



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

Réf. :

---

Présenté et soutenu par :

[Cliquez ici pour entrer le nom et le prénom de l'étudiant](#)

Le : 24-06-2021

## **les propriétés électriques et optiques des nanopoudres de ZnO pur et dopé en Ga élaborés avec la méthode Sol gel**

---

### **Jury :**

Titre	1er membre du jury	Grade	Université d'appartenance	Statut
Titre	2e membre du jury	Grade	Université d'appartenance	Statut
Titre	3e membre du jury	Grade	Université d'appartenance	Statut

Année universitaire : 2020-2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# Table des matières

<b>Remerciement.....</b>	<b>i</b>
<b>Dédicace.....</b>	<b>ii</b>
<b>Table des matières .....</b>	<b>iv</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>vii</b>
<b>Lista des figures.....</b>	<b>viii</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etude Bibliographique</b>	
<b>I.1 L'oxyde de zinc .....</b>	<b>3</b>
<b>I.2. Les principaux avantages du ZnO .....</b>	<b>4</b>
<b>I.3Les Propriétés de ZnO massif.....</b>	<b>4</b>
I.3.1 Propriétés structurales et cristallographique du ZnO .....	4
I.3.2 Propriétés électronique et électrique .....	7
I.3 .3 Propriétés optique et luminescences .....	9
I.3.4 Propriétés mécaniques .....	9
I.3.5 Propriétés chimique et catalytique .....	10
<b>I.4 Les nanoparticules de ZnO.....</b>	<b>10</b>
I.4.1 Propriétés structurales et morphologiques .....	10
I.4.2 Propriétés électroniques des nanomatériaux .....	11
I.4.3 Propriétés optique des nanomatériaux de ZnO.....	12
I.4.4 Propriétés mécaniques des nanomatériaux.....	12
<b>I.5 Applications de l'oxyde de zinc.....</b>	<b>13</b>
I.5.1 Applications de ZnO en poudre.....	13
I.5.2 Applications des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO).....	13
I.5.2.1 Diodes électroluminescentes .....	13
I.5.2.2Capteur de gaz .....	14
I.5.2.3 Cellule solaires .....	14
<b>Références.....</b>	<b>16</b>

## Chapitre II : Elaboration et techniques de caractérisations

<b>II.1 Les procédés d'élaboration des nanomatériaux</b> .....	<b>20</b>
<b>II.2 La méthode Sol-Gel</b> .....	<b>21</b>
II.2.1 Définition .....	21
II.2.2 Voies du procédé Sol-Gel .....	21
II.2.2.1 Voie inorganique ou colloïdale .....	21
II.2.2.2 La voie organique.....	22
II.2.3 Mécanismes réactionnels de la synthèse sol-gel .....	22
II.2.4 Paramètres influençant la cinétique des réactions .....	23
II.2.5 La transition sol-gel .....	24
II.2.6 Traitement thermique.....	25
II.2.7 Les avantages et les inconvénients de la méthode sol gel .....	26
<b>II.3 Elaboration de nanopoudres de ZnO</b> .....	<b>28</b>
II.3.1 Les différentes étapes de préparation.....	30
II.3.1.1 Nettoyage de la verrerie .....	30
II.3.1.2 ZnO pur .....	30
II.3.1.3 ZnO dopé au gallium.....	31
II.3.2 Les conditions expérimentales .....	34
II.3.3 Traitement de calcination.....	35
<b>II.4 Les techniques de caractérisation des poudres de ZnO</b> .....	<b>Erreur !</b>
Signet non défini.	
II.4.1 Diffraction des rayons X.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.4.1.1 Détermination des paramètres de maille.....	40
II.4.1.1.1 Calcule de la taille des grains.....	40
II.4.1.1.2 Calcul des distances inter-réticulaires et paramètres de la maille élémentaire .....	<b>40</b>
II.4.2 Caractérisation optique .....	40
II.4.2.1 Spectroscopie UV-visible .....	40
II.4.2.1.1 Principe.....	42
II.4.2.1 Spectroscopie UV-visible.....	42
II.4.2.1.3 Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap optique) l'énergie d'Urbach .....	43
II.4.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformation de Fourier (FTIR).....	45

II.4.3.1 Préparation des échantillons .....	46
II.4.4 La méthode des quatre pointes .....	47
II.4.4.1 Caractéristiques I(V), effet de varistance .....	47
II.4.4.2 La méthode des quatre pointes .....	47
II.4.4.3 Préparation des échantillons .....	48
II.4.4.4 Le principe de la mesure .....	48
<b>Références.....</b>	<b>50</b>

### **Chapitre III : Résultats et discussion**

<b>III.1 Caractérisation structurale.....</b>	<b>53</b>
III.1.1 La diffraction des rayons X .....	53
III.1.1.1 Détermination de la taille des grains.....	57
III.1.1.2 détermination des paramètres structuraux de la maille élémentaire .....	61
III.1.2 Spectrophotométrie Infrarouge .....	64
<b>III.2 Caractérisation optique.....</b>	<b>65</b>
<b>III.3 Caractérisation électrique.....</b>	<b>71</b>
III.3.1 Détermination la résistance.....	73
<b>Références.....</b>	<b>75</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>76</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO	<b>7</b>
<b>II.1</b>	les propriétés physiques et chimiques de différents produits chimiques utilisés dans ce travail.	<b>29</b>
<b>II.2</b>	Variation du pourcentage du dopant Ga	<b>34</b>
<b>III.1</b>	Les valeurs numériques de la taille des grains et les déformations en fonction du dopage Ga%	<b>59</b>
<b>III.2</b>	Tableau III.2 Effet de la variation du taux de dopage en Ga	<b>62</b>
<b>III.3</b>	Variation de l'énergie du gap en fonction du dopage	<b>67</b>
<b>III.4</b>	Variation de l'énergie d'Urbach en fonction du dopage	<b>70</b>
<b>III.5</b>	Variation de la résistance en fonction du dopage	<b>73</b>

## Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	Oxyde de Zinc (ZnO) sous forme :a)naturelle, b) structures cristallines, c) poudre	3
I.2	Représentation des structures cristallins de ZnO : (a) hexagonal wurtziteB4, (b) cubique zinc blende B3 et (c)cubique rocksalt	5
I.3	Structure cristalline de ZnO : structure Wurtzite	6
I.4	La structure des bandes d'énergie de l'oxyde de zinc ( $E=0$ la valeur maximale correspond à la bande de valence)	8
I.5	Collection de nanostructures de ZnO synthétisées par évaporation thermique sous condition contrôlées	11
I.6	Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de $\text{SnO}_2$	14
I.7	Exemple d'une cellule solaire	15
II.1	Différents procédés d'élaboration de nanomatériaux	20
II.2	Les deux voies du procédé sol gel	22
II.3	Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ; $t_g$ correspond au temps au bout du quel la transition sol-gel est atteinte.	25
II.4	Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme	27
II.5	Acétate de zinc hydraté	28
II.6	Acide citrique monohydrate	28
II.7	Dispositif expérimental de l'élaboration des poudres ZnO	32
II.8	L'organigramme de principales étapes d'élaboration d'une poudre de ZnO pur et dopé	33

II.9	Traitement de calcination du gel	35
II.10	Le four utilisé pour la calcination	36
II.11	principe de la diffraction des rayons X	38
II.12	Diffractomètre Miniflex600	39
II.13	Schéma du diffractomètre en géométrie $\theta$ - $\theta$	39
II.14	Image du spectrophotomètre EVOLUTION 220	41
II.15	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à seul faisceau	41
II.16	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons.	43
II.17	Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc	44
II.18	Détermination du désordre par l'extrapolation de la Variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$ .	45
II.19	Image d'un spectrophotomètre infrarouge	46
II.20	Schéma de fonctionnement d'une varistance ZnO suivant la tension appliquée ( $I > i$ )	47
II.21	Schéma représentatif du principe de la méthode des quatre pointes	48
II.22	Dispositif électronique de la méthode de quatre pointes	49
III.1	Spectre DRX de nanopoudre de ZnO pure	53
III.2	Diffractogramme des rayons X de ZnO [03-0891] extrait de la base de données JCPDS	54

III.3	Spectres DRX des poudres de ZnO dopées en Ga	55
III.4	Spectres DRX des poudres de ZnO pure et dopées en Ga	56
III.5	Evolution des spectres DRX des poudres de ZnO pure et dopées en Ga pour les pics (100), (002) et (101)	58
III.6	Extrapolation Gaussienne du pic (100) montre la largeur à mi-hauteur et la position du pic (100)	58
III.7	Variation de la taille des grains et la déformation en fonction du taux de dopage en Ga	60
III.8	Spectre de diffraction des rayons X : pics (100) et (002)	61
III.9	Effet de la concentration du dopant Ga sur les paramètres de réseau: "a" et "c"	63
III.10	Spectres IR des nanopoudres de ZnO pur et dopé à Ga	64
III.11	Spectres de l'absorption de ZnO pur et dopé en Ga 3% (à gauche) et courbes du deuxième dérivé de l'absorption (à droite)	65
III.12	Spectres de l'absorption de ZnO dopé en Ga 4, 5, 6% (à gauche) et courbes du deuxième dérivé de l'absorption (à droite)	66
III.13	Spectre de l'absorption de ZnO dopé en Ga 7% (à gauche) et courbe du deuxième dérivé de l'absorption (à droite)	67
III.14	Variation de gap optique $E_g$ en fonction du taux de dopage en Ga	68
III.15	Variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $(h\nu)$ pour ZnO pur et dopé	69
III.16	Variation du gap optique $E_g$ et de l'énergie du désordre ( $E_{00}$ ) en fonction de la concentration de Ga.	70
III.17	Caractéristique électrique d'une varistance ZnO	71
III.18	La caractéristique $V(I)$ des pastilles de ZnO pur et dopés en Ga	72
III.19	La variation de la résistance en fonction la Taux de dopage	73

# Introduction générale

## Introduction générale

Les nanomatériaux envahissent de plus en plus le monde en raison de leurs propriétés extraordinaires, ayant ouvert d'innombrables domaines d'application dans divers domaines.

Les recherches sont arrivées à réaliser une avancée fulgurante, quant à l'amélioration des propriétés de ces matériaux en produisant des nanomatériaux de petites tailles inférieures 100 nm.

Au cours des dernières années, Les oxydes semi-conducteurs et en particulier l'oxyde de Zinc ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherches. Le développement de ces matériaux est lié à leurs intéressantes propriétés physiques. L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur présent des propriétés électriques et optiques intéressantes. L'importance de l'énergie de liaison de son exciton (60 meV), et de la largeur de sa bande interdite (3,37 eV), fait de lui un bon candidat pour des applications dans différent secteurs technologiques, notamment, en optoélectronique [1-2].

L'objectif de ce travail de mémoire est l'élaboration des nanopoudres d'oxyde de zinc (ZnO) pur et dopé en galium (Ga) par voie Sol Gel, et la caractérisation structurale, optique et électrique des échantillons obtenus. Ce mémoire se compose de trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons présenté les propriétés les plus importantes de l'oxyde de zinc telles que : les propriétés structurales, les propriétés optiques et les propriétés électriques, ect... , sous ses deux formes : massif et nanométrique.

Le deuxième chapitre est consacré a élaboré des poudres de ZnO avec la méthode de Sol-gel, ainsi une présentation des technique de caractérisation utilisés dans le cadre de ce travail.

Le troisième chapitre a été consacré à la présentation et discussion des différents résultats expérimentaux obtenus.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus dans ce travail.

## Références

- [1] H.S. Kang, B.D. Ahn, J.H. Kim, G.H. Kim, S.H. Lim, H.W. Chang, S.Y. Lee, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 202108
- [2] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, Y. Lu, H. Shen. J Cryst Growth. 225 (2001) 110.

# Chapitre I

## Étude Bibliographique

Dans ce chapitre nous allons présenter les propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO) sous forme massif et nanoparticules, puis nous poursuivons en présentant ses différents domaines applications.

### I.1 L'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un composant chimique inorganique, non toxique et non soluble dans l'eau. C'est un semi conducteur de type II-VI, la largeur de la bande interdite directe et fait partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). Il est présent sous forme naturelle de «Zincite», mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive. Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient.



**Figure I.1 Oxyde de Zinc (ZnO) sous forme :a)naturelle, b) structures cristallines, c) poudre [1].**

Ces dernières années, l'oxyde de zinc a attiré l'attention des chercheurs et des industriels grâce à ces propriétés électrique et optique tels que: une grande conductivité thermique, une capacité calorifique, une large bande interdite (3.37 eV à300K), une forte absorption des rayons ultraviolets (UV), conductivité électrique importante et une transparence élevés.

L'oxyde de zinc peut être utilisé dans de nombreuses applications : comme additif dans les matériaux et les produits (plastique, verres, pneus, peinture et céramiques).Il peut également trouver des applications en optoélectronique : cathodoluminescence, photoluminescence, et électroluminescence. Il est aussi utilisé en photocatalyse pour la dépollution d'eau.

En outre ZnO est utilisé tant que substrat pour la fabrication de couches minces de GaN [2].

## I.2. Les principaux avantages du ZnO

Parmi les avantages des ZnO, on peut citer [3]:

- ❖ Un effet piézoélectrique élevé ( $e_{33}=1.2 \text{ C/m}^2$ ), qui le situe parmi le plus élevé de tous les semi-conducteurs.
- ❖ Une conductivité thermique élevée ( $\sigma= 0.54 \text{ W.cm}^{-1}.K^{-1}$ ).
- ❖ Une grande énergie de liaison d'excitons de tous les semiconducteurs ( $E=60 \text{ meV}$  à  $550\text{K}$ ).
- ❖ Une mobilité  $\mu$  de dérive qui sature à des champs plus élevés que GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- ❖ Un module de cisaillement très élevé ( $\sim 44 \text{ GPa}$ ) ce qui indique la stabilité du cristal, par exemple :  $18.35 \text{ GPa}$  pour ZnSe,  $32.6 \text{ GPa}$  pour GaAs et  $51.37 \text{ GPa}$  pour Si).
- ❖ La plus splendide et la plus abondante des configurations de nanostructures qu'un seul matériau peut former.
- ❖ Un autre avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques et il est très abondant sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production.

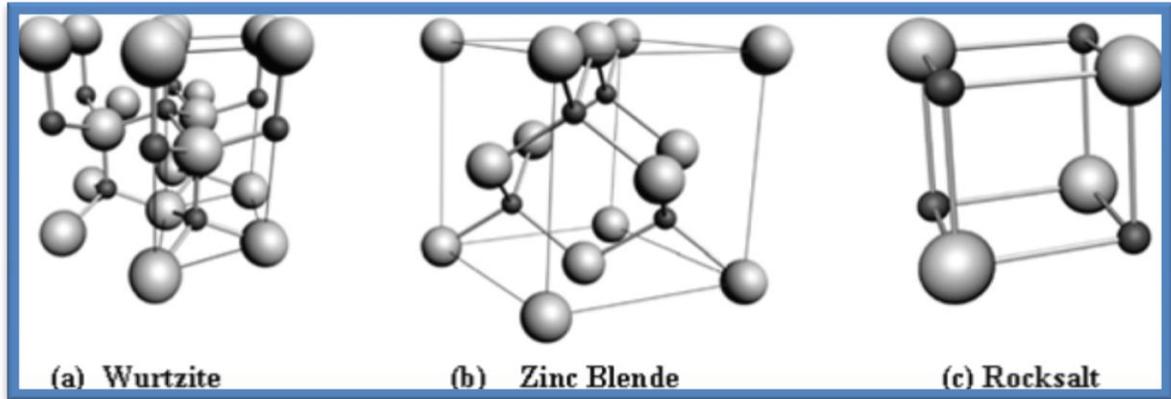
## I.3 Les Propriétés de ZnO massif

### I.3.1 Propriétés structurales et cristallographique du ZnO

L'oxyde de zinc se cristallise en trois structures cristallographiques différentes selon la condition des préparations: la structure Blende de zinc, la structure Rocksalt et la structure Wurtzite dans cette dernière est la plus stable dans les conditions thermodynamiques ambiantes : température et pression.

- la structure Blende de zinc : est stable dans la pression haute ( $10 \text{ GPa}$ ) juste par la croissance sur des substrats cubiques (figure 1.2.b).
- la structure Rocksalt : cette structure est obtenue à des pressions très élevées (Figure 1.2.c).

- La structure hexagonal Wurtzite: est plus stable thermodynamique dans les conditions normales (figure1.2.a) dans cette travail nous étudions la structure hexagonale compacte du type Wurtzite.



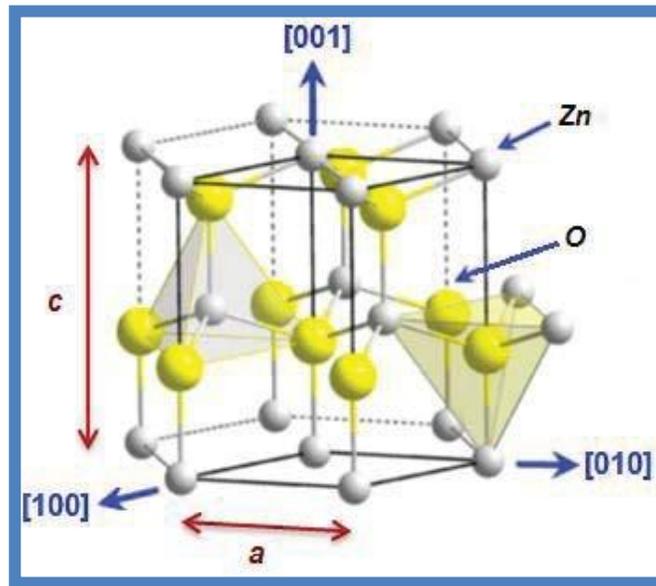
**Figure I.2 Représentation des structures cristallins de ZnO : (a) hexagonal wurtziteB4, (b) cubique zinc blende B3 et (c)cubique rocksalt B1 [4].**

L'oxyde de zinc se cristallise en structure wurtzite dans le groupe  $p63m$ , dont la maille élémentaire est composée de quatre atomes par maille dont les positions sont [5] :

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

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre et inversement, il se trouve donc en coordinence 4. Cette structure est constituée des couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'oxygène, dont l'axe préférentielle de croissance est l'axe  $c$ , elle est représentée sous forme de couches d'arrangement d'atomes  $-Zn-O-Zn-O-Zn-$  selon le système hexagonale [1].

Le ZnO cristallisé sous cette forme a la propriété d'être un matériau polaire suivant son axe  $c$ . La face zinc (Zn) est notée par convention (0001) ou (+ $c$ ) tandis que la face oxygène (O) est notée (000-1) ou (- $c$ ), dont les deux plans contiennent un nombre égal d'atomes de Zn et de O, le plan  $c$  plus les deux plan non-polaire (1, 1, -2, 0) et (1, 0, -1, 0) jouent un rôle important dans le processus de croissance de ZnO nanostructures [6].



**Figure I. 3 Structure cristalline de ZnO : structure Wurtzite [7]**

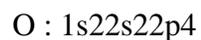
Les paramètres de la maille primitive du ZnO dans les conditions normales de la température et de la pression sont donnés par sont :  $a=b=3,2499 \text{ \AA}$ ,  $c=5,2060 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$  et  $\gamma=120^\circ$  [8], Le rapport des paramètres de maille  $a$  et  $c$  de la structure hexagonal compact idéale sont tel que  $c/a = \sqrt{8/3}=1.633$  [9]. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [10], 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. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde ZnO, liées aux phénomènes de la semiconductivité, la photoconductivité, la luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques [11].

**Tableau I.1 Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [12]**

Réseau	Hexagonal Wurzite	
Angle	$\alpha=\beta=90^\circ$	$\gamma= 120^\circ$
Paramètres de maille	$a=b= 3,2499\text{Å}$	
	$c= 5,2060\text{Å}$	
Position atomique	Zn : $2/3, 1/3, 0 ; 1/3, 2/3, 1/2$	
	O : $2/3, 1/3, \mu ; 1/3, 2/3, 1/3+\mu$ avec $\mu=3/8$	
Distance centre $O^{2-}$ et $Zn^{2+}$ , (les plus proches voisins)	Suivant l'axe c	$d = 1,96 \text{Å}$
	Pour les trois autres	$d = 1,98 \text{Å}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = $1,31 \text{Å}$ O neutre = $0,66 \text{Å}$
	Liaison ionique	$\text{Å} Zn^{2+} = 0,06 \text{Å}$ $O^{2-} = 1,38 \text{Å}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique	$Zn^{2+} = 0,74 \text{Å}$	
	$O^{2-} = 1,24 \text{Å}$	

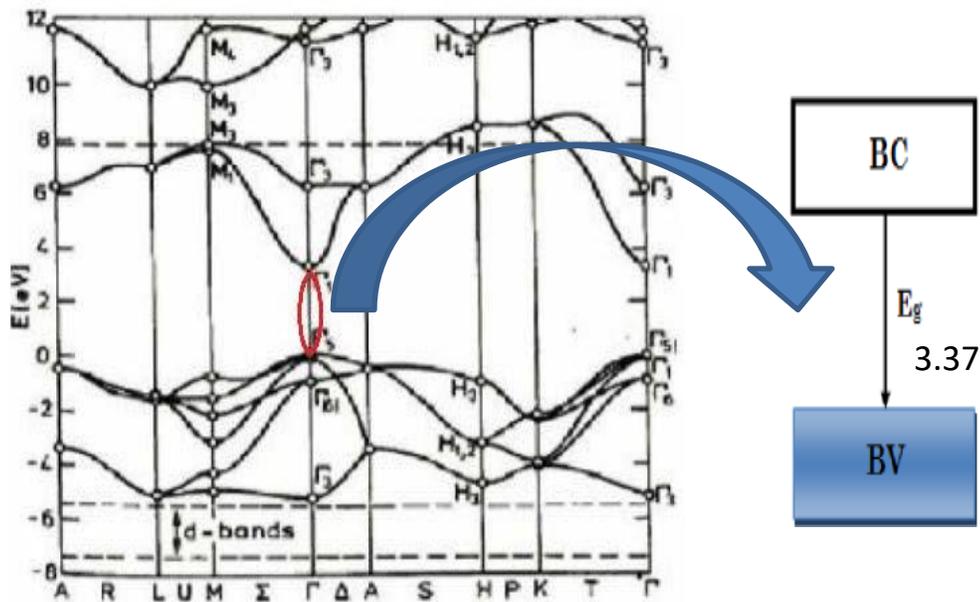
### I.3.2 Propriétés électronique et électrique

Les structures électronique de bande de d'oxygène et du zinc sont :



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

La figure I.4 montre la structure de bande du ZnO. La structure électronique des bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$ . (fig.) L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe AII-BIV qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [13]. On constate sur cette figure l'existence d'une bande vide d'environ 3.37 eV à 300K [14]. Le niveau de Fermi d'un monocristal idéal se situe au centre de cette bande.



