



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



**UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA
VIE
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE**

**N° d'ordre :
Série :**

THESE

**PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT -LMD- EN
SCIENCES PHYSIQUE**

SPECIALITE : Physique des matériaux et des Semi-conducteurs

THEME

**Etude et préparation par Sol-Gel de nanomatériaux
à base d'oxydes semiconducteurs
et leurs applications**

Par

BOUMEZOUED AMAL

Soutenu le : 14/12/ 2020

Devant le Jury :

| | | |
|-------------------|---|--------------------|
| Goumeidane Faycel | MCA Univ Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi | Président |
| Guergouri Kamel | Prof Univ Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi | Directeur de thèse |
| Satha Hamid | Prof Univ 8 mai 1945 Guelma | Examineur |
| Moualkia Hassiba | Prof Univ Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi | Examineur |
| Aisani Linda | MCA Univ Abbes Laghrour Khenchela | Examineur |
| Régis Barillé | Prof Université d'Angers | Examineur |

Remerciements

*Ce travail a été réalisé à l'Université de Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi, au sein du : **Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux (Algérie)** en collaboration avec le laboratoire : **Moltech Anjou de l'Université d'Angers (France)**.*

*Je remercie avant tout **ALLAH** pour m'avoir donné le courage, la patience et la force pour réaliser ce travail.*

*J'aimerais tout particulièrement remercier et du fond du cœur mon directeur de thèse, **Mr. Guergouri Kamel**, Professeur à l'université Larbi Ben M'Hidi, pour la confiance qu'il m'a témoignée en me proposant ce sujet ainsi que pour ses conseils et les sages orientations qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer durant ces années de thèse. Je ne saurais comment le remercier surtout pour son attention et son suivi très rigoureux envers mes recherches et surtout et spécialement l'intérêt qu'il a accordé au côté moral et humain. Ses encouragements ininterrompus ont contribué pour beaucoup à l'aboutissement de cette thèse. Je garderai aussi en mémoire l'humanité et la générosité qui le caractérisent et dont il a fait preuve à mon égard durant ces années.*

*J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude à **Mr Barillé Régis**, Professeur à l'université d'Angers, pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux et ses conseils fructueux ayant contribué à apporter un plus à mon travail et aussi en acceptant d'être examinateur de cette thèse*

*Je tiens à remercier **Mr Goumeidane Fayçal**, MCA à l'université Larbi Ben M'Hidi, d'avoir accepté la présidence du jury*

*Mes remerciements vont également à **Mr Satha Hamid**, Professeur à l'université 8 mai 1945 de Guelma d'avoir accepté d'être membre du jury.*

*J'exprime également mes remerciements à Mesdames, le Docteur **Moualkia Hasina** de l'université Larbi Ben M'Hidi, et le Docteur **Aissani Linda** de l'université Abbès Laghrour de Khenchela de m'avoir fait l'honneur de s'intéresser à mes travaux en acceptant de faire partie du Jury de thèse.*

*J'accorde un remerciement particulier à **Mr Mourad Zaabat**, Professeur à l'université Larbi Ben M'Hidi, qui a beaucoup contribué à l'aboutissement de cette thèse, qu'il trouve ici ma gratitude.*

*Mes sincères remerciements vont également à **Mr Rechem Djamil**, Professeur à l'université Larbi Ben M'Hidi, pour m'avoir aidé à réaliser les mesures électriques et pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux et ses conseils fructueux.*

*Mes sincères remerciements s'adressent aussi aux Professeurs **Azizi Cherifa** et **Guemini Rebai**, respectivement ancien et nouveau Directeurs du **Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux** de m'avoir permis de réaliser tous mes travaux expérimentaux tout au long de la préparation de cette thèse.*

*Mes vifs remerciements s'adressent également à Mme. **Nadia Ghorraf**, **Nouredine Boukhalfa** et **Yamina Zaidi** et à tous les doctorants du laboratoire (LACAM).*

*J'adresse mes sincères remerciements à Mr **Romain Mallet**, ingénieur à l'Université d'Angers de m'avoir permis de réaliser les caractérisations par microscopie électronique à balayage et à transmission dans son laboratoire, qu'il trouve ici ma gratitude.*

Enfin, J'exprime mes chaleureux remerciements à ma mère, mon père, mon mari, mes frères et ma sœur pour leur soutien moral.

*Je remercie, également, l'équipe du laboratoire LACAM, mes amies pour leurs encouragements, en particulier : **Grabsi Imen**, **Kaour Selma** et **Lagraf Fairouz**.*

Amal



Dédicace

Je dédie ce travail à :

- ❖ *Ma très **chère mère**, pour son affection, son amour et son soutien moral tout au long de mon parcours.*
- ❖ *Mon très **cher père** pour son soutien moral et son encouragement.*
- ❖ *Ma fille **Nada El Rayhane**, que Dieu l'accueille dans son vaste paradis.*
- ❖ *Mon mari **Mohamad Salah Chibane** pour son soutien moral et ses encouragements ininterrompus.*
- ❖ *Mes chers frères : **Djalal et Zineddine***
- ❖ *Ma chère sœur **Hadil***
- ❖ *Mes amies **Imen, Selma, Fairouz et Nassima***
- ❖ *Toute ma famille*
- ❖ *Tous ceux que j'aime et tous ceux de près ou de loin, qui m'ont aidé à accomplir ce travail.*

Amal

| | |
|--|----|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I: Synthèse bibliographique | |
| I. Introduction | 3 |
| I.1 Nanomatériaux | 4 |
| I.1.1. Généralités sur les nanomatériaux | 4 |
| I.1.2. Formes des nanomatériaux | 4 |
| I.1.3. Méthodes de synthèse des nanomatériaux | 5 |
| I.1.4. Les applications des nano-matériaux | 6 |
| I.2 Généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO) | 7 |
| I.2.1 Structure électronique | 8 |
| I.2.2 Propriétés électriques | 11 |
| I.2.3 Propriétés optiques | 12 |
| I.2.4 Propriétés optoélectroniques | 12 |
| I.2.5 Propriétés catalytique | 13 |
| I.2.6 Propriétés chimique | 14 |
| I.3 Applications des nanostructures de ZnO | 14 |
| I.3.1 Cellules photovoltaïques | 15 |
| I.3.2 La diode électroluminescente | 15 |
| I.3.3 Générateurs piézoélectrique | 16 |
| I.3.4 Capteurs de gaz | 17 |
| I.3.5 Les varistances | 18 |
| I.3.5.1 Concept et types de varistance | 18 |
| I.3.5.2 La caractéristique courant-tension | 20 |
| I.3.6 Principes de fonctionnement et modèles physiques | 22 |
| I.3.6.1 Caractéristiques des joints de grains d'une varistance | 22 |
| I.3.6.2 Principe de fonctionnement d'une varistance à base de ZnO | 22 |
| I.3.7 Les facteurs les plus influents sur le comportement de non-linéarité | 25 |

| | | |
|--|---|-----------|
| I.3.7.1 | Influence de la taille des grains et des particules..... | 25 |
| I.3.7.2 | Influence de la microstructure..... | 27 |
| I.3.7.2.1 | Grain de ZnO..... | 28 |
| I.3.7.2.2 | Phases riches en bismuth..... | 28 |
| I.3.7.2.3 | Grain de spinelle..... | 28 |
| I.3.7.3 | Influence des additifs | 29 |
| I.3.7.3.1 | L'antimoine | 29 |
| I.3.7.3.2 | Le bismuth..... | 29 |
| I.3.7.3.3 | Le manganèse | 30 |
| I.3.7.3.4 | Le cobalt | 30 |
| I.4 | L'oxyde de titane et son application dans l'activité photocatalytique..... | 30 |
| I.4.1 | Généralités sur l'oxyde de Titane..... | 30 |
| I.4.2 | Propriétés photocatalytiques du TiO ₂ | 31 |
| I.4.3 | Mécanisme de l'activité photocatalytique | 32 |
| I.4.4 | Adsorption du polluant..... | 33 |
| I.5. | L'oxyde de cérium CeO₂ | 34 |
| I.5.1 | Propriétés structurales..... | 34 |
| I.5.2 | Propriétés catalytiques..... | 35 |
| I.5.3 | Propriétés physiques..... | 35 |
| I.5.4 | Application du CeO ₂ dans le domaine des filtres UV..... | 36 |
| I.6. | Conclusion | |
| Chapitre II: Synthèse des matériaux d'étude et leur préparation pour différentes applications | | |
| II.1 | Le procédé solution-gélification (sol-gel) | 37 |
| II.1.1 | Principe de la technique sol-gel | 37 |
| II.1.2 | Le sol | 38 |
| II.1.3 | Le gel..... | 38 |
| II.1.4 | Voies du procédé sol-gel..... | 39 |
| II.1.4.1 | Voie colloïdale | 39 |

| | |
|--|-----------|
| II.1.4.2 Voie polymérique | 41 |
| II.1.5 Principales étapes de la transition sol-gel | 42 |
| II.1.6 Avantages et inconvénients du (sol-gel) | 43 |
| II.2 Démarche Expérimentale..... | 44 |
| II.2.1 Conditions optimales de synthèse..... | 44 |
| II.2.2 Précurseurs et additifs utilisés | 44 |
| II.2.2.1 Les matériaux de bases | 44 |
| II.2.2.2 Les différentes étapes pour l'élaboration des poudres..... | 45 |
| II.2.3 La méthode de synthèse..... | 45 |
| II.2.4 Choix du dopant..... | 47 |
| II.2.4.1 Le bismuth..... | 47 |
| II.2.4.2 Le manganèse..... | 47 |
| II.2.4.3 Le chrome..... | 48 |
| II.3 Synthèse de nanopoudres de ZnO pures et dopées par le manganèse (Mn) et le bismuth (Bi)..... | 47 |
| II.3.1 Elaboration de ZnO dopé par le manganèse (Mn)..... | 47 |
| II.3.2 Préparation des nanopoudres de ZnO dopé par le Bismuth | 48 |
| II.4 Elaboration des matériaux par frittage..... | 49 |
| II.4.1 La mise en forme | 50 |
| II.4.2 Frittage des pastilles..... | 51 |
| II.4.3 Métallisation des électrodes..... | 52 |
| II.4.4 Détermination de la caractéristique I(V) | 53 |
| II.5 Caractérisation photocatalytique..... | 52 |
| II.5.1 Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène..... | 53 |
| II. 5.2 Eléments intervenant pour les mesures de photocatalyse..... | 54 |
| II.6 Cellules solaires..... | 57 |
| II.6.1 Préparation des solutions | 56 |
| II.6.2 Etude de la cellule solaire..... | 59 |

| | |
|---|-----------|
| II.6.3 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque..... | 59 |
| II.7 Conclusion | |
| Chapitre III : Techniques de caractérisation | |
| III.1 Caractérisation Structurale..... | 62 |
| III.1.1 Diffraction des rayons X | 62 |
| III.2 Caractérisation morphologique | 64 |
| III.2.1 La microscopie électronique à balayage (MEB) | 64 |
| III.2.2 Spectroscopie EDX..... | 66 |
| III.2.3 La microscopie électronique à balayage (MET) | 67 |
| III.2.4 Microscopie à force atomique (AFM) | 67 |
| III.3 Caractérisation physico-chimique | 68 |
| III.3.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) | 68 |
| III.4 Caractérisation optique | 69 |
| III.5 Caractérisation électrique..... | 72 |
| III.5.1 Mesure par Effet Hall | 72 |
| III.6 Mesure des paramètres de frittage..... | 75 |
| III.6.1 Retrait relatif et perte de masse..... | 75 |
| III.6.2 Détermination de la densité | 75 |
| III.7 Conclusion | |
| Chapitre IV : Résultats et discussion | |
| IV.1 Etude des propriétés structurales de nanopoudres de ZnO pures | |
| et dopées manganèse | 78 |
| IV.1.1 La diffraction des rayons X de nanopoudres de ZnO dopé Mn..... | 78 |
| IV.1.2 Effet du dopage sur la taille des grains..... | 80 |
| IV.1.3 Effet du dopage sur les paramètres de maille..... | 82 |
| IV.1.4 Etude des propriétés microstructurale des varistances synthétisées à partir de nanopoudres du manganèse..... | 84 |
| IV.1.4.1 Observation par Microscope Electronique à Balayage (MEB) | 84 |

| | |
|--|------------|
| IV.1.4.2 Analyse par (EDS) | 86 |
| IV.1.4.3 Observation par Microscope Electronique à transmission (MET) | 87 |
| IV.1.5 Caractéristiques électrique J(E)..... | 88 |
| IV.2 Effet de la concentration du Bi sur les propriétés des varistances à base de ZnO ... | 91 |
| IV.2.1 Caractérisation structurale par DRX..... | 91 |
| IV.2.2 Observation par Microscope Electronique à Balayage (MEB)..... | 95 |
| IV.2.3 Observation par Microscope Electronique à Balayage (MET)..... | 100 |
| IV.2.4 Caractéristique électrique J(E)..... | 101 |
| IV.3 Effet de la température de frittage sur les propriétés des varistances à base de ZnO | 105 |
| IV.3.1 Caractérisation structurale par DRX..... | 105 |
| IV.3.2 Aspect externe des pastilles..... | 108 |
| IV.3.3 Caractérisation spectroscopique par UV-Visible..... | 108 |
| IV.3.4 Observation par Microscope Electronique à Balayage (MEB)..... | 111 |
| IV.3.5 Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)..... | 113 |
| IV.3.6 Caractérisation par Spectrophotométrie Infrarouge | 115 |
| IV.3.7 Caractéristique électrique E(J)..... | 116 |
| IV.4 Effet de la concentration du chrome sur les propriétés des cellules solaires à base de ZnO | 119 |
| IV.4.1 Caractérisation structurale par DRX | 118 |
| IV.4.2 Caractérisation spectroscopique par UV-VISIBLE | 120 |
| IV.4.3 Morphologie des couches..... | 124 |
| IV.4.4 Spectroscopie infrarouge IR..... | 125 |
| IV.4.5 Caractérisation par MET et MEB..... | 126 |
| IV.4.6 Caractérisation électrique | 129 |
| IV.4.7 Etude de la cellule solaire de ZnO dopé Cr..... | 130 |
| IV.4.8 Paramètres physiques d'une cellule solaire | 131 |
| IV.4.8.1 Mesures électrique I(V)..... | 131 |

| | |
|---|------------|
| IV.4.8.2 Détermination du rendement de conversion externe de la cellule (η) | 131 |
| IV.5 Application : dégradation photocatalytique du bleu de méthylène..... | 134 |
| IV.5.1 Caractérisation structurale..... | 134 |
| IV.5.2 Caractérisation morphologique..... | 135 |
| IV.5.3 Caractérisation spectrophotométrique par UV-Visible..... | 138 |
| IV.5.4 Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène..... | 139 |
| IV 6 Conclusion | |
| IV 7 Conclusion générale..... | 143 |

Introduction générale

Actuellement le développement technologique est en pleine mutation, il se confine de plus en plus dans des domaines où la miniaturisation a pris le dessus sur tous les autres aspects. C'est pour cette raison que tous les domaines sont touchés par ce revirement technologique. Les termes de nanotechnologie, de nanomatériaux sont omniprésents dans tous les domaines scientifiques et sont devenus les termes clefs de presque tout développement technologique, et cela à cause des propriétés extraordinaires acquis par les matériaux à l'échelle nanométrique, ce qui a ouvert un vaste champ d'application dans quasiment tous les domaines.

Depuis plus de trois décennies des efforts de recherches considérables ont été déployés pour améliorer les performances des nanomatériaux, qu'ils prennent la forme de particules, de couches minces ou d'échantillons massifs. Des résultats impressionnants ont vu le jour et beaucoup de matériaux ont vu leurs propriétés et leurs caractéristiques prendre une ampleur inattendue. Tout cela a été possible grâce à la diminution sans cesse grandissante de la taille de grains des matériaux, atteignant des dimensions de l'ordre de quelques nanomètres.

Parmi la panoplie de matériaux ayant subi cette mutation il y a les matériaux semiconducteurs et en particulier les oxydes semiconducteurs, dont le mérite réside dans leurs comportements, qui ne dépendent pas seulement de leurs compositions, mais également de leur structure, leur phase, leur forme, leur épaisseur, leur taille, etc...

Ces propriétés englobent presque tous les domaines d'intérêt technologique, tels que les domaines électrique, magnétique, chimique, mécanique, optique, photocatalytique, etc...

Le travail réalisé dans cette thèse représente une contribution dans ce domaine de recherche puisqu'il a trait à des domaines tels que les varistances, les couches minces et la photocatalyse. Ces domaines ont été choisis à cause de leur impact indéniables dans notre vie quotidienne. Il s'agit de la protection contre les surtensions, qui peuvent anéantir des réseaux électriques tout entiers, il s'agit de proposer des matériaux autres que le silicium pour améliorer le rendement de cellules solaires et enfin il s'agit de contribuer à diminuer le niveau de pollution de l'eau et de l'air qui a pris une ampleur mondiale ces derniers temps.

Ce travail donc vise donc à réaliser les trois objectifs suscités, et pour ce faire une étape préalable était nécessaire, elle concerne l'élaboration des matériaux d'étude, qui sont en l'occurrence : les nanopoudres de ZnO pures et dopées au manganèse et au bismuth pour l'étude de l'effet varistance, les films minces de ZnO purs et dopés au Cr pour les cellules

solaires et enfin la variété d'oxydes semiconducteurs nanométriques : ZnO, TiO₂, CeO₂ et SnO₂ pour l'étude photocatalytique.

Tous les détails de cette étude, depuis la recherche bibliographique, passant par l'élaboration des matériaux et arrivant aux résultats et interprétation ont été réunis dans un manuscrit rédigé quatre chapitres.

Après une introduction faisant apparaître l'état de l'art et situant notre travail par rapport au développement acquis dans le domaine nous avons entamé le premier chapitre qu'on a consacré à quelques rappels et généralités concernant les nanomatériaux, puis nous avons présenté les propriétés les plus importantes de l'oxyde de zinc telles que : la structure, les propriétés optiques, chimiques, électriques, etc..., Après cela nous avons décrit les varistances à base de ZnO et plus particulièrement nous avons mis l'accent sur l'importance de la taille des grains et la microstructure et ses effets sur les performances de la varistance. Ce chapitre est terminé en évoquant le rôle de différents additifs pour l'amélioration de l'effet varistance sur des produits à base de ZnO.

Le deuxième chapitre a été consacré à présenter les différents procédés de synthèse (Sol-Gel) et décrit les procédés techniques utilisées pour les différentes applications.

Le troisième chapitre présente les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux synthétisés et des dispositifs qui y sont issus.

Les résultats expérimentaux obtenus ainsi que les analyse et interprétations y afférant ont fait l'objet du quatrième chapitre.

Le manuscrit est terminé par une conclusion générale et des perspectives

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I. Introduction

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

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

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

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

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

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

I.1. Nanomatériaux

Les nanomatériaux semi-conducteurs représentent l'élément clé de la technologie moderne. Cette importance est due à leur comportement, qui ne dépend pas seulement de leurs compositions, mais aussi de leurs : structure, phase, forme, épaisseur et taille de grains pour les systèmes massifs et degré d'agglomérations de particules pour les systèmes dispersés, ces dernières années pour des fins technologiques en raison de leurs éventuelles applications dans les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique.

I.1.1. Généralités sur les nanomatériaux

Ce qu'on appelle communément nanomatériaux sont les matériaux composés ou constitués pour tous ou en partie par des nano-objets, dont l'une au moins des dimensions est comprise entre 1 et 100 nm. Le préfixe « nano » signifie un milliardième (10^{-9}) de mètre. Cette très fine taille confère à ces matériaux des propriétés améliorées ou spécifiques dans les domaines de la physique, de l'optique, en électricité, en mécanique, en magnétisme, etc... Les nanomatériaux sont considérés comme de nouvelles substances chimiques, pouvant se présenter sous forme de particules, de fibres, de tubes, de couches minces ou comme constituants structurels [6].

I.1.2 Forme des nanomatériaux

Quatre familles décrivent les nanomatériaux, selon leurs formes dimensionnelles (Fig.I.1).

- **Nanomatériaux (0D)** : dont aucune des trois dimensions n'est supérieure à 100 nm, ce sont des nanomatériaux ayant une forme dispersée, aléatoire ou organisée, par exemple : clusters, nanoparticules, poudre fine dont les grains sont quasiment sphériques.
- **Nanomatériaux (1D)** : une des dimensions est supérieure à 100 nm, comme les nanofils, les nanotubes et les nanobâtonnets.
- **Nanomatériaux de dimension (2D)** : deux des dimensions sont supérieures à 100 nm, tels que les matériaux sous forme de couche mince ou les nanofeuilles.
- **Nanomatériaux (3D)** : les trois dimensions sont supérieures à 100 nm. Les nanoparticules ou les nano-objets sont incorporés entre eux pour former une nouvelle matrice bien organisée et fréquente ou aléatoire ; ce qui permet de modifier leurs propriétés, mécaniques, optiques, magnétiques, etc., et donc cette matrice peut apporter une nouvelle fonctionnalité. Ils sont appelés les nanocomposites.

