

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



UNIVERSITE DE JIJEL  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCES  
DE LA NATURE ET DE LA VIE.  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



## **MEMOIRE**

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN :

Physique des Matériaux

**Par**

**Melle Amel Boulassel**

### **THEME**

*Synthèse par Coprécipitation et caractérisation des nanopoudres de l'oxyde de zinc .Etude de l'effet de dopage et de la température de calcination.*

SOUTENU LE : 30/06/2012

#### **Devant le jury :**

**Président :** N. BRIHI                      Professeur, Université de Jijel.

**Rapporteur :** Z. TAKKOUK              M.C. (A), Université de Jijel.

**Examineur :** N. BOUTAOUI            M.C. (A), Université de Jijel.

**Examineur :** I. BOUDJADAR          Professeur, Université Mentouri Constantine.

# Remerciements

Avant tout, je remercie le bon dieu de m'avoir donné la force et la volonté pour réaliser ce travail.

Ce travail de Magister a été réalisé aux laboratoires Etude des matériaux (LEM) de l'université de Jijel.

J'adresse naturellement mes remerciements tout particuliers ainsi que ma profonde reconnaissance à ma directeur de ce mémoire de Magister, Z. TAKKOUK maître de conférences à l'université de Jijel, pour m'avoir initié à la recherche et m'avoir encadré tout le long de ce travail, en me faisant partager tout son expérience. Encore merci pour son soutien et la confiance qu'il m'a manifesté tout au long de ce travail. Merci aussi pour son dynamisme et son efficacité ainsi que la bonne humeur qu'il fait régner autour d'il.

Ma très sincère gratitude va à monsieur, N. BRIHI, professeur à l'université de Jijel, pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire et pour sa disponibilité.

J'adresse également mes remerciements sincères à Monsieur, N. BOUTAOUI Maître de conférences à l'université de Jijel, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à monsieur, I. BOUDJADAR professeur à l'université de Mentouri Constantine pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury de ce travail.

Je tiens à remercier toutes personnes du département de chimie, faculté des sciences exactes et sciences de la nature et de la vie, université de Jijel, pour " les coups de mains" qu'ils m'ont donnés, et tous ceux que j'aurais pu oublier.

Merci à tous les membres du laboratoire d'étude des matériaux (LEM) et du département de génie des procédés, université de Jijel.

J'adresse mes remerciements aussi aux personnes du département de génie des procédés de l'université A.Mira-Bejaia qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de ce travail et pour sa sympathie et sa gentillesse.

A la fin je remercie toutes personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Mes excuses pour tous ceux que j'ai pu oublier, et merci à vous toutes et à vous tous.



# *Dédicace*

À la mémoire de mon père

À la plus formidable femme dans ce monde ma mère

À ce lui qui bien joué le rôle de père mon frère, et a tous mes chers frères

À tous mes très chères sœurs

À mon cher neveu BAHA EDDIN et à toute ma famille

À mon fiancé et sa famille

À tous ceux qui me sont chers...

**\*\*\* Amel \*\*\***



**Table des matières**

Remerciement

Dédicace

Table des matières

Pages

Introduction générale ..... 1

Références ..... 3

***Chapitre I: Oxyde de Zinc, étude bibliographique***

I.1.Introduction..... 4

I.1.1. Oxydes transparents conducteurs (OTC)..... 4

**I.2 Propriétés de l'oxyde de Zinc ZnO ..... 5****I.2.1 Propriétés physiques de l'oxyde de zinc ..... 6**

I.2.1.1 conductivité thermique de ZnO ..... 8

**I.2.2 Propriétés cristallographiques de ZnO..... 8**

I.2.2.1 Phase B1 (Rocksalte)..... 8

I.2.2.2 Phase B3 (Zincblende) ..... 9

I.2.2.3 Phase B4 (wurtzite)..... 9

**I.2.3 Structure électronique de bande ..... 14**

I.2.3.1 Influence des défauts sur la structure des bandes..... 16

I.2.3.2 Relation entre la taille des grains et le gap dans ZnO..... 17

**I.2.4 Les propriétés électriques de l'oxyde de zinc..... 18**

I.2.4.1 Comportement non ohmique de ZnO ..... 19

I.2.4.2 Propriétés piézoélectriques de ZnO..... 20

**I.2.5 Propriétés optiques..... 20**

I.2.5.1 La luminescence ..... 22

I.2.6 Propriétés chimiques et catalytiques.....	23
I.2.7 Les principaux avantages de ZnO.....	24
<b>I.3 Applications de l'oxyde de zinc.....</b>	<b>24</b>
I.3.1 Applications de ZnO en poudres .....	25
I.3.2 Applications de ZnO en couches minces .....	26
I.3.2.1 Photopiles solaires .....	26
I.3.2.2 Varistances .....	26
I.3.2.3 Oxyde transparent conducteur (OTC).....	27
I.3.2.4 Capteurs de gaz.....	27
I.3.2.5. Diodes électroluminescentes et lasers (LEDs/ LDs).....	28
I.3.2.6. Electronique de spin (Spintronics).....	28
<b>I.4 L'oxyde de Zinc et les nanotechnologies.....</b>	<b>30</b>
I.5 Conclusion.....	32
Références.....	33

## ***Chapitre II: méthodes de synthèse et techniques de caractérisation***

II.1 Introduction.....	39
II.1.1 Bref regard sur les nanomatériaux .....	39
<b>II.2 Méthodes d'élaboration des nanopoudres .....</b>	<b>39</b>
II.2.1 Elaboration par voie physique.....	40
II.2.2 Elaboration par voie chimique.....	41
<b>II.2.2.1 Le procédé sol-gel.....</b>	<b>41</b>
II.2.2.1.1 Réactions chimiques prédominantes.....	42
II.2.2.1.2 La transition sol-gel et ses produits finis.....	42
II.2.2.1.3 Avantages et inconvénients de la méthode sol gel.....	42
<b>II.2.2.2 La méthode de la co-précipitation.....</b>	<b>43</b>

Π.2.2.1.3 Avantages et inconvénients de co-précipitation.....	44
<b>Π.2.3 Synthèse des nano poudres de ZnO par la méthode de Co-précipitation....</b>	<b>44</b>
<b>Π.3 Méthodes de caractérisation des nanopoudres.....</b>	<b>48</b>
<b>Π.3.1 Caractérisation structurale .....</b>	<b>48</b>
<b>Π.3.1.1 Diffraction des rayons X (DRX).....</b>	<b>48</b>
a.Principe de la diffraction des rayons X .....	48
a.1 Principe de fonctionnement du diffractomètre.....	50
b.Analyse des spectres de diffraction des rayons X (DRX) .....	51
b.2 Détermination des distances inter-réticulaire et des paramètres de maille.....	52
b.3 Détermination de la taille moyenne des cristallites.....	53
b.3.1.La méthode de Scherrer.....	53
b.4. Détermination des contraintes dans ZnO.....	53
c. Préparation des échantillons .....	54
<b>Π.3.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....</b>	<b>54</b>
Π.3.1.2.1. Principe .....	54
Π.3.1.2.2.Préparation des échantillons .....	58
<b>Π.3.1.3 La Spectroscopie infrarouge (IR) .....</b>	<b>58</b>
Π.3.1.3.1 Principe.....	58
Π.3.1.3.2 Préparation des échantillons .....	59
<b>II. 3.1.4 La spectroscopie Raman.....</b>	<b>59</b>
Π.3.1.4.1 Introduction.....	59
Π.3.1.4.2 Principe de la spectroscopie Raman.....	59
Π.3.1.4.3 Composition des spectromètres Raman .....	61
Π.3.1.4.4.Exemples d'applications.....	61
Π.3.1.4.5.Avantage .....	62

II.3.1.4.6 Inconvénient .....	62
<b>II.3.2 Caractérisation optique .....</b>	<b>63</b>
<b>II.3.2 spectrophotométrie UV –Visible.....</b>	<b>63</b>
II.3.2.1 Principe.....	63
II.3.2.2 Principe du spectrophotomètre UV- Visible.....	63
II.3.2.4 Extraction des informations.....	65
a. Détermination du coefficient d’extinction molaire.....	65
b.Estimation de la valeur de bande interdite.....	65
<b>II.4 Conclusion.....</b>	<b>66</b>
Références.....	67

***Chapitre III: Résultats expérimentaux et discussion***

III.1.Introduction .....	68
III.3 Caractérisation des poudres de ZnO .....	68
III.3.1 Propriétés structurales .....	68
<b>III.3.1.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....</b>	<b>68</b>
a)Rôle de la température de calcination .....	68
a1) Taille des grains .....	73
a2) Paramètres de maille .....	75
b) Effet de dopage .....	76
1) ZnO dopé Nickel .....	76
2) ZnO dopé Fer .....	81
3) ZnO dopé Rb .....	86
b1) Taille des grains .....	87
b2) Paramètres de maille .....	89
b3) Les Contraintes .....	92
<b>III.3.1.2. Analyses par Microscopie électronique à balayage .....</b>	<b>94</b>
a)Rôle de la température de calcination.....	95
b)Rôle de dopage .....	96

<b>III.3.1.3.analyse par Spectroscopie Infrarouge</b> .....	100
1) Oxyde de zinc pur .....	100
2) Oxyde de zinc dopé .....	103
<b>III.3.1.4. Caractérisations par spectroscopie Raman</b> .....	105
III.3.1.4.1 Caractérisation de poudre de ZnO pur.....	106
III.3.1.4.2 Caractéristique des poudres de ZnO dopé .....	108
<b>III.3.2 Caractérisation optique (UV-Visible)</b> .....	111
1- Oxyde de Zinc pur .....	112
2- Oxyde de Zinc dopé .....	113
III.4 conclusion .....	117
Référence.....	118
Conclusion générale.....	121
Résumé en français	
Résumé en anglais	
Résumé en arabe	

# *Introduction générale*



### Introduction générale

Au cours de ces dernières années, L'étude des propriétés physiques des matériaux de tailles nanométriques ou nanostructurés, présente un grand intérêt par la communauté scientifique et industrielle. En effet, lorsque l'on diminue la taille d'un objet pour atteindre une taille nanométrique, les propriétés physiques de ces objets s'en trouvent modifiées. L'utilisation des semi-conducteurs de taille nanométrique a permis d'exploiter leurs incroyables propriétés, ces derniers ont permis l'intégration des milliers des composants conduisant ainsi à la miniaturisation des dispositifs utilisés dans des applications technologiques en optique, biologie et médecine.

A l'avant garde de ces matériaux semi-conducteurs, l'oxyde de zinc (ZnO) présente des propriétés très intéressantes. C'est un composé semi conducteur transparent [1,2] de type II-VI avec une conductivité naturelle de type n. Les propriétés notables de ZnO son sa largeur directe (3.27 eV) à température ambiante et son énergie de liaison d'exciton élevée (60 meV) [3] qui est très supérieure à celle de certains matériaux couramment utilisés tel que ZnSe (20 meV) et GaN (25 meV). La non-toxicité et l'abondance de ZnO sur la terre font de lui un candidat idéal utilisé dans le domaine de l'optoélectronique et de la photovoltaïque. Il peut être utilisé dans plusieurs applications dans différents domaines scientifiques et industriels tels que les transducteurs piézoélectriques, les guides d'onde, détecteurs à gaz [4], électrodes transparentes conductrices, varistors [5,6]. Il est important de noter que l'oxyde de zinc sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [7,8].

Parmi un grand nombre des techniques d'élaboration des matériaux micro ou Nanostructurés sous forme de poudre, Il existe des méthodes d'élaboration moins onéreuses et plus accessibles, notamment la synthèse sol-gel et la Coprécipitation [9] qui a été choisie pour notre étude, car elle est peu onéreuse, simple à mettre en œuvre et conduit à la formation des matériaux de haute qualité, elle présente également l'avantage d'une grande souplesse d'utilisation.

Durant ce travail, nous nous sommes d'abord intéressés à l'élaboration des poudres de l'oxyde de zinc (ZnO) dopées et non dopées à l'aide de la technique dite Coprécipitation, puis nous avons passé à la caractérisation de nos poudres pour avoir l'effet des conditions expérimentales (température de calcination, taux et type de dopage avec les dopants : Ni, Fe, Rb et Al) sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques.

Ce mémoire de magister est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre regroupe les résultats d'une recherche bibliographique mettant en évidence les principales propriétés de l'oxyde de zinc et les différentes applications sous forme des poudres et couches mince.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des différentes méthodes expérimentaux permettant d'élaboré des poudres de ZnO ainsi qu'une présentation des techniques de caractérisation utilisés dans le cadre de ce travail.

Les résultats expérimentaux concernant les propriétés des poudres de ZnO dopées et non dopées seront exposés et discutés dans le troisième et le dernier chapitre.

Enfin, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale.

### Références:

- [1] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor and M. Jacquet, 'Structural and Optical Properties of Sputtered ZnO Films', *Thin Solid Film*, Vol. 348, N°1-2, pp. 165 – 172, 1999.
- [2] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu and S. Uthana, 'Physical properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures', *Crystal Research and Technology*, Vol. 35, pp. 1193 – 1202, 2000.
- [3] C. Klingshirn, *Phys. Stat. Sol. B* 71 (1975) 547.
- [4] Z. Ling, C. Leoch, R. Freer, "Heterojunction gas sensors for environmental NO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> monitoring", *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1977–1980.
- [5] N.W. Emanetoglu, C. Gorla, Y. Liu, S. Liang, Y. Lu, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2 (1999) 247.
- [6] L. Gao, Q. Li, W. Luan, H. Kawaoka, T. Sekino, K. Niihara, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (4) (2002) 1016.
- [7] A. Djelloul and R.A. Rabadanov, 'Thermochemical and Green Luminescence Analysis of Zinc Oxide Thin Films Grown on Sapphire by Chemical Vapor Deposition', *Turkish Journal of Physics*, Vol. 28, N°5, pp.309 – 323, 2004.
- [8] I. Yasuhiro, 'Epitaxial Growth of Aluminium-Doped Zinc Oxide Films on (11-0) Oriented Sapphire Substrates', *Journal of Crystal Growth*, Vol. 116, N°3-4, pp. 357 – 363, 1992.
- [9] J.E. Rodriguez, A.C. Caballero, Controlled precipitation methods: formation mechanism of ZnO nanoparticles, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001)925–930.

## *Chapitre I:*

# *Oxyde de Zinc : étude bibliographique*



## I.1. Introduction:

Dans ce chapitre l'accent sera mis dans un premier temps sur les principales propriétés de l'oxyde de zinc (un de la famille des oxydes transparents conducteurs (OTC)) à savoir les propriétés structurales, électriques et optiques, ...etc. Dans un second temps nous présentons quelques applications de cet oxyde sous les deux formes: poudres et couches minces.

### I.1.1. Oxydes transparents conducteurs (OTC)

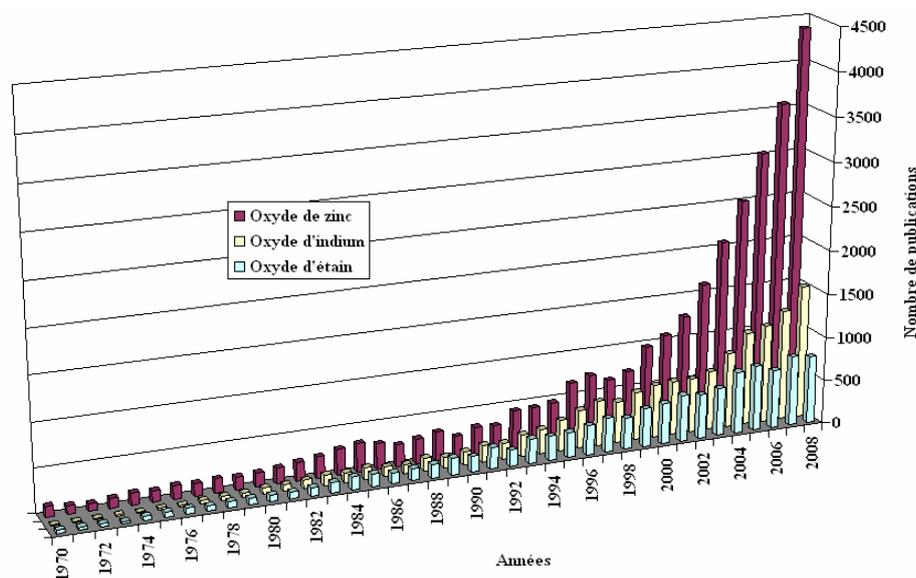
Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stoechiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (OTC).

Historiquement, la première coexistence d'une conductivité électrique et d'une transparence optique dans le visible a été observée en 1957 sur des couches minces d'oxyde de cadmium CdO [1]. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un demi-siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux OTCs sont apparus ensuite, citons en particulier:  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CdSnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ : Sn (ITO),  $\text{ZnO}$ : Al,  $\text{SnO}_2$ : Sb,  $\text{SnO}_2$ : Cd,  $\text{SnO}_2$ : F,  $\text{ZnO}$ : Al,  $\text{CdInO}_x$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ : F...etc. Ces TCO's possèdent un gap élevé et sont en fait des semiconducteurs dégénérés, c'est-à dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (~ 3 - 4 eV) les empêche d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce du gap, et donc les rend transparents à la lumière visible.

La recherche s'est vraiment intensifiée à partir des années 80. L'avènement de nouvelles technologies (exemple : écrans plats, panneaux solaires.....etc) a contribué à cette émergence.

L'un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux. La figure I.1 montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, l'indium et l'étain

depuis les années 70 jusqu'en 2008. Ces trois oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont démontré les meilleures propriétés.



**Figure I.1:** Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SnO<sub>2</sub> depuis 1970 à 2008 (Recherche effectuée sur la base de données Scopus [2]).

Nous remarquons que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment. L'explication peut venir du fait que Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes, Mais l'oxyde de zinc est aussi utilisé dans nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV.

Ce TCO (ZnO) constitue le sujet de recherche de ce mémoire.

## I.2. Propriétés de l'oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO), se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle (Figure I-2). En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain. Néanmoins, inhalé en grandes quantités, il peut provoquer irritation des voies respiratoires, de la peau ou des yeux en cas de contact prolongé et répété. Son ingestion peut causer des douleurs abdominales (pancréas, foie), nausées et crampes. De tels désagréments sont susceptibles de se produire également chez les animaux, notamment les organismes aquatiques. C'est pourquoi l'oxyde de zinc est considéré comme dangereux pour

l'environnement et son élimination est donc soumise à réglementation. Des précisions sur les risques de l'oxyde de zinc sur la santé peuvent être plus connues. On note que ces risques concernent le matériau lui-même conditionné à l'état de poudre formée de grains de taille micrométrique. D'autres risques, inhérents à l'existence de nanoparticules ZnO, sont certainement à prendre en considération tant pour les êtres vivants que pour leur environnement. Malheureusement, ces risques sont à l'heure actuelle mal connus.



**Figure I.2:** Poudre de ZnO

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre (La proportion naturelle de ce élément dans l'écorce terrestre est Zinc: 70000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  [3]) C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production.

Ce matériau est d'une grande importance dans le domaine de l'optoélectronique et de la photovoltaïque. Il peut être utilisé dans plusieurs applications dans différents domaines scientifiques et industriels tels que les transducteurs piézoélectriques, les guides d'onde, détecteurs à gaz, électrodes transparentes conductrices, varistors.....

Dans ce qui suit, nous allons évoquer de façon succincte quelques unes des propriétés qui font de l'oxyde de zinc un matériau d'une grande richesse tant par l'originalité de ces propriétés physiques que par les domaines d'exploitation dans lesquels il joue un rôle irremplaçable.

### **I.2.1. Propriétés physiques de l'oxyde de zinc**

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule ZnO. Il se produit en tant que poudre blanche généralement connue sous le nom de blanc de zinc, Il peut cependant présenter des couleurs différentes (jaune, rouge, orange, vert ou gris sale) à

cause d'un écart à la stoechiométrie par excès d'atomes de zinc, mais aussi du fait de la présence d'atomes étrangers.

Les principales propriétés physiques de l'oxyde de zinc de structure hexagonale sont regroupées dans le tableau 1.

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300°K	
$a_0$	0.32495nm
$c_0$	0.52069nm
$\frac{c_0}{a_0}$	1.602 (1.633 pour la structure hexagonale idéale)
Masse volumique	5.606 g/cm <sup>3</sup>
Phase stable à 300°K	Wurtzite
Point de fusion	1975 °C
Conductivité thermique	1-1.2 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Coefficient d'expansion linéaire (°/C)	$a_0 : 6.5 \times 10^{-6}$ , $c_0 : 3 \times 10^{-6}$
Constant diélectrique statique	8.656
Indice de réfraction	2.008-2.029
Largueur de la bande interdite (gap)	3.4 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèques	$< 10^6$ cm <sup>-3</sup>
Energie de liaison d'exciton	60 meV
Masse effective de l'électron	0.24 $m_0$
Mobilité de Hall de l'électron à 300°K pour une conductivité de type n faible	200 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
Masse effective du trou	0.59 $m_0$
Mobilité de Hall du trou à 300°K pour une conductivité de type p faible	5-50 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>

**Tableau 1:** Propriétés physiques de ZnO sous la forme hexagonal (wurtzite) [4].

### I.2.1.1. Conductivité thermique de ZnO

La conductivité thermique de ZnO est relativement importante par rapport à celle des autres oxydes ( $234 \text{ mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$  environ). De nombreux auteurs, tels Wagner et al en 1930[5], ont trouvé que la conductivité augmentait avec la température et suggèrent qu'elle résulte de l'augmentation du nombre d'électrons produits par l'ionisation d'atomes de zinc interstitiels.

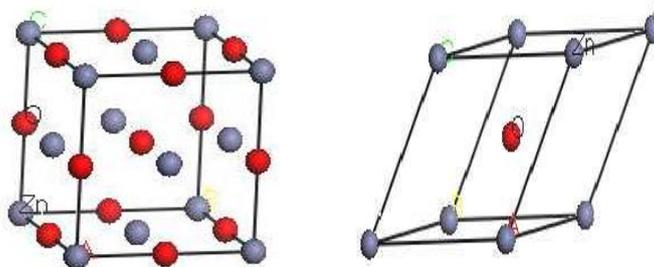
### I.2.2. Propriétés cristallographiques de ZnO

Les semi-conducteurs II-VI cristallisent dans la structure zinc blende ou wurtzite. Ces deux types de structure sont formés de l'empilement de plans d'anions et de cations successifs de maille hexagonale. Cette structure permet des liaisons  $sp^3$  de symétrie tétraédrique caractéristiques des liaisons covalentes des semi-conducteurs. Les semi conducteurs II-VI sont formés d'anions  $A^{2-}$  ( $A=O, S, Se, Te$ ) et de cations  $B^{2+}$  ( $B=Zn, Cd, Hg$ ). Les composés  $ZnA$  et  $CdA$  sont semi-conducteurs. On limitera l'étude aux composés à base de ZnO.

On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc: la phase B1 (Rocksalt), la phase B3 (Zincblende) et la phase B4 (Wurtzite).

#### I.2.2.1 Phase B1 (Rocksalt)

Un des effets des hautes pressions est de favoriser la coordination élevée au sein du réseau des matériaux, ce qui permet de stabiliser la phase de type B1 (rocksalt) [6]. Le groupe d'espace est  $Fm\bar{3}m$  (figure I-3).



**Figure I.3:** Mailles conventionnelle et primitive de la phase B1 (rocksalt) [7]

Le réseau de Bravais est cubique à faces centrées, la base comporte un atome de Zinc et un atome d'Oxygène séparés par un demi-diagonale de cube, les atomes ayant les positions suivantes :

$$\text{Zn} : (0,0,0); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right); \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$\text{O} : \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right); \left(0, 0, \frac{1}{2}\right); \left(0, \frac{1}{2}, 0\right); \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$$

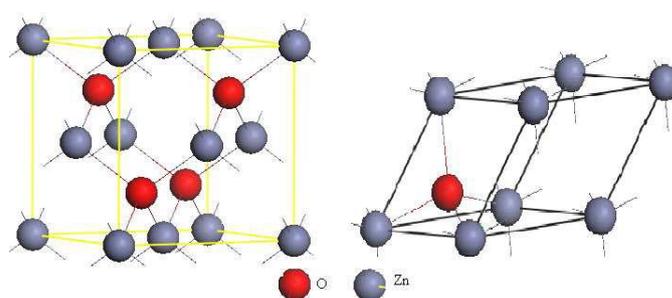
### I.2.2.2 Phase B3 (Zincblende)

La phase B3 (zincblende) (groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ ), a une structure cubique qui peut être vue comme deux structures cfc décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube. Cette structure est obtenue en plaçant les atomes de Zn sur l'un des réseaux cfc et les atomes de O sur l'autre [8]. Les coordonnées des atomes sont:

$$\text{Zn} : (0,0,0); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right); \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$\text{O} : \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$$

Le réseau de Bravais est cubique à faces centrées (cfc) avec quatre molécules de ZnO par maille conventionnelle. Comme montre la figure I.4



**Figure I.4:** Mailles conventionnelle et primitive de la phase B3 (zincblende)[ 7].

### I.2.2.3 Phase B4 (wurtzite)

ZnO est un semiconducteur composé de II-VI. Il se cristallise dans les conditions ambiantes de la température et de pression selon une structure hexagonale compacte du type wurtzite (B4) (groupe d'espace  $P6_3mc$ ) [6].

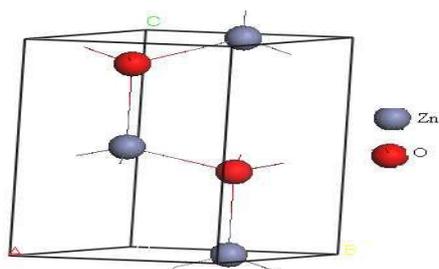
La différence principale entre la phase B4 (hexagonale) et celle B3 (zincblende) est dans l'ordre d'empilement, c'est-à-dire que les deux structures B4 et B3 ont la même liaison tétraédrique locale et elles diffèrent seulement dans les deuxièmes voisins les plus proches [8].

La B4 (wurtzite) ayant un grand intérêt à cause de leurs applications optoelectroniques et spintroniques. ZnO combine avec plusieurs éléments électriques, acoustiques, ayant des propriétés chimiques, qui lui font un composé binaire le plus technologiquement approprié [9].

La maille hexagonale primitive contient quatre atomes, les positions des atomes sont :

$$\text{Zn} : (0,0,0); \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right) \text{ et } \text{O} : (0,0,u); \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} + u\right)$$

$u$  est le paramètre interne (sans dimensions) qui détermine la position de l'atome d'oxygène dans la maille primitive selon la direction  $[0\ 01]$  (figure I.5).



**Figure I.5 :** Maille primitive de la phase B4 (wurtzite) [7].

Cette structure est définie par les deux paramètres  $a$  et  $c$  et le rapport  $\frac{c}{a} = \left(\frac{8}{3}\right)^{\frac{1}{2}} = 1.633$  et  $u = \frac{3}{8} = 0.375$  (pour la structure idéale), il a connu que le paramètre  $u$  est très proche de la valeur  $3/8$  pour tous les composés dans la phase B4 (wurtzite) [10]. En 1970, les travaux de Reeber [11] montrent que les paramètres de maille de l'oxyde de zinc peuvent varier selon la température.

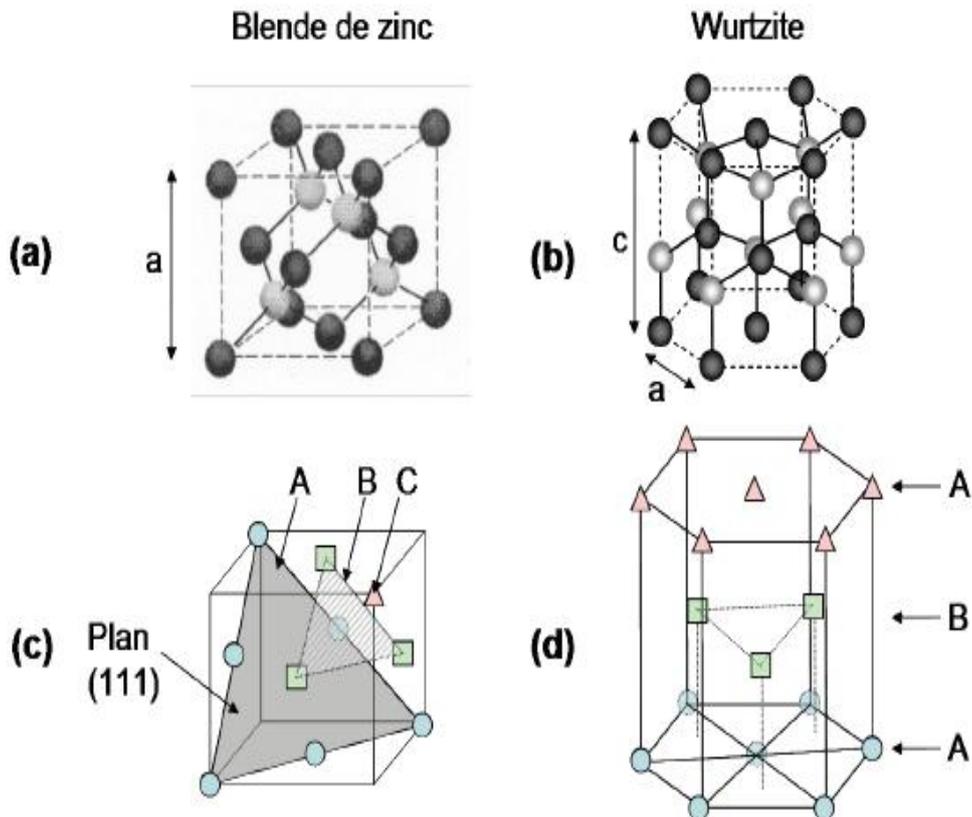
La phase wurtzite (WZ) se distingue de la phase blende de zinc (ZB) seulement par la séquence d'empilement des couches d'atomes. Les plans hexagonaux s'empilent suivant la séquence ABCABC selon  $[111]$  en phase ZB (figure I.6(c)) et suivant la séquence ABAB selon  $[0001]$  en phase WZ (figure I.6 (d)).

La structure wurtzite appartient au groupe d'espace P63mc et correspond à deux sous réseaux hexagonaux compacts composés d'atomes de chacune des deux colonnes (III-V ou II-VI) décalés de  $\frac{3}{8}c$ ,  $c$  et  $a$  étant les paramètres de maille (figure I.6(b)). Ils forment un empilement de type ABAB.... selon l'axe [0001] aussi appelé axe  $c$  de la structure wurtzite.

Le tableau 2 illustre la différence entre ces deux structures.

	Structure Wurtzite	Structure cubique
Paramètre de réseau (Å)	$a = 3.24$ $c = 5.20$	$a = 4.28$
Coordination	2	
Densité ( $\frac{g}{cm^3}$ )	5.6	6.9
Groupe spatial	P63mc	Fm3m
Condition d'apparition (kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression $p \geq 100$

**Tableau 2:** Propriétés des deux structures (hexagonal et cubique) de ZnO.



**Figure I.6 :** Représentation schématique de la structure cristallographique (a) blende de zinc et (b) wurtzite. Les séquences d'empilement de couches atomiques sont mises en évidence en (c) et (d): ABCABC en blende de zinc et ABAB en wurtzite.

L'oxyde de zinc cristallise dans les conditions normales suivant une structure de type wurtzite (figure I.6(b)).

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  $Zn^{2+}$ . La coordonnée  $u$  (un paramètre sans dimension) est définie par la relation suivante:

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

La distance séparant les plans réticulaires d'indices  $(hkl)$  est donnée par la relation:

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

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante:

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad (\text{I-3})$$

Où  $R_a$  et  $R_c$  désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation.

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

- pour une structure hexagonale compacte (H.C.), on a:

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}c$$

Avec:  $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}$  et  $2R_a < a$

- Comme la structure H.C dérive de la structure cubique à face centré (C.F.C.) de la blende, on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_c} = 0.414$$

Dans le tableau 3, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [12], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. 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 [13].

Réseau		Hexagonal Wurtzite	
Parameters de maille		$a = 3.2499 \text{ \AA}$ $\longrightarrow \frac{c}{a} = 1.6019$ $c = 5.2060 \text{ \AA}$	
Distance entre $O^{2-}$ et $Zn^{2+}$ : (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c : $d = 1.96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres : $d = 1.98 \text{ \AA}$	
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = $1.31 \text{ \AA}$	O neutre = $0.66 \text{ \AA}$
	Liaison ionique	$Zn^{2+} = 0.60 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} = 0.70 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} = 0.78 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} = 0.60 \text{ \AA}$	$O^{2-} = 1.38 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1.32 \text{ \AA}$ (Pauling)[14] $O^{2-} = 1.24 \text{ \AA}$ (Goldsmith)[15] $O^{2-} = 1.38 \text{ \AA}$ (Shannon)[16]
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+} = 0.074 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1.24 \text{ \AA}$	

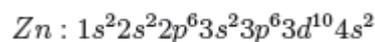
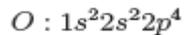
**Tableau. 3 :** Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.

### I.2.3. Structure électronique de bande :

A l'état massif, l'oxyde de zinc de type Wurtzite est un semi-conducteur caractérisé par un écart énergétique important entre la bande de valence et la bande de conduction. La structure de bande de ZnO est discutée dans de nombreuses publications [17-18]. Le passage d'électrons de la bande de valence à la bande de

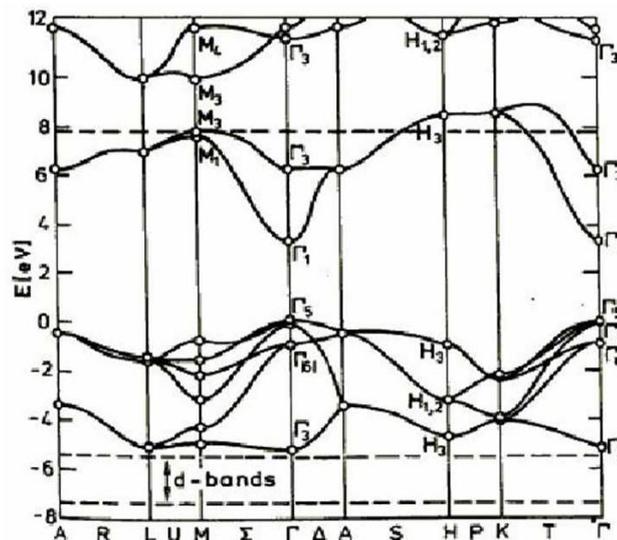
conduction est possible et assure une conductivité électrique. Selon la pureté du matériau, la largeur de la bande interdite varie et on la considère généralement de 3,35 eV [19]. En outre, les propriétés semi-conductrices de l'oxyde de zinc sont connues depuis 1950 avec les travaux de Wagner [20- 21].

On rappelle que les structures électroniques des atomes d'oxygène et de zinc sont:



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

La figure 1.7 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes  $\Gamma$  résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.



**Figure I.7:** Structure de bande d'énergie du ZnO.

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$ . Le gap de ZnO dépend peu de la température et est donné par la loi empirique suivante :

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

$E_g(0)$ : Energie du gap à 0 °K, qui est de l'ordre de 3,4392 eV, T: température en K,  $\alpha$  est une constante de l'ordre de  $5,70 \cdot 10^{-4}$  eV/K et  $\theta_D$  représente la température de Debye approximativement, elle est de l'ordre de 420 K.

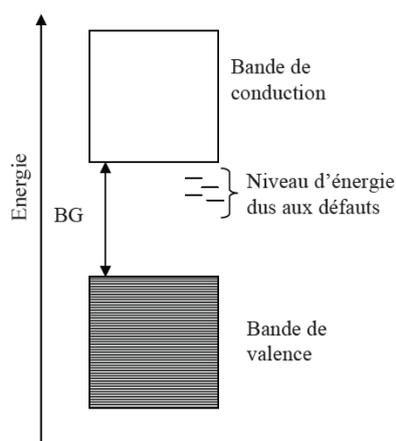
ZnO est un matériau à large gap direct ce qui fait de lui un matériau luminescent dans le bleu et le conduit à plusieurs applications en opto-électronique (est un bon candidat pour les "lasers bleus").

### I.2.3.1. Influence des défauts sur la structure de bandes:

Les solides cristallins ne sont jamais parfaits, et il existe toujours des défauts qui affectent les diagrammes de bandes des solides. Par exemple, pour le ZnO cristallin, les défauts présents dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants:

- Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- Défauts linéaires (dislocations et sous joint de grains).
- Défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons). Ces défauts induisent alors des niveaux d'énergie discrets dans la bande interdite du matériau comme le montre la Figure (I.8).



**Figure I.8:** Schéma de bandes pour ZnO.

### I.2.3.2 Relation entre la taille des grains et le gap dans ZnO

En mesurant l'absorption optique en fonction de la longueur d'onde et à partir des spectres d'absorption, on peut déterminer la taille des grains. La relation entre la taille des grains et le gap optique s'écrit selon la formule proposée par Zhang et al. [22]:

$$E_g \cong E_{g0} + \frac{h^2 \pi^2 \mu}{2d^2} - \frac{1.8 \cdot e^2}{\epsilon \cdot d} \quad (I-5)$$

Où:

$E_g$ : est le gap de ZnO étudié.

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

$d$ : c'est la taille des grains (cristallites).

$\mu$ : c'est la masse réduite.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \quad (I-6)$$

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

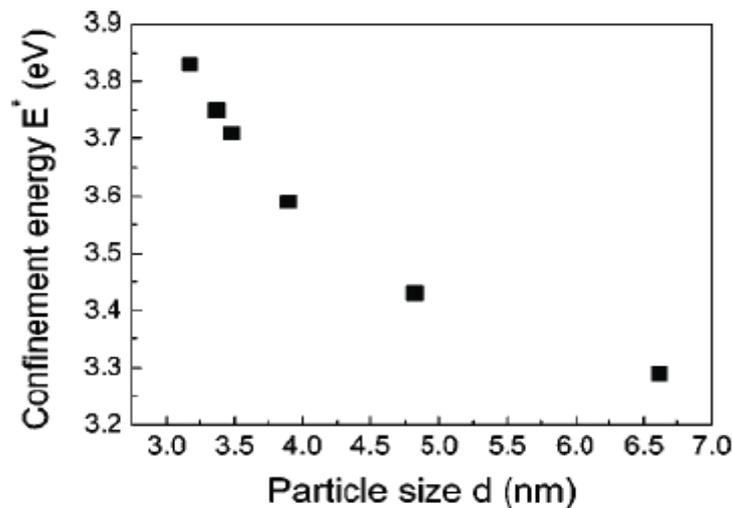
$m_h$ : masse effective du trou égale à 0,59  $m_0$

La relation précédente  $E_g = f(d)$  montre que La diminution de la taille des grains provoque une augmentation du gap optique. Cet effet est dû au confinement quantique.

En remplaçant dans l'équation (I-5) on trouve:

$$E_g \cong E_{g0} + \frac{75.885}{d^2} - \frac{1.902}{d} \quad (I-7)$$

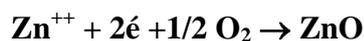
A partir de cette relation, on peut tracer la courbe donnant la variation du gap de ZnO avec la taille des grains :



**Figure I.9 :** Variation de la bande interdite en fonction de la taille de grain selon le modèle du confinement quantique [22].