**La figure I. 4 La structure des bandes d'énergie de l'oxyde de zinc (E=0 la valeur maximale correspond à la bande de valence) [15].**

La concentration de porteurs libres est en moyenne de l'ordre de  $10^{16}/\text{cm}^3$ , elle peut atteindre  $10^{16} \text{cm}^{-3}$  pour ZnO de type n et  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  pour ZnO de type p, la conductivité élevée de type p reste cependant très discutable et n'a pas été vérifiée expérimentalement [16-17]. La mobilité électronique dépasse parfois  $1000 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  si l'effet d'état de surface est éliminé [18].

L'oxyde de zinc possède une grande énergie de liaison d'exciton de l'ordre de 60 meV à 300K, c'est l'une des raisons pour lesquelles le ZnO est très convoité, spécialement pour réaliser des dispositifs optoélectroniques à la température ambiante.

La mobilité des électrons correspondant à l'effet hall à 300K pour une faible conductivité de type n est  $\mu = 200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , et pour une faible conductivité de type p, elle est de  $5\text{-}50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [19-20]. Un dopage substitutionnel ou interstitiel des couches de ZnO permet d'obtenir et d'améliorer la conductivité de type n, cette amélioration est obtenue d'une façon générale, par un excès de zinc dans les couches de ZnO [21].

### I.3.3 Propriétés optique et luminescences

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous sa forme massive égal à 2 et qui possède une bande interdite directe d'environ 3.4 eV à 300°K[22]. Ce matériau est susceptible de laisser passer la lumière visible jusqu'à 90 % [14]. Le ZnO dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs TCO. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3.4 \text{ eV}$ ) ou d'un bombardement d'électron, l'oxyde de zinc peut émettre des photons; ce phénomène est la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de luminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible; rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 selon les auteurs [23-24]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [25-26].

### I.3.4 Propriétés mécaniques

ZnO est un matériau relativement doux avec une dureté approximative de 4,5 sur l'échelle de Mohs. Ses constantes élastiques sont plus petites que celles des semi-conducteurs III-V pertinents, tel que GaN. La capacité calorifique, la conductivité thermique élevée, la faible dilatation thermique et la température de fusion élevée de ZnO sont bénéfiques pour la céramique. Parmi les semi-conducteurs à liaisons tétraédriques, il a été indiqué que le ZnO a le plus haut tenseur piézoélectrique comparable à celui de GaN et AlN. Cette propriété en le fait un important matériel pour de nombreuses applications piézoélectriques, qui requièrent un grand couplage électro- mécanique [27].

### I.3.5 Propriétés chimique et catalytique

La capacité de l'oxyde de zinc d'être catalyseur dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) et aux propriétés semiconductrice [1].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ) [28]. Le ZnO passe du blanc au jaune lorsque il est chauffé à 800 °C et il passe d'orange au rouge lorsqu'il chauffé à 1100 °C en présence de Zn [29], La température de fusion de l'oxyde de Zinc est 1975 °C [30]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [31].

## I.4 Les nanoparticules de ZnO

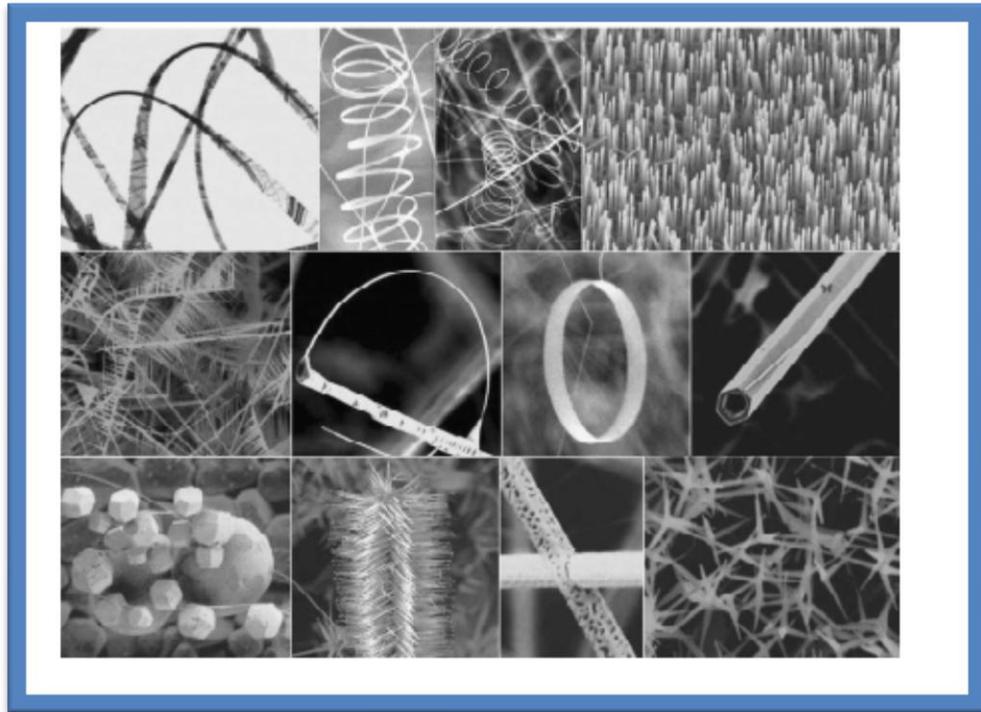
Les nanoparticules sont constitués des structures élémentaires, dont l'une au moins des dimensions est comprise entre 1 et 100 nm. Le préfixe « nano » signifie un milliardième  $10^{-9}$  de mètre. Cette caractéristique dimensionnelle confère des propriétés améliorées ou spécifiques dans les domaines physiques : optiques, électrique, mécaniques, magnétiques etc.... Les nanomatériaux sont considérés comme de nouvelles substances chimiques. Les propriétés des nanoparticules diverses notamment selon leur composition chimique, leur surface spécifique et l'état de surface.

### I.4.1 Propriétés structurales et morphologiques

A l'échelle nanométrique, les effets quantiques dominant et dépendent non seulement de l'arrangement des atomes, mais aussi de la taille et la forme des nanoparticules. En 1967, Ino et Owaga ont montré que les formes et les structures des nanoparticules peuvent être différentes de celles des microcristaux [32], la raison principale étant le rôle joué par la surface. En effet, les forces d'interaction entre atomes y sont différentes des forces en volumes, ce qui affecte la cohésion des particules [2].

Selon leur morphologie, on peut trouver des nanomatériaux à 0, 1, 2 ou 3 dimensions. Si aucune des dimensions n'est supérieure à quelques 10 ou 100 nanomètres, ils 'agit de nanomatériaux à 0 dimension : c'est le cas d'une poudre fine dont les grains sont quasiment sphériques. Si l'une des dimensions est supérieure au micromètre (poudre fine dont les grains

monocristallins sont des bâtonnets), on a un nanomatériau à 1 dimension. Si le matériau se présente sous forme de précipités en plaquettes minces, c'est un nanomatériau à 2 dimensions. Des polycristaux massifs à grains très fins, nanométriques, sont des nanomatériaux à 3 dimensions [33].



**Figure I.5** Collection de nanostructures de ZnO synthétisées par évaporation thermique sous condition contrôlées [34].

#### **I.4.2 Propriétés électroniques des nanomatériaux**

Les propriétés électroniques d'un matériau en comprimant le nuage des électrons et des trous se change fortement par la réduction d'une ou de plusieurs de ses dimensions à l'échelle nanométrique.

Les propriétés électroniques que possèdent les nanocristaux des semi-conducteurs sont dues à leur très faible taille qui induit un effet de confinement des excitations optiques. Les porteurs de charges générés lors de l'absorption d'un faisceau lumineux excitateur sont libres de se déplacer dans tout le cristal semi-conducteur 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 [35] :

- ❖ L'apparition de transitions électroniques d'énergies 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, de plus en plus important au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue [36].

#### **I.4.3 Propriétés optique des nanomatériaux de ZnO**

Plusieurs propriétés optiques principales et essentielles ont été mises en évidence [2]:

- Une absorption supplémentaire est observée dans le visible ou le proche infrarouge associée aux particules métalliques.
- Une absorption anormale dans l'infrarouge lointain (possibilité d'un effet quantique).
- Comportement critique des propriétés optiques.
- Une augmentation significative de la bande interdite avec diminution de la taille est le résultat des effets de confinement

#### **I.4.4 Propriétés mécaniques des nanomatériaux**

Le comportement mécanique d'un matériau est déterminé par le type de liaison et des défauts présents dans la structure [37]. Les propriétés élastiques des défauts sont fortement modifiées par l'interaction avec les surfaces.

La diminution de la taille des grains induit une réduction de la distance entre les deux points d'ancrage d'une dislocation et donc augmente la limite d'élasticité qui entraîne une augmentation de la dureté [38].

La ductilité augmente aussi avec la diminution de la taille des grains [37], ce qui permettrait d'envisager de très bonnes propriétés de ductilité dans le cas des nanomatériaux.

## I.5 Applications de l'oxyde de zinc

### I.5.1 Applications de ZnO en poudre

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 petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

### I.5.2 Applications des couches minces d'oxyde de Zinc (ZnO)

#### I.5.2.1 Diodes électroluminescentes

Le principe de la diode électroluminescente (LED) consiste à convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse. Comme le nitrure de gallium l'oxyde de zinc et grâce à sa large bande interdite (3,37 eV), trouve également sa place dans la réalisation de diodes électroluminescentes émettant en particulier dans le bleu et l'UV. Ces deux matériaux ont des propriétés similaires, mais le ZnO a quelques avantages par rapport au GaN. On peut citer par exemple sa grande énergie de liaison de l'exciton (60 meV contre 21 meV pour le GaN), lui conférant potentiellement de bonnes capacités d'émission lumineuse à température ambiante. Y. Caglar et al [39], F. Yakuphanoglu [40], ont été fabriqués et caractérisés des nZnO:Co/p-Si et n-ZnO:Al / p-Si hétérojonction diodes idéales.

### I.5.2.2 Capteur de gaz

L'oxyde de Zinc et un semiconducteur à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz d'environnement. Ainsi, la présence d'un gaz réducteur ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ) va entraîner une augmentation de la conductivité électrique des couches minces de  $\text{ZnO}$ , tandis que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. En effet les performances d'un capteur à gaz (sensibilité, sélectivité, stabilité, réversibilité, recouvrement et la répétabilité) sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, morphologie ou de surface.

En raison de ses propriétés chimiques, l'oxyde de zinc devient un bon candidat pour la détection de gaz. Des capteurs de gaz à base d'oxyde de zinc ont été utilisés pour la détection du dioxyde d'azote ou du monoxyde de carbone. D'autres capteurs de gaz à base de  $\text{ZnO}$  dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine [41,42].

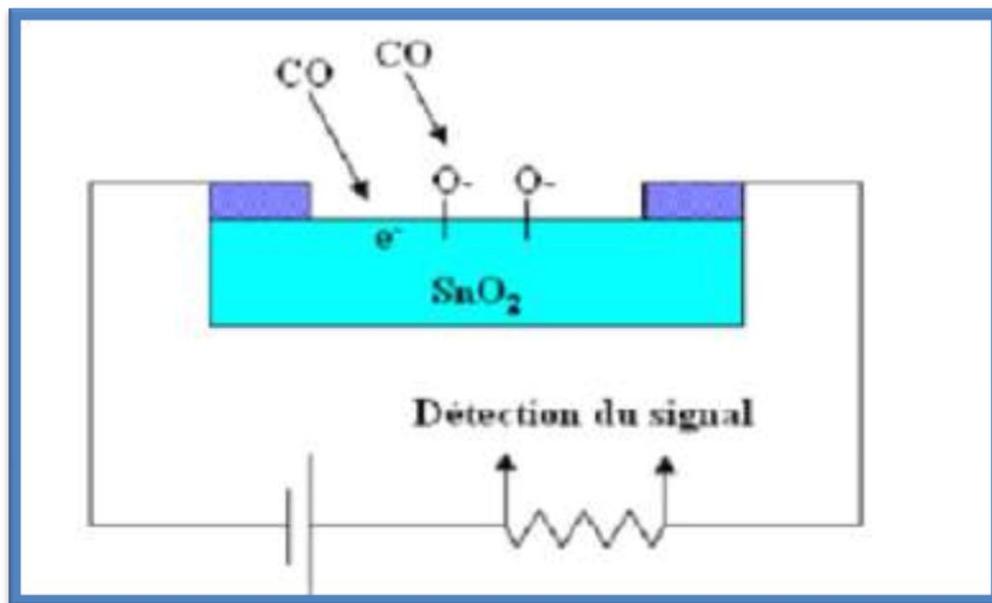
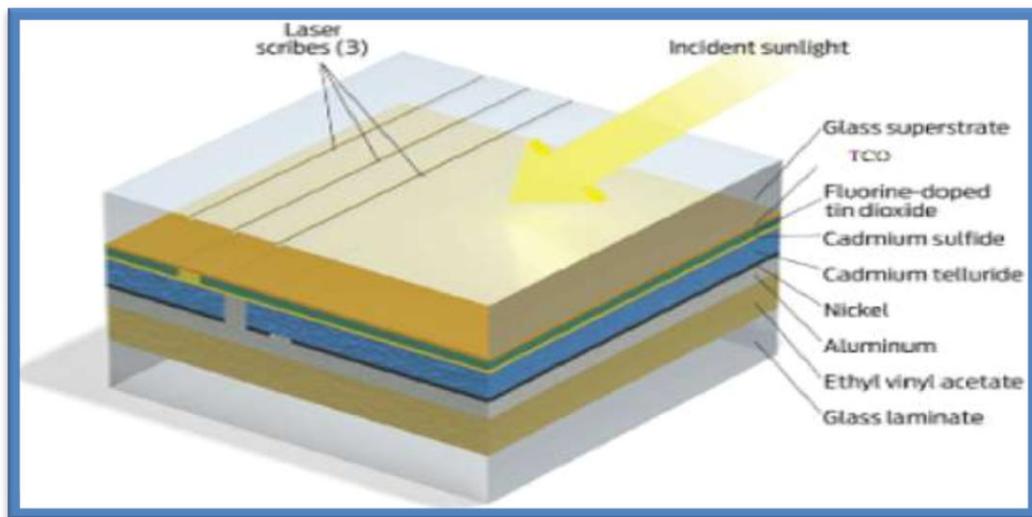


Figure I.6 Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de  $\text{SnO}_2$  [43].

### I.5.2.3 Cellule solaires

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter

l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Le rendement des cellules photovoltaïques est amélioré par l'intégration des couches minces de ZnO comme semi-conducteur de type n dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière. Par ailleurs, en dopant ces couches avec des nanoparticules de colorants, on pourrait également élargir leurs spectres d'absorption de la lumière, ce qui augmenterait aussi le gain de ces cellules [44].



**Figure I.7 Exemple d'une cellule solaire [45].**

**Références**

- [1] S. Hamdelou, Préparation et étude électrique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, Thèse de doctorat, Constantine, (2014).
- [2] L. Arab, Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, Thèse de doctorat, Constantine, (2012).
- [3] Z. Sofiani, Thèse de doctorat, Université d'Angers et Université d'Ibn Tofail, (2007).
- [4] R. Enriquez, P. Pichat, *Langmuir*.17, (2001), 6132-6137.
- [5] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, (1995).
- [6] O. Dulub, L.A. Boatner, and U. Diebold, *Surface Science*, 2002. 519(3).
- [7] S. Harouni, Elaboration et étude des propriétés de poudre d'oxyde de Zinc nanocristalline et l'effet des additives sur leurs propriétés physiques et chimiques, Thèse de doctorat, Constantine, (2020).
- [8] A. Mills, S. Morris, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 71 (1993)75-83.
- [9] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00 -036-1451.
- [10] N. Bouchenak Khelladi, Etude et Réalisation par voie Sol- Gel de couches minces de ZnO et nanostructures (ZnO / verres) pour l'optique et l'optoélectronique, Thèse de doctorat, université Abou – beker belkaid de Tlemcen (2013).
- [11] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.B*, 61 (2000) 15019
- [12] V. Srikant, D.R. Clarke, *J. App. Phys*, 83 (1998) 5447
- [13] M. Zitouni, Elaboration sur wafer si (100) et (111) de couches sensibles de (ZnO) par electrocristallisation en vue d'application dans les domaines de l'optoelectronique et des captures, Thèse de doctorat, Batna (2011).

- [14] H. Morkoç et Ü. Özgür. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Wiley-VCH, (2009).
- [15] K.T.R. Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, Surf. And Coat. Techn.151-152(2002)110-113.
- [16] D. C. Look, B. Clafin, Y. I. Alivov, S. J. Park, physica status solidi (a), 201(10) ,(2004).
- [17] Y. Liu, H. Zhang, Z. Zhang, Y. Xie, E. Xie, Applied Surface Science 257 (2010) 1236–1238.
- [18] W.I. Park, J.S. Kim, G.C. Yi, M.H. Bae, Applied Physics Letters, 85(21), (2004).
- [19] S. Adachi, John Wiley and Sons, Ltd, West Sussex, England, 2005.
- [20] A.B. Walters, B.-K. Na, C.-C. Liu, M.A. Vannice, J. Molecular Catalysis A: Chemical 162 (2000), 287–295.
- [21] M.D. Mc.Cluskey, S.J. Jokela, , Physica B 401–402 (2007) 355–357.
- [22] S. Brochen, Propriétés électriques du ZnO monocristallin, Thèse de doctorat, Grenoble, (2012).
- [23] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80, (2002), 3518.
- [24] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D:Appl. Phys, L71, 1998, 31.
- [25] W.Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, Nucl.Instrum. Methode. Ph. Res., Bes., B169, (2000), 59.
- [26] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, J. cryst. Growth 627, (1999), 201-202.
- [27] A.Bouabdallah, Caractérisation structurale et optique De nanocristaux de ZnO, Mémoire de Magister en physique, Thèse de doctorat, Constantine, (2013)
- [28] G. Mahmodi, S. Sharifnia, M. Madani, V. Vatanpour, Solar Energy 97 (2013) 186–194.
- [29] L.E. Halliburton, N.C. Giles, N.Y. Garces, M. Luo, C.C. Xu, L.H. Bai, L.A. Boatner, Appl. Phys. Lett. 87 (2005), 172-108

- [30] D. Klimm, S. Ganschow, D. Schulz, R. Bertram, R. Uecker, P. Reiche, R. Fornari, J. Crystal Growth 311(2009) 534–536
- [31] W.S. Chiua, P.S. Khiew, M. Cloke, D. Isa, T.K. Tan, S. Radiman, R. Abd-Shukor, M.A. Abd. Hamid, N.M. Huang, H.N. Lim, C.H. Chia, Chemical Engineering Journal 158 (2010) 345–352
- [32] M. Wautelet : Les nanotechnologie. Dunod, Paris (2003).
- [33] T. Ait Ahcen, Elaboration, Etude nanostructurale et propriétés électriques de nanomatériaux du système ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Thèse de doctorat Université Mentouri de Constantine (2007).
- [34] Z.L.Wang, Z.W. Pan, Z.R. Dai, Microsc. Microanal. 8 (2002) 467.
- [35] H.Wweller, Angew. Chem. Int, Engl.32.41. (1993).
- [36] N.Berroual, Caractérisation structurale et optique des nanocristaux des semiconducteurs GaAs et TiO<sub>2</sub> inclus dans les monocristaux de KCl et de KBr, Thèse de Magister, Université Mentouri – Constantine, (2005).
- [37] H. Heinrich, J.C. Valmalette, L. Lemaire, analysis 24, pp. M24 (1996).
- [38] M. Lahmani, C. Brechignac, P. Houdy, éd. Belin Paris (2006).
- [39 ] Y. Caglar, A. Arslan, S. Ilican, E. Hur, S. Aksoy, M. Caglar, J. Alloys Compd. 574 (2013) 104.
- [40] F. Yakuphanoglu, Microelectronics Reliability 51 (2011) 2195.
- [41] L. Yang, Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu, Thèses Doctorat, Université Littoral côte d'opale, (2012).
- [42] C. Boukaous, Étude et caractérisation des nanomatériaux à base d'oxyde métallique ZnO pour l'analyse d'humidité, Thèses Doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2014).
- [43] F. Ynineb, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Mémoire de Magister en physique, univ-Mentouri- Constantine, (2010).

[44] N. Bouhssira, Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par evaporation et par pulverisation magnetron et etude de leurs proprietes, Thèse de doctorat, Constantine (2013).

[45] M. Boubeche, Molarity effect on the properties of indium oxide thin films deposited byultrasonic spray technique, Mémoire de master en physique, univ- Med Khaider Biskra, (2010).