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

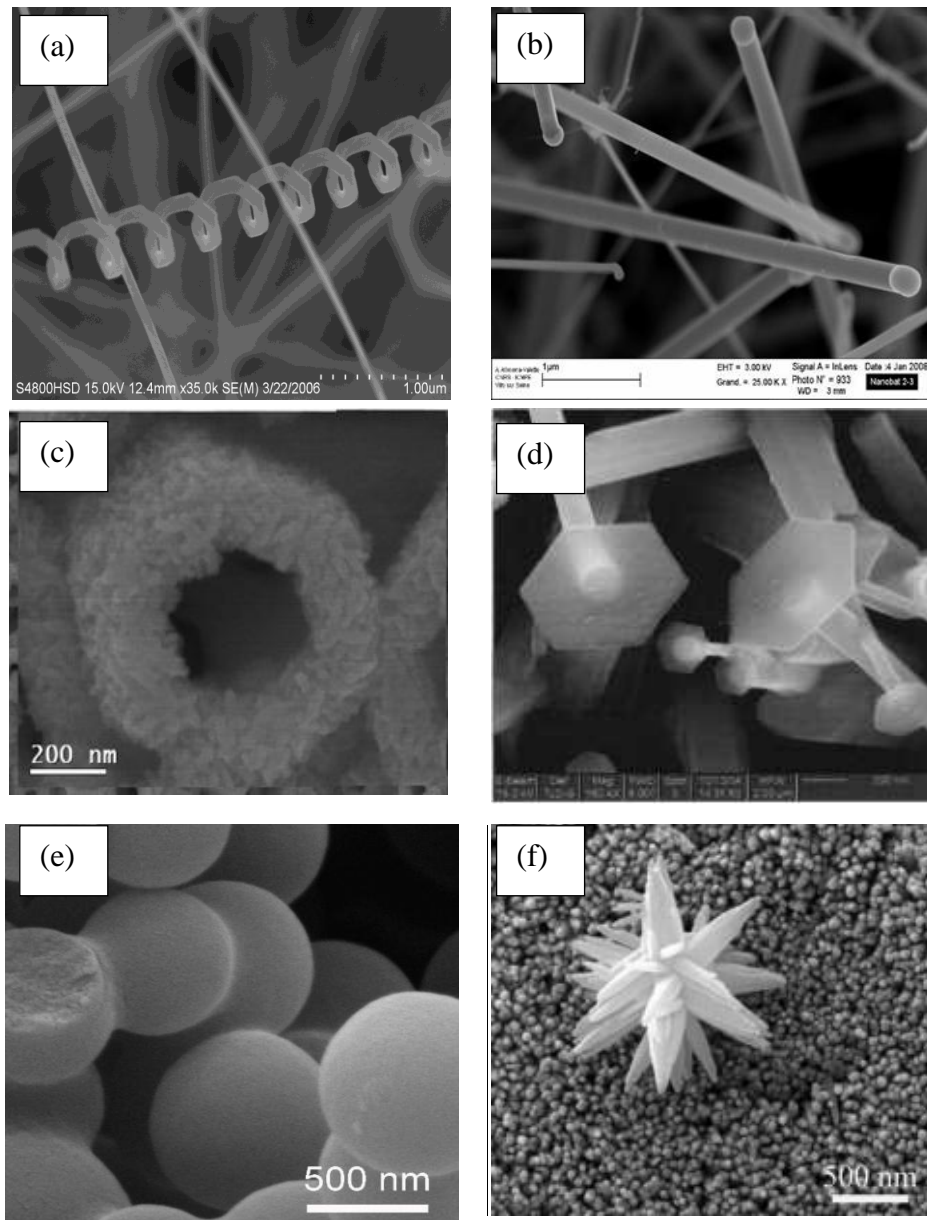


Fig.I.1 Différentes nanostructures de ZnO: a) nanohélices (0D) [7], b) nanofils (1D) [8], c) nanotubes (3D) [9], d) nanopunaise [8], e) nanosphères [10] et f) nanoflower [12].

I.1.3. Méthodes de synthèse des nanomatériaux

Il existe deux approches principales pour former des nanoparticules : **top-down** et **bottom-up** (Fig.I.2). La première consiste à opérer une réduction de taille à partir d'un matériau massif.

Elle regroupe généralement des procédés physiques tels que le broyage (HEBM : high energy ball milling) mais aussi, par exemple, des techniques d'évaporation/condensation. La seconde consiste à construire les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat.

Ces nanomatériaux sont ensuite utilisés directement ou servent comme mailles élémentaires pour créer des nanostructures plus compliquées que les premières. Elle relève ainsi majoritairement de procédés chimiques parmi lesquels on peut, par exemple, citer la synthèse par solution-gélification (Sol-Gel) [12], la synthèse par précipitation [13] et la synthèse en microémulsion [14]. Ces différentes méthodes ont été décrites plus en détail dans les travaux de C. Pagès [15] et A. Glaria [16] qui donnent une vue d'ensemble des différentes méthodes de synthèses conduisant à la formation de nanoparticules d'oxydes.

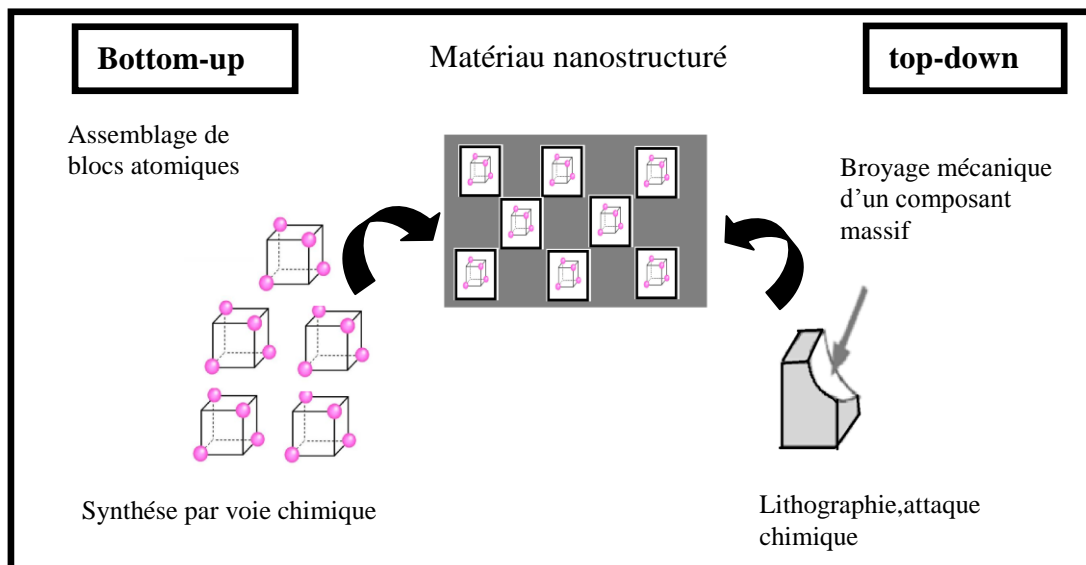


Fig.I.2 Schéma représentant la synthèse des nanostructures en utilisant les deux méthodes « Bottom-up » et « Top-down » [17]

I.1.4. Les applications des nano-matériaux

L'émergence de nouvelles technologies à l'échelle du nanomètre pour réaliser, manipuler et agir sur les atomes, les molécules et les matériaux dans une ou plusieurs dimensions, a fortement enrichi nos imaginations et nos capacités pour créer un nouvel espace d'exploration dans les domaines scientifiques et les applications industrielles.

Comme son nom l'indique, la nanotechnologie est la technologie du domaine nanométrique. Ce domaine comprend des objets variant entre 100 nm et 1 nm [17,18]. Les applications de la nanotechnologie sont très variées et de grande envergure, car elles permettent aux humains de faire des produits utiles et efficaces et concevoir des procédés de fabrications dans n'importe quel domaine.

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

La structure cristalline de l'oxyde de zinc la plus répandue est la structure hexagonale de type Würtzite (groupe d'espace $P6_{3mc}$). C'est, en effet, la phase thermodynamiquement stable sous pression atmosphérique [19]. Elle peut être décrite comme un réseau hexagonal compact d'anions O^{2-} où les cations métalliques occupent la moitié des sites tétraédriques (Fig.I.4). Cette coordination tétraédrique est caractéristique d'une liaison covalente entre les électrons d du zinc et les électrons p de l'oxygène. Cependant, l'oxyde de zinc possède aussi un caractère ionique marqué. Par ailleurs, tous les sites octaédriques ainsi que la moitié des sites tétraédriques sont vides et certains atomes sont susceptibles de s'y insérer.

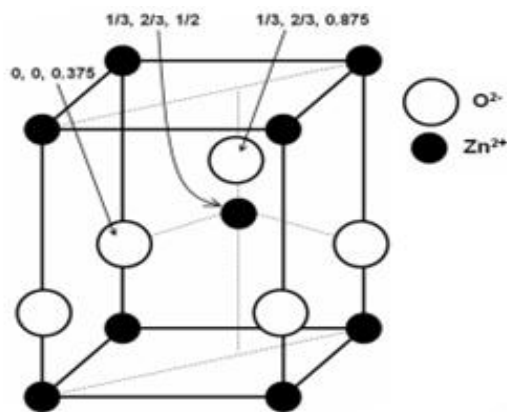


Fig.I.3 Maille élémentaire de ZnO

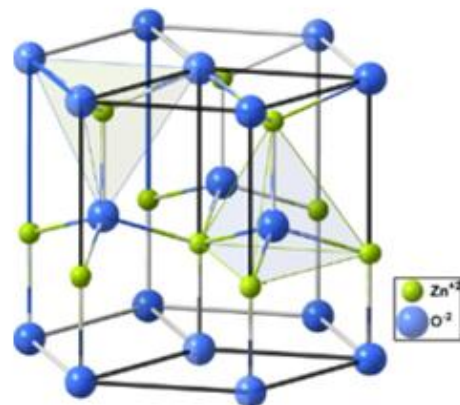


Fig.I.4 Structure Würtzite de ZnO
et sites tétraédriques

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre (Fig.I.3). En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolarité des liaisons Zn – O [12].

Les positions des atomes dans la maille sont les suivantes :

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

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

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

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

Le tableau I.1 regroupe ces paramètres cristallographiques.

Tab. I.1 Caractéristiques cristallographiques de ZnO

| a (Å) | c(Å) | c/a | μ | Référence |
|---------|---------|--------|--------|-----------|
| 0.32495 | 0.52069 | 1.6024 | 0.3821 | [19] |
| 0.32504 | 0.52113 | 1.6032 | 0.3820 | [19] |
| 0.32494 | 0.52038 | 1.6010 | 0.3750 | [19] |

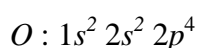
D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau I.2, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [20], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide.

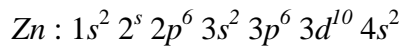
Tab. I.2 Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO

| Liaison covalente | Zn neutre : 1,31 Å | O neutre : 0,66 Å | Références |
|-------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------|
| Liaison ionique | $\text{Zn}^{2+} = 0,70 \text{ \AA}$ | $\text{O}^{2-} = 1,32 \text{ \AA}$ | [20] |
| | $\text{Zn}^{2+} = 0,78 \text{ \AA}$ | $\text{O}^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$ | [20] |
| | $\text{Zn}^{2+} = 0,60 \text{ \AA}$ | $\text{O}^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$ | [20] |

I.2.1 Structure électronique

Les structures électroniques de l'oxygène et du zinc sont données par:





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

La figure I.5 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution dans la formation des états 4s du Zinc.

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3,3 eV à température ambiante [20].

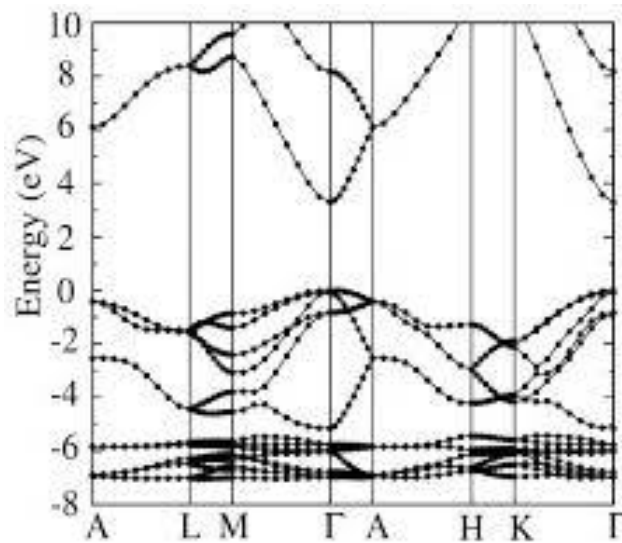


Fig.I.5 Diagramme de bande théorique du ZnO de structure Würtzite [21].

Le gap de ZnO dépend de la température et la relation empirique (1.4) [21] reflète d'une manière plus ou moins précise cette dépendance.

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (1.4)$$

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

Les avantages connus pour ZnO sont en général liés à : son large gap, aux tensions de claquage élevé, à sa capacité à maintenir des champs électriques importants et un fonctionnement à haute température et haute puissance [22].

En se basant sur le phénomène du confinement quantique d'après les références [23, 24, 25], la relation entre la taille des grains et le gap dans ZnO est donnée par :

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

Où

E_g : Le gap de ZnO.

$E_{g0} = 3.37$ eV.

d : Taille des grains.

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

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

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

La figure I.6 représente l'énergie du gap de ZnO et de divers semi-conducteurs directs et indirects (Si, Ge,..). Il est également représenté la variation de E_g de ZnO avec la taille des grains :

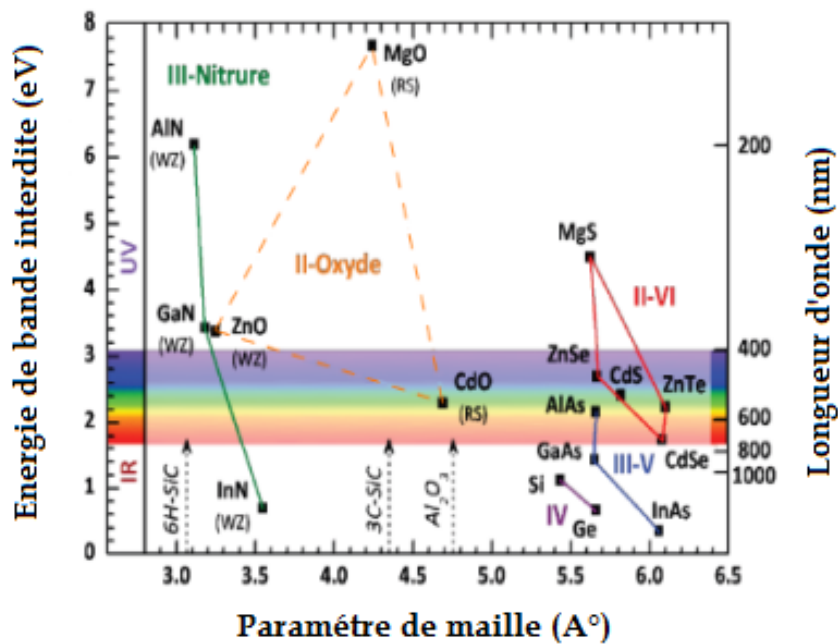


Fig.I.6 Énergie du Gap de ZnO et de divers semi-conducteurs directs et indirects (Si, Ge,..)

[21].

I.2.2 Propriétés électriques

La concentration de porteurs libres est en moyenne de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} , elle peut atteindre 10^{20} cm^{-3} pour ZnO de type n et 10^{19} cm^{-3} pour ZnO de type p, la conductivité élevée de type p reste cependant très discutable et n'a pas été vérifiée expérimentalement [26, 27, 28]. 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 [29].

L'énergie de liaison excitonique est de 60 meV à 300K, c'est l'une des raisons pour lesquelles le ZnO est très convoité, spécialement pour réaliser des dispositifs optoélectroniques à température ambiante. La mobilité des électrons correspondant à l'effet hall à 300K pour une faible conductivité de type n est $\mu = 200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, et pour une faible conductivité de type p, elle varie entre 5 et $50 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [30, 31]. La figure I.7 représente la mobilité des porteurs de charges μ de ZnO en fonction de la température.

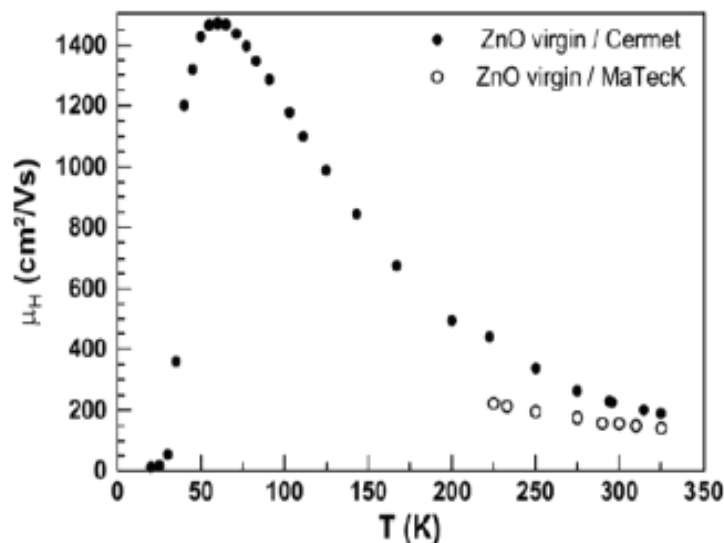


Fig.I.7 Mobilités des porteurs de charges d'un crystal de ZnO en fonction de la température [32]

Un dopage qu'il soit substitutionnel ou interstitiel des couches de ZnO permet d'obtenir et d'améliorer la conductivité de type n, obtenue, d'une façon générale, par un excès de zinc dans les couches de ZnO [33]. De plus, ZnO peut donner un comportement non-ohmique (courbe I (V) non linéaire), ce qui fait de lui un très bon concurrent pour la fabrication de varistances.

I.2.3 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. Par ailleurs sous forme de poudre, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1.90 et 2.20 selon les auteurs [33, 34, 35].

Du fait de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la lumière se propageant dans un cristal de ZnO sera soumise au phénomène de la biréfringence optique. La propagation de la lumière aura lieu dans ce cas selon deux directions : elle se propagera ainsi suivant la première direction avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal (l'axe *c*) et sera soumise à un indice de réfraction dit ordinaire noté *n_o*, et elle se propagera suivant la seconde direction avec une polarisation perpendiculairement à l'axe optique avec un indice de réfraction dit extraordinaire noté *n_e* [34], les valeurs sont indiquées dans le tableau I.3.

Sous l'effet d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stoechiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [22].

Tab. I.3 Propriétés optiques de ZnO [35]

| | |
|---------------------------------|------------------------|
| Constante diélectrique | $\epsilon = 8.7$ |
| Coefficient d'absorption | 10^4 cm^{-1} |
| Indice de réfraction à 560 nm | 1.8-2 |
| Indice de réfraction à 590 nm | 3.13-2.029 |
| Largeur de la bande excitonique | 60 meV |
| Transmittance | >90% |

I.2.4 Propriétés optoélectroniques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent, avec un indice de réfraction égal à 2,0 sous sa forme massive [3]. Etant un semi-conducteur de type II-VI, il possède une grande énergie de liaison d'exciton de 60 meV. Le ZnO dispose d'une large bande interdite directe de 3,37

eV à température ambiante. Cette énergie également nommée énergie de gap, correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) comme il est représenté dans la figure I.8. Toutes ces propriétés lui permettent d'être un concurrent direct du nitrure de gallium (GaN), qui est connu comme étant un matériau très utilisé dans de nombreuses applications de microélectronique et optoélectronique, et qui possède de nombreuses propriétés structurales et optoélectroniques similaires à celles du ZnO.

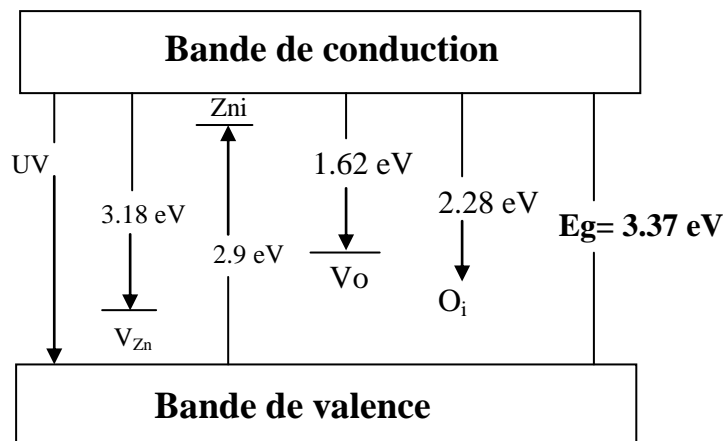


Fig.I.8 Différentes transitions dans ZnO [36]

Durant la synthèse du ZnO, plusieurs paramètres dont le contrôle est difficile, entrent en jeu, ce qui engendre l'apparition de certains défauts et impuretés dans le matériau. Ces défauts peuvent rajouter dans la bande interdite des niveaux d'énergie discrets (Fig.I.8), ayant la capacité d'être sous différentes formes, ils sont classés en trois catégories :

- ✓ **Les lacunes:** dont l'origine est l'éjection de l'atome de son site cristallin, créant ainsi une vacance. On peut citer les lacunes d'oxygène et de zinc.
- ✓ **Les interstitiels:** l'interstitiel d'oxygène et de zinc ; ces défauts sont définis par la présence d'un atome hors du réseau.
- ✓ **Les antisites:** c'est l'occupation d'un atome d'oxygène de l'emplacement de l'atome de zinc ou inversement.

I.2.5 Propriétés catalytiques

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

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4). Il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [37].

I.2.6 Propriétés chimiques

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semiconducteur de type n . Il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de zinc par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons, et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau, sachant que la résistivité électrique dépend du nombre des porteurs libres et de leur mobilité.

Selon le mode de préparation et la méthode de synthèse, on peut obtenir des mobilités différentes [38].

La conductivité élevée ($> 5000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n , en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou leur combinaison. Les mobilités rapportés des électrons dans les couches minces de ZnO sont typiquement de l'ordre de 20 à $30 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, par contre la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est environ égale à $200 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [39].

I.3 Applications des nanostructures de ZnO

L'émergence de nouvelles technologies à l'échelle du nanomètre a contribué énormément à la création d'un nouvel espace d'exploration dans les domaines scientifiques et les applications industrielles [40].

Depuis quelques années, les applications des nanostructures de ZnO ont reçu beaucoup d'attention en raison de ses multiples propriétés intéressantes (structurales, optiques, électriques, etc...) ; ce qui a fait de ce matériau un matériau très prometteur pour une large gamme de dispositifs dont nous citons quelques-unes ci-après.

I.3.1 Cellules photovoltaïques

L'effet photovoltaïque est la capacité de certains matériaux à capter l'énergie de photon pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction, en laissant derrière lui une lacune appelée trou. Afin de limiter la recombinaison de la paire (électron-trou), un dispositif constitué de deux semi-conducteurs, l'un de type n donc possédant un excès d'électrons, et l'autre de type p ayant un excès en trous positifs, est nécessaire (Fig.I.9). La jonction entre ces deux semi-conducteurs p-n va provoquer un champ électrique au niveau de la zone de déplétion (Fig.I.10) [41]. Ce champ électrique aura pour but d'entraîner les charges négatives d'un côté et les charges positives de l'autre côté du système ; ce qui limite la recombinaison des paires électron-trou [42].