#### I.2.4. Propriétés électriques de l'oxyde de zinc

ZnO est un semi-conducteur du groupe II-VI intrinsèquement de type n. Le type p est très difficile à obtenir. Récemment il a été préparé, à partir de méthodes physiques [23] mais il n'a jamais été synthétisé à partir d'une méthode en solution. La conductivité de type p a été découverte pour la première fois par Aoki et al en 2001 [24]. Une conductivité élevée ( $> 5.10^3 \Omega^{-1}.cm^{-1}$ ) est possible dans ZnO de type n en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F, autres) ou en combinaison [25]. La grande conductivité des couches d'oxydes ZnO purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons). Etant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure). La réaction de formation de ZnO (stoechiométrique) est la suivante:



Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30  $cm^2/V.s$ . En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de 200  $cm^2/V.s$ .

Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par:

- Soit en s'écartant de la stoechiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création des

lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [26] ;

- Soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>).

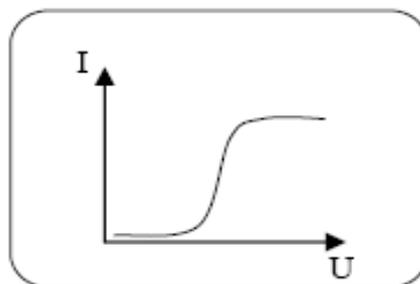
Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [27]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de  $10^{20}$  atomes/cm<sup>3</sup>), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de  $10^{-4}$  Ω. cm) [28].

De nombreuses études ont montré qu'un traitement thermique adéquat après la croissance des cristaux de ZnO (recuit à haute température) peut changer considérablement les propriétés électriques de ces cristaux, Par exemple il a été remarqué que pour des cristaux de ZnO présentant une haute résistivité et avec une grande concentration des porteurs de charge, [29- 30], un traitement sous air ou sous oxygène donne un effet opposé pour des cristaux de faible résistivité [31-32].

#### I.2.4.1 Comportement non ohmique de ZnO:

De plus, selon l'état de surface de l'oxyde de zinc, il peut avoir un comportement de varistances (comportement non ohmique). Une varistance est connue comme étant un matériau dont sa résistance varie avec la tension. (Figure I.10) [33]



**Figure I.10 :** Caractéristique d'une varistance.

Une varistance se présente sous forme d'un disque fabriqué à base d'agglomérats des grains de ZnO séparés par une couche riche en Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> responsable de l'effet de varistance. [34-35]. Cet effet est du aux barrières de potentiel aux joints de grains au voisinage desquels sont piégés les charges libres. Les joints de grains représentent des barrières de potentiel que les électrons doivent passer. Plus il y a de joints de grains et plus les électrons sont ralentis, et donc, plus leur mobilité est réduite [36].

#### **I.2.4.2 Propriétés piézoélectriques de ZnO**

C'est en tant que matériau piézoélectrique que l'oxyde de zinc est utilisé dans le domaine des capteurs et micro-capteurs à couplage thermomécanique. C'est la propriété d'un matériau à générer une tension électrique suite à l'application d'une force mécanique [37]. Le premier film de ZnO réalisé par pulvérisation date de 1965.

Le ZnO fut le premier matériau piézoélectrique en couches minces à être commercialisés [38]. L'orientation de son axe c doit être perpendiculaire au substrat pour que l'effet piézo-électrique puisse être utilisé. L'effet piézoélectrique de l'oxyde de zinc a été montré par Song et al [39]. Il y a transformation d'une énergie mécanique en électricité lorsque le fil de ZnO est plié sous l'action d'une pointe (AFM). Un signal électrique est provoqué par la déformation. Celle-ci entraîne l'apparition de charges électriques (piézoélectricité) [39].

#### **I.2.5 Propriétés optiques**

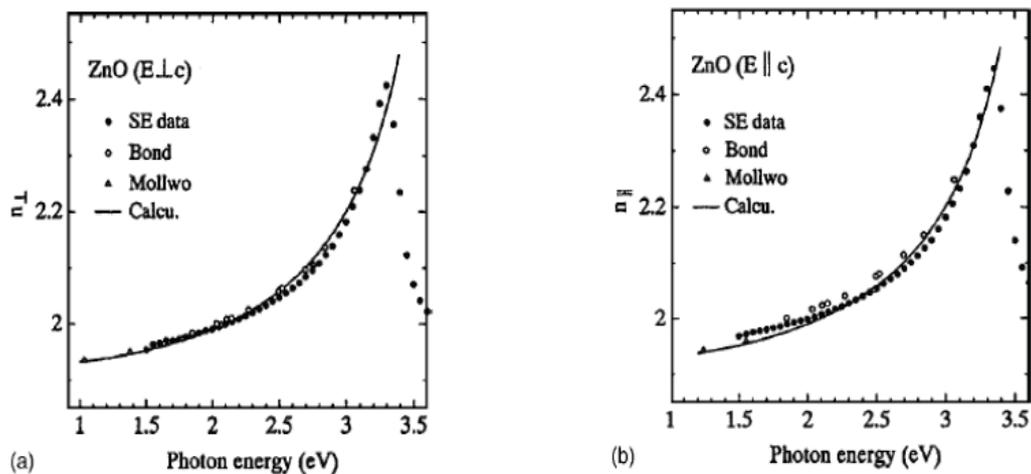
L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer les propriétés optiques d'un matériau.

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 est qualifié de 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 interbandes 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'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [40, 41].

L'indice de réfraction ( $n$ ) est un paramètre physique important caractéristique des matériaux. La structure du cristal de ZnO est de type hexagonal compact (hc), ce qui conduit à une anisotropie des propriétés physiques. Dans le cas de l'indice de réfraction, on obtient deux indices différents selon l'orientation du cristal, l'un noté  $n_{//}$  (polarisation  $E //$  à l'axe  $c$  du cristal) et l'autre noté  $n_{\perp}$  (polarisation  $E \perp$  à l'axe  $c$  du cristal). La figure I.11 montre la dispersion des indices de réfraction  $n_{\perp}$  et  $n_{//}$  en fonction de la l'énergie de photon [42].



**Figure I.11:** Courbe de dispersion des indices de réfraction  $n_{\perp}$  (a) et  $n_{//}$  (b) dans ZnO [42].

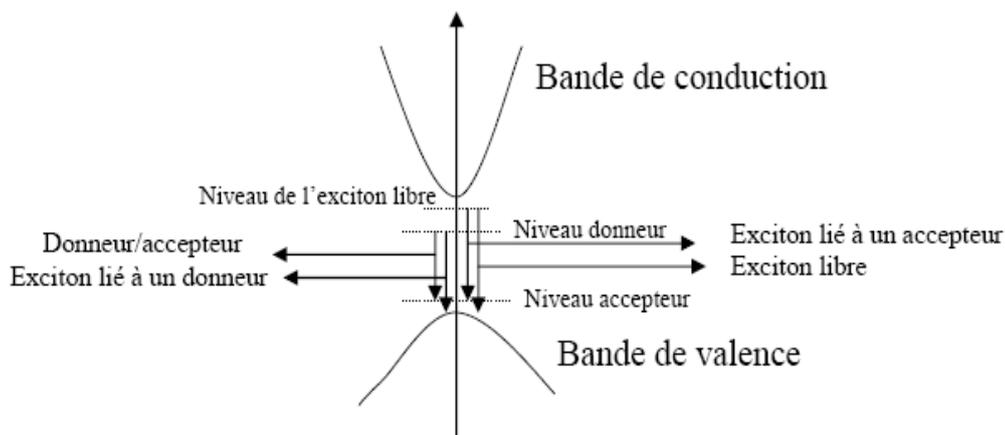
L'indice de réfraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2.0 [43]. En couches minces, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1.7 et 2.2 [44, 45].

L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence [46].

Sous l'effet d'un champ électromagnétique intense, d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite (dans notre cas supérieure à 3.37 eV), l'oxyde de zinc émet des photons, c'est ce qu'on appelle la photoluminescence.

### I.2.5.1 La luminescence

La luminescence est le processus de retour à l'équilibre d'un matériau préalablement excité par un faisceau lumineux (la photoluminescence) ou par un faisceau d'électrons (la Cathodoluminescence). L'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale au gap du matériau envoie un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. On parle de l'absorption fondamentale. Il se crée ainsi une paire libre « électron/trou ». La recombinaison de l'électron avec le trou est accompagnée par l'émission d'un photon (recombinaison radiative). Si l'énergie du faisceau est proche du gap, une paire (électron/trou) se crée dont la cohésion est assurée par l'attraction coulombienne. D'un point de vue quantique, on fait correspondre à cette entité une particule appelée exciton, et qui présente des états d'énergie à l'intérieur du gap. L'exciton peut être libre, lié à une impureté ionisée ou neutre, donneuse ou acceptrice, cette impureté pouvant avoir plusieurs causes: lacune, atome étranger en position interstitielle ou substitutionnelle, dislocation ...etc. Les niveaux d'énergie dépendent de l'environnement de l'exciton. Il s'ensuit diverses recombinaisons excitoniques dont quelques exemples sont illustrés sur la figure I.12. L'énergie de l'exciton dans l'oxyde de zinc est de 60 meV (24 meV seulement pour le GaN).



**Figure I.12:** Processus de photoluminescence [47].

En pratique, différentes émissions (bandes de luminescence) peuvent être observées en fonction des méthodes d'élaboration et de traitement.

Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [48].

Plusieurs travaux récents sur ZnO ont montré en quoi la variation de taille ainsi que la présence de défauts à la surface des nano objets influençaient les spectres de diffusion RAMAN et d'émission photoluminescente [49-50]. Dans certains cas, les propriétés optiques sont exaltées grâce à des méthodes de synthèses particulières. [51-52] Par exemple, lorsque la taille de nanoparticule diminue, le nombre d'atomes d'oxygène en surface augmente ce qui favorise le mécanisme d'émission dans le vert. [53, 54, 55].

D'une façon générale, l'émission luminescente peut donc apporter des informations précieuses sur les propriétés structurales d'un semi-conducteur.

Ainsi l'oxyde de zinc est exceptionnellement riche de nombreuses propriétés physiques (optiques, électriques et mécaniques) qui dépendent de la morphologie et de l'état de surface du matériau.

### **I.2.6 Propriétés chimiques et catalytiques**

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. Les semiconducteurs comme le ZnO sont d'excellents catalyseurs de réactions d'oxydation, de déshydrogénation et de désulfurisation.

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 ...etc) [56].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ) [57, 58]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [59], ou encore l'oxydation des phénols [60].

Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [61].

Des travaux plus récents étudient de 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 Zn(OH<sub>2</sub>). Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH<sub>3</sub> et Zn(OH<sub>2</sub>) par activation ultrasonique en milieu aqueux [62].

### **I.2.7 Les principaux avantages de ZnO**

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants:

- Effet piézoélectrique élevé ( $e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$ . parmi le plus haut de tous les semiconducteurs).
- Conductivité thermique élevée de  $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (comparés a 0.5 pour le GaAs).
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semiconducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).
- La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés que ceux de GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.
- Module de cisaillement très grand  $\sim 45.5 \text{ Gpa}$  (indique la stabilité de cristal), par exemples: 18.35 pour ZnSe, 32.60 pour la GaAs, 51.37 pour le silicium.

### **I.3. Applications de l'oxyde de zinc**

Les domaines d'applications de ZnO sont extrêmement variés. L'oxyde de zinc est déjà utilisé dans certains domaines comme la catalyse, les varistances ou les crèmes de protection solaire, mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de l'électromécanique que les propriétés de ZnO paraissent les plus prometteuses.

### I.3.1 Applications de ZnO en poudres:

Dans l'industrie du caoutchouc l'oxyde de zinc est très demandée (elle consomme plus de 57% du marché). L'ajoute de 3 à 5% de ZnO, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une quantité de 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. Dans l'industrie de la peinture le ZnO également utilisé beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [63]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [64].

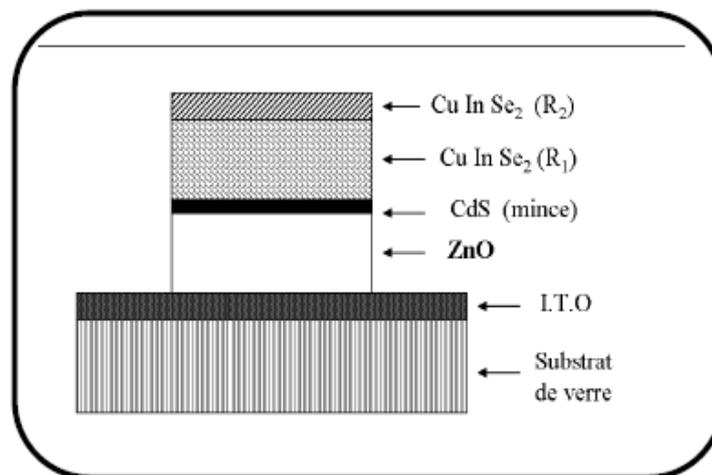
L'aptitude à absorber la lumière UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires. Beaucoup de matériaux de type oxyde métallique sont employés dans la formulation des produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle), curatif (produits d'hygiène et de soin) ou préventif (crème solaire). L'oxyde de zinc (ZnO) est utilisé dans les crèmes solaires. Cependant, pour la majorité des applications industrielles, des contraintes de transparence sont imposées: le matériau ne doit pas absorber dans le visible. Un tel matériau peut alors être transparent ou blanc selon sa morphologie et le milieu dans lequel il est dispersé. Tout dépend de son indice de réfraction et de sa granulométrie. En effet, un matériau n'absorbant pas dans le visible, peut néanmoins présenter une coloration blanche par diffusion en raison d'un indice de réfraction dans le visible trop élevé ou des particules trop larges. Il en va ainsi de la grande majorité des absorbeurs UV actuels ( $\text{TiO}_2$  et ZnO) qui ne sont en fait, que des pigments blancs ont été détournés de leur application première [65]. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

### I.3.2 Applications de ZnO en couches minces:

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications [66]. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme:

#### I.3.2.1 Photopiles solaires :

Les progrès réalisés durant ces dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables. La structure de base d'une cellule solaire est donnée par la figure 1.13.



**Fig 1.13:** Vue en Coupe d'une photopile solaire.

#### I.3.2.2 Varistances

La varistance est un composant dont la résistance varie avec la tension appliquée. Elle est placée entre l'alimentation et l'installation électrique d'une maison. Elle est utilisée pour la protection contre les surtensions. Des varistances à base d'oxyde de zinc [67] ou des éclateurs sont commercialisés comme parafoudres. Ils permettent d'écouler les courants de foudre. La non linéarité du parafoudre ZnO fait qu'une forte variation de courant provoque une faible variation de tension. Par exemple, lorsque le courant est multiplié par  $10^7$ , la tension n'est multipliée que par 1,8 [68]. Ainsi, en 1989 sur 15 000 parafoudres de ce type installés par la société

française EDF, après dix huit mois d'expérimentation, seules deux défaillances ont été constatées et les caractéristiques, vérifiées par des essais, n'avaient pas varié.

### **I.3.2.3 Oxyde transparent conducteur (OTC)**

Le domaine de la photovoltaïque est aujourd'hui en pleine expansion. En effet, le problème préoccupant du réchauffement climatique combiné à la nécessité de diversifier les moyens de production d'énergie a poussé ces dernières années à l'amélioration des systèmes photovoltaïques. Comme nous l'avons vu précédemment ZnO possède un gap aux environs de 367 nm qui est donc situé dans le proche UV, ZnO est donc transparent dans le spectre visible. De plus, l'oxyde de zinc peut être dopé avec de forte concentration et on peut obtenir des conductivités électriques importantes de l'ordre de  $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ . Ces propriétés de transparence à la lumière visible et de bonne conductivité électrique sont très intéressantes pour les applications nécessitant des électrodes transparentes. L'oxyde de zinc est aussi envisagé comme matériau support dans les cellules solaires. Des films minces de ZnO de bonne conductivité et possédant une forte transparence dans le visible [69] ont été utilisés comme électrode transparente pour des cellules solaires [70].

### **I.3.2.4 Capteurs de gaz :**

Les oxydes métalliques tels que  $\text{SnO}_2$  [71],  $\text{In}_2\text{O}_3$  [72] ou ZnO [73] sont des semiconducteurs à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant.

Ainsi la présence d'un gaz réducteur ( $\text{CO}$ , hydrocarbures,  $\text{H}_2 \dots$ ) va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité, la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface. On citera à titre d'exemple quelques références bibliographiques relatives à l'utilisation de couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote [74] ou du monoxyde de carbone [75, 76].

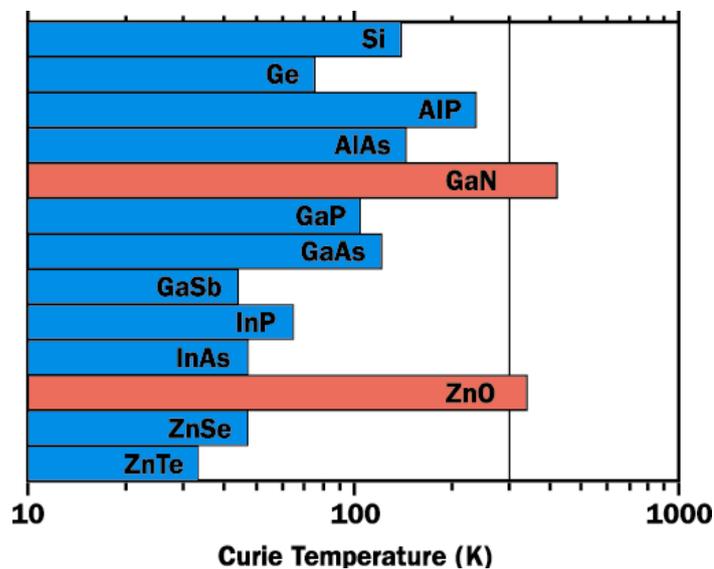
### 1.3.2.5. Diodes électroluminescentes et lasers (LEDs/ LDs)

Dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED), l'oxyde de zinc est un candidat intéressant à cause de sa valeur de gap de 367 nm, qui se situe dans l'UV et permettrait l'obtention de diodes émettant dans le spectre UV. Grâce à l'énergie de son premier exciton de 60 meV, valeur bien supérieure à l'agitation thermique à 25°C qui est de 20 meV, il est possible d'envisager la fabrication d'un laser solide émettant dans l'UV et fonctionnant à température ambiante. La possibilité de doper le ZnO par d'autres éléments tels que Mg permet de moduler la valeur du band-gap [77] et ainsi obtenir des diodes ou des lasers avec des valeurs de band-gap prédéfinies.

### 1.3.2.6. Electronique de spin (Spintronics)

La combinaison des propriétés électroniques et optiques des semiconducteurs avec les propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique donne naissance à la possibilité d'intégrer dans un seul dispositif des fonctionnalités optiques, électroniques et magnétiques. C'est une des thématiques en plein essor dans le domaine de l'électronique de spin ou spintronique. L'électronique de spin cherche à exploiter non seulement la charge de l'électron mais également son moment magnétique intrinsèque. Ce domaine est extrêmement intéressant pour l'oxyde de zinc. Cet intérêt réside dans la possibilité de le doper par des éléments du groupe 3d. En effet, le dopage par de tels ions permettrait d'observer des transitions ferromagnétiques proches de la température ambiante. Si la possibilité de fabriquer des structures ferromagnétiques à température ambiante était concrétisée, cela pourrait ouvrir la voie à de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique avec, comme possibles applications des transistors à effet de champs magnétique. La conduction dépendante du spin est à l'origine des effets de magnéto-résistance géante (GMR) et de la magnéto-résistance tunnel (TMR) utilisés dans certains dispositifs tels que les têtes de lecture des disques durs d'ordinateur, les capteurs pour l'industrie automobile entre autres. Ces dispositifs intègrent en majorité des métaux ferromagnétiques. Nous parlons souvent des semiconducteurs magnétiques dilués (DMS). Cette terminologie désigne un semiconducteur dans lequel ont été substituée une quantité faible d'ions de la matrice hôte par un ion magnétique, souvent un ion de la série des métaux de transition. On trouve dans la nature des semiconducteurs ferro ou ferrimagnétiques tels que les spinelles semiconducteurs dans lesquels les ions

magnétiques forment un réseau périodique [78–79]. Ces matériaux ne sont en général ni de croissance facile ni compatible avec les semiconducteurs le plus utilisé dans l'industrie tel que le Si ou le GaAs. De plus, leur température de Curie est très basse, typiquement inférieure à 100K. Les DMS sont une possibilité pour contourner ces problèmes. Nous pouvons classer les DMS en fonction de la matrice semiconductrice hôte, de type III-V où l'on trouve entre autre le GaMnAs et le InMnAs, de type IV comme les DMS à base de Si ou de Ge dopés au Cr, Mn, Ni ou Fe.[80–81] et II-VI, par exemple ZnTMO et CdTMTe (TM = ion de la série des métaux de transition). De nombreux autres oxydes semiconducteurs sont également beaucoup étudiés tel que le TiO<sub>2</sub> [82–83], SnO<sub>2</sub>[84] et HfO<sub>2</sub>[85, 86].



**Figure 1.14:** Température de Curie calculée pour différents semiconducteurs avec un dopage 5% de Mn et de  $3.5 \times 10^{20}$  trous  $\text{cm}^{-3}$  [87].

Du point de vue théorique, la compréhension des mécanismes responsables du ferromagnétisme dans les DMS a été beaucoup avancée par Dietl et al [87], publié en 2000, où les auteurs présentent un modèle théorique pour expliquer le ferromagnétisme dans GaMnAs puis étendent ce modèle aux autres semiconducteurs. La figure 1.14 montre la température de Curie prédit par ce modèle pour un certain nombre de semiconducteurs magnétiques dilués. Le modèle prédit pour GaMnN et ZnMnO une température de Curie supérieure à la température ambiante, ce qui a motivé les études récentes sur ces matériaux. Toutefois, le semiconducteur dilué

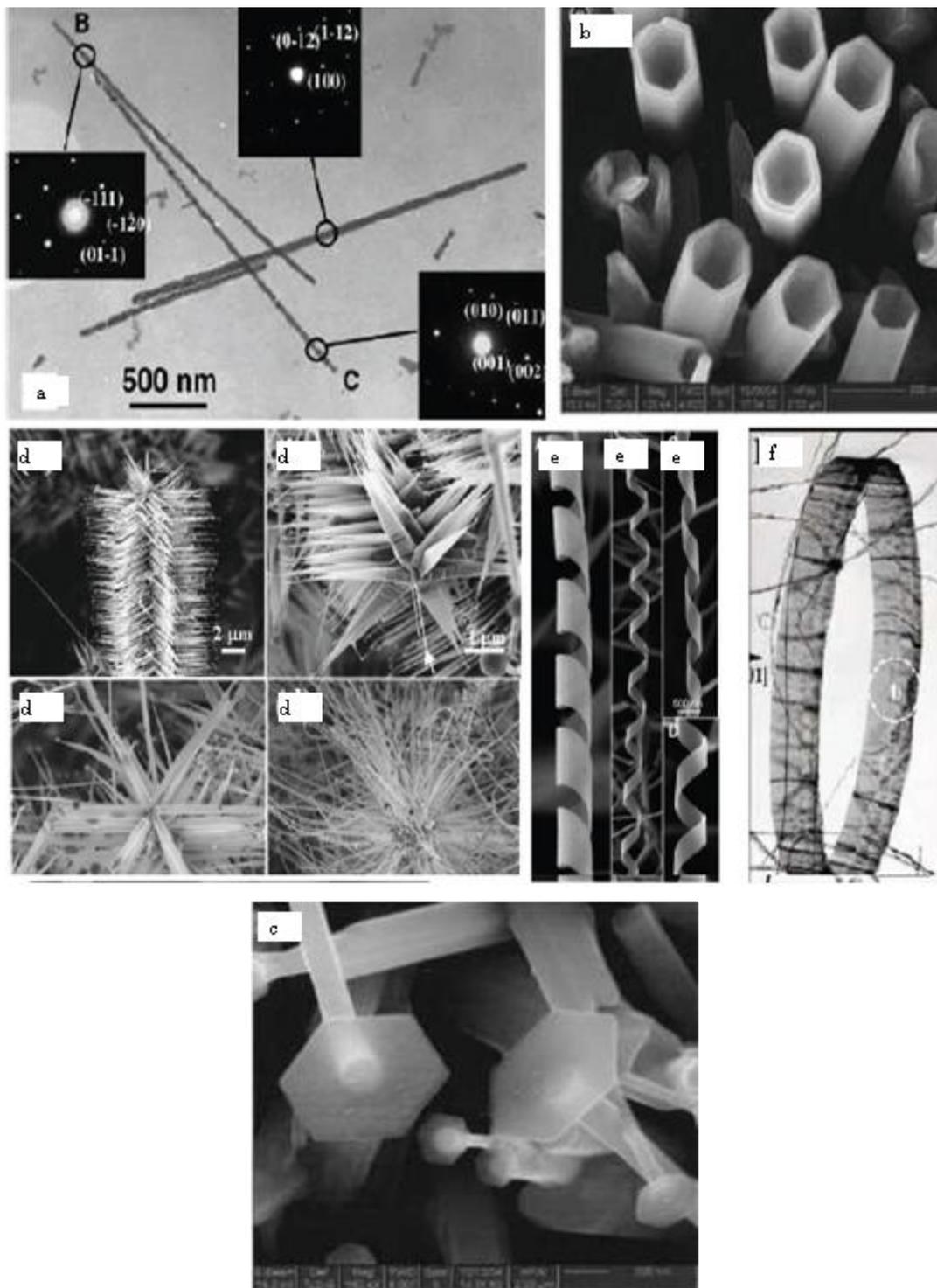
magnétique le plus étudié est actuellement le GaMnAs. Les propriétés de transport tunnel de ce semiconducteur ainsi qu'une introduction au magnétisme dans les semiconducteurs est donné par Mattana [88].

#### **I.4. L'oxyde de Zinc et les nanotechnologies**

Les nanotechnologies et la nanoscience constituent certainement le domaine de recherche ayant connu le plus grand essor au cours des dix dernières années. Le ZnO est devenu un des nanomatériaux les plus étudiés car il présente des propriétés très intéressantes pour des applications optoélectroniques et de détection en milieu gazeux, tout en étant synthétisable selon plusieurs morphologies nanométriques.

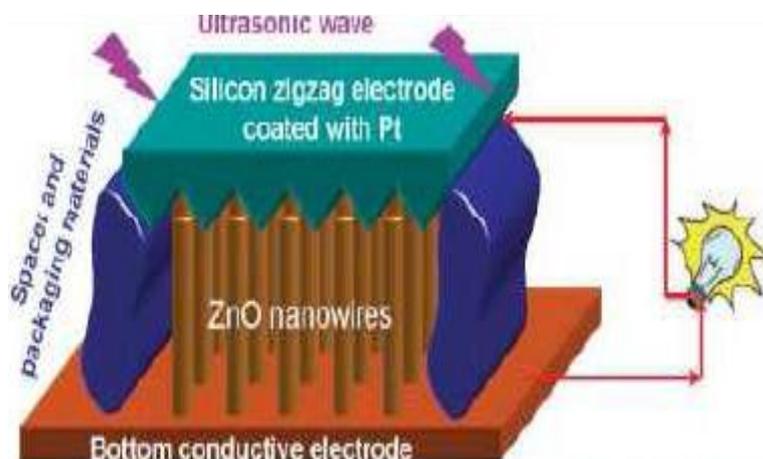
La synthèse de nano-structures basées sur l'oxyde de zinc est également un domaine en ébullition. En effet, lorsque l'on diminue suffisamment la taille des objets, on observe des modifications importantes des propriétés qu'elles soient mécaniques, optiques ou électroniques. De plus, l'intérêt grandissant des industriels pour la miniaturisation des systèmes notamment dans le domaine de la microélectronique (pour les microprocesseurs par exemple) nécessite des études approfondies sur les effets de taille dans les systèmes à taille réduite.

Les études sur la synthèse de nanostructures à base de ZnO sont très nombreuses et la variété des structures obtenues pour ZnO est grande (Figure I-15). Parmi les applications envisagées Citons à titre d'exemples La possibilité de générer de la lumière laser à partir de nanofils de ZnO (nanolaser). En utilisant une surface nanostructurée de ZnO comme support, on peut envisager d'augmenter la surface effective de la cellule et d'en améliorer le rendement [89].



**Figure I-15.** Différentes nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes de déposition ; a) nano-fils [90], b) nano-tubes [90], c) nano-punaise [91], d) nano-pointes [92], e) nano-hélices [93] et f) nano-anneau [94].

Z.L. Wang a émis l'idée de génération d'énergie grâce à l'effet piézoélectrique généré par le mouvement de surfaces organisées de nanofils ZnO [95] (Figure I-16).



**Figure I-16.** Schéma d'un générateur de courant par conversion d'énergie mécanique en énergie électrique [95].

## I.5 Conclusion

Dans ce chapitre une étude bibliographique générale sur l'oxyde de zinc (ZnO) à été élaborée. Il à des propriétés très intéressantes, il est piézoélectrique, semiconducteur a large gape, energie élevée de l'exciton, transparent conducteur, bon absorbant, catalyseur, non toxique et abondant sur terre. C'est pourquoi, il trouve des applications dans d'innombrables domaines. Son importance ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course pour l'amélioration des nouvelles technologies.

**Références bibliographiques**

- [1] K. Badeker, Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds, *Ann. Phys.* 22, 749 (1907).
- [2] [www.scopus.com](http://www.scopus.com).
- [3] R.L. David, *Handbook of Chemistry and Physics* 85ème édition. 2005: CRC Press, Boca Raton, Floride.
- [4] D.P.Norton ,Y.W. Heo, M.P. Ivill, K.,Ip,S.J.Pearton , M.F.Chisholm,T,Steiner *Mater. Today* 7 (2004) 34.
- [5] Tounsia Ait Ahcen, *These de Doctorat* , Université Mentouri - Constantine (2007)
- [6] M. Segall, P. Linda, M. Probert, C. Picart, P. Hasnip, S. Clark, M. Payne, *J. Phys.Condens. Matter* 14 2717 (2002).
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 3864 (1964).
- [8] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Jackson, K. A. Pederson, M. R. Singh, D. J. C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", *Phys. Rev. B* 46 6671-6687 (1992).
- [9] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 A1133 (1965).
- [10] D. M. Ceperley, B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method", *Phys Rev. Lett.*, 45, 566-569 (1980).
- [11] R.R. Reeber, *J. Appl. Phys*, 41, 5063(1970).
- [12] J. Joussot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962)
- [13] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.B*, 61 (2000) 15019.
- [14] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, *App. Surf. Sci.* 167, 243-246(2000).
- [15] Van Heerden, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B*103, 9-15(2003).
- [16] Shan FK, Liu GX, Lee WJ, Lee GH, Kim IS, Shin BC, et al. *J Cryst Growth*, 277, 284-92 (2005).
- [17] U. Rössler, *Phys. Rev.* 184, 733(1969).
- [18] L. Brus, *J.Chem. Phys.* 79, 5566(1983).

- [19] S.J. Pearton, C.R. Abernathy, M.E. Overberg, G.T. Thaler, D.P. Norton, N. Theodoropoulou, A.F. Hebard, Y.D. Park, F. Ren, J. Kim, L.A., Boatner, J. Appl. Phys., 1, 93(2003).
- [20] P.F. Gerhardinger and R.J. McCurdy, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications, Mater. Res. Soc. Symp, Pittsburg, Proc. 426,399(1996).
- [21] C. Wagner, J. Chem. Phys. 18, 69(1950).
- [22] F. Zhang, Q. Jin, S –W Chan. J. Appl. Phys 95 (2004) 4319-4326.
- [23] J.P. Monsier ; S. Chakrabarti ; B. Doggett ; E. McGlynn ; M.O. Henry ; A. Meaney Pro.SPIE. 2007, 6474, 64740I.
- [24] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping, physica status solidi b, , 911 (2001) 229- 232.
- [25] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin solid films 1 (1986) 102
- [26] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, Phys. Rev.B, 61 (2000) 15019.
- [27] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, Thin Solid Films, 386 (2001) 267.
- [28] T.L.Chu, S.S.Chu, Solid-State Electronics, 38 (1995) 533.
- [29] De la torre Y Ramos J. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, (2003).
- [30] J. Nishino, Shigeo Ohshio, and Kiichiro Kamata, J. Am. Ceram. Soc, 75 (1992). 3469-72.
- [31] I. Wuled Lengooro, Yun Chan Kang, Takafumi Komiya, Kikuo Okuyama and Noboru Tohge, Jpn. J. Appl. Phys.(1998) 288–290.
- [32] C. Mazon, J. Muci, A. Sa-Neto, A. Ortiz-Conde and F.J. Garcia, CH2953-8/91/10000-1156. IEEE (1991).
- [33] T.K. Gupta, J. Ceram. Soc., (1990), 73, 1817.
- [34] <http://ieeexplore.ieee.org/iel5/7056/19030/00879690.pdf>.
- [35] S.C. Pillai, J.M. Kelly, D.E. McCormack, P. O'Brien, R. Ramesh, J. Mater. Chem., (2003), 13, 2586.
- [36] K. Djembo-Taty, L. Plandoux, J. Kossanyi, J.C. Ronfard-Haret, J. Chim. Phys. & Phys-Chim. Bio, (1991), 95, 595-616.
- [37] <http://www.lirmm.fr/doctiss04/art/E04.pdf>.

- [38] H. Fujishima, P.t.A.S.O.F. Control, Editor. 1976: Washington : Electronic Industries Assoc. p. 119-122.
- [39] Z.L. Wang J. Song, Science, (2006), 312.
- [40] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, App. Phys. Lett, 80 (2002) 3518
- [41] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys., 31 (1998) 71.
- [42] A. Mosbah, « élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc », Thèse doctorat de Univ. Mentouri Constantine » (2009).
- [43] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975)
- [44] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 165 (1999) 348.
- [45] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol, 35 (2000) 193
- [46] D. Vaufrey, « Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques », Thèse de doctorat de l'école centrale de lyon» (2003).
- [47] Caroles Pages « Etude du comportement en solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparées par voie organométallique : étude du milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d'organisation ». Thèse de doctorat Université Paul Sabatier, (2007).
- [48] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li and J. Xu, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B169 (2000) 59.
- [49] I. Shalish, H. Temkin, V. Narayanamurti, Phys. Rev. B, (2004), 69, 245401.
- [50] L.S. Vlasenko, G.D. Watkins, Physica B, (2006), 376-377, 677-681.
- [51] L.M. Kukreja, S. Barik, P. Misra, J. Cryst. Growth, (2004), 268, 531-535.
- [52] J.O. Winter, N. Gomez, S. Gatzert, C.E. Schmidt, B.A. Korgel, Colloids Surf. A,(2004), 254, 147.
- [53] P. Baud, H. Brusset, J. Jousot-Dubien, J. Lamure, P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, ed. M.e. Cies. Vol. 5. 1962, Paris. 188.
- [54] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C.G., Van de Walle, Phys. Rev. B, (2000), 61,15019.

- [55] Y. Gu, I.L. Kuskovsky, M. Yin, S. O'Brien, G.F. Neumark, *Appl. Phys. Lett.*, (2004), 85, 3833.
- [56] G.C.Bond, "Heterogeneous catalysis,Principale and Application",second edition (Oxford).
- [57] J.M.Davidson,C.H.Lawrie,and K.Sohail.*Ind.Eng.Chem.Res.*,34(1995)2981.
- [58] G.Gordillo,and C.Calderon,*Adv.Mat.Sci et Tech*,70(1997)2230.
- [59] T.R.Rubin.j.Calvert, G.T.Tankin, W.Mac-Nevvin, *J.Am.Chem.* 57(1953)2850.
- [60] M.C.Markham,M.C.Hanan,S.W.Evans.,*J.Am Ch.Chem.Soc.*,76(1954)820.
- [61] H.Yoshiki,K.Hashimoto,A.Fujishima,*J.Electrochem.Sos.*,142(1995)428.
- [62] Yasua Iida,*AIST Today*,3(2003)14.
- [63] A.S. Perl, *Am. Ceram.Soc. Bull.*, 73 (1994) 140.
- [64] K. Mukae, *Ceramic Bulletin*, 66 (1987) 1329.
- [65] M. Lahmani, C. Bréchnignac, P. Houdy, *Les nanosciences-2. Nanomatériaux et nanochimies*, ed. Echelles. 2006, Paris.
- [66] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, *Phys.Rev. B* 50, 10715(1994).
- [67] C.S. Chen, C.T. Kuo, T.B. Wu, I.N. Lin, *Jpn. J. Appl. Phys. (Part 1- Regular Papers, Short Notes and Review Papers)*, 36, 1169 (1997).
- [68][http://web.ujfgrenoble.fr/PHY/intra/Formations/M2/EEATS/CSEE/PGEL53A2/Guide Conception réseaux/05surtensions coordination de l' isolement/Conce05f.PDF](http://web.ujfgrenoble.fr/PHY/intra/Formations/M2/EEATS/CSEE/PGEL53A2/Guide%20Conception%20réseaux/05surtensions%20coordination%20de%20l'isolement/Conce05f.PDF)
- [69] V. Khenov, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, *Macromolecular Chemistry Physics*, (2005), 206, 95.
- [70] K. Westermarck, H. Rensmo, A.C. Lees, J.G. Vos, H. Stiegbahn, *J. Phys. Chem. B*, (2002), 106, 10108.
- [71] K. Soulantika, L. Erades, M. Sauvan, F. Senocq, A. Maisonnat, B.Chaudret, *Adv.Funct. Mater.* 13, 553(2003).

- [72] M.C. Jeong, B.Y. Oh, O.H. Nam, T. Kim, J.M. Myoung, *Nanotechnology*, 17, 526(2006).
- [73] J.A. Rodriguez, T. Jirsak, J. Dvorak, S. Sambasivan, D. Fischer, *J. Phys. Chem. B*, 104319(2000).
- [74] J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres, *Nanotechnology*, 17, 4995(2006).
- [75] Z.L. Wang, *Adv. Mater.* 15, 432(2003).
- [76] M. Lahmani, C. Bréchnignac, P. Houdy, *Les nanosciences-2. Nanomatériaux et nanochimies*, ed. Echelles. Paris, (2006).
- [77] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, *Applied Physics Letters*, 72 (1998) 2466.
- [78] A. Nath, Z. Klencsar, E. Kuzmann, Z. Hommonay, A. Vertes, A. Simopoulos, E. Devlin, G. Kallias, A. P. Ramirez et R. J. Cava. "Nanoscale magnetism in the chalcogenide spinel  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ ": Common origin of colossal magnetoresistivity. *Phys. Rev. B*, 66 :212401, 2002.
- [79] J. M. D. Coey, M. Viret et S. von Molnar. Mixed-valence manganites. *Adv. in Phys.*, 48:167, 1999.
- [80] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, T. F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos et B. T. Jonker. "A group-IV ferromagnetic semiconductor:  $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$ " *Science*, 295:651, 2002.
- [81] S. Choi, S. C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J. B. Ketterson, C. U. Jung, K. Rhie, B. J. Kim et Y. C. Kim. Ferromagnetism in cr-doped ge. *Appl. Phys. Lett.*, 81(19) :3606, 2002.
- [82] O. Chauvet, L. Forro, I. Kos et M. Miljak. "Magnetic properties of the anatase phase of  $\text{TiO}_2$ ". *Sol. State Comm.*, 93(8):667, 1995.
- [83] Y. L. Soo, G. Kioseoglou, S. Kim, Y. H. Kao, P. S. Devi, J. Parise, R. J. Gambino et P. I. Gouma. "Local environment surrounding magnetic impurity atoms in a structural phase transition of Co-doped  $\text{TiO}_2$  nanocrystal ferromagnetic semiconductors". *Appl. Phys. Lett.*, 81 (4):655, 2002.
- [84] J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald et M. Venkatesan. "Ferromagnetism in Fe-doped  $\text{SnO}_2$  thin films". *Appl. Phys. Lett.*, 84(8):1332, 2004.

