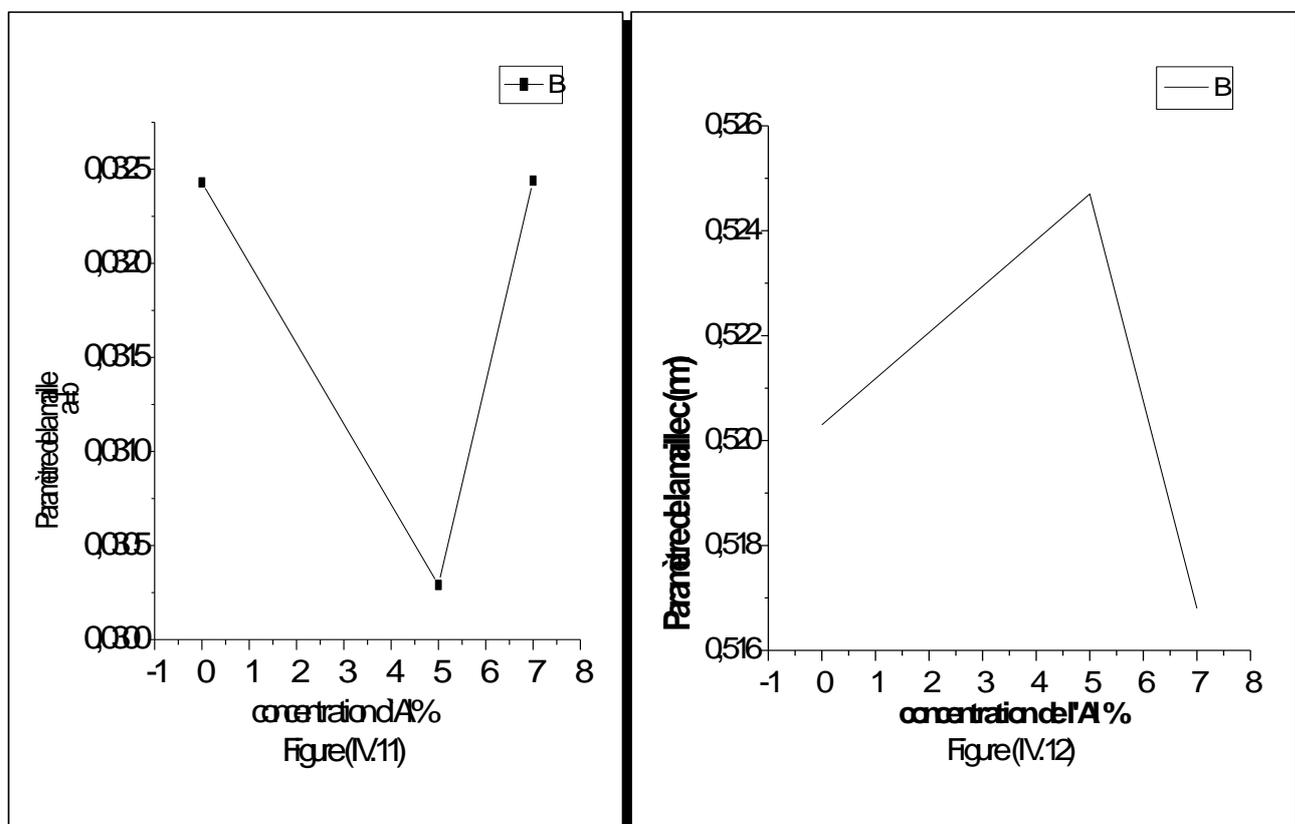
Ou Cij les constantes électricques du ZnO données par les valeurs suivantes:  $C_{11}=209.7$  GPa,  $C_{12}=121.1$  GPa,  $C_{13}=105.1$ GPa,  $C_{33}=210.9$  GPa

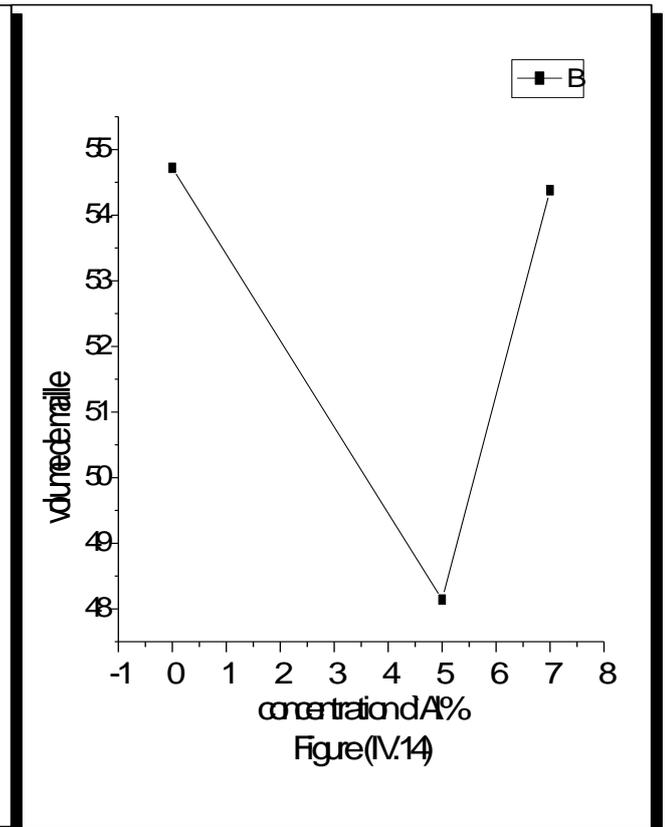
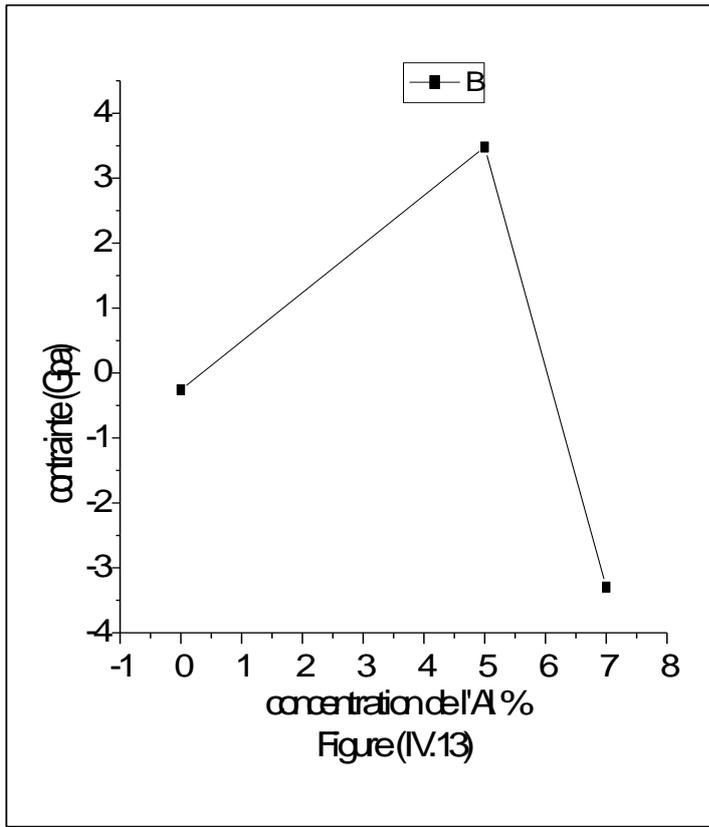
## Chapitre IV RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats sont représentés dans le tableau ( IV.8) et la figure IV.13 ci –dessous nous représentons aussi dans les figures IV.11, IV.12 et IV.14 l'évolution des paramètres **a** et **c** et du volume de la maille en fonction de dopage .

Taux de dopage d'Al dans ZnO /750°C	Paramètre de la maille <b>a=b</b> (Å)	Paramètre de la maille <b>c</b> (Å)	Volume de maille (Å) <sup>3</sup>	c/a	Contrainte (Gpa)
ZnO pur	3.243	5.203	54.72	1.60	- 0.2577
5%	3.029	5.247	48.14	1.73	3.4795
7%	3.244	5.168	54.38	1.59	-3.2976

Tableau( IV.8)





- ✚ Il apparaît clairement que le dopage en aluminium induit des contraintes supplémentaires liées à l'augmentation du paramètre  $\langle c \rangle$  et de la diminution du paramètre  $\langle a \rangle$ . cependant, il est à noter que ces valeurs qui représentent une estimation de la contrainte restent dans les listes de celles données dans la littérature pour des couches minces de ZnO déposées sur du silicium.
- ✚ Pour une concentration élevée les contraintes ce qui se traduit par l'occupation des sites substitutionnelles par Al (Zn remplace par Al) ( $R_{Zn} > R_{Al}$ )
- ✚ A faible concentration les contraintes  $\uparrow$  avec le taux de dopage dans ce cas il y a saturation des sites interstitielle  $\Rightarrow \uparrow$  du paramètre  $\langle c \rangle$  et  $\downarrow$  du paramètre  $\langle a \rangle$
- ✚ La volume de la maille de : ZnO (pur) > ZnO dopé 5% < ZnO dopé 7% .
- ✚ Par comparaison nos poudres apparaissent nos contraintes ( $\sigma$  (Gpa)) des nos poudres < 4 , et  $\sigma$  (Gpa) littérature < 9 ).

Par allures et en utilisant les formules :

$$u = 1/3(a/c)^2 + 1/4 \dots \dots \dots \text{IV.4} \quad \delta = 1/D^2 \dots \dots \dots \text{IV.5} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \beta/4 \cos \theta \dots \dots \dots \text{IV.6.}$$

Où  $D$ ,  $\beta$ ,  $\theta$  sont les diamètres des cristallites, la largeur à mi-hauteur des raies et l'angle de Bragg, nous pouvons estimer la longueur de la liaison parallèlement à  $\langle c \rangle$  en unité de  $c$  qui est  $\langle u \rangle$ , la déformation moyenne ( $\epsilon$ ) et le nombre de lignes dislocation par  $m^2$  ( $\delta$ ).

Les résultats sont résumés dans le tableau (IV.9) où l'on voit que le dopage en aluminium a tendance à augmenter  $\epsilon$  et  $\delta$ .

La valeur moyenne de  $\langle u \rangle$  de 0.374 pour ZnO dopé cette valeur a tendance de la valeur théorique 0.375 montre la diminution du paramètre  $\langle a \rangle$  par rapport à paramètre  $\langle c \rangle$ . ceci est expliqué par la présence d'excès de zinc par rapport à l'oxygène dans ZnO.

Taux de dopage d'Al dans ZnO /750°C	La taille des grains $D$ (nm)	TC(101)	$\delta$ ( $10^4$ lines/m <sup>2</sup> )	$\epsilon$ ( $10^{-4}$ )
ZnO pur	41.81	0.47	5.7205	8.2861
5	33.44	0.46	8.9426	10.3600
7	22.56	0.43	19.6481	11.7429

**Tableau( IV.9)**

**Différents paramètres structuraux des couches minces de ZnO/PMMA dopé Al**

**D:**tailles des grains, **TC:** texture,  **$\delta$ :** densité de dislocation,  **$\epsilon$ :** Déformation.

**(IV.6)-Estimation de l'énergie du gap optique à partir des résultats des diffractions des RX des nano poudres de ZnO purs et dopées:**

Il est bien établi que les tailles nanométrique, conduisent à un fait confinement des électrons qui entraîne un accroissement du Gap optique selon[54]. on peut relier le gap optique des nano cristaux  $E_g$ , gap optique du matériau massif  $E_{go}$  et le diamètre des cristallites par:

$$E_g \approx E_{go} + \frac{\hbar^2}{2d^2\mu} - \frac{1.8e^2}{\epsilon_0\epsilon_r d} \dots \dots \dots IV. 7$$

Où:

- $\epsilon_0$ : permittivité diélectrique du vide ( $\approx 8.854187 \times 10^{-17} F.M^{-1}$ ).
- $\epsilon_r$ : permittivité diélectrique relative (sans dimension).

