



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et  
de la Vie  
Département des Sciences de la Matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière  
Filière de Physique  
Spécialité Physique de la matière condensée

Réf. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :

**Boudiaf Yasmine**

**Rehab Warda**

Le: 25-9-2020

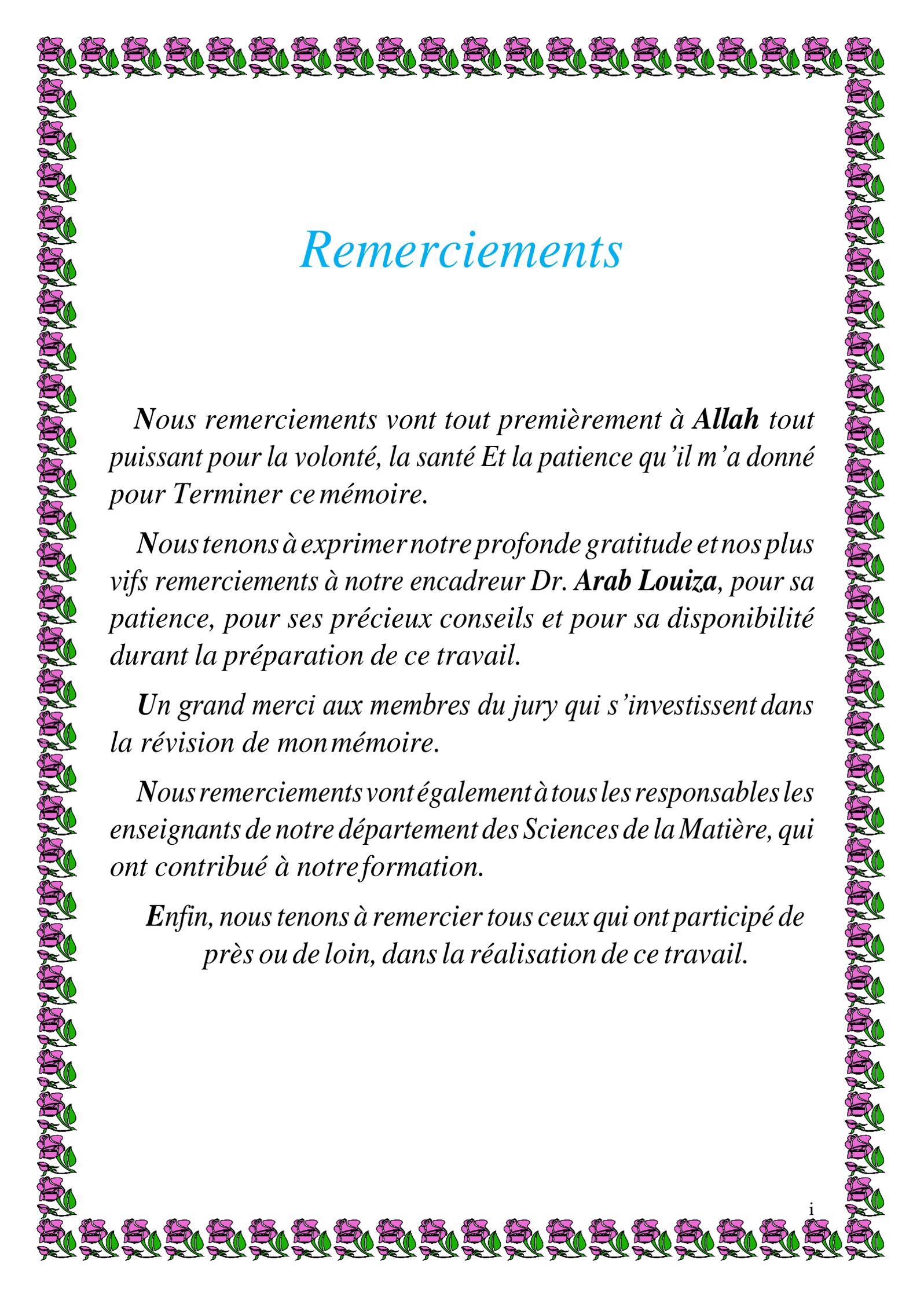
## Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO pure et dopées avec le Ga par la méthode sol-gel

---

### Jury:

Bennaceur Kheira	MCB	Université Med Khider- Biskra	Président
Arab Louiza	M.C.A	Université Med Khider- Biskra	Rapporteur
Khatatr Aicha	MAA	Université Med Khider- Biskra	Examineur

Année universitaire: 2019-2020



# Remerciements

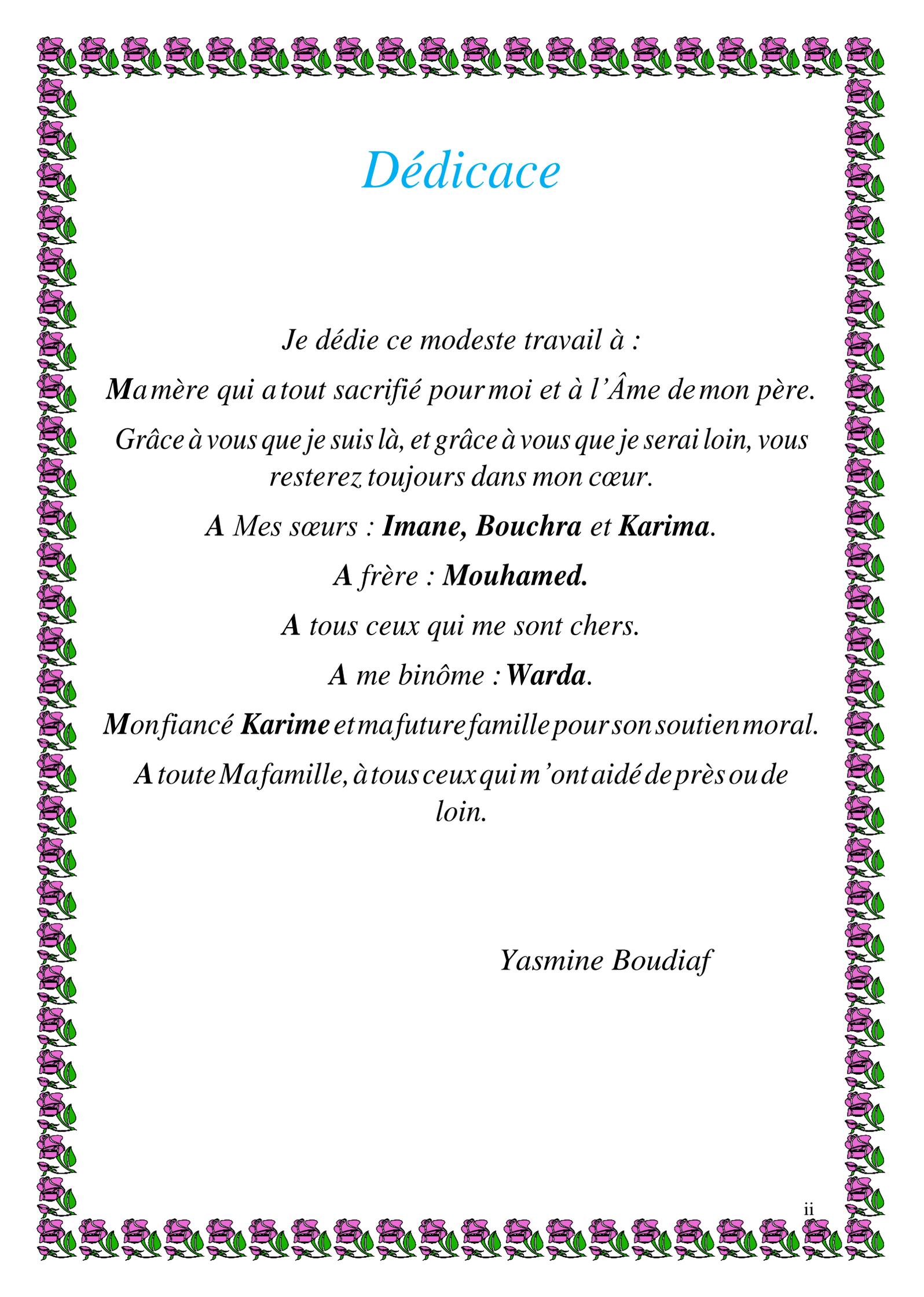
*Nous remercions tout d'abord Allah tout puissant pour la volonté, la santé Et la patience qu'il m'a donné pour Terminer ce mémoire.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos plus vifs remerciements à notre encadreur Dr. Arab Louiza, pour sa patience, pour ses précieux conseils et pour sa disponibilité durant la préparation de ce travail.*

*Un grand merci aux membres du jury qui s'investissent dans la révision de mon mémoire.*

*Nous remercions également à tous les responsables les enseignants de notre département des Sciences de la Matière, qui ont contribué à notre formation.*

*Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin, dans la réalisation de ce travail.*



# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mamère qui a tout sacrifié pour moi et à l'Âme de mon père.*

*Grâce à vous que je suis là, et grâce à vous que je serai loin, vous resterez toujours dans mon cœur.*

*A Mes sœurs : **Imane, Bouchra et Karima.***

*A frère : **Mouhamed.***

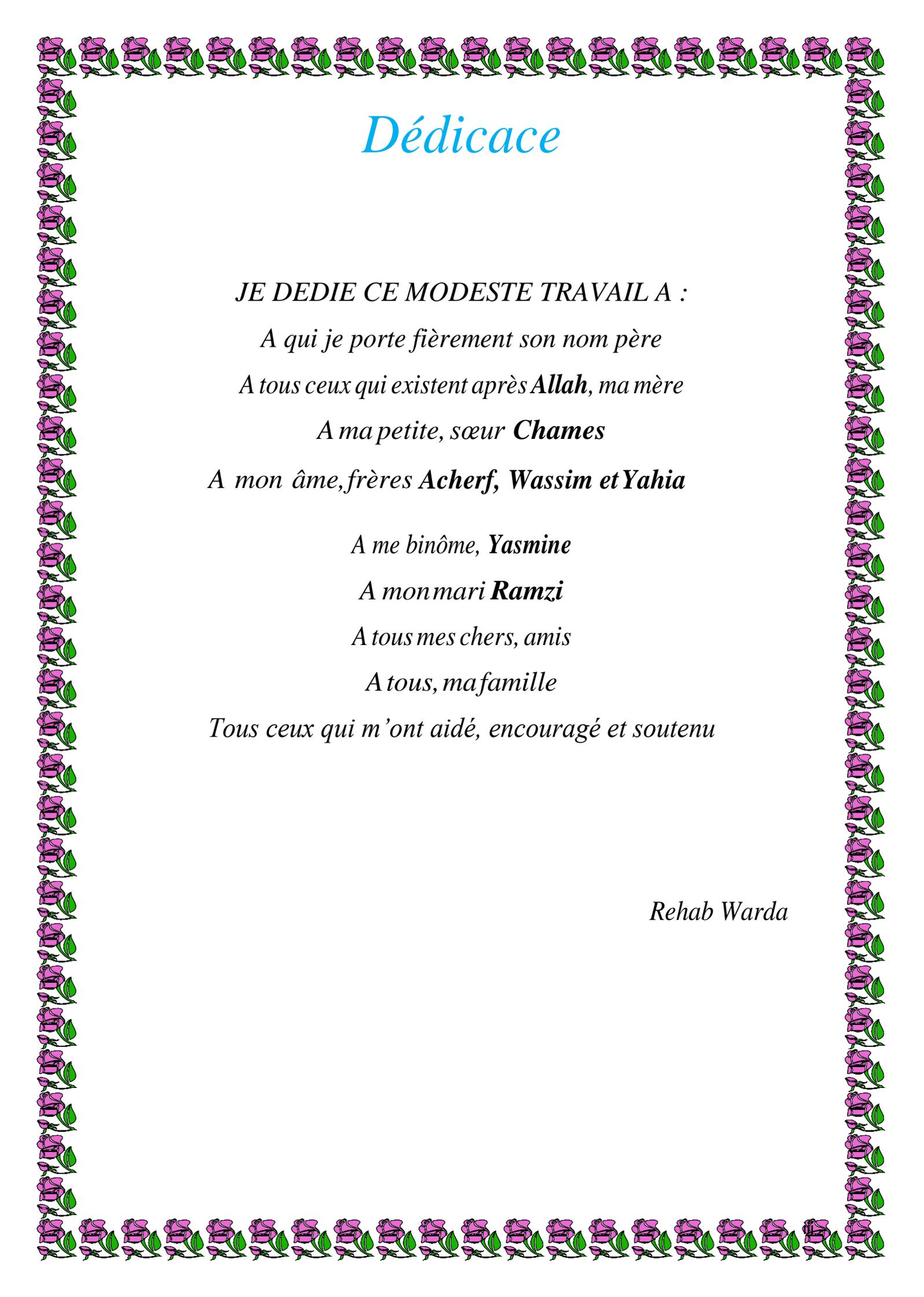
*A tous ceux qui me sont chers.*

*A me binôme : **Warda.***

*Mon fiancé **Karime** et ma future famille pour son soutien moral.*

*A toute Ma famille, à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.*

*Yasmine Boudiaf*



# *Dédicace*

*JE DEDIE CE MODESTE TRAVAIL A :*

*A qui je porte fièrement son nom père*

*A tous ceux qui existent après Allah, ma mère*

*A ma petite, sœur **Chames***

*A mon âme, frères **Acherf, Wassim et Yahia***

*A me binôme, **Yasmine***

*A mon mari **Ramzi***

*A tous mes chers, amis*

*A tous, ma famille*

*Tous ceux qui m'ont aidé, encouragé et soutenu*

*Rehab Warda*

# Table des matières

Remerciements .....	i
Dedicace .....	ii
Table des matières .....	iv
Liste des tableaux .....	vi
Liste des figure.....	vii
Introduction générale.....	1

## Chapitre I Étude Bibliographique

<b>I.1. Histoire de l'oxyde de zinc «ZnO» .....</b>	<b>3</b>
<b>I.2 L'oxyde de zinc .....</b>	<b>4</b>
I.2.1 Le ZnO massif .....	4
I.2.1.1 Propriétés structurales.....	4
I.2.1.3 Propriétés optiques.....	8
I.2.1.4 Propriétés magnétiques .....	8
I.2.1.5 Propriétés piézoélectriques (électromécaniques).....	9
<b>I.3 Nanoparticules .....</b>	<b>9</b>
I.3.1 Propriétés structurales des nanomatériaux .....	9
I.3.2 Propriétés optiques des nanomatériaux .....	10
I.3.3 Propriétés piézoélectriques des nanomatériaux.....	11
I.3.4 Propriétés électriques des nanomatériaux .....	12
I.3.5 Propriétés mécaniques des nanomatériaux .....	12
<b>I.4 Applications de l'oxyde de zinc.....</b>	<b>12</b>
I.4.1 Utilisation de poudres de ZnO.....	13
I.4.2 Utilisation de ZnO en couche mince .....	13
<b>I.5. Les principaux avantages de ZnO .....</b>	<b>14</b>

## Chapitre II Méthodes d'Elaboration et Techniques de Caractérisations des Nanopoudres de ZnO

<b>II.1 Méthodes d'élaboration des poudres d'oxyde de zinc .....</b>	<b>15</b>
<b>II.2 Histoire du procédé sol-gel .....</b>	<b>15</b>
II.2.1 Quelques définitions.....	16
II.2.2 Principes du procédé sol-gel.....	16

II.2.3 Réactions chimiques dans le procédé sol-gel.....	17
II.2.4 Description du sol-gel.....	18
II.2.5 La transition sol-gel.....	19
II.2.6 Étude du temps de gélification .....	20
II.2.7 Séchage du gel.....	20
II.2.8 Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel.....	21
II.2.8.1 Les avantages du procédé sol-gel.....	21
II.2.8.2 Les limites du procédé sol gel .....	21
<b>II.3 Elaboration des poudres de ZnO pur et dopé avec le gallium « Ga » .....</b>	<b>22</b>
II.3.1 Le Protocole expérimentale suivi.....	23
II.3.1.1 ZnO pur .....	23
II.3.1.2 ZnO dopé avec le Ga .....	24
II.3.2 Traitement de calcination.....	25
<b>II.4 Les techniques de caractérisation des poudres de ZnO élaborée .....</b>	<b>25</b>
II.4.1 Caractérisation structurale.....	25
II.4.1.1 La diffraction des rayons X .....	25
II.4.1.2 La détermination des propriétés structurales .....	28
II.4.1.2.1 La détermination de la taille des grains .....	28
II.4.1.2.2 La détermination des paramètres structuraux (a et b).....	28
II.4.2 La caractérisation optique .....	29
II.4.2.1 La Spectroscopie UV-Visible.....	29
II.4.2.1.1 Principe de fonctionnement : Spectroscopie UV-visible.....	30
II.4.2.2 Mesures des propriétés optiques.....	32
II.4.2.2.1 Détermination du coefficient d'absorption.....	32
II.4.2.2.2 Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach....	33
<b>Chapitre III Résultats et Discussion</b>	
<b>III.1 Caractérisation structurale.....</b>	<b>34</b>
III.1.1 Diffraction des rayons X.....	34
III.1.1.1 Analyse des spectres des rayons X.....	34
III.1.1.2 Calcule de la taille des grains.....	35
III.1.1.3 Calcule des paramètres structuraux de la maille élémentaire .....	36
<b>III.2 Caractérisation optique.....</b>	<b>38</b>
III.2.1 Spectres de transmittance .....	38
III.2.2 Gap optique et l'énergie du désordre ( $E_{00}$ ) .....	40
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>47</b>