- [85] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald et J. M. D. Coey. Thin films : "Unexpected magnetism in a dielectric oxide". Nature, 430 :630, 2004.
- [86] C. D. Pemmaraju et S. Sanvito. "HfO<sub>2</sub> : a new direction for intrinsic defect driven ferromagnetism". cond-mat, /0502246, 2005.
- [87] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert et D. Ferrand. "Zener model description of ferromagnetism in Zinc-blende magnetic semiconductors". Science, 287 :1019,2000.
- [88] R. Mattana. « Transport dépendant du spin dans des nanostructures semi conductrices ». Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay, 2003.
- [89] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, Compte-Rendu Chimie, 9 (2006) 717.
- [90] Y. Leprince, G.Y. Wang, X.Z. Zhang, D.P. Yu, Journal of Crystal Growth, 287 (2006) 89.
- [91] Y.J. Xing, Z.H. Xi, Z.Q. Xue, X.D. Zhang, J.H. Song, R.M. Wang, J. Xu, Y. Song, S.L. Zhang, D.P. Yu, Applied Physics Letters, 83 (2003) 1689.
- [92] P.X. Gao, Z.L. Wang, Applied Physics Letters, 84 (2004) 2883.
- [93] P.X. Gao, Y. Ding, W.J. Mai, W.L. Hughes, C.S. Lao, Z.L. Wang, Science, 309 (2005)1700.
- [94] X.Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, Z.L. Wang, Science, 303 (2004) 1348.
- [95] X. Wang, J. Song, J. Liu, Z.L. Wang, Science, 316 (2007) 102.

## *Chapitre II:*

*Méthodes de synthèse et techniques de  
caractérisation.*



**II.1 Introduction :**

Après une présentation des principales propriétés de l'oxyde de zinc et des quelques applications qui en découlent, nous portons notre attention dans une première partie de ce chapitre sur quelques méthodes de préparation, parmi les plus utilisées, pour obtenir ce matériau sous forme de poudre. Nous présenterons ensuite avec un peu de détail la méthode de Co-précipitation, qui sera utilisé ultérieurement pour réaliser nos poudres de ZnO.

La seconde partie de ce chapitre concerne les techniques de caractérisation utilisées pour étudier les propriétés des échantillons obtenus.

**II.1.1 Bref regard sur les nanomatériaux :**

Le terme nanomatériaux peut être associé à plusieurs mots, parmi lesquels clusters, agrégats, cristallites quantiques, nano-composites, matériaux divisés, poudres ultrafines ou nano-phases. Les nanomatériaux ont la caractéristique commune d'être constitués de matière granulaire nano-scopique, cristallisée ou amorphe, à l'équilibre ou dans un état métastable. En ce qui concerne les poudres ultrafines (appelés "nano-poudres"), qui nous intéressent plus particulièrement, la taille des grains est réduite à quelques nanomètres. ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ), Cette nouvelle classe de matériaux possède des propriétés, quelques fois nouvelles, liées à leur petite taille de grains, ce qui excite d'avantage l'intérêt des chercheurs et des industriels à l'affût d'applications prometteuses.

Les nanomatériaux se présentent sous quatre formes classées par ordre de leurs dimensions externes [1]:

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

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

**II.2 Méthodes d'élaboration des nanopoudres:**

La synthèse des nanostructures basées sur l'oxyde de zinc est également un domaine en ébullition. En effet, lorsque l'on diminue suffisamment la taille des objets, on

observe des modifications importantes des propriétés qu'elles soient mécaniques, optiques ou électroniques. De plus, l'intérêt grandissant des industriels pour la miniaturisation des systèmes notamment dans le domaine de la microélectronique (pour les microprocesseurs par exemple) nécessite des études approfondies sur les effets de taille dans les systèmes à taille réduite.

D'une façon générale, on trouve dans la littérature deux types d'approches pour les procédés de synthèse des nanostructures de ZnO (couches minces, nanofils, nanoparticules,.....):

- Les méthodes physiques, sont des méthodes dites « Top-Down », car elles partent généralement du matériau massif pour aller vers les plus petites tailles. Les particules ainsi synthétisées présentent généralement une grande dispersité en taille et en forme.
- Les méthodes chimiques, quant à elles, sont dites « Bottom-Up », car elles partent de molécules et utilisent les atomes métalliques comme briques de construction des particules. Elles sont assez variées et généralement faciles à mettre en œuvre.

Dans ce qui suit, je vais donner un aperçu synthétique sur ces deux types d'approches. Bien sûr, toutes les méthodes de synthèses ne seront pas exposées car il en existe beaucoup trop. Je me focaliserai sur celles pour lesquelles les modes opératoires semblent les plus représentatifs et sont les plus employés.

### **II.2.1 Elaboration par voie physique**

La plupart des méthodes physiques d'élaboration de nanopoudres sont basées sur le principe suivant: vaporisation à haute température du matériau ou de précurseurs, suivi d'une condensation sur une paroi froide. Plusieurs sources de chaleurs peuvent être utilisées: les fours classiques, les fours solaires, les lasers..., elles sont mises en œuvre en atmosphère oxydante, inerte ou réductrice.

L'élaboration des nanoparticules peut être réalisée à partir d'une phase vapeur produite par le matériau par chauffage (fusion ou sublimation) ou par bombardement (faisceau d'électrons, laser).

Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte). Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide, de

façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas. Souvent, l'appareil d'élaboration dispose d'un sas réunissant la chambre de collecte des nano-poudres et le dispositif afin d'éviter toute pollution atmosphérique. Les poudres nanométriques sont en effet très réactives ; elles peuvent même dans certains cas être pyrophoriques.

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

## **II.2.2 Elaboration par voie chimique**

Les méthodes chimiques de type « Bottom-up » ont l'avantage d'être plus simple à mettre en œuvre, moins coûteuses et offrent un large éventail de paramètres permettant généralement un bon contrôle morphologique.

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

- 1 - Sol-Gel.
- 2 - Co-précipitation.

### **II.2.2.1 Le procédé sol-gel**

Le procédé sol-gel est une autre voie d'élaboration qui a pris place à côté des voies classiques: il s'agit d'une voie de la chimie douce, qui constitue la suite de la chimie des systèmes colloïdaux qui s'est développée depuis le 19<sup>ème</sup> siècle.

L'élaboration des matériaux par le procédé sol-gel transite par les quatre étapes importantes:(1) mise en solution des précurseurs de base, (2) gélification, (3) séchage et (4) éventuellement, un traitement thermique [2-3].

Suivant la nature des précurseurs, on distingue deux voies:

- ✓ La voie organique, dans laquelle le précurseur est un alcoxyde dissout dans un solvant organique. Le facteur qui contrôle la gélification est le taux d'eau ajoutée.
- ✓ La voie aqueuse, où le précurseur est un sel métallique en solution dans l'eau. Le facteur qui contrôle la gélification dans ce cas est le pH [4].

Les procédés sol-gel présentent donc une nouvelle approche permettant d'élaborer des poudres et des couches minces, à basse température, tout en contrôlant la taille, la dispersion et l'agrégation des particules.

### II.2.2.1.1 Réactions chimiques prédominantes :

Les réactions prédominantes peuvent se décomposer en deux catégories [5-6] :

#### a.1 Réaction d'hydrolyse:

Cette réaction s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool, La solution ainsi obtenue est appelée sol.

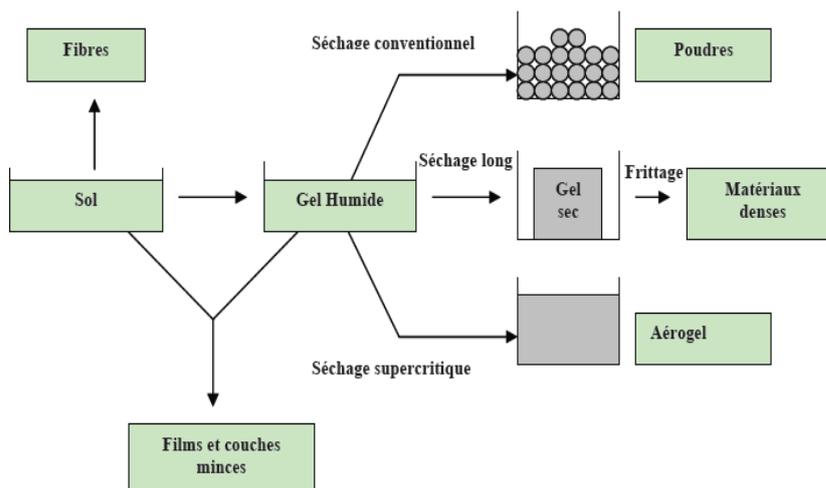
#### a.2 Réaction de condensation :

La Réaction de condensation conduit à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps, ce gel contient des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagissent.

### II.2.2.1.2 La transition sol-gel et ses produits finis

La méthode sol-gel permet d'obtenir des matériaux mono-dispersés de grandes pureté et homogénéité à compositions variées; les conditions expérimentales (concentration des réactifs (précurseur et eau), température, pH, complexant, fonctionnalité, et de mélange (macro et micro) ) gouvernent la qualité des matériaux ainsi synthétisés, en influant respectivement sur la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation, la prédominance d'une réaction sur l'autre mène à des produits très variés .

Le mode de séchage du sol entraîne aussi une diversification surprenante des produits, des formes très différentes sont ainsi obtenues : matériaux massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films et couches minces [5] (figure II.1).



**Figure II.1 :** Produits des principales évolutions du sol-gel [5].

### II.2.2.1.3 Avantages et inconvénients de la méthode sol - gel:

Les avantages de cette méthode sont multiples, Nous citons ici les principaux avantages:

- simplicité du procédé et rapidité d'exécution.

- Mise en œuvre simplifiée: la viscosité des sol et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées: couche mince, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- Cette technique permet de contrôler efficacement la taille des particules et l'homogénéité de la distribution des particules.
- Ce procédé est réalisé à des températures plus basses que pour les autres procédés.
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.

Les principaux inconvénients sont:

- coût des précurseurs alcoxyde très élevé.
- manipulation d'une quantité importante de solvants.
- Faible rendement et produits de faible densité.
- Résidus de carbone et autres composés, certains composés organiques étant dangereux pour la santé.

### **II.2.2.2 La méthode de Co-précipitation**

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles: (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel.....), la Co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles des grains nanométriques [7], c'est la technique la plus utilisée pour des productions industrielles.

La Co-précipitation à partir d'une solution est l'une des procédés les plus anciens pour la préparation des poudres d'oxydes. Elle consiste en la préparation d'une solution aqueuse contenant le cation désiré, puis la mélanger avec une solution contenant l'agent précipitant. Le précipité est ensuite séparé du liquide par filtration, lavage, séchage et puis décomposition thermiquement pour aboutir au produit voulu [8].

Avec cette méthode deux étapes sont nécessaires. La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre: c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde attendu, soit l'obtention des précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde attendu. La deuxième étape est, quant à elle, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu.

Afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à l'issue de la Co-précipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la Co-précipitation d'un solide. Ces étapes sont:

- ❖ La génération d'un précurseur apte à se condenser.
- ❖ La naissance de germes par condensation.
- ❖ La croissance de germes par condensation également.
- ❖ Le vieillissement des particules.

Gouverner la cinétique de ces étapes peut se faire en contrôlant les paramètres: pH, concentration, température... [9], [2].

#### II.2.2.2.1 Avantages et inconvénients de la Co-précipitation:

La méthode de Co-précipitation est une méthode largement utilisée, car elle ne demande pas de dispositifs compliqués. En plus, cette méthode a d'autres avantages comme la diffusion facile des réactifs, la bonne homogénéité.

Cependant, elle présente aussi des inconvénients comme la difficulté de contrôler la stœchiométrie qui provient des produits de solubilité différents des réactifs.

En pratique, on utilise le milieu basique concentré pour précipiter les ions réactifs. En outre, pour éviter l'hétérogénéité locale ou le changement de pH, les réactifs sont toujours à faible concentration et ajoutés goutte à goutte au milieu basique agité par un agitateur magnétique.

Dans notre étude, on utilise cette méthode pour synthétiser les nano-poudres avec, l'acétate de zinc comme un sel de zinc pour obtenir la précipitation de poudre d'oxyde de zinc.

#### II.2.3 Synthèse des nano poudres de ZnO par la méthode de Co-précipitation :

L'élaboration d'un matériau est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent. Nous avons utilisé une méthode chimique simple, la méthode de Coprécipitation basée sur la chimie douce.

Nos échantillons ont été synthétisés au laboratoire d'étude des matériaux à l'université de Jijel (LEM), les réactifs utilisés (SIGMA-ALDRICH) sont :

- Acétate de zincdihydrate :  $\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ; (M = 219.5 g/mol).
- Acide oxalique :  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ; (M = 108 g/mol).
- Acide acétique :  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  ; (M = 60.04 g/mol).
- Eau distillée :  $\text{H}_2\text{O}$  ; (M = 18 g/mol).

#### Sources de dopage :

- Chlorure de fer tetrahydrate :  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ; (M = 198.81g/mol).
- Chlorure de nickel hexa hydrate :  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; (M = 237.71g/mol).

- Chlorure de rubidium :  $\text{RbCl}$  ; ( $M = 120.92 \text{ g/mol}$ ).
- Chlorure d'Aluminium hexa hydrate :  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; ( $M = 241.43 \text{ g/mol}$ ).

### a) Poudre de ZnO non dopé :

Le mode opératoire pour la préparation d'un échantillon par la méthode de Co-précipitation est le suivant :

Chaque quantité des réactifs est pesée, après on dissout, 15g de l'Acétate de zinc dihydrate (0.0683M) et 8.612g (0.0683M) de l'Acide oxalique dans un bécher contient le solvant (90ml eau distillé + 3ml acide acétique), on met ensuite le mélange sous agitation à la vitesse de 400 tour/min (pendant 4h) à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution blanche.

Lorsque la réaction est finie, le mélange reste à la température ambiante sans agitation 17 heures. Le précipité obtenu est séparé par filtration, lavé plusieurs fois avec l'eau distillé afin d'éliminer les ions spectateurs à la réaction. Puis séché à  $80^\circ\text{C}$ . Enfin, il est broyé et calciné à  $500^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  et à  $950^\circ\text{C}$  pendant 1h.

### b) Poudre de ZnO dopé fer, nickel et rubidium :

Un semi-conducteur magnétique est un semi-conducteur dans lequel on substitue une certaine quantité d'atomes du semi-conducteur hôte par des atomes portant un moment magnétique, par exemple des ions de la série des métaux de transition. Dans notre cas les dopants sont : le fer, le nickel et le Rb.

On dissout, 15g de l'Acétate de zinc dihydrate (0.0683M) ,8.612g (0.0683M) de l'Acide oxalique et le Chlorure de fer tetrahydrate (les quantités sont présentés dans le tableau (III.1) selon le taux de dopage envisagé) dans un bécher contient le solvant (90ml eau distillé + 3ml acide acétique), on met ensuite le mélange sous agitation à la vitesse de 400 tour/min (pendant 6h) à l'aide d'un agitateur magnétique. Après agitation on obtient une solution de couleur orange.

Lorsque la réaction est finie, le mélange reste à la température ambiante sans agitation 17 heures. Le précipité obtenu est séparé par filtration, lavé plusieurs fois avec l'eau distillé, puis séché à environ  $80^\circ\text{C}$ . Enfin, il est broyé et calciné à  $800^\circ\text{C}$  pendant 1h. Pour le dopage de ZnO par le nickel et Rb en faisant les mêmes étapes expérimentales précédentes, avec l'obtention d'une poudre de couleur vert dans le cas de dopage de ZnO avec le nickel et de poudre blanc dans le cas de dopage de ZnO avec le Rb.

Le tableau ci dessous représente les différents composés chimique utilisés pour la synthèse des poudres de ZnO dopé fer, dopé nickel et dopé Rb.

Acétate de zinc dihydrat	Acide oxalique	Solvant		Chlorure de fer tetrahydrate	Chlorure de nickel hexahydrate	Chlorure de rubidium
15g	8.612g	Eau distillée 90ml	Acide acétique 3ml	0.5% :0.0682g	0.5% :0.0815g	0.5% :0.04g
				2% :0.2771g	2% :0.3313g	/
				5% :0.7146g	5% :0.8545g	5% :0.4346g
				15% :2.3962g	15% :2.8651g	15% :1.456g

**Tableau II.1 :** Les composés chimique utilisés pour la synthèse des poudres de ZnO dopé élaborés par la méthode de Coprécipitation.

**c) Poudre de  $Zn_{1-x}M_xAl_xO$  , (M = Fe , Ni) ; x = 0.005,0.15 :**

Dans ce cas on faisant les mêmes étapes expérimentales précédentes, les composés chimiques utilisés pendant la synthèse sont illustrées dans le tableau suivant.

Acétate de zinc dihydrate	Acide oxalique	solvant		0.5% Fe,Al		15% Fe, Al		0.5% Ni, Al		15% Ni,Al	
				FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	AlCl <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	AlCl <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	AlCl <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O
15g	8.612g	Eau distillé 90ml	Acide acétique 3ml	0.0682 g	0.0828 g	2.3962 g	2.9099 g	0.0815 g	0.0828 g	2.8651g	2.9099 g

**Tableau II.2 :** Les composés chimique utilisés pendant la synthèse des poudres de ZnO dopé.

L'organigramme de synthèse par Co-précipitation de l'oxyde de zinc non dopé et dopé est reproduit sur la figure suivante :

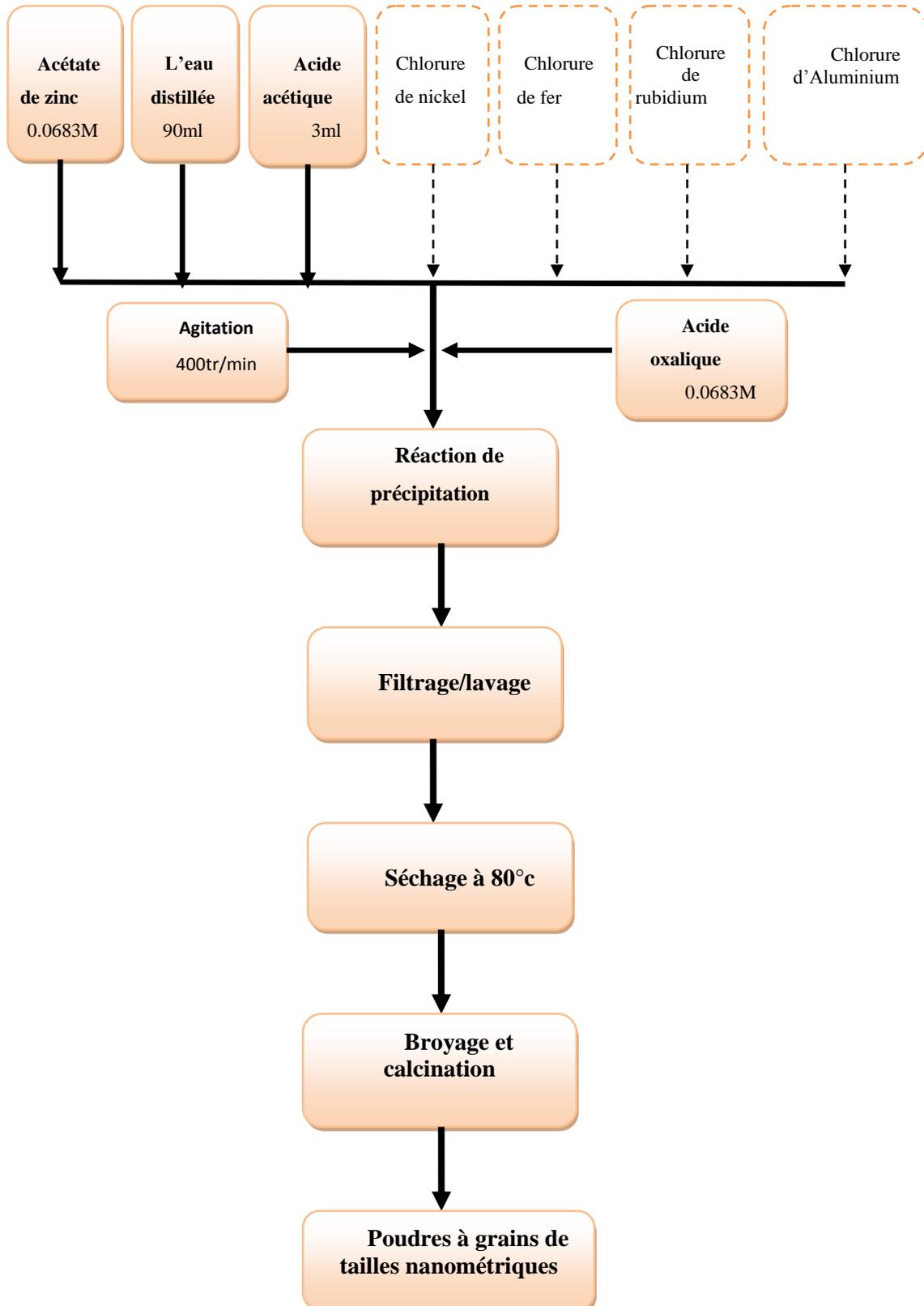


Figure II.2 : Organigramme de synthèse d'oxyde de zinc pur et dopé.

### II.3 Méthodes de caractérisation des nanopoudres:

L'identification des matériaux nécessite des moyens de caractérisation; nous citons dans cette partie les techniques que nous avons utilisées pour caractériser nos échantillons de ZnO pures et dopées. Ces techniques sont la diffraction des rayons X (DRX), qui est la méthode la plus utilisée pour caractériser les nanopoudres après leur élaboration. Les spectres DRX permettent d'identifier la phase obtenue et les mesures des paramètres cristallins donnent des indications sur la composition des poudres analysées. D'autres techniques de caractérisation permettent de compléter l'étude telles que: les observations en microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge IR, la spectroscopie Raman et la spectroscopie UV-visible.

#### II.3.1 Caractérisation structurale :

##### III.3.1.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle s'applique à des milieux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné.

La diffraction des rayons X (DRX), ( on utilise aussi souvent l'abréviation en anglais XRD pour X-ray Diffraction) est une technique d'analyse très actuelle basée sur la diffraction des rayons X par la matière , Utilisée dans de nombreux domaines de la science des matériaux, ses applications diverses apportent des connaissances sur la structure des cristallites (paramètres de la maille), la composition, de la taille moyenne des grains et les textures présentes par comparaison avec des bases de données de plus de 69500 composés (JCPDS).

##### a. Principe de la diffraction des rayons X :

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques compris entre 0.01 et 100 Å. mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est [0,1-10] Å.

Les rayons X possèdent un double caractère ondulatoire et corpusculaire. Ils peuvent être assimilés dans le second cas à un ensemble des particules se propageant à la vitesse de la lumière et dont l'énergie est donnée par:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (II - 1).$$

Avec:

$$h = 6.6254 \times 10^{-34} \text{ J.s (Constante de Planck).}$$

$\lambda$  : Longueur d'onde (m).

$c \cong 3.10^8 \frac{m}{s}$  (vitesse de la lumière).

L'application numérique donne :

$$E (eV) = \frac{12398}{\lambda(\text{\AA})} \quad (II - 2)$$

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils interagissent avec la matière organisée. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. Un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser de ce fait il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline il peut y avoir un phénomène de diffraction (figure II.3), lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase, ce qui arrive lorsque la condition de Bragg est satisfaite:

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda \quad (II - 3)$$

Tel que:

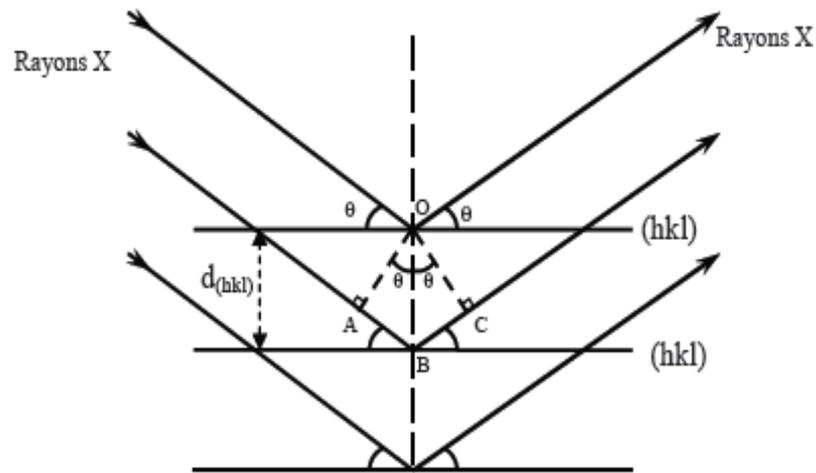
$d_{(hkl)}$  : représente la distance inter réticulaire des plans (hkl) du réseau cristallin.

$\lambda$ : la longueur d'onde du faisceau incident.

$n$ : un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

$\theta$  : représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

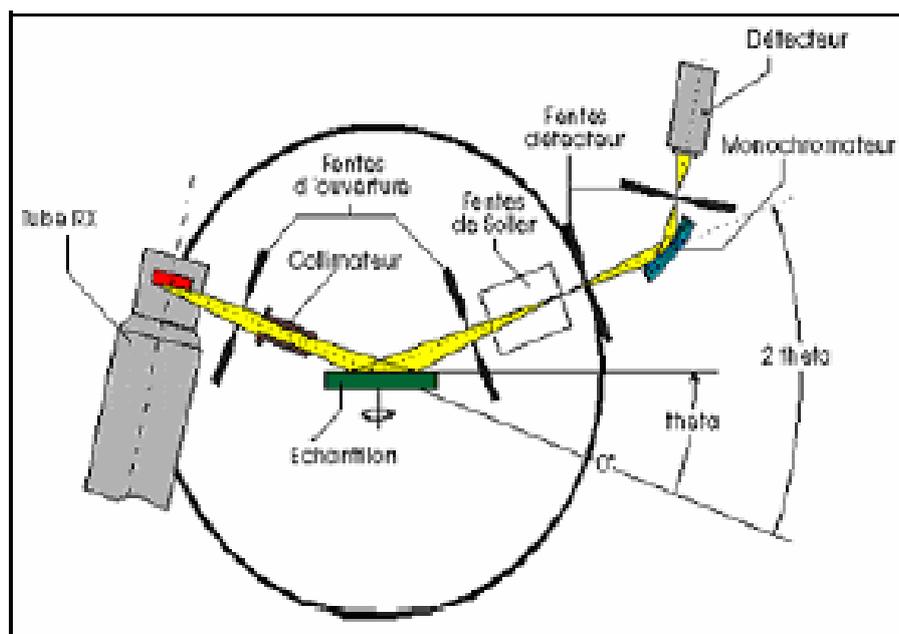
Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille de plans de distance inter réticulaire  $d_{(hkl)}$  est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence  $\theta$ .



**Figure II.3 :** Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les Plans réticulaires d'indices h, k et l.

#### a.1. Principe de fonctionnement du diffractomètre:

La figure II.4 montre le schéma de principe d'un diffractomètre qui est composé essentiellement d'un générateur des rayons X, d'un goniomètre permettant l'orientation de l'échantillon, d'un détecteur et d'une chaîne électronique pour l'amplification et l'enregistrement. Le signal de diffraction enregistré  $I(2\theta)$  est formé d'une série de raies correspondant aux réflexions des plans (hkl). Le diagramme ainsi obtenu, constitue une empreinte des espèces constituant l'échantillon.



**Figure II.4:** Principe de la diffraction des rayons X.

La figure II- 5 représente un diffractomètre Bruker D8 Advance :



**Figure II.5:** Image d'un diffractomètre Bruker D8 Advance.

### **b. Analyse des spectres de diffraction des rayons X (DRX) :**

Les raies (ou pics) de diffraction des rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  données par une poudre cristallisée, sont caractérisées par un angle de diffraction  $\theta_{(hkl)}$  et une intensité  $I_{(hkl)}$  (figure II.6). Les indices h, k et l indiquant la famille des plans cristallographiques qui réfléchissent et produisent cette raie.

La position des raies de diffraction donne accès aux distances  $d_{(hkl)}$  entre plans cristallographiques, à la structure et aux paramètres cristallins. Si on utilise un monochromateur,  $\lambda$  est parfaitement défini mais dans le cas des générateurs classiques on n'utilise pas de monochromateur afin de ne pas affaiblir l'intensité des raies du spectre DRX et le spectre d'émission comporte deux longueurs d'ondes voisines ; c'est le cas lorsqu'on utilise une anticathode de cuivre dont le spectre d'émission contient les deux longueurs d'ondes  $\lambda_{k\alpha 1}$  et  $\lambda_{k\alpha 2}$ . Un lissage de chaque raie de diffraction par deux fonctions de Lorentz, correspondant à chacune des composantes  $\lambda_{k\alpha 1}$  et  $\lambda_{k\alpha 2}$  de la longueur d'onde, peut être effectué en utilisant le logiciel ORIGIN par exemple. Ces fonctions ont la forme:

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

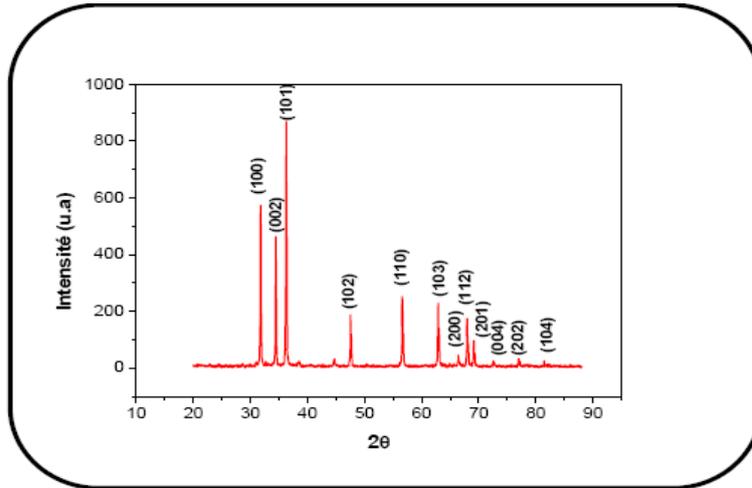
Pour laquelle :

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

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

$x_0$  : est l'abscisse au maximum de l'ordonnée.

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



**Figure. II.6.** Spectre de diffraction des rayons X (XRD) de poudre de ZnO.

**b.1 Détermination des distances inter-réticulaire et des paramètres de maille :**

Les distances interréticulaires des différentes familles des plans ( $d_{(hkl)}$ ) sont calculées au moyen de la relation de Bragg :  $2d_{(hkl)} \sin \theta = \lambda$ , avec  $n = 1$

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille **a** et **c**. Dans le cas de ZnO (maille hexagonale), la relation reliant les distances interréticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (II - 5)$$

Dans cette formule, on peut déterminer le paramètre **c** en prenant les plans pour lesquels

$h=k=0, l=2$ . la dernière formule devient :  $d_{002} = \frac{c}{2}$ ,  $c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{002}}$  ; et aussi le

paramètre **a** pour les plans  $h=1, k=1, l=0$  :  $d_{100} = \frac{\sqrt{3}}{2} a$ ,  $a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{100}}$

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres **a** et **c** avec les valeurs (**a** = 3,249Å et **c** = 5,206Å) mentionnées dans la fiche (JCPDS- No. 36-1451), donne des informations sur l'état des contraintes dans la poudre considérée.

## b.2. Détermination de la taille moyenne des cristallites:

### b.2.1 La méthode de Scherrer :

Les domaines de diffraction cohérente sont des domaines de matière dans lesquels le solide est structuralement continu. Ces domaines peuvent être limités par la présence des défauts linéaires ou plans: ces domaines sont connus sous le nom de cristallite. Les rayons X sont sensibles à ces cristallites ; si leur dimension est inférieure à 1000 Å environ, on observe un élargissement de la raie de diffraction qui est inversement proportionnel à la taille des cristallites. En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi – hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction [10,11].

Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de Scherrer: [11,12]

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (II.6)$$

Où :

k: Facteur de forme ( $k \cong 0.9$ )

D: la taille moyenne des cristallites en (Å),

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement incident en (Å),

$\beta$  : la largeur à mi – hauteur corrigée du facteur de contribution de l'appareillage à

L'élargissement des raies de diffraction.

### b.4. Détermination des contraintes :

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. Si le paramètre de maille  $c_0$  pour un cristal de ZnO non contraint devient  $c$  pour un cristal contraint, les contraintes internes peuvent être calculées à partir des expressions suivantes [13] :

$$\varepsilon_s = -\Delta \theta_{(101)} \cot \theta_{(101)} \quad (II. 7)$$

$$\sigma_{st} = 3\varepsilon_s B \quad (II. 8)$$

Tel que :

$\epsilon_s$  : la microdéformation au niveau de la maille.

$\sigma_{st}$  : la contrainte (GPa).

**B**: le module de compressibilité moyenne de ZnO (B=143 GPa[14])

$\theta$ : L'angle de diffraction de Bragg (rad).

### c. Préparation des échantillons :

Le diffractomètre utilisé est de type X' Pert Pro. L'échantillon en poudre est placé sur un support plat en aluminium présentant un creux en son centre, la poudre est mise sur le support avec un niveau plan. L'appareil est équipé, pour la partie émission, d'un tube à anticathode de cuivre dont les longueurs d'onde,  $\lambda_{K\alpha 1} = 1.540598 \text{ \AA}$  et  $\lambda_{K\alpha 2} = 1.544426 \text{ \AA}$ . Les conditions d'excitation sont les suivantes : U= 40 KV, I= 30 mA.

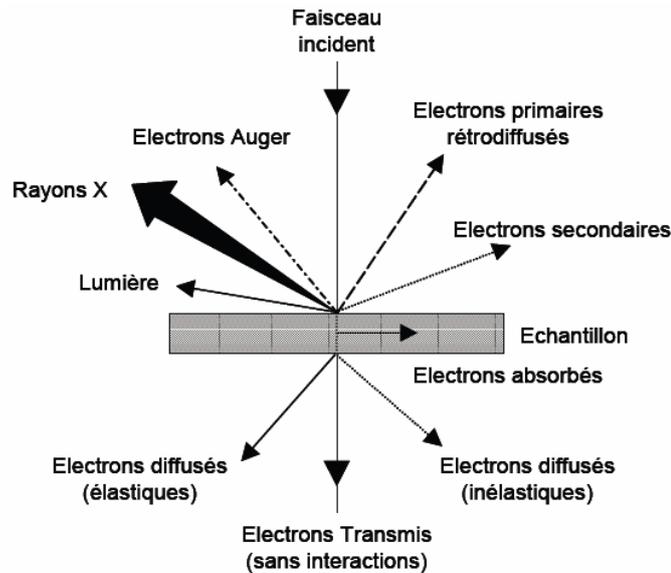
Le diffractomètre est piloté par un micro-ordinateur, le domaine angulaire (en  $2\theta$ ) balayé est compris entre 2 et 110° avec un pas de comptage de 0.017. Les analyses de diffraction des rayons X pour nos échantillons ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre du département de génie des procédés de l'université A.Mira-Bejaia.

### II.3.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou (SEM : Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique, basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. elle est utilisée pour des études morphologiques (observation et métrologie d'objets et de nano objets), pour la détermination de la microstructure et de la composition chimique des phases des matériaux analysés.

#### II.3.1.2.1 Principe du fonctionnement de microscope électronique à balayage :

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection des signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et un échantillon. L'envoi d'un faisceau d'électrons incidents d'énergie  $E_0$  sur la surface d'un échantillon entraîne la formation des différentes particules (figure II.7).



**Figure II.7 :** Particules émises lors de l'interaction électron-matière.

Les trois principaux signaux utilisés en microscopie électronique à balayage sont : les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X.

- ❑ **Les électrons secondaires :** sont créés par l'éjection d'un électron faiblement lié d'un atome de l'échantillon par un électron incident qui lui a cédé une partie de son énergie. Ces électrons ont une faible énergie cinétique et seuls ceux générés à la surface de l'échantillon peuvent être observés. Ces électrons permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.
- ❑ **Les électrons rétrodiffusés :** sont des électrons incidents qui sont rentrés en collision avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Ils repartent avec une énergie proche d' $E_0$ . Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes de l'échantillon et permettent d'obtenir une image par contraste de numéro atomique.
- ❑ **Les rayons X :** sont créés par désexcitation d'un atome de l'échantillon suite à son ionisation. L'énergie des rayons X est caractéristique de l'élément et du niveau électronique dont ils sont issus. Leur détection permet donc d'obtenir des renseignements sur la nature chimique des éléments constituant l'échantillon. La technique relative à la détection des rayons X est appelée spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS en anglais). Cette méthode permet d'obtenir une analyse élémentaire semi-quantitative de l'échantillon étudié.