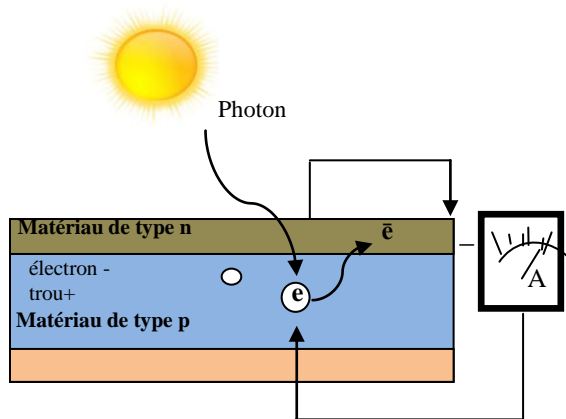


Fig.I.9 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [43].



Fig.I.10 Cellule photovoltaïque à base de silicium monocristallin [44].

I.3.2 La diode électroluminescente

La diode électroluminescente a pour rôle de convertir une énergie électrique en irradiation lumineuse (Fig.I.11 a). Le procédé est basé sur l'émission d'un photon produit grâce à la recombinaison d'un électron et d'un trou dans un semi-conducteur à un gap direct [45].

L'oxyde de zinc a aussi été utilisé dans la fabrication des diodes électroluminescentes, et cela grâce à sa large bande interdite et sa grande énergie de liaison de l'exciton qui lui permettent d'avoir, à température ambiante, la capacité d'émission lumineuse [46]. Cependant, l'obtention de la couche p pour le ZnO rencontre encore des difficultés [47].

Certains chercheurs ont alors développé une autre approche, pour obtenir des diodes électroluminescentes, via une hétérojonction de ZnO (type n) avec un autre semi-conducteur de type p (par exemple, CuGaS_2 [48] ou Cu_2O [49]). Pour les multiples similitudes entre l'oxyde de zinc et le nitrure de gallium, beaucoup de chercheurs ont tenté de réaliser deux types de diodes avec une hétérojonction n-ZnO / p-GaN [50, 51]. Lee et al [52] ont aussi mis en évidence l'importance du recuit sur la structure avec pour conclusion : aucune émission de la lumière ne peut être observée sans un post-traitement thermique. Par contre, un recuit sous air ambiant provoque une émission d'une lumière jaune (Fig.I.11 b), tandis que celle obtenue par un recuit sous une atmosphère d'azote est bleue.

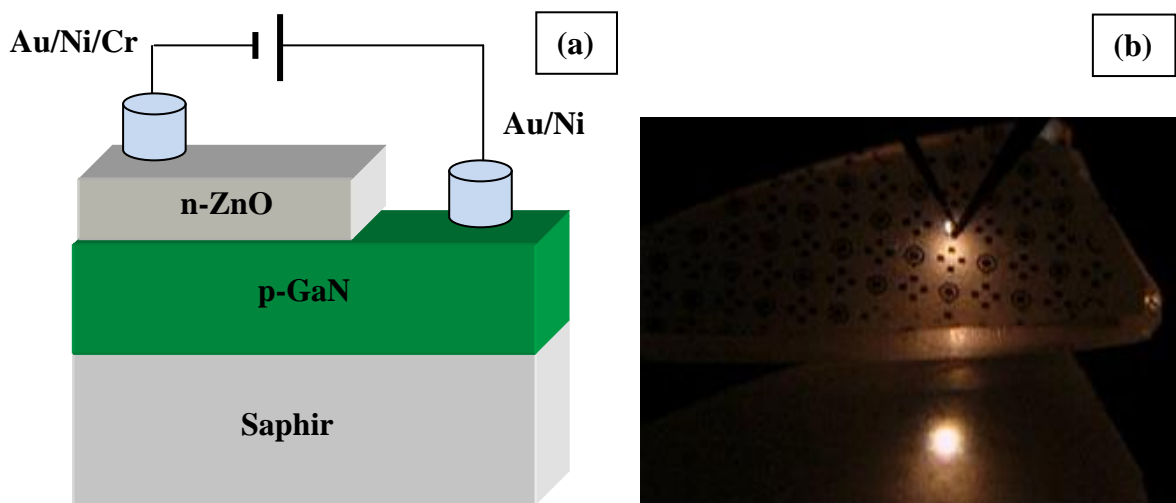


Fig.I.11 (a) Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO, (b) Émission de lumière par une LED de n-ZnO / p-GaN sous air ambiant [50]

I.3.3 Générateurs piézoélectriques

L'effet piézoélectrique est caractérisé par le couplage entre la mécanique et l'électricité. Cela signifie que certains matériaux ont la capacité de se polariser électriquement à la suite d'une contrainte mécanique ; et inversement, ils peuvent être déformés mécaniquement par l'action d'un champ électrique (Fig.I.11 a). Ce phénomène a été étudié par Curie et al [53], qui ont observé que les charges positives et négatives apparaissent sur les différentes surfaces d'un cristal en quartz, lorsqu'ils appliquent une contrainte mécanique.

Lin *et al* [54] ont mis en œuvre un nano-générateur flexible transparent, en employant un substrat flexible polydiméthylsiloxane (PDMS), sur lequel la croissance de nanofils de ZnO a été réalisée. Le nano-générateur entièrement emballé a montré une bonne transparence, avec une transmittance de 50-60% dans le domaine visible. La tension et le courant de sortie sont

de 8 V et 0,6 mA, respectivement, ce qui correspond à une densité de puissance de sortie de $5,3 \text{ mWcm}^{-3}$. Lin et al [54] ont travaillé aussi sur un nano-générateur flexible de ZnO qui est susceptible de capter l'énergie provenant de la respiration humaine. Ce dispositif a pu générer environ 0,6 V et $0,5 \mu\text{A}$ pour un faible débit d'air de $2,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, et atteint environ 1,3 V et $0,8 \mu\text{A}$ pour un débit de $5,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ de flux d'air (Fig. I.12 b).

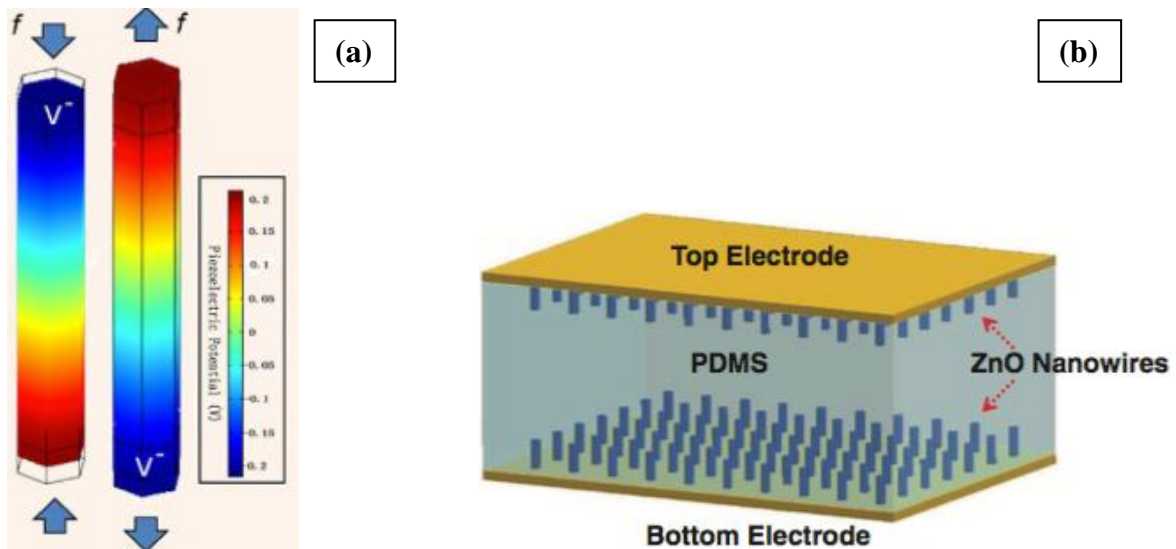


Fig.I.12 (a) Distribution du potentiel pour un nanofil de ZnO ($\varnothing \sim 50 \text{ nm}$; $L \sim 600 \text{ nm}$) sous une contrainte latérale de 80 nN [55], (b) Schéma d'un nano-générateur à base d'oxyde de zinc [56]

I.3.4 Capteurs de gaz

La détection de gaz est devenue un outil très important aussi bien dans l'industrie que dans la vie quotidienne. L'oxyde de zinc (ZnO) est un semiconducteur dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H_2 ...) va engendrer une augmentation de la conductivité de la couche de ZnO alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité et la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface. Des capteurs de gaz à base d'oxyde de zinc ont été utilisés pour la détection du dioxyde d'azote (NO_2) [57,58], du monoxyde de carbone (CO) [59].

I.3.5 Les varistances

Les varistances permettent de par leurs utilisations d'être un élément de protection des circuits électriques contre les surtensions momentanées. Le domaine d'application est très large. Il s'étend de la protection des circuits et appareils électroniques de consommation (électroménager) à l'électrotechnique (dispositif haute tension) [60].

La varistance doit être placée en parallèle avec l'élément à protéger. Dans les conditions normales de courant et de tension, la résistance de la varistance est élevée et le courant i passe donc préférentiellement dans le système (Fig.I.13 a). La varistance est alors soumise à la tension du réseau. Elle est traversée en permanence par un courant très faible (courant de fuite I_f).

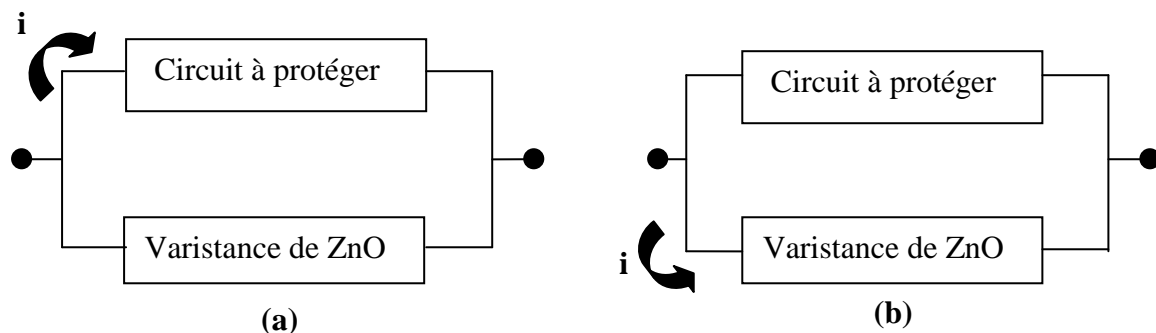


Fig.I.13 Schéma de fonctionnement d'une varistance ZnO selon la tension appliquée (a) en condition normale (b) en surtension [61]

I.3.5.1 Concept et types de varistance

L'effet varistance est défini comme étant les propriétés de tout corps dont la résistance électrique évolue de façon non linéaire avec la tension appliquée à ses bornes. À basse tension la résistance du composé suit la loi d'ohm. L'impédance de l'élément est alors particulièrement élevée. Cependant à partir d'une tension dite de seuil ou V_s , le courant qui traverse le matériau devient important et suit une loi exponentielle [62].

Une varistance est une céramique polycristalline composite constituée d'une matrice de grains d'un oxyde métallique et d'une phase intergranulaire constituée d'au moins un autre oxyde métallique. La formulation à deux constituants ou plus est indispensable car aucune céramique d'oxyde unique ne possède intrinsèquement la propriété de varistance.

Les varistances les plus connues et répandues sont à base d'oxyde de zinc. Décrites en 1971 par Matsuoka [63] leur production mondiale annuelle atteint 4000-5000 tonnes. D'autres matériaux que ZnO conduisent cependant à la formation de céramiques varistances, on trouve ainsi, dans la littérature, des varistances à base de dioxyde d'étain

(SnO₂) [64], de dioxyde de titane (TiO₂) [65], de titanate de strontium (SrTiO₃) [66], de titanate de barium (BaTiO₃) [67], de trioxyde de tungstène (WO₃) [68], ou encore de dioxyde de cérium (CeO₂) [69]. Le principal point commun entre tous ces oxydes est leur caractère semi-conducteur à grand gap ($E_g > 3$ eV).

On peut également citer les varistances à base de carbure de silicium (SiC) [70], qui étaient utilisées avant la découverte des varistances à base d'oxydes. Les varistances à base d'oxyde de zinc les ont dès lors remplacées en raison de leur coefficient de non-linéarité jusqu'à dix fois plus élevé. Dans la mesure où ce sont celles qui présentent les meilleures caractéristiques et qui sont les plus largement décrites, nous avons axé notre étude sur les varistances de ZnO.

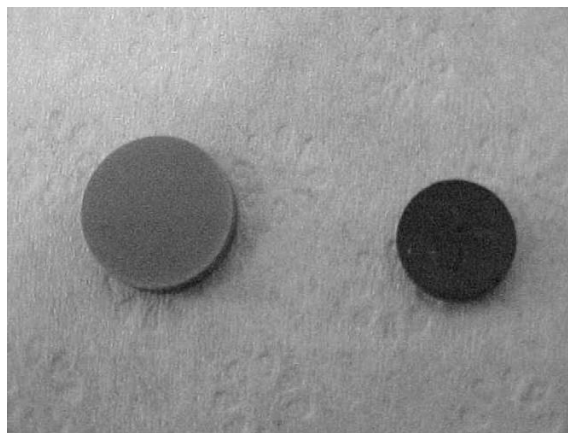
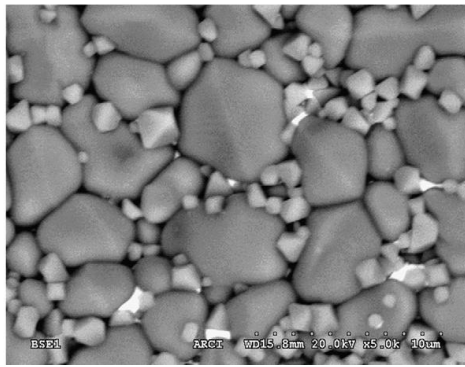


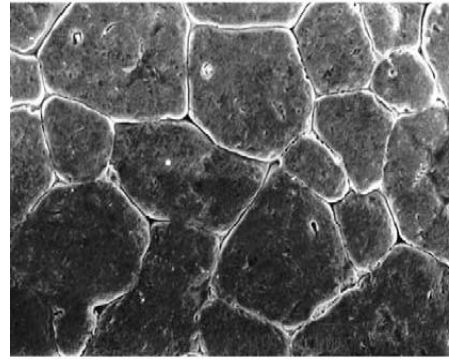
Fig.I.14 Varistances de ZnO frittées à 1000°C pendant 1h par micro-onde [71]

D'autres oxydes sont souvent ajoutés à l'oxyde de base car ils sont connus pour augmenter le coefficient de non-linéarité. Dans les varistances de ZnO:Bi₂O₃, les deux principaux additifs ayant cet effet sont des oxydes de métaux de transition 3d, en l'occurrence les oxydes de cobalt (CoO, Co₂O₃ ou Co₃O₄) [72,73] et de manganèse (MnO, MnO₂ ou Mn₃O₄) [74]. On peut également citer l'oxyde de dysprosium (Dy₂O₃) qui a un effet similaire [75]. Son utilisation est plus anecdotique dans le cas des varistances à base de ZnO:Bi₂O₃ mais il est en revanche assez répandu pour le système ZnO:Pr₆O₁₁. L'oxyde d'erbium, Er₂O₃, est un autre oxyde de terre rare souvent utilisé dans la formation de varistances à base d'oxyde de terre-rares [76,77].

La figure I.15 montre la morphologie de différents types de varistances à base d'oxydes semiconducteurs.



Varistance à base de ZnO



Varistance à base de CoO

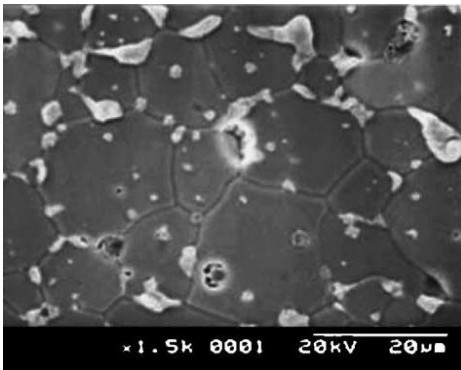
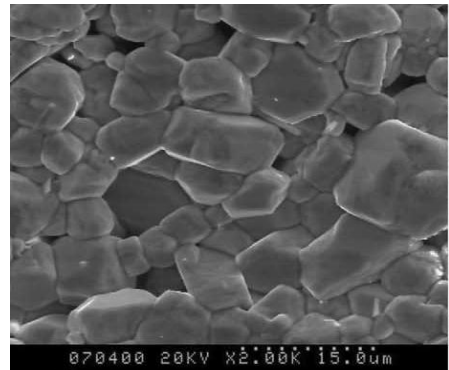
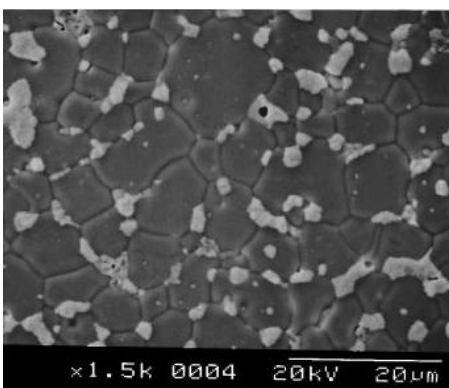
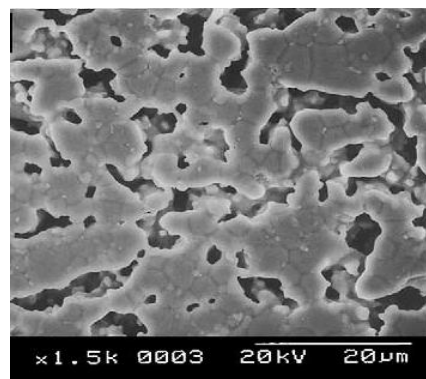
Varistance à base de Dy₂O₃Varistance à base de WO₃Varistance à base d'Er₂O₃Varistance à base de Pr₆O₁₁

Fig.I.15 Images MEB de différents types de varistances à base d'oxydes semiconducteurs [74-77]

I.3.5.2 La caractéristique courant–tension

Les varistances sont des composants électriques caractérisés par leur courbe I(V) non-linéaire décrite par la relation (I.1) [63,78,79,80]. Ce sont des résistances variables, qui changent en fonction du champ électrique qui leur est appliqué. La relation liant le courant à la tension appliquée est donnée par :

$$I = KV^{\alpha} \quad (\text{I.1})$$

I : courant électrique, remplacé souvent par la densité de courant (J).

V: Tension appliquée, remplacée souvent par le champ électrique.

K: Constante qui dépend de la géométrie de la varistance.

α : coefficient de non linéarité.

Sur la courbe I(V) (Fig.I.16) ou J(E) on distingue trois zones principales : en dessous du champ caractéristique E_s appelé champ de seuil ou champ de déclenchement, une varistance se comporte comme un isolant ($\rho > 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$) tandis qu'au-delà elle devient fortement conductrice ($\rho \leq 1 \Omega \cdot \text{cm}$). La vitesse d'augmentation du courant par rapport à la tension est exprimée par le coefficient de non linéarité α qui distingue la varistance ZnO des autres résistances non linéaires. Il est défini par la pente de la courbe I(V) (région de non linéarité).

Enfin, pour des densités de courant très importantes on est devant une zone de saturation.

Celle-ci consiste en une augmentation de la résistivité ρ avoisinant $1-10 \Omega \cdot \text{cm}$) [81-83].

Par convention, on définit :

- La tension de seuil V_s correspondant au champ pour lequel une densité de courant de $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ traverse la varistance.
- Le coefficient de non-linéarité α :

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \quad (\text{I.2})$$

- avec J_1 et J_2 égaux respectivement à $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Graphiquement, il correspond à la pente de la représentation $\log J = f(\log E)$.

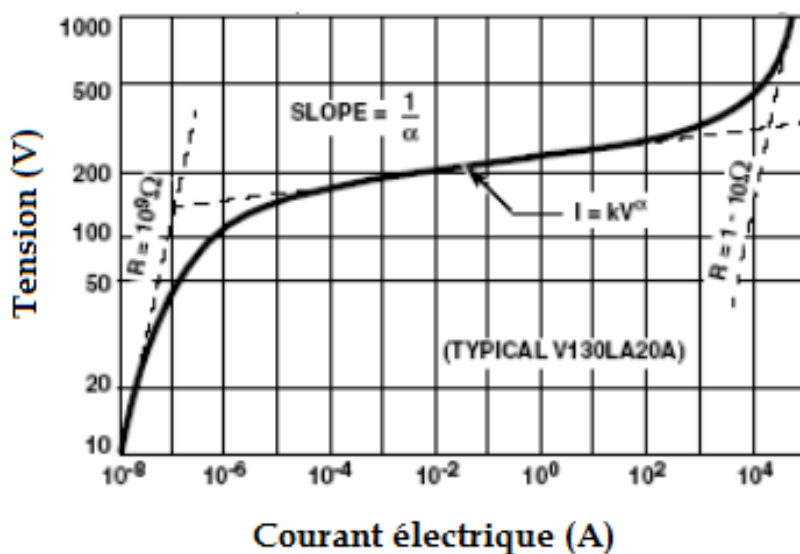


Fig.I.16 Caractéristique électrique d'une varistance de ZnO [84].

I.3.6 Principes de fonctionnement et modèles physiques en lien avec la structure microscopique

I.3.6.1 Caractéristiques des joints de grains d'une varistance

Plusieurs auteurs ont réalisé la mesure directe des caractéristiques électriques d'un joint de grain unique pour des varistances à base de ZnO avec additif principal Bi₂O₃. Cette expérience montre que chaque joint de grain possède une caractéristique courant-tension non-linéaire semblable à celle de la varistance macroscopique [85,86, 87].

Des études statistiques consistant à réaliser ces mesures électriques sur un grand nombre de joints de grains d'une même varistance ont été menées. Elles ont mis en évidence des variations importantes de la valeur de la tension de déclenchement entre différents joints de grains et ont introduit de ce fait la notion de bons et mauvais joints de grains [88]. Des éléments sur le lien existant entre la nature des joints de grains et leurs propriétés ont été établis. Mesurés individuellement, la plupart d'entre eux ont une tension de déclenchement autour de 3,3 V [89]. Cependant, il a été montré qu'en moyenne, la tension de seuil globale par unité d'épaisseur (soit le champ de seuil E_s) est égale au nombre de joints de grains présents sur cette épaisseur multiplié par 2,3 V [87].