## **Chapitre IV RESULTATS ET DISCUSSIONS**

---

- $m_h$ : masse du trou  $\approx 0.38m_0$ .
- $m_e$ :masse de l'électron libre  $\approx 1.8m_0$  avec  $m_0=9.1.10^{-31}$  Kg
- $E_{go}=3.37$  eV à 2°K.

Ce qui donne :

$$E_g \approx E_{go} + 75.888d^{-2}(nm)^{-2} - 1.902d^{-1}(nm)^{-1} \dots \dots \dots IV.8.$$

Connaissant le diamètre **d** des cristallites tirées par la diffraction des RX ,on peut calculer le gap optique des nos poudres .

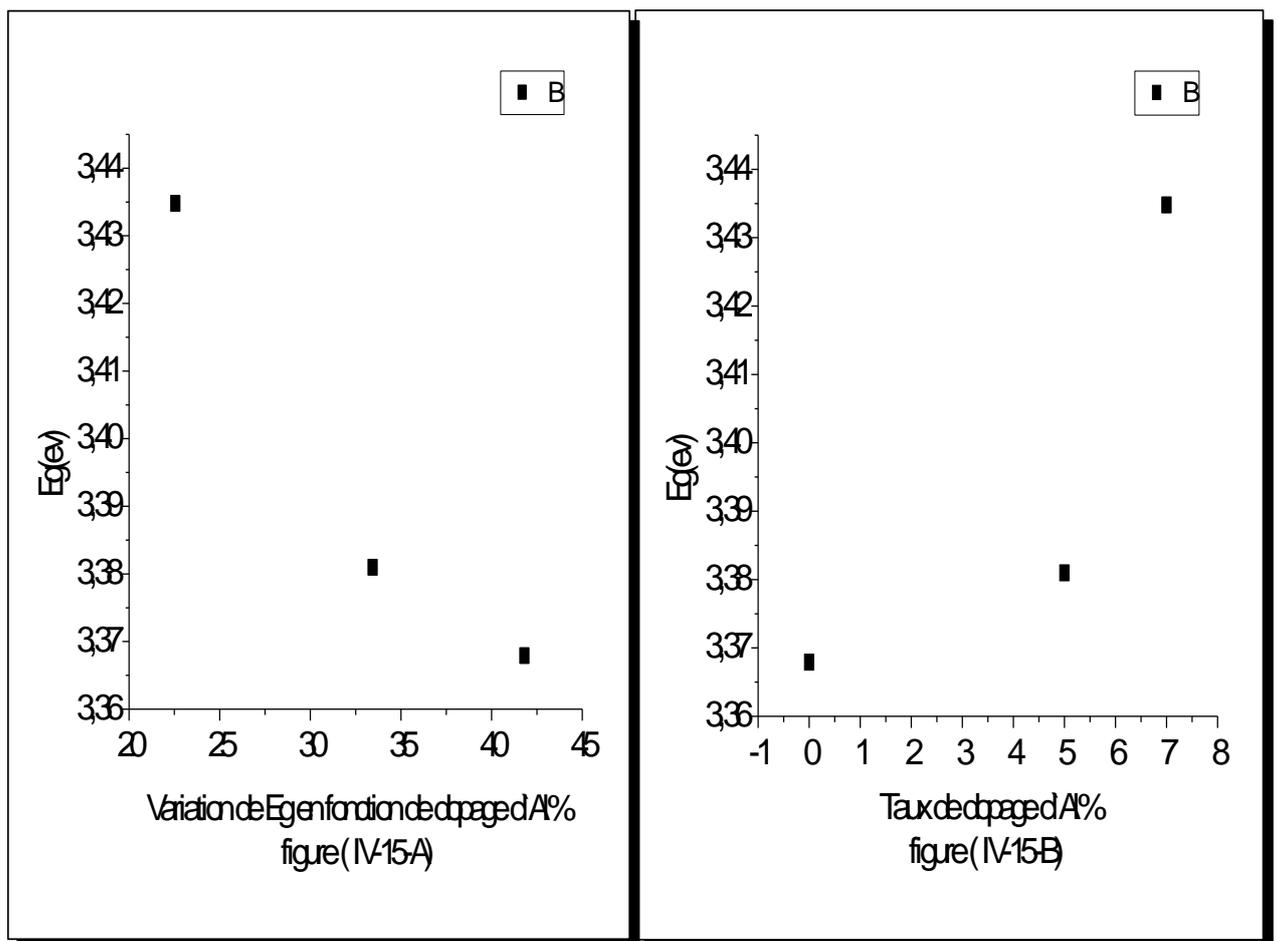
Les résultats sont donnes dans le tableau suivant ( **IV-10**) où l'on voit que le dopage en aluminium ,en diminuant la taille des grains fait augmenter le Gap optique des poudre.

(voir figure ( **IV-16-A**)) .

Taux de dopage d`Al dans ZnO /750°C	La taille des grains <b>D(nm)</b>	l'énergie de la bande interdite des nano poudres <b>E<sub>g</sub>(ev)</b>
ZnO pur	41.81	3.367921
5	33.44	3.380986
7	22.56	3.434797

**Tableau ( IV-10)**

De même on peut représenter la courbe **Eg = f(Al%)** (voir figure ( **IV-16-B**)) à partir de le tableau précédent.



A partir de deux figures Il semble que :

Gap  $\uparrow$  avec le Taux de dopage d'Al  $\uparrow$ .

Lors de passage de la 5% Al  $\rightarrow$  7% Al n'est-il pas le résultat de l'occupation des sites interstitielles par les atomes du dopant Al ( $R_{Zn} > R_{Al}$ ) et lorsque la taille des cristallites  $\downarrow$   
 $\Rightarrow$  le Gap  $\uparrow$ .

**IV.7)Caractérisations des propriétés optiques par absorption en UV-visible:**

**IV.7-1) Analyse de transmittance:**

les courbes de transmittance des couches minces synthétisées à partir de poudres montrent une même allure pour les trois poudres (pure, dopée a 5% et dopée a 7% ).

On observe une forte absorption dans le domaine Ultraviolet( $\lambda < 400$  nm) et une faible transmission au delà de cette valeur de 400 nm dénotant la mauvaise qualité des couches synthétisées par cette méthode.

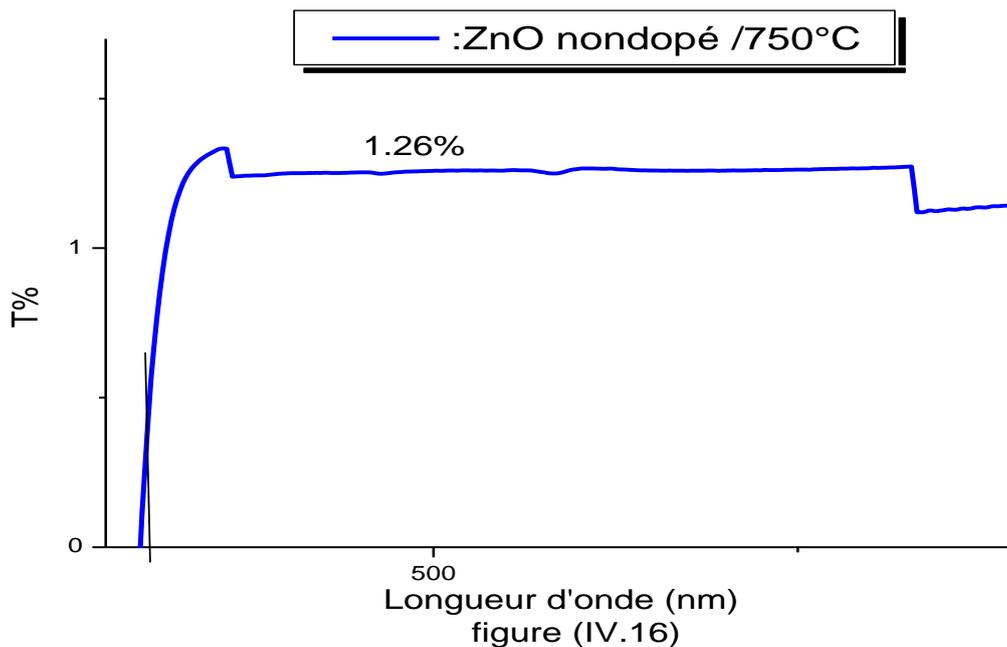
Notons cependant une légère influence du dopage sur transmittance, qui près de 1.33% pour les poudres pures à 1.35% pour les poudre dopés à 7% en aluminium.

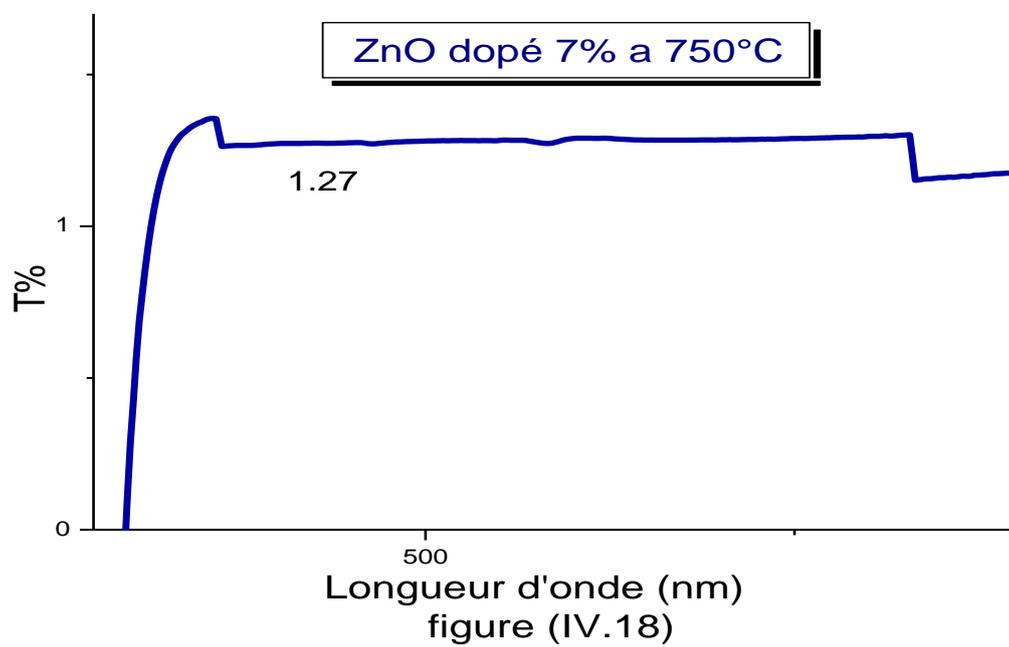
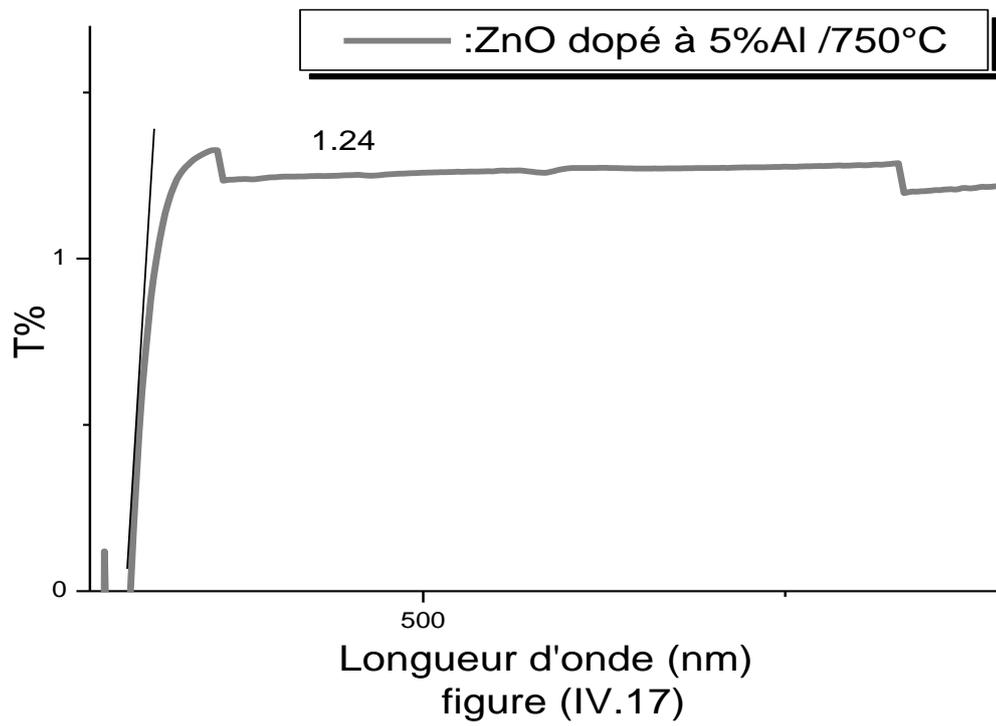
Notons par ailleurs que ce soit pour les poudres pures ou les poudres dopées le seuil d'absorption est décalé vers les grande énergie, par rapport à valeur qui vaut 4.19 eV, ce décalage peut-être attribue à l'augmentation de la concentration des électrons libres qui saturent les plus basse niveaux de bande de conduction.