**Références bibliographiques .....48**

# Liste des tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
I.1	Principales caractéristiques de la structure wurtzite du ZnO	6
II.1	Propriétés physiques et chimiques des différents précurseurs chimiques	23
II.2	Les proportions des réactifs utilisés	24
III.1	Influence du temps de gélification sur les paramètres structuraux	37
III.2	Les valeurs de l'énergie de gap $E_g$ du ZnO (commerciale pur, élaborée pur et dopée en Ga (3% ,5%,7%)).	41
III.3	Les valeurs de l'énergie du désordre du ZnO (commerciale pur, élaborée pur et dopée en Ga (3% ,5%,7%)).	44

# Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	Évolution du nombre de publications et de brevets par année de ZnO depuis 1920 jusqu'à 2011	4
I.2	Représentation schématique des structure de ZnO (a) cubique rocksalt, (b) cubique blende de zinc et (c) hexagonal wurtzite	5
I.3	Structure Wurtzite de l'Oxyde de Zinc	6
I.4	Structure de bande d'énergie de ZnO	7
I.5	Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques	9
I.6	Les différentes formes des nanostructures de ZnO obtenus par évaporation thermique de poudres	10
I.7	Variation de l'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation	11
II.1	synthèse sol-gel	16
II.2	Les deux voies du procédé sol gel	18
II.3	Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel	19
II.4	Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme selon les conditions du séchage	21
II.5	Acétate de zinc hydraté	22
II.6	Acide citrique monohydrate	22
II.7	Principe de la diffraction des rayons X	27
II.8	Image du diffractomètre : Bruker D8Advanced	27
II.9	Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X	28
II.10	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible	30
II.11	Principe de caractérisation des couches minces et des poudres avec spectrophotomètre UV-Vis	31
III.1	Diffractogramme X de ZnO [03-0891] extrait du fichier ASTM	33
III.2	Spectre DRX de nanopoudre de ZnO pure	34
III.3	Illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du Pic (100)	35
III.4	Spectre de diffraction des rayons X : pics (100) et (002)	36
III.5	Spectres de la transmittance optique de ZnO pur commerciale et élaboré	38
III.6	Spectres de la transmittance optique de ZnO élaborés dopés en Ga (3%,5%,7%)	39
III.7	Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour ZnO pur commerciale et élaboré	40
III.8	Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ pour ZnO élaborés dopés en Ga (3%,5%,7%)	40
III.9	Variation de gap optique $E_g$ en fonction de la concentration de Ga (0%,3% ,5%,7%)	41
III.10	Variation de $\text{Ln}(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ pour ZnO pur commerciale et élaboré	43

III.11	Variation de $\text{Ln}(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ pour ZnO élaborés dopés en Ga (3%,5%,7%)	43
III.12	Variation de l'énergie du désordre $E_g$ en fonction de la concentration de Ga (0%,3% ,5%,7%)	44
III.13	Variation de gap optique $E_g$ et de l'énergie du désordre ( $E_{00}$ ) en fonction de la concentration de Ga (0%,3% ,5%,7%).	44

# *Introduction générale*

**P**endant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc (ZnO)

se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur II-VI de structure cristalline wurtzite, présentant un gap direct de 3,37 eV à température ambiante, ainsi qu'une forte énergie de liaison excitoniques de 60 meV.

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

En raison de l'intérêt croissant que revêt le ZnO, nous avons choisi d'élaborer dans ce travail des nanopoudres de ZnO pur et dopé en vue d'étudier leurs propriétés. Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques et optiques, l'oxyde de zinc (ZnO) offre de nombreuses possibilités d'applications. Plusieurs équipes de recherche ont montré que l'oxyde de zinc dopé au gallium apparaitre une amélioration des propriétés optique et électrique du ZnO [1].

Ce travail se repose sur l'étude des propriétés structurales, morphologiques et optiques des nanopoudres de ZnO pur et dopé au Ga, ces propriétés qui sont le sujet de travail de plusieurs travaux de recherches dans le but explorées et exploitées ces propriétés dans la fabrication d'émetteurs dans toute la gamme du visible et en outre pour la conception d'électrodes transparentes.

Les objectifs de notre travail sont :

- L'élaboration des poudres d'oxyde de Zinc via la méthode de sol-gel.
- L'optimisation de la qualité des nanopoudres de ZnO par les études de l'influence des conditions opératoires sur les propriétés physiques des poudres.

# Introduction générale

---

- L'amélioration des propriétés physiques de ces poudres ont faisant appelle au dopage au gallium. Les poudres élaborées ont été caractérisé par la diffraction des rayons X et la Spectroscopie UV- Visible.

Notre travail de recherche est présenté dans un manuscrit structuré en trois chapitres comme suit :

Dans le premier chapitre, on a donné une définition de la notion des nanomatériaux, ensuite on a parlé des propriétés structurales, morphologiques, thermiques, thermodynamiques et optiques de quelques nanomatériaux, spécialement celles de l'oxyde de zinc. Cette partie est terminée en évoquant quelques applications de ZnO sous forme de poudre.

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

Le troisième chapitre décrit les résultats obtenus concernant les propriétés structurale et optique des nanopoudres de ZnO pur et dopé avec Ga.

*Chapitre I*  
*Étude Bibliographique*

Dans ce chapitre, on présente les propriétés importantes de l'oxyde de zinc "ZnO", en se concentrant sur le ZnO à l'échelle nanométrique et les domaines de ses applications, surtout sous forme de couche mince et de poudre. On se termine ce chapitre par citer les principaux avantages de ces matériaux.

## I.1. Histoire de l'oxyde de zinc «ZnO»

Dans le domaine de la recherche des matériaux aux propriétés semi conductrices, les premiers travaux entrepris sur le ZnO sont apparus en 1930 [2]. Les principales applications de l'oxyde de zinc sont encore aujourd'hui situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique (peintures, crèmes solaires...). Dès les années 1920, le ZnO était également utilisé en tant que transducteur dans les récepteurs des premiers radios sans fil (effet piézoélectrique). Le ZnO a été étudié de manière importante depuis le début des années 1950 avant d'être relativement délaissé dans les années 1970, pour connaître ensuite un regain d'intérêt important à partir des années 1990 en raison de ses propriétés fondamentales très attractives dans le domaine de l'optoélectronique [3,4].

Dans le domaine de l'optoélectronique, le ZnO est vu comme un concurrent direct du GaN, matériau avec lequel il partage de nombreuses propriétés tant structurales qu'électroniques. A l'heure actuelle, l'intérêt sur l'obtention des couches minces et des nanostructures du ZnO a augmenté comme le montre le nombre des articles scientifiques publiés ces dernières années (Figure I.1). Les données concernant les publications obtenues à partir du moteur de recherche « Scopus » et pour les brevets à partir de la base de données « Orbit » [5].

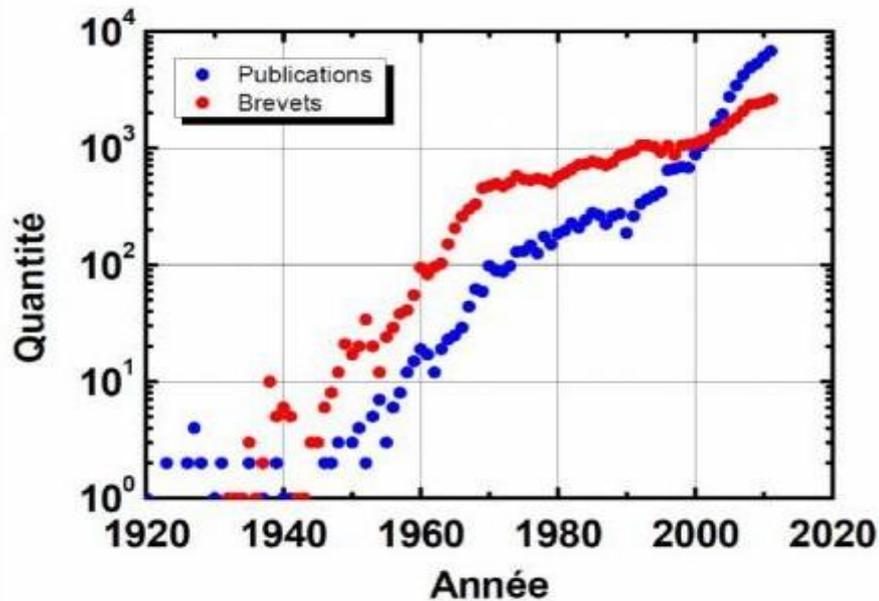


Figure I.1 Évolution du nombre de publications et de brevets par année de ZnO depuis 1920 jusqu'à 2011 [5].

## I.2 L'oxyde de zinc

Cette partie a pour objectif de présenter les principales propriétés de l'oxyde de zinc.

L'oxyde de zinc peut exister dans la nature comme une poudre ou un cristal massif [6].

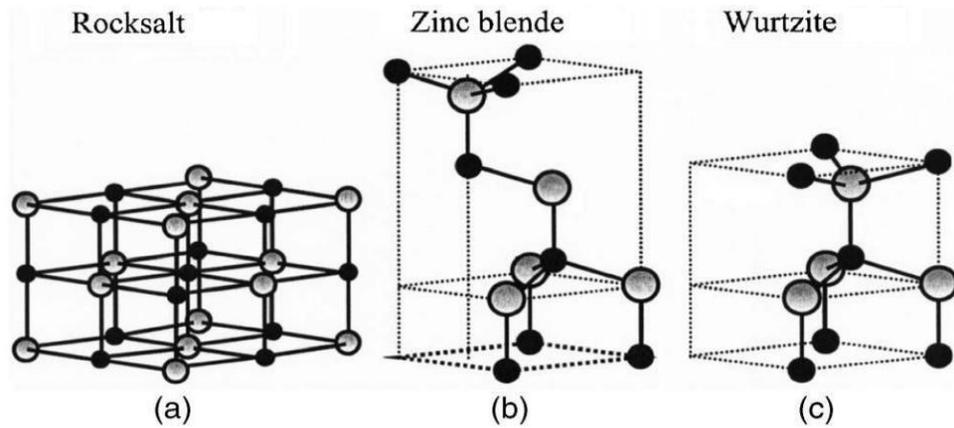
### I.2.1 Le ZnO massif

#### I.2.1.1 Propriétés structurales

##### ❖ Structure cristalline

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur qui peut cristalliser dans la structure wurtzite, blende de zinc ou encore dans la structure rocksalt NaCl, comme le montre la figure I.2 où les sphères grises représente les atomes de Zn et les noires ceux de l'oxygène [7].

Dans des conditions ambiantes, la phase plus stable thermodynamiquement est la phase Wurtzite, alors que la structure Zinc-blende du ZnO peut être stabilisée uniquement par une croissance sur des substrats cubiques et la structure rocksalt (NaCl) peut être obtenue à des pressions relativement élevées [8, 9].



**Figure I.2 Représentation schématique des structure de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique blende de zinc et (c) hexagonal wurtzite [10].**

La structure wurtzite appartient au groupe d'espace  $P63mc$ . Les ions d'oxygènes  $O^{2-}$  forment une maille hexagonale compacte dans laquelle la moitié des sites tétraédriques est occupée par les cations  $Zn^{2+}$  (Figure I.3) [7], dont les positions particulières des atomes Zn et O dans la maille sont [11] :

$O^{2-}$  :  $(0, 0, 0)$  (et ses équivalents) et  $(2/3, 1/3, 1/2)$  (à l'intérieur de la maille).

$Zn^{2+}$  :  $(0, 0, 3/8)$  (et ses équivalents) et  $(2/3, 1/3, 7/8)$  (à l'intérieur de la maille).

Le cristal de ZnO est caractérisé dans la structure wurtzite par les paramètres de maille  $a = b = 3,2499\text{Å}$ ,  $c = 5,2060\text{Å}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$  [12].

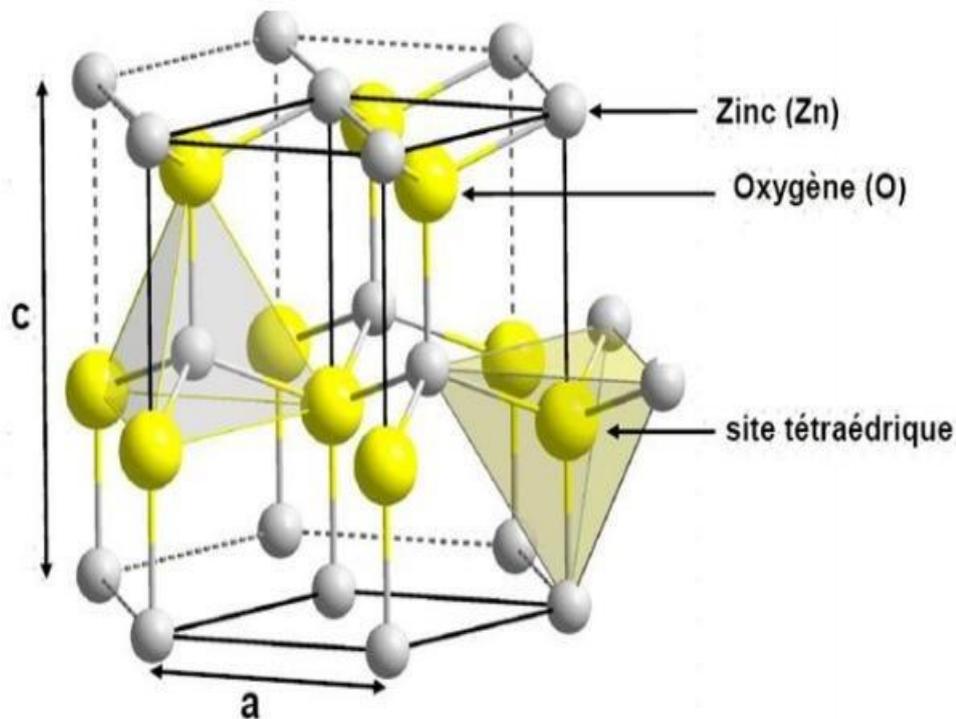


Figure I.3 Structure Wurtzite de l'Oxyde de Zinc [13].

Le tableau ci-dessous, présente un récapitulatif de quelques caractéristiques structurales de l'oxyde de zinc. Les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [14], laissant des espaces vides de rayon  $0.95\text{\AA}$ . 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 [15]. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde de zinc liées aux phénomènes de : semiconductivité, photoconductivité, luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du matériau [16].

Tableau I.1 Principales caractéristiques de la structure wurtzite du ZnO [17].

Réseau	Hexagonal Wurtzite
<b>Paramètres de maille</b>	$a=3.2499\text{\AA}$ $c=5.2060\text{\AA}$ $c/a=1.6019$
<b>Distance entre <math>O^{-2}</math> et <math>Zn^{+2}</math>, (les plus proches voisins)</b>	Suivant l'axe c $d=1.96\text{\AA}$ Pour les trois autres $d=1.98\text{\AA}$
<b>Rayon ionique pour une coordination tétraédrique</b>	<b>Liaison covalente</b>
	Zn neutre = $1.31\text{\AA}$ O neutre = $0.66\text{\AA}$ Zn <sup>+2</sup> = $0.60\text{\AA}$ O <sup>-2</sup> = $1.38\text{\AA}$



## I.2.1.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc ont été étudiées par plusieurs techniques. Elles concernent l'étude de l'absorption optique, la transmission, la réflexion, la photoluminescence ou encore le gap optique. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le visible. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion dans l'intervalle ultra-violet [21]. Les différentes ondes des photoluminescences ont été observées, elles vont du proche UV ( $\lambda=350$  nm) au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de  $\lambda=550$  nm) [22].

L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,70 et 2,20 suivant les auteurs [23,24]. L'indice de réfraction d'un semi-conducteur et surtout sa variation en fonction de la longueur d'onde sont des connaissances nécessaires pour modéliser correctement un dispositif optique utilisant ce matériau [25].

## I.2.1.4 Propriétés magnétiques

Les principaux dopants susceptibles d'améliorer les propriétés magnétiques de ZnO sont les métaux de transitions. Il a été montré que la plupart des métaux de transition peuvent être insérés dans la matrice du ZnO avec des teneurs importantes (5% à 40 % suivant l'ion inséré) [26].

Par exemple, l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice du ZnO par ablation laser, a montré un couplage ferromagnétique faible avec une température de Curie proche de l'ambiante alors que pour des couches dopées magnésium (Mn) un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence [27].

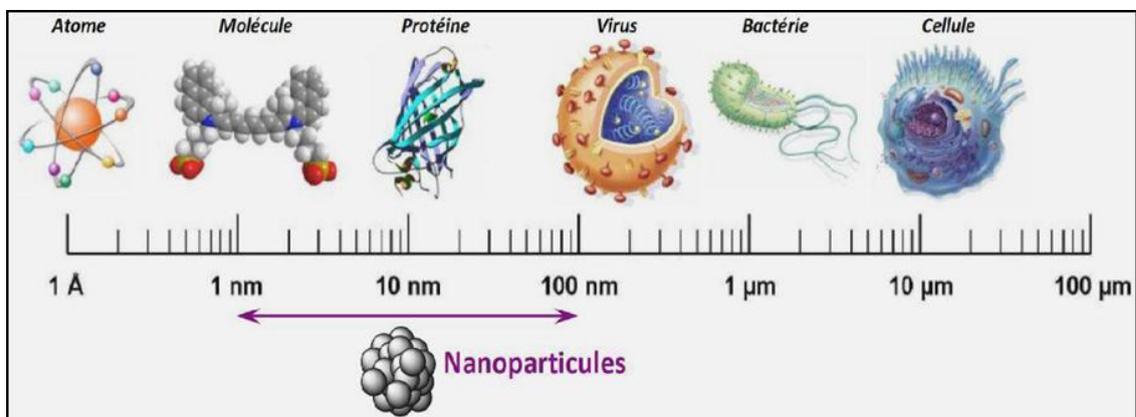
## I.2.1.5 Propriétés piézoélectriques (électromécaniques)

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semiconducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [28]), cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centro-symétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions [5]. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal [29]. C'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'applications telles que les résonateurs d'onde acoustique et les modulateurs acoustoptique.