# Chapitre II

## Elaboration et Techniques de Caractérisation

Le présent chapitre se compose de deux parties : La première partie est consacrée à présenter quelques méthode d’élaboration des nanomatériaux parmi ces méthodes on a la méthode sol gel, qui est la méthode adoptée dans notre étude de l’élaboration des nanopoudres de ZnO. Dans la deuxième partie, nous présentons le principe des déférentes méthodes utilisées pour caractériser les nanopoudre de ZnO élaborées.

### II.1 Les procédés d’élaboration des nanomatériaux

Les procédés d’élaboration des nanomatériaux peuvent être subdivisés en deux grandes catégories : physique, chimique (fig. II.1).

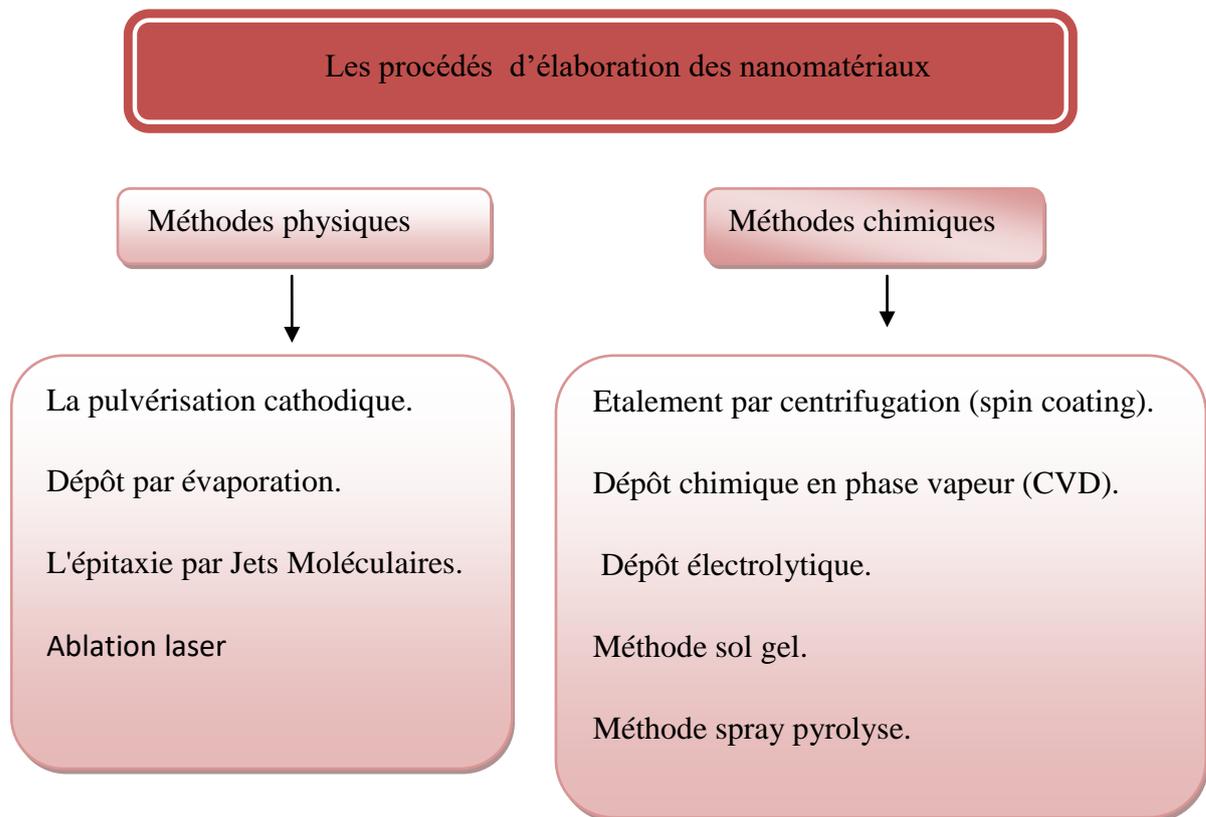


Figure II.1 Différents procédés d’élaboration de nanomatériaux

## **II.2 La méthode Sol-Gel**

### **II.2.1 Définition**

La principale propriété du procédé sol - gel est sa simple mise en forme, c'est une méthode chimique dites chimie douce. Le nom de sol – gel correspondant à l'abréviation de «solution- gélification » où au début de la procédure les précurseurs sont en phase liquide, et à la fin et après une séries de réactions chimiques de type polymérisation et à la température ambiante, la solution se transforme en gel. Cette technique permet l'élaboration de nombreux composés organiques, inorganiques ou hybrides organique-inorganique dans une large variété de structures telles que : des films minces, des fibres optiques, des verres monolithiques ou encore des nanopoudres calibrées et des nanoparticules. Ces multiples avantages ont rendu cette technique très attractive dans des domaines technologiques, comme l'optique, l'électronique, les adsorbants, les catalyseurs, les membranes et les biomatériaux.

La réaction sol-gel s'effectue en deux principales étapes : La première consiste à la formulation « sol » : c'est une suspension colloïdale, constitué d'une phase solide, de granulométrie comprise entre un nanomètre et un micromètre, dispersée dans un liquide.

Le « sol » va évoluer au cours de l'étape de gélification par des réactions de condensation pour obtenir un réseau solide tridimensionnel de liaisons de Vander Waals interconnecté et stable à viscosité infini, appelé « gel » [1].

### **II.2.2 Voies du procédé Sol-Gel**

Selon la nature des précurseurs : des sels métalliques dans des solutions aqueuses ou des alcoolates métalliques dans des solvants organiques, on peut distinguer deux voies du procédé Sol-Gel : voie colloïdale (ou inorganique) et voie polymérique (organique) [2.3].

#### **II.2.2.1 Voie inorganique ou colloïdale**

Il est produit à partir de sels minéraux (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est un peu chère et 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. [4]

#### **II.2.2.2 La voie organique**

La voie organique mettre en jeu des alcoxydes métalliques dans une solution organique. C'est la voie la plus privilégiée, car elle permet d'obtenir un contrôle de la granulométrie malgré le coût élevé des alcoxydes métalliques [1]. La synthèse dans les deux voies suit les mêmes étapes, et la réaction est initiée par l'hydrolyse, elle donne lieu à la formation des groupes M-OH, puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M

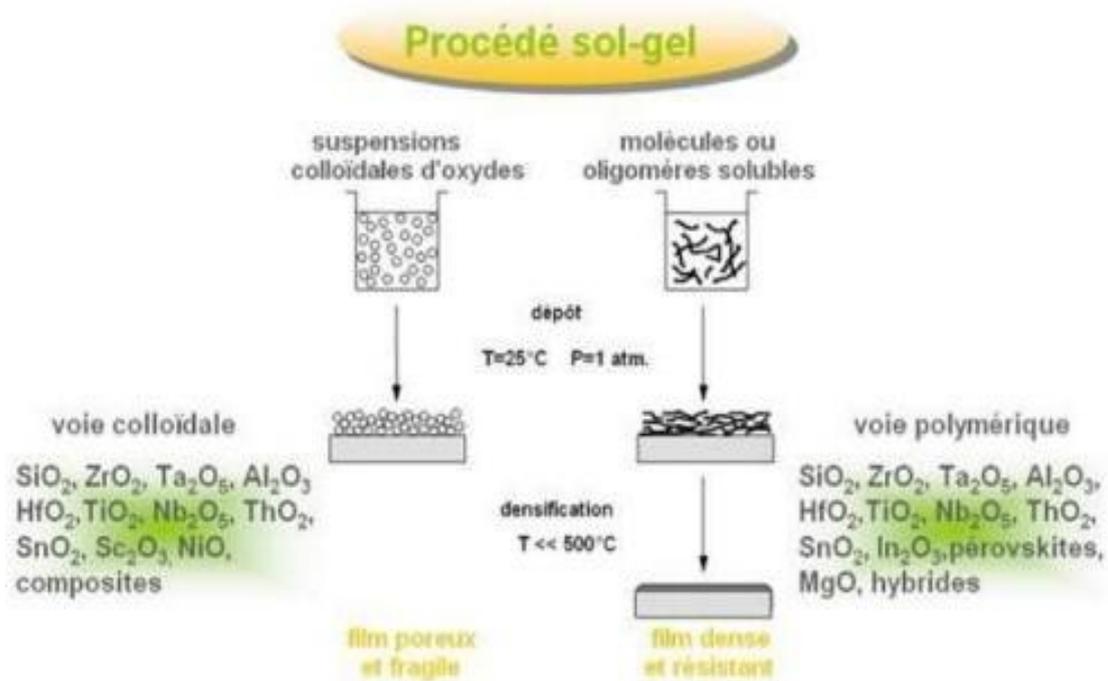


Figure II.2 Les deux voies du procédé sol gel [5].

### II.2.3 Mécanismes réactionnels de la synthèse sol-gel

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé Sol-gel sont des alcoxydes métalliques de formule générale  $\text{M}(\text{OR})_n$  ou  $\text{M}$  : désigne un métal de valence  $n$  et  $\text{R}$  une chaîne alkyle de type  $(-\text{C}_n \text{H}_{2n+1})$  [3]. Le procédé sol-gel repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation (polymérisation).

#### ▪ Réaction d'hydrolyse

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



En fonction de la quantité d'eau présente dans la solution et la présence d'éventuels catalyseurs, la réaction d'hydrolyse peut se poursuivre jusqu'au remplacement de tous les groupes  $-\text{OR}$  par des groupes  $-\text{OH}$ . L'alcoxyde peut également rester partiellement hydrolysé.

### ▪ La condensation

Le groupement hydroxyle formé lors de l'hydrolyse est bien meilleur nucléophile que le groupement alkoxyde. Il s'ensuit que le groupement hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont M-O-M avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent alors en concurrence : l'alcoxolation et l'oxolation [6, 7].

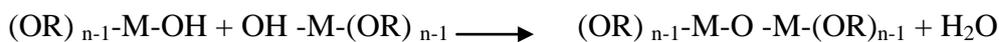
#### a) Alcoxolation :

La réaction se produit entre deux alkoxydes métalliques dont un seulement est partiellement hydrolysé. Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse.



#### b) Oxolation :

La réaction se produit entre deux alkoxydes partiellement hydrolysés :



## II.2.4 Paramètres influençant la cinétique des réactions

Lors de la synthèse par voie sol-gel il est possible de favoriser l'obtention d'une structure particulière en privilégiant soit l'étape d'hydrolyse ou l'une des étapes de condensation. En effet, les cinétiques de ces dernières réactions sont responsables des caractéristiques des gels obtenus. Il existe plusieurs paramètres à prendre en compte qui influence fortement ces cinétiques [1] :

➤ **La température** : C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides [8].

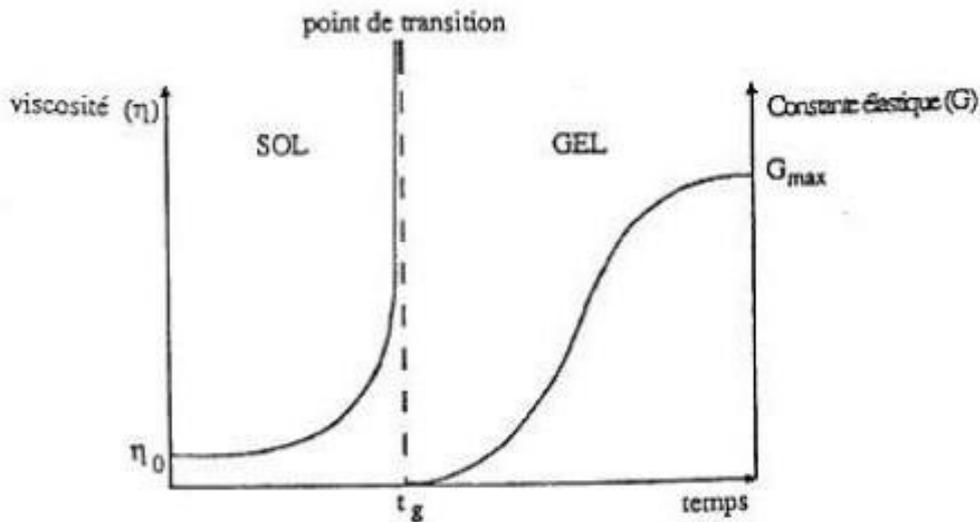
➤ **Le choix de l'alkoxyde et de sa concentration** : Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alkoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation ; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [9].

➤ **Le solvant** : Le solvant: les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [10].

➤ **Le pH**: (choix du catalyseur) : étant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet, les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation  $\text{H}_3\text{O}^+$ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH<sup>-</sup> (hydrolyse), tandis que l'anion  $\text{OH}^-$ , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation) [11-12].

### II.2.5 La transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de coulomb). L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb sont ainsi présentées schématiquement sur la figure ci-dessous, en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées. Leurs éliminations se fait par évaporation [8].



**Figure II.3 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ;  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte.**

### II.2.6 Traitement thermique

L'étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de couches minces ou des poudre de bonne qualité et changent les propriétés structurales des matériaux utilisés ; c'est pourquoi une étude approfondie de ces deux traitements thermiques a été réalisée afin d'obtenir les meilleurs structures possibles.

➤ **Séchage du gel** : une fois gélifié, le matériau subit à un séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage entraîne un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage permet l'obtention du matériau sol-gel, cela nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents [13]:

✓ Séchage normale:

C'est un 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.

✓ Les aérogels : séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression élevée) 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 de films divers supports par trempage ou vaporisation [14].

➤ **Recuit** : est un traitement thermique séparé de la phase de séchage ; ce traitement est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales: l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ (groupements organiques de type Alkyles (-OR-)) et la cristallisation et densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C [15].

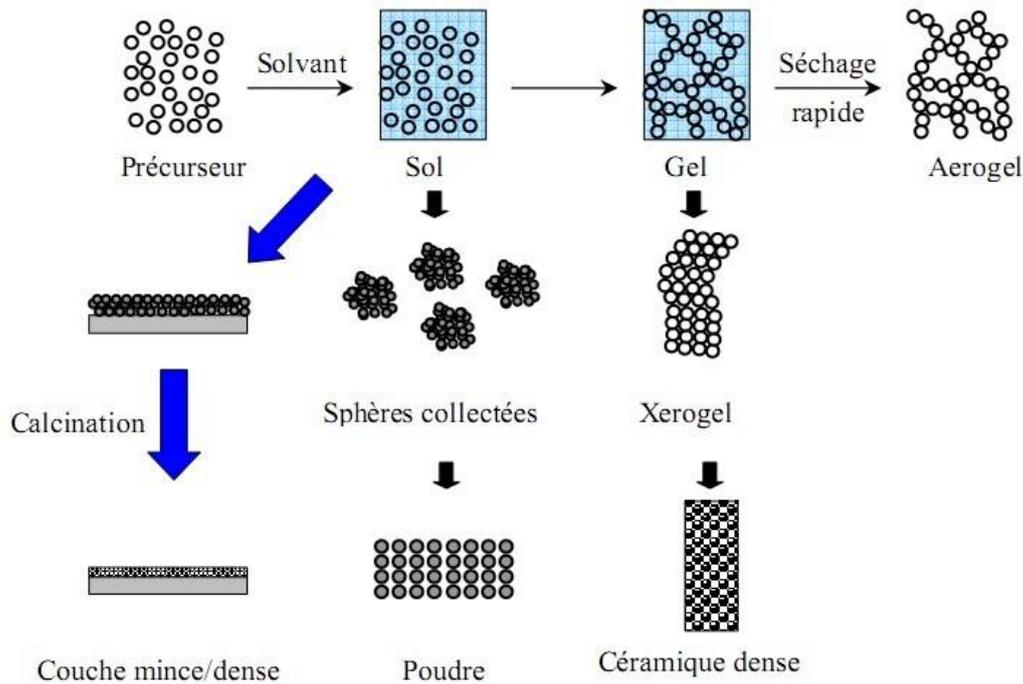


Figure II.4 Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme [16]

### II.2.7 Les avantages et les inconvénients de la méthode sol gel

Le procédé sol-gel est souvent préféré aux autres voies traditionnelles pour ses avantages [17]:

- ✚ Faible coût énergétique: les gels secs peuvent être obtenus à basse température.
- ✚ Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- ✚ Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation en utilisant des complexants, des surfactants ou des dispersants, permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- ✚ Grande pureté et homogénéité du matériau.

Cette technique présentent certains inconvénients tels que :

- ✚ Le coût élevé des précurseurs de base.
- ✚ Un faible rendement.
- ✚ Des produits de faible densité (pour les matériaux à hautes densité).

- ✚ Une étape de recuit à haute température est nécessaire et des résidus de carbones et autres composés persistent. Certains pouvant être dangereux pour la santé (pour les matériaux ultra purs, une étape de purification complexe est nécessaire).

### II.3 Elaboration de nanopoudres de ZnO

Les produits chimiques utilisés pour préparer des poudres d'oxyde de zinc avec le procédé sol-gel sont :

- Acétate de zinc hydraté : c'est un alkoxyde, sa décomposition conduit à des particules d'oxyde de zinc, la photo ci-dessous.



**Figure II.5 Acétate de zinc hydraté**

- Acide citrique monohydrate: joue le rôle d'une défloculation pour les particules en suspension.



**Figure II.6 Acide citrique monohydrate**

- Ethylène glycol : utilisé comme un solvant et agent de Polymérisation.
- Nitrate d'galium : c'est une source du dopant galium.

Les propriétés physiques et chimiques des précurseurs utilisés dans cette étude sont regroupés dans le tableau (II.1)

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

Produits chimique	Acétate de Zinc hydraté	Acide citrique monohydrate	Ethylène glycol	Nitrate d'galium
Formule chimique	$C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	$C_2H_6O_2$	$Ga_3NO_9H_2O$
Masse molaire (g/mole)	219.51	210.14	62.07	255.74
Densité des Produits ( $g/cm^3$ )	1.735 ( $g/cm^3$ ) (hydrate)	1.655	1.283	1.29
Point de fusion ( $^{\circ}C$ )	Décomposition à $237^{\circ}C$ (perdre d'eau à $100^{\circ}C$ )	153	-13	29.76
Point d'ébullition ( $^{\circ}C$ )	-	Se décompose au-dessous du point d'ébullition à 175	198	-
Apparence	Solide blanc	Cristaux blancs, faiblement déliquescents	Liquide incolore, Visqueux inodore	Poudre cristalline blanche

### II.3.1 Les différentes étapes de préparation

#### II.3.1.1 Nettoyage de la verrerie

Le nettoyage des bécher en verre est une étape très importante pour obtenir des échantillons de qualité. La méthode utilisée pour nettoyer les tasses est :

- Nettoyage au savon pendant 5 min.
- Rincer à l'eau distillée.
- Nettoyer à l'acétone pendant 5 minutes.
- Rincer à l'eau distillée pendant 5 minutes.
- Nettoyez l'alcool pendant 5 minutes.
- Rincer à l'eau distillée pendant 5 minutes.
- séchage

#### II.3.1.2 ZnO pur

Nous avons utilisé la méthode sol gel pour élaborer les nanopoudres d'oxyde de zinc (ZnO). Nos expériences sont préparées dans un bain d'huile chauffé à une température bien fixée nommée la température de gélification  $T_g$ , On a mis deux béchers en verre ; dans le premier se trouve une concentration  $C_{AZ}$  (0.3 mol/l) d'acétate de zinc dissous dans un volume  $V$  (60ml) de l'éthylène- glycol, et dans le deuxième bicher se trouve une concentration  $C_{AC}$  (5mol/l) d'acide citrique dissous aussi dans un volume  $V$  (60ml) de l'éthylène glycol. Pour assurer l'homogénéité de la température dans tous les solutions on utilisé un agitateur magnétique à thermo-contact.

Après la dissolution totale des précurseurs et la stabilisation de la température du bain d'huile, on a mélangé les deux solutions en ajoutant la solution de (l'acide citrique + éthylène glycol) dans la solution de (acétate de zinc + éthylène glycol) goutte à goutte. Après cette étape on a obtenu une solution transparente, cette dernière est maintenue à la même température pendant 6 heures, jusqu'à l'obtention d'un gel visqueux, transparent et homogène. Qui est maintenu à la même température jusqu'à l'évaporation totale des gazes dégagés (vapeur d'eau et acide acétique).

Dans la dernière étape, on a mis le gel obtenu à la calcination dans un four à l'air à fin d'éliminer toutes traces de fonctions organiques et de l'eau emprisonnée dans le gel. A la fin une poudre très fine d'oxyde de zinc est obtenue.

### II.3.1.3 ZnO dopé au gallium

Le dopage de l'oxyde de zinc améliore certain propriétés physiques de ce dernier. Parmi les différents dopants, le gallium (Ga) semble être très réussis et plus prometteur en raison de certains avantages, tels que la similarité des rayons des liaisons ionique et covalent : 0,62 et 1,26 respectivement si on les compare à ceux de Zn : 0,74 et 1,34 respectivement.

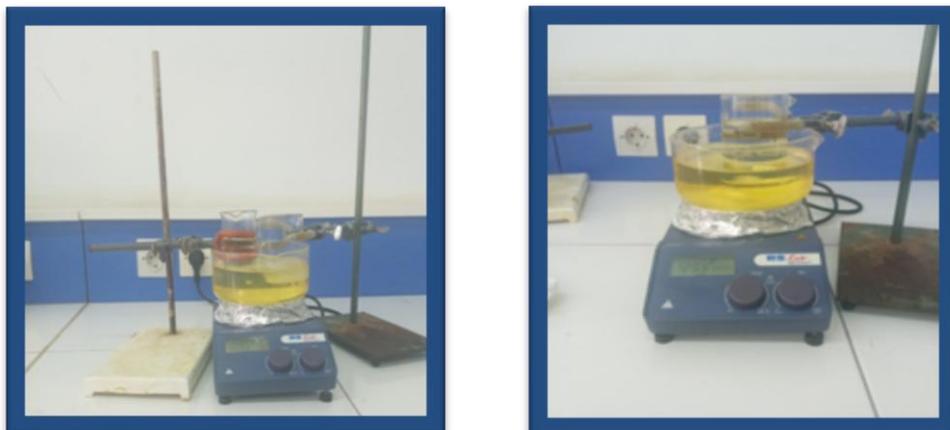
Le ZnO dopé au Ga est plus stable ; il a une plus grande résistance à l'oxydation et une faible réactivité par rapport à d'autres impuretés [18,19]. Par conséquent, les ions  $\text{Ga}^{3+}$  peuvent remplacer le  $\text{Zn}^{2+}$  sans aucune distorsion du réseau et provoquer une contrainte libre dans le matériau ZnO [20].