Le décalage dans le seuil d'absorption est aussi égal à la variation du gap  $\Delta E_g$  qui est exprimé[55]:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{8m^*} \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{.....IV.9}$$

Où  $h$ ,  $m^*$  et  $n$  sont respectivement la constante de Planck, la masse effective des porteurs et la concentration des électrons libres.





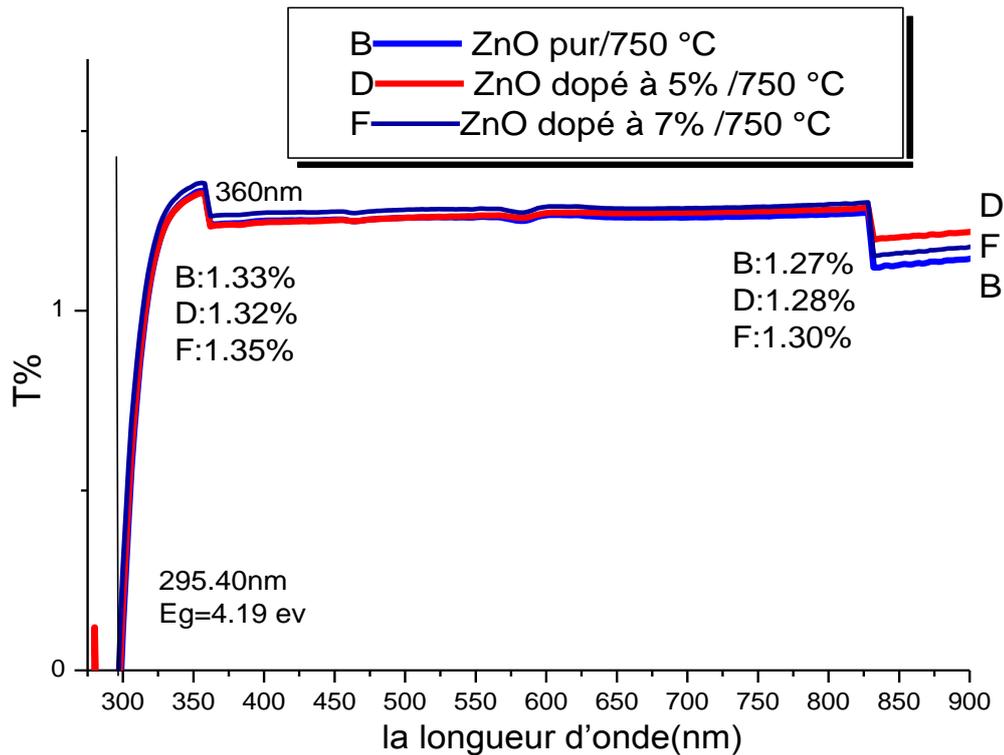


Figure (IV,19) :variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des couches minces de ZnO dope 0%,5%,7% Al/750 C

#### IV.7-2) Etude de Gap optique des films de ZnO:

Nous avons utilisés deux méthodes afin de calculer du gap optique  $E_g$  :

- **Premier méthode:** est basée sur le modèle proposé par Tauc, où  $E_g$  est relié au coefficient d'absorption (voir chapitre III).

-**Deuxième méthode:** est basée sur le calcul de l'énergie du gap  $E_g$  en utilisant la méthode de la 2<sup>ème</sup> dérivée à partir des spectres d'absorption.

A partir des courbes de transmittance et d'absorption et par estimation de l'épaisseur de nos couches ,nous avons extrait le coefficient d'absorption  $\alpha$  en utilisant la loi de Beer bien connue.

Dans la région de forte absorption il existe la relation suivante entre  $\alpha$  et  $h\nu$ :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \dots \dots \dots \text{IV.10}$$

où A est une constante reliée ou désordre de la structure ,et  $E_g$  reprisent le Gap en eV, et  $h\nu$  est l'énergie photonique en eV et n est égal à 2 pour notre cas où le Gap direct .

### a)- Premier méthode:

Nous avons tracé  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction  $(h\nu)$ . la valeur du gap est obtenue par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe sur l'axe des abscisses  $(h\nu)$ .(voir les figures (IV,20) , (IV,21), (IV,22) ci-dessous:

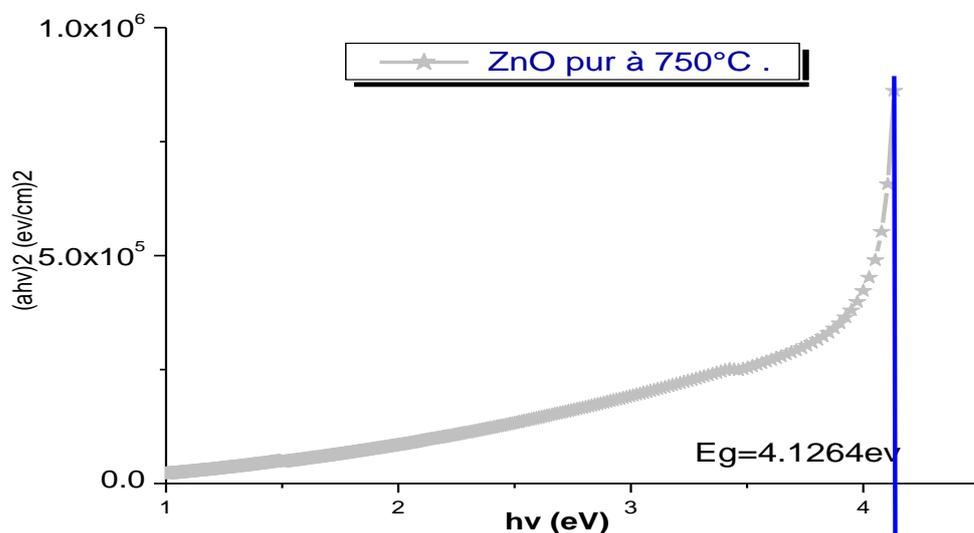


Figure (IV,20): Courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour des films ZnO non dopé 750°C de ZnO pur

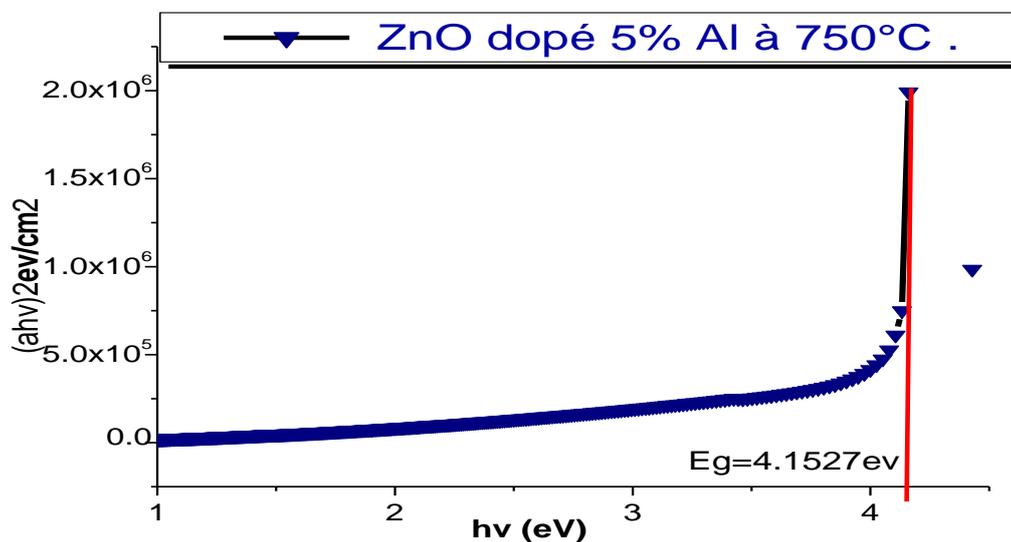


figure (IV,21) : Courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour des films ZnO dopé 5% Al à 750°C .

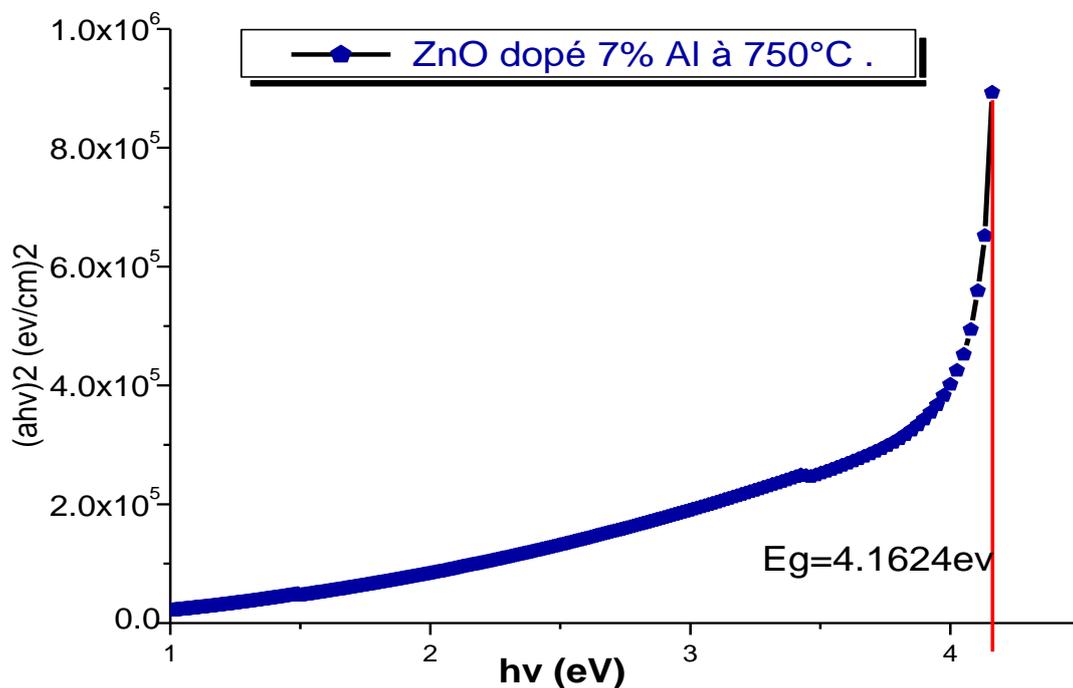


Figure (IV,22) : Courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour des films ZnO dopé 7% Al à  $750^\circ\text{C}$ .