Les coefficients piézoélectriques  $e_{31}$  et  $e_{33}$  varient respectivement autour de  $-0,52 \text{ C/m}^2$  et de  $+1,20 \text{ C/m}^2$  [30].

## I.3 Nanoparticules

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100nm. C'est un état intermédiaire entre le matériau massif et la molécule, une nanoparticule possède des propriétés chimiques et physiques originales qui résultent des effets quantiques de taille et/ou de surface. A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines (Figure 1.5) [31].



**Figure 1.5 Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques [31].**

### I.3.1 Propriétés structurales des nanomatériaux

Depuis la découverte des nano-belts d'oxydes semi-conducteurs en 2001, les nanostructures ont rapidement évolués en raison de leurs importantes applications en optique, optoélectroniques, catalyse et en piézoélectricité. Ainsi, la découverte de nouvelles structures a été réalisée par différentes techniques, nous citons par exemple : la synthèse par voie organométallique et la technique de sublimation thermique en phase vapeur-solide qui consiste à évaporer la poudre de l'oxyde à haute température.

Le ZnO constitue probablement la famille des nanostructures la plus riche de tous les matériaux, les différentes structures de nanoparticules qui ont été réalisées à partir de la poudre de ZnO sont les nanocoms, nanorings, est nanosprings. La figure I.6 montre ces nanostructures réalisées par évaporation thermique de la poudre de ZnO en contrôlant la cinétique, la température de croissance et la composition chimique de la source (poudre de ZnO) [32].

Pour la caractérisation des structures, les méthodes utilisées doivent être adaptées aux nanomatériaux. Ainsi, la structure, peut être identifiée, principalement, par diffusion aux petits angles des rayons X [33,34] et des neutrons, par diffraction des rayons X [35,36]. La microscopie électronique à transmission peut fournir des informations sur la structure, les défauts de réseau, la morphologie, la distribution de taille et la dimension des cristallites [37].

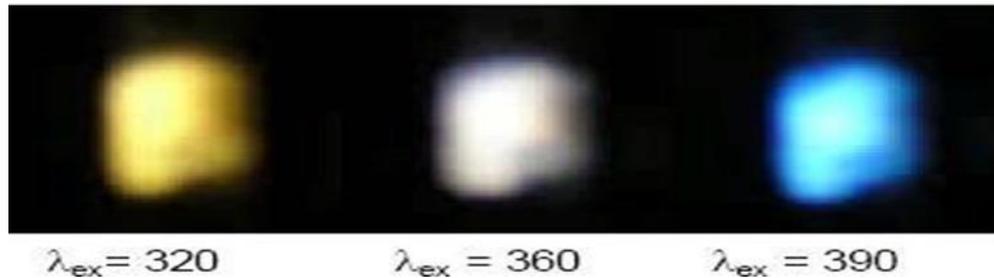


**Figure I.6 Les différentes formes des nanostructures de ZnO obtenus par évaporation thermique de poudres.**

### **I.3.2 Propriétés optiques des nanomatériaux**

Les propriétés d'émission des nanoparticules de ZnO dépendent fortement de la méthode de synthèse employée. Car ces propriétés sont associées à des défauts de surface.

L'un des aspects les plus remarquables de l'effet quantique est la dépendance des propriétés optiques de la taille des nanoparticules des semi-conducteurs quand la taille de ces derniers diminue la limite d'absorption décale vers les petites longueurs d'onde donc il y a un élargissement de la bande interdite. Si la bande interdite est comprise dans le domaine du visible les particules changeront de couleurs suivant la diminution de la taille des particules. Même chose pour la fluorescence si les particules fluorescentes dans le domaine visible [38].



**Figure I.7 : Variation de l'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation.**

L'étude des propriétés d'émission des nanoparticules et nano bâtonnets cristallins de ZnO préparés par la méthode de synthèse par voie organométallique a montré une forte influence de la forme des particules et du ligand utilisé sur les propriétés de luminescence dans le domaine du visible. Deux émissions différentes ont été observées à 580 et 440 nm associées à la présence de défauts de surface des nanoparticules. La première émission située à 580 nm correspond à l'émission jaune ayant une durée de vie de 1850 ns pour des particules de 4,0 nm. La seconde à 440 nm est observée uniquement lorsque des ligands amine sont présents [29].

### I.3.3 Propriétés piézoélectriques des nanomatériaux

Les principaux avantages de la structure wurtzite de ZnO sont l'absence de centre de symétrie et la polarité des surfaces. De ce fait la surface de ZnO peut être décrite par une alternance des plans composés d'ions  $O^{2-}$  et  $Zn^{2+}$  le long de l'axe C. L'opposition des charges ioniques produit des surfaces polaires chargées positivement (0001) de Zn et négativement (0001) de O. Ceci est à l'origine de la création de moment dipolaire et d'une polarisation spontanée le long de l'axe C [39].

La propriété piézoélectrique des nanocristaux de ZnO a été également étudiée pour leurs applications potentielles dans les systèmes nano-électromécaniques. Le coefficient piézoélectrique de nanocristaux de ZnO a été mesuré par MFA (Microscope à Force Atomique).

Le coefficient piézoélectrique de la surface (0001) des nanocristaux est beaucoup plus grand que celui de la surface (0001) à l'état massif. [39, 31].

## **I.3.4 Propriétés électriques des nanomatériaux**

Les propriétés électroniques des nanocristaux semiconducteurs sont dues à leur très faible taille qui induit un effet de confinement des excitations optiques. Les porteurs de charges générés lors de l'absorption d'un faisceau lumineux exciteur sont libres de se déplacer dans tout le cristal semiconducteur massif, par contre dans un nanocristal, ils se trouvent limités par les parois de la particule. Le confinement des excitations, en particulier de l'exciton, se traduit par deux effets [40] :

- L'apparition de transitions électroniques d'énergie discrètes au lieu de la structure de bande habituelle.
- Un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies, traduisant ainsi un élargissement du gap, au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue [41].

Les nanomatériaux possèdent une grande densité de défauts de structure (défauts ponctuels, joints de grains, dislocations,...), ce qui modifie leur structure atomique, électronique et influence les propriétés de transport de ces matériaux: conductivité électrique et diffusion atomique [42].

## **I.3.5 Propriétés mécaniques des nanomatériaux**

La plupart des propriétés des nanomatériaux dépendent des particularités de leur structure atomique. L'élaboration de la théorie des imperfections, en particulier la théorie des dislocations, est devenue incontournable dans le développement de la théorie physique de la résistance des nanomatériaux [43].

Il s'est avéré que la résistance mécanique dépend surtout des dislocations et que les faibles perturbations de la disposition des atomes du réseau cristallin modifient brusquement une propriété structurale aussi sensible à la déformation plastique que la résistance.

## I.4 Applications de l'oxyde de zinc

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

Il est un élément clé dans la fabrication industrielle de nombreux processus y compris les peintures, les cosmétiques. Le ZnO est déjà largement utilisé dans le domaine pharmaceutique, les plastiques, les piles, les appareils électriques, le caoutchouc, le savon, les textiles, les revêtements de sol pour n'en nommer que quelques-uns. Avec l'amélioration et le développement des techniques de croissance des nanostructures, des couches épitaxiales, des monocristaux et des nanoparticules de ZnO, on entre dans une ère où les dispositifs à base de ZnO seront de plus en plus fonctionnels et exotiques [44,45].

### I.3.6 Utilisation de poudres de ZnO

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petite quantité 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. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation [46].

### I.3.7 Utilisation de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semiconductrices, piézo-électriques et optiques [47], l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique.

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [48] ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [49].

Comme ils peuvent être utilisés dans des dispositifs à onde acoustique de surface (SAW) ou de volume (BAW) [50].

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettent de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [51,52].

Aujourd'hui, les couches minces de ZnO sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage de grande densité) [53].

## **I.5. Les principaux avantages de ZnO**

Le ZnO présente beaucoup d'avantages par rapport aux autres semi-conducteurs dont [54,55] :

- Non polluant et abondant sur terre.
- Effet piézoélectrique élevé ( $e_{33} = 1,2 \text{ C.m}^{-2}$ ). Parmi le plus haut de tous les Semi-conducteurs.
- Conductivité thermique élevée de  $0,54 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (comparés à 0,5 pour la GaAs).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.
- Les composant du ZnO sont non toxiques (contrairement par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production.
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K).

*Chapitre II*

*Méthodes d'Elaboration et*

*Techniques de Caractérisations des*

*Nanopoudres de ZnO*

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons quelques techniques expérimentales de l'élaboration des nanopoudres. De notre part nous développerons dans ce qui suit le procédé que nous avons adopté pour notre étude, le procédé sol-gel utilisé pour la préparation des poudres de ZnO pures et dopée.

La deuxième partie de ce chapitre est consacré au développement des techniques de caractérisation des poudres utilisées : la diffraction des rayons X et la UV-Visible pour analyser les propriétés structurales, optique et électrique des poudres de ZnO élaborées.

## **II.1 Méthodes d'élaboration des poudres d'oxyde de zinc**

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration du ZnO parmi lesquelles on citera le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [56, 57], le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [24, 58], l'ablation laser [59] et la pulvérisation cathodique [60]. Ces méthodes permettent de faire des dépôts de bonne qualité mais elles nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien des infrastructures. Cependant d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées récemment tel que : la méthode sol-gel [61], la méthode électrochimique [62] et le procédé de spray pyrolyses [63].

En ce qui suit, on se concentre sur la méthode sol gel, qui est la méthode adoptée pour préparer des nanopoudres de ZnO pures et dopées.

## **II.2 Histoire du procédé sol-gel**

La première polymérisation sol-gel est réalisée par M. Ebelmen [64, 65] qui décrit dès 1845 la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide. La technique de la polymérisation sol-gel ne sera reprise industriellement qu'en 1939, par la firme allemande Schott Glaswerke [66], afin de recouvrir par trempage des récipients en verre. L'industrie s'intéresse alors à la réalisation de couches minces par voie sol-gel ce qui permet d'éviter le problème des fissurations observées lors du séchage de gels plus denses.

### **II.2.1 Quelques définitions**

#### **❖ Sol**

Le sol est l'abréviation du mot solution, qui est une suspension colloïdale (le terme colloïdal indique que la taille des particules solides est comprise entre 1 et 1000 nm) [67]. La solution est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent.

## Chapitre II Méthodes d'Elaboration et Techniques de Caractérisations des Nanopoudres de ZnO

La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution [68].

### ❖ Gel

Le gel est défini comme étant une structure tridimensionnelle renfermant du solvant de sorte que, macroscopiquement, le milieu semble monophasé. Cet état résulte de l'agrégation des particules et ce phénomène est dû aux collisions de ces dernières à la suite de leur mouvement brownien. Les agrégats formés emprisonnent le solvant dans un réseau en trois dimensions. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal et si le réseau est constitué de macromolécules, le gel est dit polymérique (Le terme polymère désigne une molécule de masse moléculaire élevée généralement organique ou semi-organique. Une macromolécule constituée d'un enchaînement d'un grand nombre d'unités de répétition, d'un ou de plusieurs monomères, unis les uns aux autres par des liaisons covalentes) [69].

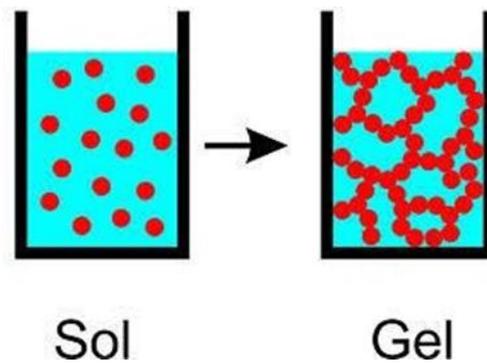


Figure II.1 synthèse sol-gel [70].

### II.2.2 Principes du procédé sol-gel

Ce procédé est utilisé typiquement pour préparer des oxydes métalliques via l'hydrolyse des précurseurs métalliques utilisés comme réactifs en aboutissant à l'hydroxyde correspondant. La condensation de ces hydroxydes par élimination de l'eau produit un réseau d'hydroxyde métallique. Lorsque l'ensemble des fonctions hydroxydes est lié, la gélification est achevée et un gel poreux est obtenu. L'élimination des molécules de solvants et un séchage approprié du gel permet l'obtention d'une poudre ultrafine de l'hydroxyde métallique. Des traitements thermiques ultérieurs de cet hydroxyde métallique donne une poudre ultrafine correspondant à l'oxyde métallique souhaité [71].

## II.2.3 Réactions chimiques dans le procédé sol-gel

L'élaboration des réseaux d'oxydes par procédé sol-gel se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir des précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques :  $M(OR)_n$  où  $M$  est un métal de degré d'oxydation  $n$  et  $OR$  est un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotonné [72].

Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette propriété de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques [73].

La polymérisation se déroule en deux étapes: l'hydrolyse et la condensation. Et en remplaçant le nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydrolysées  $XOH$ . L'équation suivante est la réaction générale pour l'hydrolyse et la condensation ou la gélification :



❖ **Réaction l'hydrolyse** : cas où  $X=H$ ,  $n=1$  et  $x=1$



Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives  $M-OH$ . Il s'agit de la conversion de fonctions alcoxy en fonctions hydroxy. La solution ainsi obtenue est appelée sol.

❖ **Réaction de condensation** : cas où  $X=M$  et  $n=1$  et  $x=1$

Elle consiste à la conversion des fonctions hydroxy  $M-OH$  en espèce  $M-O-M$ . Cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation (formation des ponts oxo par réactions d'oxalation) avec élimination d'eau ou d'alcool :



# Chapitre II Méthodes d'Elaboration et Techniques de Caractérisations des Nanopoudres de ZnO

## II.2.4 Description du sol-gel

L'appellation sol-gel est une contraction des termes "solution-gélification". Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelé "sol". Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable [72].

Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gélifications ou point de gel. Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont :

- ❖ **Voie colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques en solution aqueuse. Cette voie est moins chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- ❖ **Voie polymérique** : obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement couteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

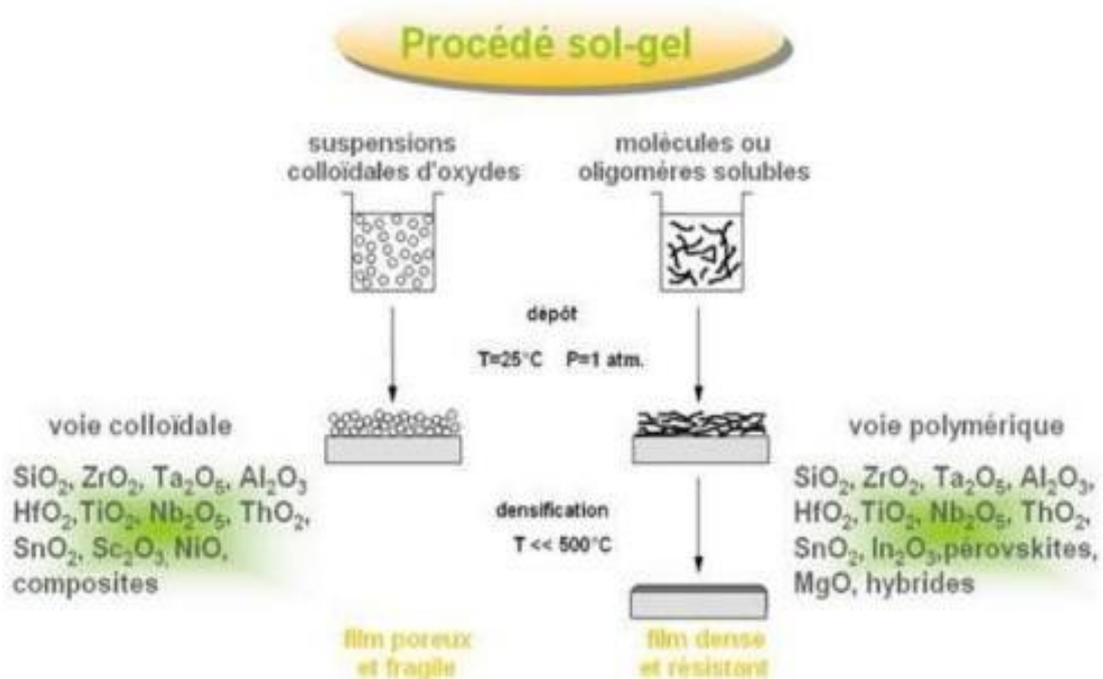


Figure II.2 Les deux voies du procédé sol gel [74].

## Chapitre II Méthodes d'Elaboration et Techniques de Caractérisations des Nanopoudres de ZnO

La synthèse par les deux voies suit les mêmes étapes : le processus est initié par l'hydrolyse du précurseur qui permet l'obtention de groupes M-OH. Cette réaction est suivie de condensations qui conduisent à la formation de liaisons M-O-M.

### II.2.5 La transition sol-gel

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

Au cours de la polymérisation, il y a une création d'amas polymériques dont la taille croît avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie c'est-à-dire la taille du récipient la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol-gel, figure (II.4).