Les joints de grains sont donc responsables de la non-linéarité dans la mesure où chacun d'entre eux constitue une barrière au passage du courant. Par conséquent, la taille des grains d'une varistance détermine le nombre de joints de grains que va rencontrer le courant sur son passage et donc la tension de seuil de la varistance, donc plus les grains seront gros, plus le champ de seuil par unité d'épaisseur sera faible [90].

I.3.6.2 Principe de fonctionnement d'une varistance à base de ZnO

Une varistance est un ensemble de monocristaux de ZnO appelé grains obtenus par frittage [91], la frontière qui sépare deux cristaux (grains) est un joint de grains. Les joints de grains jouent un rôle primordial dans le comportement électrique des varistances (Fig.I.17).

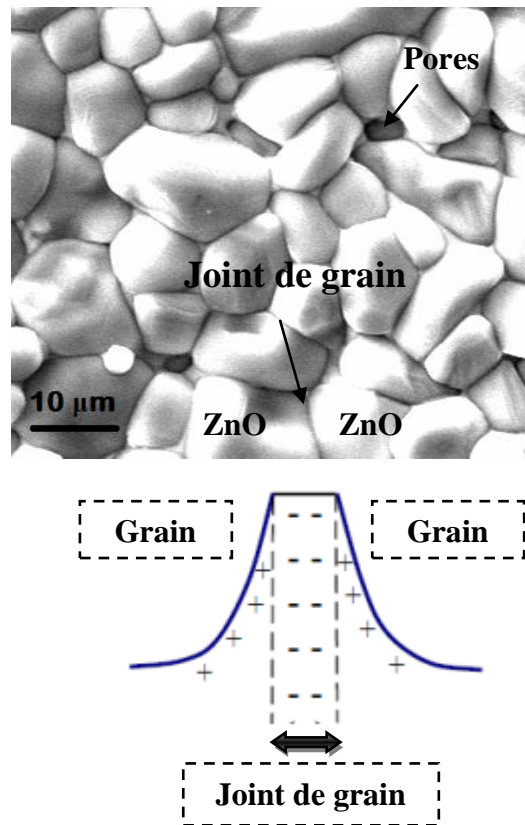


Fig.I.17 Microstructure réelle d'une varistance à base de ZnO

Les modèles visant à décrire les barrières aux joints de grains responsables de l'effet varistance sont basées sur la physique des semi-conducteurs. La plupart des concepts ont été développés en particulier pour la compréhension et l'amélioration des technologies à base de silicium et ont permis leur développement.

L'hypothèse de départ, dans le cas des varistances à base de ZnO, consiste à considérer l'existence de niveaux électroniques de surface aux joints de grains [92]. Ces niveaux sont, de plus, accepteurs d'électrons, c'est-à-dire qu'ils se situent à des énergies inférieures au niveau de Fermi des grains de ZnO semiconducteurs. Ceci entraîne la diffusion des électrons situés de part et d'autre du joint de grain. Ces électrons se trouvent piégés au niveau du joint de grain ; ils laissent, de part et d'autre du joint de grains, des ions chargés positivement, créant ainsi deux régions chargées positivement (et deux champs électriques localisés de direction opposée). Ces zones s'appellent zones de charge d'espace. Cette alternance de zones chargées positivement et négativement forment des barrières de potentiel électrostatique aussi désignées sous le nom de double barrière de Schottky. Elles se traduisent par une courbure des bandes de valence et de conduction au niveau du joint de grain dans la représentation du diagramme d'énergie (Fig.I.18). La hauteur de ces barrières a été calculée comme étant

voisine de 0,8 eV dans le cas des varistances à base de ZnO [93]. Il est probable que l'oxygène soit, en partie, responsable de ces niveaux électroniques superficiels. En effet, les défauts de surface des oxydes de métaux fonctionnent comme des sites d'adsorption pour le dioxygène. Ces molécules ont un caractère accepteur d'électrons et s'ionisent sous forme d'anion superoxyde (O_2^-).

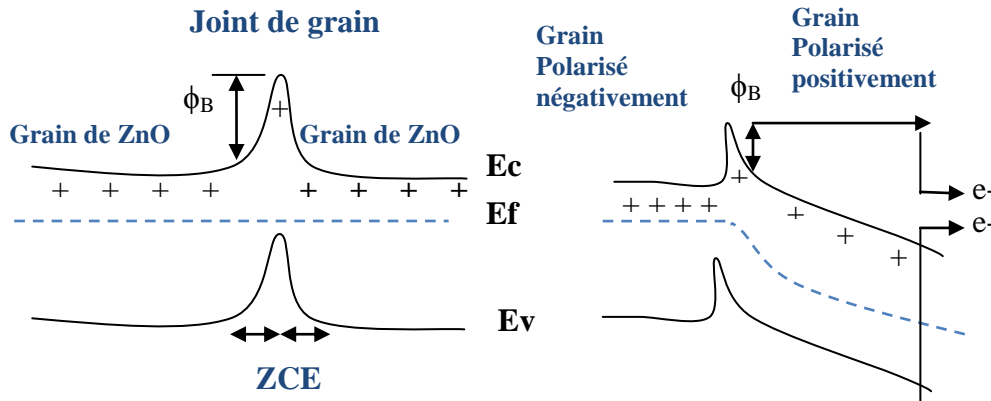


Fig.I.18 Diagramme de bandes d'énergie et distribution des charges pour une double barrière de Schottky au niveau d'un joint de grain (a) polarisé (b) en l'absence de polarisation [88].

La mise sous tension des doubles barrières de Schottky modifie leur profil énergétique, le rendant en particulier dissymétrique. En effet, la zone de charge d'espace s'élargit du côté du grain polarisé positivement et se rétrécit du côté du grain polarisé négativement ce qui a pour effet d'augmenter le champ électrique dans ce dernier. De plus, la barrière de potentiel diminue et des électrons peuvent acquérir une énergie suffisante pour passer par dessus la barrière vers le grain polarisé positivement. Ce modèle d'émission thermoélectronique explique bien la conduction dans la partie ohmique de la caractéristique I-V. Il a, de plus, été appuyé par la mise en évidence expérimentale de la dépendance en température de cette partie de la courbe (le courant augmente avec la température).

Cependant, dans la zone non linéaire de la caractéristique I-V, un autre mécanisme intervient. Il est communément admis que la conduction des électrons dans la zone non-linéaire se fait majoritairement par effet tunnel [94]. Ce mode de conduction se base sur la nature quantique des électrons : s'ils possèdent une probabilité de présence non nulle de l'autre côté de la barrière de potentiel, ils peuvent donc la traverser.

Les joints de grains, tant par leur nombre que par l'homogénéité de leurs caractéristiques, contrôlent la tension de seuil de la varistance. Dans ce contexte, l'utilisation de poudres d'oxyde de zinc nanométrique comme matière première pour l'élaboration de varistances intégrées nanostructurées apparaît comme une voie prometteuse.

I.3.7 Les facteurs les plus influents sur le comportement de non-linéarité

I.3.7.1 Influence de la taille des grains et des particules

Les propriétés électriques des varistances à base d'oxyde de zinc dépendent directement de la composition et des caractéristiques microstructurales, telles que la morphologie, la distribution des nano-particules, de la deuxième phase, la densité et la taille des grains. Plusieurs auteurs se sont basés, ces dernières années, sur l'influence de la taille des grains et des particules à l'échelle nanométriques sur le comportement $I(V)$ des varistances [95, 96, 97].

Le contrôle de la taille des grains constitue donc un paramètre clé dans l'élaboration d'une varistance car, il permet la maîtrise du nombre de joints de grains par unité d'épaisseur. C'est pourquoi, on rencontre également dans leur formation des oxydes additifs, comme, Bi_2O_3 , Pr_6O_{11} , V_2O_5 , BaO , et les dopants comme, Co_2O_3 , Al_2O_3 , Mn_3O_4 , Sb_2O_3 et autres. L'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) est le plus utilisé pour contrôler la croissance des grains. Au cours du frittage, à partir de 700°C , il forme avec l'oxyde de zinc une phase appelée spinelle de formule $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, et avec le ZnO et le Bi_2O_3 il forme une phase pyrochlore « $\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{Bi}_3\text{O}_{14}$ » [98, 99]. La formation de ces phases se traduit par la présence dans la phase intergranulaire de petites particules pyramidales. Celles-ci font un blocage « mécanique » du front de migration des joints de grains de ZnO et sont considérées comme étant responsables du contrôle de la taille des grains.

L'oxyde d'antimoine est parfois associé à l'oxyde de cobalt (Co_2O_3) ou d'yttrium (Y_2O_3); ce mélange conduisant à l'obtention de grains de taille encore plus réduite que lorsque Sb_2O_3 est utilisé seul [100].

Les oxydes de Co_2O_3 et Mn_3O_4 sont utilisés pour améliorer les propriétés électriques particulières telles que l'augmentation des coefficients de non-linéarité. Ces oxydes, dans leur état bivalent, sont connus pour aller en solution dans ZnO . En ajoutant des dopants (Co) et Mn au système $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$, le coefficient de non-linéarité est amélioré de façon spectaculaire, et on a le même comportement pour une varistance $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$.

Le cobalt et le manganèse sont des éléments de transition 3d, ils changent leur état de valence au voisinage d'un joint de grains, en particulier avec les changements locaux dans le potentiel d'oxygène. Ces dopants contribuent à la formation des états profonds et à l'interface, ce qui influence sur le coefficient de non-linéarité [99].

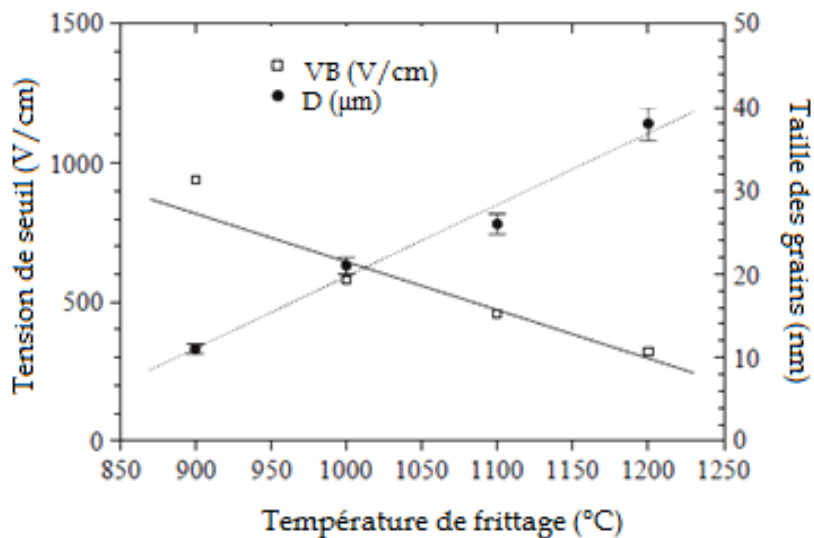


Fig.I.19 Augmentation du champ électrique de claquage avec la diminution de la taille de grain de ZnO–CoO–Bi₂O₃ [101].

Jung-Rag Yoon [102] et W. Onreabroy [101] ont montré par deux études concernant des varistances de (ZnO–Y₂O₃) et (ZnO–CoO–Bi₂O₃) que la tension de claquage (V_{1mA}) augmente fortement de 275 V/mm à 400 V/mm et de ≈ 350 V/cm à ≈ 1200 V/cm pour les deux varistances respectivement, en raison d'une diminution de la taille moyenne des grains de ZnO, qui provoque une augmentation du nombre de joints de grains. Ainsi, C.C.Lin [102], et Li-Hong Cheng [100] ont démontré que pour obtenir une varistance d'une tension de seuil élevée et de coefficient de non-linéarité élevé, il est nécessaire de développer des varistances à base de ZnO avec des tailles des grains petites et réparties de façon homogène. D'autres auteurs ont basés leurs études sur l'effet de la taille des grains sur le comportement de non-linéaire des varistances, le travail est bien traité dans les références 103, 104, 105 et 106 par exemple.

La figure I.19 indique clairement l'amélioration considérable de l'effet varistance avec la diminution de la taille des grains, ce qui signifie l'augmentation du coefficient de non linéarité α , comme exemple, un matériau de ZnO, dont la taille des grains, de la poudre de départ, passe de 87 nm à 40 nm le coefficient α augmente de 29 à 83 et que la tension de seuil

passé de 2,9 kV/cm à 4,5 kV/cm [108]. Pour K. Hembram [109], il a prouvé que le coefficient de non linéarité α passe de 112 à 134 pour des varistances à base de ZnO, ayant des tailles de grain de 2.8 μm et 2.5 μm respectivement. Ainsi, les petites particules diminuent la distance de diffusion des atomes et améliorent la solubilité des grains dans la phase liquide en vue d'accélérer le processus de frittage et de réduire la température de frittage [110].

I.3.7.2 Influence de la microstructure

La microstructure des varistances ZnO dépend essentiellement de la composition chimique et du traitement thermique utilisé pour le frittage. Au cours d'un procédé de fabrication, la taille moyenne des grains de ZnO oscille autour de 15 μm et l'épaisseur des joints de grains varie entre 20 et 500 Å [111].

Il est connu que la base du processus de formation d'une varistance s'établit pendant le frittage des grains de ZnO. Durant ce cycle, les différents éléments chimiques sont distribués dans la microstructure de telle sorte que la région environnante du joint de grains devient fortement résistive et l'intérieur des grains conducteur. La largeur de cette région, joint de grains plus deux petites parties intérieures des grains adjacents dite zone de déplétion est comprise entre 0,05 et 0,1 μm . Ainsi, à chaque joint de grains, il existe une zone de déplétion à ses deux côtés et qui s'étend jusqu'à l'intérieur du grain. L'effet varistance résulte d'ailleurs de la présence de cette zone de déplétion entre les grains. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée aux bornes de la varistance ZnO, c'est dans la zone de déplétion désertée par les électrons, que se fait la chute de tension. C'est ce qu'on appelle d'ailleurs barrière de potentiel dont la valeur est comprise entre 2 et 4 V par joint de grains. L'existence de la zone de déplétion de part et d'autre du joint de grains, permet à la varistance d'avoir une symétrie de la polarité. Ceci permet à la varistance de présenter une caractéristique électrique semblable à celle de deux diodes montées en antiparallèle [112].

Les observations au microscope électronique à balayage (Fig.I.20), ainsi que celles en diffraction des rayons X (DRX) montrent généralement l'existence de trois phases dans la microstructure d'une varistance ZnO. En plus des grains de ZnO, deux autres phases sont observées entre ces grains ZnO :

- La phase spinelle : $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$
- La phase riche en Bi ou pyrochlore : $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$.

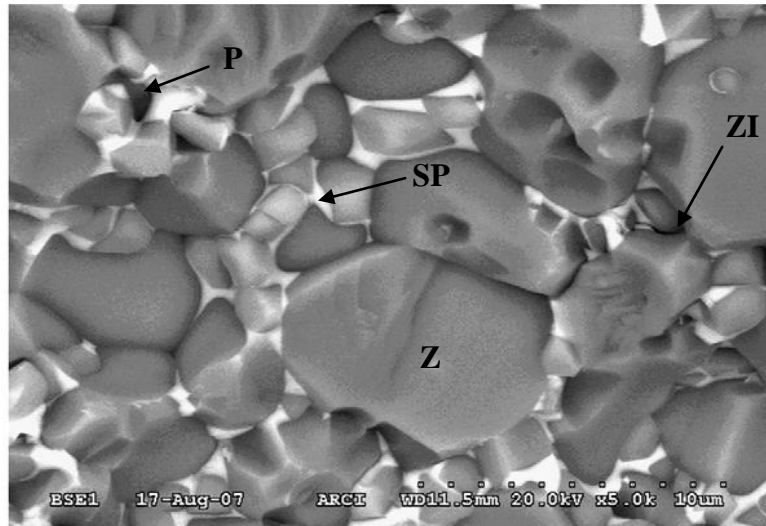


Fig.I.20 Image MEB d'une microstructure d'une varistance à base de ZnO avec ses trois principales phases : grains de ZnO, grains de spinelles (Sp) et Pore P [71].

I.3.7.2.1 Grain de ZnO

Les grains de ZnO : grains d'oxyde de zinc généralement dopés par d'autres éléments métalliques tels que cobalt ou manganèse. Ces grains sont des polyèdres de structure hexagonale, irréguliers dont la taille moyenne est de 20 μm [113].

I.3.7.2.2 Phases riches en bismuth

Les phases Bi-riches sont situées dans les zones intergranulaires. Elles sont plus ou moins bien cristallisées, très riche en oxyde de bismuth et d'épaisseur variable (quelques micromètres à quelques nanomètres). Elles se transforment aux joints triples en phase dite pyrochlore. Ces phases apparaissent généralement après un frittage à des températures entre 700 °C et 900 °C. Elles remplissent l'espace des jonctions multiples entre les grains et quelques fois entourent entièrement le grain de ZnO. Les trois phases généralement observées sont: une phase amorphe, une phase pyrochlore de type $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, des phases polymorphes de Bi_2O_3 . Des études approfondies se sont intéressées aux jonctions des grains ZnO-ZnO pour pouvoir donner une représentation de la microstructure d'une varistance qui se résume en 3 sortes de jonctions (Fig.I.20) [114].

I.3.7.2.3 Grain de spinelle

La phase spinelle est constituée de grains isolants de forme octaédrique (taille voisine de 5 μm) précipités entre les grains d'oxyde de zinc [115] (Fig.I.20).

I.3.7.3 Influence des additifs

La structure de base des varistances ZnO est formée par l'addition des éléments dopants à l'oxyde de zinc. Même en très faible quantité, les différents dopants jouent des rôles importants mais assez complexes dans les propriétés des varistances ZnO [116]. Les varistances ZnO contiennent généralement les cinq additifs de base : Sb_2O_3 , Co_3O_4 , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 et Bi_2O_3 avec quelques autres additifs. Ces additifs qui par leur présence modifient la caractéristique électrique du composant en contrôlant :

- ❖ la taille des grains
- ❖ la résistivité
- ❖ La stabilité de la varistance

Dans ce qui suit nous allons présenter l'effet de quelques oxydes sur le comportement électrique des échantillons en fonction de sa teneur.

I.3.7.3.1 L'antimoine

Il est connu que l'antimoine agit principalement en inhibant la croissance des grains de ZnO [117]. C'est justement cette propriété que nous allons utiliser dans notre recherche, en plus de l'effet de la température de frittage, pour élaborer des varistances à champ de seuil élevé.

I.3.7.3.2 Le bismuth

Le bismuth joue un rôle essentiel pour la simple raison que sa suppression entraîne l'absence de l'effet varistance. C'est au refroidissement, au cours du processus de frittage et compte tenu de son poids et de son rayon ionique que le bismuth se localise au joint de grains, où il forme une couche isolante. Son rôle est de créer des barrières de potentiel aux joints de grains. La non linéarité apparaît dès que l'on ajoute au moins 0,1% mol de Bi_2O_3 . L'oxyde de bismuth est donc le dopant essentiel de la varistance ZnO. Il joue un double rôle :

- ❖ Au cours du processus de frittage, dès que le point de fusion est atteint (à partir de 817°C), il donne naissance à une phase liquide, susceptible de dissoudre d'autres oxydes additifs et qui permet un frittage en phase liquide.
- ❖ Il assure l'isolement électrique entre les grains d'oxyde de zinc [117].

D'autre part le bismuth ne pouvant donc pas s'insérer dans le réseau cristallin du ZnO du fait de sa grande taille il ne joue aucun rôle sur la résistivité des grains de ZnO. Aussi la vaporisation à haute température du Bi_2O_3 fait augmenter la porosité de la céramique [118].

I.3.7.3.3 Le manganèse

En ajoutant encore d'autres additifs, la non linéarité est fortement améliorée. Ce sont généralement des métaux de transition, tels que Co et Mn. On note que α atteint ainsi des valeurs autour de 40. En diffusant dans le ZnO, le cobalt et le manganèse modifient la structure électronique de la bande interdite et facilitent la création des barrières de potentiel. Il en résulte une variation de la hauteur de potentiel aux joints de grains telle que le coefficient de non linéarité α augmente considérablement [100]. Néanmoins cette performance risque d'être contrariée par une dégradation des caractéristiques électriques sous les impulsions de tension, de telle sorte qu'il ne faudrait jamais dépasser une teneur de 1%mol en manganèse [119].

I.3.7.3.4 Le cobalt

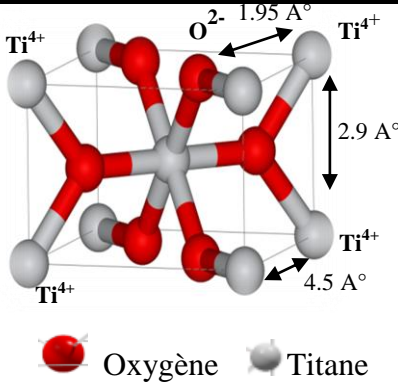
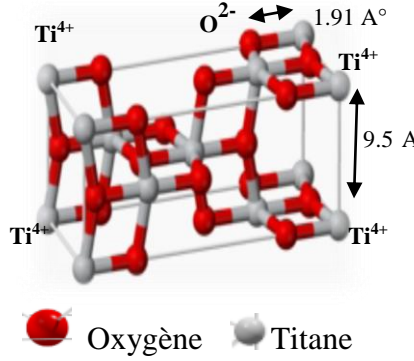
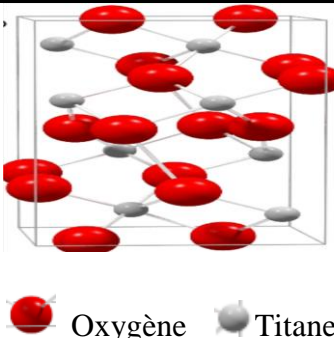
Le cobalt améliore la non linéarité en dissolvant dans la phase intergranulaire du bismuth, minimisant ainsi son évaporation aux températures élevées [120]. Le cobalt ayant une température de fusion élevée donc il n'intervient ni sur le processus de frittage, ni sur la croissance des grains. Néanmoins des études effectuées sur la variation de la taille des grains de ZnO ont montré que le rapport des teneurs de Mn et de Co influe sur la taille des grains. Et pour produire une inhibition de cette taille en vue d'obtenir des varistances à champ de seuil élevé, il faudrait que ce rapport soit supérieur à l'unité. Par contre, il est bien connu que le cobalt fait augmenter la résistivité du grain ZnO [121].