Le gallium Ga, en tant que dopant de type n, est connu pour jouer un rôle clé dans l'augmentation de la concentration de porteurs et de la conductivité dans le ZnO. Quand les atomes de Ga incorporer dans les matériaux ZnO, ils remplacent les atomes de Zn; la conductivité des matériaux s'améliore en raison d'une libération d'électrons libres et/ou la mobilité des porteurs s'améliorée aussi.

En outre, l'oxyde de zinc dopé en Ga montre une sensibilité accrue à la lumière UV, il a donc été étudié dans des dispositifs photodétecteurs. Ces dernières années, des études sur les applications de détection de ce matériau dopé ont été fortement améliorées [21].

Toutes ces propriétés consolident notre choix du dopant qui est le Ga

Pour préparer un oxyde de zinc dopé avec gallium. On a suivi les mêmes étapes de la préparation de ZnO pur. Mais on a ajouté au bicher contient l'acétate de zinc et l'éthylène glycol une quantité de nitrate de gallium, ce dernier est la source de gallium.



**Figure II.7 Dispositif expérimental de l'élaboration des poudres ZnO**

L'organigramme suivant présente les étapes expérimentales principales d'élaboration d'une poudre du ZnO pure et dopé :

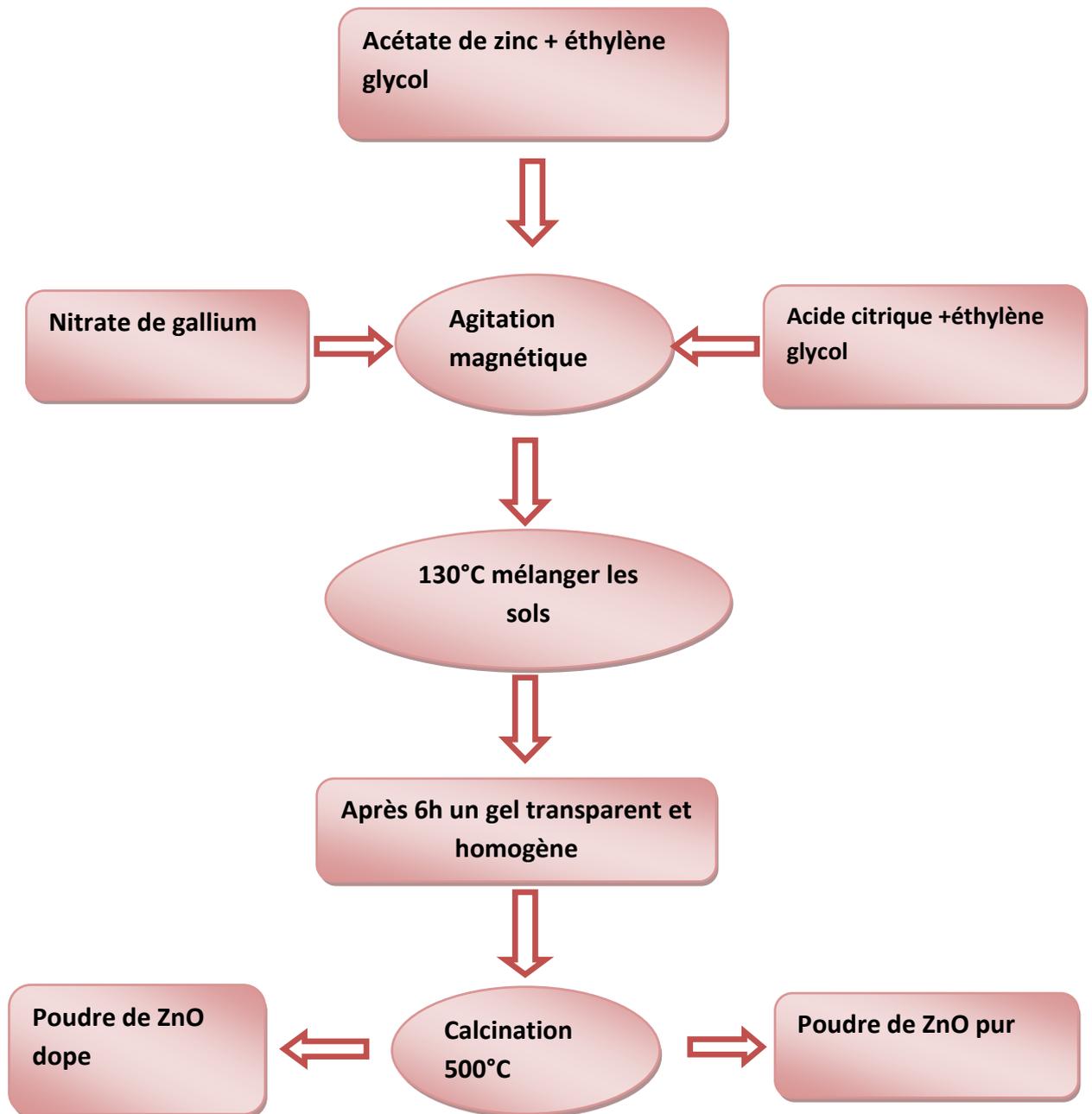


Figure II.8 L'organigramme de principales étapes d'élaboration d'une poudre de ZnO pur et dopé.

### II.3.2 Les conditions expérimentales

La préparation des poudres à l'échelle nanométrique nécessite un contrôle des conditions expérimentales. Les conditions expérimentales respectées sont :

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

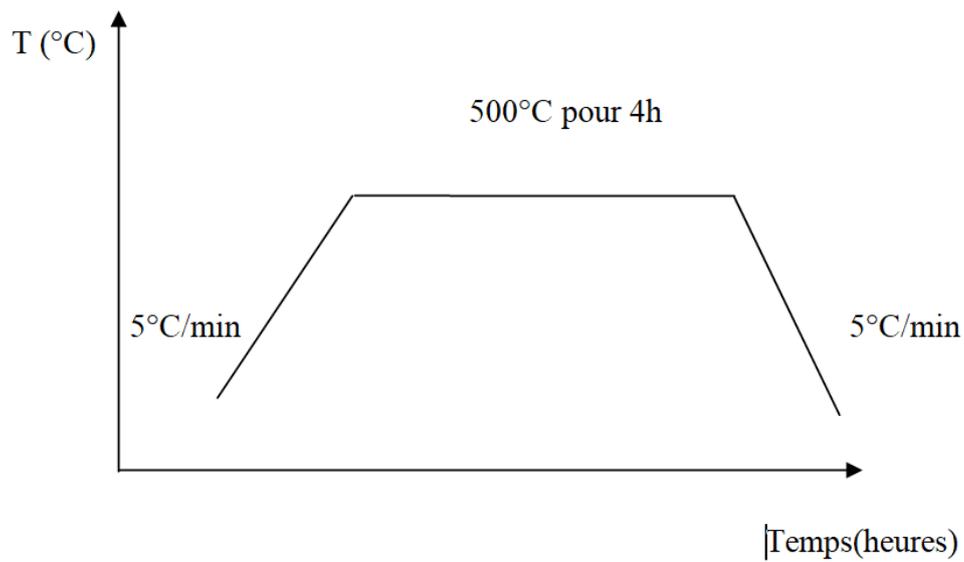
Le tableau (II.2) représente les conditions expérimentales optées pour la préparer des poudres de ZnO pur et dopé. Le choix de ces paramètres est basé sur des études précédentes [22].

**Tableau II. 2 Les conditions expérimentales d'élaboration des nanopoudres de ZnO pure et dopées en Ga**

Concentration C1(AZ) mol/l	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Concentration C2(AC) mol /l	5	5	5	5	5	5
Rapport des concentrations C1/C2	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Pourcentage du dopant Ga%	0	3	4	5	6	7
Temps de gélification tg	6	6	6	6	6	6
Température de gélification Tg	130	130	130	130	130	130
Température de calcination Tc	500	500	500	500	500	500

### II.3.3 Traitement de calcination

C'est une opération qui consiste à transformer le gel à une poudre par élimination de toutes traces de fonctions organiques (acide acétique) et de vapeurs d'eau. Le traitement thermique a été réalisé dans un four Nabertherm1100 à température maximale 1200°C, dans des nacelles en céramiques supportant les températures très élevées. Le cycle thermique suivi est composé d'un seul palier de 4 heures à 500°C avec une vitesse de montée et descente de 5°C /min (la figure II.9).



**Figure II.9 Traitement de calcination du gel.**



Figure II.10 Le four utilisé pour la calcination

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

Cette partie est un aperçu sur le principe théorique des techniques de caractérisations utilisées et les données que nous pouvons extraire de ces techniques.

Pour Caractérisation morphologique et structurale on utilisé la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge (IR).

Caractérisation optique : spectroscopie UV-visible.

Et caractérisation électrique : la méthode de quatre points.

##### II.4.1 Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés elle permet également de confirmer l'état amorphe des matériaux non cristallins. Pour les matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin,

c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent, dans ces matériaux, les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices (h, k, l) appelés indices de Miller [23].

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

Un cristal est constitué de matière diffusante répartie périodiquement dans l'espace. Il est caractérisé par son réseau ainsi que par sa structure cristalline. Un faisceau de rayons X est un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  comprise entre 0,2 et 2Å ce qui correspond à des énergies comprises entre 60 keV et 6 keV respectivement. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique entre en contact avec le cristal, il y a interaction élastique entre le rayonnement incident et le nuage électronique de chacun des atomes. Leur structure interne et donc l'énergie interne des atomes ne sont pas modifiées. Dans ce cas, le transfert d'énergie est nul ou très faible. C'est-à-dire que la longueur d'onde associée aux rayons diffusés est conservée par rapport à l'onde incidente.

Les ondes diffractées vont interférer constructivement dans certaines directions si elles sont en phase, c'est-à-dire si les différences de marche optique entre les rayons diffusés par deux nœuds successifs sont toutes égales à un nombre entier de longueur d'onde. C'est la condition d'accord de phase, dite condition de Bragg [24] :

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

avec :

$n$  : ordre de diffraction (nombre entier).

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement utilisé.

$h, k$  et  $l$  : indices des plans du réseau cristallin (nombres entiers positifs ou nuls).

$d_{hkl}$  : distance entre deux plans successives de la même famille (h, k, l).

$\theta_{hkl}$  : angle entre le rayon incident et la surface de l'échantillon correspondant à une interférence constructive créée par les plans (h k l).

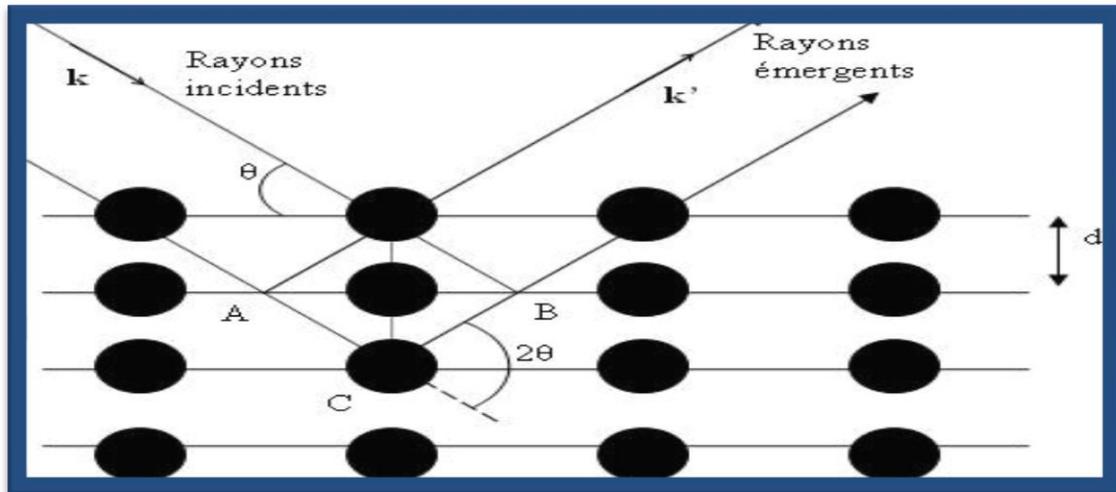


Figure II.11 principe de la diffraction des rayons X

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

Le dispositif utilisé est un diffractomètre **Miniflex 600** (Figure II.12) disponible au laboratoire de physique des couches minces et applications de l'université de l'université Mohamed Khider de Biskra. Le diffractomètre suit une géométrie de type Bragg Brentano représenté sur la figure II.13. Il est constitué d'une source de rayons X utilisant une anticathode de cuivre et émettant un faisceau de rayons X divergent, d'un monochromateur arrière en graphite permettant d'éliminer la radiation  $K_b$  du cuivre, et d'un détecteur permettant de recueillir les rayons diffractés par l'échantillon. La source et le détecteur sont situés sur un cercle centré sur l'échantillon, -appelé cercle goniométrique. La source est fixe, alors que l'échantillon et le détecteur se déplacent aux vitesses angulaires respectives  $w$  et  $2w$ . Ainsi, le détecteur, placé à un angle  $2\theta$  ( $\theta$  étant l'angle de Bragg), enregistre les raies de diffraction obtenues sous un angle d'incidence égal à  $\theta$ . Pour caractériser nos couches, le détecteur effectue une rotation de  $20^\circ$  à  $70^\circ$ .



Figure II.12 Diffractomètre Miniflex600

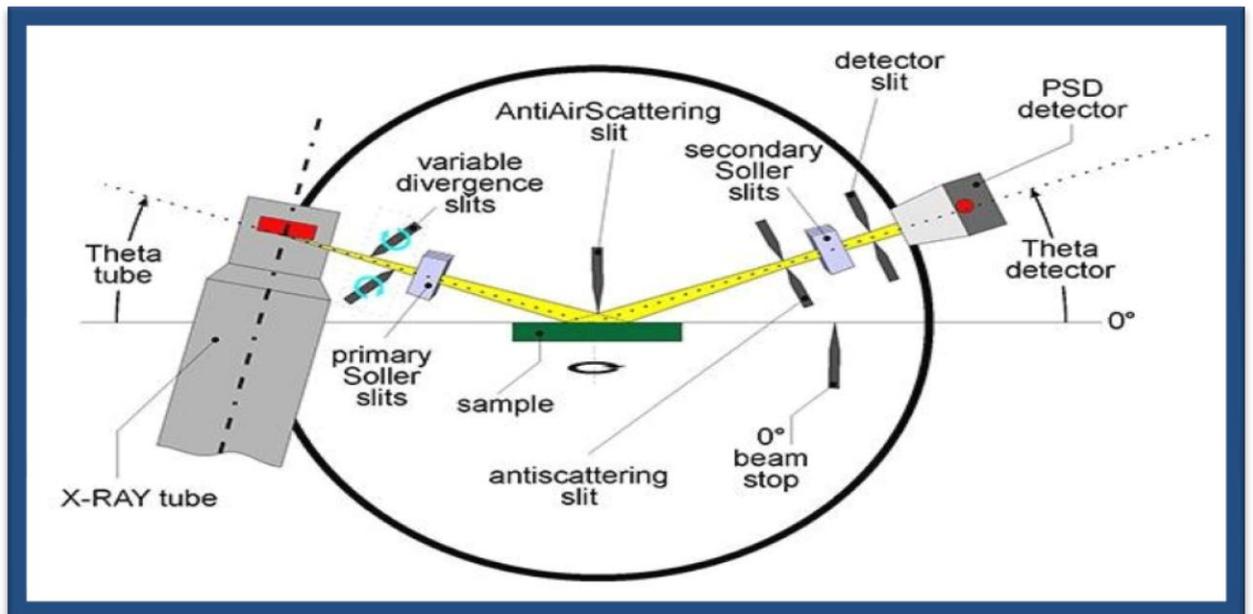


Figure II.13 Schéma du diffractomètre en géométrie  $\theta-\theta$

### II.4.1.1 Détermination des paramètres de maille

#### II.4.1.1.1 Calcul de la taille des grains

La mesure de la largeur à mi-hauteur (FWHM:full width at half maximum) des pics les plus intenses, permet de calculer la taille moyenne des grains «D» par la formule de Scherer [25]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta_{hkl}} \quad (\text{II.2})$$

Où :

D : désigne la taille de grain ([D]=nm).

$\theta_{hkl}$  : la position du pic.

$\lambda$ : la longueur d'onde de diffraction.

$\beta$ : la largeur à mi-hauteur exprimé en radian.

#### II.4.1.1.2 Calcul des distances inter-réticulaires et paramètres de la maille élémentaire

Le calcul des distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  de différentes familles de plans hkl est obtenu à partir de la relation de Bragg (II-1). Le ZnO possède une maille de type hexagonale,  $d_{hkl}$  dans ce cas est donnée par [26] :

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

Où a, c et sont les paramètre de maille avec  $a = b \neq c$ , h, k et l sont les indice de Miller des plans inter- réticulaires.

### II.4.2 Caractérisation optique

Les principales propriétés obtenues par une caractérisation optique d'une poudre de ZnO sont : le coefficient d'absorption, l'énergie d'Urbache et l'énergie de gap

#### II.4.2.1 Spectroscopie UV-visible

Les techniques spectroscopiques reposent sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, domaine qualifié d'UV-Visible, Tout au long de cette étude, les spectres d'UV-Visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à un seul faisceau de type

EVOLUTION 220 (figure II.14), dont le principe de fonctionnement est représenté sur le schéma de la figure (II.15).



Figure II.14 Image du spectrophotomètre EVOLUTION 220

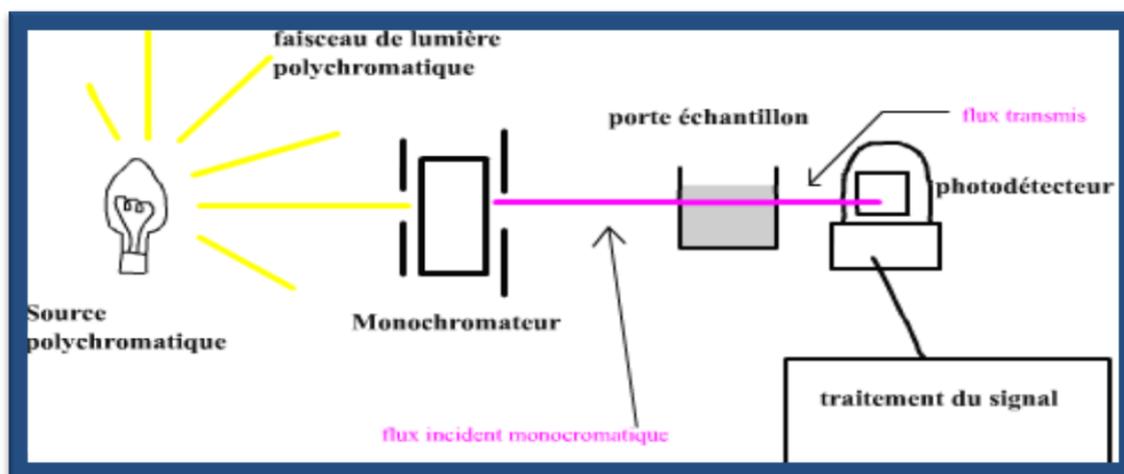


Figure II.15 Schéma de principe d'un spectrophotomètre à seul faisceau.

Le type de spectre obtenu représente l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance  $T$  (%), est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [27].

### II.4.2.1.1 Principe

Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leurs énergies, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu. En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique à l'aide d'un monochromateur. Ces méthodes d'analyses sont non destructrices vis -à-vis de l'échantillon. Le spectrophotomètre est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et référence. Cette spectroscopie électronique consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité  $I_0$  en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur  $d$  contenant une espèce absorbante [28].

### II.4.2.1.2 les spectres d'absorption

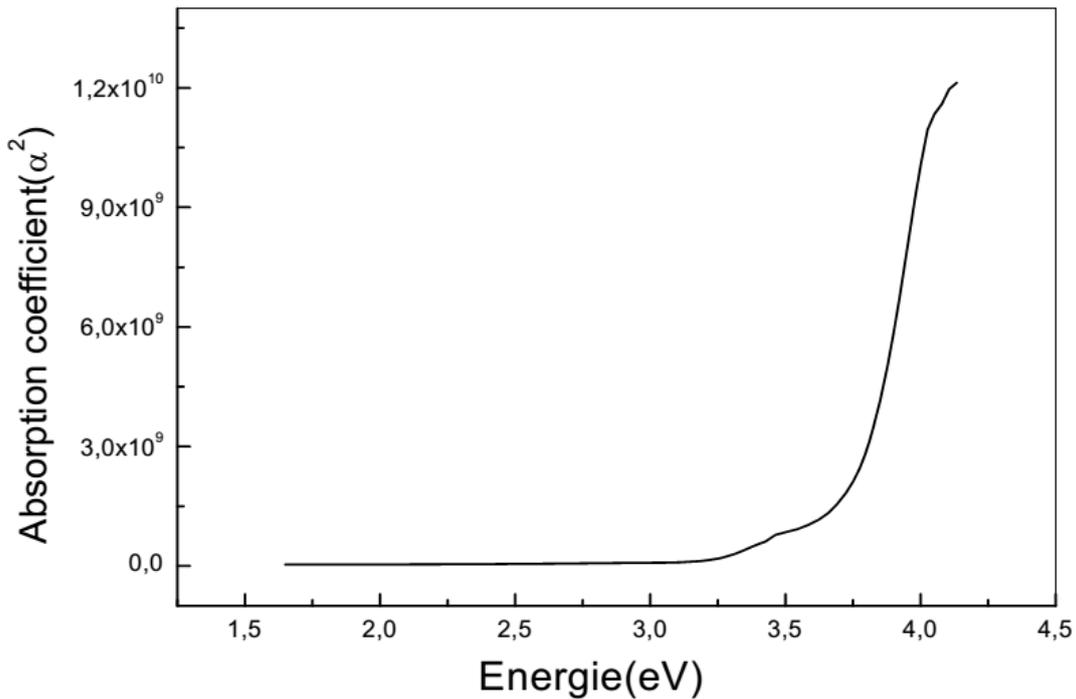
Pour déterminer le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), nous avons utilisé la relation de Bouguer Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer [29] :

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

Si on exprime la transmittance,  $T$  en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

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

Connaissant l'épaisseur de la couche  $d$ , nous pouvons donc déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie. En balayant tout le domaine d'énergie, nous avons tracé la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons incidents ( $h\nu$ ), dont un exemple est représenté sur la figure II.16.