A partir de ce point les amas continuent à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petit. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. Le temps nécessaire à l'obtention du gel après l'ajout d'eau est appelé temps de gélification ( $t_g$ ) [75].

Cette structure contient des masses liquides emprisonnées [76]. L'élimination de ce liquide est faite en évaporation par séchage.

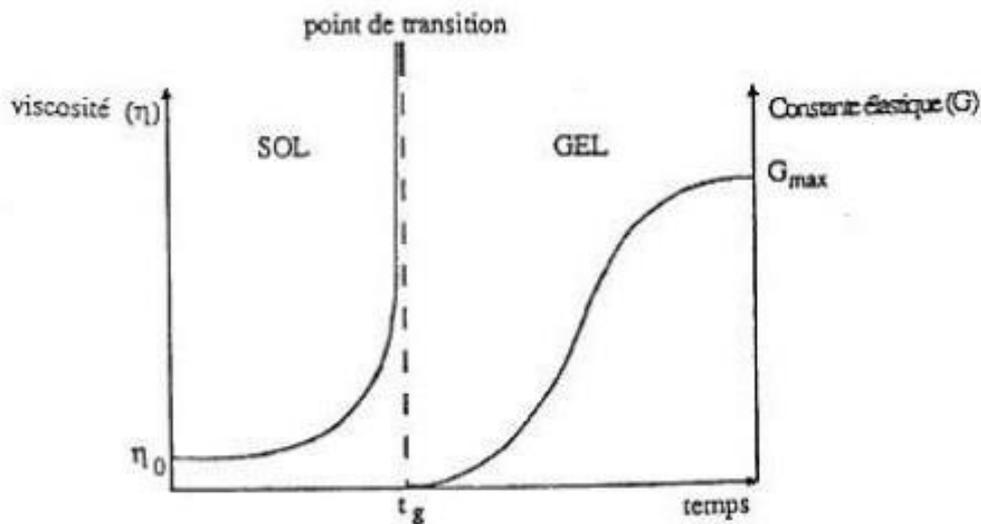


Figure II.3 Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel [42].

## II.2.6 Étude du temps de gélification

Le temps de gélification noté  $t_g$  peut varier de façon importante en fonction de la composition initiale. Il peut être déterminé expérimentalement en observant optiquement la viscosité du sol. Le temps de gélification  $t_g$  varie fortement d'un échantillon à un autre, allant de quelques heures à plusieurs dizaines d'heures à 70°C. Il diminue avec la dilution de l'échantillon.

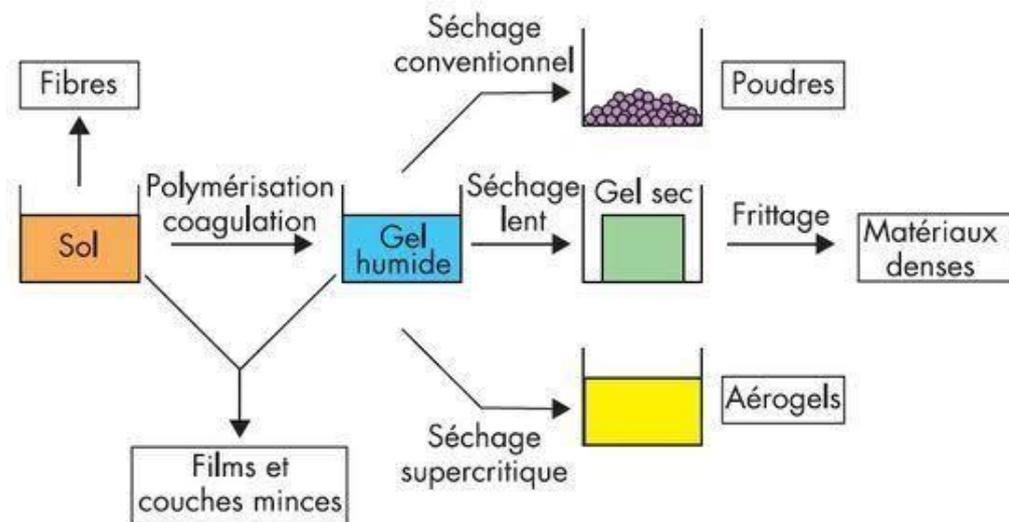
Comme nous pouvons facilement nous en douter, le temps de gélification dépend de la température d'incubation. L'augmentation de la température produit une diminution de  $t_g$  et vice versa. L'étude de  $t_g$  à différentes températures peut être utilisée pour calculer l'énergie d'activation apparente du processus de percolation des agrégats ou gélification. Si la gélification est contrôlée cinétiquement [77].

## II.2.7 Séchage du gel

Une fois la solution est gélifiée, le matériau subit au séchage, ce dernier entraîne un rétrécissement du volume. Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

❖ **Xérogel** : Séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%. L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

❖ **Aérogel** : séchage en conditions critiques; dans un autoclave sous pression levée ; n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage d'un sol au gel, dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et des films de divers supports par trempage ou vaporisation. Les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels (figure II.5).



**Figure II.4 Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme selon les conditions du séchage [70].**

## II.2.8 Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

### II.2.8.1 Les avantages du procédé sol-gel

- Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau. [78,74]

### II.2.8.2 Les limites du procédé sol gel

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- Manipulation d'une quantité importante de solvants.
- L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées

# Chapitre II Méthodes d'Elaboration et Techniques de Caractérisations des Nanopoudres de ZnO

subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court-circuit lors des tests électriques [79, 80].

## II.3 Elaboration des poudres de ZnO pur et dopé avec le gallium « Ga »

L'objectif de notre travail est l'élaboration des poudres d'oxyde de zinc pure et dopées avec le gallium en utilisant la méthode chimique sol-gel.

Pour la préparation des poudres de ZnO on a utilisé les précurseurs chimiques suivants :

- ❖ **Acétate de zinc dihydraté** : c'est un alkoxyde, sa décomposition conduit à des particules d'oxyde de zinc, qui est représenté sur la figure II.6.
- ❖ **Acide citrique monohydrate** : joue le rôle d'un catalyseur et défloculation pour maintenir les particules en suspension, qui est représenté sur la figure II.7.
- ❖ **Nitrate de gallium (III)** : c'est une source du dopant gallium «Ga»
- ❖ **Ethylène glycol** : utilisé comme un solvant.



Figure II.5 Acétate de zinc hydraté.



Figure II.6 Acide citrique monohydrate.

Le tableau (II.1) représente les propriétés physiques et chimiques de différents produits chimiques utilisés dans ce travail.

## Chapitre II Méthodes d'Elaboration et Techniques de Caractérisations des Nanopoudres de ZnO

**Tableau II.1 Propriétés physiques et chimiques des différents précurseurs chimiques.**

Produit chimique	Acétate de zinc hydraté	Acide citrique Monohydrate	Nitrate de gallium (III)	Ethylène glycol
Masse Molaire (g/mol)	219.51	210.14	255.73	62.07
Point de fusion (°C)	Décomposition à 237 (hydrate perdre l'eau à 100)	153	29.76	-13
Densité (g/Cm3)	1.735	1.655	1.29	198
Formule chimique	$C_4H_6O_4Zn.2H_2O$	$C_6H_8O_7.H_2O$	$Ga_3NO_9H_2O$	$C_2H_6O_2$
Apparence	Solid blanc	Cristaux blancs, faiblement déliquescents	Poudre cristalline blanche	Liquide incolore, Visqueux inodore

### II.3.1 Le Protocole expérimentale suivi

La préparation des nanopoudres nécessite un contrôle des conditions expérimentales, Les paramètres importants sont :

- ❖ La concentration des précurseurs chimiques.
- ❖ La température du bain.
- ❖ La durée de la formation du gel.
- ❖ La température de la calcination 500°C.
- ❖ La durée de la calcination.

#### II.3.1.1 ZnO pur

Nous avons préparé des poudres de nanoparticules de ZnO pur par la méthode sol gel. Nos expériences ont été réalisées en portant dans un bain d'huile chauffé à une température de 130°C, bien fixée, deux béchers en verre différents, dans l'un d'eux on a mis une concentration  $C_1 = 0.3 \text{ mol/l}$  d'acétate de zinc dissous dans un volume  $V = 60 \text{ ml}$  de l'éthylène- glycol (AZ), et dans l'autre une concentration  $C_2 = 5 \text{ mol/l}$  d'acide citrique dissous aussi dans un volume  $V = 60 \text{ ml}$  de l'éthylène glycol (AC). La manipe est sous mis à une agitation magnétique pour assurer l'homogénéité de la température dans toute la solution. On note que pour ces conditions, on a basé sur des études précédentes [42].

## Chapitre II Méthodes d'Elaboration et Techniques de Caractérisations des Nanopoudres de ZnO

Après la dissolution totale des précurseurs et la stabilisation de la température du bain de huile on a mélangé les deux solutions, en ajoutant goutte à goutte la solution de (l'acide citrique + éthylène glycol) à la solution (acétate de zinc + éthylène glycol). La solution a été maintenue à la même température 130°C jusqu'à la l'évaporation totale des gazes dégagés (vapeur d'eau et acide acétique). Après 6 heures, on a obtenu un gel transparent et homogène.

Dans une nacelle de céramique, on a soumis le gel obtenu à la calcination dans un four à l'air afin d'éliminer toutes fonctions organiques qui peuvent être présentés dans le gel (acide acétique, eau...). A la fin de l'expérience, une poudre fine a été obtenue.

### II.3.1.2 ZnO dopé avec le Ga

Les mêmes étapes de préparation de ZnO non dopé (ZnO pur) ont été suivies pour la préparation de ZnO dopé avec le Ga. Nous avons dissous l'acétate de zinc dans l'éthylène glycol en ajoutant une quantité de la source de gallium : nitrate de gallium (III).

Le tableau II.2 représente les conditions expérimentales pour la préparation de poudres ZnO pur et dopés.

**Tableau II.2 Les proportions des réactifs utilisés.**

Concentration C1(AZ) mol/l	0.3	0.3	0.3	0.3
Concentration C2(AC) mol/l	5	5	5	5
Pourcentage du dopant d'Ga%	0	3	5	7
Rapport des concentrations C1/C2	0.06	0.06	0.06	0.06
Temps de gélification tg (h)	6	6	6	6
Température de gélification T <sub>g</sub> °C	130	130	130	130
Température de calcination T <sub>c</sub> °C	500	500	500	500

## II.3.2 Traitement de calcination

La calcination est une opération qui consiste à transformer le gel en une poudre par élimination de toutes traces de fonctions organiques et de vapeurs d'eau.

Le traitement thermique a été réalisé dans un four à température maximale 1100°C.

Le cycle thermique suivi est composé d'un seul palier de 4 heures à 500°C avec une vitesse de montée et descente de 5°C /min.

## II.4 Les techniques de caractérisation des poudres de ZnO élaborée

Dans ce paragraphe nous détaillerons les principales techniques de caractérisation de surface utilisées. Nous verrons à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation de nos échantillons.

Dans ce but nous avons caractérisé les poudres d'oxyde de zinc, par différentes techniques:

- La diffraction des rayons X (DRX) qui a permis d'étudier la structure cristalline et des poudres élaborées et de déterminer les paramètres de maille.
- La spectroscopie UV-visible pour étudier les paramètres optiques de l'oxyde de zinc.

### II.4.1 Caractérisation structurale

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

#### II.4.1.1 Diffraction des rayons X

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. Elle permet d'identifier facilement les phases cristallisées présentes par comparaison avec des bases de données, aussi elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau [80].

# Chapitre II Méthodes d'Elaboration et Techniques de Caractérisations des Nanopoudres de ZnO

---

## a. Principe de la diffraction des rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0.01 et 10 Å, mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est [0.1-10] Å.

La surface de l'échantillon est irradiée avec un faisceau de rayons X qui a un angle de  $2\theta$  avec le faisceau incident, un détecteur de RX reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son intensité qui doit être envoyée à un ordinateur qui va traiter les données et nous donne un diffractogramme, seuls les plans réticulaires parallèles a la surface de l'échantillon diffractent en certaines directions suivant la loi de Bragg [81]:

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

Avec:

- $d_{hkl}$  représente la distance inter-réticulaire des plans cristallins.
- $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident.
- $n$  est un nombre entier qui représente l'ordre de la diffraction.
- $\theta_{hkl}$  représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

La loi de Bragg dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille des plans de distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence  $\theta_{hkl}$  [82].

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatiques (de longueur d'onde  $\lambda$ ) interagit avec un matériau métallique, une partie du faisceau est diffusée par les atomes du cristal, c'est-à-dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Pour que l'intensité du rayonnement X réémis soit observable, il faut que les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal soient en phase et forment ainsi un faisceau diffracté Comme il est illustré à la figure II.8 [32].

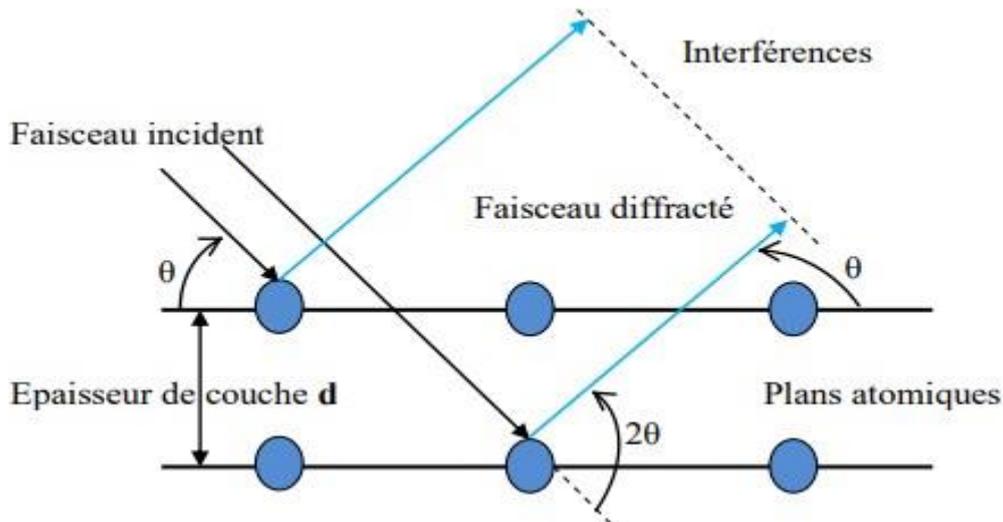


Figure II.7 Principe de la diffraction des rayons X.

**b. Le principe de fonctionnement du diffractomètre**

Le diffractomètre est constitué de trois éléments fondamentaux

- La source du rayonnement (tube à rayons X).
- Le porte échantillon (goniomètre).
- Le système de détection.

Pour caractériser nos échantillons de poudre de ZnO nous avons utilisé un diffractomètre de type Bruker D8 Advanced (Figure II.9).



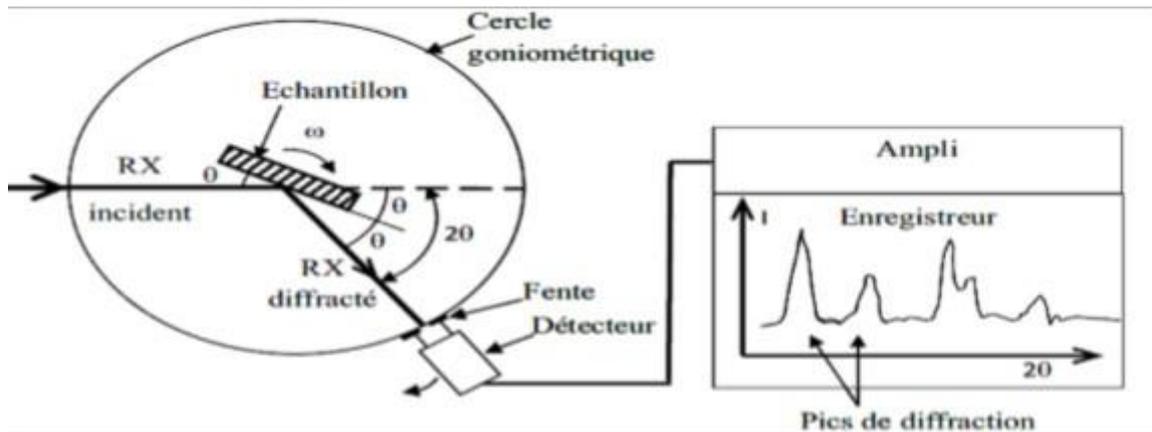
Figure II.8 Image du diffractomètre : Bruker D8Advanced.

## Chapitre II Méthodes d'Elaboration et Techniques de Caractérisations des Nanopoudres de ZnO

La source du Rayons X est, dans ce dispositif, un tube en cuivre de rayonnement  $K\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$  [83].

Dans ce type de diffractomètre la source des rayons X est fixe alors que le détecteur est animé d'un mouvement de rotation de vitesse  $2\omega = 2d\theta/dt$ .

Le détecteur donc tourne d'un angle  $2\theta$  tandis que le goniomètre qui porte l'échantillon tourne d'un angle  $\theta$  comme le montre la figure (II.10).



**Figure II.9** Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

Le dépouillement se fait à l'aide des fiches (ASTM) contenant la structure cristalline de chaque matériau avec l'ensemble des raies (en fonction de l'angle  $\theta$ ) et leurs intensités relatives [84].

### II.4.1.2 La détermination des propriétés structurales

Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites. Plusieurs paramètres peuvent affecter de manière considérable à la largeur des pics de diffraction, les contraintes est l'un de ces paramètres.