A partir de la formule IV.7 nous avons tiré le diamètre des cristallites de nos poudres, les résultats sont confirmés dans le tableau :

	$E_g$ (ev)	D (nm)
ZnO(pur)	4,12 ev	$\approx 9 \text{ nm}$
ZnO dope (5% Al)	4,15 ev	$\approx 9 \text{ nm}$
ZnO dope (7% Al)	4,16 ev	$\approx 9 \text{ nm}$

Tableau( IV10)

**Evolution du Gap optique et taille des cristallites en fonction de dopage**

**b)-Deuxième méthode:**

Nous avons utilisés la méthode la 2 ème dérivée à partir des spectres d'absorption de ZnO pur et dopé à  $750^\circ\text{C}$ , voici les résultats obtenus:

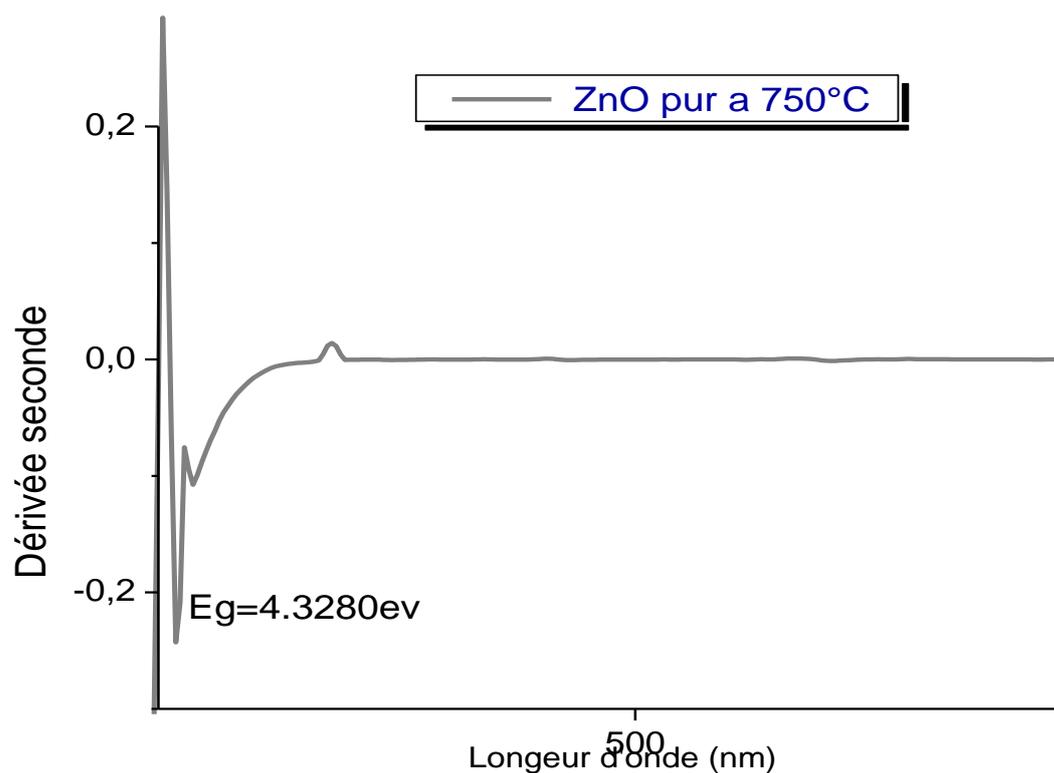
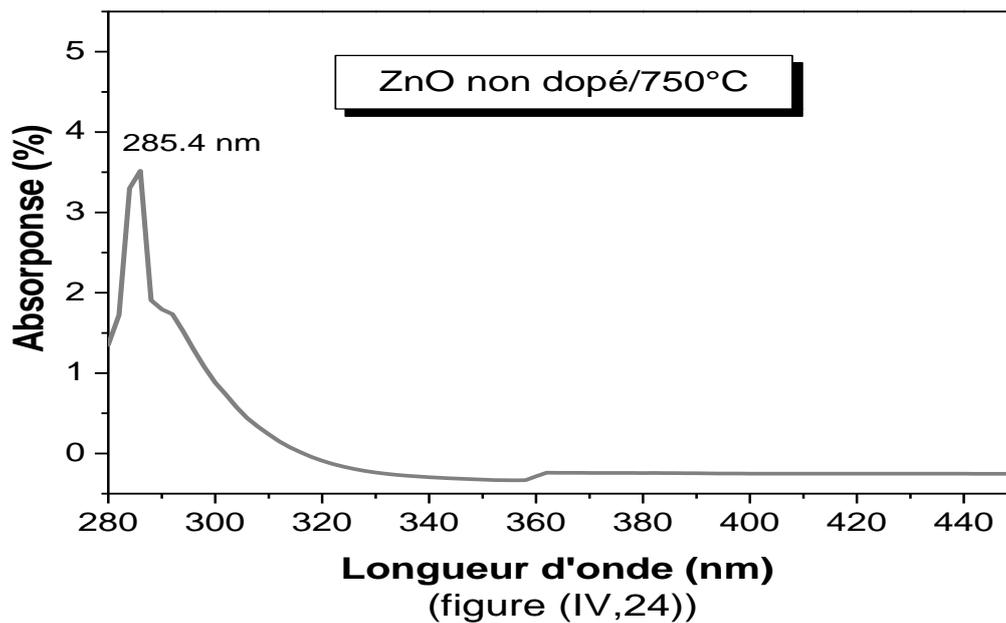


figure (IV, 24) Courbe de la derree seconde de l'absorbance de ZnO pur a temperature de calcination 750 C

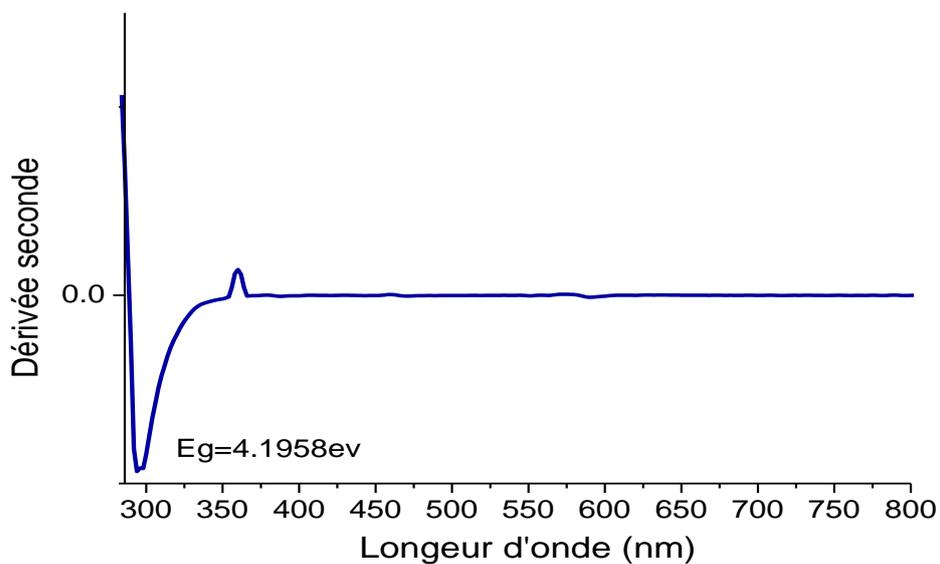
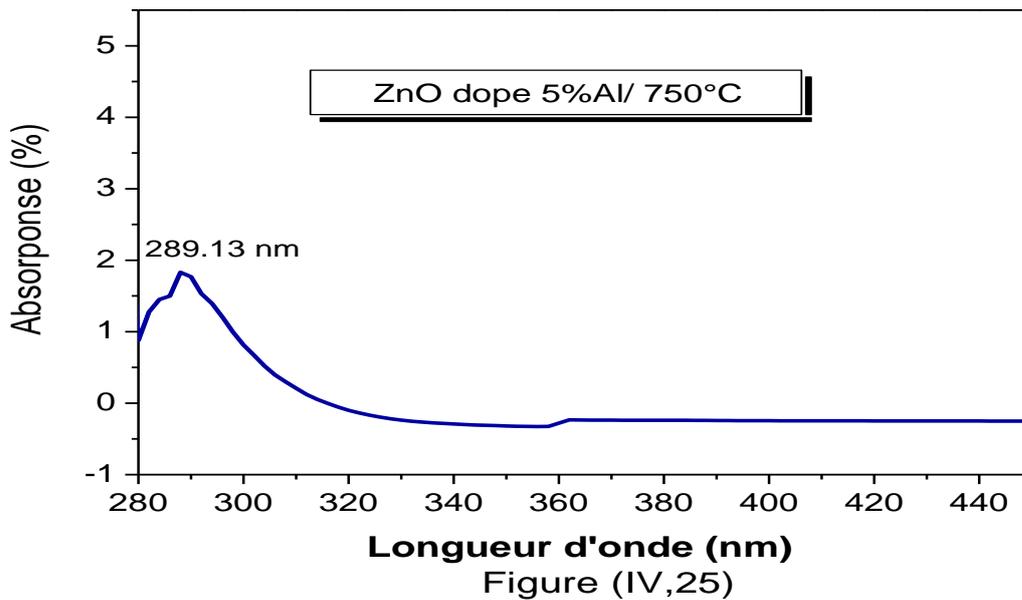


Figure III.3 Courbe de la dérivée seconde de l'absorbance de ZnO dopé à 5% Al à température de calcination 750 C

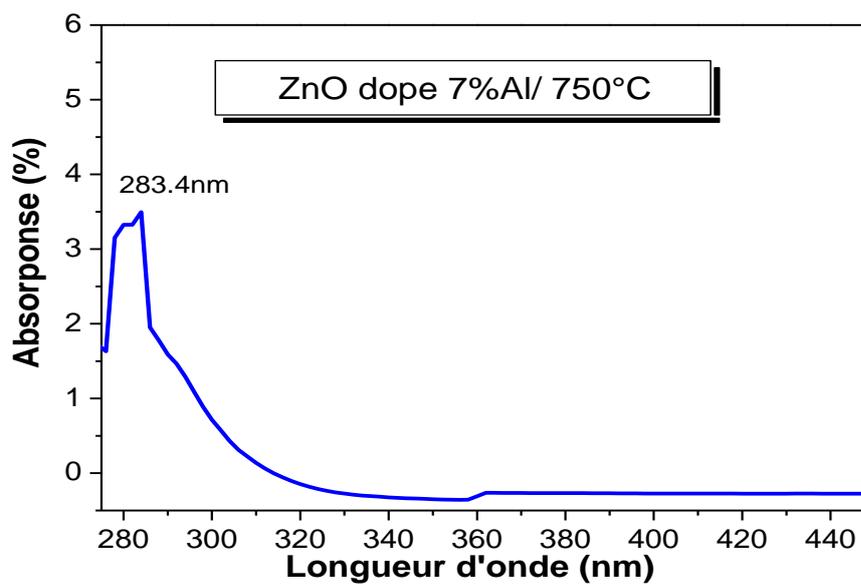


Figure (IV,27)