Dans le cadre de notre étude, le MEB a principalement été utilisé afin d'obtenir un type d'information : la taille et la morphologie des particules synthétisées (via le signal des

électrons secondaires). La figure II.8 illustre le schéma de principe d'un MEB: Une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact (qui détermine le rendement en électrons secondaires) et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

Le principe du balayage (construction de l'image point par point) consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à l'écran cathodique. En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

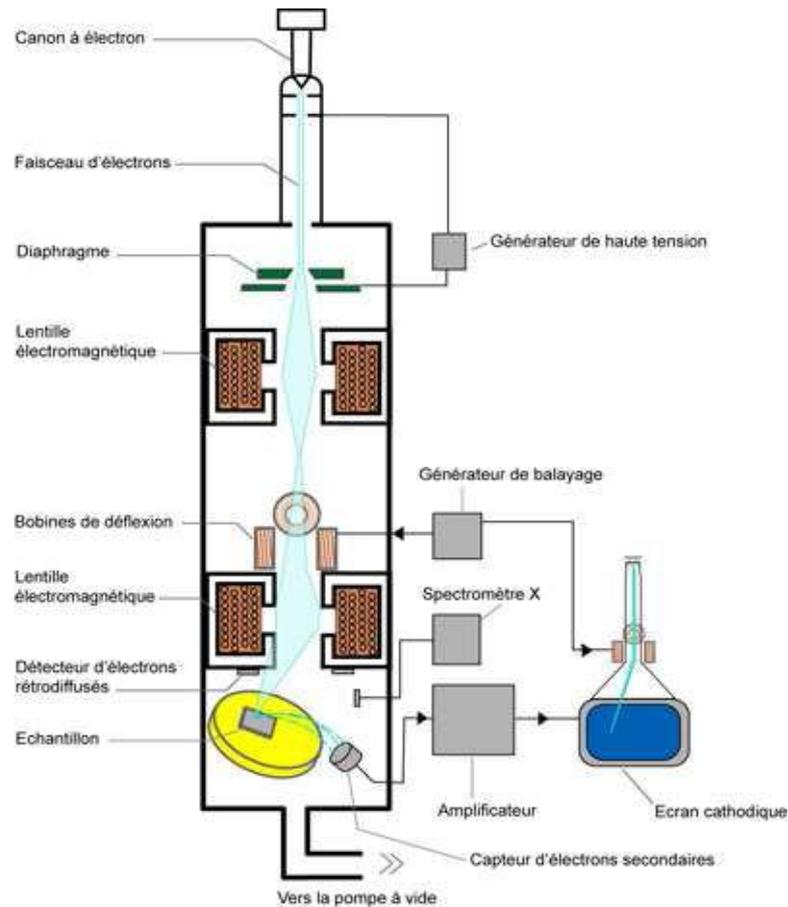


Figure II.8: Schéma du principe d'un microscope à balayage (MEB)

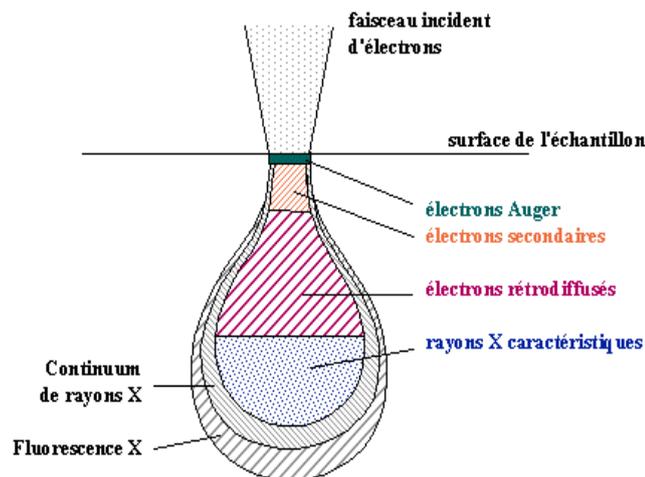


Figure II.9 : Poire de diffusion.

Il faut noter que dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage n'est pas opportune. Ceci est dû au fait que la taille très faible des particules est très inférieure à la limite de résolution du MEB ; par conséquent, l'étude des

images réalisées sur une telle classe des matériaux n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible autoorganisation des nanoparticules [15]. De ce fait vient l'importance du microscope électronique à transmission pouvant donner des informations avec une bonne résolution sur les nanomatériaux.

#### **II.3.1.2.2 Préparation des échantillons :**

Avant d'observer les échantillons obtenus, on disperse la poudre dans l'alcool et on met ensuite sur une pastille en carbone, cette dernière est placée sur le porte échantillon du microscope. Nous avons effectué des observations sur nos échantillons obtenues au microscope électronique à balayage de type (FEI QUANTA 200) au laboratoire de science et génie des procédés à l'Université A.Mira-Bejaia.

#### **II.3.1.3 La spectroscopie infrarouge (IR) :**

La spectroscopie vibrationnelle d'absorption infrarouge (IR) caractérise les transitions vibrationnelles au sein des molécules ou cristaux. Dans le cas des cristaux, on parle de phonons.

L'examen des radiations absorbées par l'échantillon permet d'identifier les transitions entre niveaux d'énergie et d'en déduire des informations sur la structure de la molécule. En UV/visible, les radiations absorbées correspondent à des transitions entre niveaux d'énergie électroniques. Dans l'infrarouge, les énergies mises en jeu sont principalement des énergies de vibration (infrarouge proche) voire de rotation (infrarouge lointain).

Il existe différents types de vibration: l'élongation (symétrique ou antisymétrique), la déformation angulaire, le balancement, le mouvement hors plan ou la torsion. Les plus fréquentes sont l'élongation, la déformation angulaire et le mouvement hors plan.

#### **II.3.1.3 Principe**

En spectroscopie d'absorption IR, l'énergie du rayonnement incident est à peu près égale à celle de la vibration. L'irradiation d'un échantillon par une énergie proche de celle de la vibration entraîne une transition directe entre deux niveaux de vibration par absorption de l'énergie du rayonnement incident. Cette absorption d'énergie se traduit par une diminution de l'intensité transmise ou réfléchi. L'approche classique de la spectroscopie d'absorption IR permet de montrer que seules les vibrations induisant une variation du moment dipolaire  $\mu$ , formé sous l'action du champ électromagnétique,

donnent lieu à une absorption IR. En d'autres termes, les modes de vibration Centrosymétriques sont inactifs en spectroscopie d'absorption IR.

### II.3.1.2 Préparation des échantillons :

Les échantillons solides peuvent être préparés d'une méthode consiste à moudre finement une quantité de l'échantillon (nanopoudres d'oxyde de zinc dans notre cas) avec un sel purifié spécialement (le bromure de potassium KBr) .Ce mélange poudreux est ensuite comprimé dans une presse afin de fournir une pastille translucide au travers de laquelle un faisceau de spectromètre peut passer.

Les mesures de spectroscopie infrarouge ont été réalisées dans le laboratoire de génie des procédés à l'université de Jijel. Les échantillons ont été analysés dans la gamme de fréquence ( $400\text{ cm}^{-1}$  -  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) avec une source irradiant dans le moyen IR.

## II. 3.1.4.La spectroscopie Raman :

### II.3.1.4.1 Introduction :

L'effet Raman a été découvert en 1922 par le physicien indien C. V. Raman (prix Nobel de physique en 1930). Cet effet consiste en la diffusion inélastique d'un photon, c'est-à-dire le phénomène physique par lequel un milieu peut modifier légèrement la fréquence de la lumière qui y circule. Ce décalage en fréquence correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu.

### II.3.1.4.2 Principe de la spectroscopie Raman :

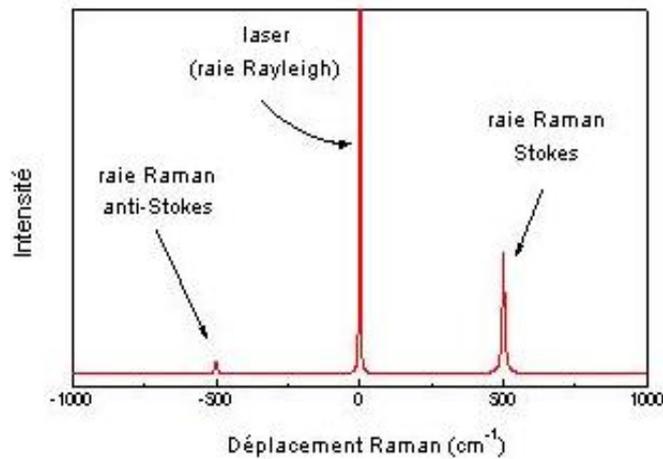
La spectroscopie Raman est, avec la spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X, une spectroscopie vibrationnelle. Le principe physique repose sur la diffusion inélastique d'un photon par un milieu [16]. Le fait que la diffusion soit inélastique implique qu'il y a un échange d'énergie entre le photon incident et la molécule via la création ou l'annihilation d'un phonon optique. Ainsi, la lumière diffusée n'a pas la même longueur d'onde que la lumière incidente. On distingue deux cas :

- décalage Stokes : la lumière est décalée vers le rouge (plus grande longueur d'onde, plus petite énergie) avec la création d'un phonon.
- décalage anti-Stokes : la lumière est décalée vers le bleu (plus courte longueur d'onde, plus grande énergie) avec l'absorption d'un phonon.

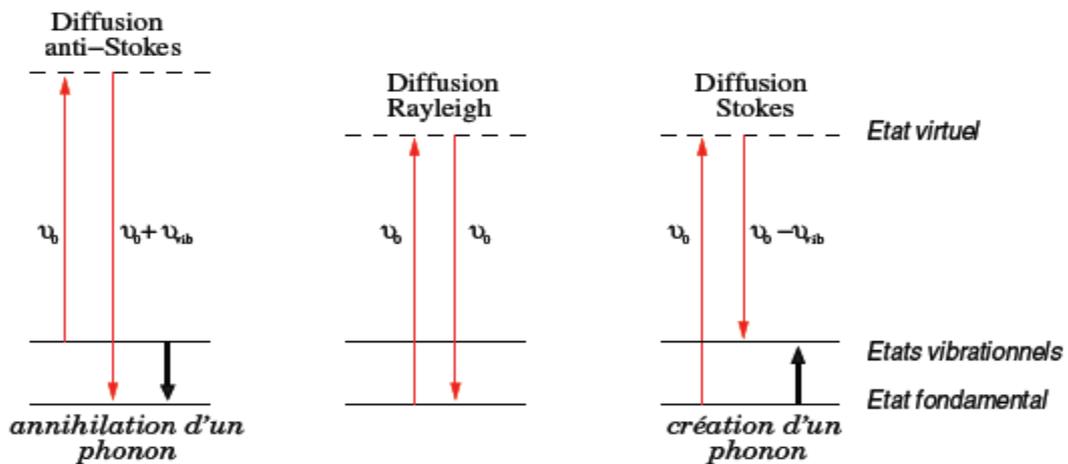
S'il n'y a pas d'échange d'énergie entre la molécule et le photon incident, alors la diffusion est élastique et la longueur d'onde du photon diffusé n'est pas décalée. On parle alors de diffusion Rayleigh.

Le décalage en longueur d'onde dépend de la matière et lui est caractéristique : il ne dépend pas de la longueur d'onde d'excitation, ce qui rend possible une analyse de la composition chimique d'un échantillon à partir de la façon dont il diffuse la lumière.

L'intensité des raies Raman dépend seulement du nombre des molécules dans les différents modes vibrationnels qui leur sont associés.



**Figure II.10 :** Spectre de la diffusion Raman avec les différents raies : raie Stokes, anti-Stokes et raie Rayleigh.

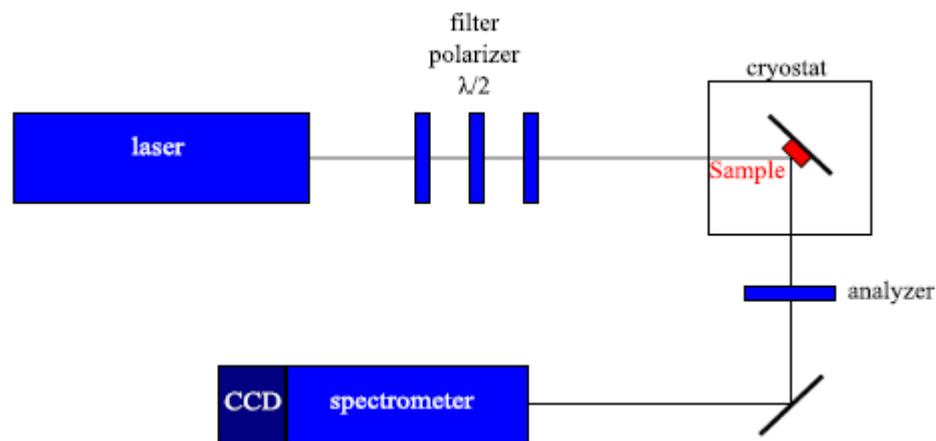


**Figure II.11 :** Schéma des différentes transitions mises en jeu lors de la diffusion Raman Stokes et Raman anti-Stokes et lors de la diffusion Rayleigh.

### II.3.1.4.3. Composition des spectromètres Raman :

Les spectrophotomètres Raman classiques sont semblables en apparence aux autres spectrophotomètres. Ils comprennent donc :

- ◆ une source lumineuse qui fournit le faisceau incident.
- ◆ une platine de transfert
- ◆ un monochromateur qui permet de séparer les rayons lumineux de fréquences différentes.
- ◆ un détecteur qui analyse l'intensité des faisceaux lumineux
- ◆ un système d'amplification et d'enregistrement.



**Figure II .12:** Schéma d'installation expérimentale de la diffusion Raman.

La méthode consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique (un faisceau laser) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur et son intensité est alors mesurée avec un détecteur (monocanal type photomultiplicateur ou CPM, multicanal type CCD).

### II.3.1.4.4. Exemples d'applications

- Une des utilisations principales est la caractérisation de la composition chimique d'un matériau. En effet, les énergies de vibration sont caractéristiques non seulement du matériau, mais aussi de la structure cristalline dans le cas des solides,

C'est pourquoi cette technique est utilisée dans des domaines aussi variés que la chimie, la bijouterie, l'étude du vin, ...

- Dans le cas des solides, l'application des contraintes modifie un peu la position des raies Raman ce qui permet parfois de mesurer la valeur des contraintes.
- Un des domaines de recherche qui a beaucoup profité du potentiel de la spectroscopie Raman est la physique du solide. En particulier, l'étude des phénomènes de résonance qui apparaissent lorsque l'énergie des photons incidents coïncide avec une énergie de transitions électroniques est un outil puissant pour l'investigation des propriétés électroniques des matériaux.

#### **II.3.1.4.5. Avantage :**

La spectroscopie Raman est une méthode non-destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. Elle ne nécessite que de très petites quantités d'échantillon, dans le cas de la spectroscopie micro-Raman (quelques  $\mu\text{m}^3$ ) et aucune préparation particulière n'est nécessaire. Le spectre est caractéristique de l'échantillon et peut être obtenu à partir de n'importe quel état de la matière : gazeux, liquide ou solide (amorphe ou cristallin). La très faible diffusion de la molécule d'eau fait de l'effet Raman un outil de choix pour l'étude des solutions aqueuses. De plus, cette technique est susceptible d'applications nombreuses même dans des milieux peu accessibles (hautes pressions, température extrême, environnement toxique ou radioactif)

#### **II.3.1.4.6. Inconvénient**

Malgré tout, cette méthode présente aussi quelques inconvénients : les réactions multiphotoniques et la décomposition des échantillons par échauffement donc, les matériaux étudiés doivent être stables vis-à-vis de l'échauffement dû au laser. De plus, la spectroscopie Raman souffre fortement du phénomène de photoluminescence (forte émission lumineuse venant de l'échantillon et qui peut masquer le faible effet Raman). La gamme actuelle des rayonnements d'excitation permet le plus souvent de s'affranchir de ce problème, le spectre Raman se déplaçant avec l'excitation au contraire de la photoluminescence. Un choix Judicieux de la longueur d'onde du rayonnement incident

peut donc améliorer la détection Raman en s'écartant de la zone spectrale de photoluminescence.

L'inconvénient majeur de la spectroscopie Raman est la faible intensité de ses raies qui est très inférieure à celle des raies Rayleigh.

### **II.3.2 Caractérisation optique :**

#### **II.3.2.1 Spectrophotométrie UV -Visible**

La caractérisation par absorption optique est devenue un outil important pour caractériser optiquement les échantillons transparents. Ces méthodes d'analyses sont intéressantes car elles permettent de travailler sur des faibles quantités de substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon.

La spectroscopie d'absorption UV-visible renseigne sur la quantité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde; elle permet la détermination des bandes d'absorption de l'échantillon.

#### **II.3.2.2 Principe :**

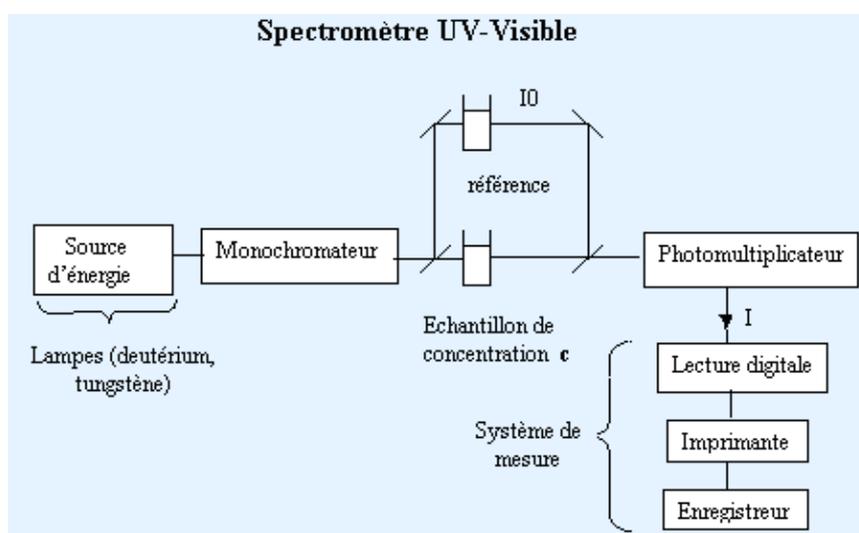
Lorsqu'une substance absorbe la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de l'ultra-violet (200 - 400 nm), du visible, et jusqu'au proche infrarouge (750- 1400 nm). Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leurs énergies, les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la variation de la concentration du constituant de ce milieu. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue.

#### **II.3.2.3 Principe du spectrophotomètre UV- Visible**

Le spectrophotomètre UV visible est constitué de trois parties principales: La source du rayonnement, le porte échantillon et référence, et le système de mesure comme le montre la figure II-13. Les quatre éléments essentiels constituant un spectrophotomètre UV-visible sont rappelés ci-dessous:

- la source de rayonnement constituée en général par deux lampes, l'une à décharge (deutérium) pour émettre dans l'ultraviolet (190-360 nm) et l'autre à filament de tungstène pour le domaine visible (360-800 nm). La gamme de mesure est atteinte par une simple commutation de source.
- un monochromateur dont le rôle est d'isoler le rayonnement sur lequel se fait la mesure qui est constitué par des lentilles convergentes et un réseau de diffraction.
- une chambre noire qui contient l'échantillon à caractériser et la référence.
- un détecteur (photodiode et photomultiplicateur).



**Figure II.13 :** Représentation schématique du montage de l'UV Visible [17].

A La sortie de la source, la lumière est polychromatique. Le monochromateur schématisé dans la figure rend le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traversant ensuite soit la cuve de mesure où l'échantillon est placé soit la cuve de référence. Ensuite les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur. La spectrophotométrie UV visible est une spectroscopie d'absorption concernant des transitions de l'état fondamental vers un état excité. Elle consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité  $I_0$  en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur  $l$  contenant une espèce absorbante. L'intensité du rayon transmis  $I$  est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon_\lambda l.c \quad (II - 9)$$

Avec :

A : l'absorbance.

$\varepsilon_\lambda$  : le coefficient d'extinction molaire.

C : la concentration molaire de l'espèce absorbante.

l : la largeur de la cuve d'analyse en cm.

### II.3.2.4 Extraction des informations

#### a. Détermination du coefficient d'extinction molaire

Le coefficient d'extinction molaire ( $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ) a été calculé à partir de la formule de Beer-Lambert :

$$\varepsilon_\lambda = \frac{A}{l.c} \quad (II. 10)$$

#### b. Estimation de la valeur de bande interdite

La bande interdite d'un semi-conducteur correspond à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption de photons. La méthode permettant son extraction consiste dans un premier temps à calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  en  $cm^{-1}$ , à partir de la formule :

$$\alpha = \frac{2.303.10^3 A \rho}{l.c} \quad (II - 11)$$

Avec :

A : l'absorbance.

$\rho$  : la masse volumique de l'échantillon en  $g/cm^3$ .

l : la largeur de la cuve d'analyse en cm .

C : la concentration de l'échantillon dans le solvant en g/L.

Dans le domaine de forte absorption, pour un gap direct tel que celui du ZnO,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante [18,19] :

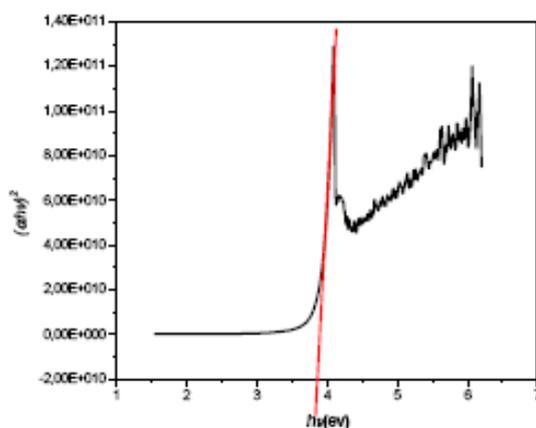
$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (II - 12)$$

$C$  : Constant.

$E_g$  [eV]: Gap optique.

$h\nu$  [eV]: L'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie on trace  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon  $E = h\nu$ . On extrapole la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de la bande interdite  $E_g$  (figure II.14) :



**Figure II.14** : Détermination du gap d'énergie par extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ .

L'appareil utilisé est de marque SHIMADZU 1601 au laboratoire de département de génie des procédés, faculté des sciences et technologies, université de Jijel.

Dans cette étude, l'absorbance de nos échantillons a été mesurée en fonction de la longueur d'onde dans la gamme (200 nm - 800 nm).

#### II.4 Conclusion :

Au cours de ce chapitre nous avons donné un aperçu sur les méthodes les plus importantes et les plus utilisées pour l'élaboration des poudres d'oxydes surtout les méthodes chimique est principalement la coprécipitation, nous avons ensuite opté pour les technique de caractérisation utilisé dans notre étude pour identifier les propriétés structural, morphologique et optiques du matériau synthétisé (poudre ZnO pur et dopé).

**Références bibliographique**

- [1] Monty Claude J.A.1994 , Hadjipanayis G.C et Siegel R.W. 1993.
- [2] D.S.Bae, K.S.Han, S.H.Choi, Solid State Ionics 109 (1998) 239 - 245.
- [3] Z.Cranjak Orel, I.Mušivec, Nanostructured Materials, Vol.12 (1999) 399 – 404.
- [4]E.I.Ko, Sol-gel process, Handbook of heterogeneous catalysis, Editeurs: G.Ertl, H.Knozinger, J.Weitkmap, Wiley –VCH : Weinheim (1997) 86 – 94.
- [5]C.J. Brinker and Sherrer G.W, Sol-Gel Science, the Physic and Chemistry Sol-Gel processing, Academic Press 1990 .
- [6] H. Cattet, thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, Besançon, (1997).
- [7] M.Muhammed, Y.Zhang, S.Andersson, Applied Catalysis B: Environmental 6 (1995) 325-337.
- [8] LÜ. Wensheng, dissertation: Synthesis of nanosized BaSnO<sub>3</sub> powders. Saarbrücken. 2002.
- [9] N.G.Millot, Thèse de l'université de Borgonge (1998).
- [10] K.Ouzaouit, A.Benlhachemi, H.Benyaich, L.Aneflous, A.Marrouche, J.R.Gavarri, J.Musso, J.Phys.IV, 123 (2005) 125 – 130.
- [11] X.C.Zheng, S.H.Wu, S.P.Wng, S.R.Wang, S.M.Zhang, W.P.Huang, Applied Catalysis A: General 283 (2005) 217 – 223.
- [12] S.Saitzek, S.Villain, J.R.Gavarri, Materials Science Forum V.513 (2006) 1-14.
- [13] M.EL-Hilo,A.A.Dakhel,A.Y.Ali-Mohamed Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321(2009)2279–2283 .
- [14] C.F.Cline,D.R.Stephens,J.Appl.Phys.36(1965)2869.
- [15] S.Saitzek, thèse de L'université de Toulon – Var (2003).
- [16] C.V.Raman, and K.S.Krishna, “ A New Type of Secondary Radiation “ ,Nature 121 (1928) 501.
- [17] H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Duart, J. Jiménez, Solid-State Electronics 43, 1171-1175 (1999).
- [18] T. Gungor, H. Tolunay, J. Non-Cryst. Solids. 282, 197-202(2001).
- [19] T. Gungor, H. Tolunay, Turk J Phys. 26, 269 – 275(2002).

## **Chapitre III:**

***Résultats expérimentaux et***

***Discussions***



### III.1 Introduction :

Ce chapitre est consacré à l'exposition, la discussion et l'interprétation des résultats obtenus dans cette étude. Nous décrivons principalement l'influence du type et du taux de dopage et de la température de calcination sur les caractéristiques structurales, morphologiques et optiques des poudres d'oxyde de zinc ZnO pur et dopé, élaborées par la méthode de Coprécipitation.

Les propriétés structurales, optiques des poudres de ZnO non dopé et dopé élaborées par la méthode de Co-précipitation sont illustrées.

### III.2 Caractérisation des poudres de ZnO :

#### III.2.1 Propriétés structurales :

##### III.2.1.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

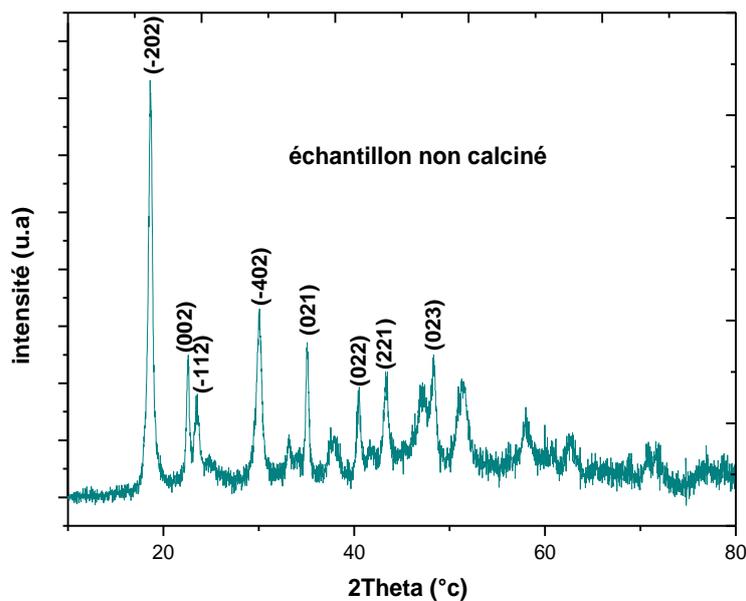
Nous commençons d'abord par l'étude des propriétés structurales (à cause de leurs importances dans la compréhension d'autres propriétés).

Dans le cadre de notre présente étude, le diffractomètre utilisé est de marque (X' Pert Pro) du département de génie de procédés de l'université A.MIRA BEJAIA. Les rayons-X incidents ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}_{\alpha}$ , ayant des longueurs d'onde  $\lambda_{\text{k}\alpha 1} = 1.5405980 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{\text{k}\alpha 2} = 1.5444260 \text{ \AA}$ , en appliquant sur la cathode une tension d'accélération de 40kV.

Notre étude a pour but de préciser la structure des poudres, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état des contraintes résiduelles.

#### a) Rôle de la température de calcination :

La figure ci-dessous, représente le spectre obtenu par diffraction des rayons X pour les échantillons synthétisés par Co-précipitation avant calcination.

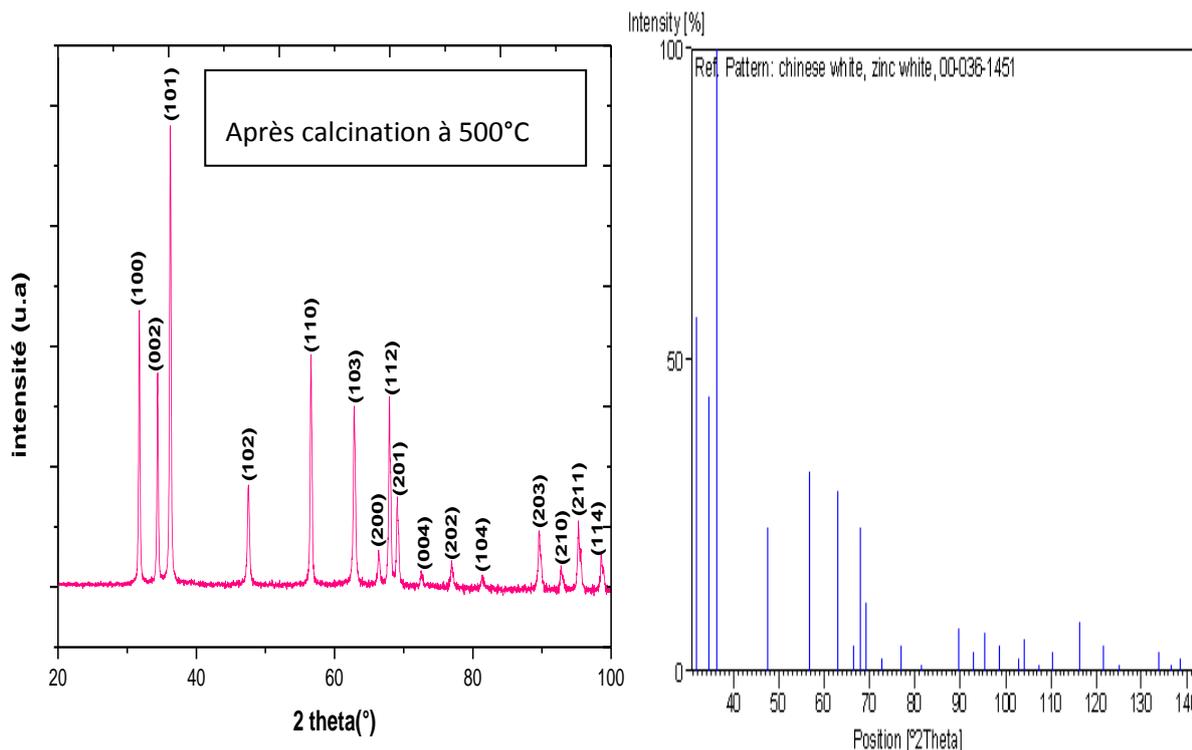


**Figure III.1:** Spectre DRX de l'échantillon préparé avant calcination.

L'identification des échantillons s'effectue en comparant le diagramme expérimental à des diagrammes de référence qui constituent le fichier standard JCPDS (Joint Committee For Powder Diffraction Standards) [1].

Les caractérisations DRX réalisées sur les échantillons non calcinés (figure.III.1) montrent que la phase obtenue est probablement le zinc oxalate dihydraté de la formule ( $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), conformément au fichier standard JCPDS (25-1029).

Le spectre obtenu par la diffraction des rayons X pour l'échantillon pure synthétisée par Co-précipitation après calcination à 500°C depuis 1 heure est représenté ci-dessous :



36-1451		Wavelength= 1.5418			
ZnO	2θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide	31.796	57	1	0	0
	34.451	44	0	0	2
	36.283	100	1	0	1
Zincite, syn	47.580	23	1	0	2
	56.653	32	1	1	0
Rad.: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	62.921	29	1	0	3
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/lor.: 1/lor.:	66.441	4	2	0	0
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)	68.025	23	1	1	2
	69.164	11	2	0	1
	72.630	2	0	0	4
	77.028	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 <sub>3</sub> mc (186)	81.450	1	1	0	4
a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021	89.699	7	2	0	3
α: β: γ: Z: 2 mp:	92.881	3	2	1	0
Ref: Ibid.	95.405	6	2	1	1
	98.720	4	1	1	4
	103.062	2	2	1	2
	104.253	5	1	0	5
Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F <sub>27</sub> = 131(.0071 . 29)	107.556	1	2	0	4
	110.525	3	3	0	0
	116.428	8	2	1	3
ωα: ηωβ: 2.013 εγ: 2.029 Sign: + 2V:	121.737	4	3	0	2
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 504	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

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).  $\alpha(l_{obs}) = \pm 0.01$ . 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 III.2 : Spectre DRX de poudre de ZnO après calcination à 500°C, avec la Fiche JCPDS de ZnO[2].

En analysant le spectre de l'échantillon de l'oxyde de zinc calciné à 500°C, on remarque la présence de plusieurs raies bien définies, ce qui prouve que l'échantillon est bien cristallisé et les raies de diffraction sont celles caractéristiques de la phase hexagonale de type Wurtzite de ZnO (avec une symétrie de type  $P_{63mc}$ ), conformément au fichier standard JCPDS (36-1451) [3.4]. Aucun pics caractéristique des impuretés est détecté.

D'après la littérature la formation d'oxyde de Zinc à partir de zinc oxalate di-hydraté  $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ , comporte deux étapes :

- ◆ le zinc oxalate di-hydraté perd deux molécules d'eau pour former le  $ZnC_2O_4$  (anhydrous Zinc oxalate) [5] selon la réaction chimique :

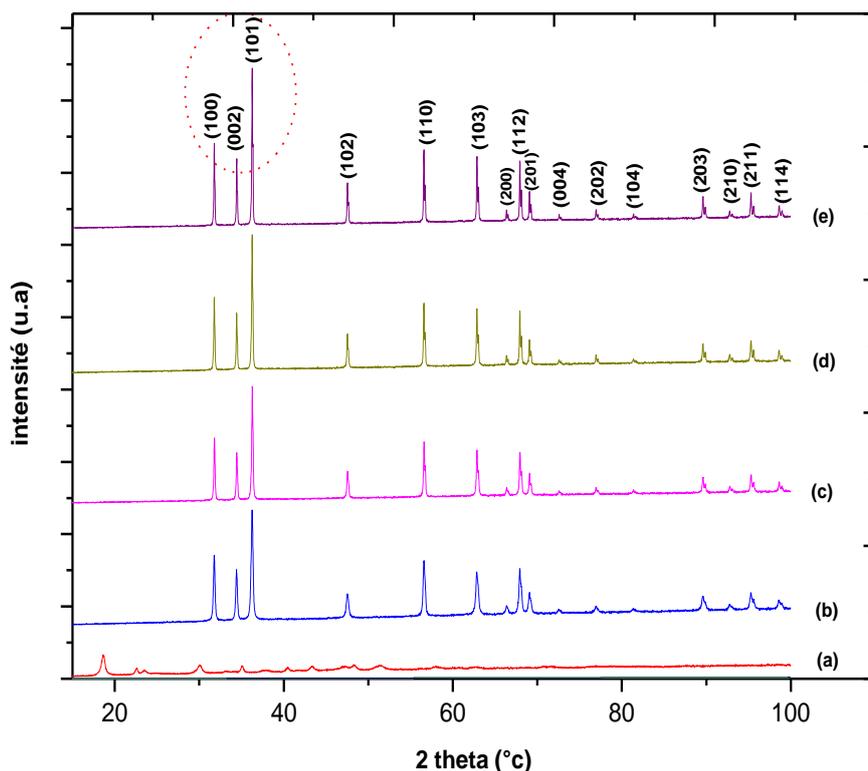


- ◆ dans la gamme de température 375°C à 450°C le  $ZnC_2O_4$  (anhydrous Zinc oxalate) se transforme à l'oxyde de zinc selon la réaction chimique suivante:

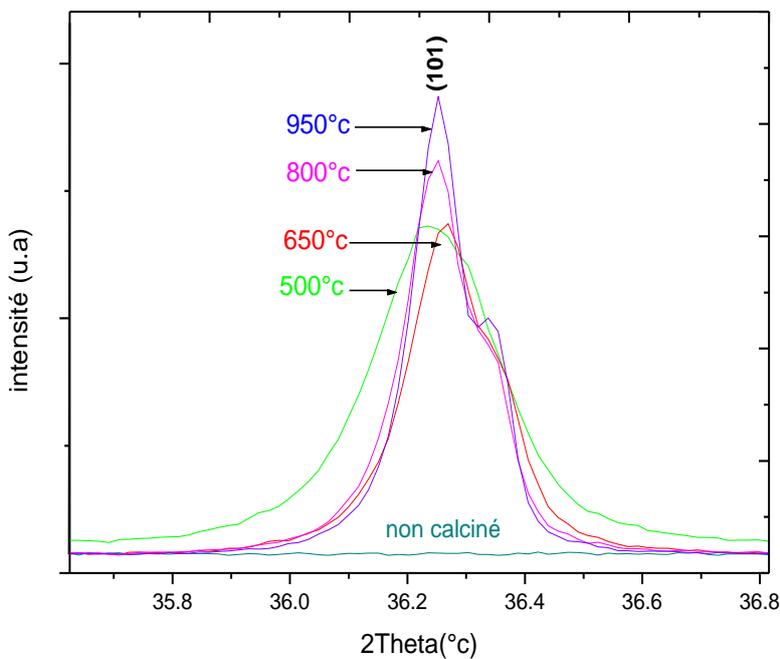


Le  $CO_2$  disparaît progressivement sous l'effet de la température de calcination, et on a obtenu la phase pure de ZnO à 500°C.

La figure (III.3) représente les diffractogrammes obtenus pour le ZnO pur synthétisé par coprécipitation et calciné à différentes températures depuis 1 heure et celui de ZnO pur non calciné.



**Figure III.3 :** Spectre DRX des poudres de ZnO pur ; a) non calciné et calciné à : b) 500°C ; c) 650°C ; d) 800°C ; e) 950°C.



**Figure III.4:** Evolution de pic plus intense (101) de ZnO pur avec la température de calcination.

Il est évident que la température de calcination de l'oxyde est d'une importance primordiale sur la granulométrie des poudres et par la suite sur les autres propriétés fonctionnelles de l'oxyde synthétisé. Un amincissement de la largeur des raies de Bragg avec augmentation de l'intensité est clairement observé au fur et à mesure de l'augmentation de la température de calcination. Ce qui montre que l'augmentation de la température de calcination fait améliorer la qualité cristalline de poudre, des résultats semblables ont été trouvés dans la référence[6].

La réduction de la largeur à mi hauteur des raies de diffraction des quatre échantillons par l'augmentation de la température de calcination s'explique en général par deux effets : la taille des cristallites et les microdéformations dans le réseau. Dans notre cas, l'élargissement trouve son explication dans la taille moyenne des cristallites.

Le tableau.III.1 Rassemble les positions des pics les plus intenses obtenus et leurs correspondantes sur les fichiers JCPDS (36-1451) pour le ZnO pur.

Plans (hkl)	Fichier JCPDS (36-1451)2 $\theta$ (°)	Echantillon calciné à 650°c	Echantillon calciné à 800°c	Echantillon calciné à 950°c
(100)	31.770	31.790	31.771	31.775
(002)	34.422	34.443	34.431	34.442
(101)	36.253	36.276	36.258	36.264
(102)	47.539	47.565	47.5368	47.540
(110)	56.603	56.628	56.61	56.608
(103)	62.864	62.896	62.883	62.893
(200)	66.38	66.379	66.363	66.368
(112)	67.963	67.987	67.974	67.941
(201)	69.100	69.092	69.079	69.077

**TableauIII.1** Comparaison entre les positions des pics obtenus et celui du fichier JCPDS.

#### a1) Taille des grains :

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à l'aide des spectres DRX grâce à la formule de Scherrer pour le pic (101) le plus intense :

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Où :

$K$  : Facteur de forme.