I.4 TiO₂ et son application dans l'activité photocatalytique

I.4.1 Généralités sur l'oxyde de Titane

L'oxyde de titane sous certaines conditions de pression et de température, peut se présenter sous différentes formes allotropiques. L'oxyde le plus faible est TiO; il appartient à la grande famille des oxydes Ti_nO_{2n-1} qui sont caractérisés par une structure cristalline déformée. Le plus grand oxyde est TiO₂ et il existe sous différentes formes cristallines: le rutile, l'anatase, la brookite et un grand nombre de phases obtenues sous hautes pressions. TiO₂ peut se présenter sous les formes non stoechiométriques TiO_{2-x} ou TiO_{2+x} dont les plus importantes sont les phases de MAGNELI Ti_nO_{2n-1} ($4 \leq n \leq 9$), les oxydes Ti₃O₅ et Ti₂O₃ et les phases non stoechiométriques TiO_x ($0.70 \leq x \leq 1.30$). La couleur de ses phases évolue vers le bleu et prend la couleur bronze dans TiO [122].

Tab. I.4 Paramètres structuraux des différentes structures de TiO_2 [122].

| Structure cristalline | Structure cristallographique | Gap optique (eV) |
|--|---|------------------|
| Rutile tétragonale |  | E = 3,05 eV |
| Paramètres de maille | | |
| a=b= 0,3782 nm c= 0,9514 nm | | |
| Anatase tétragonale |  | E= 3.26 eV |
| Paramètres de maille | | |
| a=b= 0,4587 nm c= 0,2954 nm | | |
| Brookite orthorhombique |  | E=3.16 eV |
| Paramètres de maille | | |
| a= 0,9184 nm, b= 0,5447 nm c= 0,5145 nm | | |

I.4.2 Propriétés photocatalytiques du TiO_2

La photocatalyse est définie comme un phénomène naturel dans lequel une substance, le photocatalyseur, initie une réaction chimique grâce à l'action de la lumière, sans se dégrader lui-même. Son principe est simple, il réside dans la décomposition et la dégradation de la matière sous l'action des rayons lumineux principalement ultraviolets. Des réactions d'oxydation et de réduction peuvent ainsi se produire entre les électrons capturés et les substances chimiques absorbées. Le TiO_2 est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de sa stabilité, son faible coût et sa grande efficacité à

minéraliser les polluants organiques. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photocatalytique plus importante en présence du TiO_2 [123].

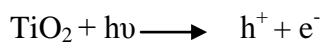
I.4.3 Mécanisme de l'activité photocatalytique

La photocatalyse consiste à irradier un semi-conducteur à l'aide d'un rayonnement ultraviolet (UV) produit naturellement par de la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV.

Le phénomène de photocatalyse est basé sur l'adsorption par un semi conducteur d'une radiation lumineuse d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite de ce dernier, ce qui engendre l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et crée ainsi un trou ou en d'autres termes un déficit électrique dans la bande de valence, ce qui confère au solide des propriétés d'oxydoréduction vis-à-vis des polluants absorbés. Le processus photocatalytique est schématisé pour le cas de TiO_2 sur la figure. I.21, dont les principales actions sont les suivantes :

- **Excitation de TiO_2 :**

Le TiO_2 est excité par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 385 nm, l'énergie de la bande interdite est de 3,2 eV:



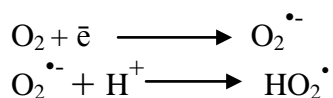
- **Oxydation de l'eau et des hydroxydes :**

Un électron de la bande de valence est transféré à la bande de conduction avec formation d'un trou positif (h^+). Les trous réagissent avec les donneurs d'électrons comme H_2O et les ions hydroxyde (OH^-), issus de l'ionisation de l'eau, pour former le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$ suivant les réactions (I.4 et I.5) [125] :



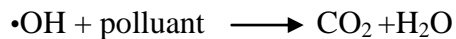
- **Réduction de l'oxygène :**

En ce qui concerne les électrons, ils réagissent avec l'oxygène dissous O_2 pour former les radicaux superoxydes $\text{O}_2^{\cdot-}$ la protonation de ce dernier donne lieu au radical hydroperoxyde HO_2^{\cdot} :



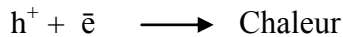
- **Dégradation des polluants :**

Les radicaux hydroxyles formés dans la réaction (I.5) participent également à la dégradation des polluants :



- **Recombinaison des paires électron-trou :**

Il faut également considérer la réaction de recombinaison électron-trou dans le volume de la particule ou sur la surface :



La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons (réaction I.4) dépend de l'intensité de la lumière d'incidence et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur [21].

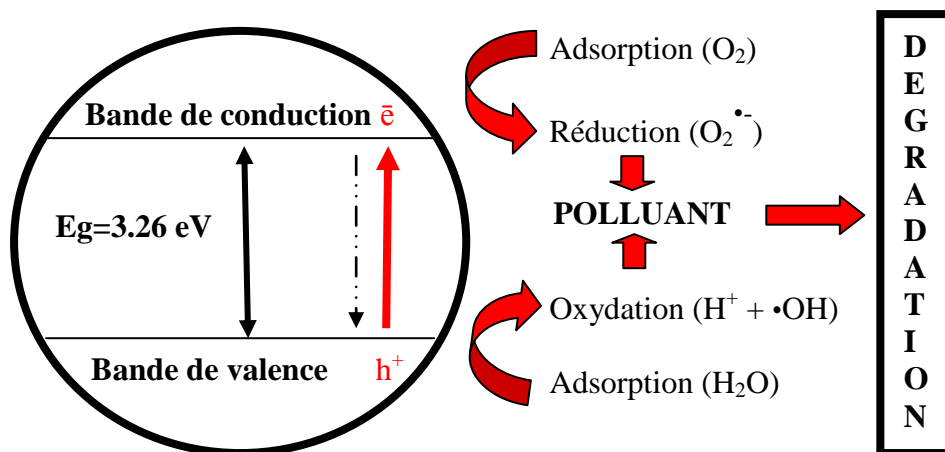


Fig.I.21 Schéma du processus photocatalytique dans une particule de TiO₂ anatase [125]

I.4.4 Adsorption du polluant

L'adsorption du polluant à la surface du catalyseur représente l'étape initiale indispensable à la photocatalyse, qui est un procédé hétérogène nécessitant un contact entre la molécule à dégrader et le catalyseur. Les interactions entre le photocatalyseur solide et les molécules organiques en phase liquide jouent donc un rôle très important dans les mécanismes de dégradation photocatalytique. Expérimentalement, l'étude de l'adsorption est déterminée en mesurant la quantité du polluant pouvant être adsorbée par un catalyseur. La mise en contact d'un solide et d'une solution contenant des molécules adsorbables, de concentration initiale C_0 , va induire un transfert d'une certaine quantité de ces molécules vers la surface du solide (Fig.I.22-zone 1) et ensuite la solution va atteindre un équilibre

thermodynamique (concentration d'équilibre C_e) avec la phase adsorbée (Fig.I.22-zone 2) [126].

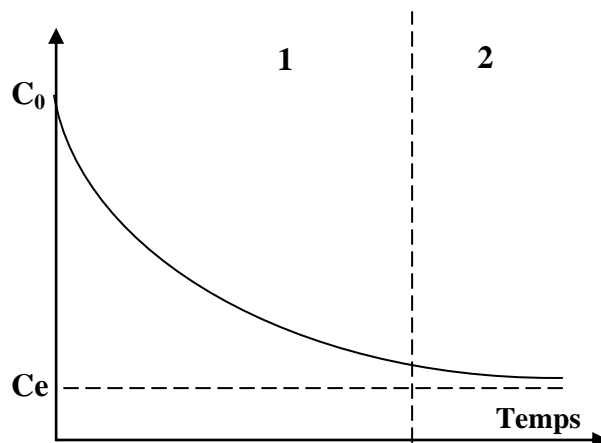


Fig.I.22 Cinétique d'adsorption d'un polluant sur un catalyseur [127]

I.5. L'oxyde de cérium CeO_2

I.5.1 Propriétés structurales

Le cérium présente deux degrés d'oxydation : +3 et +4. Deux oxydes peuvent exister CeO_2 et Ce_2O_3 . Le dioxyde de cérium CeO_2 , communément appelé « cérine », est la phase la plus stable qui cristallise suivant une structure de type fluorine. La maille cristalline est cubique à faces centrées (CFC) de groupe d'espace Fm_3m . Le paramètre de maille est de l'ordre de 541,1pm [128]. La maille primitive de CeO_2 est formée de quatre unités, où les cations Ce^{4+} forment un arrangement cubique à faces centrées, et les anions O^{2-} occupent les sites tétraédriques (Fig.I.23).

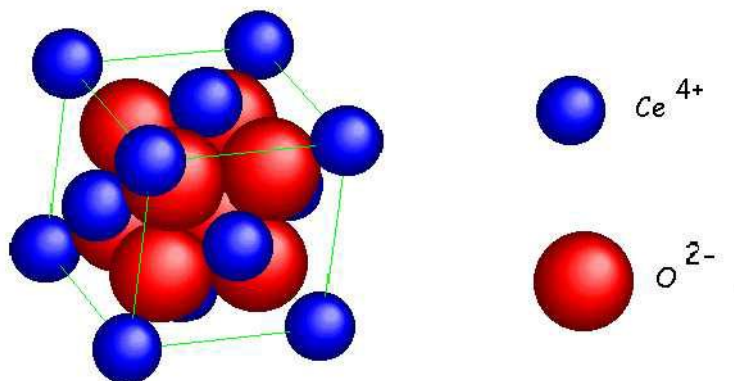


Fig.I.23 Structure cristalline de l'oxyde de cérium CeO_2 .

I.5.2 Propriétés catalytiques

L'oxyde de cérium est utilisé dans de nombreuses réactions catalytiques. Cet emploi est rendu possible par ses propriétés telles que la mobilité de ses atomes d'oxygène, de son domaine de non-stœchiométrie qui permet le passage, en milieu oxygéné, de l'état réduit CeO_{2-x} à l'état stœchiométrique CeO_2 [129]. Il a la capacité de stocker l'oxygène (Oxygen Storage Capacity OSC) puis de le restituer facilement [130].

Son rôle de catalyseur a été démontré aussi pour la décomposition de nombreuses espèces gazeuses telles que le monoxyde de carbone (CO) et le méthane (CH_4). La réaction de conversion sous air de CO ou CH_4 en CO_2 par la cérine est connue depuis longtemps et de nombreuses études ont été réalisées. Le mécanisme admis est le suivant [128] :

- (1) Adsorption de la molécule de gaz CO ou CH_4 à la surface du solide CeO_2 ,
- (2) Oxydation des molécules et formation de CO_2 (et H_2O pour CH_4),
- (3) Désorption de CO_2 (et H_2O pour CH_4),
- (4) Régénération du solide par l'oxygène de l'air.

I.5.3 Propriétés physiques

La cérine pure, présente une couleur jaune-pâle, probablement due au transfert de charge $\text{Ce} (+4) - \text{O} (-II)$; la structure de la cérine peut subir un nombre considérable de réductions sans aucun changement de phase, même à des températures très élevées [131]. En revanche, CeO_{2-x} est bleu et devient noir lorsque sa non-stœchiométrie est élevée. La couleur de CeO_2 est sensible à la présence d'autres Lanthanides, par exemple l'addition de 0,02% de praséodyme donne une couleur marron-jaunâtre attribuée aux transitions $\text{Ce}^{4+} - \text{Pr}^{3+}$ [130]. Le tableau I.6 rassemble certaines propriétés physiques de CeO_2 .

Tab. I.5 Propriétés physiques du CeO_2 [130]

| Propriété | Valeur |
|------------------------|--|
| Masse molaire | 172.12 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| Masse volumique | 7.22 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
| Point de fusion | 2750 K |
| Conductivité thermique | 23 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ |
| L'indice de réfraction | 2.1 visible 2.2 Infrarouge |
| dureté | 5-6 Gpa |

I.5.4 Application du CeO₂ dans le domaine des filtres UV

Nous allons évoquer dans ce paragraphe, brièvement, quelques propriétés optiques intéressantes qui font de l'oxyde de cérium un matériau d'une grande importance surtout par ses propriétés optiques qui lui permettent d'acquérir une attention particulière pour les chercheurs.

L'oxyde de cérium est capable d'absorber une partie du rayonnement UV, il est donc susceptible de présenter également une activité photocatalytique. D'autre part, le CeO₂ est utilisé en tant que catalyseur en raison de sa capacité à absorber de l'oxygène selon les conditions du milieu environnant. Ces deux propriétés, indésirables pour une application cosmétique, sont donc à considérer.

A. Trovarelli et al. [132] ont également étudié l'influence du dopage sur l'activité photocatalytique de nanoparticules de CeO₂ synthétisées par co-précipitation. Le CeO₂ a été dopé avec des métaux de transition (Fe, Co, Mn et Ti). Le taux de dopage était de 5 % (molaire). Dans ce cadre, la réaction de dégradation du bleu de méthylène en présence des nanoparticules de CeO₂ et sous irradiation d'une lampe au mercure ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) a été suivie. Quelque soit la valence de l'ion dopant, une augmentation de la cinétique de dégradation du bleu de méthylène a été observée pour les échantillons purs et dopés.

Le CeO₂ est utilisé dans de nombreuses réactions catalytiques [133], par contre le CeO₂ pur a été très peu utilisé dans les produits de protection solaire, malgré ses propriétés idéales pour la filtration des UV [134].

I.6. Conclusion

Dans ce premier chapitre nous avons présenté une étude bibliographique sur les généralités des nanomatériaux semiconducteurs et leurs applications. Nous avons rappelé quelques notions concernant les nanomatériaux, puis nous avons présenté les propriétés les plus importantes de l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane, l'oxyde de cérium et l'oxyde d'étain. Nous avons insisté sur la structure, les propriétés optiques, chimiques, électriques. Puis nous avons mis en avant les performances des varistances à base de ZnO liées aux propriétés morphologiques, microstructurales et électriques. Nous avons particulièrement mis l'accent sur l'importance de la taille des grains et les phases inter-granulaires et spinelles et leur effet sur la qualité des varistances.

Chapitre II

*Synthèse des matériaux d'étude et
leur préparation pour différentes
applications*

Ce chapitre est dédié à la synthèse des matériaux d'étude et leur préparation pour différentes applications. L'élaboration des nanomatériaux prévus pour le travail de recherche de cette thèse a été effectuée au Laboratoire : « **Laboratoire des Composants Actifs et Matériaux (LCAM)** », de la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et la Vie de l'université Larbi Ben M'Hidi d'Oum el Bouaghi et à l'université d'Angers France. Une description détaillée sera donnée quant à la méthode utilisée pour l'élaboration des différents nanomatériaux.

Chaque étape sera décrite soigneusement afin de permettre au lecteur de faire de ce travail une référence dans le domaine et de pouvoir reproduire ce travail sans aucune ambiguïté. Le travail ainsi introduit concerne la synthèse de nanomatériaux à base d'oxydes semi-conducteurs avec plusieurs additifs, le but étant l'étude des varistances à base de ZnO, et ZnO dopé avec : du manganèse (Mn), du bismuth (Bi) .

Les autres objectifs fixés par cette étude sont : la réalisation de couches minces pour la fabrication des cellules solaires et d'autre part la synthèse d'oxydes semi-conducteurs de TiO₂, CeO₂ et SnO₂ pour l'étude de leur activité photocatalytique.

Pour ce faire, le procédé sol-gel a été utilisé que ce soit pour la synthèse des nanopoudres ou pour l'obtention des films minces.

II.1 Le procédé solution-gélification (sol-gel)

II.1.1 Principe de la technique sol-gel

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Elle permet de réaliser, dans des conditions dites de chimie douce, des couches minces constituées d'empilement de nano particules et nanograins d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse [135]. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tel que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications.

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de la température ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement [136].

Le terme «sol-gel », correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Le procédé est basé sur la transformation en phase solide en utilisant des précurseurs en phase liquide. Cette technique présente un intérêt certain car elle permet de produire des matériaux d'une très grande pureté, d'une grande homogénéité, et aussi de contrôler la morphologie des objets synthétisés, on peut obtenir différentes configurations : monolithes, films minces, fibres et poudres, ainsi que, l'élaboration de toutes sortes de matériaux tels que les verres, les céramiques et les composés hybrides organo-minéraux sans passer par la fusion, et cela se fait par simple polymérisation des précurseurs moléculaires en solutions peu toxiques. Le procédé sol-gel permet d'apporter des modifications sur les propriétés des matériaux en agissant les paramètres d'élaboration qui influent directement sur sa structure [137].

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 [138]. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de « chimie douce », à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse [139].

II.1.2 Le sol

C'est une dispersion stable de particules colloïdales en suspension dans un liquide (Fig.II.1). Ces particules colloïdales sont des particules solides, dont la taille se situe dans l'intervalle de 1-1000 nm. Les forces de gravitation sur ces particules sont négligeables. La stabilité rhéologique de cette dispersion est généralement assurée par la présence d'une charge électrique de surface et est imposée par les conditions catalytiques du milieu réactionnel (stabilité par effet électrostatique) [140].

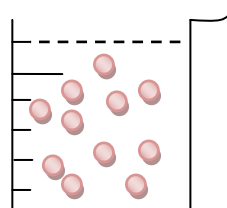


Fig.II.1 L'état sol

II.1.3 Le gel

C'est un réseau semi-rigide et réticulé, présentant des pores inférieurs à la taille de la molécule tridimensionnelle. Le solvant et les molécules (ou macromolécules) présents dans le milieu se retrouvent piégés au sein de ce réseau. Donc le gel est une substance qui contient un squelette solide continu, dans lequel est emprisonnée une phase liquide continue, en d'autres termes, la viscosité de la solution augmente jusqu'à l'obtention d'un réseau tridimensionnel

infini piégeant le solvant (Fig.II.2). Si le liquide est de l'eau on parle d'un aquagel ou hydrogel, et si c'est de l'alcool on parle d'alcogel.

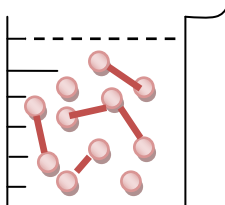


Fig.II.2 L'état gel

Les précurseurs sont des monomères liquides ou solides, ce sont les constituants du sol, ils peuvent exister sous deux formes, soit des particules colloïdales (sels métalliques) dispersées dans un liquide aqueux, soit des précurseurs organométalliques en solution dans un solvant organique. Dans les deux cas on aura polycondensation de ces espèces pour former un réseau tridimensionnel conduisant à un gel, mais dans des conditions très différentes pour chaque famille de précurseurs. Donc en fonction du type de précurseurs on distingue deux familles de gels : les gels colloïdaux et les gels polymériques [141].

II.1.4 Voies du procédé sol-gel

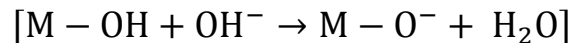
Selon la nature des précurseurs, moléculaires utilisés dans la préparation du sol, c.-à-d. des sels métalliques dans des solutions aqueuses ou des alcoolates métalliques dans des solvants organiques, on peut distinguer deux voies du procédé sol-gel : voie colloïdale (ou inorganique) et voie polymérique (ou métallo-organique) [142], [143].

II.1.4.1 Voie colloïdale

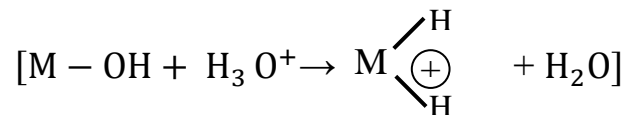
Comme nous l'avons cité précédemment, un sol colloïdal est le résultat de la dissolution des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures.....) dans des solutions aqueuses. Le procédé responsable de la réalisation de ce type de sols est la « Déstabilisation de Solution Colloïdale », DCS [144], [145]. Ce procédé est basé sur la péptisation de sels inorganiques ou les oxydes hydratés avec un électrolyte, d'où on obtient une dispersion de grains dans le liquide de diamètre inférieur à 1000\AA . Ce procédé consiste à déstabiliser le sol afin d'obtenir la gélification. L'hydrolyse complète des sels métalliques conduit à la précipitation d'hydroxydes de métaux ou d'oxydes métalliques hydratés. Une certaine quantité d'une solution acide ou basique est nécessaire pour péptiser le précipité et obtenir une solution colloïdale. Le phénomène de péptisation est basé sur les interactions électrostatiques. L'absorption d'électrolyte tel que HNO_3 , HCl , NH_4OH ... induit une charge de surface de même signe sur les

particules, ce qui permet leur maintien en suspension (péptisation) par répulsion électrostatique mutuelle, on obtient un sol qui sera converti en gel par diminution de volume disponible pour les particules. La répulsion et la stabilisation dépend de la taille et de la concentration des particules, de la constante diélectrique du solvant et de la valeur du pH, ce qui est sans doute le paramètre le plus important. Donc on peut trouver deux types de réactions [144]:

Pour une solution basique, la réaction sera :



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



Si la valeur du pH est proche du point isoélectrique, le sol est plus instable et l'agglomération des particules colloïdales peut avoir lieu, par conséquent le gel n'est pas très dense. La gélification finale du sol stable mène à une solution dense, car la répulsion des particules permet d'éviter l'aggrégation, et les particules se déplacent jusqu'à l'obtention d'une structure plus compacte (Fig.II.3).

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

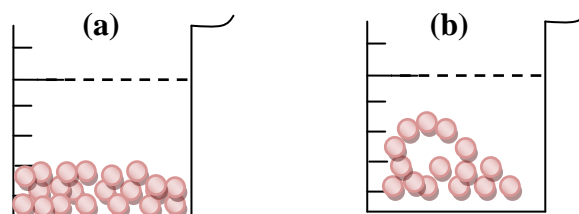


Fig.II.3 **a)** : Matériau dense pour un gel très stable, **b)** : Matériau poreux pour un gel pas très stable [144].