#### II.4.1.2.1. La détermination de la taille des grains

La taille des gains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des Spectres des diffractions. Afin de s'assure de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Scherrer [81, 85].

$$\Phi(nm) = \frac{0.9\lambda(nm)}{B(rad) \cos \theta} \quad (II.2)$$

Où:

- $\phi$  la taille des grains.
- $\lambda$  la longueur d'onde de diffraction.
- $\delta$  la largeur à mi-hauteur exprimé en radian.
- $\theta$  la position du pic

## II.4.1.2.2 La détermination des paramètres structuraux (a et b)

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S. et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance réticulaire d donnée par la formule de Bragg ci-dessous. Or nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (h, k, l) et la distance inter-réticulaire d'intervenant les paramètres de maille de l'échantillon [86].

Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée sous la forme suivante [87] :

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

a et c étant les paramètres de la maille élémentaire.

## II.4.2 La caractérisation optique

Les méthodes optiques permettent de déterminer un certain nombre de paramètres optiques. Elles présentent un avantage sur les méthodes électriques dans notre objectif.

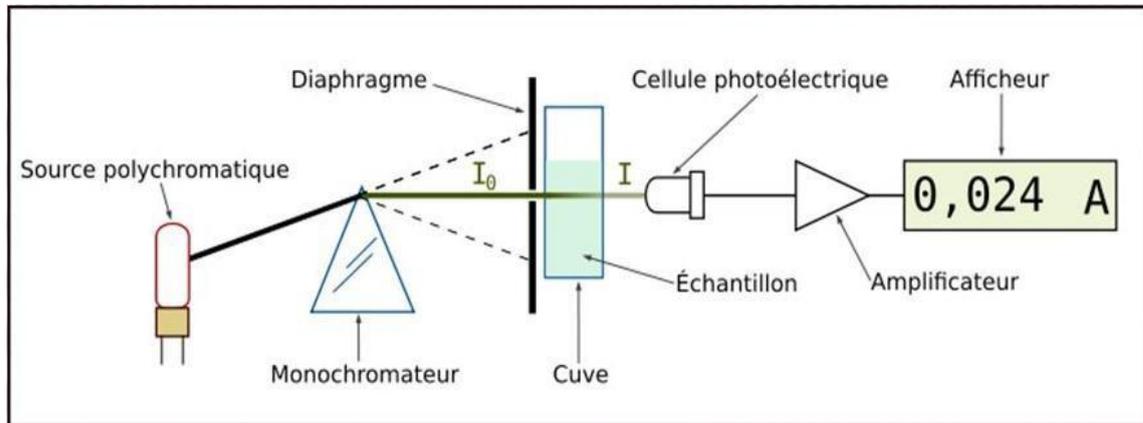
### II.4.2.1 La Spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde dans lequel les mesures sont faites. On peut distinguer les domaines : ultraviolet, visible, infrarouge et micro-onde [88].

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à un seul faisceau, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la Figure (II.11), par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-Visible (200-800nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film et de déterminer ses caractéristiques optiques : le seuil

## Chapitre II Méthodes d'Elaboration et Techniques de Caractérisations des Nanopoudres de ZnO

D'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [18].



**Figure II.10 Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.**

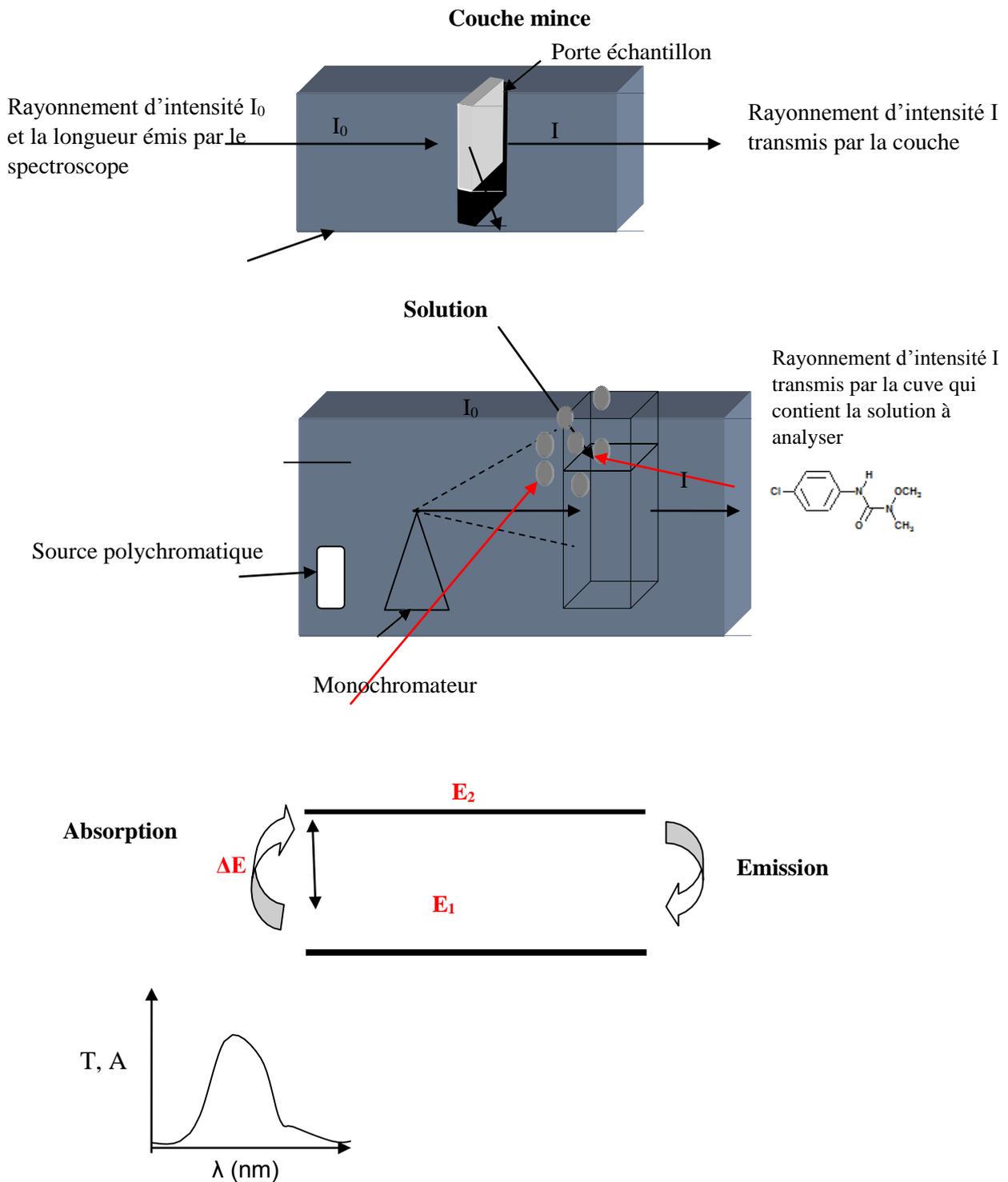
A partir des spectres d'absorption optique on peut estimer la valeur du gap optique avec la méthode de la seconde dérivée [32].

### II.4.2.1.1 Principe de fonctionnement : Spectroscopie UV-visible

L'échantillon à analyser (Poudre, couche mince, céramique ou solution) est traversé par un rayonnement lumineux de longueur d'onde allant de 100-800 nm (Gamme donnée par la spectroscopie UV-Visible). Les photons issus du rayonnement transfèrent aux composés analysés une énergie qui excite les molécules, atomes ou ions traversés. Ainsi une partie du rayonnement incident est absorbé.

Des porte-échantillons spécifiques permettent l'étude des solutions liquides ou de couches minces déposées sur substrat transparent.

# Chapitre II Méthodes d'Elaboration et Techniques de Caractérisations des Nanopoudres de ZnO



**Figure II.11 Principe de caractérisation des couches minces et des poudres avec spectrophotomètre UV-Vis**

L'interaction électromagnétique caractérise l'aptitude d'un édifice atomique à voir son énergie modifiée par l'action d'un rayonnement électromagnétique. Soit un système atomique pouvant être caractérisé par deux niveaux énergétiques quantifiés  $E_1$  et  $E_2$  (avec arbitrairement  $E_1 < E_2$ ).

# Chapitre II Méthodes d'Elaboration et Techniques de Caractérisations des Nanopoudres de ZnO

Si le rayonnement électromagnétique permet de passer du niveau E1 au niveau E2, le système doit acquérir de l'énergie. On parle alors d'absorption. A contrario, le passage du niveau E2 au niveau E1 conduit à une libération d'énergie, il s'agit d'émission. L'absorption ou l'émission d'énergie se fait alors sous forme d'onde électromagnétique, dont l'énergie dépend fortement de l'ordre de grandeur de la différence d'énergie entre les deux états, notée  $\Delta E$ , et donc intrinsèquement de la nature des niveaux concernés.

Lorsque la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité  $I_0$ . Comme il est expliqué précédemment, elle en diffuse une partie et absorbe l'autre. L'intensité ( $I$ ) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial ( $I_0$ ).

A partir de ces intensités on définit l'absorbance  $A$  :  $A = \text{Log } I_0/I$

**Etapas de mesure** : « exemple solution dans une cuve »

On dissout la solution (contient des substances) à analyser dans un solvant approprié (généralement eau distillée si on a une poudre). La solution obtenue est versée dans une cuve destinée à être placée dans le spectroscope. Afin de ne pas fausser les mesures, la cuve et le solvant choisis ne doivent pas absorber les rayonnements émis par le spectroscope.

Les faces de la cuve placée dans le faisceau UV-visible (comme indiquée dans le schéma) doivent être parfaitement propres et exemptes de rayures. En versant le mélange dans la cuve, il faut également s'assurer qu'aucune bulle ou impureté pouvant impacter le rayonnement incident ne soit présentes. En fin le logiciel dédié à l'appareil permet de commander l'analyse voulue (longueur d'onde, nombre de mesures) et restitue le résultat (spectre, valeurs d'absorbance...) en quelques secondes.

## II.4.2.2 Mesures des propriétés optiques

### II.4.2.2.1 Détermination du coefficient d'absorption

Les mesures de transmission optique ont été effectuées dans la gamme de longueurs d'ondes de 200 nm à 800 nm pour déterminer certaines grandeurs optiques de nos échantillons de ZnO pur et dopé avec le Ga à différentes concentrations.

La relation de Bouguer-Lambert-Beer [89] a été utilisée pour déterminer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ).

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.4})$$

Où  $T$  (%) est la transmission optique,  $d$  désigne l'épaisseur de la cuvette, pour une cuvette standard  $d=1$  cm.

Dans le cas où la transmission  $T$  est exprimée en (%), le coefficient d'absorption est donné par la formule:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T\%}\right) \quad (\text{II.5})$$

### II.4.2.2 Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

Pour un gap direct d'un semi-conducteur telle que le ZnO, le coefficient d'absorption  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap  $E_g$  selon l'équation suivante [90,91]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B (h\nu - E_g) \quad (\text{II.6})$$

Où

$B$  est une constante,  $E_g$  est l'énergie du gap optique (eV),  $h\nu$  est l'énergie d'un photon (eV).

La valeur du gap optique  $E_g$  est déduite de la courbe de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie du photon  $E = h\nu$  (eV)  $= hc/\lambda = 1240/(\lambda \text{ (nm)})$  et en prolongeant de la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses.

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach, D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [92]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (\text{II.7})$$

En traçant  $\ln\alpha$  en fonction de  $h\nu$ , on peut accéder à la détermination de la valeur de  $E_u$  ou  $E_{00}$  :

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) - \frac{h\nu}{E_u} \quad (\text{II.8})$$

*Chapitre III*  
*Résultats et Discussion*

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus pour les nanopoudres d'oxyde de zinc (ZnO) purs et dopés avec le gallium élaborés par la méthode chimique sol-gel.

Les résultats de cette étude sont obtenus par différentes méthodes de caractérisations: la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude des propriétés structurales et pour avoir une idée sur l'effet des contraintes dues au dopage autres éléments intervenant lors de la preparation. La spectrophotometre UV-Vis pour déterminer les propriétés optique du ZnO pur et dopés au gallium tel que l'énergie du gap et l'énergie d'Urbakh.

### III.1 Caractérisation structurale

#### III.1.1 La diffraction des rayons X

Le travail réalisé dans ce mémoire est basé sur des travaux précédent du docteur L. Arab [42] et sous sa permission on a présenté les spectres DRX de ZnO pur dans ce manuscrit.

##### III.1.1.1 Analyse des spectres des rayons X

La diffraction des rayons X constitue une empreinte de chaque matériau. L'identification du matériau et de la structure est effectuée par une comparaison des spectres obtenus avec les données d'une base de données nommées ASTM (American Society of Testing Matériaux) figure (III-1).

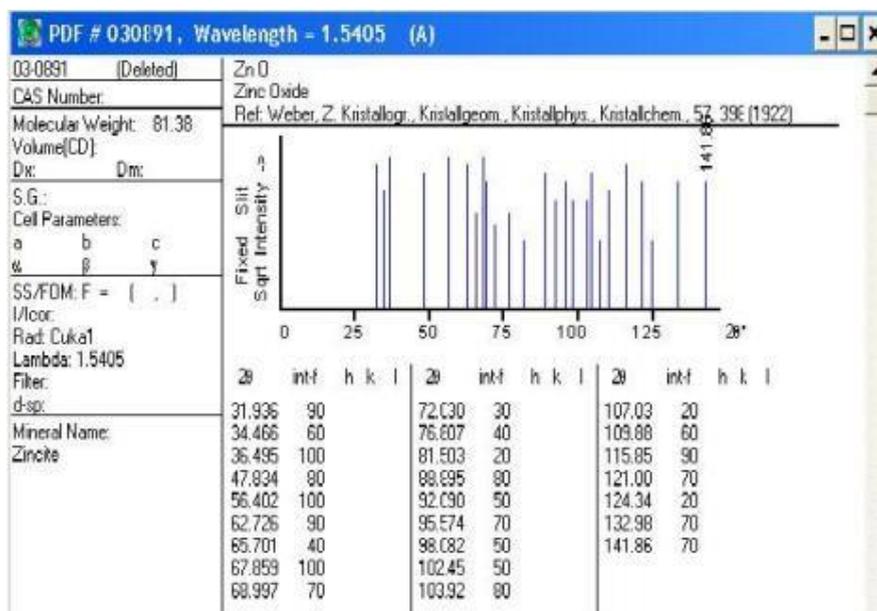
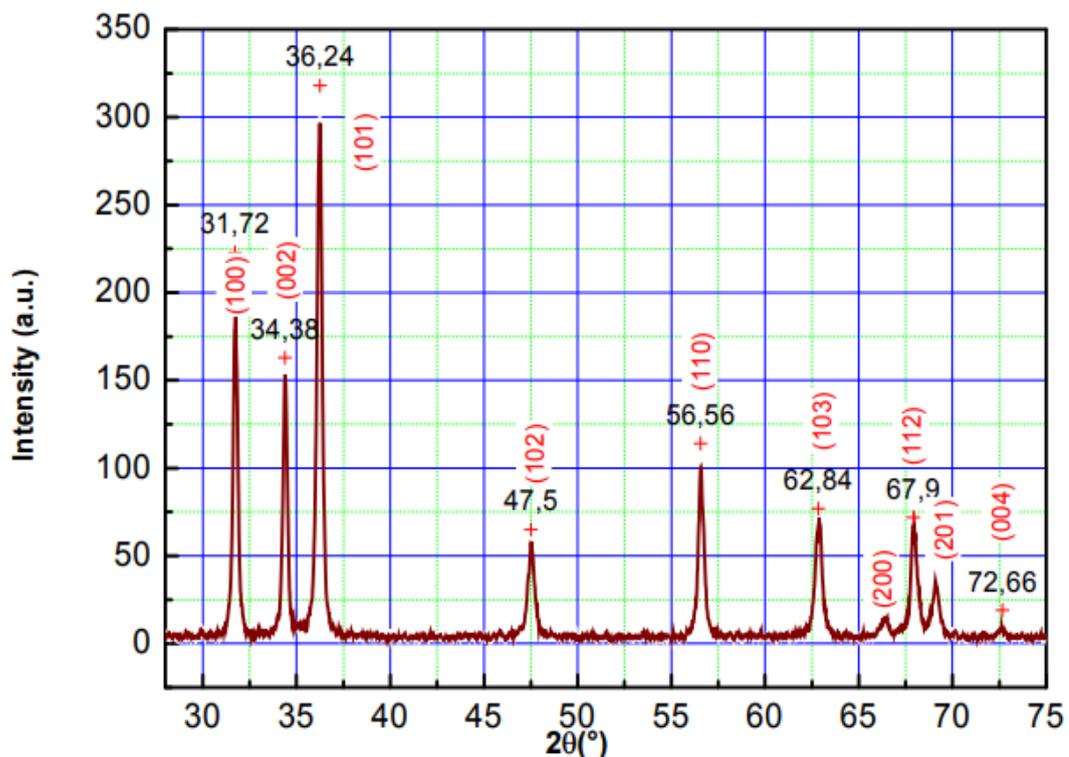


Figure III.1 Diffractogramme X de ZnO [03-0891] extrait du fichier ASTM.

La figure (III-2) montre le spectre de diffraction des rayons X d'une poudre de ZnO pur élaborée par la méthode sol-gel avec les conditions expérimentales suivantes selon une étude précédente [42]:

- Le rapport des concentrations de l'acétate de zinc et l'acide citrique égal à 0,06.
- La température de gélification 'Tg' est égale 130 °C.
- Le temps de gélification tg=4h.
- La température de calcination Tc=500°C.
- Le temps de calcination tc=4h.