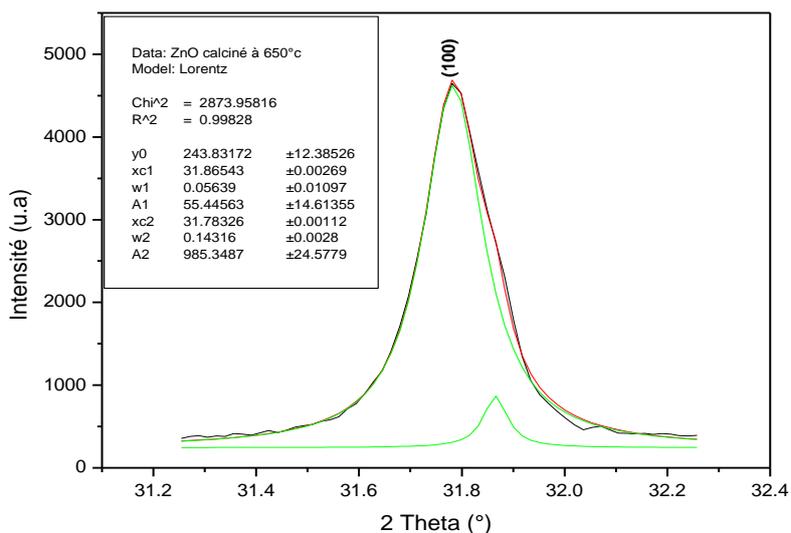
$D$  : la taille moyenne des cristallites en (Å),

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement incident en (Å),

$\beta$  : la largeur à mi – hauteur du pic (hkl) en radians.

$\theta$  : L'angle de diffraction de Bragg.

La détermination de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des raies à été réalisée par Fit Lorentz des raies de diffraction en utilisant le logiciel « origine » (figure III.5).



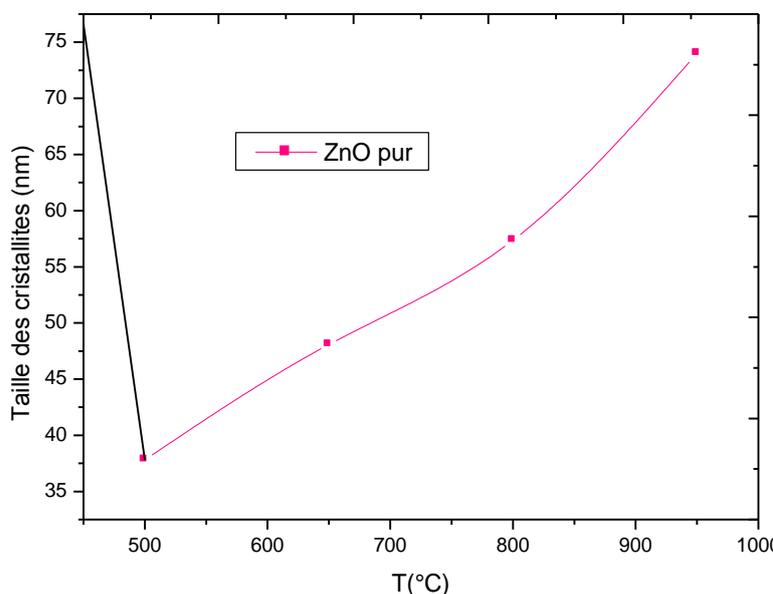
**Figure III. 5:** détermination de (FWHM) en utilisant le fit Lorentz.

Le tableau ci – dessous montre l'évolution de la taille moyenne de cristallites en fonction de la température de calcination:

Température de calcination	500°C	650 °c	800 °c	950 °c
Taille des grains (nm)	37.80	48.067	57.381	74.005

**Tableau III.2 :** L'évolution de la taille moyenne des cristallites en fonction de la température de calcination.

La variation de la taille des grains  $D$  (nm) en fonction de la température de calcination est schématisée au – dessous :



**Figure. III.6:** Évolution de la taille moyenne des cristallites de ZnO pure en fonction de la température de calcination.

On remarque clairement que la taille moyenne des cristallites augmente avec l'augmentation de la température de calcination, donc la qualité cristalline des poudres est améliorée.

#### A2) Paramètres de maille :

La relation reliant les distances inter-réticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante :

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

Dans cette formule, on peut déterminer le paramètre  $c$  en prenant les plans pour lesquels  $h=k=0$ ,  $l=2$ . la dernière formule devient :  $d_{002} = \frac{c}{2}$ ,  $c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{002}}$ ; et aussi le

paramètre  $a$  pour les plans  $h=1, k=1, l=0$ .  $d_{100} = \frac{\sqrt{3}}{2} a$ ,  $a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{100}}$

Le volume de la maille élémentaire est calculé par la relation suivante :  $V = 0.866 a^2 c$

Température de calcination	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
500 °c	3.243	5.210	47.471
650 °c	3.247	5.205	47.547
800 °c	3.250	5.206	47.639
950 °c	3.249	5.204	47.592

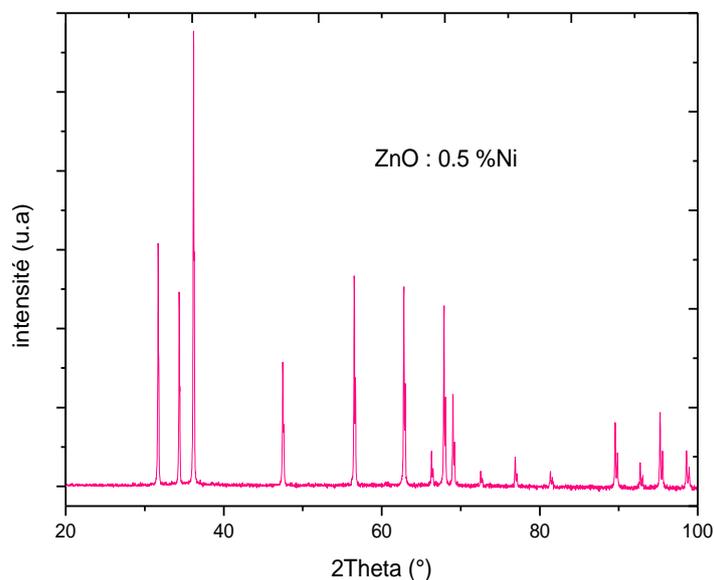
**Tableau III.3:** Paramètres de maille, volume de maille en fonction de température de calcination.

On remarque que les valeurs des paramètres de maille a et c des différents échantillons sont très proches de celles des paramètres de maille d'oxyde de zinc pur ( $a = 3.249 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.206 \text{ \AA}$ ), (fichier JCPDS.36-1451).

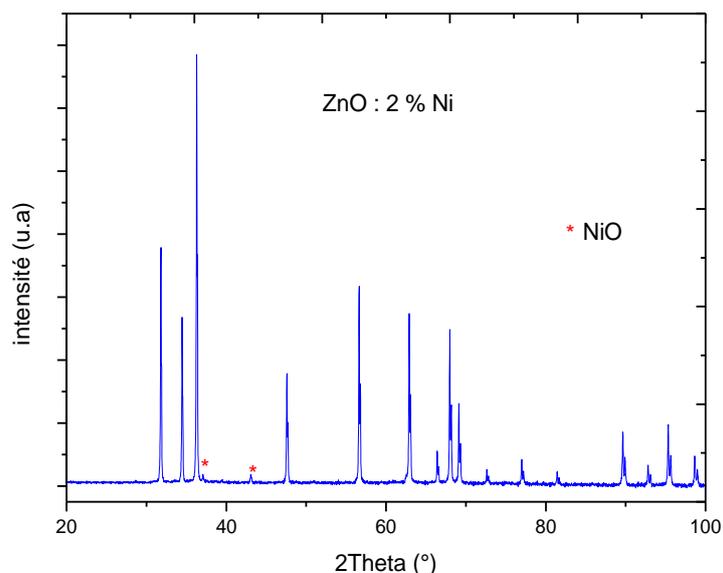
## b) Effet du dopage :

### 1) ZnO dopé Nickel :

Les figures III.7 et III.8 représentent les spectres DRX enregistrés pour l'oxyde de zinc dopé nickel synthétisés par Co-précipitation et calciné à 800°C durant 1heure.



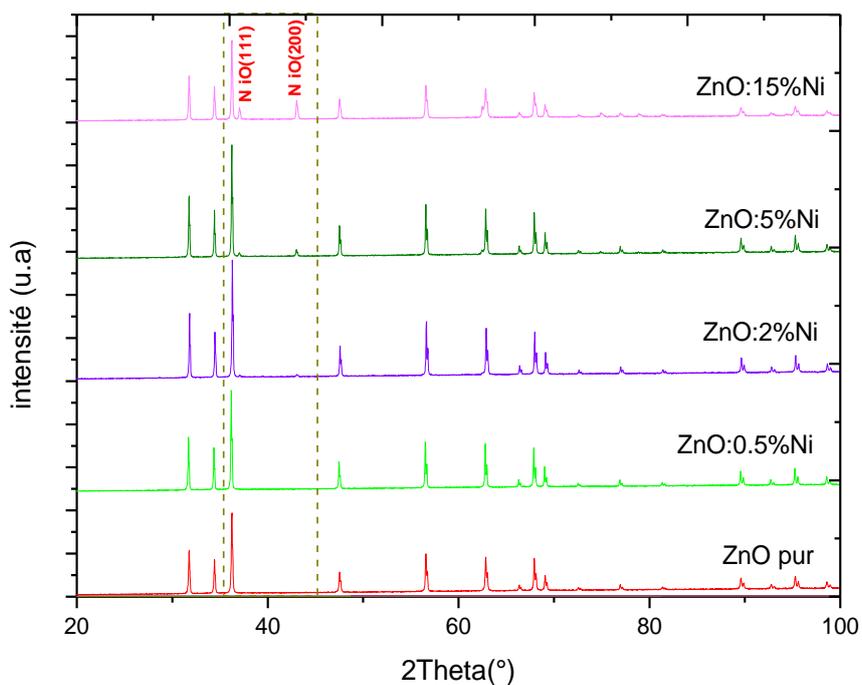
**Figure III.7 :** Spectres DRX de ZnO dopé 0.5%Ni et calciné à 800°C.



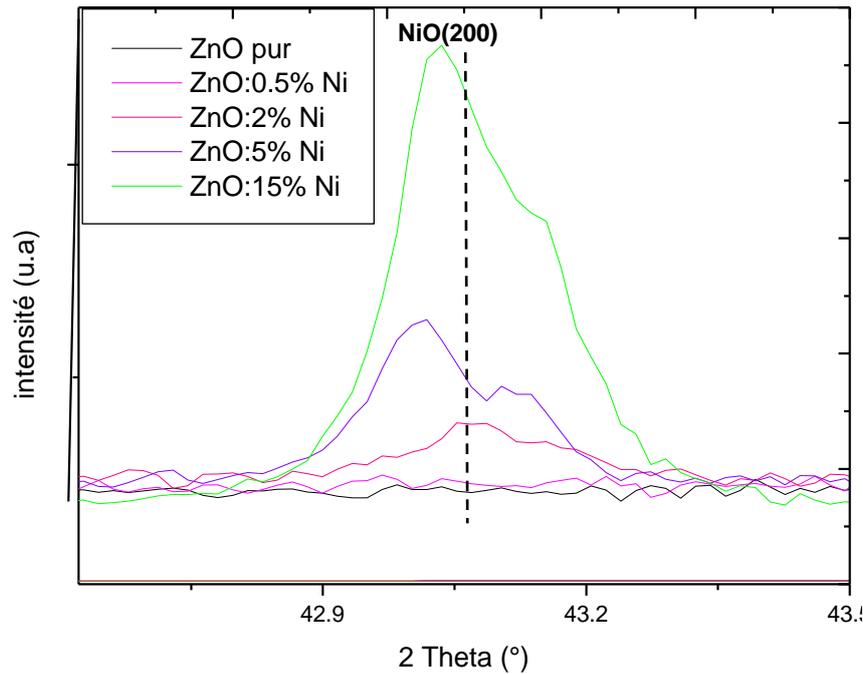
**Figure III.8 :** Spectres DRX de ZnO dopé 2%Ni.

L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X de poudre de ZnO dopé montre que tous les poudres cristallisent dans la structure hexagonale Wurtzite (P63mc) de l'oxyde de zinc avec l'apparition des nouveaux plans cristallographiques, pour les échantillons ayant de taux de dopage 2%Ni.

Les spectres obtenus pour le taux de dopage en Nickel :  $x > 2\%$  sont représentés sur la figure III.11 en comparaison avec celui de l'oxyde de zinc pur synthétisé dans les mêmes conditions expérimentales.



**Figure III.9 :** Spectres DRX de ZnO dopé Ni calciné à 800°C depuis 1h.

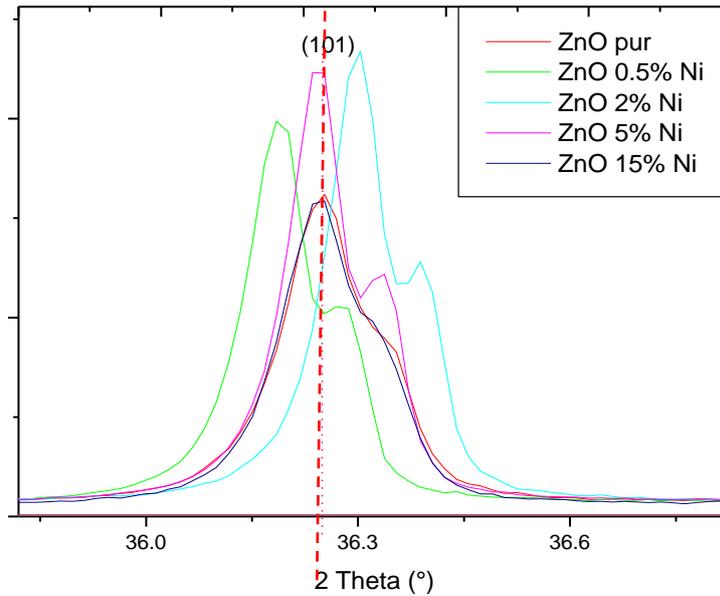


**Figure III.10 :** Intensité et décalage de pic (200) de la phase NiO en fonction de taux de dopage en Ni.

L'intensité des pics supplémentaires augmente avec l'augmentation du taux de dopage en Nickel qui indique la présence d'une phase secondaire. Ces pics supplémentaires situés aux angles  $2\theta = 37.06^\circ$ ,  $43.06^\circ$  ont été déjà observés par d'autres chercheurs [7]. Ces pics caractérisent la phase NiO qui provient de la diffraction sur les plans (111), (200), respectivement, conformément au fichier standard (JCPDS 1997). On observe aussi un décalage de pic NiO(200) vers les petites valeurs d'angle de diffraction ( $2\theta$ ) se qui nous renseigne que le paramètre « a » de réseau NiO augmente avec le taux de dopage.

L'oxyde de nickel (NiO) cristallise dans un système cubique (cfc de type NaCl) (Fm3m). Le paramètre de maille égale 0.4177nm [8.9], la phase NiO présente des propriétés antiferromagnétique suivantes : température de Néel  $T_N = 523 \text{ }^\circ\text{k}$  et gap optique dans la gamme de 3.4eV – 3.8eV [10.11].

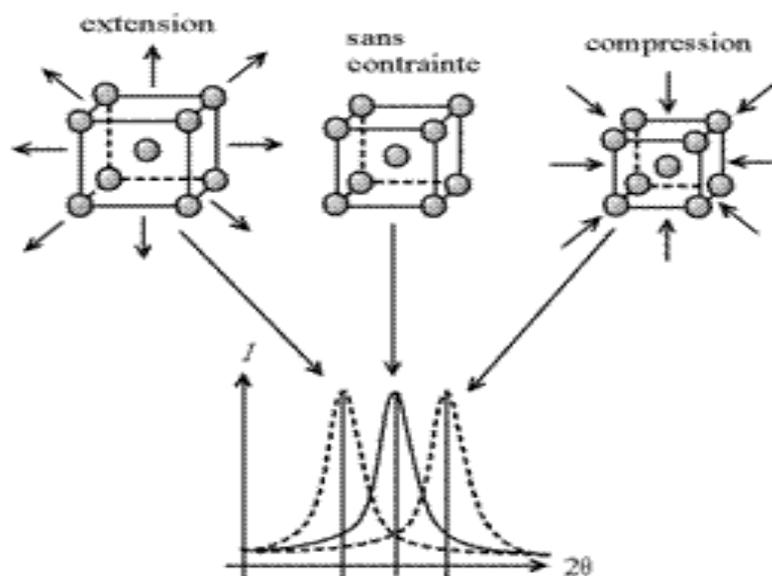
L'intensité de pic le plus intense (101) de ZnO en fonction de taux de dopage en Ni est schématisé ci-dessous :



**Figure III. 11:** Intensité et décalage de pic (101) de la phase ZnO en fonction de taux de dopage en Ni.

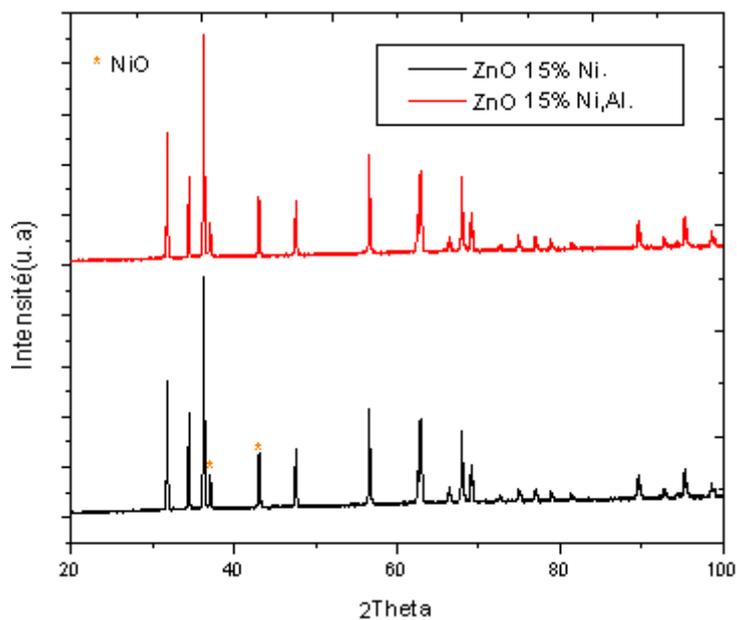
On remarque également une augmentation de l'intensité de pic (101) à faible taux de dopage (0%Ni, 0.5%Ni, 2%Ni), par contre une diminution de l'intensité au taux de dopage élevé (2%Ni, 5%Ni, 15%Ni). Ceci atteste la dégradation de la qualité cristalline des poudres de ZnO avec le dopage par le nickel (apparition de la phase secondaire NiO).

Le pic (101) de DRX se déplace vers les petites angles de diffraction avec l'augmentation du taux de dopage en nickel, sauf pour le taux de dopage 2%Ni ou le décalage tant vers des angles de diffraction plus grandes. Ce décalage angulaire des pics vers les petites angles correspond à une augmentation du paramètre "C", c'est à dire de la distance inter réticulaire qui est égale  $C/2$  pour la famille des plans (002), dans la structure hexagonal wurtzite. Donc Le décalage du pic le plus intense (101) de  $Zn_{1-x}Ni_xO$  par rapport au ZnO pur est relié à la création des micros contraintes internes extensives.

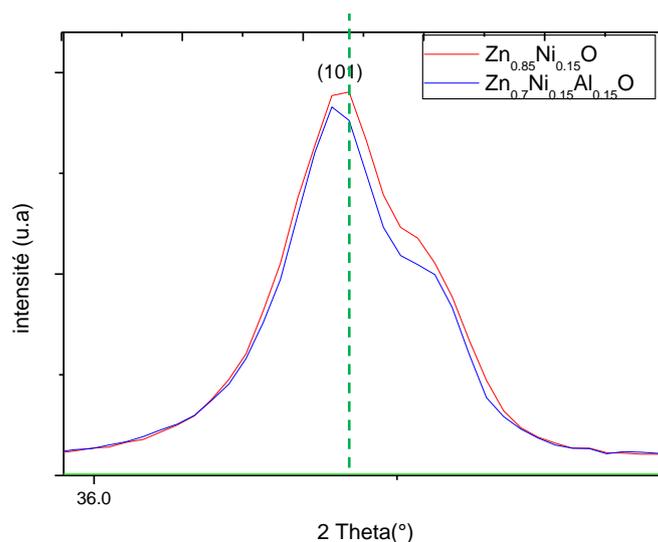


**Figure III.12:**Décalage des pics de diffraction et variation des paramètres de maille[12].

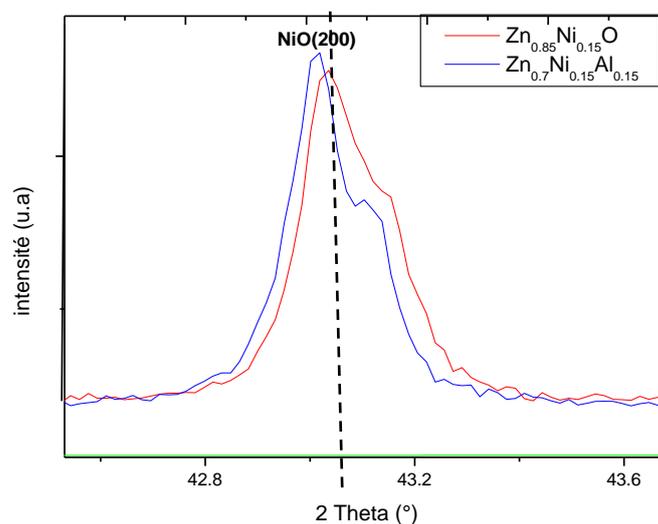
Les spectres obtenus pour les poudres d'oxyde de zinc  $Zn_{1-2x}Ni_xAl_xO$  par rapport au poudre  $Zn_{1-x}Ni_xO$  avec  $x = 0.15$  sont représentés ci-dessous :



**Figure III.13:** Spectres DRX de  $Zn_{1-x}Ni_xO$  et  $Zn_{1-2x}Ni_xAl_xO$  avec  $x = 0.15$ .



**Figure III.14:** Intensité et décalage de pic ZnO(101) en fonction de taux de dopage en Al.

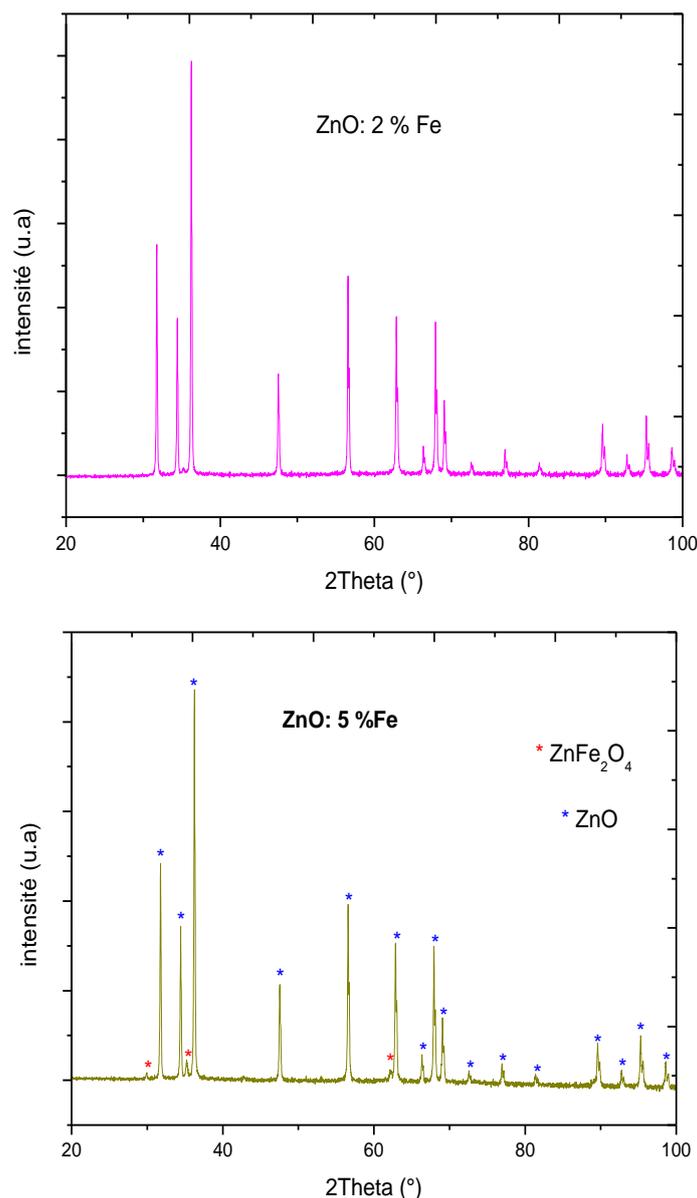


**Figure III.15:** Intensité et décalage de pic NiO(200) en fonction de taux de dopage en Al.

On remarque clairement que l'intensité de pic (200) de la phase NiO augmente avec le dopage par l'aluminium, par contre l'intensité de pic le plus intense (101) de la phase ZnO diminue avec le dopage par Al, et on constate aussi un décalage des pics de diffraction vers les petites valeurs de l'angle de diffraction.

## 2) ZnO dopé Fer :

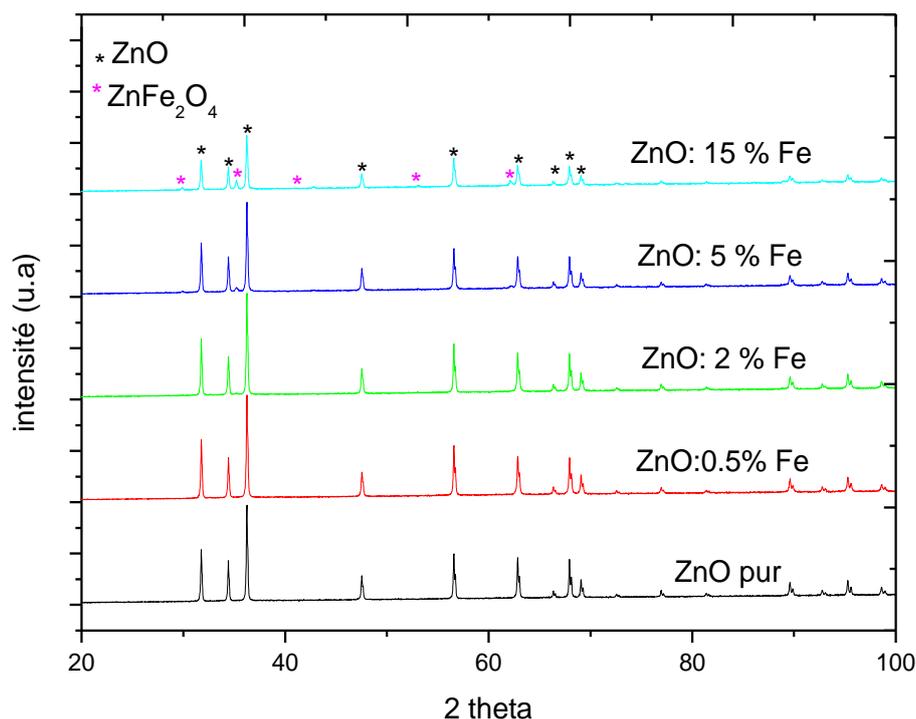
La Figure III.16 représente les spectres DRX d'oxyde de zinc ZnO dopé 2% et 5% Fer synthétisés par Co-précipitation et calciné à 800°C durant 1heure.



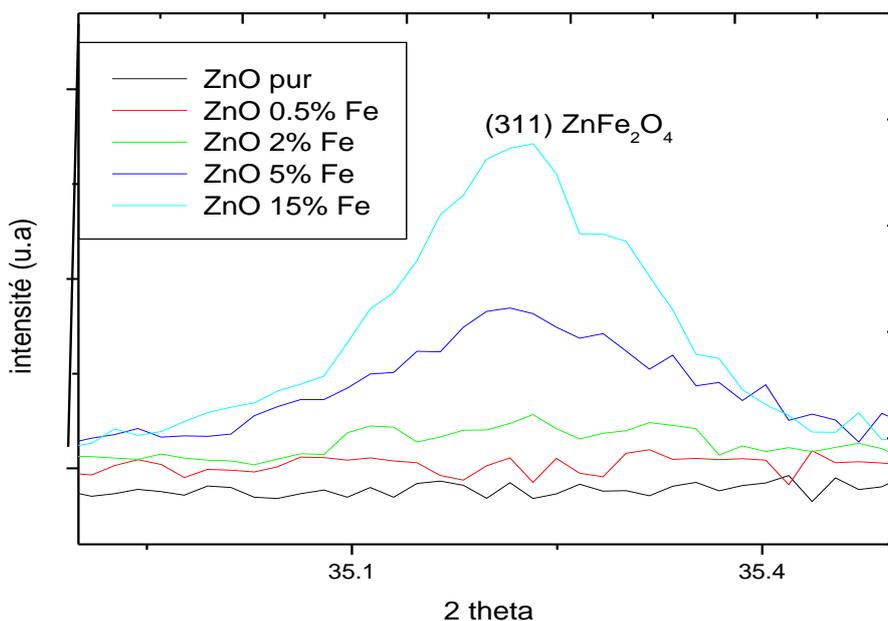
**Figure III.16 :** Spectres DRX de ZnO dopé 2%Fe et 5%Fe.

L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X de poudre de ZnO dopé Fer montre que tous les poudres cristallisent dans la structure hexagonale Wurtzite (P63mc) de l'oxyde de zinc avec l'apparition des nouveaux plans cristallographiques à partir du taux de dopage 5%Fe.

Pour le taux de dopage  $X > 5\%$  les spectres obtenus sont représenté ci-dessous en comparaison avec celui de l'oxyde de zinc pur synthétisé dans les mêmes conditions expérimentales.



**Figure III.17** : Spectres DRX de ZnO dopé Fe.



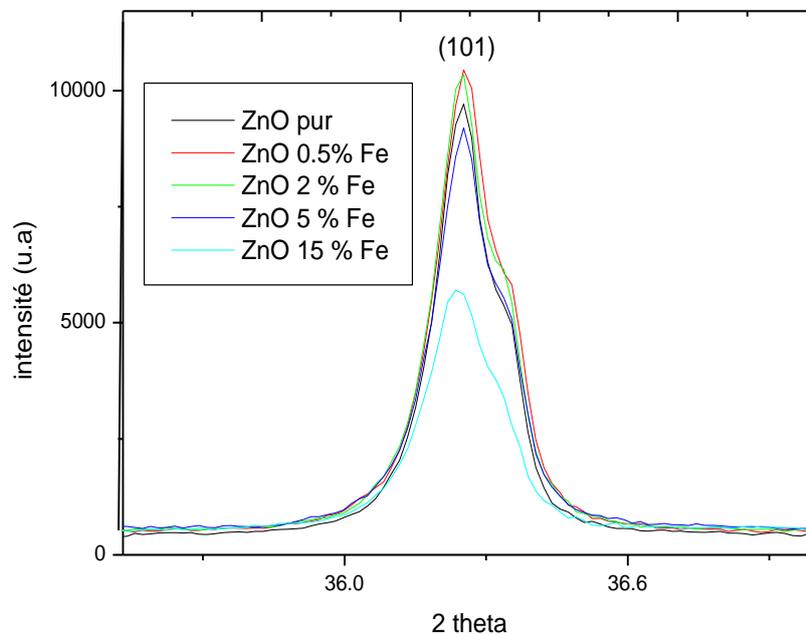
**Figure III.18** : Intensité de pic (311) de la phase  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  en fonction de taux de dopage.

À partir de taux de dopage de 5% Fe on observe en plus des pics caractéristiques de la phase hexagonale de ZnO, des pics additionnels apparaissent aux angles de diffraction  $2\theta(^{\circ}) = 29.93^{\circ}, 35.35^{\circ}, 42.61^{\circ}, 53.16^{\circ}, 62.15^{\circ}$ . Ces pics sont très semblables à des pics de diffraction de la phase  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  d'après les fiches (JSPDS 1997) et par conséquent nous

avons attribués ces pics à la phase  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Les plans responsables aux diffractions observés sont (220),(311),(400),(511),(440) respectivement.

Le  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  cristallise dans un système cubique (CFC).le paramètre de maille est  $a = 8.441 \text{ \AA}$ . On remarque une diminution des intensités des pics lors l'apparition de nouveau phase ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) ce qui est correspond à la dégradation de la qualité cristalline de la matrice ZnO.

L'intensité des pics de diffraction décroissent avec le taux de dopage en Fe et il ya un décalage des pics de ZnO dopé Fe vers les petites angles de diffraction par rapport au ZnO pur, des observations semblable ont été trouvé par autres chercheurs, est on a expliqué par l'incorporation des ions du dopants dans le réseau de matériaux hôte [13] .



**Figure III. 20:** Intensité et décalage de pic (101) en fonction de taux de dopage en Fe.

Les spectres obtenus pour l'oxyde de zinc  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$  ,  $\text{Zn}_{1-2x}\text{Fe}_x\text{Al}_x\text{O}$  avec  $x = 0.15$  sont représentés ci-dessous :

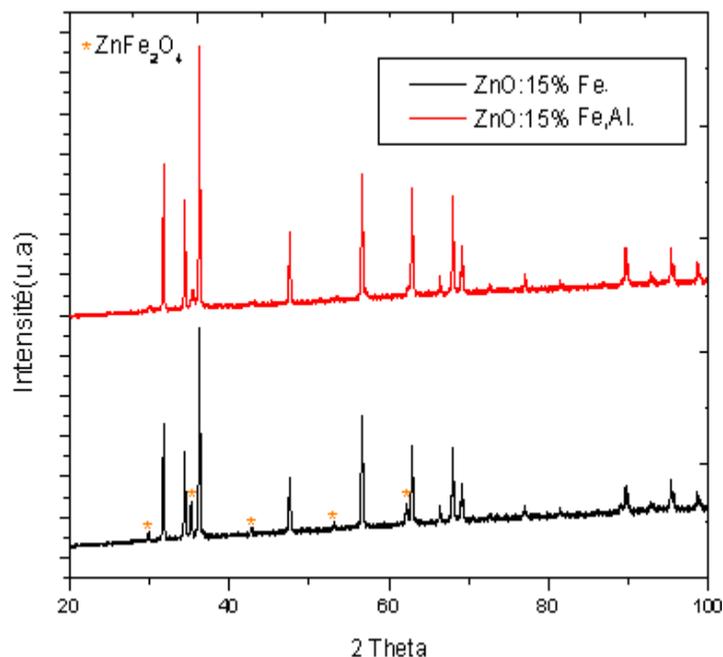


Figure III.21 : Spectres DRX de  $Zn_{1-x}Fe_xAl_x$  avec  $x = 0.15$ .

Dans ce cas on remarque clairement que l'intensité des pics de la phase  $ZnFe_2O_4$  diminue avec le dopage par l'Aluminium.

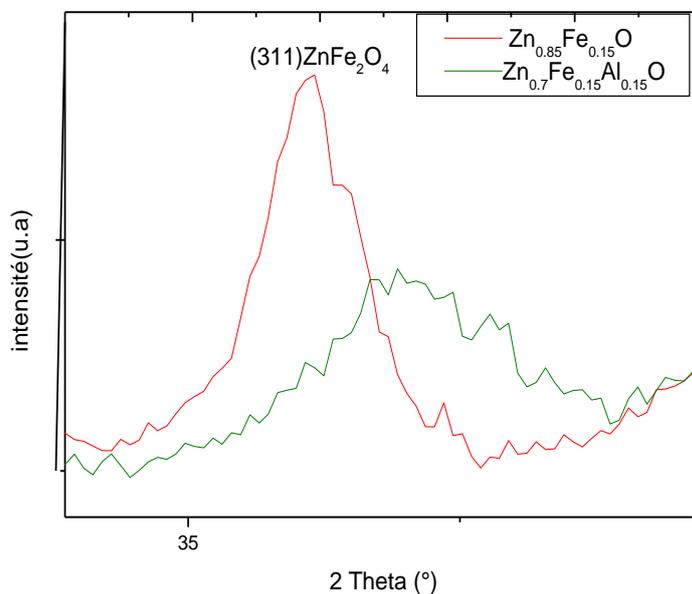
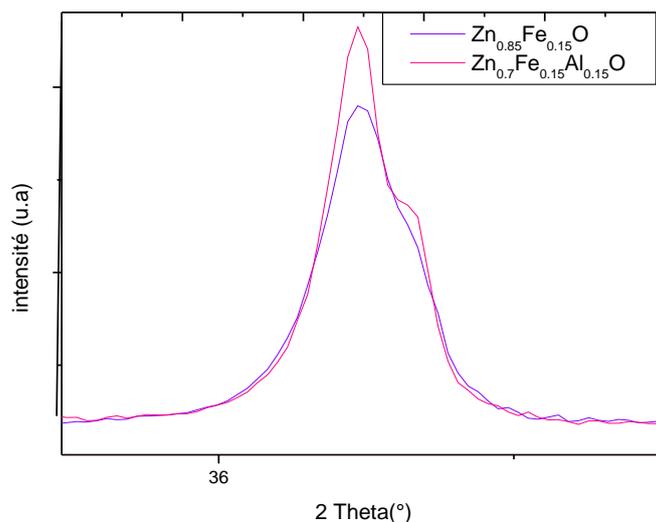


Figure III.22 : Intensité et décalage de pic (311) de  $ZnFe_2O_4$  en fonction de taux de dopage en Al.

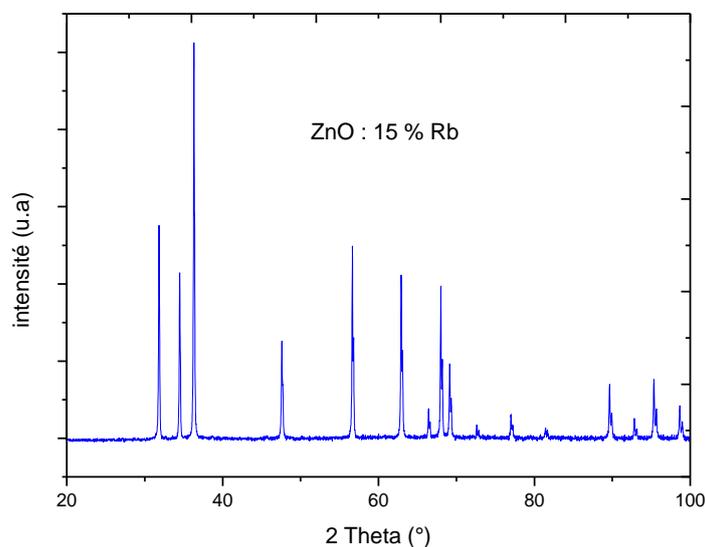


**Figure III.23 :** Intensité et décalage de pic (101) de ZnO en fonction de taux de dopage en Al.

On remarque clairement que l'intensité de pic (101) de la phase ZnO augmente avec le dopage par l'Aluminium.

### 3) ZnO dopé Rb :

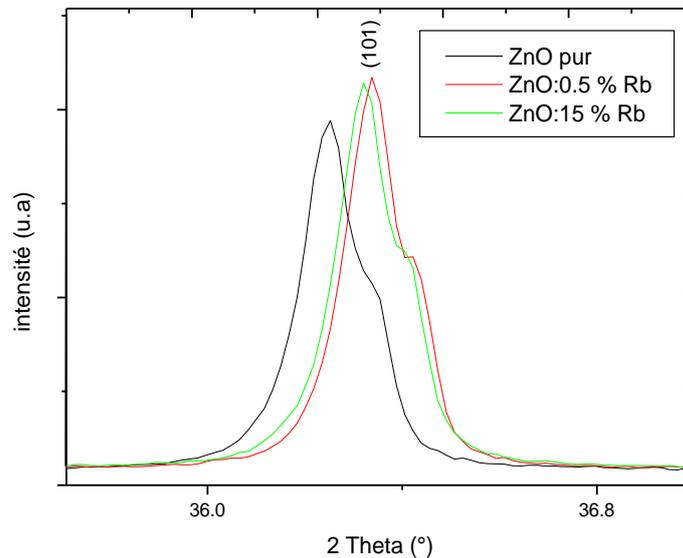
La figure III.24 représente le spectre DRX enregistrés pour l'oxyde de zinc dopé 15% Rb synthétisés par Co-précipitation et calciné à 800°C durant 1 heure.