II.1.4.2 Voie polymérique

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

Les réactions qui contrôlent la voie polymérique sont les suivantes [146], [147], [148] :

❖ Réaction d'hydrolyse :

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



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

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

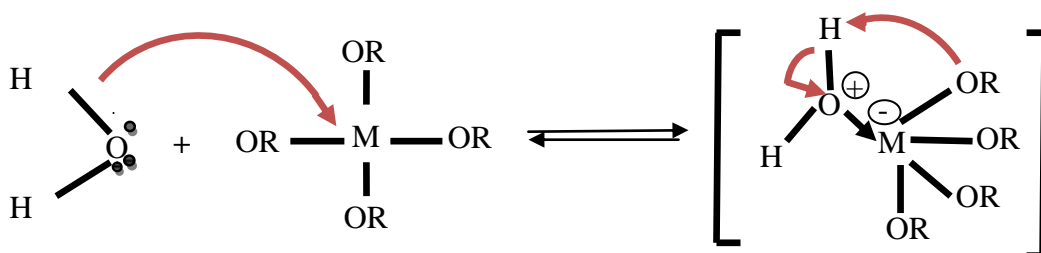


Fig.II.4 Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $M(OR)_Z$

❖ Réaction de condensation

Après hydrolyse totale ou partielle des alcoxydes, ces derniers peuvent réagir entre eux, via des réactions de substitution nucléophiles (les ligands hydroxyles (-OH)), ils sont à l'origine de la croissance de chaînes puis la formation des ponts "métalloxanes" (M-O-M) dans le cas du Zinc appelées les « Zincoxanes » [149], qui constituent l'unité élémentaire de base du polymère inorganique, et donc la construction progressivement d'un réseau tridimensionnelle de l'oxyde métallique. Cette réaction est appelée condensation. Cette polymérisation est souvent concomitante avec l'hydrolyse, elle est complexe, à cause de nombreux mécanismes pouvant intervenir dans ces réactions.

L'effet de chacun des mécanismes dépend des conditions expérimentales. Deux mécanismes entrent en concurrence durant l'étape de condensation: l'alcoxolation et l'oxolation [150].

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



Son mécanisme réactionnel est représenté dans la figure II-5:

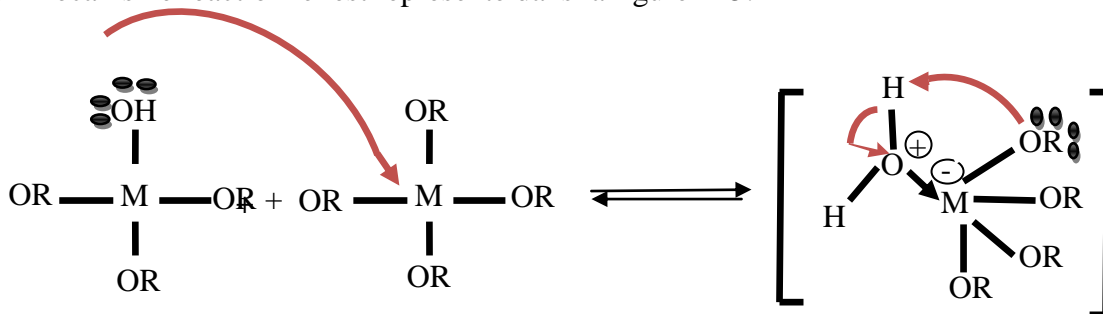


Fig.II.5 Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $M(OR)_z$

II.1.5 Principales étapes de la transition sol-gel

Le procédé sol-gel, comme son nom l'indique, est la transformation d'une phase liquide en une phase solide à travers différentes étapes, qui sont représentées dans la figure II.6. Cette transformation est commencée par la dissolution d'un alcoxyde dans un solvant.

La première étape consiste alors à une solution homogène d'alcoxyde d'oxyde dissoute dans un solvant (a). L'hydrolyse de ces derniers en présence d'eau et d'un catalyseur conduit à des Zincolnols [RO-Zn-OH]. Au début, des particules colloïdales se forment, c'est l'état « sol » (b). Ces entités réagissent entre elles par réaction de condensation pour former des Zincoxanes

[RO-Zn-OR] [150]. Avec le temps la viscosité de la solution commence à augmenter au fur et à mesure jusqu'à l'obtention d'un réseau tridimensionnel infini piégeant le solvant qu'on appelle gel (c) (Fig II.6). Dans cet état, le maillage est très souple, et les particules non encore liées au gel peuvent continuer à diffuser et à réagir par condensation. La troisième étape correspond à un gel plus dense, où toutes les espèces réagissent entre elles. Cette partie de la transformation sol-gel peut durer plusieurs jours (d). Le solvant ensuite est éliminé pour donner le matériau final sous forme de poudre qu'on appelle xérogèle (e).

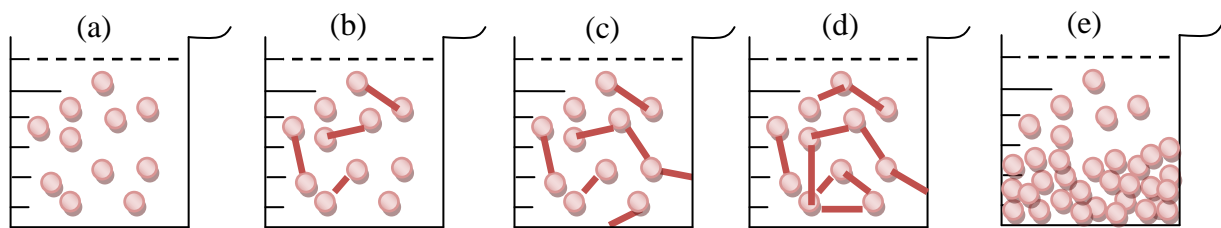


Fig.II.6 Différentes étapes du procédé sol-gel

II.1.6 Avantages et inconvénients du sol-gel

Les principaux avantages de la méthode sol-gel sont :

- ❖ Une meilleure pureté.
- ❖ Une meilleure homogénéité.
- ❖ Une distribution de taille des particules pouvant être très réduite (échelle nanométrique).
- ❖ Des températures de préparation plus basse, au lieu de passer par la fusion, avec les autres méthodes.
- ❖ La possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe.
- ❖ L'adaptation de plusieurs mises en forme tels que : les couches minces, les poudres monolithe et les fibres.
- ❖ On obtient des matériaux totalement originaux, les hybrides organo-minéraux, de véritables nanocomposites, dans lesquels des espèces organiques et métalliques sont mélangés à l'échelle moléculaire [151].

Des inconvénients viennent cependant freiner le développement du procédé sol-gel :

- ❖ Le prix élevé des précurseurs de synthèse.
- ❖ Les procédés sol-gel ne sont pas compétitifs pour la production de forts tonnages de poudre.
- ❖ Le problème de manipulation de grandes quantités de solvants.
- ❖ Certains composés chimiques sont dangereux pour la santé humaine [152].

II.2 Démarche Expérimentale

L'objectif principal de notre étude est la synthèse et l'étude de l'influence de plusieurs paramètres sur les propriétés des oxydes semi-conducteurs purs et dopés par des métaux de transitions. Pour réaliser cet objectif nous avons choisi la procédure sol-gel pour élaborer ce type de nanomatériaux. Plusieurs méthodes de synthèse sont effectuées en utilisant des précurseurs différents et applications différentes.

II.2.1 Conditions optimales de synthèse

L'oxyde de zinc est un matériau très sensible aux conditions de préparation, Un réel travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation. Notre étude consiste dans une première étape la synthèse de nanopoudres de ZnO pures ; donc en variant plusieurs paramètres mais en gardant d'autres paramètres constants. D'après les résultats obtenus précédemment, les meilleures conditions de préparation des poudres de ZnO par la voie chimique sol gel sont présentées sur le tableau suivant :

Tab.II.1 Conditions expérimentales pour la préparation de nanopoudres de ZnO pur et dopé au manganèse par voie sol-gel [153].

| Concentration des précurseurs | Temps de gélification | Température du bain | Temps de calcination | Température de calcination | Temps avant calcination |
|---|-----------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------------|-------------------------|
| $C_1 = 0.15 \text{ mol/l}$ $C_2 = 2.5 \text{ mol/l}$ | 2h | $(130 \pm 2^\circ\text{C})$ | 4h | 500°C | 20 h |

II.2.2 Précurseurs et additifs utilisés

II.2.2.1 Matériaux et additifs

- ❖ **Acétate de Zinc hydraté ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):** c'est un alkoxyde, il se présente sous forme de cristaux blancs, sa dissolution nous donne des particules de Zinc.
- ❖ **Acide citrique monohydrate ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$):** il se présente sous forme de cristaux blancs, faiblement déliquescents, il empêche la défloculation et il évite les précipitations.
- ❖ **Chlorure de cérium (CeCl_3):** c'est un solide blanc hygroscopique; il absorbe rapidement l'eau lors de l'exposition à l'air humide pour former un hydrate, qui semble être de composition variable. Il est très soluble dans l'eau, l'éthanol et l'acétone.

- ❖ **Ethylène-glycol (C₂H₆O₂):** c'est un liquide incolore, visqueux inodore, utilisé comme solvant et agent de polymérisation.

II.2.2.2 Les différentes étapes pour l'élaboration des poudres

Le nettoyage des outils de préparation dans le laboratoire est une étape très importante pour éliminer toute trace de graisse et de poussière ; les outils de verre sont bien nettoyés par l'éthanol, l'acétone, puis l'eau distillée, ensuite ils sont soumis à des ultra-sons pendant 15 min à la température ambiante. Après le nettoyage on procède à un séchage des outils dans un four tubulaire.

Les produits chimiques suscités sont mélangés dans des proportions massiques et volumiques pour en obtenir des solutions d'oxydes; les masses d'acétate de zinc et d'acide citrique sont pesées à l'aide d'une balance très sensible. Le tableau II.2 regroupe les produits précurseurs de base utilisée :

Tab. II.2 Concentrations des précurseurs chimiques utilisées pour la synthèse des nanopoudres à base de ZnO.

| | Concentration | Masse molaire | Nature | Rapport de concentration | Formule chimique |
|-----------------|---------------|---------------|----------------------|--------------------------|--|
| Acide citrique | 2,5 mol/l | 210,14 g/mol | Granulés cristalline | 0.25 | C ₆ H ₈ O ₇ . H ₂ O |
| Acétate de zinc | 0,15 mol/l | 219,51 g/mol | Granulés cristalline | 0.06 | C ₄ H ₆ O ₄ Zn. 2H ₂ O |

II.2.3 La méthode de synthèse

Le dispositif expérimental est placé dans une hotte aspirante par mesure de sécurité et d'hygiène, ce qui permet l'extraction des vapeurs toxiques et nocives dues à l'utilisation de produits nuisibles surtout à la santé humaine (acide, solvant, ...).

La méthode de préparation se présente comme suit :

Dans un bain d'huile de paraffine chauffé à une température, bien fixée, nous mettons deux béchers en verre remplis de précurseurs, l'un d'eux contient une concentration C₁ d'acétate de zinc, et l'autre une concentration C₂ de l'acide citrique. L'homogénéité et la fixation de la

température du bain sont assurées à l'aide d'une agitation magnétique et un thermo-contact.. Le montage d'élaboration est représenté sur la figure II.7 suivante :

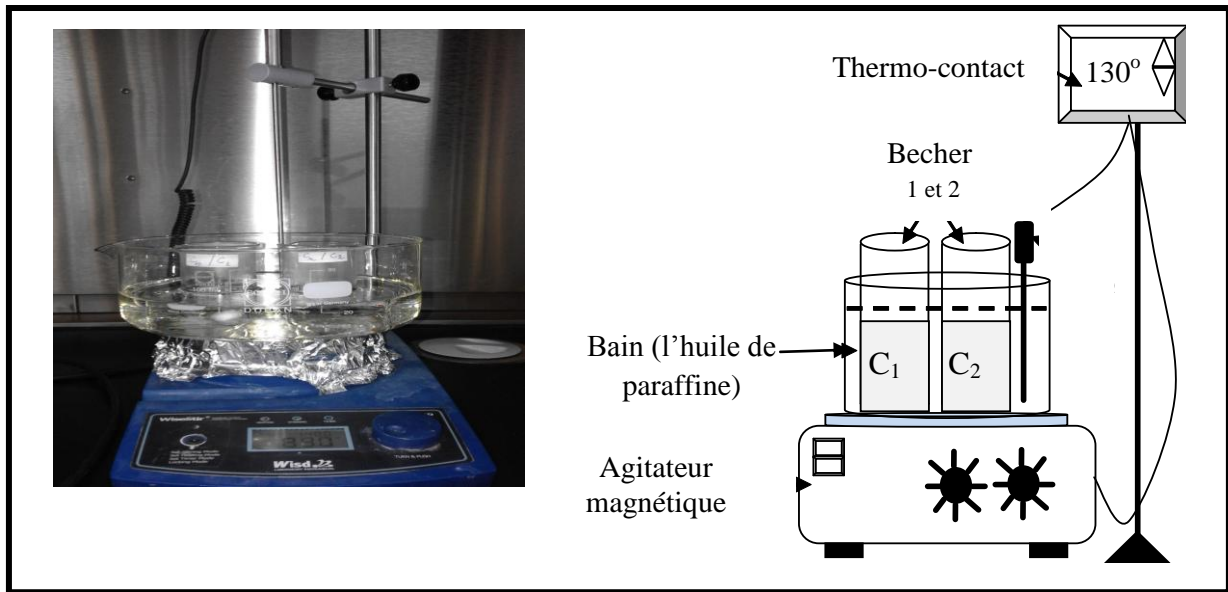


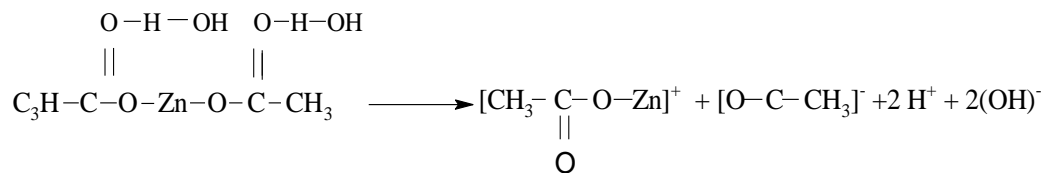
Fig.II.7 Le dispositif expérimental utilisé pour la préparation des poudres par voie sol-gel.

Par la suite la calcination des poudres séchées à 300 °C est faite à Tc = 500°C sous air pendant 2h. Le cycle thermique est composé d'un seul palier de 2 heures à 500°C avec une vitesse de montée et de descente de 6°C /min.

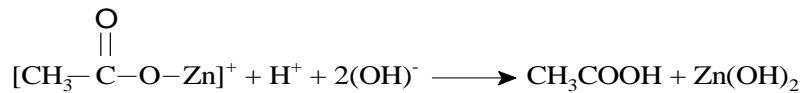
A la fin, nous obtenons une poudre très fine d'oxyde de zinc non dopé dont les étapes sont présentées dans la figure II.8a.

Les réactions chimiques qui gouvernent les différentes étapes sont complexes [154]. Nous pouvons décortiquer ce qui se passe comme suit :

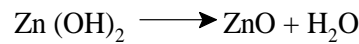
L'acétate de zinc se décompose en monoacétate de zinc, qui est un composé intermédiaire selon la réaction chimique suivante :



L'ion de l'acétate réagit avec H⁺ de l'eau en faisant apparaître l'acide acétique CH₃COOH selon la réaction :



L'étape finale est caractérisée par l'apparition de ZnO pur selon la réaction:



II.2.4 Choix du dopant

II.2.4.1 Le bismuth

Le bismuth joue un rôle très important pour la réalisation de varistance de bonne qualité, nous pouvons même dire que sa suppression entraîne quasiment l'absence de l'effet varistance. Le bismuth se localise aux joints de grains, processus intervenant pendant le refroidissement après frittage du matériau. Ce phénomène se trouve favorisé par le poids et le rayon ionique du bismuth. Ceci permet la formation d'une couche isolante aux joint de grains, et donc d'en créer des barrières de potentiel. La non linéarité de la caractéristique courant-tension est enclenchée dès l'ajout même d'une infime quantité de Bi_2O_3 de l'ordre de 0,1% mol de [155,156].

II.2.4.2 Le manganèse

L'incorporation du manganèse dans ZnO modifie la structure électronique de la bande interdite et facilite la création des barrières de potentiel. Il en résulte une variation de la hauteur de potentiel aux joints de grains tel que le coefficient de non linéarité α augmente considérablement. C'est le manganèse qui apporte la plus grande contribution dans l'élévation de α , pour atteindre pratiquement 50. Néanmoins cette performance se trouve être contrariée par une dégradation des caractéristiques électriques sous les impulsions de tension. Pour y remédier il ne faudrait jamais dépasser une teneur de 1% mol en manganèse [157].

II.2.4.3 Le chrome

L'oxyde de chrome est rajouté principalement pour son rôle dans l'amélioration de la non linéarité et l'augmentation du champ de déclenchement des varistances, il permet aussi d'évaluer l'efficacité de la cellule solaire à base de ZnO [158].

II.3 Synthèse de nanopoudres de ZnO pures et dopées par le manganèse (Mn) et le bismuth (Bi)

II.3.1 Elaboration de ZnO dopé par le manganèse (Mn)

L'effet du dopage qui constitue un des objectifs de notre travail a été exploré en rapport avec le type de dopant et sa concentration dans la solution ainsi que de leur nature afin d'obtenir un gel suffisamment transparent. Pour l'élaboration des nanopoudres de ZnO dopées

par le manganèse, on a dissous 3.5 g d'acétate de zinc hydraté [$C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$] dans l'éthylène glycol, puis on a ajouté une faible quantité du précurseur de chlorure de manganèse [$MnCl_3$] pour différents taux de concentrations (1%, 3% ,5% et 7%). Quelques gouttes de l'éthanolamine sont ajoutées comme stabilisateur, la solution est ensuite soumise à une agitation magnétique à une température de 130°C pendant 2 h. La solution finale est transparente et homogène. La figure II.14 représente les différentes étapes de préparations :

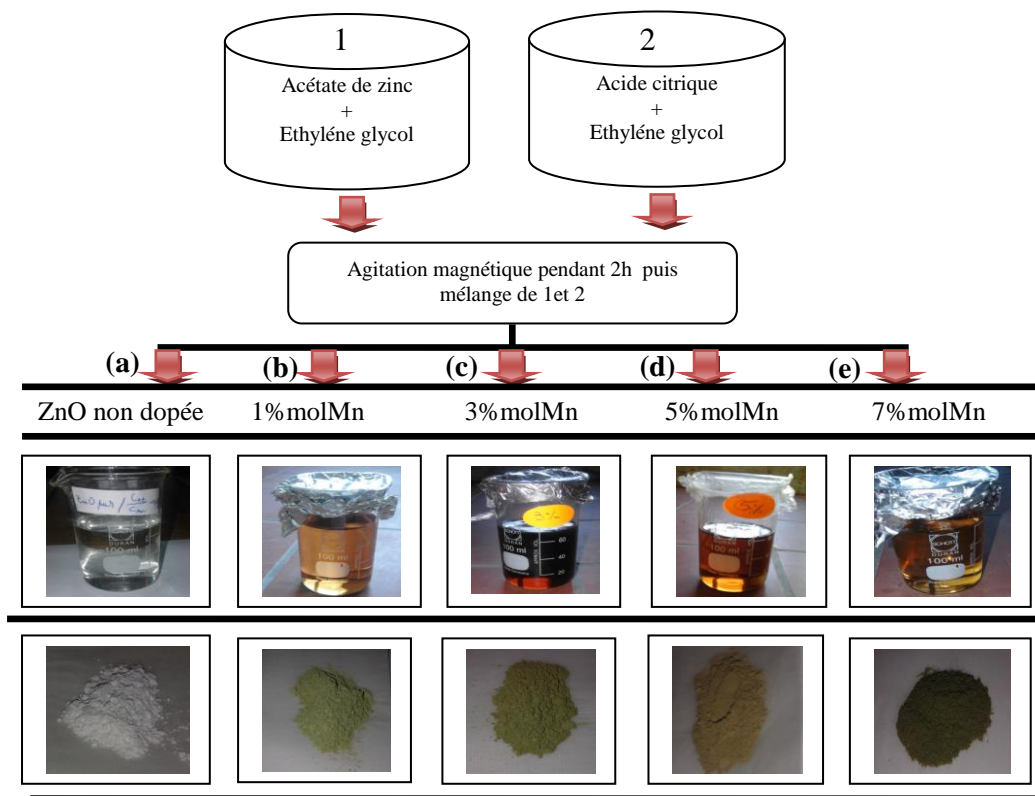


Fig.II.8 Elaboration des nanopoudres de (a) ZnO pur et dopé par (b) Mn 1% , (c) 3%, (d) 5% et (e) 7% .

II.3.2 Préparation des nanopoudres de ZnO dopé par le Bismuth

L'organigramme de l'élaboration des échantillons de ZnO dopé au bismuth est présenté sur la figure II.9. Le protocole de synthèse est identique à celui décrit précédemment.

Sur la fig.II.10 on observe la variation de couleur de la poudre liée à la concentration de Bi. La poudre devient plus grise quand la concentration de Bi augmente.