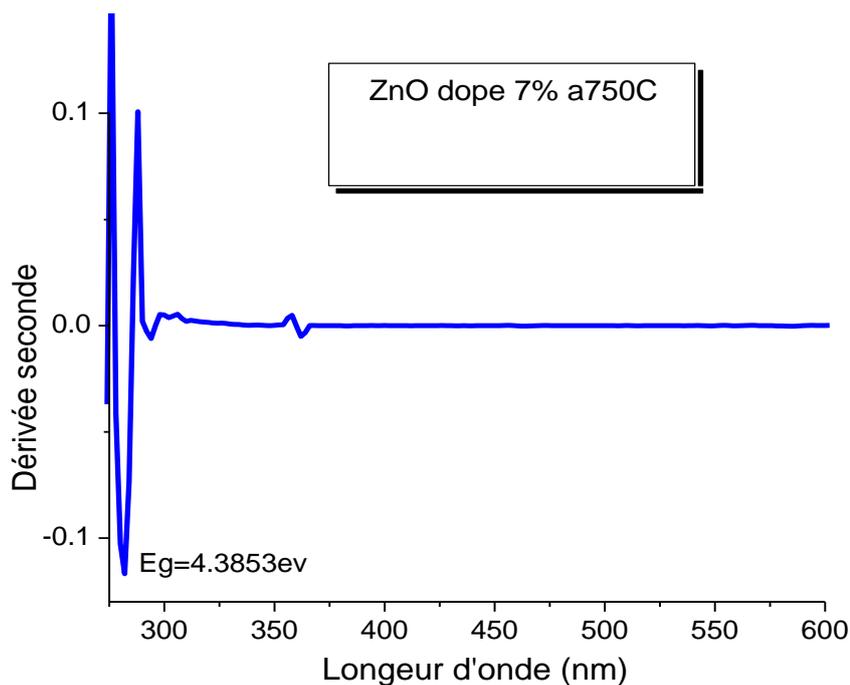


Figure (IV,28) Courbe de la derivee seconde de l'absorbance de ZnO dope a 7% Al a temperature de calcination 750 C

L'estimation du Gap optique par utilisation du calcul du maximum d'absorption en utilisant la dérivé seconde et le calcul du diamètre des cristallites en utilisant l'équation( IV,7) a donné les résultats suivant:

	$E_g(\text{ev})$	$D (\text{nm})$
ZnO (pur)	4,39 (ev)	$\approx 8 \text{ nm}$
ZnO dope (5% Al)	4,30 (ev)	$\approx 8 \text{ nm}$
ZnO dope (7% Al)	4,33 (ev)	$\approx 8 \text{ nm}$

**Tableau( IV.11)**

**Evolution du Gap optique et taille des cristallites en fonction de dopage .**

On observe que les mesures optiques des valeurs des tailles des cristallites beaucoup plus petits que celles tirées par des mesures de diffraction de R X .

Les mêmes mesures optiques ne mettent pas en évidence l'évolution du Gap optique et de la taille des cristallites en fonction du dopage en aluminium dans la gamme de 5% et 7%.

**IV.7-3) Etude l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction des films de ZnO pur et dopé (5%,7%Al):**

**a-Etude de l'énergie d'Urbach :**

Dans ce cas, les bords de bandes (bande de valence et bande de conduction) délimités par  $E_v$  et  $E_c$  peuvent disparaître. Ce qui permet la formation d'états localisés en queue de bande aux frontières de la bande interdite limitée par la bande de valence et la bande de conduction. Ainsi, nous aurons une absorption donnée par la loi d'Urbach ou le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) varie exponentiellement selon la formule :

$$\alpha = \alpha_o \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad \dots \dots \dots \text{IV. 11}$$

Où  $E_u$  est appelé l'énergie d'Urbach, selon l'équation :

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_o) + h\nu/E_u \quad \dots \text{IV. 12}$$

En traçant  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $(h\nu)$ , on peut déduire la valeur de  $E_u$ .

La lecture de la figure (IV.27) ci-dessous, indique l'existence de trois régions bien distinctes :  
 – **une région A** de forte absorption.

–**une région intermédiaire B** ou l'absorption varie exponentiellement avec l'énergie.

–**une région C** de faible absorption.

Les valeurs d'énergie d'Urbach calculées sont comparables à celles trouvées par d'autres auteurs (0.1-0.6 eV ). Srikant et al [56] ont interprète l'énergie d'Urbach comme étant la largeur des bandes des états localisés à l'intérieur de la bande interdite.

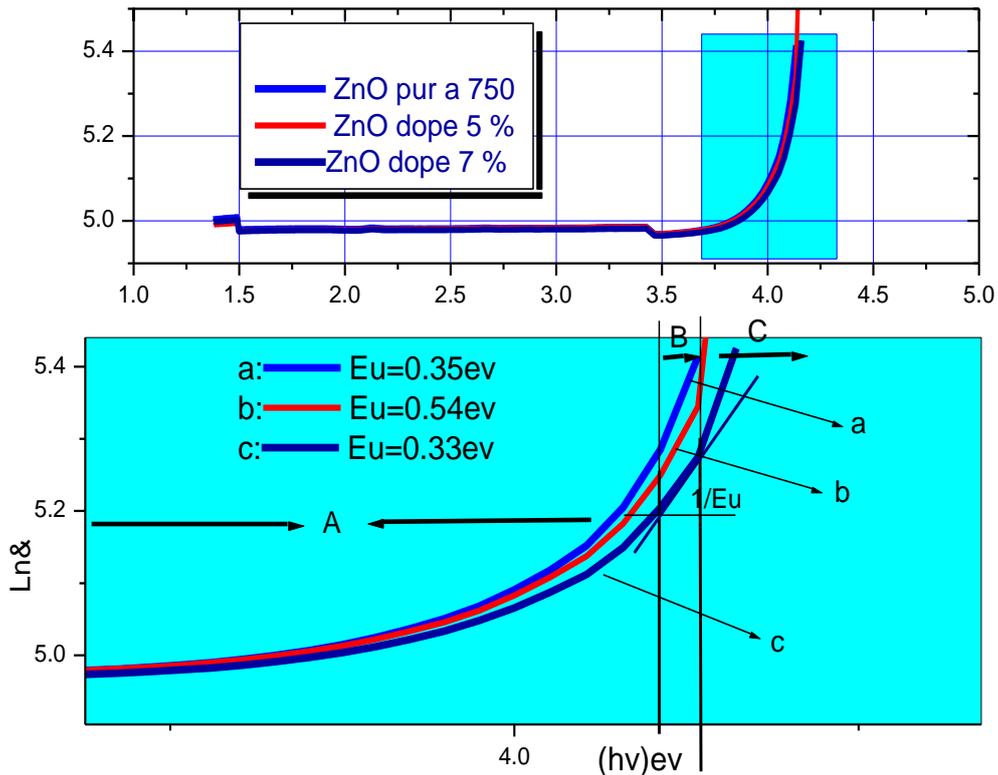


Figure (IV,29): – Energie d'Urbach des couches minces de ZnO dope Al

**b- Etude de l'indice de réfraction:**

l'indice de réfraction de chaque couches minces des ZnO dopé Al est déterminé en utilisant des franges d'interférence ( Swanepoel et Manificier)[57] et des spectres de transmission selon les formules suivante :

L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad \dots IV. 13$$

## **Chapitre IV RESULTATS ET DISCUSSIONS**

Les indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  de la couche pour les longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$

sont tirés de la relation :

$$n_{1,2} = \sqrt{N_{1,2} + \sqrt{N_{1,2}^2 + S^2}} \quad \dots IV. 14$$

S : indice de réfraction du substrat(=1.54) et  $N_{1,2}$  peut être calculé à l'aide de la relation :

$$N_{1,2} = \left[ \frac{1 + S^2}{2} \right] + 2S \left[ \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max}T_{min}} \right] \quad \dots IV. 15$$

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau( IV.10) au-dessous:

Dopage d'Al	$T_{max}$	$T_{min}$	$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)	$n_1$	$n_2$	d(nm)
0%	1.2729	1.1198	828	832	2.1340	2.1456	3E5
5%	1.2874	1.1973	828	832	2.0718	2.0831	3E5
7%	1.3016	1.1514	828	832	2.1228	2.1344	3E5

**Tableau ( IV.12)**

On peut noter que la valeur de l'indice de réfraction est de l'ordre de 2.14 également on peut déterminer l'indice de réfraction en utilisant la formule[58] suivante:

$$n^2 = \frac{3}{\sqrt{\frac{E_g}{20}}} - 2 \dots \dots \dots IV.16$$

Où n est l'indice de réfraction de la couche à analyser et  $E_g$  son gap optique les résultats obtenus sont représentés dans le tableau( IV.11) au-dessous :

Dopage d'Al %	$E_g$	n
0	4.1264	2.1458
5	4.1527	2.1409
7	4.1624	2.1391

**Tableau(IV.13):l'indice de réfraction des films minces de ZnO dopé et non dopé**

-A partir de détermination de l'indice de réfraction ,on observe que l'indice de réfraction presque constant est de l'ordre de 2.14.

### IV.8)- Analyse des spectres infra-rouge (FTIR)des poudres de ZnO:

La figure (IV,30) représente le spectre d'absorption d'infrarouge des poudres de ZnO synthétisés à 750 °C/1h:

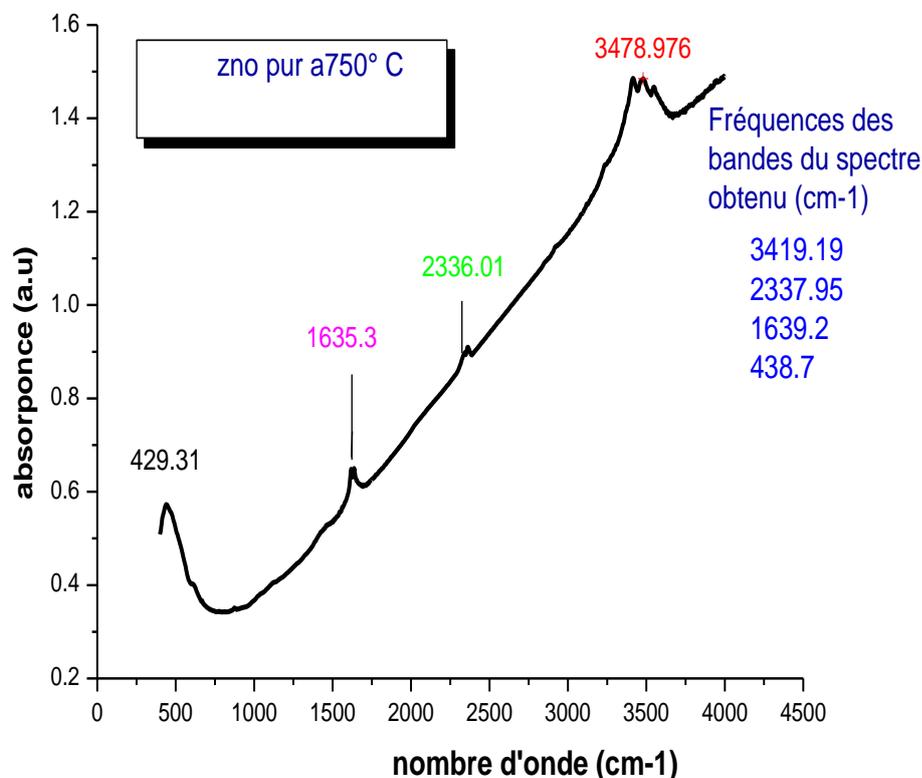


Figure (IV,30): Spectres Infrarouge des couches minces de ZnO pure a T = 750°C/ 1h.