**Figure III.2 Spectre DRX de nanopoudre de ZnO pur.**

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

### III.1.1.2 Calcul de la taille des grains

On prend le pic (100), comme un exemple, pour calculer la taille des grains. La largeur à mi-hauteur et la position du pic sont estimés en utilisant le logiciel 'Origine 8' comme il est mentionné dans la Figure III.3.

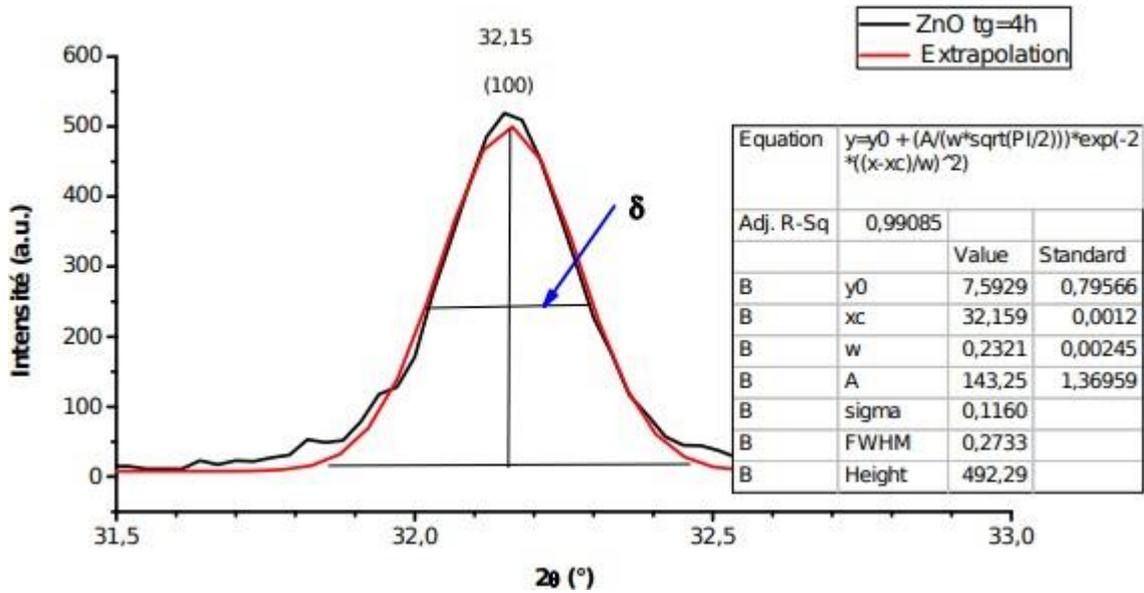


Figure III.3 : illustration montrant la largeur à mi-hauteur et la position du Pic (100).

D'après la figure (III.3) on a :

$$2\theta_{100} = Xc = 32.159(^{\circ})$$

$$\delta (^{\circ}) = \text{FWHM} = 0.2733^{\circ}$$

Alors la taille des grains, en utilisant l'équation de Scherrer, est égale à 30.58nm.

La taille des grains de chaque poudre a été calculée en prenant la moyenne des tailles grains de tous les pics.

### III.1.1.3 Calcule des paramètres structuraux de la maille élémentaire

On prend les pics (100) et (002) pour calculer les paramètres a et c respectivement. L'évaluation de ces paramètres nous donnera une idée sur l'état des contraintes dans les nanopoudres élaborées.

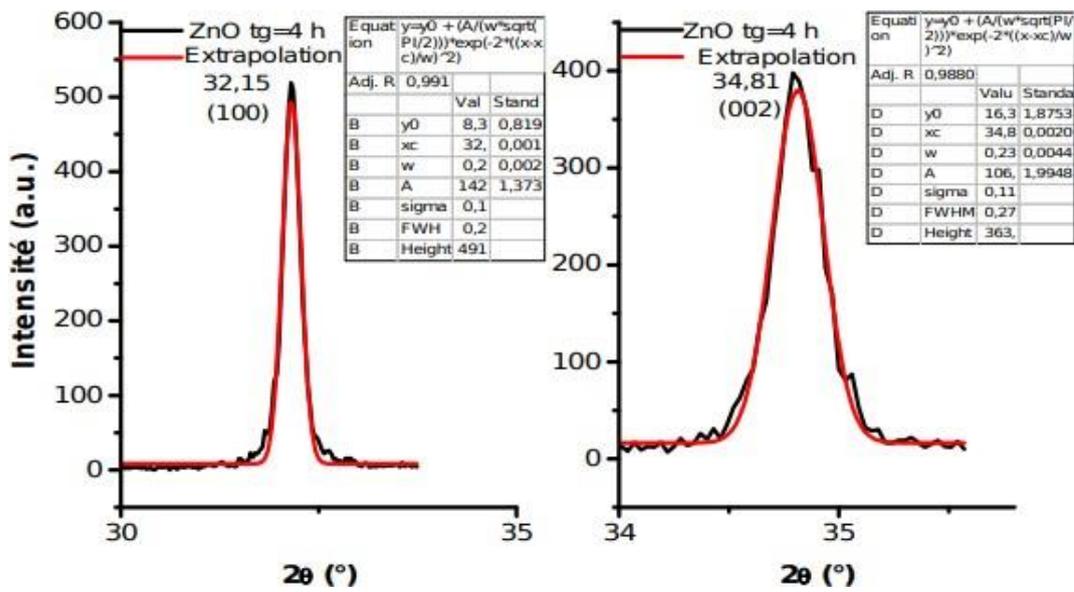


Figure III.4: Spectre de diffraction des rayons X : pics (100) et (002).

Pour le pic (100), Les indices de Miler (hkl) sont (100).

D'après l'équation précédente:

$$d_{100} = \sqrt{3} \frac{a}{2}$$

Les distances réticulaires sont calculées à partir de l'équation de Bragg:

$$2d_{100} * \sin \theta_{100} = n\lambda$$

Pour la diffraction du premier ordre n=1, et  $\lambda=0.154\text{nm}$

$$2d_{100} * \sin \theta_{100} = 0.154$$

$$2\theta_{100} = Xc = 32.159(^{\circ})$$

Donc ;  $2\sqrt{3} \frac{a}{2} * \sin \frac{32.159}{2} = 0.154 \Rightarrow a=0.3210 \text{ nm}$

Pour calculer c, on prend le pic (002) où h=0, k=0 et l=2  $a=0.32110 \text{ nm}$

D'après l'équation précédente:

$$d_{200} = \frac{a}{\sqrt{4 \frac{a^2}{c^2}}}$$

A partir de l'équation de Bragg

$$2d_{200} * \sin\theta_{200} = n\lambda$$

Alors:  $2\theta_{200} = Xc = 34.81(^{\circ})$

$$\text{Donc : } 2 \frac{a}{\sqrt{4 \frac{a^2}{c^2}}} * \sin\left(\frac{34.81}{2}\right) = 0.154 \implies c = 0.51483 \text{ nm}$$

On note que les valeurs expérimentaux de a et c égalent à 0.32110 nm et 0.51483 nm respectivement.

Le tableau suivant regroupe les valeurs numériques de la taille des grains ainsi que celles des paramètres a et c:

**Tableau III.1 Les paramètres structurelles a, c et  $\Phi$  pour ZnO pur élaboré.**

tg (h)	Taille des grains (nm)	a (nm)	c (nm)
4	26.28	0.32110	0.51483

### III.2 Caractérisation optique

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon.

#### III.2.2 Spectres de transmittance

Sur les figures ci-dessous nous avons rapporté les spectres de transmittance obtenue pour ZnO commercial pur et ZnO élaborée pur et dopé, on fonction de la longueur d'onde.

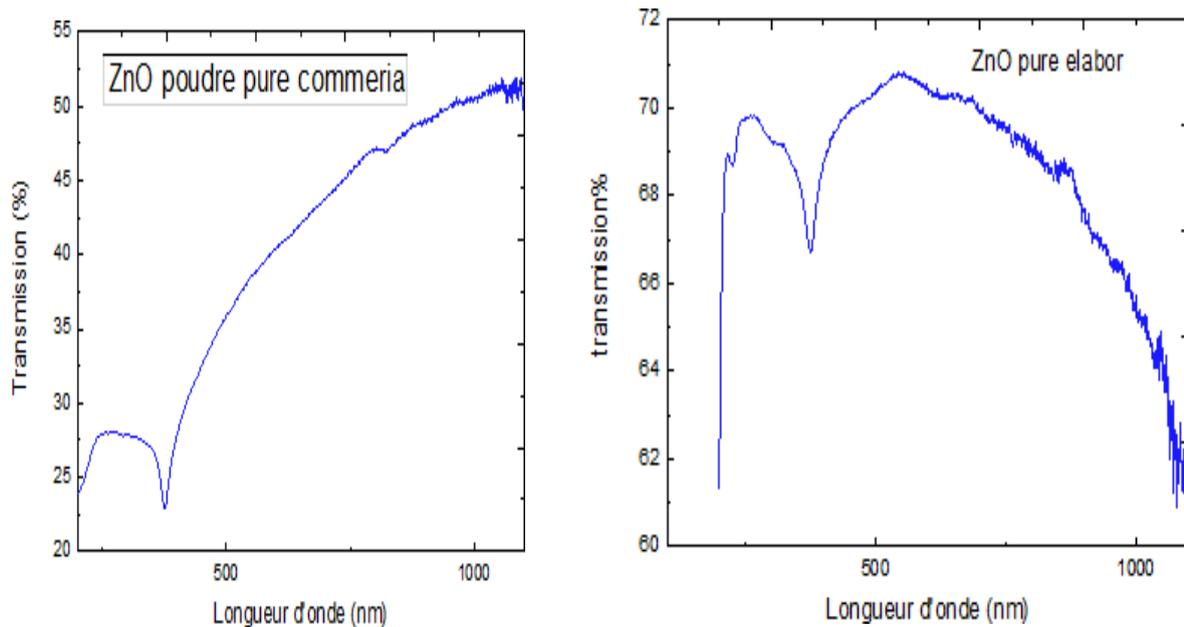
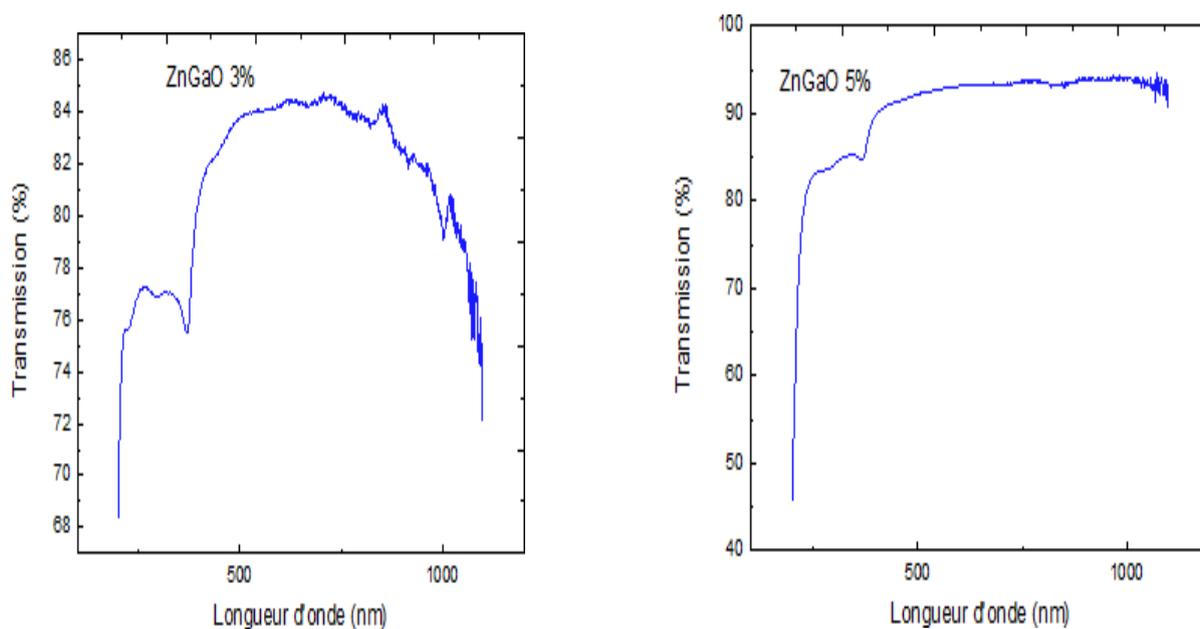
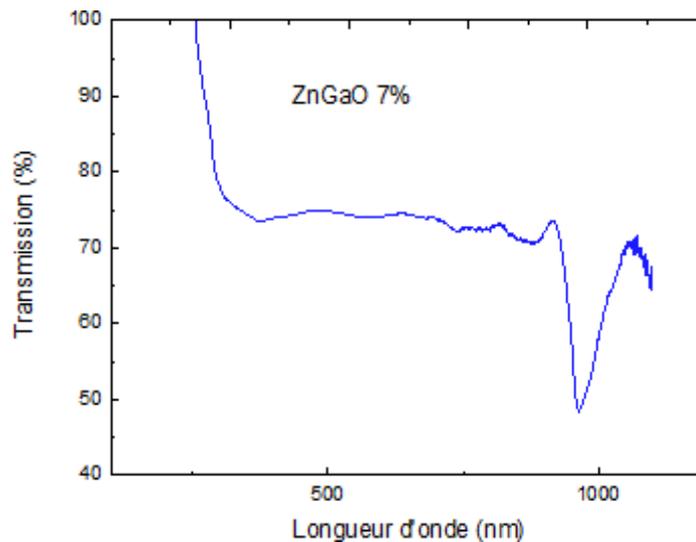


Figure II.5 Spectres de la transmittance optique de ZnO pur commerciale et élaboré.





**Figure III.6 Spectres de la transmittance optique de ZnO élaborés dopés en Ga (3%,5%,7%).**

A partir des figures (III.5 et III.6), on remarque que la transmittance de nos poudres est plus haute dans le domaine visible.

### III.2.1 Gap optique et l'énergie du désordre ( $E_{00}$ )

A partir des spectres de transmittance, nous avons déduit le gap optique  $E_g$  et le désordre  $E_{00}$  (Energie d'Urbach) de nos poudres suivant les équations (II.6, II.7 et II.8 dans le chapitre II).

On a tracé les courbes de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$ , pour déterminer l'énergie du gap. On a vu précédemment que l'énergie de la bande interdite d'un matériau à gap direct peut s'obtenir par extrapolation de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$ . Le point d'intersection avec l'axe horizontal indique la valeur du gap.

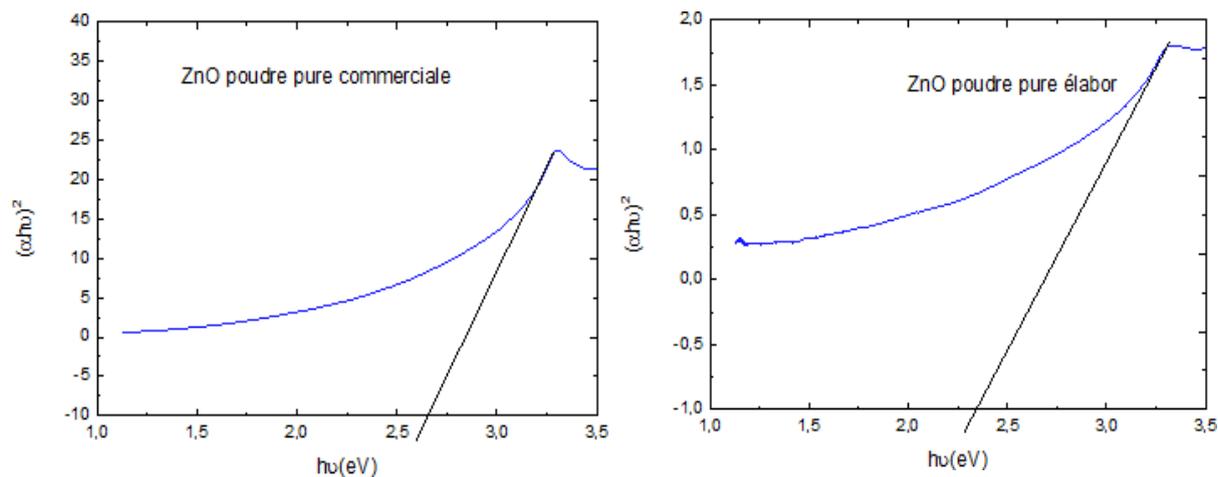


Figure III.7 Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour ZnO pur commerciale et élaboré.