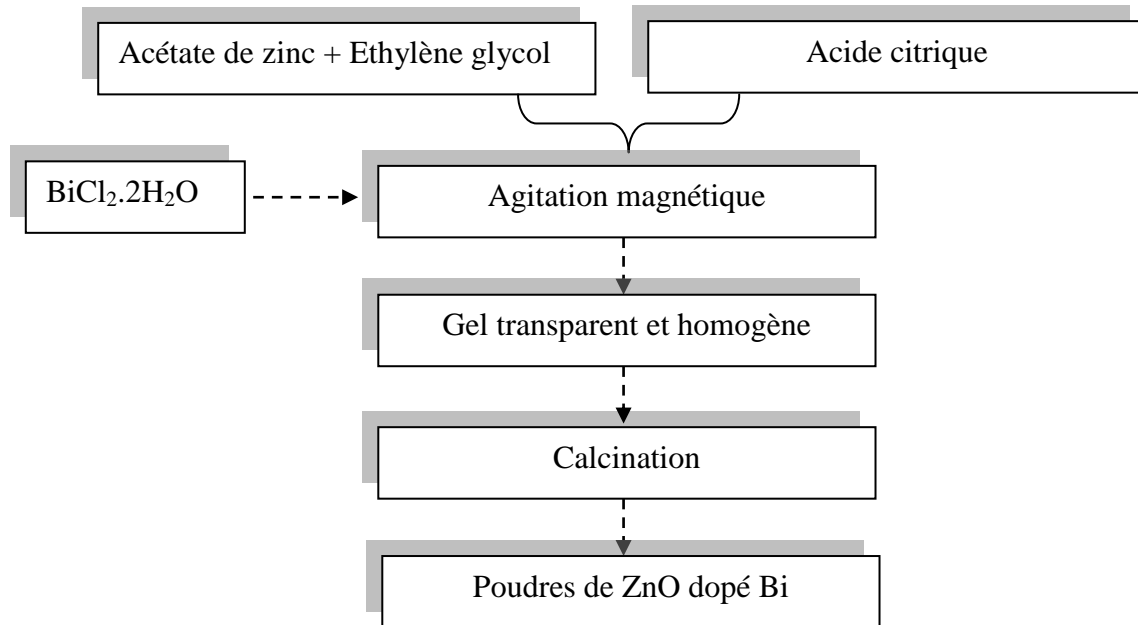


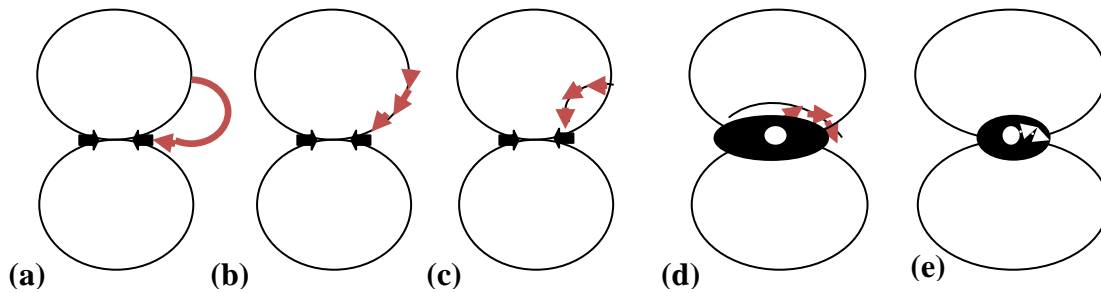
Fig.II.9 Organigramme de la procédure de la synthèse des nanopoudres de ZnO dopé Bi.



Fig.II.10 Elaboration des nanopoudres de ZnO pur et dopé par Bi (a) 1%, (b) 3%,(c) 5% et (d) 7%.

II.4 Elaboration des matériaux par frittage :

Le frittage consiste en la consolidation du matériau, sous l'action de la chaleur, d'agglomérats granulaires plus ou moins compacts, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants [159]. Le frittage résulte de la minimisation de l'énergie libre de surface d'un solide et fait intervenir plusieurs mécanismes de transfert de matière (FigII.11).



- (a) Evaporation / condensation et dissolution / cristallisation.
 (b) Diffusion en surface.
 (c) Diffusion en volume à partir d'une surface convexe.
 (d) Diffusion en volume à partir du joint de grain.
 (e) Diffusion inter granulaire.

Fig.II.11 Mécanisme de transfert de matière au cours du frittage.

Au cours du frittage, on distingue trois étapes principales qui se produisent pendant la montée en température et le palier de frittage. A basse température, dans un premier temps il se produit un réarrangement des particules, quelques fois favorisées par la présence d'une phase liquide. Les particules se collent entre elles en développant des zones de raccordement. Ensuite il y a densification et élimination des porosités inter-granulaires. Enfin, les grains grossissent et les porosités fermées sont progressivement éliminées. Dans les deux dernières phases du frittage, il y a une prédominance des phénomènes de diffusion en volume et au joint de grain. Le frittage des échantillons est une opération délicate, elle dépend essentiellement du profil de température (cinétique et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces deux paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité en composition du matériau.

II.4.1 La mise en forme

La technique consiste à mettre en forme les poudres de ZnO pures et dopées par le manganèse et le bismuth synthétisées par voie sol-gel, sans ajouter un liant pour avoir des échantillons denses et avec moins de porosité. Pour cela on a pris en considération le mode et la valeur de compression à laquelle la pression devient suffisante pour assurer la cohésion du compact.

Le compactage des poudres a été effectué à l'aide d'une presse mécanique hydrostatique très sensible, composée d'une matrice cylindrique basée sur la pression uni-axiale (Fig.II.12). La pression maximale appliquée atteint la valeur de 150MPa pendant 2min. Au-delà de cette pression, les échantillons sont fissurés.

Toutes les pastilles ont été préparées à partir des poudres obtenues, en prenant une quantité de poudre suffisante qui sera compactées sous une pression de 3 tonnes. Les disques réalisés ont un diamètre de 13 mm et une épaisseur de 2 mm (Fig.II.12).

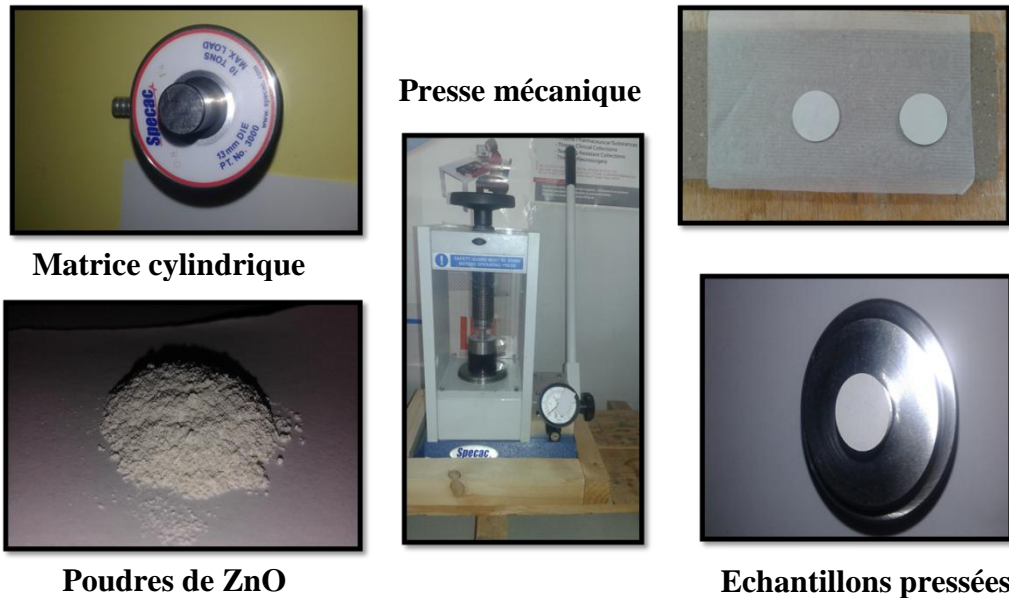


Fig.II.12 Procédure de pressage des nanopoudres de ZnO pures et dopées.

II.4.2 Frittage des pastilles

Le frittage est réalisé dans un four tubulaire à la température de 1000°C (meilleure température de frittage) pendant 15 min. Pendant le processus de frittage une phase liquide riche en bismuth favorise, grâce à son pouvoir dissolvant élevé, la répartition uniforme dans la varistance binaire ZnO-Bi₂O₃.

Après frittage on constate que :

- ✓ Les échantillons dopés changent de couleur
- ✓ Une densification importante du matériau

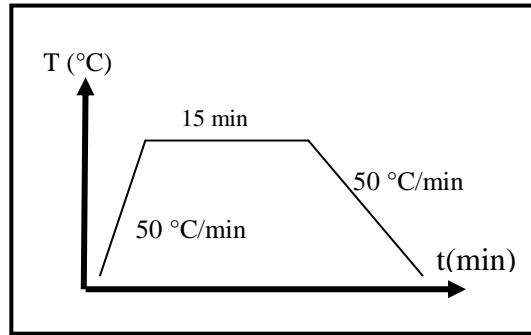


Fig.II.13 Cycle du frittage conventionnel

II.4.3 Métallisation des électrodes

Le frittage nous permet d'avoir des échantillons massifs, sur lesquels on réalise des contacts métalliques pour les mesures électriques. On procède pour cela à évaporer de l'or sur les deux faces des pastilles. La figure II.14 illustre les tests réalisés :

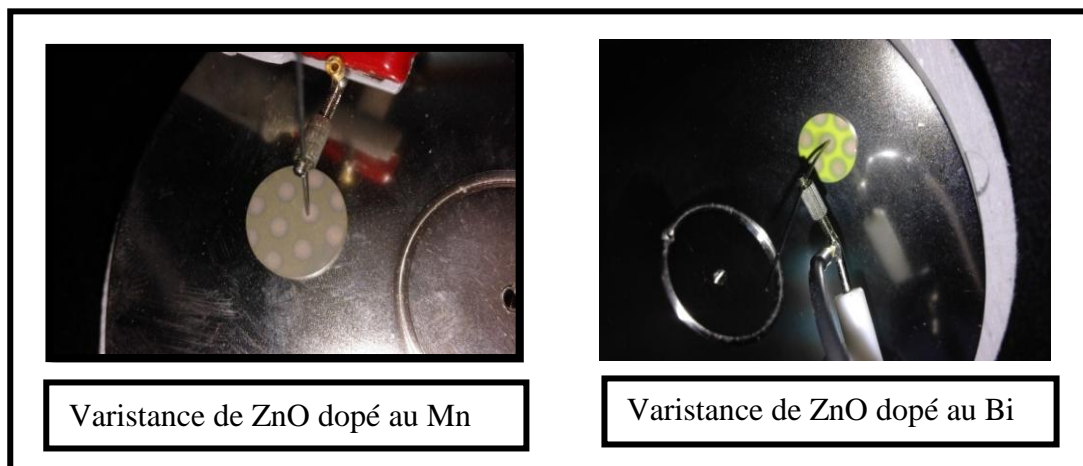


Fig.II.14 Mesures électriques des varistances de ZnO dopées Mn et Bi, réalisées à partir de nanopoudres obtenues par sol-gel.

II.4.4 Détermination de la caractéristique I (V)

La caractérisation des varistances ZnO est concrétisée par le tracé de la courbe courant-tension. C'est le moyen le plus adéquat pour cette étude.

La caractérisation des varistances permet la détermination directe de :

- La tension de seuil
- Le coefficient de non linéarité
- Le courant de fuite.

Dans un souci de précision et pour des mesures fiables quelques précautions doivent être prises, nous citons par exemple l'usage de tensions élevées, surtout pour ne pas dépasser la limite de la stabilité thermique. La figure ci-dessous représente le schéma du montage de la méthode manuelle que nous avons utilisé.

- Une alimentation TECHNIX de 10 KV ; 10 mA sont débité sur l'échantillon.
- Un électromètre KEITHLEY et un voltmètre permettent de relever respectivement le courant et la tension.

Entre deux mesures, pour les courants inférieurs à $10 \mu\text{A}$, un temps de stabilisation doit être respecté pour éviter d'enregistrer des régimes transitoires dus à la polarisation. En général, le régime permanent est atteint après quelques secondes jusqu'à 2 minutes environ.

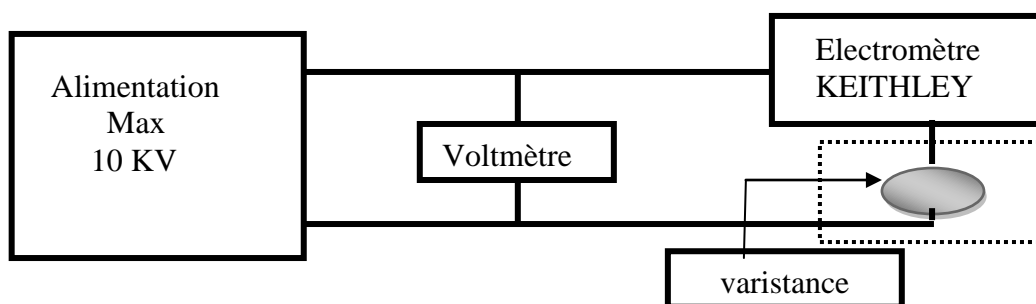


Fig.II.15 Schéma de mesure électrique

II.5 Caractérisation photocatalytique

Dans cette partie nous présentons le dispositif expérimental de l'application photocatalytique : les tests consistent à suivre la dégradation du bleu de méthylène en présence de l'échantillon à analyser soumis à une irradiation UV ou visible. Cette méthode relativement simple à réaliser est actuellement fréquemment utilisée dans le domaine de la nanotechnologie réservé aux nanomatériaux.

II.5.1 Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène

La dégradation photocatalytique a été évaluée en mesurant l'absorbance de la solution de BM à 365 nm toute les 30 minutes pendant 300 minutes en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis de marque JASCO V-630. Ces mesures ont été réalisées au laboratoire des techniques innovantes de préservations de l'environnement (LTIPE) de l'université des frères Mentouri de Constantine.

II. 5.2 Eléments intervenant pour les mesures de photocatalyse

- **Le bleu de méthylène** : ou chlorure de méthylthioninium est un colorant organique de structure chimique $C_{16}H_{18}ClN_3S$ et de masse molaire **319.85 g/mol**. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool.
- **Les oxydes semiconducteurs** : Les photocatalyseurs utilisés sont des nanopoudres pures à base de ZnO, TiO₂, CeO₂ et SnO₂, synthétisées par voie sol-gel (Fig.II.16). Ces oxydes ont été choisis pour faire une étude comparative de l'efficacité entre les oxydes semiconducteurs les plus répandus dans le domaine photocatalytique.

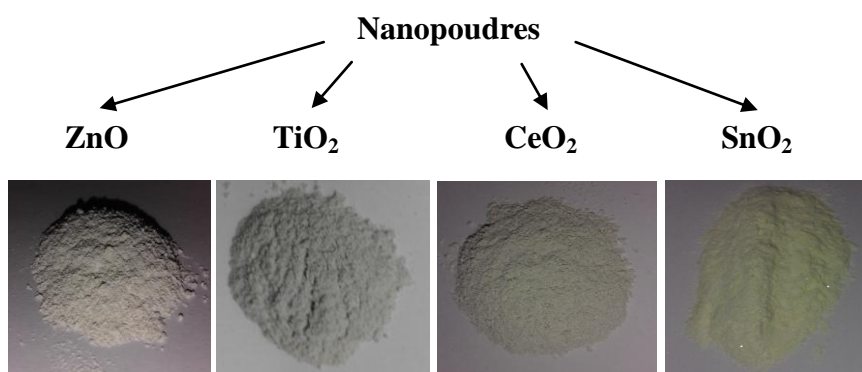


Fig.II.16 Les photocatalyseurs utilisés

Les étapes pour la réalisation de l'expérience de photocatalyse sont représentées sur la figure II.17. Le montage est très simple, il consiste en une lampe UV de 15 W qui éclaire la solution à dégrader à l'aide d'une agitation magnétique assurée par un barreau magnétique qui facilite l'adsorption et la désorption des molécules sur la surface du catalyseur. La radiation principale dans le domaine UV est de 365 nm.

La solution est irradiée avec lumière de longueur d'onde $\lambda = 365$ nm après avoir été soumise à une agitation pendant 40 min. Par la suite, un prélèvement est effectué à l'aide d'une seringue, suivi par une filtration.

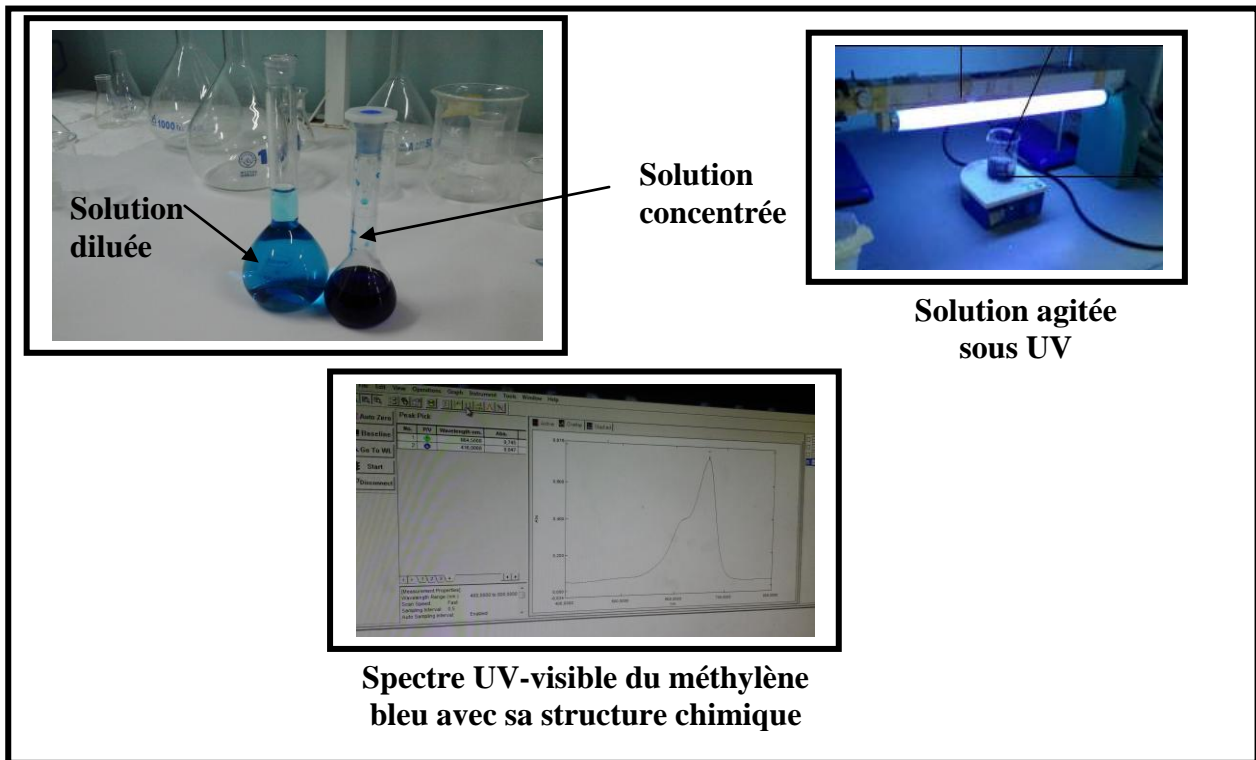


Fig.II.17 Détails expérimental de l'expérience photocatalytique

L'efficacité de la dégradation du BM a été calculée en utilisant la formule [160]:

$$\text{Dégradation} = (C_0 - C) / C_0$$

Où:

C_0 : est l'absorbance initiale du colorant.

C : est l'absorbance à un temps t .

II.6 Les cellules solaires

Les cellules solaires nanostructurées ont été développées dans le but de réduire le coût de l'énergie photovoltaïque et le rendre compétitif avec les autres sources d'énergies. Parmi la panoplie de cellules solaires existantes, celles à base de ZnO dopées généralement par des métaux, sont considérées comme assez intéressantes.

ZnO est un matériau semi-conducteur qui fait partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO : Transparent Conductive Oxides), c'est un matériau remarquable dans de nombreux domaines grâce à des propriétés telles que : sa large bande interdite de l'ordre de 3.37 eV à la température ambiante, sa disponibilité, son coût et ses propriétés électroniques, électriques et optiques, qui font de lui un candidat idéal pour des applications en

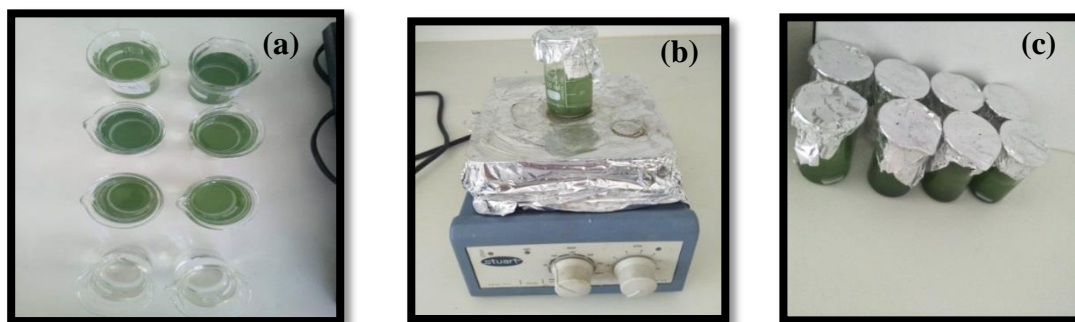
optoélectronique et en photovoltaïque [161]. Cela a guidé et justifié notre choix concernant matériau d'étude.

Nous avons donc focalisé notre investigation sur l'étude de l'effet du dopage par Chrome (Cr) de chaque couche sur la caractéristique I-V ainsi que sur le rendement électrique.

II.6.1 Préparation des solutions

Pour préparer les solutions de ZnO non dopé et dopé au chrome : 1.5% ,2.5%,3.5%, on a utilisé l'acétate de zinc [$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] (pureté : 99.99%) comme précurseur de masse $m=0.65853$ g, et Cr_2O_3 comme source de dopage. L'éthanol absolu [$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$] est utilisé comme solvant, de manière à obtenir des solutions de (30ml).

A l'aide d'une pipette on ajoute quelques gouttes (0.85ml) d'un catalyseur, le Monoéthanolamine (MEA) de formule : $\text{H}_2\text{-N-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$, dont le rôle est la stabilisation et l'élimination des précipitations. On introduit ensuite un barreau magnétique dans les quatre béchers qui contiennent les solutions qu'on dépose sur l'agitateur thermique en fixant la température à 70°C . L'agitation dure 1h 30min puis on laisse les solutions pendant le temps nécessaire à la stabilisation. Les béchers sont couverts avec du papier aluminium afin d'éviter toute sorte de contamination ou d'évaporation de l'éthanol (Fig.II.18).



(a) Préparation de la solution de dépôt.

(b) Agitation magnétique pendant 45 min.

(c) Solution en repos.