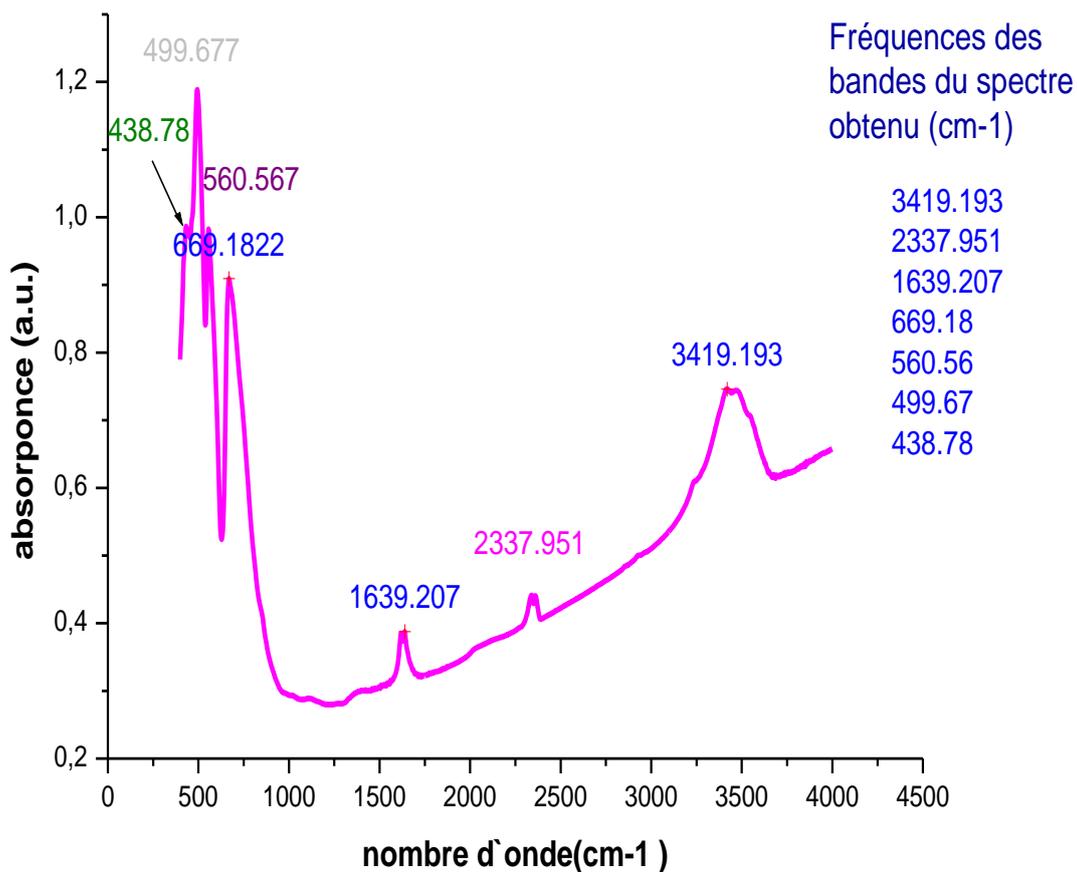
- On observe :

- ✚ Une bande d'absorption dont le front se situe à  $429.123\text{cm}^{-1}$ .
- ✚ Au delà de  $750\text{ cm}^{-1}$  une forte absorption avec des pics appariassant à  $1635,3\text{ cm}^{-1}$  et un autre à  $2356.31\text{cm}^{-1}$  qui peut être attribue à la fréquence de vibration de la liaison C=O en comparaison de la valeur de  $2359\text{ cm}^{-1}$  qui est celle de C=O dans CO<sub>2</sub> présent dans l'air.
- ✚ A  $3478.9\text{ cm}^{-1}$  on observe une large et asymétrique bande d'absorption centrée à  $3478.9\text{ cm}^{-1}$ .

[51]

## Chapitre IV RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les figures (IV,31) et (IV,32) représente les spectres d'absorption d'infrarouge des poudres de ZnO dopée à 5% et à 7% en aluminium à 750 C/1h:



Figure( IV.31) represent le courbe de IR : ZnO dopé 5%Al, a T = 750° C/ 1h

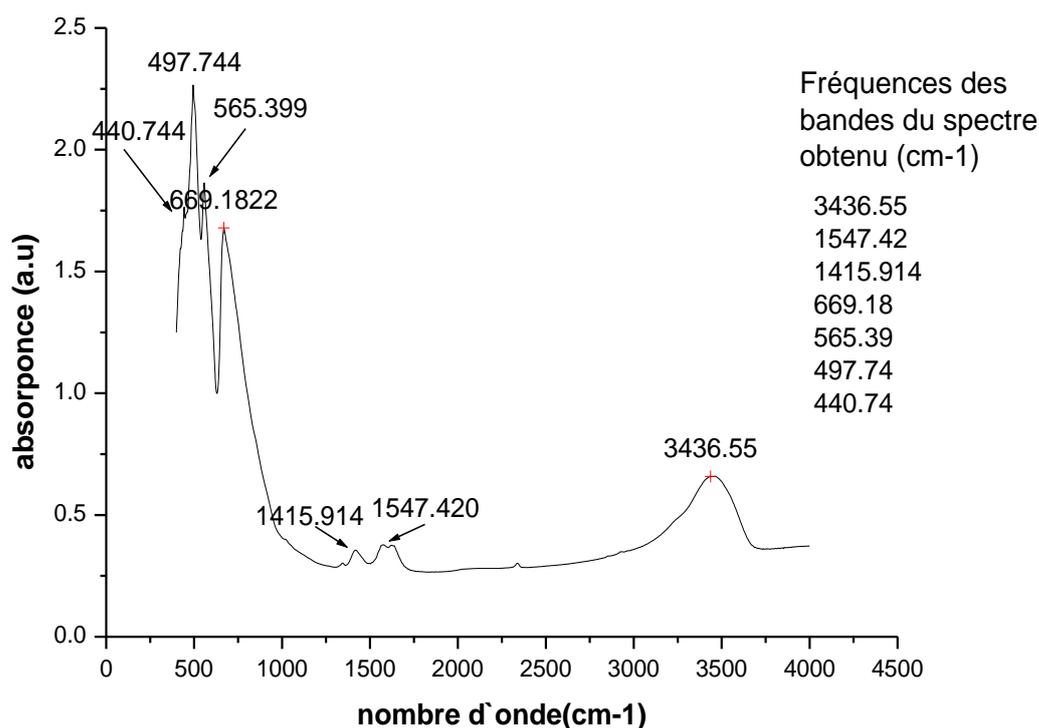
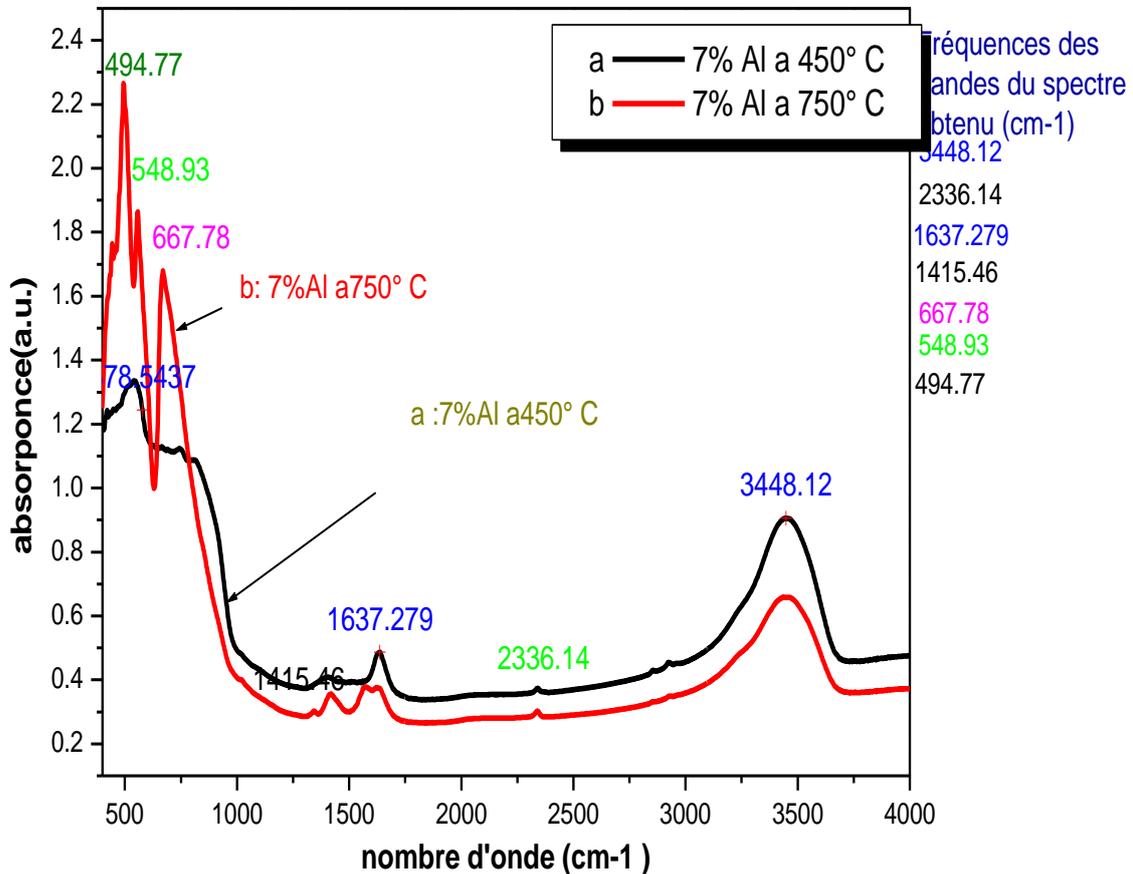


Figure ( IV.32) represent le courbe de IR : ZnO dope 7%Al a T = 750° C/ 1h

La comparaison avec le spectre des poudres non dopée on observe :

- ❖ Une forte absorption dans la bande 300 à 1000 $cm^{-1}$  contrairement au spectre de poudres pures ,le forte absorption attribué à ZnO qui était 429,123 $cm^{-1}$  dans les poudres pures se situe à 438,78 $cm^{-1}$  dans les poudres dopée Al 5% et à 440,744 $cm^{-1}$  dans les poudres dopée à 7% en Al.
- ❖ Dans les poudres dopée à aluminium il y a apparition des nouveaux pics à 560,567 $cm^{-1}$  et 669,182 $cm^{-1}$  et à 497,74 $cm^{-1}$  - 565,4 $cm^{-1}$  et 669,18 $cm^{-1}$  dans les poudres dopée 5% et 7% en aluminium ces pics sont proches de ceux calculée pour la sont proches de ceux calculées par la phase spinel  $ZnAl_2O_4$  et qui sont a 510 , 562 et 667  $cm^{-1}$  et.
- ❖ Au-delà de 1000  $cm^{-1}$  ,on observe une bande de faible absorption avec les meme pics observés dans les poudres pures.[51]