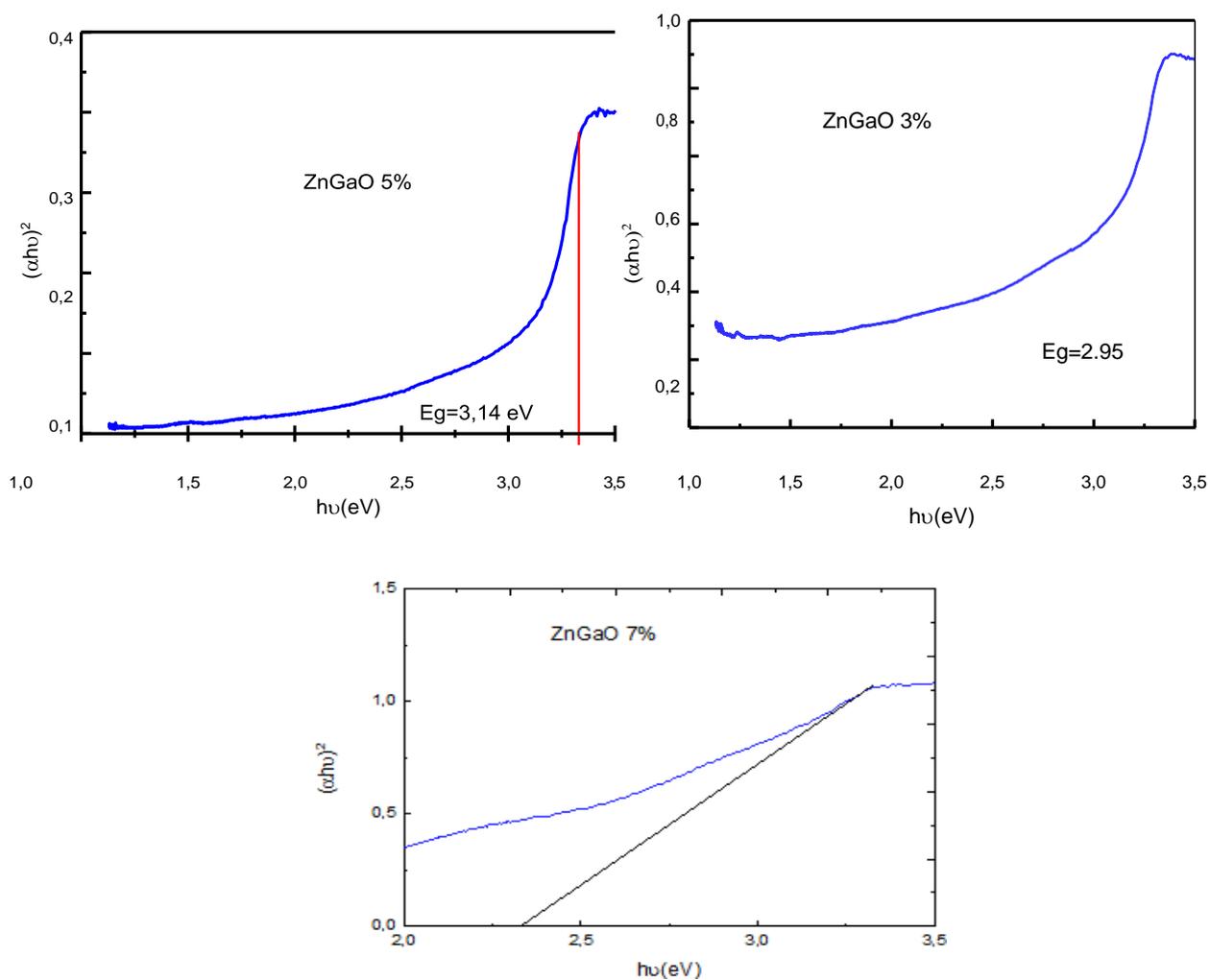
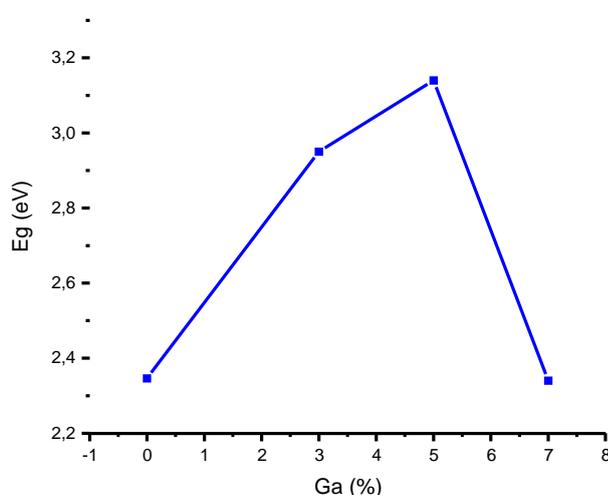


Figure III.8 Variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  pour ZnO élaborés dopés en Ga (3%,5%,7%).

Les valeurs de gap optique sont indiquées sur le tableau ci-dessous.

**Tableau III.2 Les valeurs de l'énergie de gap  $E_g$  du ZnO (commerciale pur, élaborée pur et dopée en Ga (3% ,5%,7%)).**

ZnO	ZnO poudre pure commerciale	ZnO poudre pure élaboré	ZnGaO 3% poudre	ZnGaO 5% poudre	ZnGaO 7% poudre
$E_g$ (eV)	2.6676	2.3463	2.95	3.14	2.3417



**Figure III.9 Variation de gap optique  $E_g$  en fonction de la concentration de Ga (0%, 3%, 5%, 7%).**

Les valeurs du gap optique de nos poudres sont dans l'intervalle [2.3- 3.14] (eV). On remarque que le Gap optique augmente avec la concentration du Ga jusqu'à 7%, ensuite on note que  $E_g$  diminue pour la concentration du Ga égale 7%.

L'augmentation du gap optique est due à l'augmentation du nombre des porteurs libre. Par contre La diminution du gap, pour la concentration 7% signifie la formation des défauts de structure, c'est derniers agissent comme des pièges pour les porteurs libres et comme barrières contre le transport.

L'équation suivante montre la variation de  $E_g$  en fonction de la taille des grains :

$$E_g \approx E_{g0} + \frac{\hbar^2}{2d^2\mu} - \frac{1.8e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{1}{d} \quad (\text{III.1})$$

Dont:

- $E_g$  est l'énergie de la bande interdite des nanopoudres.
- $E_{g0}$  est l'énergie de la bande interdite du matériau massif.
- $d$  est la taille de grain.
- $\epsilon_0$  permittivité diélectrique du vide ( $=8.854187 \cdot 10^{-12} \text{F.M}^{-1}$ ).
- $\epsilon_r$  permittivité diélectrique relative (sans dimension).
- $\mu$  est la masse réduite :  $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$ .
- $m'$  est la masse effective de l'électron.
- $m_h$  est la masse effective du trou.

D'après l'équation (III.1) et la figure et la figure (III.9), on constate que la taille des grains diminue avec l'augmentation de la concentration du Ga. Ce résultat on peut l'expliquer par que les diamètres du Ga et ZnO sont proches, alors les atomes de Ga prennent les positions substitutionnelles du Zn. Mais pour les grands concentrations tel que 7%, les atomes de dopage entraînent des déformations importantes dans la matrice du ZnO ce qui explique l'augmentation de la taille des grains et la diminution de  $E_g$  comme il montrer dans la figure (III.9).

On note aussi que pour les concentrations 3% et 5%  $E_g$  est supérieur de celui de ZnO commerciale ce qui montre que la taille des grains pour ces poudres est inférieur de celui du ZnO commercial.

On a tracé les courbes de la variation de  $\text{Ln}(\alpha)$  en fonction de  $(h\nu)$ , pour déterminer l'énergie du désordre ( $E_{00}$ ). Le point d'intersection avec l'axe horizontal indique la valeur du l'énergie du désordre.

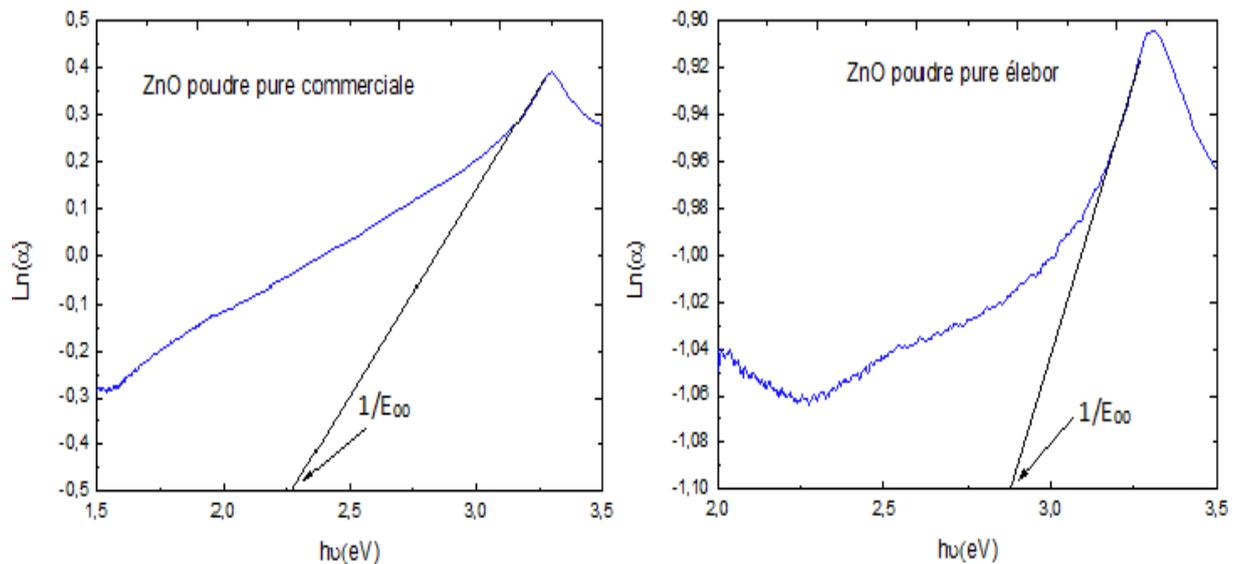


Figure III.10 Variation de  $\text{Ln}(\alpha)$  en fonction de  $(h\nu)$  pour ZnO pur commerciale et élaboré.

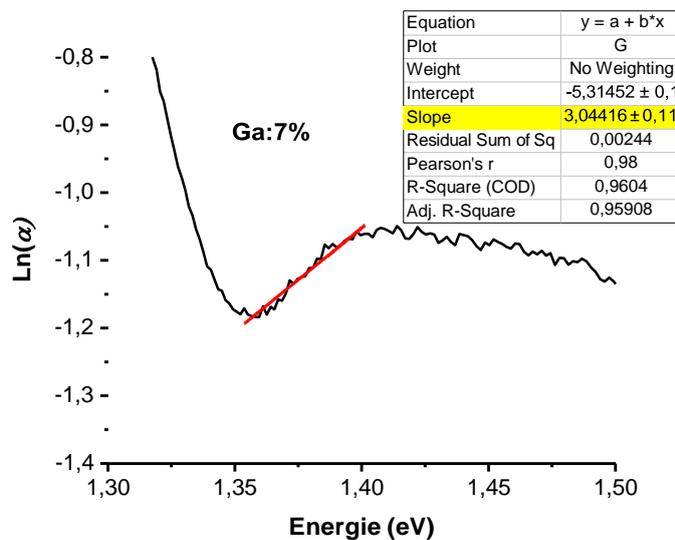
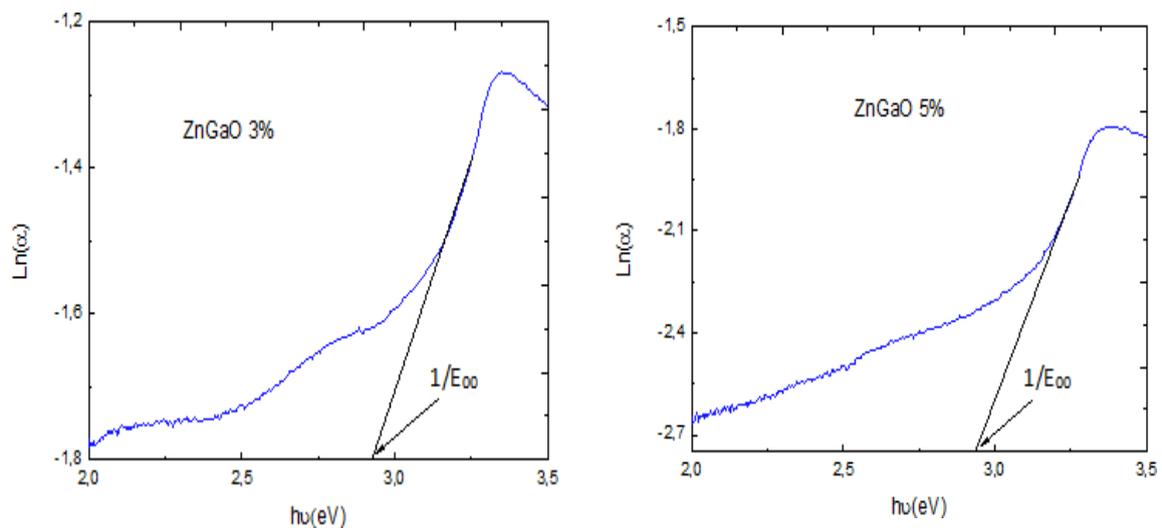
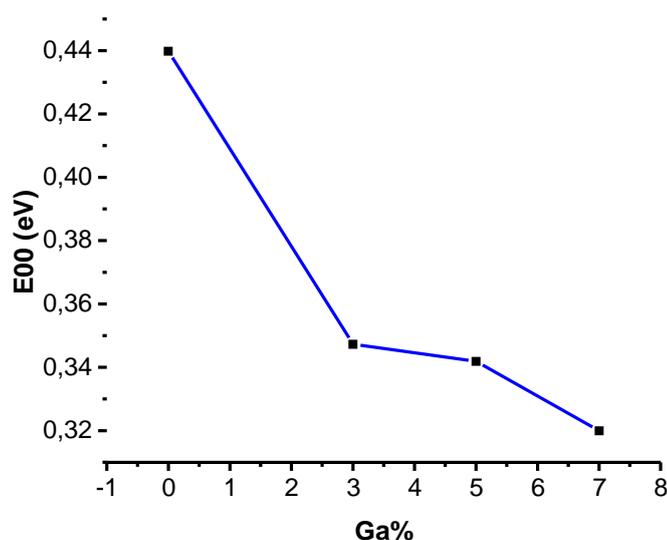


Figure III.11 Variation de  $\text{Ln}(\alpha)$  en fonction de  $(h\nu)$  pour ZnO élaborés dopés en Ga (3%,5%,7%).

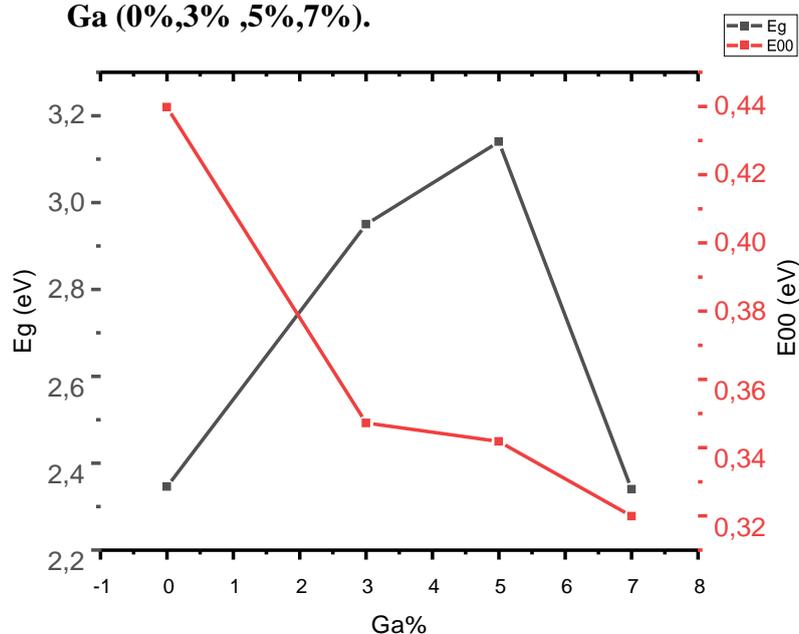
Les valeurs de gap optique sont indiquées sur le tableau ci-dessous.

**Tableau III.3 Les valeurs de l'énergie du désordre du ZnO (commerciale pure, élaborée pur et dopée en Ga (3% ,5%,7%)).**

ZnO	ZnO poudre pure commerciale	ZnO poudre pure élaboré	ZnGaO 3% poudre	ZnGaO 5% poudre	ZnGaO 7% poudre
$E_{00}$	0.4398	0.3473	0.3419	0.3401	0.328



**Figure III.12 Variation de l'énergie du désordre  $E_{00}$  en fonction de la concentration de Ga (0%,3% ,5%,7%).**



**Figure III.13 Variation de gap optique  $E_g$  et de l'énergie du désordre ( $E_{00}$ ) en fonction de la concentration de Ga (0%,3% ,5%,7%).**

La Figure ci-dessous montre la variation du gap optique et l'énergie désordre des poudres du ZnO pur et dopée en fonctions d'énergie ( $h\nu$ ). On constate que la bande interdite augmente et le désordre diminue avec l'augmentation la concentration de Ga augmente jusqu'à Ga 5%. Ceci montre que les atomes de Ga, qui ont un diamètre proche de celui du ZnO, occupent les positions substitutionnelles du Zn, alors on n'aura pas beaucoup de défauts.

Cette interprétation n'est pas convenable pour Ga : 7%, qui est un point intrus, il faut le rectifié.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

---

**L**e travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration et l'étude des propriétés structurales et optique des nanopoudres de ZnO pur et dopée avec le Gallium (Ga), partant du fait que la diminution de la taille des grains, jusqu'à l'échelle nanométrique, présente des nouvelles propriétés physiques et chimique, et ouvre des perspective prometteuse en terme d'application.

Les échantillons ont été élaborés par voie chimique sol-gel, une méthode simple, et facile à mettre en œuvre, en faisant varier la concentration du dopage au gallium.

Nous avons caractérisé d'oxyde de zinc (ZnO) pur et dopée par Ga par différentes méthodes: La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la spectroscopie UV-Visible pour l'étude des propriétés optiques de ZnO pur et dopée au Ga.

La caractérisation structurale a été effectuée par les techniques : Diffraction des Rayons X, qui a montré que les poudres synthétisées de ZnO pur et dopée en Ga, à partir de la méthode sol-gel, cristallisent dans une structure hexagonale würtzite, le calcul de la taille des grains a montré ces dernier sont d'un ordre nanométrique.