**Figure II.16** Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons.

#### II.4.2.1.3 Détermination de la largeur de la bande interdite (le gap optique) l'énergie d'Urbach

La dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique ( $\alpha$ ) pour les transitions directes est exprimée par la relation suivante [30, 31].

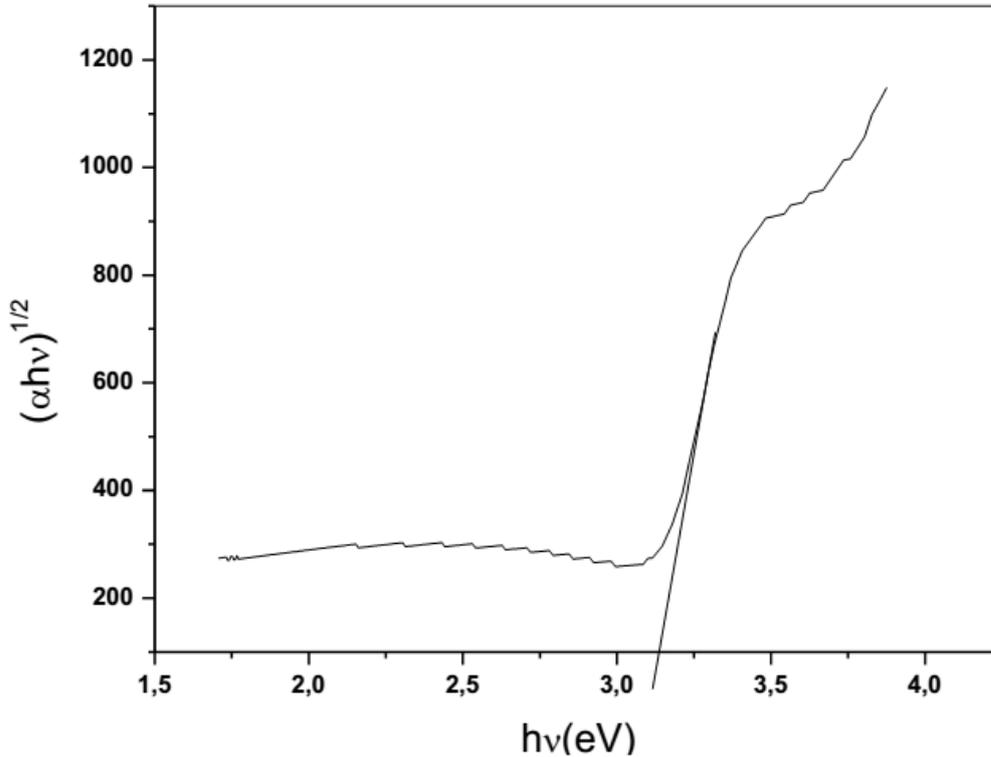
$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.6})$$

Ou :

A: constante,  $E_g$  [eV] : gap optique.

$h\nu$  : l'énergie d'un photon

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = h\nu$  (eV) et on prolongeant la partie linéaire de  $\alpha$  jusqu' à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour  $\alpha = 0$ ), on obtient la valeur de  $E_g$  (Figure II.17)



**Figure II.17 Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc**

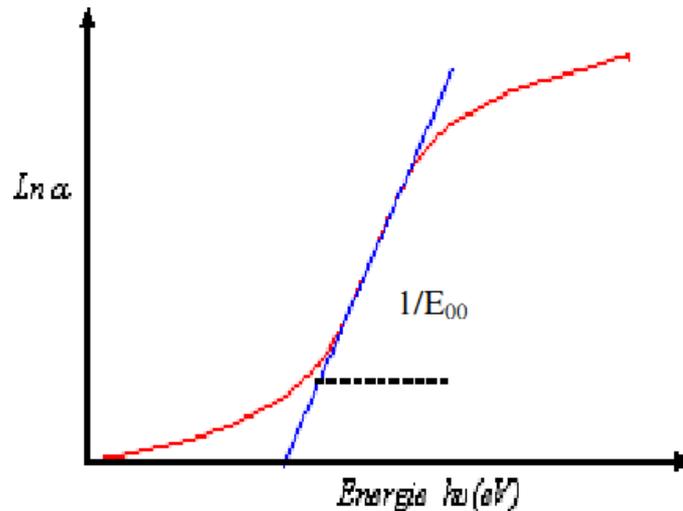
Les spectres d'absorption permettent aussi de déduire l'énergie de la bande interdite  $E_g$  en utilisant la méthode de la dérivée seconde [22].

D'après la loi d'Urbach, l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [32].

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \quad (\text{II.7})$$

Pour trouver la valeur de l'énergie d'Urbach  $E_{00}$  ; en traçant  $\ln(\alpha)$  en fonction de  $hv$ .

$$\ln(\alpha) = \ln\alpha_0 + \frac{hv}{E_{00}} \quad (\text{II.8})$$



**Figure II.18** Détermination du désordre par l'extrapolation de la Variation de  $\ln \alpha$  en fonction de  $hu$ .

### II.4.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformation de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformation de Fourier FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est une technique d'analyse non destructive, basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser [33]. Elle est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons entre atomes dans une molécule et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, la position des bandes d'absorption est directement liée à la force de liaison entre les noyaux atomique.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise, dont les atomes sont animés d'un mouvement de fréquence identique, absorbe cette énergie. Et à chaque mode de vibration correspond une fréquence propre qui est la signature d'une liaison chimique et de son environnement. Cette absorption se traduit par un accroissement de l'amplitude de la vibration de la molécule dans le réseau. Le domaine infrarouge entre  $4000$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde et le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur. [34]

La longueur d'onde ou la fréquence à laquelle cet absorbeur dépend de la masse relative et la force des liaisons formant la molécule, le géométrique atome dans la molécule. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à une

comparaison aux tableaux des fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées, ces tableaux permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents [35].

#### II.4.3.1 Préparation des échantillons

L'échantillon est préparé en broyant une quantité de poudre d'oxyde de zinc avec un sel purifié spécialement (le bromure de potassium KBr) la masse de la poudre ZnO ( $m=0.001$  g) et la masse de KBr ( $m=0.2$  g). Ce mélange est ensuite comprimé sous forte pression 11tons afin de former une pastille translucide au travers de laquelle un faisceau de spectromètre peut passer. Les échantillons ont été analysés dans la gamme de fréquence ( $400\text{cm}^{-1}$  - $4000\text{cm}^{-1}$ ) avec une source irradiant dans le moyen IR. La figure ci-dessous représente la spectrophotomètre infrarouge utilisé.



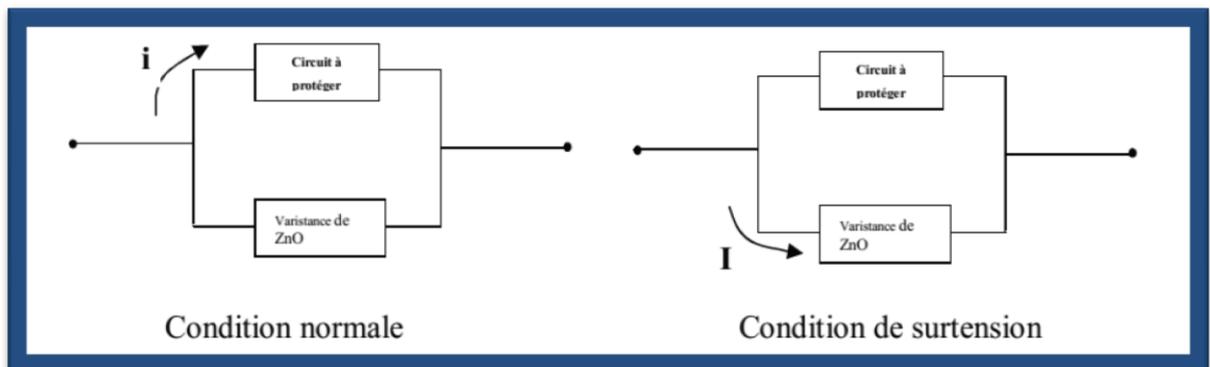
Figure II.19 Image d'un spectrophotomètre infrarouge

#### II.4.4 La méthode des quatre pointes

C'est une méthode utilisée pour mesurer la résistivité électrique des couches mince. et dans lequel il est installé les quatre points à parallèles en contact direct avec la surface de l'échantillon, placées soit linéairement, soit sous forme d'un carré (figure II.21).

##### II.4.4.1 Caractéristiques I(V), effet de varistance

Les varistances à base d'oxyde de zinc présentent une caractéristique courant – tension non-linéaire et sont susceptibles de ce fait de recevoir de nombreuses applications. Les varistances sont utilisées pour la protection des circuits et des composants électroniques contre les surtensions transitoires et comme parafoudres sur les lignes hautes tensions, protection des fours micro-ondes, des récepteurs TV...etc. Les varistances sont montées en parallèle avec l'élément à protéger, toute tension supérieure à  $V_s$  fait passer le courant à travers la varistance de préférence à l'élément à protéger (figure II-20) [36].



**Figure II.20 : Schéma de fonctionnement d'une varistance ZnO suivant la tension appliquée ( $I > i$ )**

#### II.4.4.2 La méthode des quatre pointes

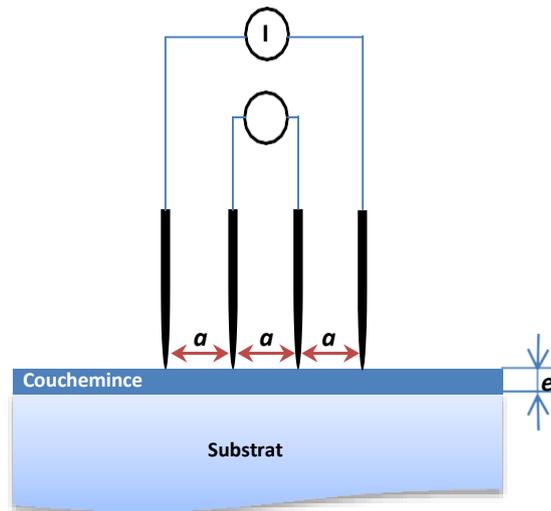
C'est une méthode utilisée pour mesurer la résistivité électrique des couches mince. et dans lequel il est installé les quatre points à parallèles en contact direct avec la surface de l'échantillon, placées soit linéairement, soit sous forme d'un carré (figure II.21).

#### II.4.4.3 Préparation des échantillons

L'échantillon est préparé en prélevant une quantité de poudre d'oxyde de zinc ( $m=0.5$  g), Cette quantité est ensuite comprimée sous une pression de 2 tonnes pour former des pastilles.

#### II.4.4.4 Le principe de la mesure

Le principe de la mesure est simple, il suffit d'injecter un courant (I) aux deux pointes extrêmes et de mesurer la tension (V) au niveau des deux pointes internes (figure II.21).



**Figure II.21** Schéma représentatif du principe de la méthode des quatre pointes.

Puis, en exploitant la loi d'Ohm, nous pouvons déterminer directement la résistance R mesurée dépend de la géométrie de l'échantillon, et du positionnement des quatre pointes [37-38] :

$$R = \frac{V}{I} \quad (\text{II.9})$$

Avec :

I : le courant appliqué entre les deux points internes.

V : la tension mesurée entre les deux points extrêmes.

Le dispositif utilisé pour la méthode de quatre pointes est montré dans la figure ci-dessous.



Figure II.22 Dispositif électronique de la méthode de quatre pointes

## Références

- [1] R. Dadi, Synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques et leur activité antibactérienne, Thèse de doctorat, Université Paris, ( 2019).
- [2] J. Livage, D. Ganguli, A review, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 68 (2001), 365-381.
- [3] A. Larbot, J.P. Fabre, C. Guizard and L. COT, *Journal of Membrane Science*, 39 (1988), 203-212.
- [4] K. Benyoucef, Préparation de catalyseurs nanostructurés à base d'oxydes de (Co, Mo, Ti et Si) par pulvérisation supercritique du sol. Application dans la transformation du cyclohexane, Thèse de Magister, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes, (2011).
- [5] dossier technique : le procédé sol-gel.
- [6] Y. Bouachiba, Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé sol-gel: Effet du dopage et des conditions expérimentales, Thèse de doctorat, (2014).
- [7] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol -Gel Science.*, Academic Press , (1990).
- [8] S. Rabaste, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1, France, (2003).
- [9] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau : *J. of Non-Cristalline Solids* 100, 65 (1988).
- [10] D. Gallagher and T.A. Ring: *Sol-gel processing of ceramic films*, *Chimia* 43(1989), 298.
- [11] E.J.A. Pope and J.D. Machenzie: *J. of Non-Cristalline Solids* 87(1986), 185.
- [12] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez: *Prog. Solids St. Chem.* 18 (1988), 259.
- [13] K. Zhour, Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel, Mémoire de Master, (2013).
- [14] K. Mouhli, K.Taraft, élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel, mémoire DEA, université de Bejaia, (2010).
- [15] M N. Ghazzal, Thèse doctorat, université Paul Verlaine de Metz, (2008).
- [16] Dossier Technique de rescol centre technologique paris.

- [17] A. Gaddari, Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain : applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac, Thèse de Doctorat, Université Cadi Ayyad -smlalia-marrakech, (2013).
- [18] A. AlKahlout, J. Sol-gel Sci. Technol. 67 (2013) 331.
- [19] C.Y. Tsay, K.S. Fan, C.M. Lei, J. Alloy. Compd. 512 (2012) 216.
- [20] M. Hjiri, R. Dhahri, L. El Mir, A. Bonavita, N. Donato, G. Leonardi, G. Meri, Journal of Alloys and compounds .634(2015)187-192
- [21] R. Dhahri, M. Hjiri, L.El. Mir, A. Bonavita b, D. Iannazzo .G. Leonardi, G. Neri, 355 (2015)1321-1326.
- [22] L. Arab, Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, Thèse de doctorat, Constantine, (2012).
- [23] Rodrigue Lardé, thèse de doctorat, Université de Rouen, (2005).
- [24] N. Bouchaala, Etude des propriétés structurale et physicochimique des systèmes Nd-Fe-Co, Thèse de doctorat.
- [25] P. Scherrer, Göttinger Nachr, 2 (1918), 98.
- [26] S. Hamdelou, Préparation et étude électrique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, Thèse de doctorat, Mentouri-Constantine, (2017).
- [27] R. Jurgen Meyer-Arendt, introduction to classical and modern optics, fourth edition, published by prentice-hall Inc, (1995).
- [28] S. Hammachi, Couches minces nanocristallines et texturées d'oxyde de Zinc préparées par Sol-Gel, mémoire de master en physique, Université M'hamed Bougara de Boumerdès, (2017).
- [29] T. Gungor and H. Tolunay, Turk. J. Phys, pp269-275 (2002).
- [30] T. Gungor, H. Tolunay, J. Non- Cryst. Solids. 282 (2001), 197- 202.
- [31] T. Gungor, Ph. D. Thesis, Department of Physics Engineering, Hacettepe University, (2001).

- [32] L. Baghriche, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc et sulfure de Zinc préparées par SPRAY ULTRASONIQUE, mémoire de master en physique, Constantine Freres Mentouri, (2015).
- [33] S. Amara, Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques, Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif 1, (2015).
- [34] N-B. Colthup, L-H. Daly and S-E, Wiberly, 3ème édition, Academic Press, San Diego, (1990).
- [35] L. Arab, Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, Thèse de doctorat, Constantine, (2012).
- [36] T. Ait Ahcene, Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, Thèse de doctorat, Constantine, (2007).
- [37] R. Castagné et A. Vapaille, Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs, physique et technologie, édition Dunod, (1987).
- [38] A. E. Amrani, Etude des comportements statique et dynamique de dispositifs photo-transistor et photocoupleur organiques, Thèse de doctorat. Université de Limoges, (2008).

# Chapitre III

## Résultats et Discussion

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les résultats obtenus pour les nanopoudre d'oxyde de Zinc (ZnO) pure et dopées, élaborées avec la méthode de sol-gel. Les nanopoudres obtenues ont été caractérisées par différentes techniques : La diffraction des rayons X et l'infrarouge pour l'étude des propriétés structurales, la taille des grains et la déformation. La transmission optique dans l'UV-visible pour la détermination des propriétés optique, l'énergie du gap optique et l'énergie d'Urbach. La technique des quatre pointes pour déterminer la résistance électrique.

### III.1 Caractérisation structurale

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

La caractérisation structurale des poudre, élaborées avec la méthode sol-gel, a été faite en utilisant un diffractomètre MINIFlex600 avec une vitesse de balayage 0.01 à 100°/min, de l'université de Biskra, un rayonnement X provenant de l'émission  $K\alpha$  de la cathode de Cuivre, de longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha} = 0.15406$  nm.

La figure (III.1) montre le spectre de la poudre de ZnO pur élaboré selon les conditions expérimentales mentionnées précédemment dans le chapitre II [1].

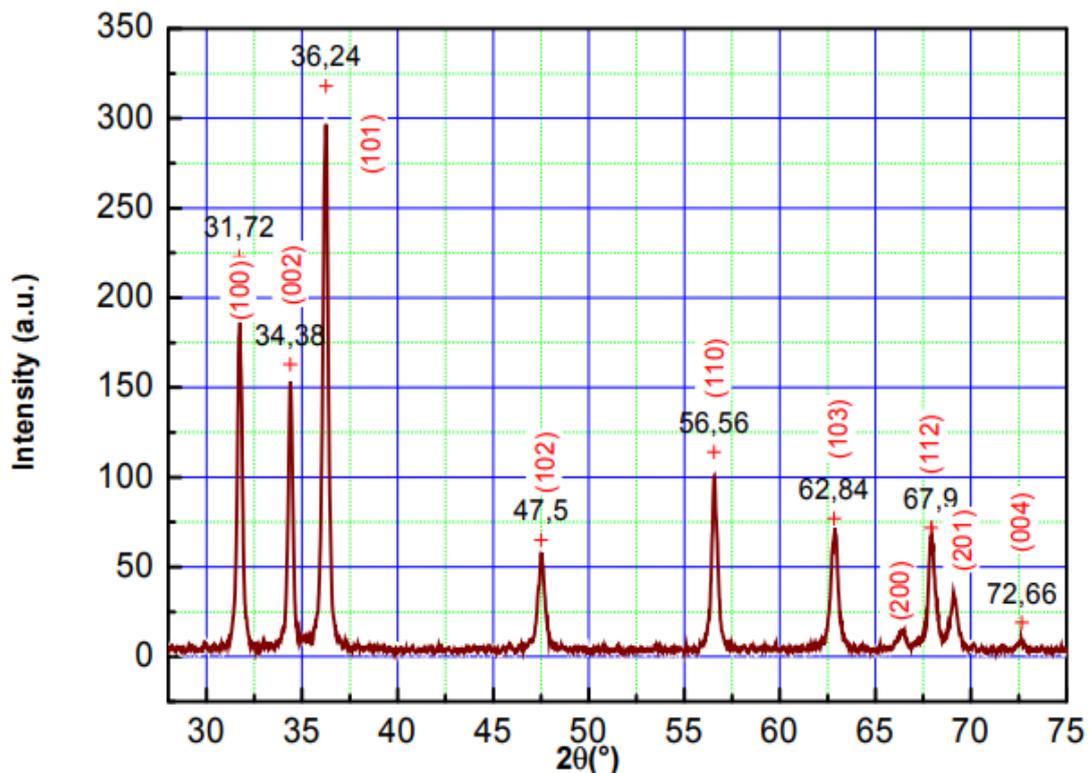


Figure III.1 Spectre DRX de nanopoudre de ZnO pure.

L'identification du matériau a été réalisée par une comparaison des spectres obtenus avec des banques de données des rayons X existant sous JCPDS (Fig. III.2).