**Figure III.24 :** Spectre DRX de ZnO dopé 15% Rb.

Concernant le dopage par le rubidium Rb, aucun pic peut provenir des phases parasites, tels que le rubidium métallique ou les oxydes de rubidium n'est pas observable dans

les spectres de tous les pourcentages de dopage de ZnO. Ceci témoigne de l'absence de phases autre que la matrice de l'oxyde ZnO ou (les grains ne sont pas assez gros pour diffracter), dans laquelle les ions Rb s'incorporent parfaitement. On peut donc conclure que le dopant Rb de teneur maximale 15% n'affecte pas le réseau cristallin wurtzite des poudres de ZnO.



**Figure III. 25:** Intensité et décalage de pic (101) en fonction de taux de dopage en Rb.

On constate aussi, un décalage des pics vers les grandes angles avec élargissement des raies de diffraction de la poudre de ZnO dopé avec le rubidium en comparaison à celles de la poudre de ZnO pur, ce qui signifie la diminution de paramètre c avec le dopage.

Bien que cette méthode DRX ne prenne pas en considération la contribution des contraintes dans la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction utilisé pour le calcul, elle donne une bonne estimation de la taille des cristallites et plus particulièrement dans le cas des cristallites de petites tailles [14].

### **b1) Taille des grains :**

Les figures suivantes représentent l'évolution de la taille des grains en fonction de taux de dopage :

❑ Dopage par Ni :

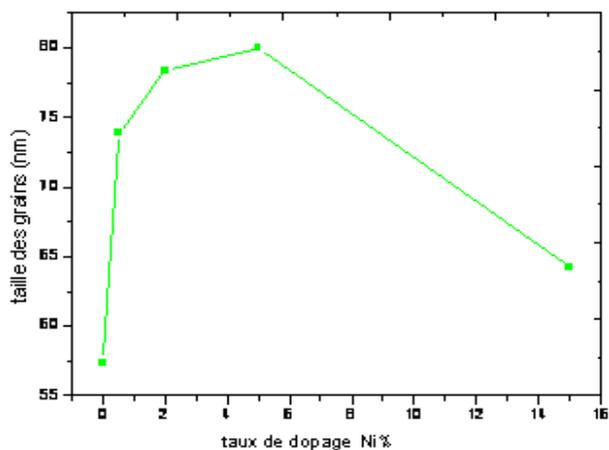


Figure III .26: Evolution de taille des grains en fonction du taux de dopage en Nickel.

❑ Dopage par Fe:

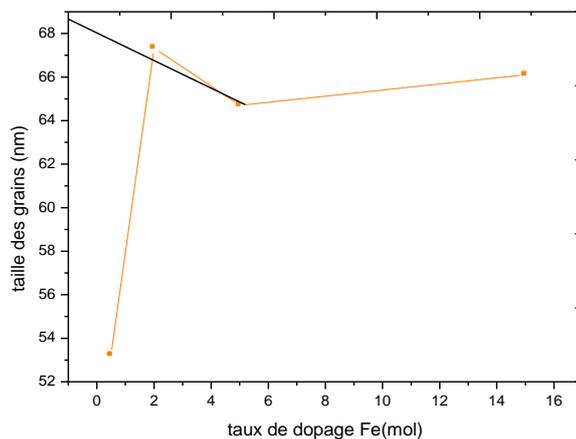


Figure III .27: Evolution de taille des grains en fonction de taux de dopage en Fer.

❑ Dopage par Rb :

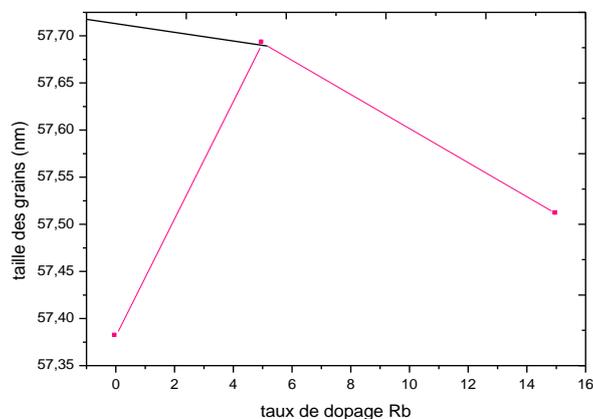


Figure III .28: Evolution de taille des grains en fonction de taux de dopage en Rb.

À faible concentration des dopants la taille des grains accroît avec le taux de dopage, ce résultat confirme l'incorporation des dopants dans la matrice de l'oxyde de Zinc en positions substitutionnels.

L'addition des dopants (fer, nickel et Rb) en grande proportion provoque une décroissance de la taille des grains mais ne se fait pas de la même manière dans tous les cas de dopage.

La décroissance de la taille des grains dépend de la nature des dopants, il est plus rapide dans le cas de dopage par le Nickel que dans le cas de dopage par le Fer parce que l'apparition de la phase secondaire NiO est plus rapidement que l'apparition de la phase secondaire (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Cette réduction causée par l'émergence d'autres plans de croissance, ou par la formation des phases secondaires qui gênent la croissance des grains.

La réduction de la taille des grains avec le taux de dopage en Fe est trouvé par autres chercheurs [15.16].

Dans le cas de dopage avec le Rb la taille des grains décroissent avec le taux de dopage, ce résultat confirme l'incorporation de rubidium dans la matrice de l'oxyde de Zinc en positions substitutionnels ou interstitielles.

#### b2) Paramètres de maille :

Le tableau récapitule les valeurs des paramètres de maille pour différentes échantillons :

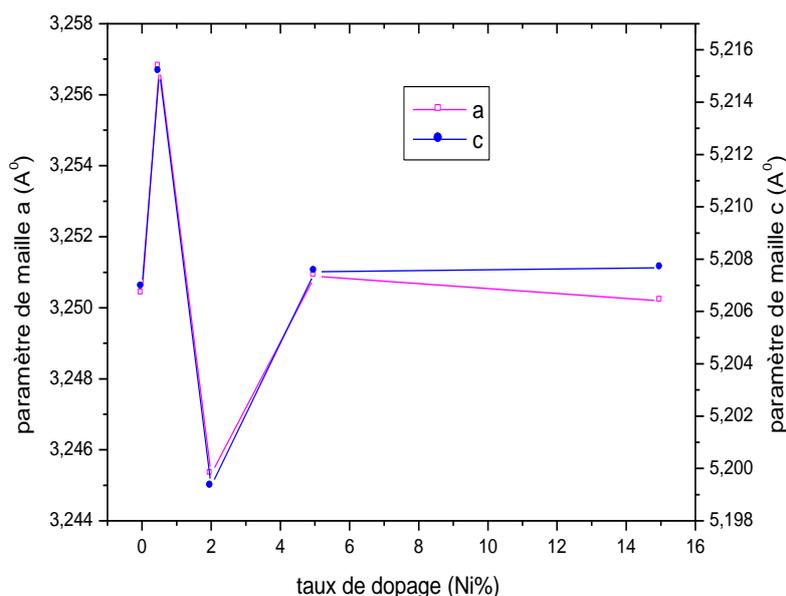
échantillon	a (nm)	c (nm)
ZnO pur	3.250393357	5.206932596
ZnO 0.5% Ni	3.256787113	5.215161358
ZnO 2% Ni	3.245317002	5.199315929
ZnO 5% Ni	3.250891929	5.207519462
ZnO 15% Ni	3.250193973	5.20766662
ZnO 0.5% Fe	3.249994615	5.205612653
ZnO 2% Fe	3.250493059	5.206492537
ZnO 5% Fe	3.250293662	5.206052556
ZnO 15% Fe	3.251290901	5.206639214
ZnO 0.5% Rb	3.24095064	5.193910583
ZnO 15% Rb	3.243033059	5.196977036

Tableau III.4 : Paramètres de maille en fonction de dopage.

Les paramètres de maille calculés sont proches des valeurs indiquées dans la base des données. néanmoins, ils sont légèrement supérieures ou inférieurs aux valeurs de l'oxyde de zinc (ZnO) sous sa forme massif. Cette différence est habituellement rapportée dans les travaux antérieurs, et pourrait être due à une incorporation notable d'un élément dans le réseau ZnO en position substitutionnelle ou interstitielle, qui amènerait une sorte de dilatation de la maille de ZnO. C'est l'explication la plus probable dans notre cas.

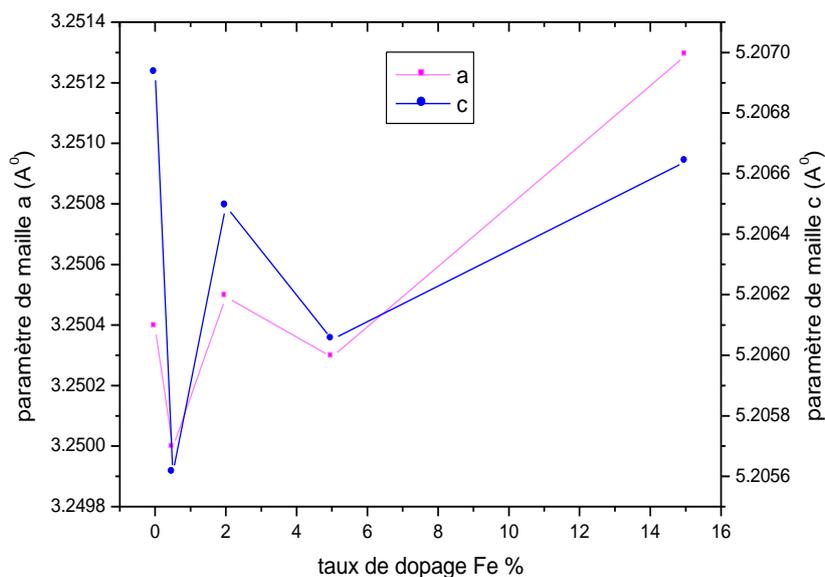
Les figures schématisent les résultats obtenus dans le tableau (III.4) :

**▣ Dopage par Ni :**



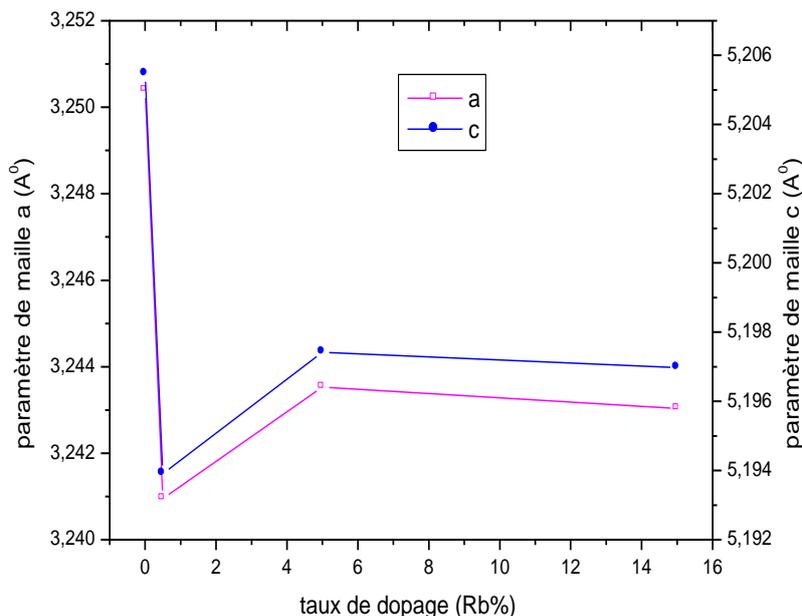
**Figure III.29 :** Evolution des paramètres de maille en fonction du dopage avec Ni.

**▣ Dopage par Fe:**



**Figure III.30 :** Evolution des paramètres de maille en fonction du dopage avec Fe.

### ▣ Dopage par Rb:



**Figure III.31** : Evolution des paramètres de maille en fonction du dopage avec Rb.

Pour le cas du dopage par le nickel, et à faible concentration du dopants, il y a diminution de paramètre c avec le dopage à cause de la substitution de Ni dans les sites de Zn sachant que  $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.069 \text{ nm} < r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.074 \text{ nm}$  [17], les mêmes résultats sont observé dans la référence [18], d'autre part wakano et al.[19] ont relié la réduction de paramètre c au déficit en oxygène.

l'augmentation de paramètre de maille avec l'augmentation de dopage par le nickel est due à l'apparition des nano-grain de NiO qui sont incorporé au réseau wurtzite de ZnO .(ce résultat est compatible avec ceux des auteurs [20]).

La concentration du dopants joue un role dans la variation de paramètre c (qui est indiquer dans le ZnO dopé Ni [21, 22,23]).

Le volume de la maille élémentaire de ZnO dopé Fe augmente avec le taux de dopage donc la substitution de Fe causée une dilatation du réseau cristallin [24].sachant que  $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.074 \text{ nm} < r_{\text{Fe}^{2+}} = 0.077 \text{ nm}$  [25]

Dans le cas de dopage par le Rb, la substitution de Rb causé une dilatation de réseau cristallin Sachant que  $r_{\text{Rb}^+} = 0.149 \text{ nm} > r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.074 \text{ nm}$

La présence des contraintes extensives est due principalement de l'insertion des atomes étrangers dans le réseau cristallin.

**b3) Détermination des Contraintes :**

Les contraintes induisent des déformations de la maille cristalline, elles vont faire varier les distances interréticulaires  $d$ , et donc décaler les positions des pics.

Nous nous intéressons par les contraintes de réseau dopé résultent du plan le plus intense (101).ces contraintes ont été estimées à partir des spectres de diffraction DRX en exploitant le décalage de la position de ce pic par rapport à l'angle de diffraction sur ce pic pour le ZnO pur.Les calculs s'effectuent par la relation suivante qui représente l'estimation de la déformation  $\varepsilon$  et la contrainte  $\sigma$  :

$$\varepsilon_s = -\Delta\theta_{(101)}\cotg\theta_{(101)} \quad ; \quad \sigma_{st} = 3\varepsilon_s B$$

Tel que : pour le ZnO :

$$B = 143 \text{ Gpas.}$$

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau ci-dessous :

Echantillons	$\theta_{(101)}$ (rad)	$\Delta\theta$ (rad)	$\sigma_{st(101)}$ (Gpas)	$\varepsilon_s$
ZnO : pur	0.316180555	/	/	/
ZnO : 0.5% Ni	0.315622333	0.000558222	-0.731600381	-0.002558043
ZnO : 2 % Ni	0.3165905	-0.000409945	0.536525567	0.001876068
ZnO : 5 % Ni	0.316102055	0.0000785	-0.102908681	-0.00035982
ZnO : 15 % Ni	0.316110777	0.000069778	-0.091471974	-0.000319832
ZnO :0.5 % Fe	0.316224166	-0.000043611	0.057147722	0.000199817
ZnO : 2 % Fe	0.316136944	0.000043611	-0.057164593	-0.0001976
ZnO : 5 % Fe	0.316163111	0.000017444	-0.022863288	-0.000079941
ZnO : 15 % Fe	0.316014833	0.000165722	-0.217315524	-0.000759844
ZnO :0.5 % Rb	0.316991722	-0.000811167	1.060196631	0.003706981
ZnO :15 % Rb	0.316799833	-0.000619278	0.809922122	0.002831895
ZnO :0.5% Fe+Al	0.316102055	0.0000785	-0.10290868	-0.00035982
ZnO :15% Fe+Al	0.316032277	0.000148278	-0.194429275	-0.000679822
ZnO :0.5% Ni+Al	0.316093333	0.000087222	-0.114346063	-0.000399811
ZnO :15% Ni+Al	0.316102055	0.0000785	-0.102908681	-0.000359821

**Tableau III.5 :** Contraintes en fonction de taux de dopage.

La variation des contraintes en fonction du dopage est schématisée ci-dessous :

#### ▣ Dopage par Ni :

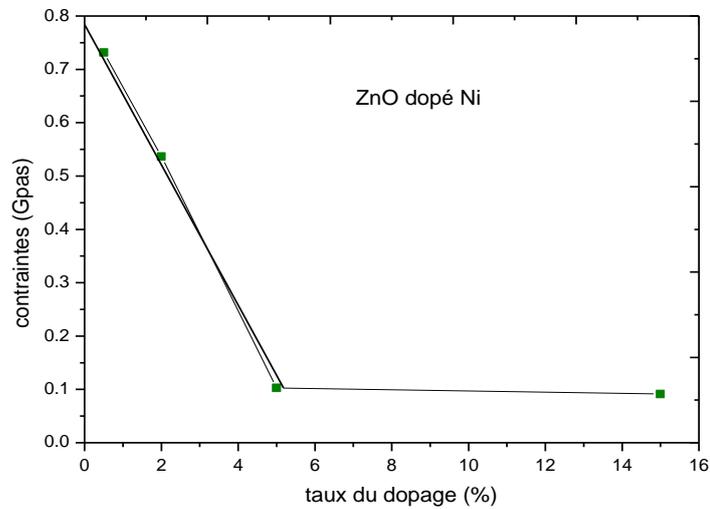


Figure III.32 : Evolution des contraintes en fonction de taux de dopage en Ni.

#### ▣ Dopage par Fe :

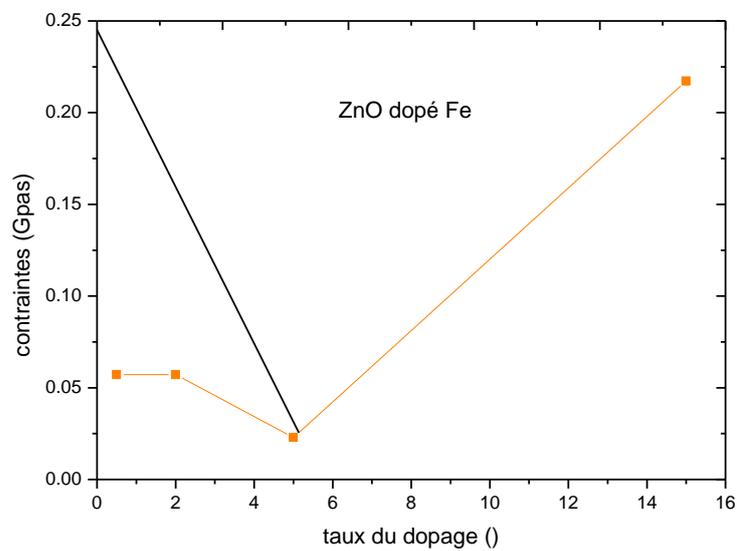
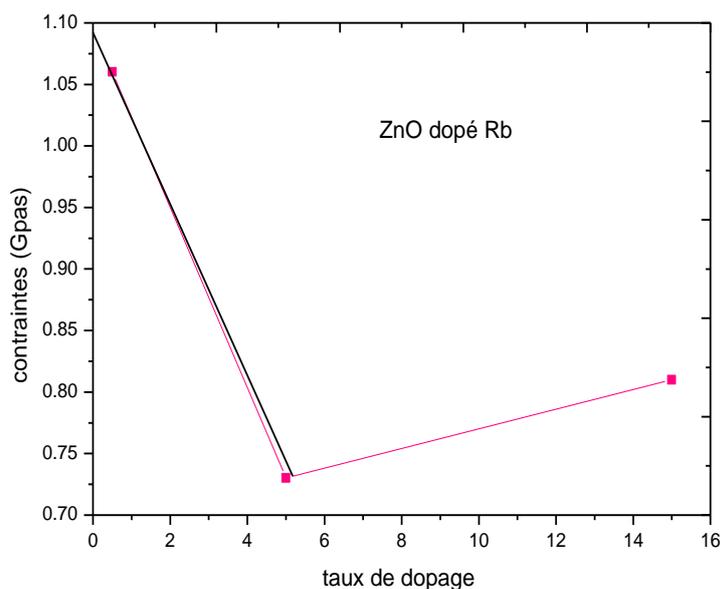


Figure III.33 : Evolution des contraintes en fonction de taux de dopage en Fe.

### ▣ Dopage par Rb :



**Figure III.34 :** Evolution des contraintes en fonction de taux de dopage en Rb.

Les contraintes décroissent avec le taux de dopage Dans les deux cas de Ni et Rb. Sachant que  $r_{Zn^{2+}} > r_{Ni^{2+}}$  cette évolution est due à l'occupation des sites substitutionnels par les ions Ni et Rb. L'incorporation du dopant dans la matrice ZnO conduite donc à une contraction du réseau.

Dans le cas du fer et à faible concentration du dopant introduit, les contraintes décroissent avec le taux de dopage. Sachant que  $r_{Zn^{2+}} > r_{Fe^{2+}}$  ; cette évolution est due à l'occupation des sites substitutionnels par les ions Fe. Tandis que l'augmentation des contraintes a partir d'un certain pourcentage est interprétée par la saturation des sites substitutionnel ce qui oblige les ions de fer à occuper des sites interstitiels.

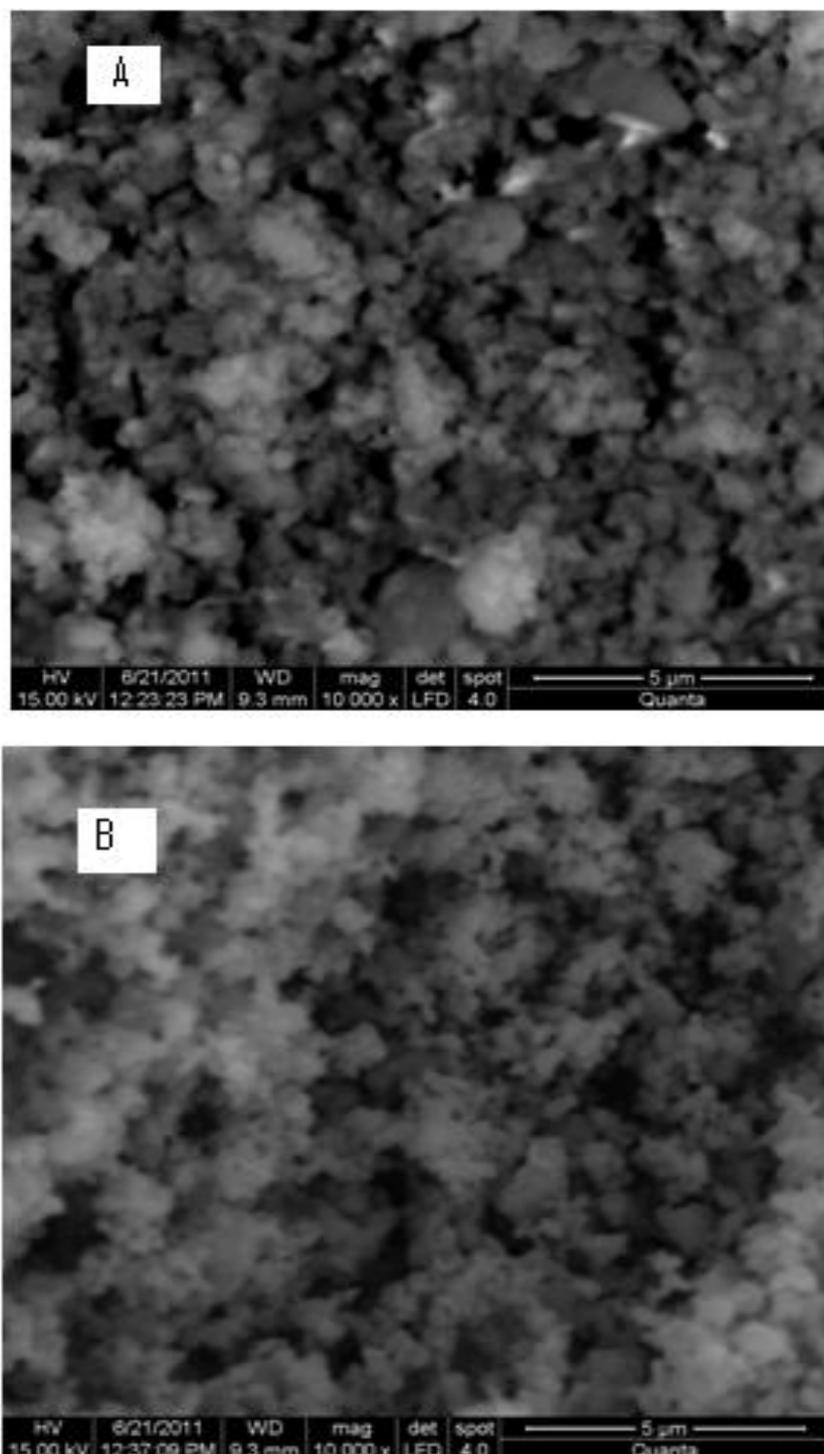
#### III.3.1.2. Analyses par Microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux. L'observation des poudres par microscope électronique à balayage permet à la fois de vérifier leur homogénéité des, la taille et la forme des grains et des agrégats.

Nous avons effectué des observations sur nos échantillons par le microscope électronique à balayage (FEI Quanta 200) au laboratoire de génie des procédés à l'université d'A.MIRA BEJAIA.

**a) Rôle de la température de calcination :**

Les photos MEB des poudres de ZnO pur avant calcination et après calcination à 800°C sont représentées sur la figure suivante :



**Figure III.35 :** Images de microscopie électronique à balayage de ZnO à :A) pur non calciné ;B) pur calciné à 800°C.

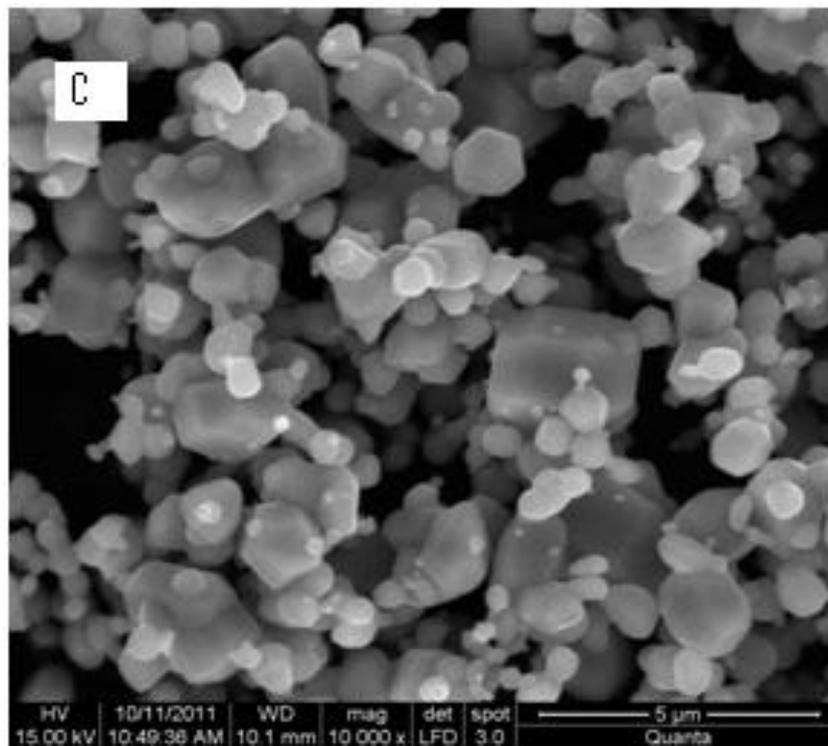
les photos MEB montrent que la poudre de ZnO pur non calciné est de mauvaise cristallinité et non homogène à cause de l'humidité et de la présence des espèces organique, mais les photos MEB des poudres de ZnO pur calciné à 800°C montre qu'il y a une petite amélioration de la cristallinité et l'homogénéité de poudre avec l'augmentation de la température de calcination, Malheureusement ces photos présentent des agglomérats des grains et ne nous permettent pas d'identifier exactement la taille et la forme des grains. Des images MEB de nano poudre de ZnO recuit semblable de nos photos a été trouvé dans le référence [26] .

Les observations de MEB sont en bon accord avec les résultats obtenus par DRX.

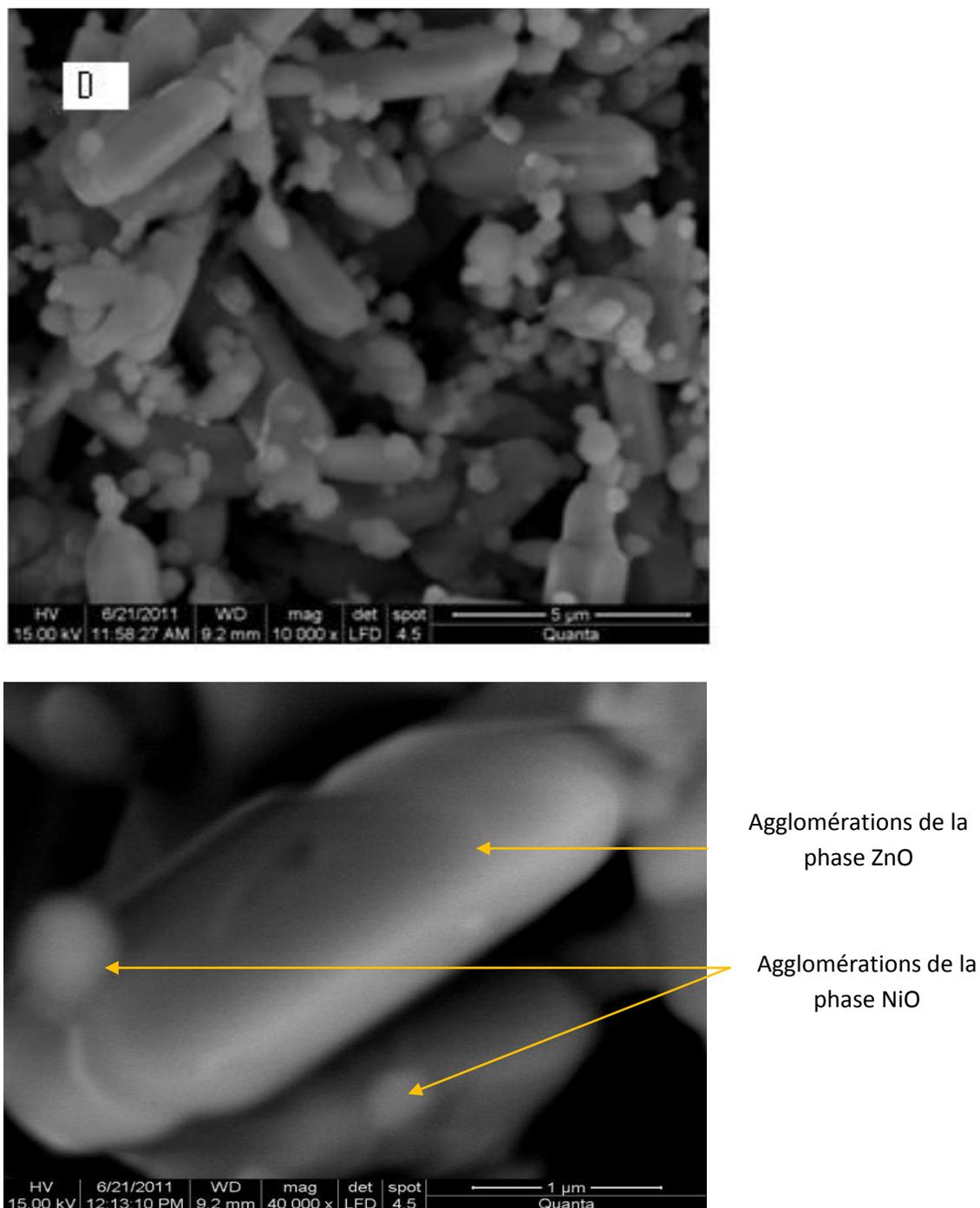
### b) Rôle de dopage :

#### 1) Dopage par le nickel :

Les Images MEB des poudres de ZnO dopé ( $Zn_{1-x}M_xO$  ;  $M = Ni, Fe, Rb$  ;  $x = 0 ; 2 ; 15$ ) sont représenté sur la figure si dessous



**Figure III.36 :** Images de microscopie électronique à balayage de ZnO dopé à :c) 2% Ni.



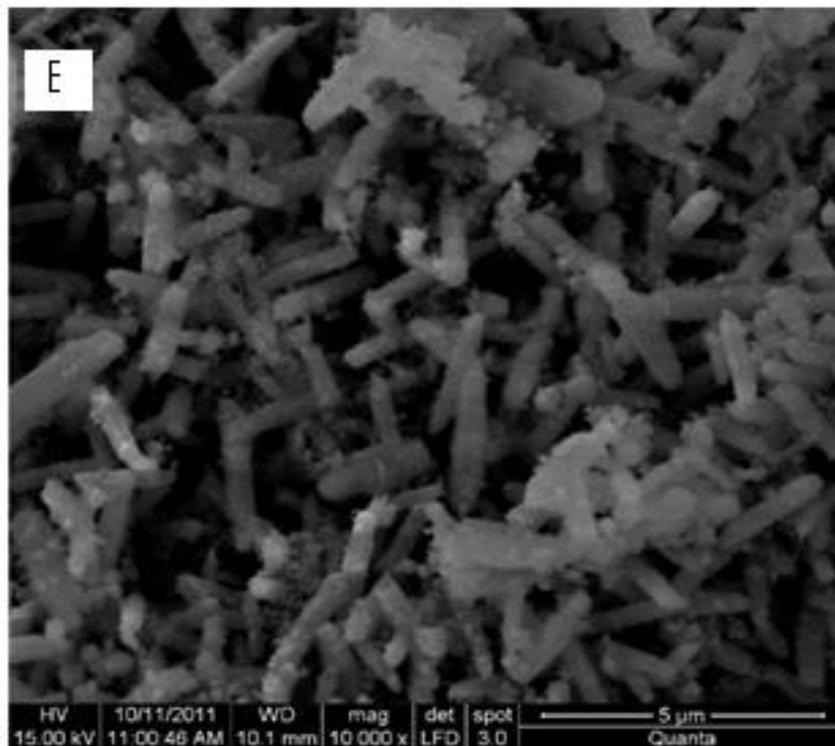
**Figure III.37 :** Images de microscopie électronique à balayage de ZnO dopé à :c) 2% Ni ; D) 15%Ni.

Les photos MEB des poudres de ZnO dopé nous donnent des renseignements sur l'effet de dopage sur la morphologie globale.

Dans le cas du dopage par le nickel image (c et d) des figures (III-36.37) on observe deux formes des grains hexagonal et sphérique de taille micrométrique, comparant nos

observations avec les tailles des grains calculées par la formule de Scherrer on trouve qu'il y a une grande différence entre ces deux formes et on conclure qu'on a agglomérats des grains présentant des tailles diversifiées de l'ordre de microns .On constate aussi que les agglomérats présentent des associations pseudo hexagonales pour la phase de ZnO et sphérique pour la phase NiO . Des photos semblable en MEB pour le ZnO dopé Ni ont été observées par autres chercheurs [27].

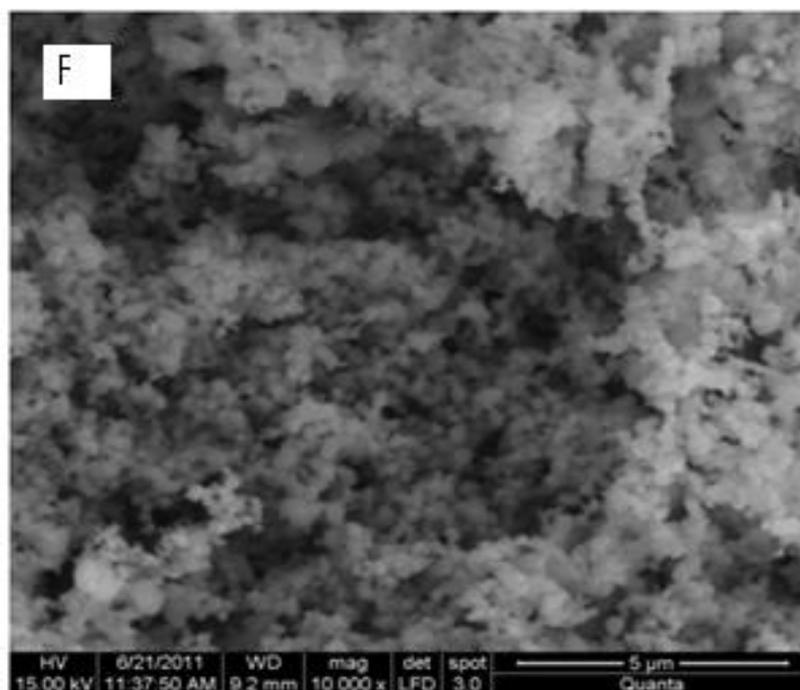
La figure III.38 des poudres de  $Zn_{1-2x}Ni_xAl_xO$  ( $x = 0.15$ ) montre clairement que l'addition du dopant Al provoque une réduction de la tailles des agglomérations de ZnO.



**Figure III.38:** Images de microscopie électronique à balayage de  $Zn_{0.7}Ni_{0.15}Al_{0.15}O$

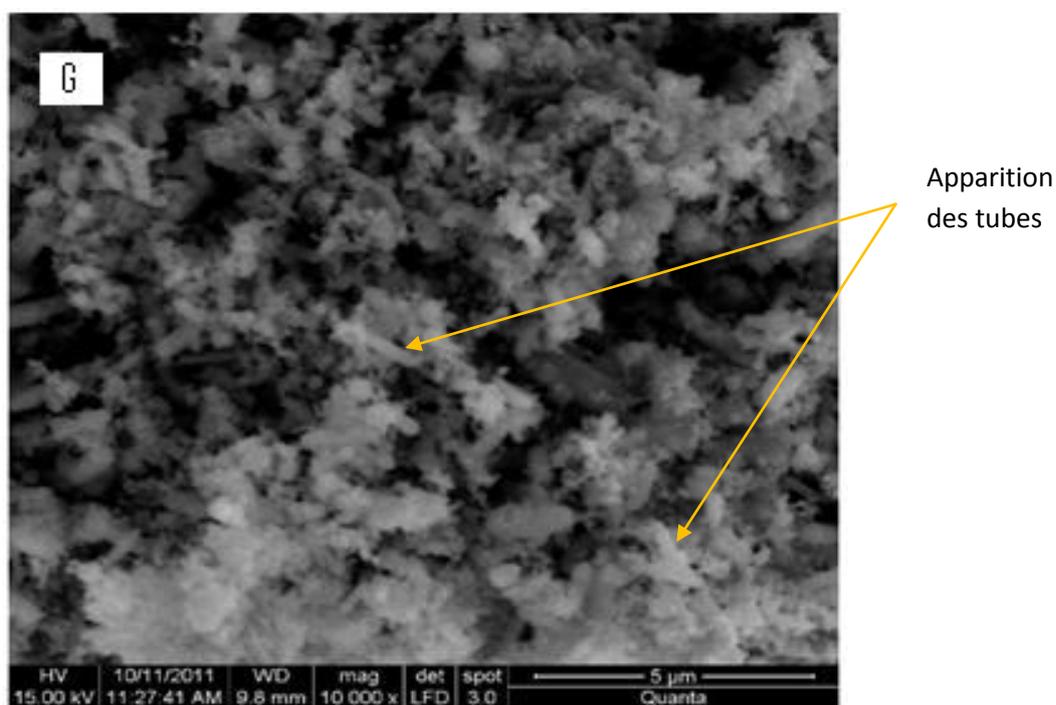
## 2) Dopage par le Fer :

Pour le dopage de ZnO avec Fe on observe une distribution homogène de la taille des grains comme le montre la Figure III.39.