Dans la figure (IV,33) nous avons représenté les spectres d'absorption d'infrarouge des poudres dopées à 7% en aluminium mais à de température de 450 °C et 750 °C/1h :



Figure( IV.33) Spectres Infrarouge des couches minces de ZnO, dopées 7%Al a T = 450°C , 1h et dopées 7%Al a T = 750° C, 1h

■ On observe:

- A 450 °C l'absorption attribué à la phase spinel connexe a apparaître de bande d'absorption entre 500 et 750 $cm^{-1}$ . [51]

Dans la figure (IV,34) nous représente les trois spectres d'absorption d'infrarouge des poudres ZnO pur, dopée à 5% et 7% en aluminium à 750 °C /1h:

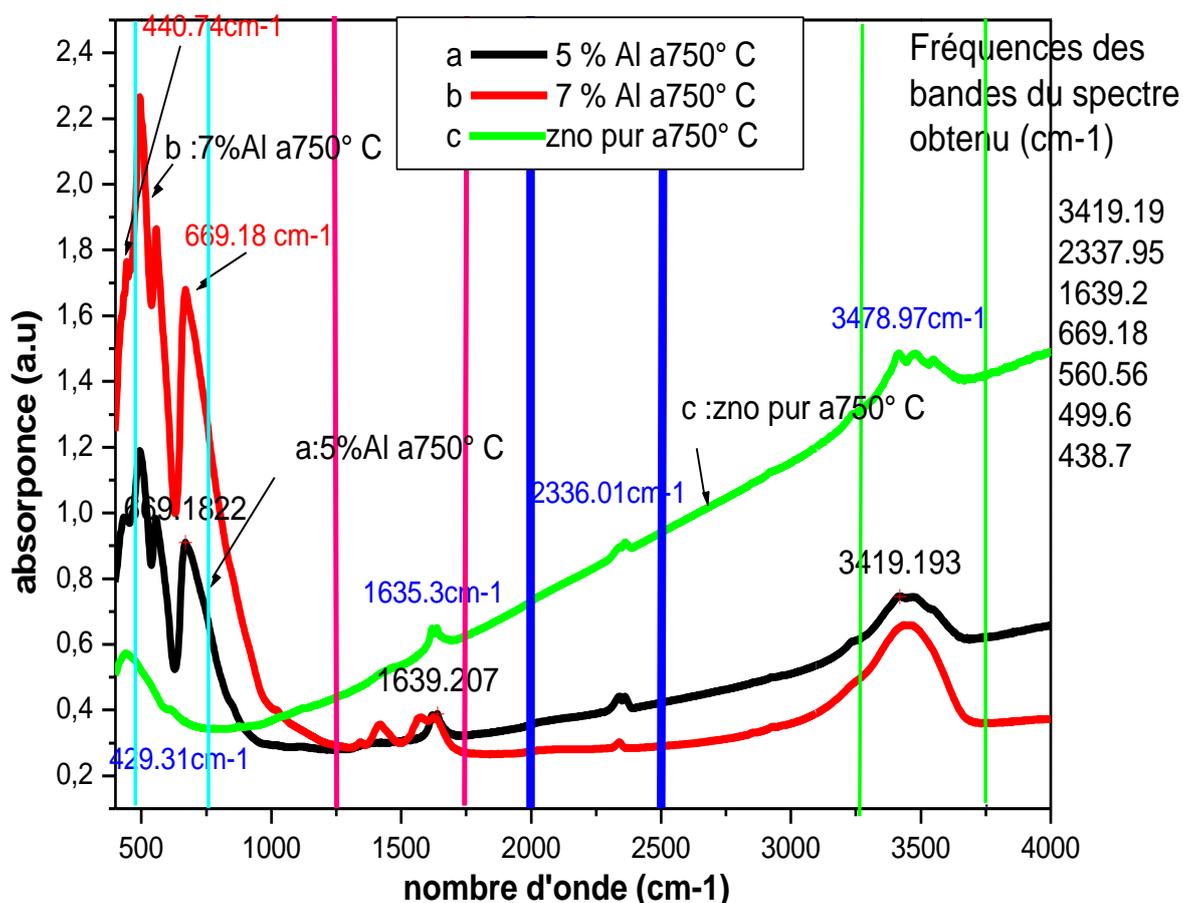


Figure ( IV.34):Figure IV.15.Spectres Infrarouge des couches minces de ZnO pur et dopées ,à 5%Al, 7%Al à T = 750° C/ 1h

En conclusion le tableau (IV,12) représente les pics d'absorption dans nos poudres de ZnO et comparaison avec des valeur pures dans littérature .

<b>Groupement fonctionnel</b>	<b>Fréquences expérimentale (<math>cm^{-1}</math>)</b>	<b>Fréquences de la littérature (<math>cm^{-1}</math>)</b>
<b>vibration de déformation de la liaison C =O</b>	2356.31 $cm^{-1}$	en 1560 et 1420 $cm^{-1}$ [59] à ~ 2359 $cm^{-1}$ [60]
<b>vibration d'élongation la liaison O-H</b>	3419 $cm^{-1}$	3216 $cm^{-1}$ à 3644[60] à ~ 3434 $cm^{-1}$ [59]
<b>La vibration de la liaison Zn-O</b>	429.123 $cm^{-1}$ pour ZnO pur 438.78 $cm^{-1}$ pour ZnO dopé à 5% 440.744 $cm^{-1}$ pour ZnO dopé à 7%	437.33 $cm^{-1}$ [51,60] 460 $cm^{-1}$ [59]
<b>Attribué de phase spinel <math>ZnAl_2O_4</math></b>	à 497.74 de 565.39 et 669.18 $cm^{-1}$	510,562, et 667 $cm^{-1}$ [51]

**Tableau( IV.12): Quelques bandes d'absorption importantes du spectre IR.**

#### **IV.9 -Conclusion:**

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la caractérisation structurale des nanopoudres et des couches mince de ZnO pures et dopées Al avec des techniques d'identification à savoir la diffraction des rayons X .

La diffraction des rayons X nous a permis de constater la formation de ZnO de structure hexagonale (würtzite). Nous avons observé un décalage des pics de diffraction de ZnO dopé à l'Aluminium par rapport à le ZnO pur. Celui-ci est attribué aux contraintes exercées sur la nanopoudre. Nous avons constaté aussi que la taille des grains diminue à cause de

## ***Chapitre IV RESULTATS ET DISCUSSIONS***

---

l'augmentation du dopant, et la taille des grains augment sous l'effet de la température de calcination.

L'analyse par UV-Vis, a permis de Le calcul de l'énergie du gap  $E_g$ , en utilisant la méthode de la 2ème dérivée et la méthode de tauc, montre la valeur d' $E_g$  est de l'ordre 4.2ev .

La caractérisation par l'absorption IR semble indiquer l'apparition des pics d'absorption attribués à l'existence d'une phase spinel  $ZnAl_2O_4$  qui n'apparaît pas aux rayons X .

### **Conclusion général :**

Dans ce travail nous avons élaboré des poudres nanométriques de ZnO pur et dopées à l'aluminium sous forme nanométriques. Les couches minces à base des ces poudres, ont été élaborées en utilisant une solution de pmma dissout dans du THF dans laquelle Les poudres ont été dispersées. La solution obtenue est déposée par spin coating sur du verre pour obtenir la couche mince.

L'étude structurale des poudres a mis en évidence , l'effet de la concentration d'acide citrique et de la température de calcination sur la structure des poudres .

Une autre étude structurale est centrée sur l'effet du dopage en aluminium. Cette étude a montré que :

La structure des poudres est hexagonale de type würtzite. elles sont de taille nanométrique .

Les pics de DRX présentent un léger décalage par rapport à la position correspondants aux fiches ASTM .Ce décalage est dû à des contraintes et l'on montre que le paramètre  $\langle a \rangle$  diminue et le paramètre  $\langle c \rangle$  est allongé en comparaison avec les paramètres du monocristal massif .

L'augmentation de la température de calcination fait croître l'intensité des certains raies et la taille des cristallites.

Il y a disparition des raies aux grandes angles de Bragg .Le dopage en Aluminium semble diminuer la taille des cristallites, En DRX on n'observe aucune nouvelle phase Cependant en IR , il semble qu'à 5% de dopage on fait apparaître une phase spinel de type  $ZnAl_2O_4$ .

Les poudres dopées à l' Aluminium présentent des contraintes .

## Référence

---

- [1] J.A. Sans , A . Segura , M . Mollar and B . Mar , Thin Solid Films 453-454, 251. 2004.
- [2] Y. Kashiwaba, F. Katahira, K. Haga, T. Sekiguchi, H. Watanabe; J. Crystal Growth 221, 431,2000.
- [3] F. Paraguay, D. W. Estrada , L.D.R. Acosta, N.E. Andrade, M. Miki-Yoshida , Thin Solid Films 350, 192 ,1999.
- [4] M .N. Kamal asanan , S. Chandra , Thin Solid Films 288, 112,1996.
- [5] M . de la Olvera , A . Madonado , R . Asomoza , M . Melendez-Lira , Sol . Energy Mater and Solar Cells 41,61-71 , 2002.
- [6] S. Kuo , W. Chen , F. Lai , C. Cheng , H . Kuo , S. Wang , W. Hsieh , J. Cristal Growth 287 , 78 , 2006.
- [7] Yang H., Lee J-S., Bae S., Hwang J. H., Curent Applied Physics , 9, 797-801 , 2009.
- [8] Ozgur , U, Alivov , Y. I , Liu, C , Teke , A , Reshchikov , M . A , Dogan , S , Avrutin , V, Cho, S , et Morkoc , H , A comprehensive review of ZnO materials and devices , Journal of Applied Physics , 98(4), pp. 041301–103 , 2005.
- [9] K .L. Chopra . S. Major, and D.K . Panday, Thin Solid Films , 102 , 102-105 ,1983.
- [10] J. Jousot , Dubien , Nouveau Traité de Chimie Minérale , Vol. 5, Masson , Cie , Paris, 1962.
- [11] A.F. Kohn , G. Ceder , D. Morgon , C.G. Van de Walle , Phys. Rev.B., 61, 15019 ,2000 .
- [12] Hu-Jie Jin , Min-Jong Song , Choon-Bae Park , A novel phenomenon : p-Type ZnO :Al films deposited on n-Si substrate , Physica B 404 ,1097–1101 , 2009 .
- [13] Marcia C. Neves, Tito Trindade , M. Peres, J. Wang, M.J. Soares , A . Neves , T. Monteiro , Photoluminescence of zinc oxide supported on submicron silica particles , Materials Science and Engineering C 25 ,654 – 657, 2005.
- [14] K. Mouhli , K . Taraft , élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO :Al par le procédé sol-gel , mémoire DEA , Université de Bejaia , 2010.
- [15] Lekiket Hichem , Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS , Thèse de Magister, Université Constantine 2008.
- [16] Tayeb Brouri , élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et de nano fils de ZnO , Thèse de Doctorat, Université de Paris-Est , 2011.
- [17] Pascal Marotel , Spectroscopie optique de l'oxyde de zinc , Thèse de Doctorat , Université de Grenoble ,2011.