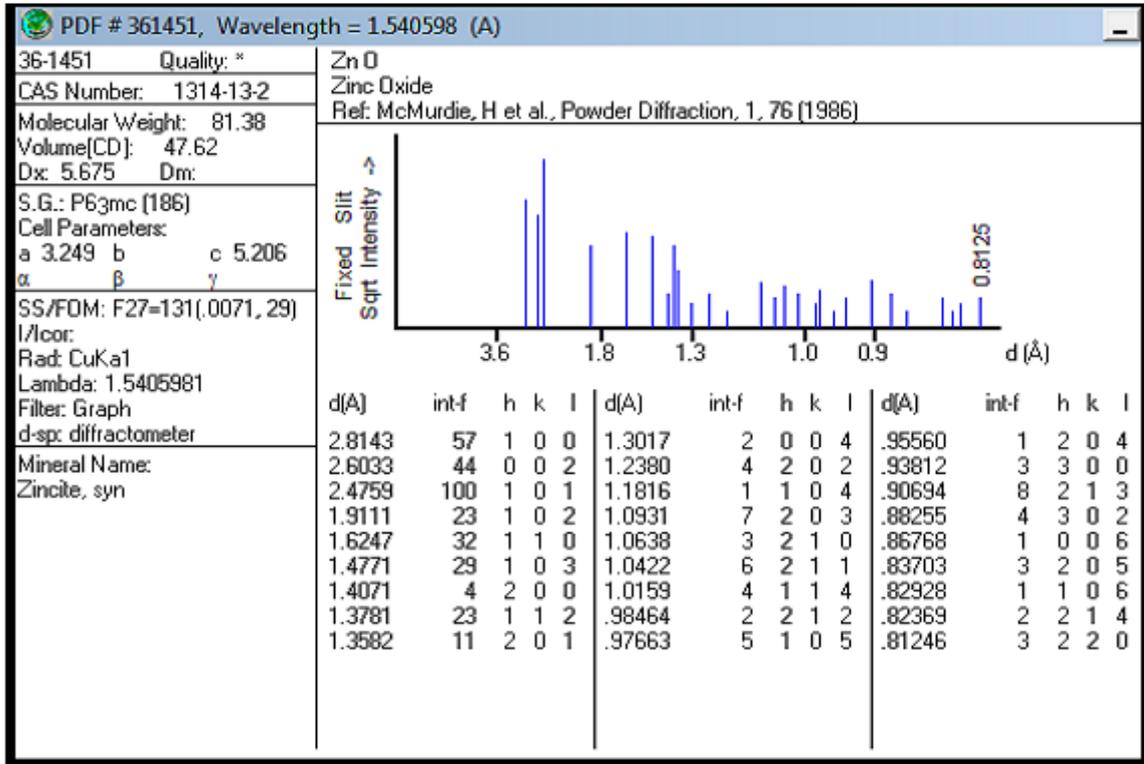


Figure III.2 Diffractogramme des rayons X de ZnO [03-0891] extrait de la base de données JCPDS.

La comparaison confirme que le spectre obtenu ; n'est autre que ZnO cristallisé dans la structure hexagonale compacte (Wurtzite). Cette comparaison nous permet de nous indiquer les indices de Miller (hkl) de chaque pic, comme le montre la figure III.2.

La figure (III.3) montre l'évolution des spectres DRX des poudres de ZnO en fonction du taux de dopage en Ga.

On note l'absence des pics lié au gallium ou à d'autres phases, alors on peut dire que les poudres élaborées sont des solutions solides.

Les spectres DRX enregistrés (figes III.3) ont révélé un niveau élevé de la cristallinité selon les directions : (100), (002), (101) et (110).

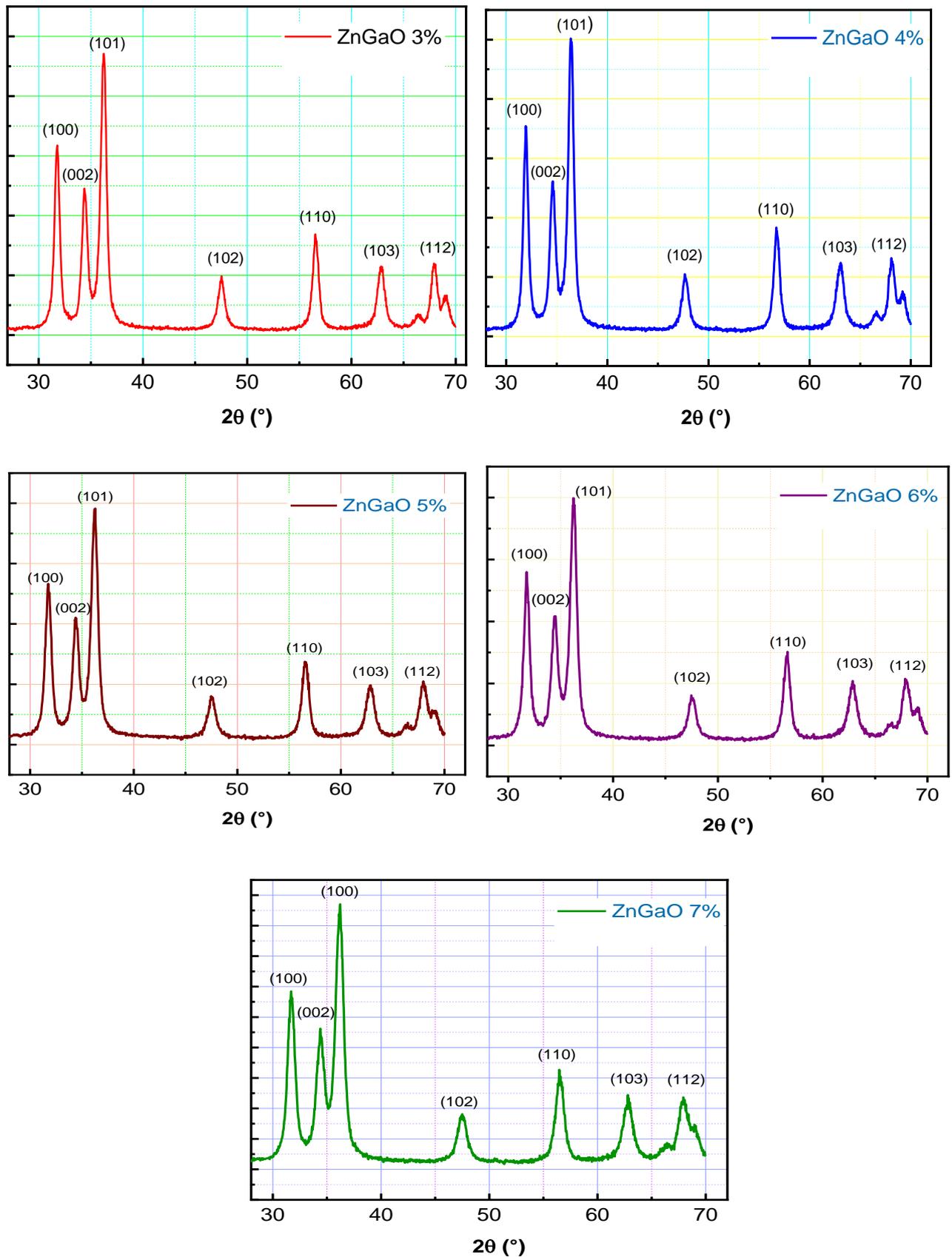
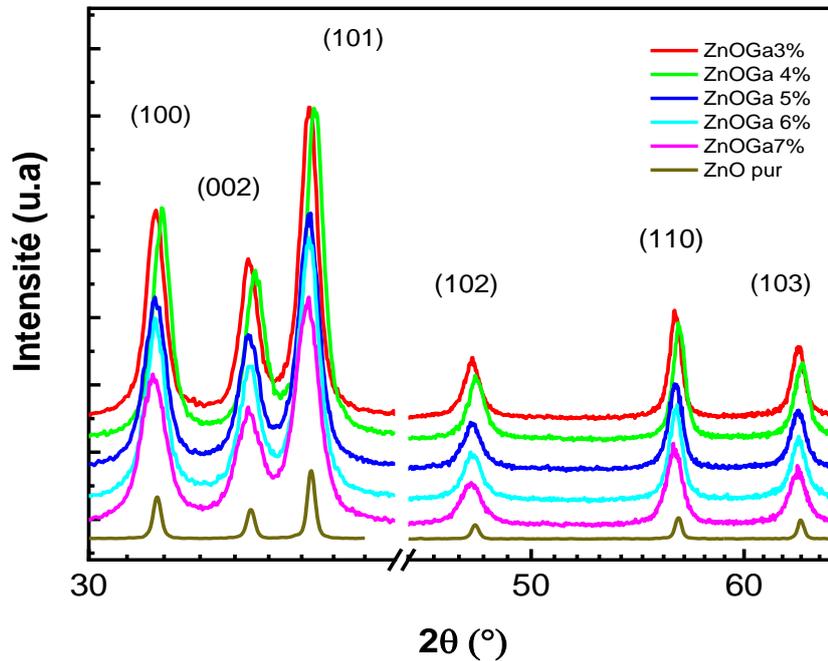


Figure III.3 Spectres DRX des poudres de ZnO dopées en Ga



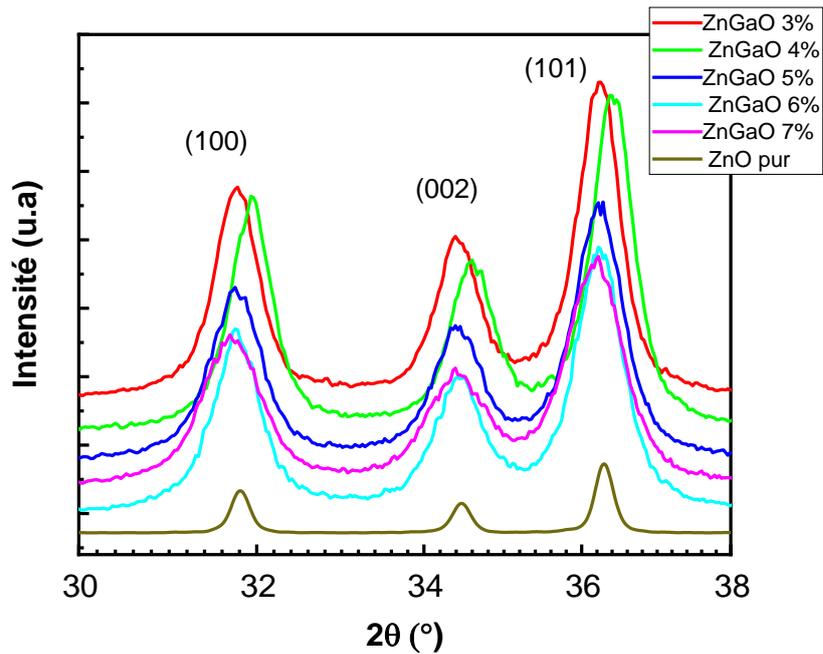
**Figure III.4 Spectres DRX des poudres de ZnO pure et dopées en Ga**

La figure ci-dessus regroupe les spectres obtenus des poudres de ZnO pure et dopées, en concentrant sur les pics les plus intenses comme le montre la figure.

La première remarque enregistrée est que l'intensité des poudres de ZnO dopées est plus grande que celles du ZnO pur. On peut expliquer cette remarque par l'effet de l'appareil utilisé puisque pour ZnO pur on a utilisé le diffractomètre Bruker D8 advanced.

On note aussi que pour tous les spectres le pic le plus intense est (101) ; c'est la direction de croissance privilégiée.

Une autre remarque enregistrée est que l'intensité des pics des poudres dopées diminue avec l'augmentation du taux de dopage en Ga. Cette remarque a été enregistrée dans des travaux précédents tel que ceux de M. Hjiri et al. [2] où ils ont interprété cette diminution par l'incorporation des atomes de gallium dans la structure de ZnO.



**Figure III.5 Evolution des spectres DRX des poudres de ZnO pure et dopées en Ga pour les pics (100), (002) et (101)**

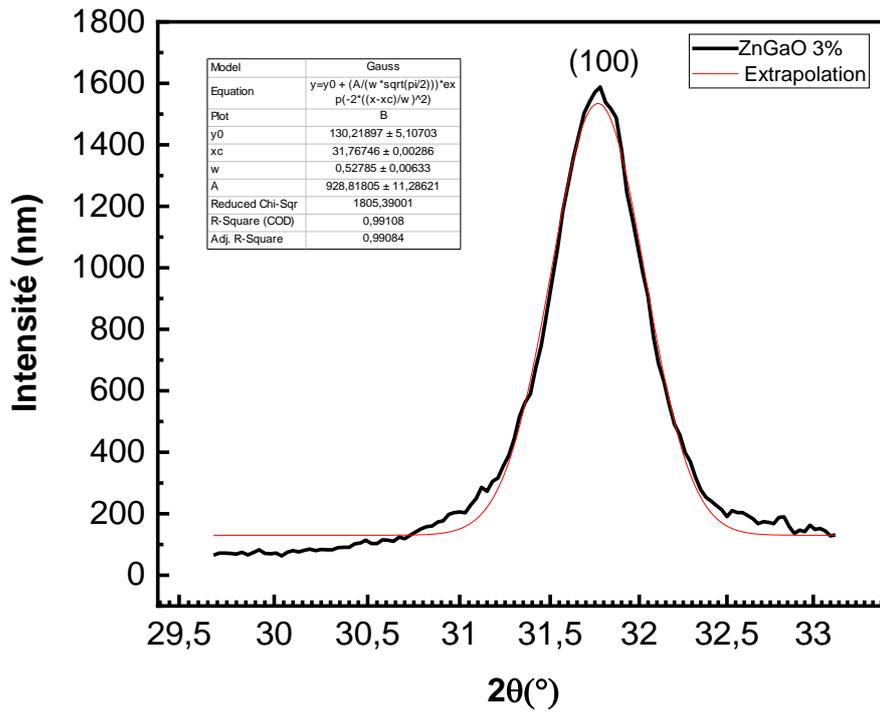
Les spectres DRX de la figure (III.5) montrent un petit décalage des pics des poudres de ZnO dopés au Ga entre eux et par rapport au ZnO pur, ce décalage est plus important pour les trois premiers pics (100), (101) et (002), les plus intenses, ce décalage est due aux déformations, ces dernières sont le résultat de l'existence des contraintes de compression ou de dilatation.

La cristallisation diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant Ga par contre la largeur à mi-hauteur de ces pics augmente comme on va le voir en détaille dans les paragraphes suivantes.

#### III.1.1.1 Détermination de la taille des grains

Par l'exploitation de la relation de Scherrer, mentionné dans le chapitre II (II.2), on a calculé la taille moyenne des grains 'D' et les valeurs sont regroupées dans le tableau (III.1).

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' (Figure III.6).



**Figure III.6** Extrapolation Gaussienne du pic (100) montre la largeur à mi-hauteur et la position du pic (100)

D’après la figure(III.6) on a :  $2\theta_{100}=X_c=31,76746(^{\circ})$

$$\delta(^{\circ}) = \text{FWHM}=0.6215^{\circ}$$

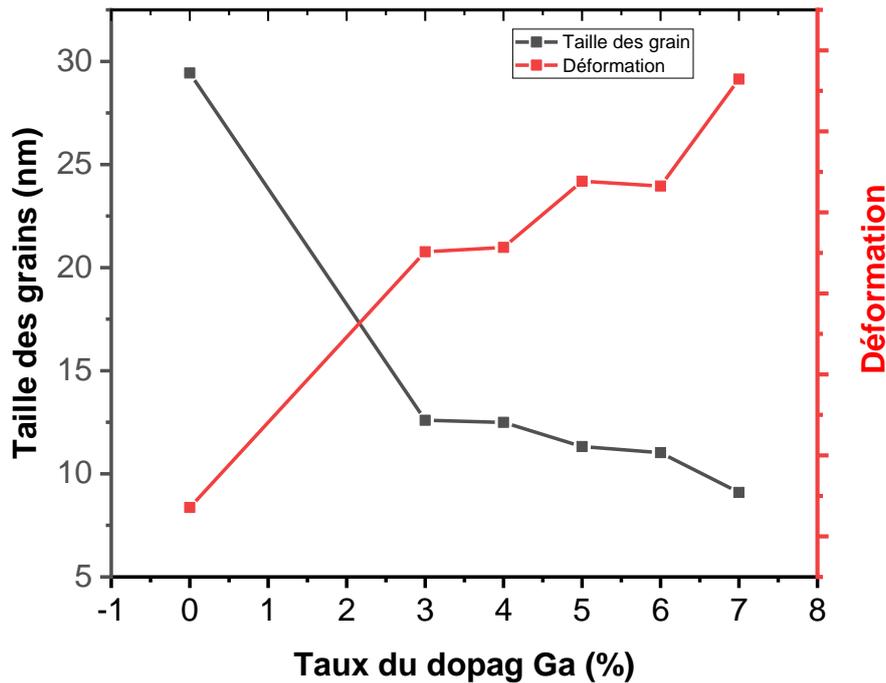
En utilisant l’équation de Scherrer, la taille des grains dans la direction (100) égale à 13.28nm.

La taille des grains de chaque poudre a été calculée en prenant la moyenne des tailles grains des trois premiers pics : (100), (002) et (101).

**Tableau III.1 Les valeurs numériques de la taille des grains et les déformations en fonction du dopage Ga%**

	(hkl)	2 $\theta$ (°)	D(nm)	D moy (nm)	$\epsilon(10^{-3})$	$\epsilon$ moy(rd)
<b>ZnO pur</b>	(100)	31.81018	30.7741		1.12594	
	(002)	34.46593	29.2350	29.4338	1.18522	1.17862
	(101)	36.2872	28.2923		1.22471	
<b>3%</b>	(100)	31.76746	13.2846		2.60826	
	(002)	34.42788	12.7165	12.5965	2.72478	2.75714
	(101)	36.22375	12.8721		2.93840	
<b>4%</b>	(100)	31.93899	13.4863		2.56927	
	(002)	34.61363	12.2740	12.4918	2.82302	2.78333
	(101)	36.40367	11.7152		2.95770	
<b>5%</b>	(100)	31.4056	12.4056		3.15970	
	(002)	34.43636	11.1407	11.3175	3.08448	3.19197
	(101)	36.21669	10.3999		3.33174	
<b>6%</b>	(100)	31.77152	11.9649		2.89596	
	(002)	34.45771	11.1786	11.0226	3.09964	3.16235
	(101)	36.22008	9.9242		3.49146	
<b>7%</b>	(100)	31.71579	9.8324		3.52427	
	(002)	34.43457	9.0024	9.0992	3.84933	3.82273
	(101)	36.16152	8.4628		4.09460	

Le tableau ci-dessus regroupe les valeurs expérimentales de la taille des grains et la déformation calculées depuis les pics les plus intenses (100), (002) et (101).



**Figure III.7** Variation de la taille des grains et la déformation en fonction du taux de dopage en Ga

La figure (III.7) montre la variation de la taille des grains et la déformation en fonction du taux de dopage.

On constate une diminution de la taille des grains avec l'augmentation du taux de dopant en Ga, elle atteint un minimum ( $D = 9.0992$  nm) pour le taux de dopage de 7%. La diminution de la taille des grains des poudres de ZnO dopées en Ga par rapport à la taille des grains de ZnO pur est peut être expliquée par la différence des rayons des ions  $Ga^{3+}$  ( $0.62 \text{ \AA}$ ) et  $Zn^{2+}$  ( $0.74 \text{ \AA}$ ) et que les atomes de gallium prennent les positions substitutionnelles des atomes de Zn ce qui va diminuer les paramètres de la maille élémentaire et par conséquent la diminution de la taille des grains, cette diminution devient importante avec l'augmentation des taux de dopage. Ce résultat a été trouvé précédemment par A. Khorsand Zak et al. [3]

La figure (III. 7) montre aussi la variation de la déformation en fonction du taux de dopage, elle est calculée par la relation suivante [4]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \times \cos \theta_{hkl}}{4} \quad (III.1)$$

Où :

$\beta$  : la largeur à mi-hauteur.

$\theta_{hkl}$  : l'angle de diffraction.

Depuis la figure (III.7), on constate un comportement inverse de la déformation  $\varepsilon$  par rapport à la taille des grains  $D$ , où la déformation augmente avec la diminution de la taille des grains. Cette augmentation de  $\varepsilon$  et tous à fait logique puisque l'ajout des atomes de gallium dans la matrice de ZnO va introduire des contraintes de compression ou de dilatation et ces dernières vont interpréter par des déformations au niveau de la matrice.