La caractérisation optique a été effectuée par les techniques : La spectroscopie UV-Visible, mettre en évidence la transparence des poudres dans le domaine ultraviolet et du visible. Le calcul du gap optique montre que ce dernier augmente avec le dopage en Gallium (Ga) jusqu'à 5% ensuite est diminué à 7%.

Au terme de cette étude, On a pu élaborer des nanopoudres de ZnO pue et dopée au gallium avec la méthode sol gel qui est une technique bien adaptée et facile à mis en œuvre. Les résultats obtenus, il faut les consolidés par d'autres techniques de caractérisation, qui est notre perspective.

## *Références bibliographiques*

## Références bibliographiques

---

- [1] S.K. Apani, A.K. Yadav, D.S. Sutar, S.N. Jhab, D. Bhattacharyya, S.S. Majora, « Thin Solid Films » 701 137966 (2020).
- [2] P.H. Miller, «The electrical conductivity of zinc oxide », Phys. Rev, 60, 890 (1941).
- [3] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider et H. Kalt. « 65 years of ZnO research - old and very recent results ». Physica status solidi (b) 247.6, p. 1424–1447 (p. 22, 27), (avr. 2010).
- [4] C. Klingshirn, « ZnO: From basics towards applications ». Physica status solidi (b) 244.9, p. 3027–3073 (p. 22–23), (Sept 2007).
- [5] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, « Optical properties of ZnO thin films : lon layer gas reaction compared to sputter deposition » App. Phys. Lett., 80, 3518, (2002).
- [6] P. M. Martin, M.S. Good, « Thin Solid Films », 379, 253, (2000).
- [7] H. and Ü. Özgür, « General Properties of ZnO, in Zinc Oxide », Morkoç, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1-76, (2009).
- [8] S. Desgreniers, « High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters », Phys. Rev. B, 58, 14102, (1998).
- [9] H. Bouchama, « mémoire de Magister, Université d’Oran Es-Sénia (Algérie), (2007).
- [10] R. Bakri, « Mémoire de magister, Université de mouloud Maamri Tizi-Ouzou (Algérie), (2012).
- [11] F. Z. Ghomrani, « Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO : Al et ZnO : Al /TiO<sub>2</sub> », thèse de doctorat, université de M’hamed Bougara Boumerdes (Algérie), (2011-2012).
- [12] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00- 036-1451.
- [13] A. Mahroug, « Etude des couches minces d’Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par le technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant », Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine (Algérie), (2015).
- [14] J. Jousot-Dubien, « Nouveau Traité de Chimie Minérale », Vol. 5, Masson & Cie, Paris, (1962).
- [15] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, « First-principles study of native point defects in ZnO » Phys. Rev.B, 61, 15019, (2000).

## Références bibliographiques

---

- [16] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, « Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature », *Solid State Commun*, 103, 459-463, (1997).
- [17] Y. Tadjenen, thèse de master, Université m'hamed bougara Boumerdes (Algérie), (2013).
- [18] F. Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », mémoire de Magister en physique, univ-Mentouri- Constantine (Algérie), (2010).
- [19] Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, « Ultraviolet photoconductive detector with high visible rejection and fast photoresponse based on ZnO thin film », *Lumin*, 122/123,1-1022, (2007).
- [20] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wang, and J. B. Ketterson, « Large second harmonic response in ZnO thin films », *App. Phys. Lett*, 75, (1999).
- [21] Y. Igasaki et H. Saito, « The effects of zinc diffusion by on the electrical and optical properties of ZnO: Al films prepared by r.f. reactive sputtering, *Thin Solid Films* », pp (223-230), vol 199, (1991).
- [22] M. Zitouni, « Elaboration sur wafe si (100) et (111) de couche sensibles de (ZnO) par électrocristallisation en vue d'applicaytion dans les domaines de l'optoelectronique et des capteurs», Thèse de doctorat, Université de Batna (Algérie), (2011).
- [23] D. Charles, M.S. Hodgman, E.Cornelius et M.A. « Senseman - The Handbook of Chemistry and Physics, compiled from the recent authoritative sources », (1975).
- [24] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor et M. Jacquet, « Structural and optical properties of sputtered ZnO films, *Thin Solid Films* », volume (165), page 348, (1999).
- [25] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu et S. Uthanna, « Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures, *Crystal ReseachTechnoogical* », volume (35), page 1193, (2000).
- [26] F. Boudjouan, « Étude de l'effet du stabilisant et du dopage argent sur les propriétés des couches minces de ZnO préparées par sol-gel », Mémoire de master, Bejaia (Algérie), (2013).
- [27] X.L. Zhu, I. Yuri, X. Gan, I. Suzuki, G.X. Li. Biosensors and Bioelectronics, « Electrochemical study of the effect of nano-zinc oxide on microperoxidase and its application to more sensitive hydrogen peroxide biosensor preparation », 22, 1600–1604, (2007).

## Références bibliographiques

---

- [28] H. Benelmadjat, « Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés », Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine (Algérie), (2011).
- [29] O. Bouchoul, « Capteur de gaz à nanostructure », Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed boudiaf (Algérie), (2012).
- [30] S. J. Chen, Y. C. Liu, H. Jiang, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan, « Raman and photoluminescence studies on nanocrystalline ZnO grown on GaInP<sub>3</sub> substrates », *Journal of Crystal Growth*. Vol. 285, 30, (2005).
- [31] M. Goutayer, « Nano-émulsions pour la vectorisation d'agents thérapeutiques diagnostiques ; étude de la biodistribution par imagerie de fluorescence in vivo », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2008).
- [32] El-H. Benyahia, « Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO », Université Mentouri Constantine (Algérie).
- [33] J.E. Bowen, K. Tari, V.L. Cohin, R.P. Alivisatos; *J. Phys. Chem.* 98, 4109, (1994).
- [34] M. G. Bawendi, A. R. Konan, M. L. Stengewald, L. E. Brus, « X-ray structural characterization of larger cdse semiconductor clusters » *J. Chem. Phys.* 91, 7282 (1989).
- [35] S. J. Xuand, S. J. Chua, B. liu, L. M. Gan, C. H. Chew, G. Q. Xu, « Luminescence characteristics of impurities-activated ZnS nanocrystals prepared in microemulsion with hydrothermal treatment » *Appl. Phys. Lett.* 73, 427, (1998).
- [36] E. J. C. Dawnay, M.A. Fardad, M. Green, E. M. Yeatman; *J. Mater.* « Growth and characterization of semiconductor nanoparticles in porous sol-gel films », 12, 30, (1997).
- [37] N. Pinna, K. Weiss, J. Urban, M. P. Pileni, « Triangular cds nanocrystals: synthesis, characterization, and stability », *Adv. Mater.* 13, 4, (2001).
- [38] T.Jesper Jacobsson, « Synthesis and characterisation of ZnO nanoparticles », Uppsalla Universitet Hötterminen, (2009).
- [39] Zhong Lin Wang, « ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology », *Materials Science and Engineering*, (2009).
- [40] S. Zerfoss, L. R. Johnson and P. H. Egli, « Crystal growth at high temperatures », *Discussions of the Faraday Society* 5: 166-172, (1949).
- [41] N. Boulares : Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine (Algérie) (2003).

## Références bibliographiques

---

- [42] L. Arab, « Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes », Thèse de doctorat, Constantine (Algérie), (2012).
- [43] R. H. Kodama, A. E. Nash, F. E. Spade, and A. E. Berkowitz: NATO Advanced Study Institute on Nanophase Materials, G. C. Hadjipanayis and R. W. Seigel (eds.), Kluwer academic Publishers: 101, (1994).
- [44] L. Liao, J. C. Li, D. F. Wang, C. Liu, C. S. Liu, Q. Fu et L. X. Fan, « Field ... carbonitride films, Nanotechnology », volume (16), pages 985-989, (2005).
- [45] D. J. Sirbuly, M. Law, H. Yan et P. Yang, « The chemistry and physics of semiconductor nanowires for sub wavelength, Journal Physical Chemistry », volume (109), pages 15190-15213, (2005).
- [46] L. Selegard, V. Khranovsky, F.S.oderlind, C.Vahlberg, M.Ahren, P.-Ok" all, R.Yakimova, K.Uvdal, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2, and 2128, (2010).
- [47] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, « Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO », Phys.Rev, B 50, 10715, (1994).
- [48] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F.Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, « Piezoelectric properties of sol-gel derived ZnO thin films », Intergrated Ferroelectrics, 17, 339, (1997).
- [49] C.R. Gorla, N. W. Emanetoglu, S. Liansg, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, « Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (0112) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition », J.App. Phys., 85, 2595, (1999).
- [50] Mostaghfir et al, « Plasma Processes and Polymers », Volume 4, Issue S1, 359 –363, (2007).
- [51] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H. Koinuma, and M. Kawasaki, « Modeling and simulation of polycrystalline ZnO thin-film transistors », J. App. Phys., 94, 7768, (2003).
- [52] J.F. Guillemoles, A. Lusson, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, « Recrystallization of electrodeposited copper indium diselenide thin films in an atmosphere of elemental selenium », Advanced Material, 6, 379, (1994).
- [53] B. D Terris, T. Thomson, « Nanofabricated and self. Assembled magnetic structures as data storage media », J. Phys. D, Appl. Phys, 38, R199, (2005).
- [54] H. Lekiket, « Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS », thèse de magister, université de Constantine (Algérie), (2008).

- [55] S. Faÿ, « L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires », thèse doctorat, Lausanne, (2003).
- [56] M. Purcia, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, R. Gavrilă, « Thin Solid Films », 403-485, (2002).
- [57] B. P. Zhang, K. Wakatsuki, N. T. Binh, N. Usami, Y. Segawa, « Optical properties of ZnO rods formed by metalorganic chemical vapor deposition », Thin Solid Films, 449-12, (2004).
- [58] Y. Zhou, P. J. Kelly, A. Postill, O. Abu-Zeid, A. A. Alnajjar, « The characteristics of aluminium-doped zinc oxide films prepared by pulsed magnetron sputtering from powder targets », Thin Solid Films, 447-448, 33-39, (2004).
- [59] B. J. Jin, S. Im, S. Y. Lee, « Violet and UV luminescence emitted from ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition », Thin Solid Films, 366-107, (2000).
- [60] Q. P. Wang, D. H. Zhang, Z. Y. Xue, X. J. Zhang, « Mechanisms of green emission from ZnO films prepared by rf magnetron sputtering », Optical Materials, 23-26, (2004).
- [61] Y. Natsume, H. Sakata, « Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating », Materials Chemistry et Physics, 78-170, (2002).
- [62] S. Peulon, D. Lincot, « Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solution », Journal of the Electrochemical Society, 145-864, (1998).
- [63] B. J. Lokhande, P. S. Patil, M. D. Uplane, « Deposition of highly oriented ZnO films by spray pyrolysis and their structural, optical and electrical characterization », Materials Letters, 57-573, (2002).
- [64] M. Ebelmen, « Sur les éthers siliciques », Compt. Rendus Acad. Sci., vol. 19, p. 398-400, (1844).
- [65] M. Ebelmen, « Chimie sur une production artificielle de silice diaphane », Compt Rendus Acad. Sci., vol. 21, p. 502-505, (1845).
- [66] R. Catteaux, « Etude de bioverres sol-gel à base de SiO<sub>2</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et dopés à l'argent », Thèse de doctorat, l'Université de Valenciennes et de Hainaut-cambresis, Maubeuge, (2015).
- [67] A. Bellifa, Synthèses, « Caractérisations et étude de l'acido-basicité d'oxydes mixtes MO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> et MO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Cr, V) », Essais de tests catalytiques, thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (Algérie), (2009).
- [68] N. Bettahar, « Synthèse par voie Sol-Gel et caractérisation physique de BaTiO<sub>3</sub> », mémoire

de magister, Université de Tiaret (Algérie), (2006).

[69] C. Viazzi, « Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique », thèse de doctorat, université de Toulouse III, France, (2007).

[70] <http://www.sol-gel.com> et <http://www.sol-gel.com/prscursors/supframe.htm>.

[71] N. V. Kaneva, G. G. Yordanov, C. D. Dushkin, « Photocatalytic action of ZnO thin films prepared by the sol-gel method », *React Kinet Catal Lett*, 98, 259- 263, (2009).

[72] K. Mouhli, K. Taraf, « élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel », mémoire DEA, université de Bejaia (Algérie), (2010).

[73] M. Attallah, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel », thèse magister, Constantine (Algérie), (2010).

[74] dossier technique : le procédé sol-gel.

[75] S. Rabaste, « Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel », thèse de doctorat, université Claude Bernard – Lyon 1, (2003).

[76] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, J. Mater. Chem, « Sol-gel transition in cds colloids », 7, 859, (1997).

[77] A. P onton, S. B arboux-D oeuff et C. S. Sanechez, « Rheology of titanium oxide based gels: determination of gelation time versus temperature », *Colloids Surf. A*, 162-177, (2000).

[78] J. EL GHOUL, « élaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vanadium », mémoire master, université de Tunis El MANAR, (2007).

[79] H. Benelmadjat, « élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs », thèse magister, Constantine (Algérie), (2007).

[80] K. Zhour, « Elaboration et Caractérisation des nano poudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel », Université Med Khider Biskra (Algérie), (2014).

[81] S. Guitouni, « Corrélation entre les propriétés thermophysiques des gouttelettes et les propriétés des couches minces déposées par le procédé spray », mémoire de magister, université de Constantine (Algérie), (2010).

[82] A. Moustaghfir « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc Application à la photo protection du polycarbonate », thèse de doctorat, université Blaise Pascal, (2004).

- [83] S. Fisher, S.Wong, X. Peng, S. Palma, N. Stanislaus, « Effect of morphology of ZnO nanostructures on their toxicity to marine algae », *Aquatic toxicology*, 102, 186-196, (2011).
- [84] A. Hafdallah, « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique », Thèse de Magister, Université de Constantine (Algérie), (2007).
- [85] S. Venkatachalam, Y. Kanno, « Preparation and characterization of nano and microcrystalline ZnO thin films by PLD », *Current Applied Physics* 9, 1232–1236, (2009).
- [86] Z. Sofiani « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail, (2007).
- [87] D. Raoufi, T. Raoufi, « The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films », *Applied Surface Science* 255, 5812–5817, (2009).
- [88] P. Scherrer, *Göttinger Nachr*, « Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays », 2-98, (1918).
- [89] H.Nanto, T.Minami, S.Takata, « Correlation between film quality and photoluminescence in sputtered ZnO thin films », *Phys. Stat. Sol. A* 65, K 131, (1981).
- [90] J. Tauc, « Amorphous and Liquid Semiconductors », Plenum Press, London and New York, pp. 159-220, (1974).
- [91] N. Zebbar, M.S. Aida, A. Hafdallah, W. Daranfah, H. Lekiket, M. Kechouane, « Properties of ZnO thin films grown on Si substrates by ultrasonic spray and ZnO-Si heterojunctions », *Mater. Sci. Forum* 609, 133–137, (2009).
- [92] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, « Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of undoped and tin-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis », *Material Chemistry and Physics*, 80, 438-445, (2003).
- [93] Charles, S. Williams and Orvillia. Bechlund, « A Short Course for Engineers and Scientists », John Wiley et Sons, (1972).

تحضير ودراسة خصائص المساحيق النانوية أكسيد الزنك النقي والمطعم بالجاليوم بطريقة محلول-هلام.

## ملخص

قمنا في هذا العمل، بدراسة خصائص أكسيد الزنك النقي (ZnO) والمطعم بالجاليوم (Ga) على شكل مسحوق نانومتري، المحضر بطريقة محلول-هلام وذلك بهدف تحضير ودراسة الخصائص البنيوية والضوئية لهذه المساحيق النانومترية، وهي طريقة غير مكلفة وسهلة التنفيذ.

أجريت الدراسة باستعمال: انعراج الأشعة السينية (DRX) والأشعة فوق البنفسجية-المرئية (Vis-UV).

أظهرت النتائج، التي تم الحصول عليها باستعمال تقنية انعراج الأشعة السينية تظهر أن كل المساحيق المحضرة لها بنية بلورية سداسية متراسة ذات تبلور جيد وحجم الحبيبات نانوية. كما أن الخصائص الضوئية حققت بمطيفية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية حيث سمحت لنا بتحديد السمك والعصابة الممنوعة لهذه المساحيق النقية والمطعمة.

**الكلمات المفتاحية:** أكسيد الزنك، المساحيق النانوية، محلول-هلام، انعراج الأشعة السينية، الأشعة فوق البنفسجية-

المرئية، النفاذية.

## Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO pure et dopées avec le Ga par la méthode Sol-gel.

### Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés d'oxyde de zinc (ZnO) pur et dopée avec le Gallium (Ga) sous forme de nanopoudre, élaborée avec la méthode sol-gel avec comme objectif l'élaboration et caractérisation des propriétés structurales et optiques pour ces nanopoudres, une méthode peu couteuse et facile à mettre en œuvre.

L'investigation a été réalisée par : diffraction des rayons X et ultraviolet et du visible (UV-vis).

Les résultats ont montré, l'analyse avec DRX montre que toutes les poudres élaborées possèdent une structure hexagonale compacte avec une bonne cristallisation, et la taille des grains nanoparticules. La caractérisation optique a été réalisée à l'aide d'une spectrométrie UV-Visible, L'analyse des spectres de transmittance nous a permis de déterminer les épaisseurs et les gaps pour ces poudres pures et dopée.

**Mots clés :** oxyde de zinc, nanopoudres, sol-gel, DRX, UV-Visible, transmittance.