**Figure III.39** : Image de microscopie électronique à balayage de ZnO dopé 15% Fe.

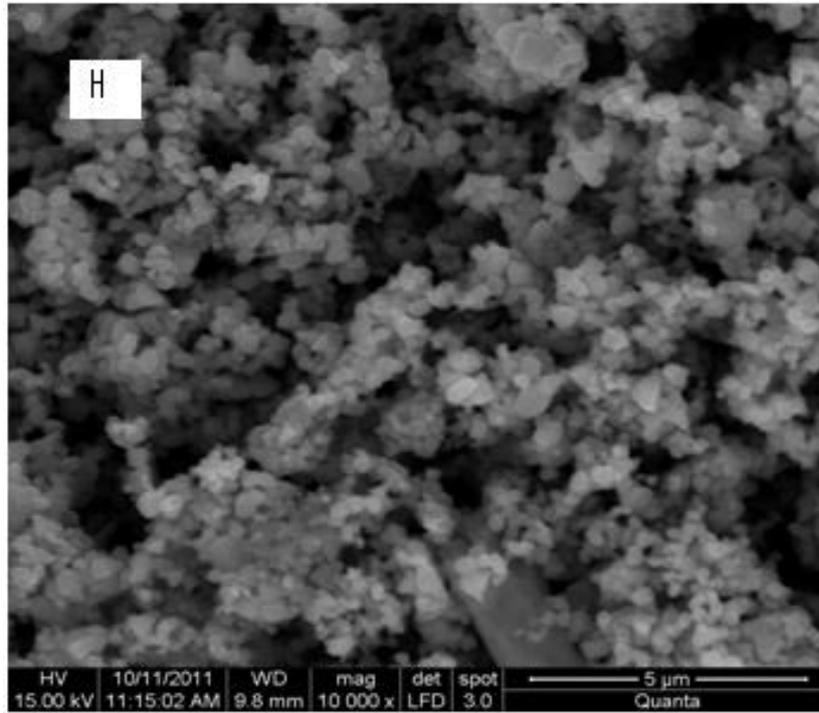
Le dopage de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$  ( $x = 0.15$ ) par Al provoque l'apparition des agglomérations des grains sous forme des barreaux.



**Figure III.40**: Image de microscopie électronique à balayage de  $\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}$ .

### 3) Dopage par le rubidium :

L'effet de dopage de ZnO par Rb sur la morphologie globale de poudre est clairement observé sur la figure III.41 :



**Figure III.41 :** Image de microscopie électronique à balayage de ZnO dopé 15% Rb.

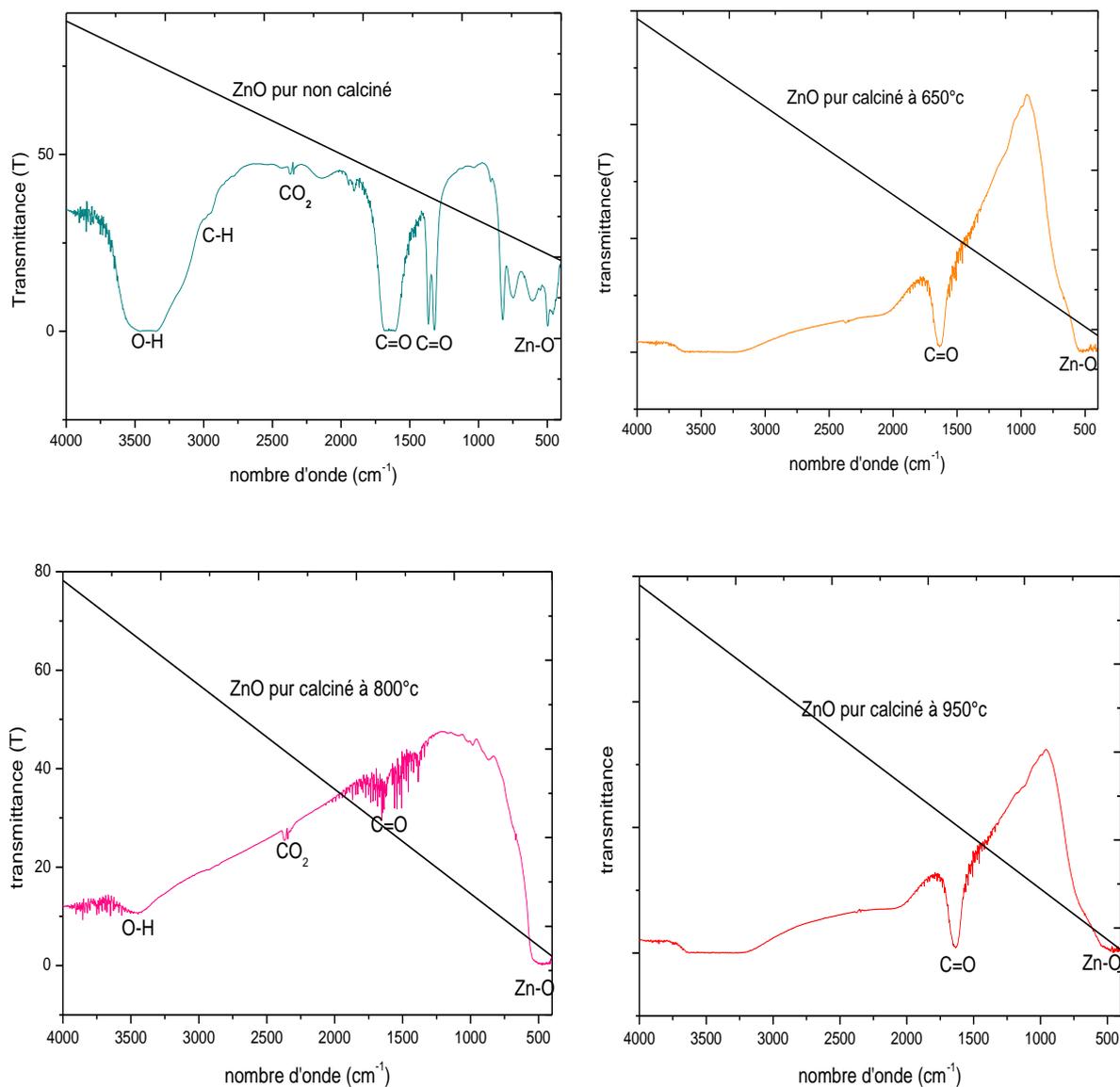
#### III.3.1.2. Analyse par Spectroscopie Infrarouge :

Le spectre infrarouge de nos échantillons a été réalisé en utilisant un spectrophotomètre de type (SCHIMADZU 1601) dans le laboratoire de génie des procédés faculté des sciences et technologie à l'université de Jijel.

Cette étude a été réalisée sur des pastilles constituées de KBr et la phase concernée (poudre de ZnO pur avant et après calcination). Les spectres infrarouges sont donnés dans un domaine de nombre d'onde de  $\nu = 400$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

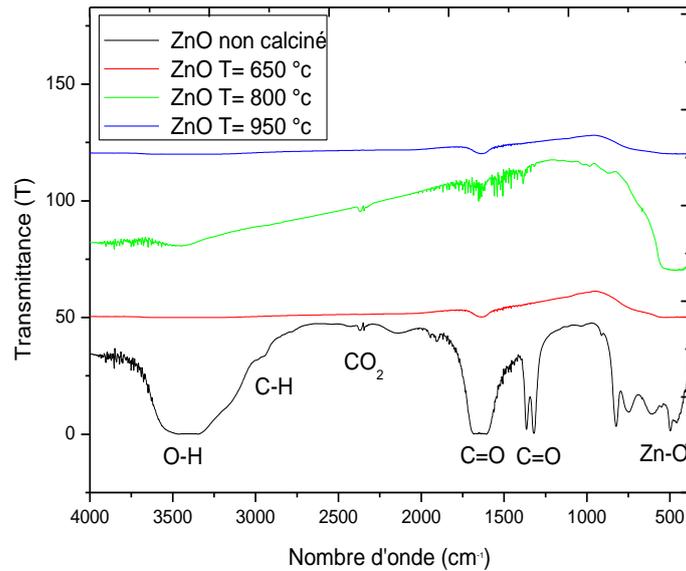
#### 1) Oxyde de zinc pur :

Les spectres d'absorption infrarouge obtenus sont représentés sur la figure III.42 :



**Figure III.42 :** Spectres d'infrarouge des échantillons de ZnO pur non calcinées et calcinées à différentes température.

La comparaison entre les spectres d'infrarouge des échantillons de ZnO pur non calcinés et calcinés à différentes température est schématisée ci-dessous :



**Figure III.43 :** Comparaison entre les Spectres d'infrarouge des échantillons de ZnO pur non calcinés et calcinés à différentes température.

Les conclusions suivantes peuvent être extraites de l'analyse de ces spectres :

Les spectres IR pour tous les poudres montrent clairement l'existence d'un mode de vibration situé à  $450-550\text{ cm}^{-1}$ . ce mode est lié à la vibration d'élongation de la liaison Zn-O. l'apparition de cette bande d'absorption confirme la formation de la phase wurtzite de ZnO [28-29].

Pour L'échantillon de ZnO non traité thermiquement des bandes correspondent aux impuretés sont clairement observées [29-30].

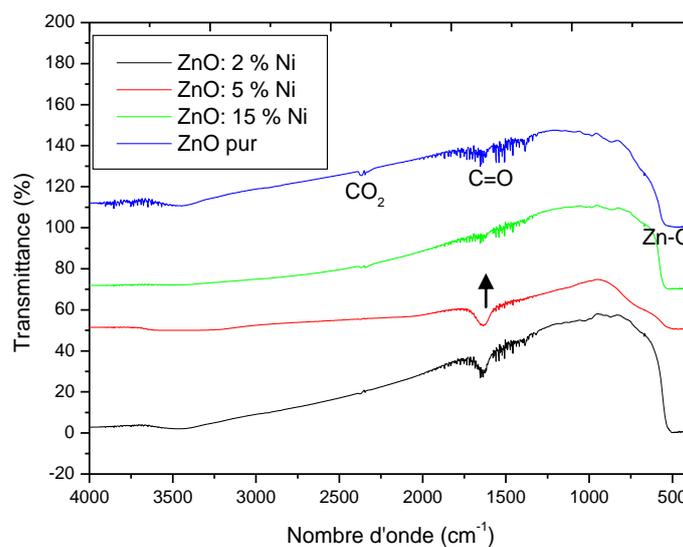
Une large bande d'absorption localisée autour de  $3500\text{ cm}^{-1}$  est assigné aux liaisons O-H, qui peut être due à l'humidité. Le pic lié à cette bande d'absorption devenu faible après calcination. Nous pouvons conclure que les traces d'eau présentes dans les échantillons sont évaporées sous l'effet de la température. Nous voyons une bande d'absorption intense autour de  $1400 - 1600\text{ cm}^{-1}$  due à la vibration d'élongation symétrique de C=O pour les échantillons non calcinés. Après calcination cette bande est disparue. Ceci nous montre que cette bande est liée à la phase intermédiaire de l'oxalate de zinc. On remarque aussi un band d'absorption autour de  $2350\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la présence du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) dans nos échantillons (absorption de l'atmosphère), elle se trouve aussi dans des échantillons calcinés, mais elle devenue faible. En fin il y a une bande d'absorption très faible autour de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , cette dernière disparaît complètement sous l'effet de calcination, c'est la bande de C-H.

Les intensités des bandes d'absorption IR correspondent aux impuretés diminuent avec l'augmentation de la température de calcination à cause de la décomposition des complexes organiques, des observations similaires ont été trouvées par Maensiri et al [29 - 31].

Pour des températures supérieures à 800°C, seuls les pics caractéristiques des vibrations Zn- O existent, ce qui montre la présence de la seule phase oxyde de zinc pur.

## 2) Oxyde de zinc dopé :

Les spectres IR des poudres de ZnO dopé sont représentés dans les figures suivantes :



**Figure III.44 :** Spectres d'infrarouge des échantillons de ZnO dopé Nickel.

On observe la disparition de mode de vibration C=O avec l'augmentation de taux de dopage en Nickel.

D'après la littérature le mode de vibration de la phase secondaire NiO est situé à environ 430 cm<sup>-1</sup> [32], donc il est superposé sur le pic caractéristique de vibrations Zn- O,

Ce qui concerne le Spectre d'infrarouge des échantillons Zn<sub>1-2x</sub>Ni<sub>x</sub>Al<sub>x</sub>O avec x = 0.15 sont illustré sur la figure III.45 :

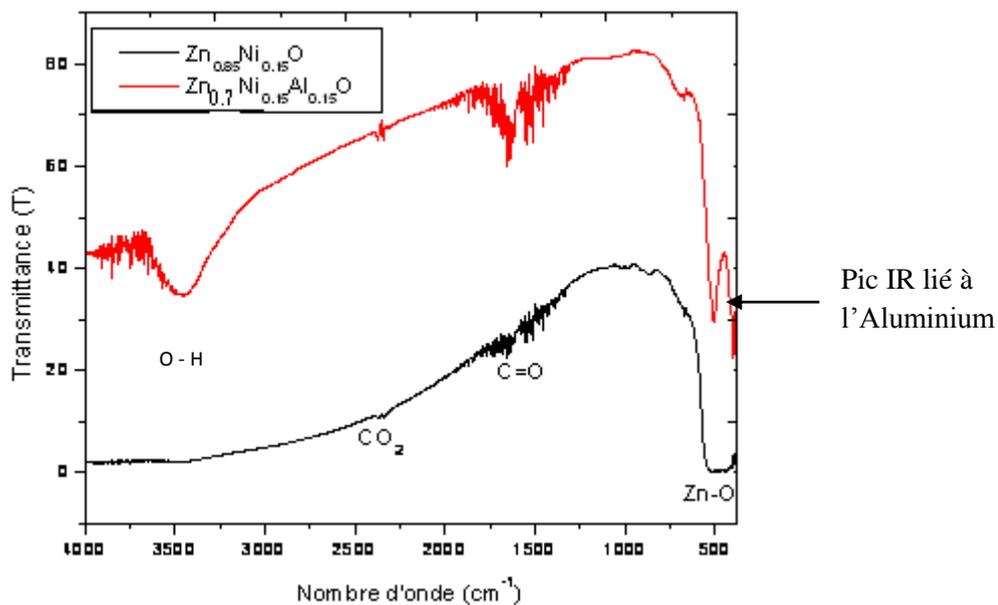


Figure III.45 : Spectres d'infrarouge des échantillons de  $Zn_{1-2x}Ni_xAl_xO$  avec  $x = 0.15$

Le dopage par l'aluminium provoque l'apparition des modes de vibration O-H et l'autre mode lié à l'Aluminium.

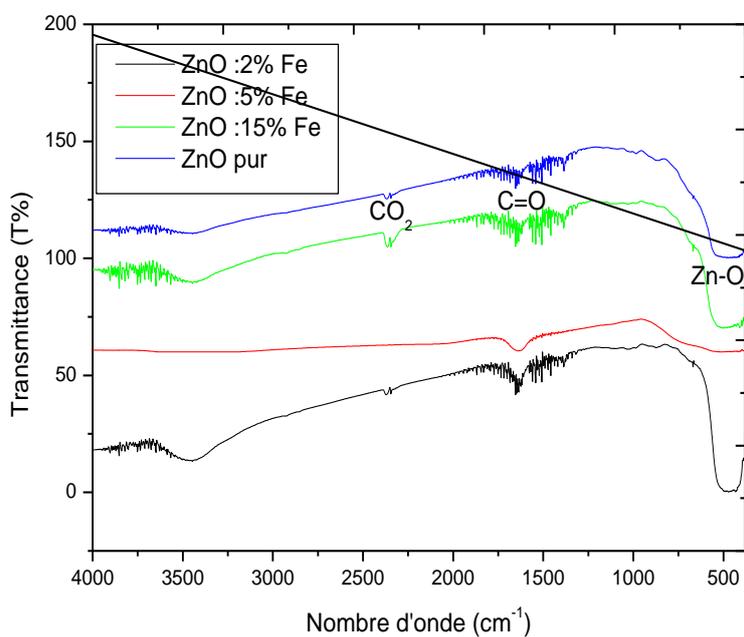


Figure III.46 : Spectres d'infrarouge des échantillons de ZnO dopé Fer.

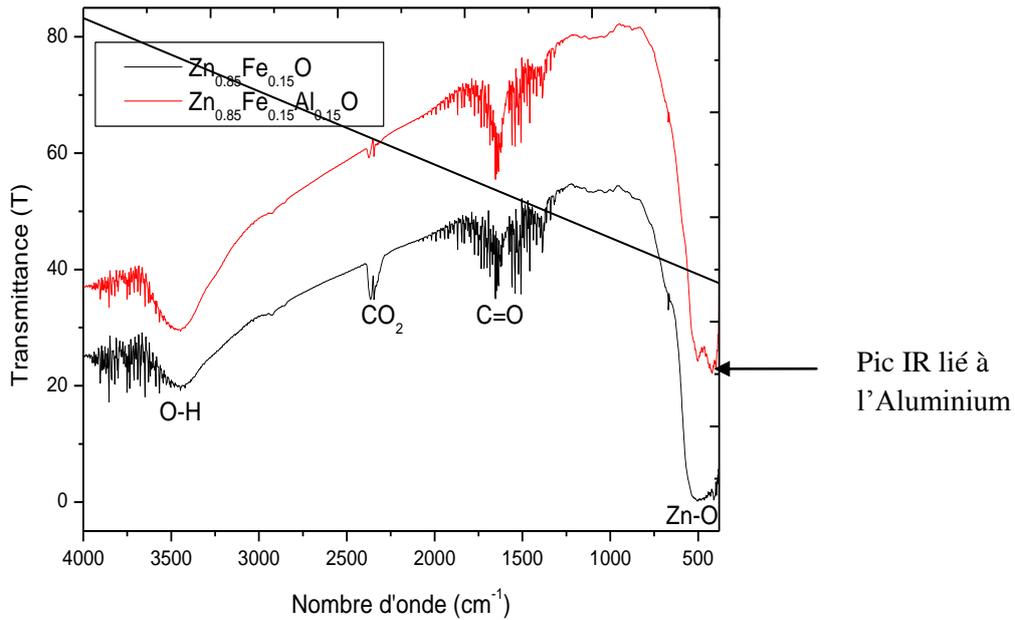


Figure III.47 : Spectres d'infrarouge des échantillons de  $Zn_{1-2x}Fe_xAl_xO$  avec  $x = 0.15$ .

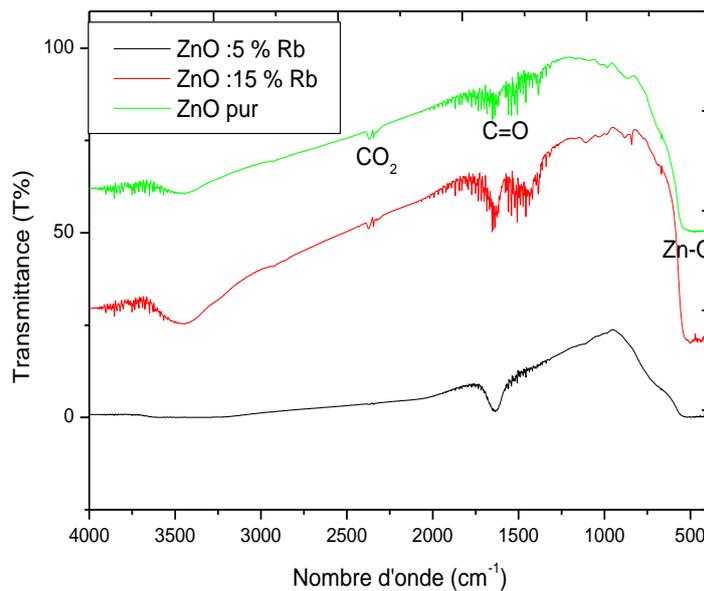


Figure III.48 : Spectres d'infrarouge des échantillons de ZnO dopé Rb.

### III.3.1.4. Caractérisations de poudre de ZnO par spectroscopie Raman:

La Spectroscopie Raman est complémentaire de la spectroscopie infrarouge qui permet également d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau. L'avantage de cette technique est sa sensibilité à des agrégats amorphes de très petite taille et aussi c'est une méthode non-destructive.

Les analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées en France par le montage : LABRAN DILOR RAMAN SPECTROMETRE 10 DE JOBIN YVON avec les conditions suivantes :

- Longueur d'onde de laser : 488 nm.
- Diamètre du faisceau : 1  $\mu\text{m}$ .
- Puissance : 22 mW.
- Résolution : 1,1  $\text{cm}^{-1}$ .

### III.3.1.4.1 Caractérisation de poudre de ZnO pur :

La figure ci-dessous représente le spectre de la diffusion Raman de la poudre ZnO pur calciné à 800°C.

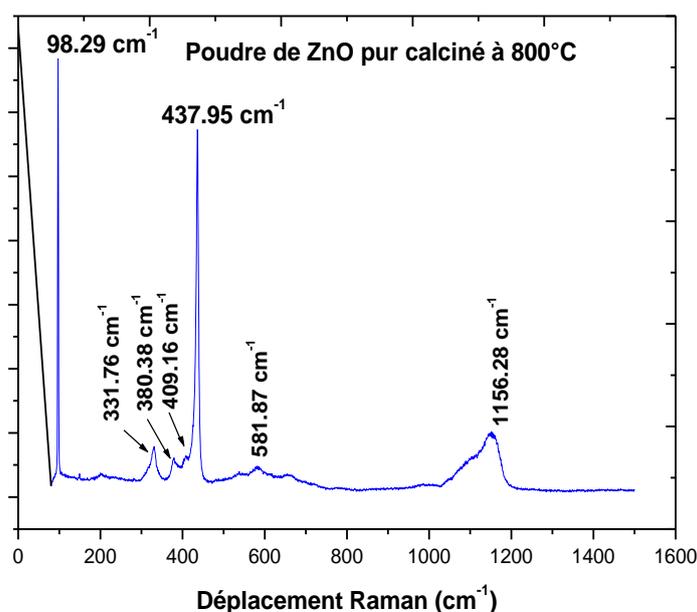


Figure III.49 : Spectre Raman pour le ZnO pur calciné à 800°C.

deux pics plus intenses sont observés à 98.29  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_2^{\text{low}}$ ) et 437  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_2^{\text{High}}$ ) caractéristique de la phase de ZnO wurtzite groupe d'espace  $C_{6v}^4(P6_3mc)$ .

D'après la littérature les photons optiques au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin appartiennent à la représentation :

$$\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$$

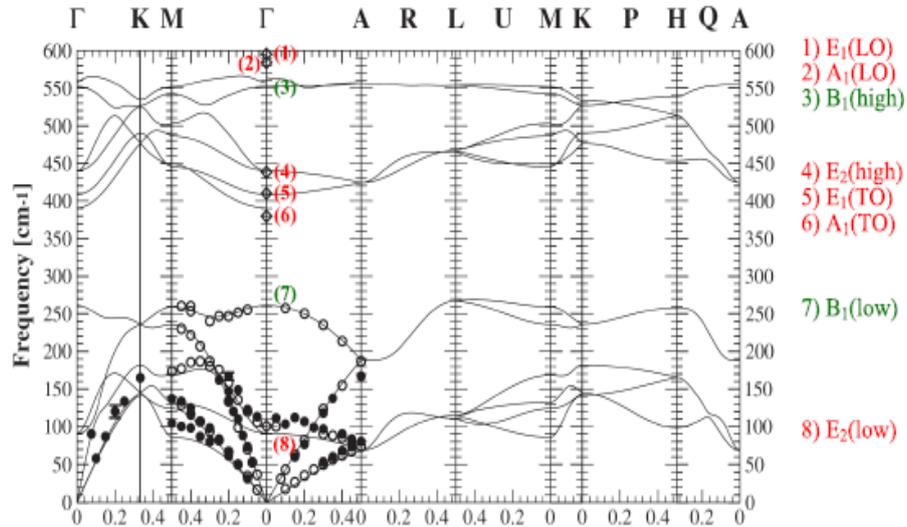


Figure III.50 : La dispersion des Phonons dans le ZnO wurtzite d’après Serrano 2003[33].

Les modes  $B_1$  sont des modes inactifs, tandis que les modes  $A_1$  et  $E_1$  sont actifs au Raman tout comme les modes  $E_2$ . les modes  $E_2$  non polaires ont deux fréquences  $E_2^{high}$  et  $E_2^{low}$  dont le mode basse fréquence est assimilé aux vibrations du sous-réseau du zinc tandis que le mode  $E_2^{high}$  est relatif aux vibrations des oxygènes plus légers [34].

Les deux modes  $A_1$  et  $E_1$  sont polaires et se divisent en des phonons optiques transverses (TO) et longitudinaux (LO).il en résulte que six modes phonons de premier ordre sont actifs en spectroscopie Raman aux vibrations :  $E_2^{low}$  :101,  $A_1(TO)$  :381, $E_1(TO)$  :407 ,  $E_2^{high}$  :437, $A_1(LO)$  :574 et  $E_1(LO)$  : 583 $cm^{-1}$  [35].

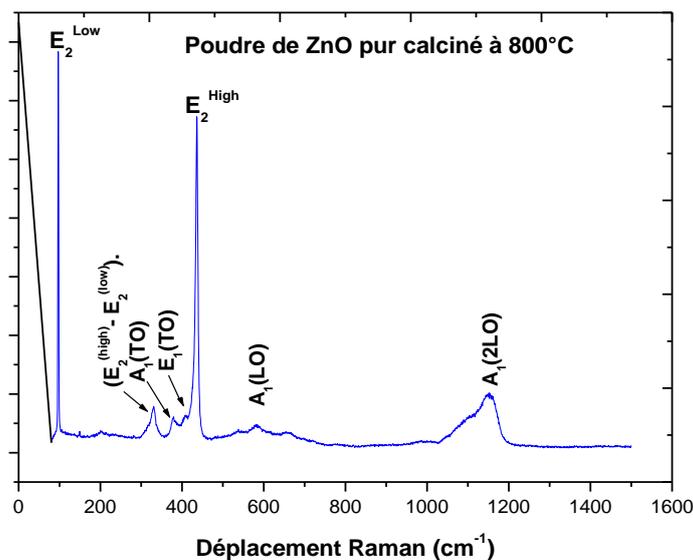


Figure III.51: Spectre Raman de poudre de ZnO pur avec les modes de vibration.

Les valeurs de toutes les fréquences des modes de vibration pour nos échantillons ZnO pur ont été reportées dans le tableau ci-dessous et comparées à la littérature pour le ZnO massif et sous forme de couche mince.

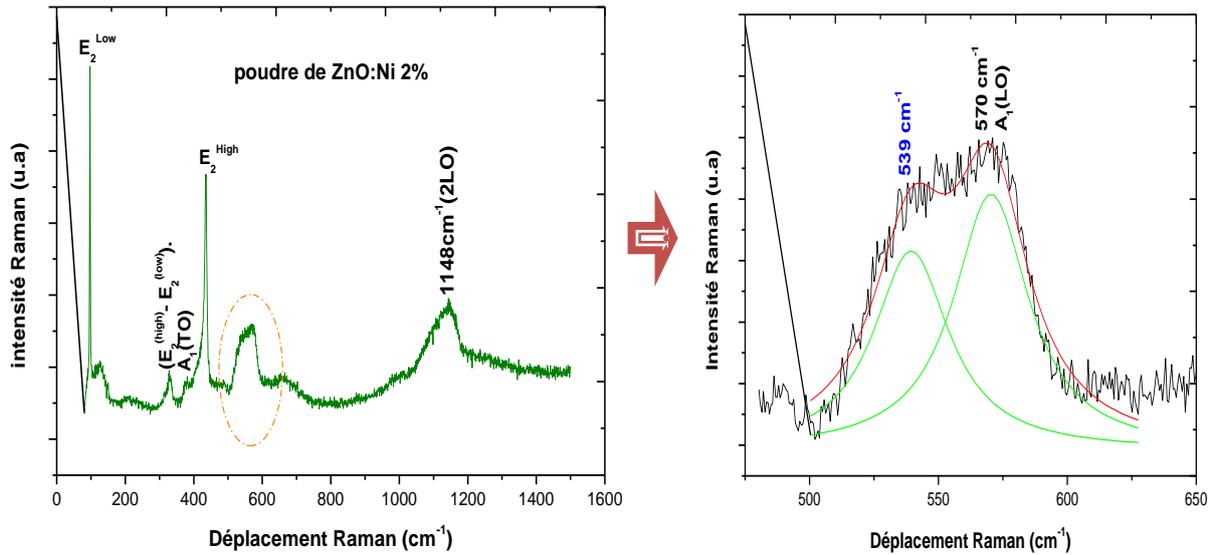
	<b>Cristaux</b> <b>(a)</b>	<b>Cristaux</b> <b>(b)</b>	<b>Cristaux</b> <b>(c)</b>	<b>Film</b> <b>(b)</b>	<b>Film</b> <b>(d)</b>	<b>Film</b> <b>(e)</b>	<b>(f)</b>	<b>Ce</b> <b>travail</b>
<b>Mode</b>	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )
<b>E<sub>1</sub>(TO)</b>	407	413	410	409	407		409.5	409.16
<b>E<sub>1</sub>(LO)</b>	583	591	591	587	583		588	
<b>A<sub>1</sub>(TO)</b>	380	380	379	380	381	380	378	380.38
<b>A<sub>1</sub>(LO)</b>	374	579		380		579	576	581.87
<b>E<sub>2</sub><sup>Low</sup></b>	101	101	102	102		99	98	98.29
<b>E<sub>2</sub><sup>High</sup></b>	437	444	437	438	441	438	437.6	437.95

**Tableau.III. 6:**Tableau rassemble les fréquences des modes phonons pour le ZnO massif et les films de différents groupes (a)[35],(b)[36],(c)[37],(d)[38],(e)[39],(f)[40].

On peut ainsi remarquer que leur fréquence est proche de celle obtenue par des autres groupes. la vibration à 331cm<sup>-1</sup> a été interprétée par Calleja [34] comme un mode de second ordre (E<sub>2</sub><sup>(high)</sup> - E<sub>2</sub><sup>(low)</sup>). La vibration à 1156 cm<sup>-1</sup> est attribuée à un mode multiphonon 2A<sub>1</sub>(LO) de second ordre.

#### III.3.1.4.2 Caractéristique des poudres de ZnO dopé :

Différents phénomènes sont observés avec l'incorporation du Nickel dans la structure .ainsi des pics apparaissent autour de 500cm<sup>-1</sup> et 600cm<sup>-1</sup>.



**Figure III.52 :** Spectre de la diffusion Raman pour le ZnO : Ni 2%.les pics supplémentaires dus à l’incorporation du Nickel dans le ZnO sont représentés avec le cercle en pointillé.

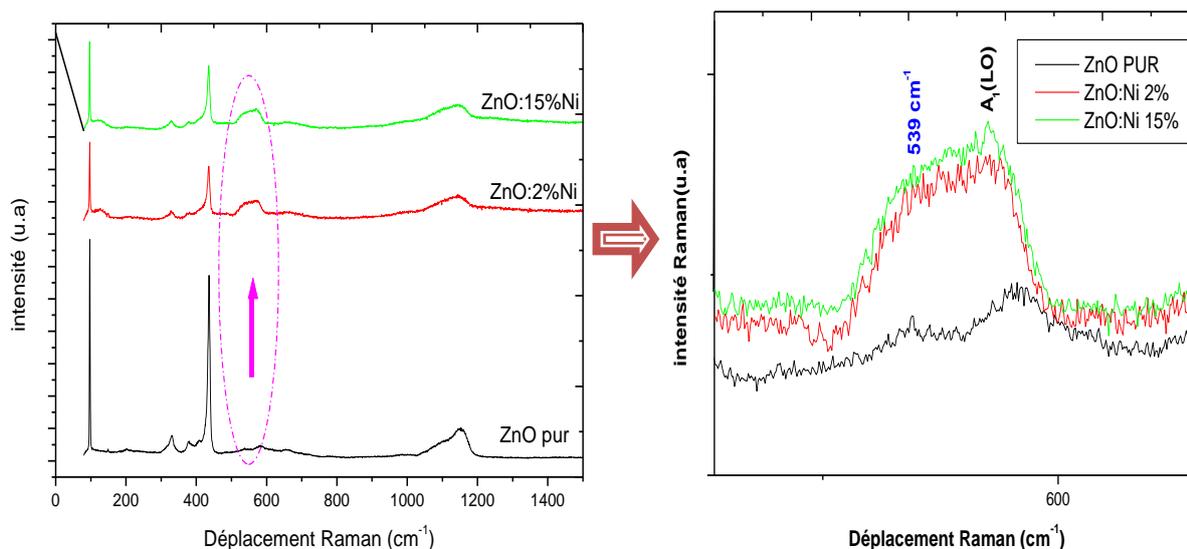
Le pic large autour de  $539\text{ cm}^{-1}$  est attribué à un mode multiphonon, absent pour le ZnO pur et activé avec l’incorporation de Nickel dans la matrice.une augmentation similaire de cette bande de multiphonons entre  $500$  et  $600\text{ cm}^{-1}$  a été reportée pour différents dopages de ZnO :

Pour le cobalt , deux pics apparaissent à  $550$  et  $580\text{ cm}^{-1}$  [41,42,43] ; dans le cas de N ,Al ,Fe[44],les modes supplémentaires apparaissent autour de  $510$  et  $583\text{ cm}^{-1}$  ;enfin pour le Mn[45,46],une bande apparait autour de  $530\text{ cm}^{-1}$  et semble etre associée avec des impuretés de manganèse.

Comme on peut le voir, ces vibrations apparaissent toujours lors de l’incorporation d’impuretés dans le ZnO mais varient quelque peu suivant les dopants. Ainsi cette bande est imputée à une bande d’impuretés induite par les défauts du réseau hôte .En générale, les pics additionnels sont décrits par deux mécanismes :

- ❑ La vibration du réseau local.
- ❑ La diffusion Raman activée par le désordre du réseau.

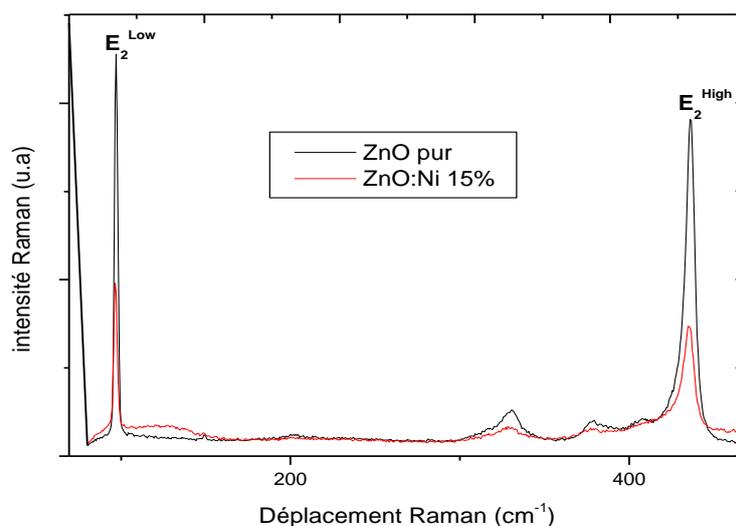
L’effet de taux de dopage avec le Nickel sur la diffusion Raman est schématisé sur la figure suivante :



**Figure III.53:** Effet de taux de dopage sur le spectre de Raman.

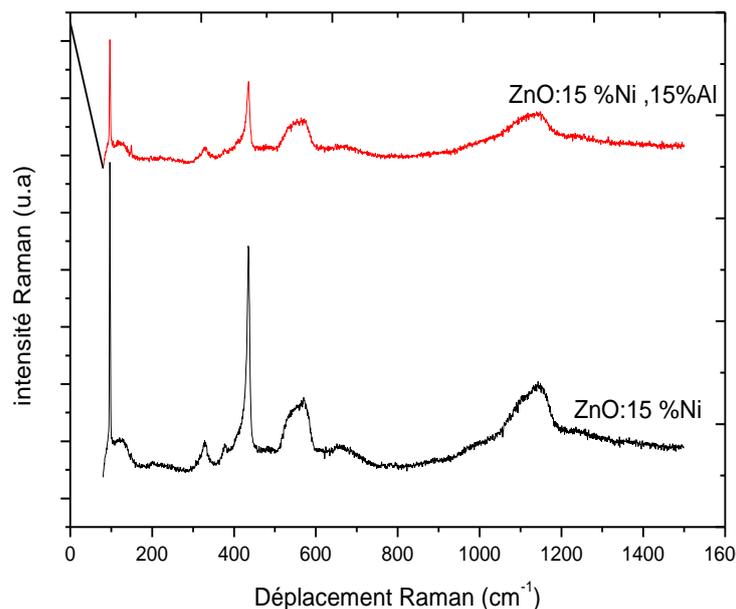
En comparant le spectre Raman de ZnO pur avec celui dopé nickel, on observe en plus des fréquences des modes caractéristique de la phase ZnO un pic large situé dans la gamme  $500-600\text{cm}^{-1}$ . L'intensité de ce pic augmente avec l'augmentation de taux de dopage donc ce pic correspond à la phase secondaire NiO.

Par contre l'intensité des pics de la phase ZnO Wurtzite diminue avec l'augmentation de taux de dopage ( la formation de la phase secondaire NiO) parce que L'intensité des raies Raman dépend seulement du nombre de molécules dans les différents modes vibrationnels qui leur sont associés, donc les résultats de la spectroscopie Raman est en bon accord avec les résultats DRX.



**Figure III.54:** Evolution des pics caractéristique de la phase ZnO en fonction de dopage par Ni.

Le spectre Raman pour l'échantillon dopé  $Zn_{0.7}Ni_{0.15}Al_{0.15}O$  est schématisé ci-dessous :



**Figure III.55** : Comparaison entre les spectres de diffusion Raman pour les échantillons  $Zn_{0.7}Ni_{0.15}Al_{0.15}O$  et  $Zn_{0.85}Ni_{0.15}O$

On observe qu'il y a une diminution de l'intensité des pics de la diffusion Raman avec l'augmentation de taux de dopage en Aluminium, ces résultats sont similaires de celle obtenue par caractérisation DRX.