### III.1.1.2 détermination des paramètres structuraux de la maille élémentaire

La détermination des paramètres structuraux 'a' et 'c' a été faite depuis les pics (100) et (002) respectivement (fig.III.8)

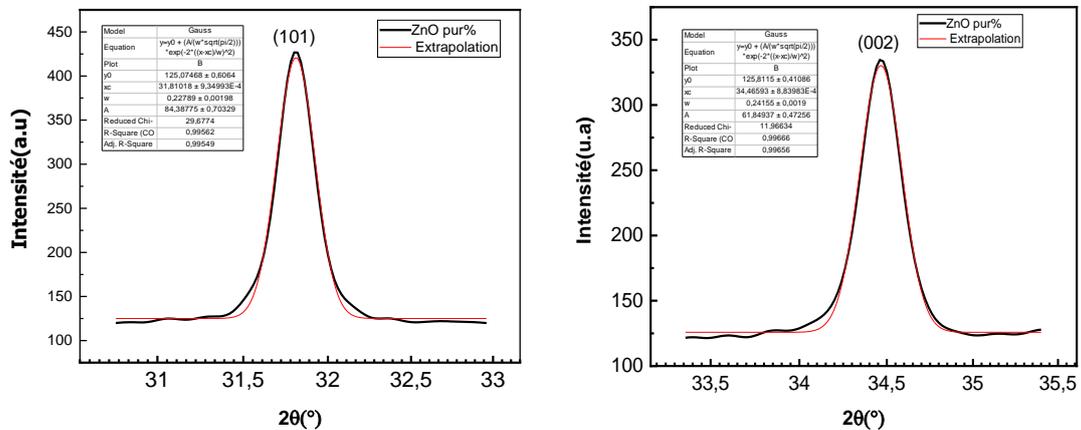


Figure III.8 Spectre de diffraction des rayons X :pics (100)et (002)

En utilisant la relation (II.2) mentionnée au chapitre II, nous trouvons :

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

$d_{100}$  est la distance réticulaire des plans (100), elle est calculées à partir de l'équation de Bragg :

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

pour une diffraction de premier ordre  $n=1$ , et  $\lambda=0,154\text{nm}$  on trouve que :

$$0,154 = 2d_{100} \sin \theta_{100}$$

Alors :

$$2\theta_{100} = Xc = 31.8101^\circ$$

Donc :  $2\sqrt{3}\frac{a}{2} * \sin(\frac{31.8101}{2}) = 0.154$    $a=0.3244\text{nm}$

Pour calculer c, on applique l'équation (II.2) pour le pic (002) :

$$d_{002} = \frac{a}{\sqrt{4\frac{a^2}{c^2}}} = \frac{c}{2}$$

A partir de l'équation de Bragg :  $n\lambda = 2d_{002} \sin \theta_{002}$

Alors :

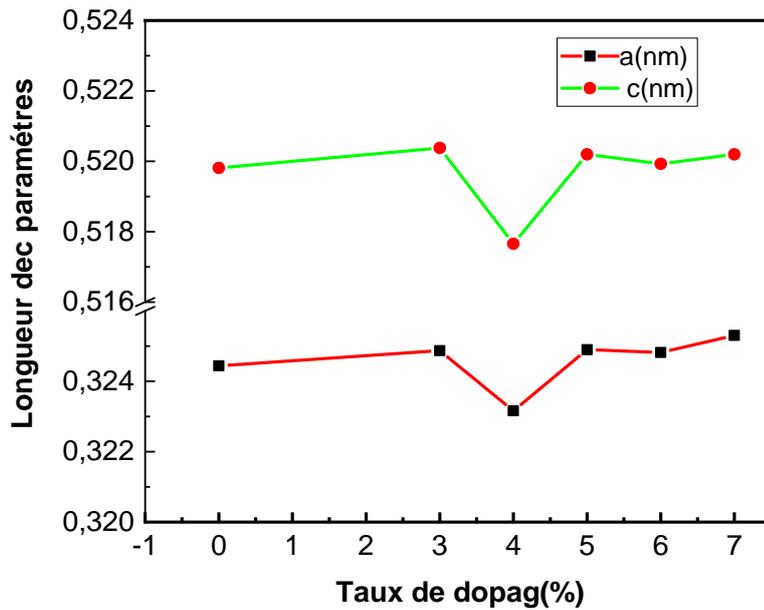
$$2\theta_{002} = Xc = 34.4659^\circ$$

Donc :  $2\frac{c}{2} * \sin(\frac{34.4659}{2}) = 0.154$    $c=0.5198\text{nm}$

Les valeurs expérimentales de a et c sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau III.2 Effet de la variation du taux de dopage en Ga**

Dopage (%)	Taille des grains (nm)	a (nm)	c (nm)
0	29.4338	0.32444	0.51981
3	12.5965	0.32487	0.52038
4	12.4919	0,32316	0,51766
5	11.3175	0.32490	0.52025
6	11.0226	0,324827	0,51993
7	9.0992	0.3253	0.5202



**Figure III.9** Effet de la concentration du dopant Ga sur les paramètres de réseau: "a" et "c"

L'allure de la variation des paramètres a et c avec le dopage est présenté dans la figure (III.9). La première vue de la figure montre que 'a' et 'c' ont le même comportement. On remarque aussi une petite augmentation des paramètres a et c pour les nanopoudres de ZnO dopées par rapport à celles du nanopoudre de ZnO pure. Cette augmentation est due à la déformation qui apparaît à l'ajout du gallium. Mais cette remarque n'est pas valable pour le taux de dopage 4% où les paramètres atteignent des valeurs minimales :  $a=0.32316$  nm et  $c=0.51766$  nm, on peut expliquer ce résultat par le shift  $2\theta_{hkl}$  de la valeur  $31.81018$  nm du ZnO pur à la valeur  $31.93899$  nm pour les poudres de 4%. Ce résultat confirme que les atomes de gallium qui ont rayon atomique  $Ga^{3+}$  ( $0.62\text{\AA}$ ) sont en substitution avec les atomes de zinc qui ont un rayon  $Zn^{2+}$  ( $0.74\text{\AA}$ ) [3].

### III.1.2 Spectrophotométrie Infrarouge

Les spectres infrarouges obtenus pour différents échantillons ont été réalisés pour l'identification des différentes liaisons impliquées dans le processus sol-gel et dans la poudres de ZnO.

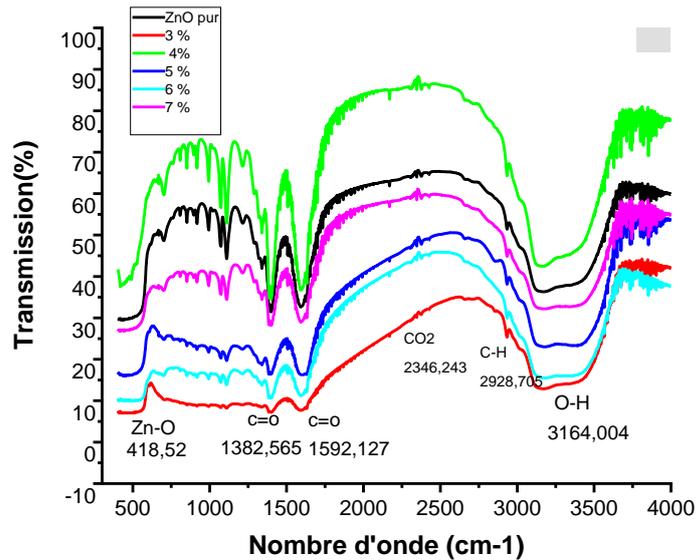
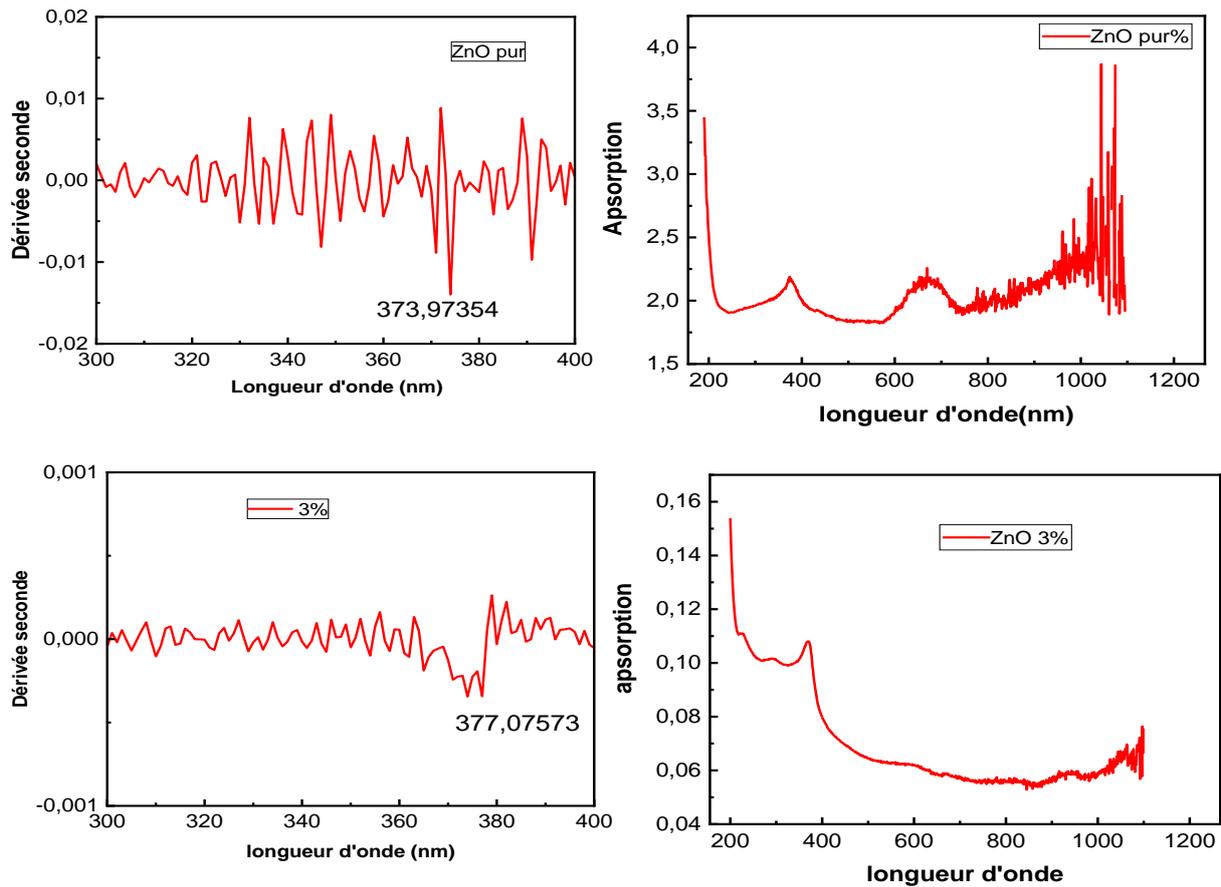


Figure III.10 Spectres IR des nanopoudres de ZnO pur et dopé à Ga

Sur la figure (III.10) reportant les spectres IR en liaison avec le rapport de dopage. Le pic le plus intense est celui de la liaison métallique Zn-O localisé au nombre d'onde  $418.52 \text{ cm}^{-1}$ . Ce pic apparaît pour tous les rapports de dopage, notamment pour 4%, auquel nous pouvons rajouter une plus grande transmittance par rapport aux autres rapports de concentrations. La deuxième liaison à mettre en évidence est celle de la liaison double asymétrique et symétrique C=O relative au mode de vibration stretching, qui est observées aux nombres d'ondes égaux à respectivement à  $1382.565 \text{ cm}^{-1}$  et  $1592,127 \text{ cm}^{-1}$ , une autre liaison est localisée au nombre d'onde égal à  $2348.275 \text{ cm}^{-1}$  qui représente la molécule de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , deux autres pics sont observés aux nombres d'ondes égaux respectivement à  $2928.705 \text{ cm}^{-1}$  et  $3164.004 \text{ cm}^{-1}$ , attribués aux liaisons C-H et O-H respectivement. Ces deux dernières bandes sont le résultat des conditions expérimentales dans lesquelles a eu lieu la préparation des poudres.

### III.2 Caractérisation optique

L'étude des propriétés optiques des échantillons permet de déterminer la largeur de la bande interdite et l'énergie d'Urbach. Les spectres d'absorption ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV-Vis de type **EVOLUTION220** et sont illustrés ci-dessous :



**Figure III.11** Spectres de l'absorption de ZnO pur et dopé en Ga 3% (à gauche) et courbes du deuxième dérivé de l'absorption (à droite)

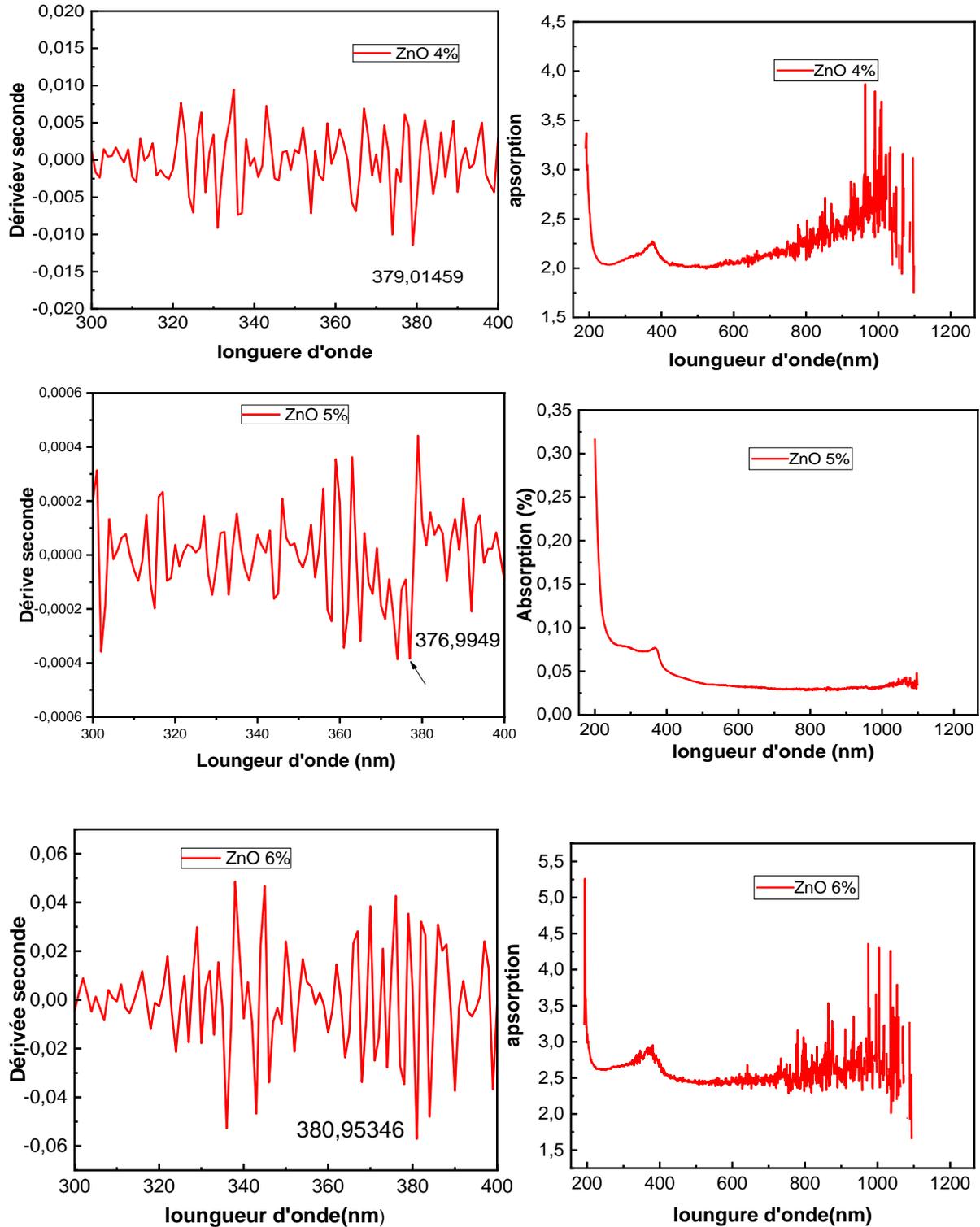
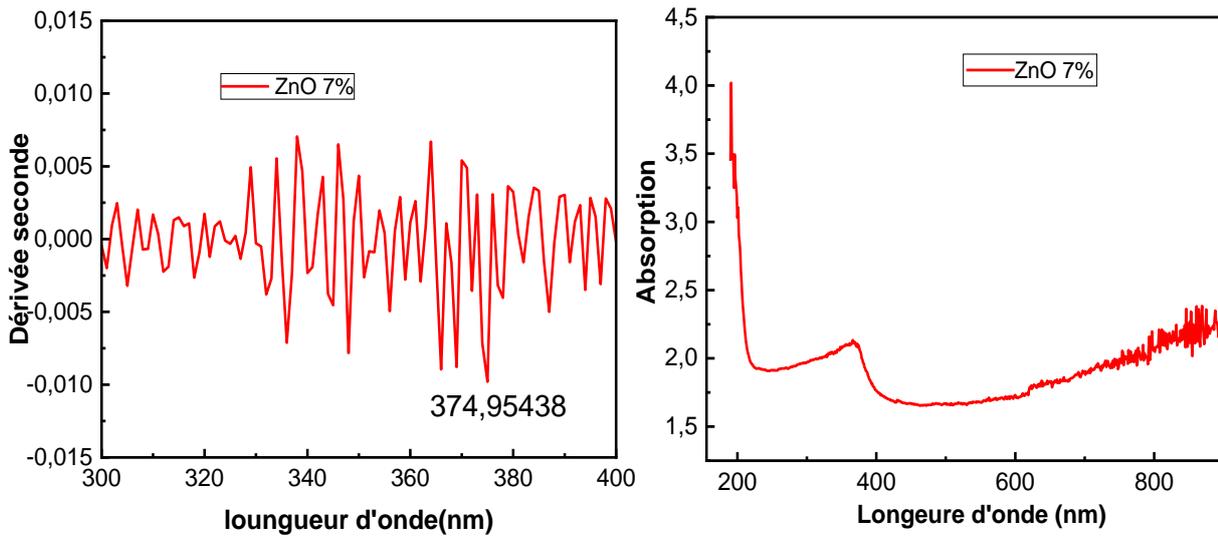


Figure III.12 Spectres de l'absorption de ZnO dopé en Ga4, 5, 6% (à gauche) et courbes du deuxième dérivé de l'absorption (à droite)



**Figure III.13** Spectre de l'absorption de ZnO dopé en Ga 7% (à gauche) et courbe du deuxième dérivé de l'absorption (à droite)

Les figures (III.10-III.13) indiquent les spectres d'absorption et les courbes du deuxième dérivée de l'absorbance de ZnO pur et dopé à différentes concentrations de Ga. On note dans les spectres d'absorption de l'oxyde de Zinc pur et dopé que le bord d'absorption compris entre 373.97354 nm et 380.95346 nm.

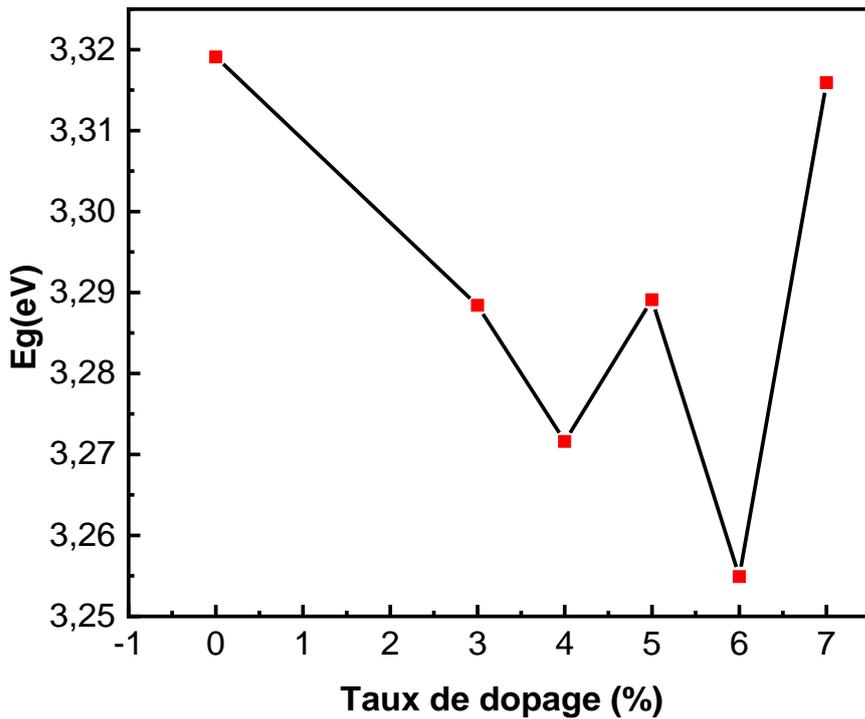
On rappelle que l'énergie du gap est calculée en utilisant la méthode de la deuxième dérivé, où le pic le plus grand représente le bord d'absorption.

On extrait les valeurs des longueurs d'onde et calculons  $E_g$  à partir de la relation suivante:

$$E_g = 1240/\lambda$$

**Tableau III.3** Variation de l'énergie du gap en fonction du dopage

Taux de dopage en Ga%	0	3	4	5	6	7
$E_g$ (eV)	3.31908	3.2884	3.2776	3.2891	3.2549	3.3159



**Figure III.14** Variation de gap optique  $E_g$  en fonction du taux de dopage en Ga

Un nombre important des facteurs peuvent influencer sur l'énergie du gap optique et y compris : la taille des grains, les paramètres de réseau et la longueur des liaisons, la cristallinité du film et les imperfections cristallines dues aux impuretés et/ou autres défauts, déformation et contrainte du réseau [5,6].

La Figure (III.14) montre la variation du gap optique  $E_g$  avec le taux du dopant en Ga. On constate la diminution d' $E_g$  des nanopoudres dopées en Ga par rapport à  $E_g$  du ZnO pur.  $E_g$  des nanopoudres dopées en Ga varie dans l'intervalle 3,2549-3,3159 eV par contre  $E_g$  du nanopoudre de ZnO pur est 3,31908 eV.

L'introduction de gallium pourrait diminuer la bande interdite, et cette diminution est rapporté dans la littérature et il est expliqué par le décalage du niveau de Fermi causé par l'augmentation de la concentration d'électrons dans la bande interdite, cette augmentation est due nombre d'équivalence du Ga qui est +3 [7, 8].

Pour le taux 7% du Ga, on remarqua que le gap optique augmente jusqu'à la valeur 3,31908 eV, cette augmentation due à l'effet de la taille des grains, où on a enregistré une valeur minimale à ce taux de dopage et par conséquent l'augmentation des joints de grains qui

Jouent le rôle des pièges des porteurs de charges libres et par suite diminution des électrons libres et par conséquent augmentation du gap optique [9].