- [18] Jun-Sik Cho, Young Jin Kim, Jeong Chul Lee, Sang-Hyun Park, Kyung Hoon Yoon, Structural and optical properties of textured ZnO:Al films on glass substrates prepared by in-line rf magnetron sputtering, *Solar Energy Materials et Solar Cells* 95, 190–194, 2011.
- [19] Young Sung Kim, Weon Pil Tai, Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol gel process, *Applied Surface Science* 253, 4911–4916, 2007.
- [20] Xu Zi-qiang, Deng Hong, Li Yan, Cheng Hang, Al-doping effects on structure, electrical and optical properties of c-axis-orientated ZnO:Al thin films, *Materials Science in Semiconductor Processing* 9, 132–135, 2006.
- [21] Aoudjit Farid, synthèse et caractérisation des catalyseurs xérogels et aérogels à base de molybdène et de tungstène et leur application dans l'isomérisation des paraffines C5-C6, Thèse Magister, Boumerdes, 2008.
- [22] H.W. Lee, S.P. Lau, Y.G. Wang, K.Y. Tse, H.H. Hng, B.K. Tay, Structural, electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films prepared by filtered cathodic vacuum arc technique, *Journal of Crystal Growth* 268, 596–601, 2004.
- [23] T. Schuler, T. Krajewski, I. Grobelsek, M. A. Aegerter, Influence of structure zone model parameters on the electrical properties of ZnO:Al sol-gel coatings, *Thin Solid Films* 502, 2006.
- [24] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah, M. Mollar, Etude des propriétés physiques des couches minces de ZnO dopées Al, préparées par la méthode de sol-gel associée au spin coating, *Afrique science* 02 (3), 245-254 ISSN 1813-548X., 2006.
- [25] J. Kumar Behera, Synthesis and Characterization of ZnO nano-particles, National institute of technology India, 2010.
- [26] Wang, N, Cai, Y, et Zhang, R, Growth of nanowires, *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 60(1-6), pp. 1–51, 2008.
- [27] Souria smmar, élaboration et caractérisation des matériaux magnétiques nanocristallins, Thèse de Doctorat, Université Annaba, 2011.
- [28] Tolbert, S. H. et Alivisatos, A. P, Size dependence of a first order Solid-Solid phase transition, The wurtzite to rock salt transformation in CdSe nano crystals, *Science*, 265(5170), pp. 373–376, 1994.
- [29] S. Wei, J. Lian, H. Wu, *Materials Characterization* 61, 1239 – 1244, 2010.
- [30] S. Rani, P. Suri, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, *Solar Energy Materials et Solar Cells* 92, 1639–1645, 2008.
- [31] H. Mahdhi 1, Z. Ben Ayadi 1, J. L. Gauffier 2, K. Djessas 3 and S. Alaya1, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopée au Gallium pour une application

photovoltaïque, 16<sup>èmes</sup> Journées Internationales de Thermique, Marrakech (Maroc), du 13 au 15 Novembre, 2013.

[32] Z . Ben Ayadi , L . El Mir, K. Djessas , S. Alaya , Thin Solid Films 517 6305– 6309, 2009.

[33] H . Kavak , E. S. Tuzemen , L.N. Ozbayraktar , R . Esen, Vacuum 83 ,540–543, 2009.

[34] Mr. Messai Zitouni ,Elaboration sur wafer Si (100) et (111) de couches sensibles de (ZnO) par électro cristallisation en vue d'application dans les domaines de l'optoélectronique et des capteurs ,Thèse de Magister , Université de Batna , 2011 .

[35] Mc . Clanahan E.D, Laegreid N, Sputtering by particle bombardment III, Berlin ,Springer Verlag , Chapter 7, Production of thin films by controlled deposition of sputtered material, 339,1991.

[36] Tounsia Aitahcene ,Elaboration, Etude Nano structurale et propriétés Electriques de Nanomatériaux du système ZnO - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , Thèse de Doctorat , Université Constantine , 2007.

[37] Chelouch ,Propriétés des fenêtres optiques ZnO :Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS ,Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas–Setif , , 2012.

[38] X. Wang, G. Wu, B. Zhou, J. Shen. Materials 6 , 76 , 2013.

[39] J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing , Academic Press, 1990.

[40] E . Bescher and J.D. Machenzie , Sol-gel coating for the protection of brass and bronze , Journal of sol-gel sciences and technology 36 , 1223-1226 , 2003.

[41] Chen et al , sol-gel processing of organic-inorganic nan composite protective coatings, Journal of sol-gel sciences and technology 13, 735-738 , 1998.

[42] Hannane Benelmadjat ,Elaboration et caractérisation des matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés , Thèse de Doctorat , Université Constantine , 2011.

[43] Ghazzal Mohamed Nawfal , développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photo catalytiques des surfaces auto nettoyantes , application aux couches minces de TiO<sub>2</sub>, Thèse de Doctorat , Université Paul Verlaine de Metz , 2008.

[44] S. Benramache , B . Benhaoua , Super lattices and Microstructures 52 ,807-815 , 2012.

[45] Noua Bouhssira , Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation ,Thèse de Magister , Université de Constantine , 2005.

[46] Zuheer Naji Majeed , Abdul Majeed , Iyada Ibraheem , Suzan Abdullah hasan, ,Study the Effect of The Annealing and Doping on the Some Optical Properties of (ZnS) Thin Films , Thèse de Doctorat Université Annaba , 2011.

[47] A . Douayar , P. Prieto , G. Schmerber , K. Nouneh , R . Diaz, I. Chaki , S. Colis, A. El Fakir, N. Hassanain , A . Belayachi , Z. Sekkat , A. Slaoui , A. Dinia, and M. Abd-Lefdil,

Investigation of the structural ,optical and electrical properties of Nd-doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis ,the european physical journal applied physics , 61, 10304, 2013.

[48] F. Urbach , Phys . Rev, 92 ,1324,1953.

[49] Melle Lakhdari Fatiha , synthèses des polymères photorésistants , Thèse de Magister, Université des sciences et de la technologie d'Oran MohamedBoudiaf , 2008.

[50] Arab Louiza , Elaboration par différentes méthodes et étude optique des poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes , Thèse de Doctorat , Université de Constantine , 2012.

[51] A. chari ,A. chaieb , F. mahcene, M. chiheb , Pure and Al doped ZnO nano powders X-ray Diffraction and Fourier Transform Infrared Analysis, laboratoire de physique chimie des semi-conducteurs .Université Constantine 1 , 2012.

[52]Basil H . Nasir , Mekhaiel I. Manssor,Study the Physical Properties Antimony Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition, journal arrafidin University of Mosul ,2012.

[53] Abdeslam Douayar ,Contribution à l'étude des propriétés structurales , optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé fluor, indium , aluminium et néodyme , Thèse de Doctorat , Université Mohammed V , AGDAL Rabat 2013.

[54] Xu Zi-qiang , Deng Hong , Li Yan and Cheng Hang , Materials Science in semiconductors Processing , 9, 132-135, 2006.

[55] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar Materials Sciences and Engineering B103, 9-15, 2003.

[56]A. Hafdallah , Etude du Dopage des Couches Minces de Zn Elaborées , par Spray Ultrasonique , Thèse de Magister ,Université de Constantine , 2007.

[57]N. Ekem , S. Korkmaz , S. Pat , M. Balbag , E. Cetin and M. Ozmumca , International Journal of Hydrogen Energy , vol. 34, pp. 5218-5222 , 2009.

[58] D. Djouadi , A. Chelouche , A . Aksas , Amplification of the UV Emission of ZnO Al Thin Films Prepared by Sol-Gel Method , J. Mater. Environ. Sci. 3 (3) 585-590 Université de Bejaia , Algeria , 2012.

[59] Harouna Sadjo , Synthèse ,Caractérisation et analyses thermiques des acétyl salicylates simples de zinc, de cadmium et d'étain, et des acétyl salicylates mixtes:  $MxM^{1-x}M''$  (Acsc)  $M''$  (4 avec M = ZINC, M' = cadmium , M'' = étain, x = 0 et x = 0,3, Thèse de Doctorat Grade (D.I.P.E.S II), Université Yaounde , 2013.

مساهمة في تطوير مواد مركبة نانوية لها قاعدة ZnO و بوليمر , دراسة بنيوية وضوئية

## ملخص:

في هذا العمل حضرنا مساحيق نانو بلورية وشرائح رقيقة نفية ومطعمة ب (5% و 7%) بطريقة صول-جل , العينات المحضرة لدنت في درجتي الحرارة (450°C, 750°C) تمييز العينات المتحصل عليها تم بواسطة انعراج أشعة X والأشعة تحت الحمراء (FTIR) و UV-visible .

الخصائص البنيوية للعينات بواسطة انعراج أشعة X يسمح بإثبات تكوين ZnO ببنية سداسية من نوع (würtzite) مع اتجاه تفضيلي حسب (101) .

الخصائص الضوئية للعينات بواسطة UV-Vis يسمح بحساب طاقة الفجوة باستعمال طريقة المشتق الثاني وطريقة Tauc التي تبين أن قيمة Eg من رتبة 4.2 eV .

الخصائص الضوئية للعينات بواسطة امتصاص (FTIR) تظهر بالتحديد بروز قمم امتصاص تنسب إلى تواجد طور جديد من نوع  $ZnAl_2O_4$  spinel الذي لا يظهر بواسطة أشعة X .

الكلمات المفتاحية: ZnO , nano poudres , dope , XRD , FTIR ,  $ZnAl_2O_4$

## Contribution of the development for material *Nano* composites have base of ZnO and polymere ,structural study and optics

### ABSTRACT:

In this work, we have prepared the Nano powder and thin films of ZnO pure and doped Al with ( 5%,7%) by sol-gel technique and have annealed at (450°C ,750°C). then we analyzed the specimens by X rays diffraction and UV-visible and IR.

the structural characteristics of the specimens analyzed by X rays diffraction that confirm the formation of hexagonal structure of ZnO of the type (würtzite) with preferential direction for (101).

the optics characteristics of the specimens have analyzed by the UV-visible that have helped on calculation of gap energy by using second derived and Tauc method where we have found the energy value is 4.2 ev.

the optics characteristics of the specimens have analyzed by the (FTIR)that there is appearance for absorption peaks that have attributed for existence to the new phase that can not be observed through the X rays who be phase spinel  $ZnAl_2O_4$  .

**Keywords :** ZnO, Nano powders , dope , XRD , FTIR ,  $ZnAl_2O_4$

## Résumé:

Dans ce travail nous avons préparé des poudres et des couches minces de ZnO pur et dopé d'aluminium (5% à 7%) par voie sol-gel. Les échantillons élaborés sont calcinés dans les températures (450°C , et 750°C). La caractérisation des échantillons obtenues a été faite par la diffraction des rayons X et la spectrophotométrie UV-visible , et la spectroscopie infrarouge .

La caractérisation structurale par la diffraction des rayons X permet de constater la formation de ZnO de structure hexagonale (wûrtzite) avec une direction préférentielle suivant (101).

La caractérisation optiques par UV-Vis , a permis le calcul de l'énergie du gap  $E_g$  , en utilisant la méthode de la 2ème dérivée et la méthode de Tauc montre la valeur d' $E_g$  est de l'ordre 4.2 ev .

La caractérisation par la spectroscopie infrarouge (FTIR) semble indiquer l'apparition des pics d'absorption attribués à l'existence d'une phase spinel  $ZnAl_2O_4$  qui n'apparaît pas aux rayons X .

**Mots clés :** ZnO ; nano poudres ; dope ; XRD ; FTIR ;  $ZnAl_2O_4$