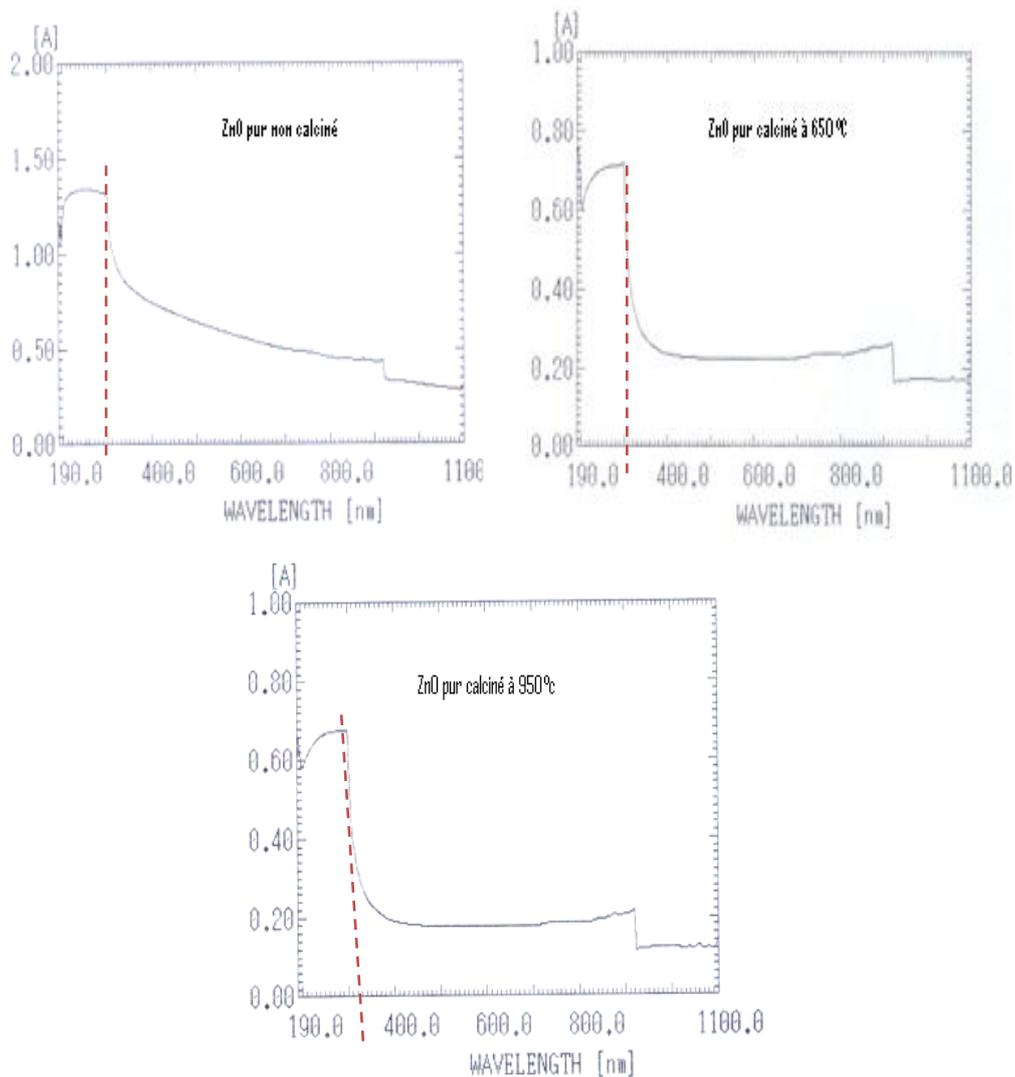
### III.3.2 Caractérisation optique (UV-Visible)

Comme déjà indiqué précédemment, l'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes pour diverses applications, en particulier en optoélectroniques.

L'étude des propriétés optiques des échantillons permet de déterminer le seuil d'absorption optique, la largeur de la bande interdite.

Les spectres d'absorption ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV-Vis de type SCHIMADZU 1601 et sont illustrés ci-dessous :

## 1) Oxyde de Zinc pur :



**Figure III.56 :** Spectres d'absorption optique de ZnO pur calciné à différentes température.

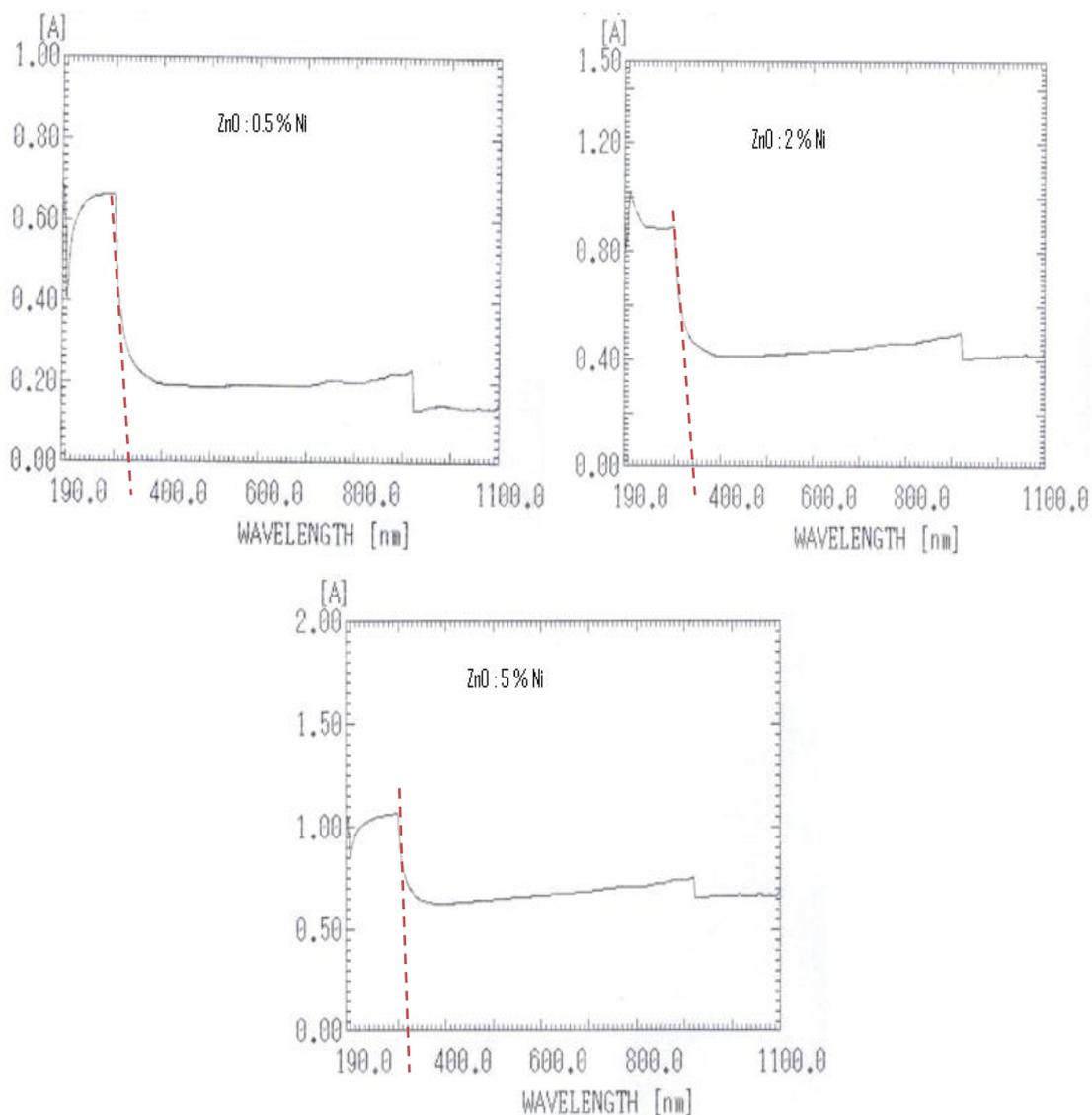
L'absorption fondamentale correspond à l'excitation d'un électron de la bande de Valence vers la bande de conduction et ce seuil brutal de l'absorption peut être utilisé pour déterminer la valeur de la bande interdite (gap).

$$E_g(\text{eV}) = 1240/\lambda(\text{nm}).$$

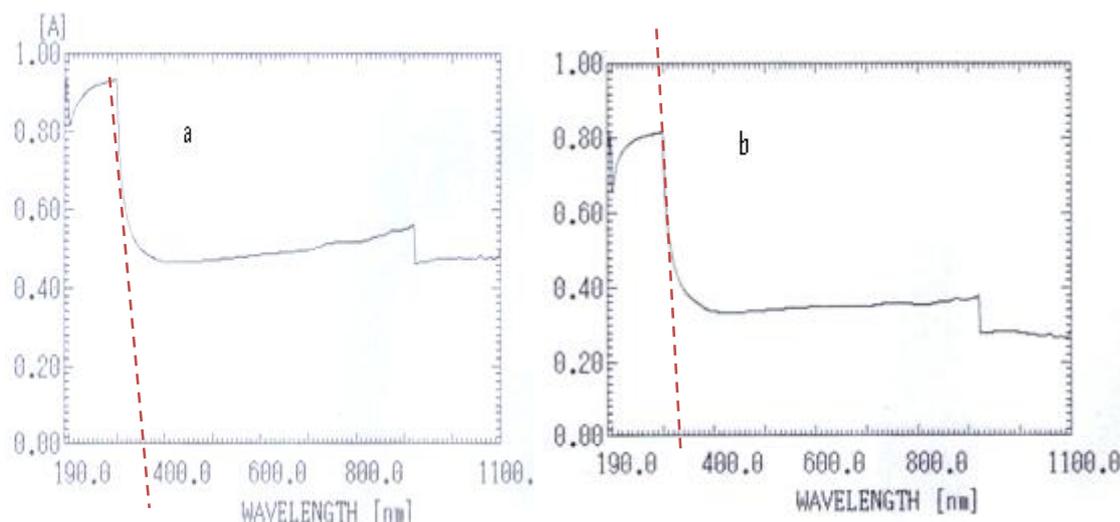
D'après les spectres d'absorption optique de ZnO on remarque clairement que le seuil d'absorption augmentent et l'énergie de gap varie de 3.8eV pour l'oxyde de zinc pur non calciné à environ 3.7eV dans le cas de ZnO pur calciné à 650°C et 950°C ou' la taille des grains augmentent.

Le gap des échantillons de ZnO pur décroît quand on augmente la température de calcination et ceci est attribué à l'amélioration de la morphologie et de la cristallinité des échantillons [47].

## 2) Oxyde de Zinc dopé Ni :

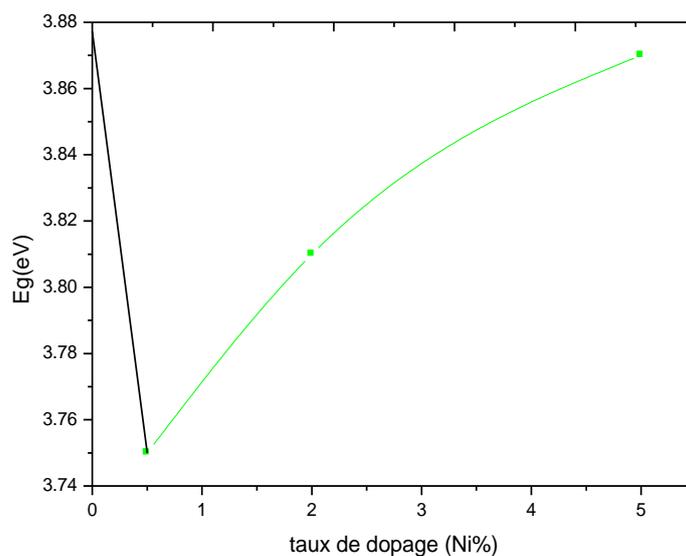


**Figure III.57** : Spectres d'absorption optique de ZnO dopé Nickel.



**Figure III.58 :** Spectres d'absorption optique de  $Zn_{1-x}Ni_xAl_xO$  avec a)  $x = 0.05$  et b)  $x = 0.15$ .

La variation du gap optique en fonction de taux de dopage en Nickel est représentée ci-dessous :



**Figure.59 :** Dépendance du gap de ZnO avec le taux de dopage de nickel.

Dans le cas de  $Zn_{1-2x}Ni_xAl_xO$  on trouve pour  $x = 0.05$  ;  $E_g = 3.7eV$  et pour  $x = 0.15$  on trouve  $E_g = 3.8eV$ .

3) Oxyde de Zinc dopé Fe :

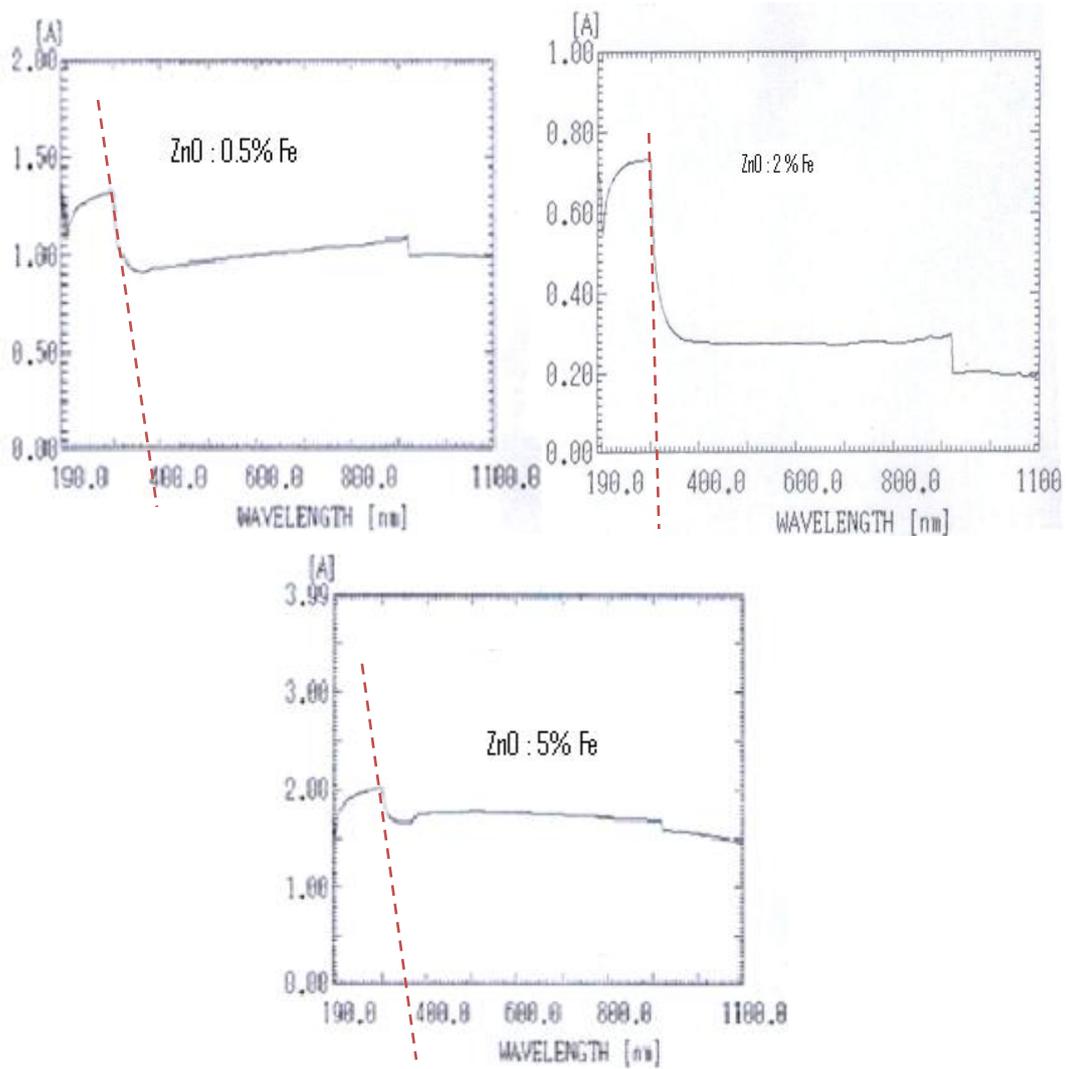


Figure III.60 : Spectres d'absorption optique de ZnO dopé fer.

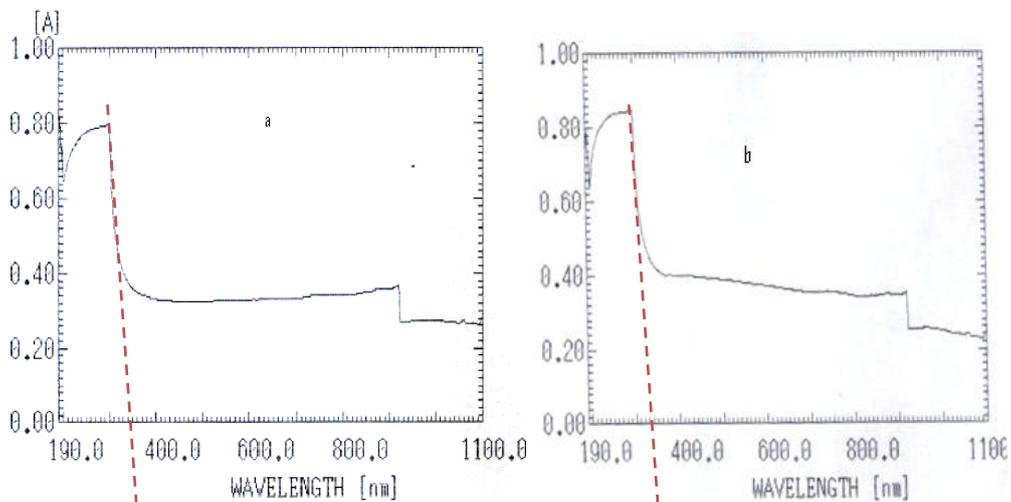


Figure III.61 : Spectres d'absorption optique de  $Zn_{1-2x}Fe_xAl_xO$  avec a)  $x = 0.05$  et b)  $x = 0.15$ .

La variation du gap optique en fonction de taux de dopage en Fer est représentée sur la figure suivante :

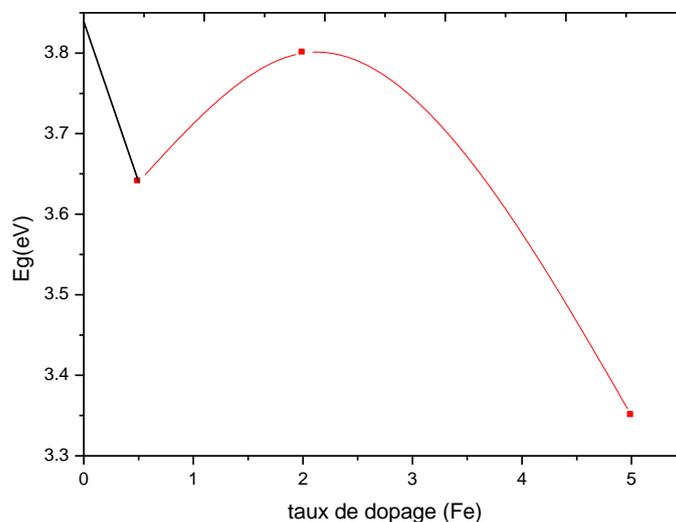


Figure.62 : Dépendance du gap de ZnO avec le taux de dopage de Fer.

Dans le cas de  $Zn_{1-2x}Fe_xAl_xO$  on trouve pour  $x = 0.05$  ;  $E_g = 3.8eV$  et pour  $x = 0.15$  on trouve  $E_g = 3.8eV$ .

Dans les deux cas précédents de dopage le gap optique augmente avec l'augmentation de taux de dopage.

### 3) Oxyde de Zinc dopé Rb :

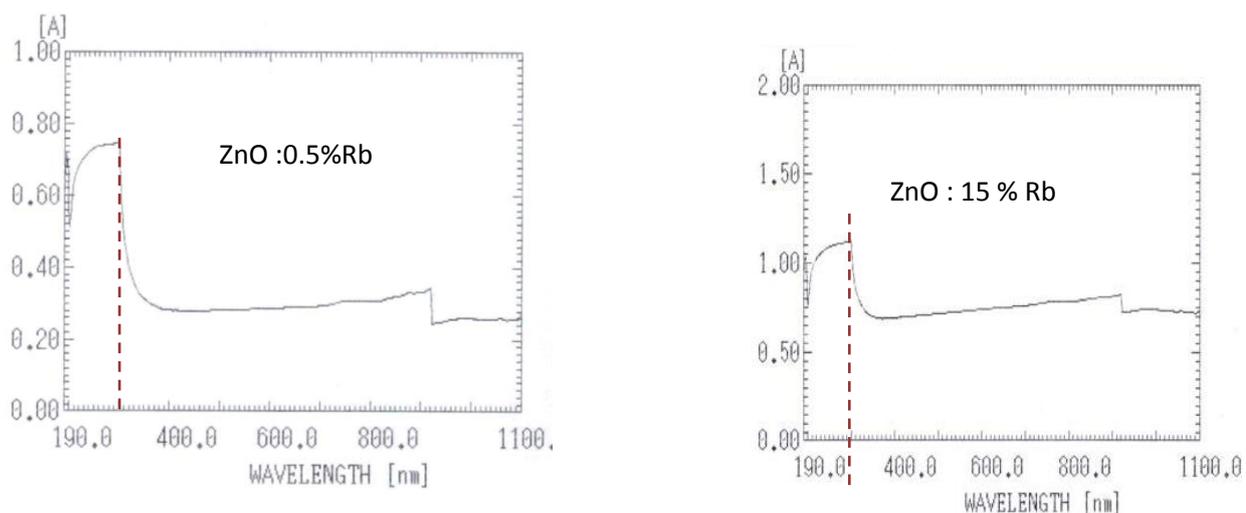


Figure III.63 : Spectres d'absorption optique de ZnO dopé Rb.

**III. Conclusion :**

Nous avons réussi à élaborer des poudres de ZnO pur et dopé par la méthode de coprécipitation.

L'analyse structurale à l'aide de la technique DRX, nous permis de démontrer la solubilité des dopants (Ni,Fe,Rb et Al) dans la matrice de ZnO et aussi la présence des phases secondaires dans le cas de dopage par le fer et le nickel à partir d'un niveau de dopage.

Les images de MEB montrent l'existence d'agglomérations des grains sous deux formes : sphérique et tubulaire.

À partir de la spectroscopie infrarouge IR nous avons trouvé des pics caractéristiques du semi-conducteur ZnO (liaison Zn-O).

La Spectroscopie Raman est complémentaire de la spectroscopie infrarouge qui permet également d'étudier les modes vibrationnels de l'oxyde de zic.

L'analyse UV-Visible des poudres obtenues montre clairement l'effet de dopage sur le spectre d'absorption optique et nous permis d'estimer la valeur du gap.

**References:**

- [1] Powder Diffraction File PDF data base sets. JCPDS, International Center for Diffraction Data. Swathmore, P.A., U.S.A. (1994).
- [2] J. Jacque Bessot, S. Audisio, Techniques de l'ingénieur; traitement de surface M5,4 (1989), 1655-1660.
- [3] F.M. Moghaddam, H. Saeisian, Mater. Sci. Eng. B 139 (2007) 265.
- [4] H.S. Kang, J.S. Kang, S.S. Pang, E.S. Shim, S.Y. Lee, Mater. Sci. Eng. B 102 (2003) 313.
- [5] X. Wei, D. Chen, W. Tang, Preparation and characterization of the spinel oxide  $ZnCo_2O_4$  obtained by sol-gel method, Mater. Chem. Phys. 103 (2007) 54–58.
- [6] Y.C. Lee, C.S. Yang, H.J. Huang, S.Y. Huc, J.W. Lee, C.F. Cheng, C.C. Huang, M.K. Tsai, H.C. Kuang.
- [7] M.El-Hilo, A.A.Dakhel, A.Y.Ali-Mohamed /Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321 (2009) 2279–2283.
- [8] N.G.SCHMAHL, G.F.Eikerling, Zeitschrift fur physikalische chemie, Neue Folge 62 (1968)268.
- [9] X.Ni, Q.Zhao, F.Zhou, h.Zheng, B.Li, J.CRYST.Growth 289(2006).299.
- [10] p.s.patil, L.D.kadam, Appl.Surf.sci. 199(2002)211.
- [11] U.S.Joshi, R.Takahashi, Y.Matsumoto, H.Koinuma, Thin solid films 486 (2005)214.
- [12] [www.memoireonline.com/08/09/2502/ la diffraction des rayons X.html](http://www.memoireonline.com/08/09/2502/la-diffraction-des-rayons-X.html).
- [13] J.Cui, Q.Zeng, U.J.Gibson, J.Appl.phys.99(2006)08 M 113.
- [14] A. Neiderhofer, P. Nesladek, H.D. Männling, K. Moto, S. Veprek and M. Jille, Surf. Coat. Technol, 173, 120-121 (1999).
- [15] J.Hays, et al, J.phys.condens Matter 19(2007)266203.
- [16] J.Hays, A.punnoose, R.Balder, M.H.Englehard, J.Peloquin, K.M.REDDY, phys.rev.B72(2005)075203.
- [17] B. Zhang, X.T. Zhang, H.C. Gong, Physics Letters A, 2008, 372: 2300–2303
- [18] S.Thota, L.M.KuKreja, J.Kumar, Thin solide Films 517(2008)750.
- [19] T.Wakano, N.Fugimura, Y.Mormaga, N.Abe, A.Ashida, T.Ito, physica E10(2001)260.
- [20] Liu-Niu Tonga, Xian-Mei Heb, Huai-Bin Hana, Jin-Lian Hua, Ai-Lin Xia a, Yan Tongc / Solid State Communications 150 (2010) 1112-1116.
- [21] E.Liu, P.Xiao, J.S.Chen, B.C.Lim, L.Li, Current Appl.Phys.8(2008)408.
- [22] S.Thota, L.M.KuKreja, J.Kumar, Thin Solid Films 517(2008)750.

- [23] D.Wu,M. Yang,Z.Huang,G. Yin,X.Liao. Y.Kang,X.Chen,H.Wang,J.Colloid Interface Sci.300(2008)380.
- [24] C.B.Fitzgeerald,M.VenKatesan,A.P.Douvalis,J.Appl.Phys.95(2004)7390.
- [25] Rosari Saleh, Suhendro Purbo Prakoso, Adel Fishli, The influence of Fe doping on the structural, magnetic and optical properties of nanocrystalline ZnO particles, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 665–670
- [26] N.L.Tarwal,P.R.Jadhav,S.A.Vanalakar,S.S.Kalagi,R.C.Pawar,Powder Technologie 208 (2011) 185 - 188 .
- [27] F.Rubio-Marcos,c.v.Manzano et al / journal of Alloys and compounds 509(2011)2891-2896.
- [28] G.Xiong, U.Pal, J.G.Serrano,K.B.Ucer,Williams,Phys.Status, J.Majewski,F.Aldinger, Chemical preparation of pure and strontium and/or magnesium – doped Lanthanum Solidi (c) 3(2006)3577.
- [29] S.Maensiri,P.Laokul.V.Promarak,J.Cryst.Growth 289 (2006) 102.
- [30] G.Xiong,U.Pal,J.G.Serrano,K.B.Ucer,R.T.Williams,Phys.Status Solidi (c)3(2006)3577.
- [31] Y.C.Lee,C.S.Yang,H.J.Huang,S.Y.Hu,J.W.Lee,C.F.Cheng,Journal of Luminescence 130 (2010) 1756 – 1759.
- [32] D.N. Srivastava, V.G. Pol, O. Palchik, L. Zhang, J.C. Yu, A. Gedanken, Ultrason. Sonochem. 12 (2005) 205.
- [33] J. Serrano, F. J. Manjon, A. H. Romero, A. Ivanov, R. Lauck, M. Cardona, and M. Krisch, phys. stat. sol. b 244, 147882 (2007)
- [34] J.M.Calleja and M.Cardona,Rev.B 16 51977° 3753.
- [35] T.C.Damen,S.P.S.Porto,and B.Tell,Phys.Rev.142 (1966) 570 .
- [36] C.A.Arguello,D.L.Rousseau,and S.P.S.Porto,Phys.Rev.181 (1969) 1351.
- [37]N.Ashkenov,B.N.Mbenkum,C.Bundesmann,V.Riede,M.Lorenz,D.Spemann,B.M.Kaidash ev,A.Kasic,M.Schubert,andM.Grundmann,G.Wagner,H.Neumann,V.Darakchieva,H.Arwin, and B.Monemar,J.Appl.Phys.93 (2003) 126.
- [38] R.H.Callender,S.S.Sussman,M.Selders,and R.K.Chang,Phys.Rev.B 7 (1973) 3788.
- [39] M.Koyano,P.QuocBao,L.T.Thanhbinh,L.HongHa,N.NgocLong,and S.Katayama,Phys.Status Solidi A 193 (2002) 125.
- [40] B.H.Bairamov,A.Heinrich,G.Irmer,V.V.Toporov,and E.ZIEGLER,Phys.Status Solidi B 119 (1983) 227.
- [41] K.Samanta,P.Bhattacharya,and R.S.Katiyar,W.Iwamoto,P.G.Pagliuso,and C.Rettori,Phys.Rev.B 73 (2006) 245213.

- [42] Y.B.Zhang,S.Li,T.T.Tan,H.S.Park,Solid state Communications 137 (2006) 142.
- [43] N.Hasuike,H.Fukumura,H.Harima,K.Kisoda,H.Matsui,H.Sacki,and H.Tobata,J.Phys :Condens.Matter 16 (2004) S5807.
- [44]C.Bundesmann,N.Ashkenov,M.Schubert,D.Spemann,T.Butz,E.M.Kaidashev,M.Lorenz, and M.Grundmann,Appl.Phys.Lett.83 (2003) 1974.
- [45] J.B.Wang,H.M.Zhong,Z.F.Li,and Wei Lua,J.Appl.Phys.97 (2005) 086105.
- [46] Hongmei Zhong,Jinbing Wang,Xiaoshuang Chen,Zhifeng Li,Wenlan Xu,and Wei Lu,J.Appl.Phys.99 (2006) 103905.
- [47] Yidong Zhang, Wenjun Fa, Fengling Yang, Zhi Zheng, Pingyu Zhang, “Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method”, Ionics 16 (2010) 815–820.

# *Conclusion générale*



### Conclusion générale

Des poudres de ZnO pur et dopé ont été élaborées par la méthode dite co-précipitation. L'effet de la température de calcination, de la concentration et de la nature du dopage sur les propriétés structurales, optiques de ces poudres a été étudié.

Nous avons caractérisé ces poudres de ZnO dopé et non dopé par des méthodes variées :

- La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale,
- Le microscope électronique à balayage MEB.
- La spectroscopie infrarouge IR.
- La spectroscopie Raman.
- La spectroscopie UV-Visible.

L'étude structurale des poudres par DRX montre que toutes les poudres de ZnO non dopé et dopé obtenues sont polycristallins avec une structure hexagonale wurtzite.

L'influence de la température de calcination sur l'état cristallin, les paramètres de maille et la taille de cristallites ont été mis en évidence.

- Amélioration de la qualité cristalline avec l'augmentation de la température de calcination.
- Augmentation de la taille moyenne des cristallites avec la température de calcination mais pour les paramètres de maille l'effet est moins remarquable.

Pour le ZnO dopé on a :

- Formation d'une phase secondaire (NiO) à partir de 2%Ni.
- Formation d'une phase secondaire de  $ZnFe_2O_4$  à partir de 5%Fe.

La taille des grains des poudres de ZnO dopé dépend de taux de dopage. La décroissance de la taille des grains causée par l'émergence d'autres plans de croissance, ou par la formation des phases secondaire (NiO,  $ZnFe_2O_4$ ) qui gênent la croissance des grains.

On a trouvé aussi un décalage des pics DRX vers les faibles valeurs d'angle de diffraction  $\theta$  ce qui correspond à une augmentation de paramètre de maille C. Cette augmentation est due probablement à l'incorporation des ions étrangers dans les sites interstitiels et par conséquent provoque une dilatation du réseau.

Les images MEB des échantillons ZnO dopé montrent l'existence d'agglomérations des grains de taille micrométrique sous forme sphérique et sous forme de barreau.

L'analyse par spectroscopie infrarouge IR de nos poudres de ZnO pur et dopé a permis d'identifier les vibrations spécifiques ainsi que le pic caractéristique de la matrice de ZnO.

La Spectroscopie Raman permet également d'étudier les modes vibrationnels des molécules et aussi la structure cristalline des poudres de l'oxyde de zinc.

L'analyse UV-VIS des poudres obtenues montre clairement l'effet de dopage sur le spectre d'absorption et nous permet d'estimer la valeur du gap.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que la coprécipitation est une technique bien adaptée à l'élaboration des poudres ZnO. Les résultats obtenus sont potentiellement attractifs pour être appliqués en tant que poudre dans certaines utilisations appropriées.

---

## Synthèse par Coprécipitation et caractérisation des nanopoudres d'oxyde de zinc. Etude de l'effet de dopage et de la température de calcination.

### Résumé :

Dans ce travail, des nano-poudres d'oxyde de Zinc pur et dopé ont été synthétisé par la méthode de co-précipitation à température ambiante en utilisant l'acétate de Zinc comme source de Zinc.

Notre intérêt consiste à étudier l'influence du type et du taux de dopage et de la température de calcination sur les propriétés structurales et optiques de cet oxyde. Par suit nous avons procédé à la caractérisation de nos échantillons par différentes techniques :

- La diffraction des rayons X : Les diffractogrammes obtenus montrent que toutes les poudres sont polycristallines avec une structure hexagonale (Wurtzite), et les grains des poudres ont des tailles nanométriques. Pour les échantillons de ZnO dopé il ya des phases supplémentaires qui apparaissent : NiO ,ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans le cas de dopage avec le Nickel et le Fer respectivement.
- La morphologie des échantillons obtenus a été caractérisée par le microscope électronique à balayage et les images obtenues montrent l'existence d'agglomérations des grains de poudre sous forme sphérique sauf pour le cas de dopage de ZnO par le nickel, on obtient une forme de barreau.
- L'analyse des poudres de ZnO pur et dopé par spectroscopie infrarouge IR nous à permis d'identifier les vibrations spécifique ainsi que les pics caractéristiques de la matrice de ZnO. La calcination des échantillons conduit à la formation de ZnO, la liaison Zn-O à été clairement observés à environs 470 cm<sup>-1</sup>.
- La spectroscopie Raman a confirmé la cristallisation des échantillons dans la structure hexagone wurtzite (l'apparition de mode de vibration à environ 437cm<sup>-1</sup>) et un pic large a été observée à environ (500–600) cm<sup>-1</sup> qui est lié très probablement avec des défauts créés après dopage par des ions Ni.
- L'analyse des spectres d'absorption optique réalisé à l'aide d'un spectromètre UV-Visible nous à permis d'estimer les gaps des poudres.

**Mots clés :** ZnO, Nano-poudres, Co- précipitation, NiO, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,DRX ,MEB, Spectroscopie IR, Absorption optique, Spectroscopie Raman

**Synthesis by Co- precipitation and characterization of zinc oxide nano-powders.  
Study of the effect of doping and calcination temperature.**

**Abstract:**

In this work pure and (Ni, Fe) doped ZnO nano-powders were prepared at room temperature using the Co-precipitation method with zinc acetate as a zinc source.

Our interest is to study the influence of the type, doping level and calcination temperature on structural and optical properties of this oxide.

Our samples were characterized by different techniques: XRD, MEB, IR, UV-visible and Raman spectroscopy.

- XRD analysis showed that all samples are polycrystalline with hexagonal structure (wurtzite), powders grains have nanometric sizes. For (Ni , Fe) doped samples, additional phases were appeared : NiO, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> respectively.
- The morphology of samples was studied by scanning electron microscopy. SEM images showed the existence of a spherical shape agglomeration, except for the case of nickel doped samples where the shape of rod.
- The analysis by infrared spectroscopy IR allowed us to identify the specific vibrations and the peaks characteristic of the ZnO matrix. Calcinations lead to the formation of ZnO, Zn- O binding was clearly observed at around 470 cm<sup>-1</sup>.
- Raman Spectroscopy confirmed the crystallization of the samples in the hexagonal (wurtzite) structure (the appearance of  $E_2^{High}$  vibration mode at about 437cm<sup>-1</sup>) and a broad peak was observed at about (500–600) cm<sup>-1</sup> which related very probably with defects created after doping by Ni ions.
- Analysis of the optical absorption spectra obtained using UV-Visible spectrometry allows us to estimate the optical band gap value.

**Key words:** ZnO, nano-powder, co-precipitation, NiO, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ,optical absorption, X-ray diffraction ,SEM, Raman Spectroscopy.

## تحضير مساحيق أكسيد الزنك بحبيبات نانومترية بطريقة الترسيب المساعد و تقصي خواصها. دراسة تأثير التطعيم ودرجة حرارة الكلسنة.

### ملخص:

في ه ذا العمل قمنا بتحضير مساحيق لأكسيد الزنك بحبيبات نانومترية نقية و مطعمة و ذلك بطريقة الترسيب المساعد في درجة حرارة الغرفة ، انطلاقا من أسيتات الزنك كمصدر للزنك. الهدف من عملنا هو دراسة تأثير الشروط التجريبية : درجة حرارة الكلسنة وتأثير نوع و نسبة التطعيم بمختلف العناصر على الخصائص البنيوية و الضوئية لهذه المساحيق. درست هذه المساحيق بعدة تقنيات و هي:

**انعراج الأشعة السينية** الذي يسمح لنا بدراسة الخصائص البنيوية من خلال أطيف الأشعة السينية التي تبين أن العينات تتبلور بالشكل السداسي و أن حبيبات كل المساحيق ذات أحجام نانومترية بالإضافة إلى ظهور أطوار ثانوية (  $ZnFe_2O_4, NiO$  ) في حالة التطعيم بالنيكل و الحديد على الترتيب. **التحليل بالمجهر الإلكتروني الماسح** بين مورفولوجيا العينات المحضرة حيث تبين الصور التي تحصلنا عليها وجود تجمعات لحبيبات المسحوق على شكل كروي ما عدا عند التطعيم بالنيكل تظهر التجمعات على شكل قضبان.

**تحليل العينات بالأشعة تحت الحمراء** سمحت بتحديد الاهتزازات المتعلقة بمختلف الروابط الموجودة في العينات النقية و المطعمة . كلسنة العينات أدى إلى تشكل أكسيد الزنك من خلال ظهور الرابطة  $Zn-O$  عند حوالي  $470cm^{-1}$  وضعف أو زوال بقية الروابط التي كانت موجودة قبل الكلسنة. **مطيافية رامان** سمحت لنا بدراسة أنماط اهتزاز الجزيئات وكذلك البنية البلورية للمسحوق. تتبلور العينات بالشكل السداسي ( حيث ظهور المنمط  $E_2^{high}$  المميز للبنية السداسية عند حوالي  $437cm^{-1}$  ) و ظهور أيضا قمة عند حوالي  $(500-600)cm^{-1}$  مرتبطة عموما بالعيوب الناتجة عن التطعيم. دراسة أطيف الامتصاص الضوئي المتحصل عليها بتقنية مطيافية فوق بنفسجي - مرئي، مكنت من تقدير تقريبي لعرض الحزمة الممنوعة .

**الكلمات المفتاحية :** أكسيد الزنك, مساحيق نانومترية, الترسيب المساعد, انعراج الأشعة السينية, مطيافية الأشعة تحت الحمراء, الامتصاص الضوئي, مطيافية رامان.