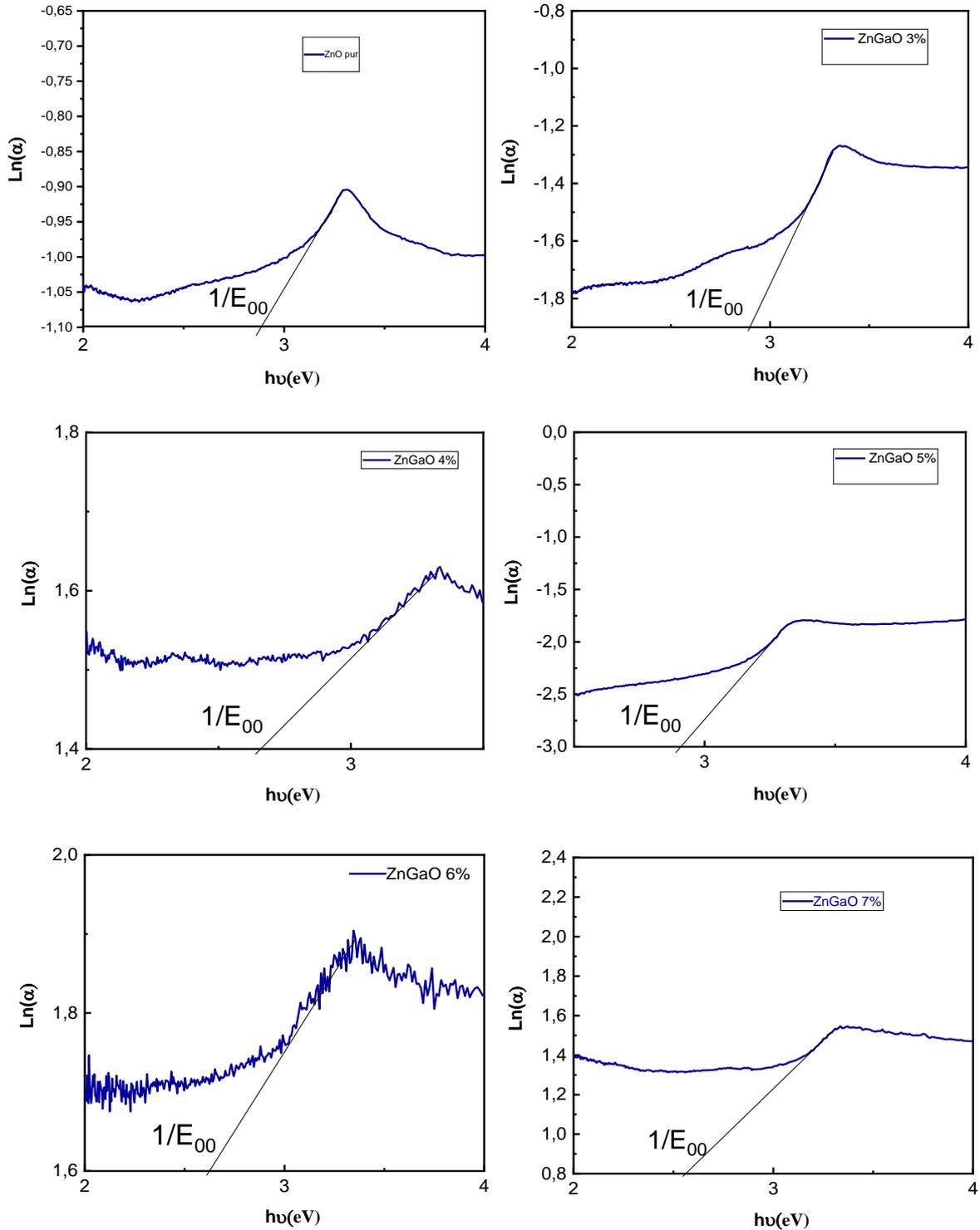
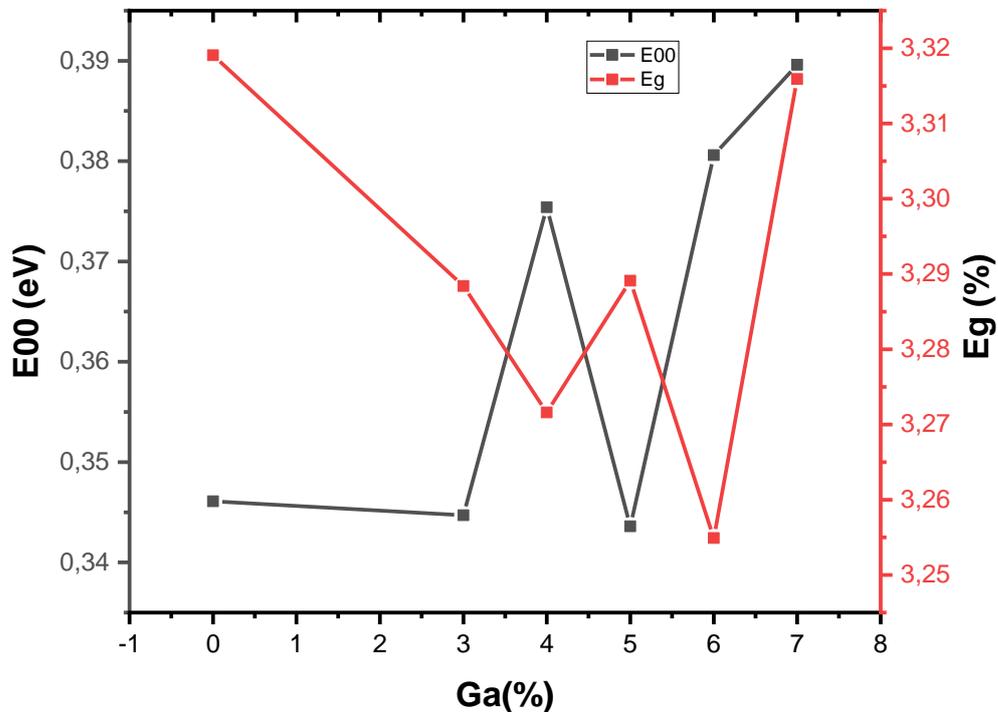


Figure III. 15 Variation de  $\text{Ln}(\alpha)$  en fonction de  $(h\nu)$  pour ZnO pur et dopé.

L'énergie de désordre  $E_{00}$  est la largeur de la queue de la bande permise qui caractérise le désordre décrit la transition optique entre les états occupés dans la queue de la bande de valence et les états inoccupés de la bande de conduction bord. L'apparition de la queue d'Urbach est due au désordre de la structure, causée par les défauts et le dopage. Pour calculer l'énergie du désordre  $E_{00}$ . On a utilisé la relation mentionnée dans le chapitre II (II.6). La figure (III15) représente les courbes de la variation de  $\ln(\alpha)$  en fonction du dopage en Ga.  $E_{00}$  est l'inverse de la pente de la partie linéaire des courbes.

**Tableau III.4 Variation de l'énergie d'Urbach en fonction du dopage**

Taux de dopage en Ga%	0	3	4	5	6	7
$E_{00}$ (eV)	0.3461	0.3447	0.3754	0.3436	0.3806	0.3896



**Figure III.16 Variation du gap optique  $E_g$  et de l'énergie du désordre ( $E_{00}$ ) en fonction de la concentration de Ga.**

La Figure (III.16) montre la variation du gap optique  $E_g$  et l'énergie du désordre ( $E_{00}$ ) en fonction du taux de dopage. On constate que le comportement de l'énergie de désordre est totalement inverse à celui de l'énergie du gap. L'augmentation du désordre apparaît dès l'introduction des atomes de gallium dans le réseau de ZnO, puisque les atomes de gallium vont créer des états dans la bande interdite, c'est-à-dire des états dans la queue de la bande permise et par conséquent diminution de  $E_g$ . Ce résultat a été trouvé précédemment par F. Chaabouni et al [10].

### III.3 Caractérisation électrique

Les pastilles de ZnO sont des varistances, et la caractéristique  $I(V)$  d'une varistance est non linéaire, elle présente trois régions comme le montre la figure (III-17):

- La première région a un caractère ohmique ; la résistivité est élevée.
- La deuxième région a une caractéristique non-linéaire.
- La troisième région est ohmique ; elle présente un phénomène de saturation, elle est caractérisée par une faible résistivité.

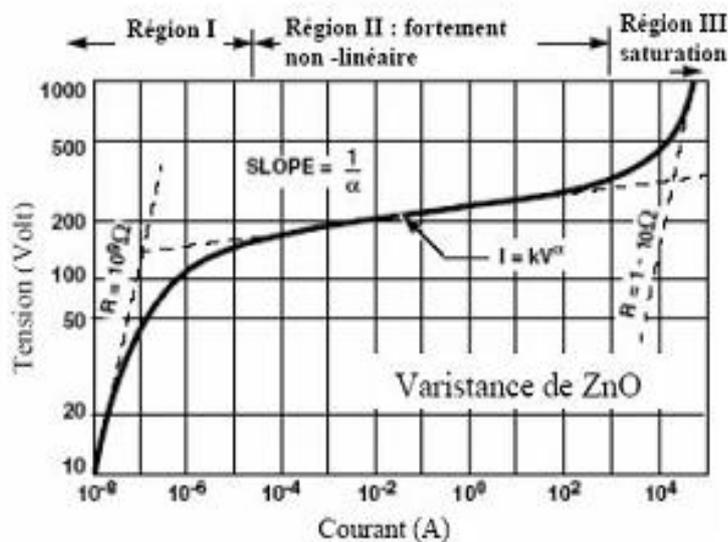


Figure III.17 Caractéristique électrique d'une varistance ZnO [1].

On a utilisé la méthode de quatre points pour les mesures électriques, La figure (III.18) montres la variation du de tension en fonction du courant électrique appliqué.

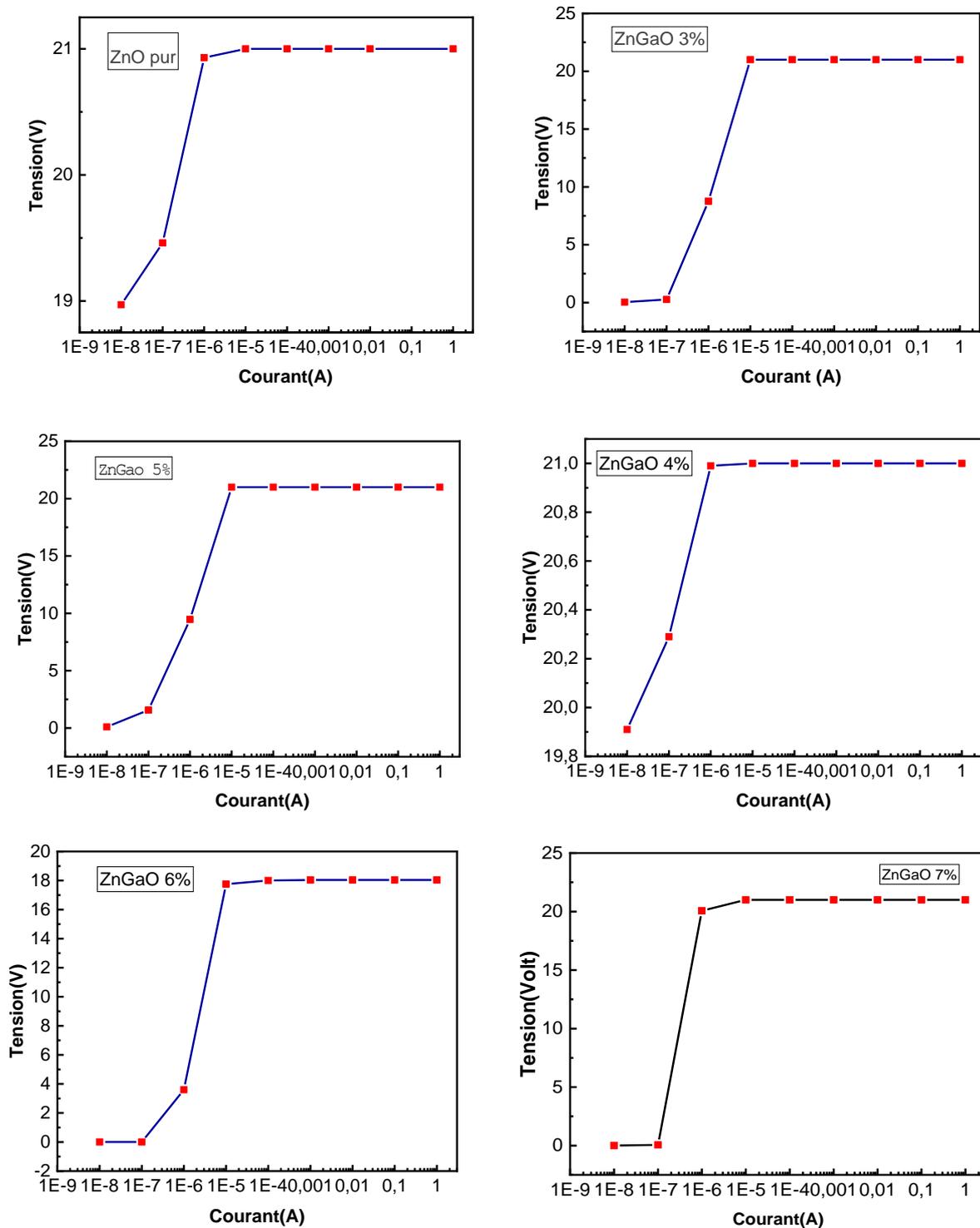


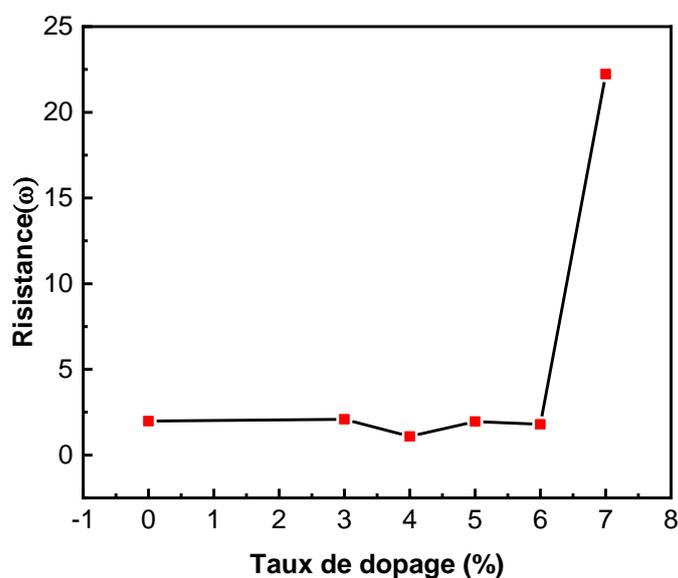
Figure III.18 La caractéristique V(I) des pastilles de ZnO pur et dopés en Ga.

### III.3.1 Détermination la résistance

Pour déterminer la résistance des varistances, on calcule la pente de la partie linéaire des courbes  $V(I)$ , la résistance est l'inverse de la pente, Le tableau suivant regroupe les valeurs de la résistance:

**Tableau III.5 Variation de la résistance en fonction du dopage**

Dopage(%)	pur	3	4	5	6	7
Résistance ( $\Omega$ ) ( $10^6$ )	1,979	2.093	1.090	1.962	1.792	22.231



**Figure III.19 La variation de la résistance en fonction la Taux de dopage.**

La courbe de la figure (III.19) montre l'effet de la concentration de Ga sur la résistance des nanopoudres de ZnO pur et dopé.

On constate que la résistance des échantillons est diminuée pour les nanopoudres de ZnO dopées en Ga par rapport à ZnO pur. Cette diminution est due à l'augmentation de la concentration des électrons par l'ionisation des atomes de Ga, ce résultat a été rapporté auparavant par Weiner et al. [12].

Ce résultat n'est pas valable pour le taux de dopage 7%, où on observe une augmentation importante de la résistance à ce taux de dopage. Cette augmentation de la résistance peut s'expliquer par la dégradation des cristaux et la diminution des porteurs libres, cette diminution est due à la diminution de la taille des particules qui conduit à une augmentation des joints de grains qui entrave la diffusion des porteurs libres. Ce résultat a été trouvé précédemment par E. Muchuweni et al. [11].

**Référence :**

- [1] L. Arab, Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, Thèse de doctorat, Constantine, (2012).
- [2] M. Hjiri, R. Dhahri, L. El Mir, A. Bonavita, N. Donato, S.G. Leonardi, G. Meri; Journal of Alloys and compounds 634(2015) 187-192.
- [3] A. Khorsand Zak, N. S. Abd Aziz, A. M. Hashim and F. Kordi; Ceramic international. 42(2016)13605-13611.
- [4] A. Drissi, L'effet du dopage par l'indium sur les propriétés des couches minces de l' $\text{SnO}_2$  élaboré par spray pneumatique, Thèse de mastère, université biskra, (2015).
- [5] S. Chen, G. Carraro, D. Barreca, A. Sapelkin, W. Chen, X. Huang, Q. Cheng, F. Z. R. Binions, J. Mater. Chem. 3 (2015) 13039-13049.
- [6] M.M. Hassan, W. Khan, A. Azam, A.H. Naqvi, J. Ind. Eng. Chem. 21 (2015) 283-291.
- [7] H. Mahdhi, Z.B. Ayadi, S. Alaya, J.L. Gauffier, K. Djessas, Superlattice. Microst. 72 T. Ivanova et al. / Journal of Molecular Structure. 1206 (2020) 127773 10 (2014) 60-71.
- [8] J.L. Zhao, X.W. Sun, H. Ryu, Y.B. Moon, Opt. Mater. 33 (2011) 768-772.
- [9] A. Khorsand Zak, W.A. Majid, M. Abrishami Solid State Sci. 13 (2011) 251-256.
- [10] F. Chaabouni, B. Khalfallah, M. AbaabThin Solid Films. 617 (2016) 95–102.
- [11] E.Muchuwani, T.S.Sathiaraj, H.Nyakoty, Ceramics International. 42(2016)10066-10070.
- [12] I.Winer, G.E.Shter, M.Mann-Lahav, G.S. Grader. 26 (2011) 1309 -1315.

# Conclusion générale

## Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire avait pour objectif l'étude des propriétés structurales et optiques ainsi que électrique de nanopoudre de ZnO pure et dopé du gallium, préparées par le procédé sol-gel, une méthode peu coûteuse et facile à mettre en œuvre, partant du fait que la diminution de la taille des grains, jusqu'à l'échelle nanométrique, présente des propriétés physiques nouvelles et ouvre des perspectives prometteuses en terme d'applications dans différents domaines.

La caractérisation par diffraction aux rayons X a montré que les poudres synthétisées de ZnO à partir de la méthode sol-gel cristallisent dans une structure hexagonale würtzite quelle que soit la concentration du dopant Ga. Le calcul de la taille des grains a montré que celle-ci est d'un ordre nanométrique et diminution de la taille des grains avec la concentration du dopant. Elle atteint un minimum ( $D = 9.0992 \text{ nm}$ ) pour le taux de dopage de 7%.

La spectroscopie infrarouge a révélé toutes les liaisons chimiques que l'on retrouve dans les poudres de ZnO pur et dopé, ces liaisons sont les mêmes quelle que soit la concentration dopage, on remarque notamment les liaisons Zn-O à concentration 4%, on note aussi les liaisons l'hydroxyde et le monoxyde de carbone, Il faut retenir à partir de ces résultats la confirmation de ce qu'on a trouvé par DRX c'est-à-dire que nos poudres sont des solutions solides où n'apparaît aucune nouvelle phase.

L'analyse UV-visible des poudres obtenues montre l'effet du dopage sur le spectre d'absorption optique et nous a permis d'estimer la valeur du gap, de sorte que la valeur du gap diminue avec l'augmentation du dopage,  $E_g$  des nanopoudres dopées en Ga varie dans l'intervalle 3,2549-3,3159 eV.

La caractérisation électrique par la méthode quatre points ont été réalisées pour déterminer le comportement électriques courant-tension  $I(V)$  des varistances d'oxyde de zinc dopé par le gallium (Ga). Ces mesures ont été faites dans le but d'élucider la relation entre de la taille des grains et la résistance. Les résultats ont montré qu'une diminution de la taille des grains a conduit à une augmentation de la résistance électrique située à environ 7% évaluée à  $22.231 * 10^6 \Omega$ .

## Résumé

L'objectif de ce travail est la synthèse des nanopoudres d'oxyde de zinc pur et du gallium dopé par la méthode sol-gel, et l'étude de leurs propriétés structurales, optiques et électriques. Les échantillons ont été analysés par des techniques: la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-VISIBLE et IR, la méthode quatre pointes pour les mesures électriques.

Les résultats ont montré que les poudres ont une structure cristalline hexagonale compacte avec une bonne cristallisation sans apparition d'une nouvelle phase et que la taille des grains diminue avec la concentration dopage atteignant la valeur la plus faible à 9,0022nm. Les résultats de l'analyse UV-Visible ont montré une diminution des valeurs de gap d'énergie en fonction de la concentration le gallium

Ainsi que des mesures électriques grâce à la méthode des quatre points, il a été montré que la valeur maximale de la résistance est à une concentration de 7%.

**Mots clés :** oxyde de zinc, galium, nanopoudres, sol-gel, DRX, UV-Visible, IR, quatre pointes.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو تصنيع مساحيق من أكسيد الزنك النقي والمطعم بالغالسيوم بطريقة محلول-هلام ودراسة خواصها التركيبية والبصرية والكهربائية. تم تحليل العينات بواسطة تقنيات: انعراج الأشعة السينية (XRD) X ، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية- المرئية والأشعة تحت الحمراء ، طريقة الأربع نقاط للقياسات الكهربائية لقياس المقاومة.

أظهرت النتائج أن المساحيق لها بنية بلورية سداسية مضغوطة مع تبلور جيد، دون ظهور طور جديد وأن حجم الحبوب يتناقص مع وصول تركيز التطعيم إلى أدنى قيمة ويساوي 9.0022 نانومتر. أظهرت نتائج تحليل الأشعة فوق البنفسجية انخفاضاً في قيم النطاق الممنوع اعتماداً على تركيز الغالسيوم.بالإضافة إلى ذلك ، أظهر القياسات الكهربائية باستخدام طريقة الأربع نقاط أن قيمة قصوى للمقاومة عند تركيز 7%.

**الكلمات المفتاحية:** أكسيد الزنك،الغالسيوم، المساحيق النانوية، محلول-هلام، انعراج الأشعة السينية، المطيافية فوق البنفسجي-المجال المرئي، المطيافية مافوق الحمراء، تقنية الأربع نقاط الكهربائية.