Fig.II.18 Etapes de préparation de la solution de synthèse des couches minces de ZnO

La méthode de dépôt des films de ZnO consiste à immerger une lame de verre dans la solution préalablement préparée. La technique est communément appelée dip-coating et le dispositif utilisé est montré sur la figure II.19. Le processus est très simple et il se résume comme suit : on trempe la lame de verre dans la solution pendant une minute, puis on fait sécher la couche dans un four à 200°C pendant 10 min. La procédure est répétée 30 fois pour

augmenter l'épaisseur de la couche. A la fin du dépôt, les échantillons subissent un recuit à la température de 500°C pendant 2h



Fig.II.19 Dispositif de dip-coating assisté par micro-processeur

Après le recuit on obtient des échantillons bien cristallisés mais pour assurer le meilleur contact pour les essais électriques, on procède à un dépôt d'électrodes d'or sur les deux faces des couches. A l'aide d'un simple montage composé d'un volt-mètre, un ampère-mètre et une lampe d'une puissance de 100 Watt, des mesures électriques ont été faite sous éclairément et dans une chambre noire fermée. La figure II.20 illustre les étapes suivies.

II.6.2 Etude de la cellule solaire

Le but de ce travail était la synthèse des couches, leur caractérisation et la réalisation d'une cellule solaire au laboratoire à partir d'électrodes dont l'une est conductrice et transparente de ZnO et l'autre conductrice à base de chrome.

Pour ce faire nous avons donc étudié les caractéristiques électriques des films minces de ZnO dopé au Cr dans le but de la réalisation de l'application réservée à cette étude, qui est en l'occurrence la fabrication au laboratoire d'une cellule solaire à base du matériau synthétisé. Le schéma simplifié de la structure des cellules solaires étudiées est représenté sur la figure II.21.



Fig.II.20 Différentes étapes de la réalisation d'une cellule solaire de ZnO pure et dopé au Cr (1.5%-3.5%)

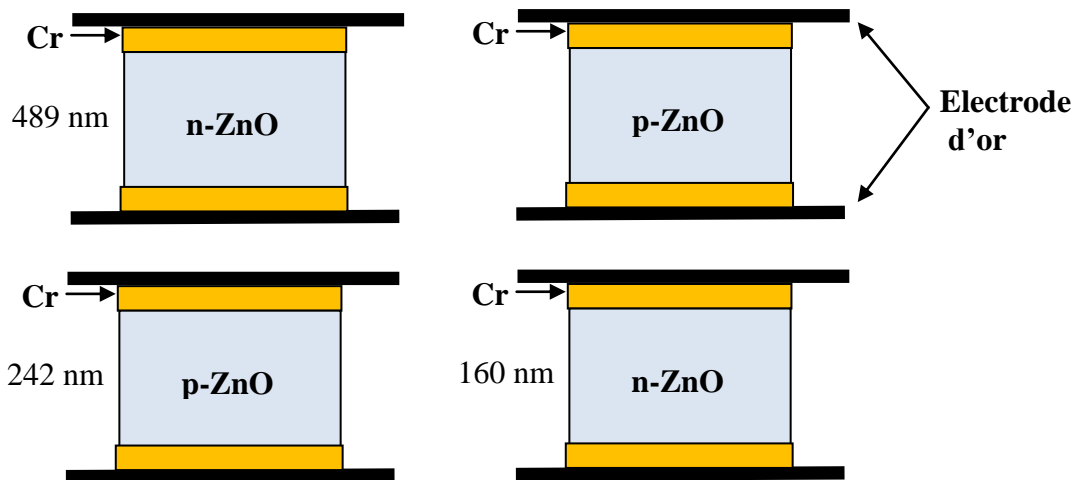


Fig.II.21 Structure des cellules solaires à base de ZnO pur et dopées chrome étudiées.

II.6.3 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Les cellules solaires sont un des fruits de l'utilisation des propriétés des semi-conducteurs et particulièrement la jonction p-n. Un semiconducteur (SC) est un matériau présentant une bande interdite (E_g) de quelques eV entre la bande de valence et la bande de conduction, avec le niveau de Fermi dans la bande interdite. La position du niveau de Fermi est fonction de la concentration des porteurs de charges. Le semiconducteur est de type n lorsque les électrons sont les porteurs de charge majoritaires, dans ce cas, le niveau de Fermi se situe près de la bande de conduction. Il est de type p lorsque les trous sont les porteurs de charge majoritaires, dans ce cas le niveau de Fermi est proche de la bande de valence. La figure II.22 présente la position du niveau de Fermi E_F pour les deux types de semiconducteurs [162].

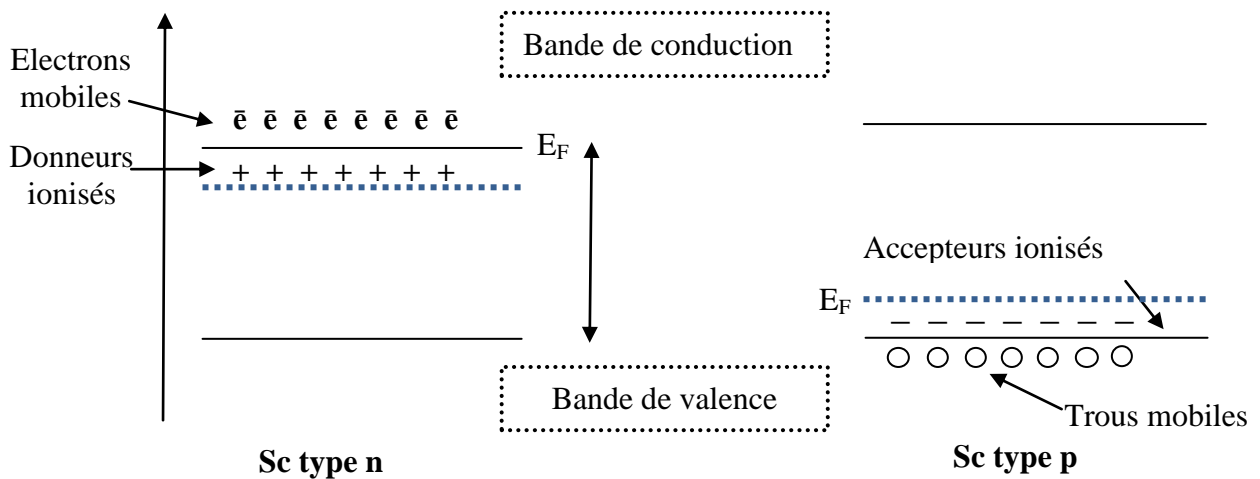


Fig.II.22. Semiconducteurs de type p et n et position du niveau de Fermi E_F .

Le paramètre le plus important pour une cellule solaire est sans aucun doute le rendement de conversion η , que nous avons calculé à partir de la caractéristique courant-tension (**I-V**), qui n'est autre que : le rapport entre la puissance électrique maximale produite **P_m** (en valeur absolue) et la puissance incidente reçue par la cellule **P_{inc}**.

$$\eta = \frac{|P_m|}{P_{inc}}$$

Il est de coutume de définir le courant (**I_m**) et la tension (**V_m**) au point de puissance maximale, la valeur absolue du courant de court circuit (**I_{sc}**) et la tension de circuit ouvert de la cellule solaire (**V_{oc}**). A partir de ces valeurs, le facteur de forme FF est défini [163] par:

$$FF = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{sc} \cdot V_{oc}}$$

Pour une diode idéale, la puissance serait $I_{sc} \times V_{oc}$. Le facteur de forme représente donc le rapport entre la diode réelle et une diode idéale. Alors le rendement de conversion η sera exprimé par la relation:

$$\eta = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot I_{sc}}{P_{inc}}$$

II.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné un aperçu sur la méthode de synthèse (sol-gel) des matériaux d'étude et les étapes nécessaires de préparation liées aux différentes applications envisagées. Pour cela nous avons synthétisé : des nanopoudres de ZnO pures et dopées par le bismuth (Bi) et le manganèse (Mn) pour l'étude de l'effet varistances, des cellules solaires à base de films minces de ZnO pur et dopé au Cr par dip-coating et enfin une panoplie de nanopoudres d'oxydes semiconducteurs : ZnO, CeO₂, TiO₂ et SnO₂ pour l'étude photocatalytique.

Chapitre III

Techniques de caractérisation

Les caractérisations morphologiques, structurales, optiques et électriques ont été effectuées au « **laboratoire des Composants Actifs et Matériaux** » de l'Université Larbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi, et les caractérisations microstructurales ont été effectuées au laboratoire « **MOLTECH ANJOU** » de l'Université d'Angers France.

La caractérisation structurale a été réalisée au laboratoire de cristallographie de l'université de Constantine.

III.1 Caractérisation Structurale

III.1.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons-X (DRX) est une technique utilisée pour déterminer la structure et les orientations cristallographiques des matériaux [164]. Elle étudie la diffraction des rayons-X d'un échantillon après l'interaction de ces rayons avec les atomes du matériau. La figure III.1 montre l'image de l'appareil BRUKER-AXS type D8 utilisé pour la diffraction des rayons X.



Fig.III.1 Image du diffractomètre BRUKER-AXS type D8

L'analyse des résultats de diffraction nous permet de procéder à plusieurs études :

❖ Étude des phases cristallines

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons-X est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre [165]. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques

dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement ou plans réticulaires. Cette distance, entre les plans réticulaires est nommée distance inter réticulaire ou d_{hkl} (Fig.III.2).

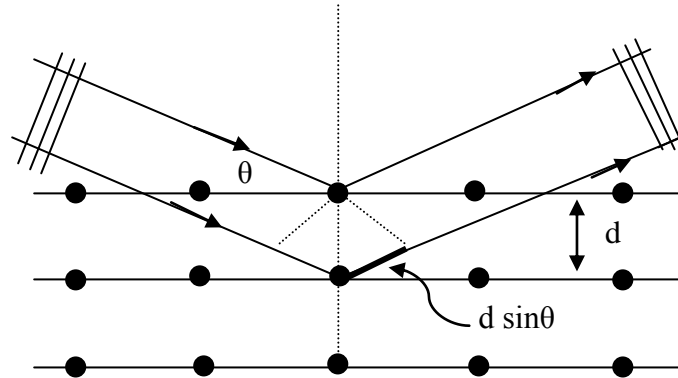


Fig.III.2 Plans inter réticulaires

Les indices de Miller hkl se rapportent au plan considéré et désignent la direction considérée dans le cristal, On parle de diffraction si la loi de Bragg (équation III.1) est obtenue:

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

Où

$2d_{hkl}$: Distance entre deux plans d'indice de Miller hkl , elle est exprimée en Å

θ : Angle de Bragg, en degré

n : Ordre de diffraction

λ : Longueur d'onde du rayon en Å

Pour une certaine valeur de d_{hkl} , et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde λ fixe) des intensités diffractées ne peuvent être observées qu'à des angles 2θ bien définis, qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident (avec n : ordre de diffraction).

Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre D8- Advanced, Beuker-AXS type D8 [166]. Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation $\lambda_{CuK\alpha}=1,541838 \text{ Å}$ avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 20 mA.

L'output de la méthode est un diagramme de diffraction ou un diffractogramme, genre de spectre montrant les pics de diffraction relatif au matériau étudié. Les positions des pics,

leurs intensités, leurs largeurs et leurs formes fournissent des informations importantes sur les propriétés structurales du matériau (taille des grains, cristallinité, phases, défauts...). Les principales investigations sont liées à :

- ❖ L'identification des phases, par comparaison de nos diffractogrammes (positions et intensités des raies diffractées) avec des spectres de phases connues de composés de référence stockés dans la base de données JCPDS-25654 .
- ❖ Les orientations préférentielles.
- ❖ Les paramètres de mailles.
- ❖ La taille des cristallites, obtenue en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur β ou FWHM (Full Width at Half Maximum) (Fig.III.3) qu'on introduit dans la formule de Scherrer, qui est donnée par la relation III.2 [167] :

$$D = \frac{K_w \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.2})$$

Où D est la taille des cristallites exprimée en nanomètre (son diamètre si on l'estime sphérique), K_w est le facteur de forme, λ est la longueur d'onde des rayons-X incidents en (nm) et θ est l'angle de Bragg en radian.

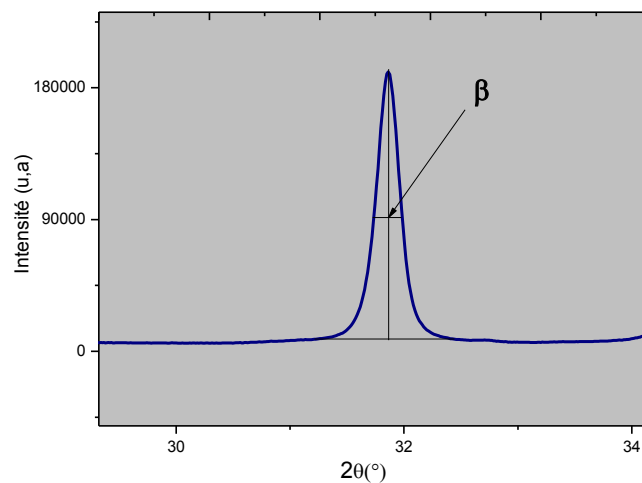


Fig.III.3 Détermination de la largeur des pics à mi-hauteur FWHM (β)

III.2 Caractérisation morphologique

III.2.1 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) pour l'anglais, est une technique de caractérisation qui permet l'observation

d'échantillons à des grossissements pouvant aller jusqu'à 450 000 fois, avec une profondeur de champ importante, ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux et poreux. Cette technique permet d'examiner la morphologie de la surface et de mesurer la taille et l'évolution des grains agglomérés et des particules [168]. Les surfaces des échantillons de ZnO (poudres et couches minces) préparés par la méthode sol gel ont été systématiquement étudiées pour obtenir des informations sur leur morphologie. L'appareillage utilisé est un Microscopie Electronique à Balayage à effet de champ de type « JEOL JSM 6301F » (Fig.III.4).

Différentes tensions d'accélération peuvent être utilisées, de 0,5 et 30 kV.



Fig.III.4 Photo du MEB à effet de champ « JEOL JSM 6301F »
(Université d'Angers, France)

Pour analyser des échantillons par MEB, ceux-ci sont revêtus par une couche d'un matériau conducteur, afin de faire passer les charges accumulées sous bombardement électronique. Dans notre étude, on disperse la poudre dans de l'éthanol absolu qui va s'évaporer ensuite. La poudre est par la suite posée sur une pastille en carbone pour évacuer les charges, et cette dernière est placée sur le porte échantillon du MEB. La figure III.5 montre une des images obtenues sur nos échantillons.

Les images MEB peuvent également être utilisées pour le calcul de la taille des grains. Dans le cas d'une varistance, on utilise la méthode linéaire donnée par la relation III.3 suivante [169]:

$$D = \frac{1.56L}{MN} \quad (\text{III.3})$$

L : Segment aléatoire sur l'image MEB.

M : Echelle de grandissement.

N : Nombre de grains sur le segment.

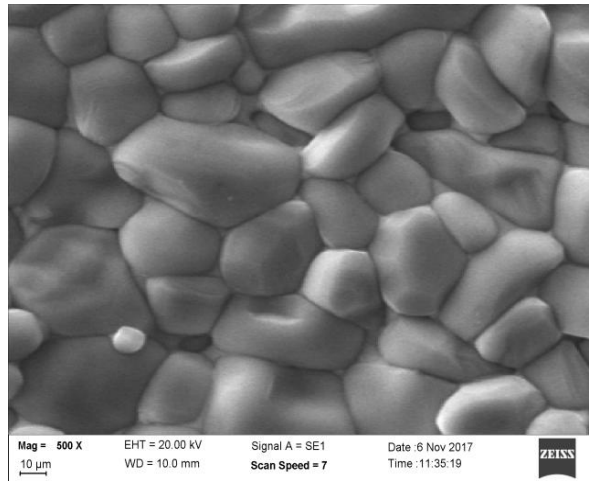


Fig.III.5 Images MEB d'un échantillon de nanopoudre de ZnO [170]

III.2.2 Spectroscopie EDX

La collecte des photons X permet de compléter la partie imagerie par des analyses chimiques (EDS: Energy Dispersive Spectrometry). Cette technique d'analyse est souvent couplée à un MEB (Fig.III.6). En effet, l'énergie des photons X est caractéristique des atomes qui les ont émis, d'où la possibilité de réaliser des analyses qualitatives avec identification des éléments présents dans matériau étudié. Cela permet aussi de réaliser des analyses quantitatives avec l'obtention du pourcentage atomique ou massique de chaque élément [71].



Fig.III.6 Photos du EDX « ZEISS EVO LS10 » (Université d'Angers, France).

III.2.3 La microscopie électronique à balayage (MET)

La Microscopie Electronique en Transmission ou Transmission Electron Microscopy (TEM) pour l'anglais s'intéresse aux électrons transmis, diffusés et diffractés. Cette méthode permet d'une part, d'obtenir des images de nanoparticules avec une bonne résolution (Fig.III.7) et, d'autre part, faire de la microanalyse X locale et obtenir des clichés de diffraction [171]. Ceux-ci permettent d'identifier à une échelle locale les différentes phases présentes dans un solide hétérogène de faible taille (par comparaison aux fichiers JCPDS) et de déterminer les paramètres du réseau cristallin.

L'échantillon, sous forme de poudre, est dispersé sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone.



Fig.III.7 Photos du MET « ZEISS euro-350 » (Université d'Angers, France)

III.2.4 Microscopie à force atomique (AFM)

La morphologie des surfaces des couches a été étudiée par Microscopie à Force Atomique (MFA), AFM (Atomic Force Microscopy) pour l'anglais. Les analyses ont été réalisées avec un microscope A100-AFM A.P.E. Le microscope est équipé d'un scanner de $100 \times 100 \mu\text{m}$, avec une étendue maximum en Z de $10 \mu\text{m}$. La résolution de l'appareil est de $2 \mu\text{m}$ en X et Y et de $0.8 \mu\text{m}$ en Z. Les leviers (cantilevers) utilisés sont en nitrure de Silicium. La microscopie à force atomique est une technique de mesure topographique à haute résolution [172]. La topographie d'une surface est obtenue en mesurant les forces d'interaction (forces de Van der Waals) entre la surface et la sonde du microscope. Ces forces changent en fonction de la distance entre la sonde et la surface. L'obtention de l'image AFM

s'effectue en balayant la surface à l'aide d'une pointe fine à extrémité métallique de quelques micromètres de long et de seulement 10 nanomètres de rayon placé sur un levier flexible (cantilever). Les forces d'attraction ou de répulsion entre la surface et les atomes de la pointe provoquent la déflexion du cantilever. Cette déflexion se traduit par le déplacement d'un faisceau laser réfléchi sur le cantilever et détecté par une photo détectrice. Les déviations du levier sont enregistrées et traitées par ordinateur pour donner le relief. Les images obtenues sont traitées à l'aide du logiciel Gwyddion ; à partir d'une image on peut extraire de nombreuses informations quantitatives telles que la rugosité et les profils de distribution des hauteurs. La figure III.8 montre le dispositif du microscope à force atomique utilisé au Laboratoire de Composants Actifs et Matériaux de l'université d'Oum El Bouaghi



Fig.III.8 Le microscope à force atomique de Université d'Oum El Bouaghi

III.3 Caractérisation physico-chimique

II.3.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), Fourier Transformed Infrared spectroscopy en anglais, est une technique d'analyse physico-chimique, qui permet de donner des informations sur les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements (Fig.III.9).

Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés.

Le domaine infrarouge se situe entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\ \mu\text{m}$), ce qui correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à une comparaison avec des tableaux des fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées. Ces tableaux permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse [173].

C'est une méthode d'analyse simple et facile à mettre en œuvre et non destructive. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques.

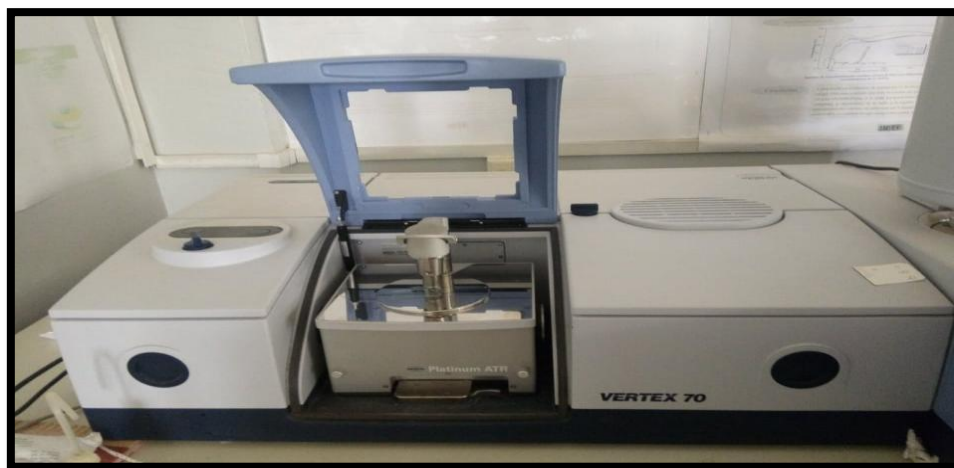


Fig.III.9 Spectromètre à Transformée de Fourier de type VERTEX-70

III.4 Caractérisation optique

Les propriétés optiques visées par cette étude sont la transmittance et le gap optique. La transmittance a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type (JASCO V-630) dont la gamme spectrale s'étendant de la longueur d'onde $\lambda=200\text{ nm}$ à $\lambda=3000\text{ nm}$. Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance T (%) en fonction de la longueur d'onde λ (nm).

La figure III.10 illustre le Spectrophotomètre UV-Visible utilisé, de type JASCO V-630



Fig.III.10 Spectrophotomètre UV-Visible de type JASCO V-630

La relation de Bouguer-Lambert-Beer [174] a été utilisée pour déterminer le coefficient d'absorption (α) (équation III.4) :

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

Où d désigne l'épaisseur du film.

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

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

Cette formule approximative est établie en négligeant la réflexion sur toutes les interfaces air/couche, air/substrat et couche/substrat.

Connaissant l'épaisseur (d) de la couche, il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance correspondant à une énergie.

La largeur de la bande interdite (gap optique) pourra être déterminé par deux méthodes :

❖ La méthode graphique

La dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique α pour les transitions directes est exprimée [175] par l'équation III.6 :

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

Où

A^* est une constante, E_g (eV) est le gap optique, et $h\nu$ est l'énergie d'un photon (Fig.III.11).

En balayant tout le domaine d'énergie, et si on trace α^2 en fonction de l'énergie du photon $E=h\nu$ (sachant que $h\nu(\text{eV}) = hc/\lambda$) et en prolongent la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g .

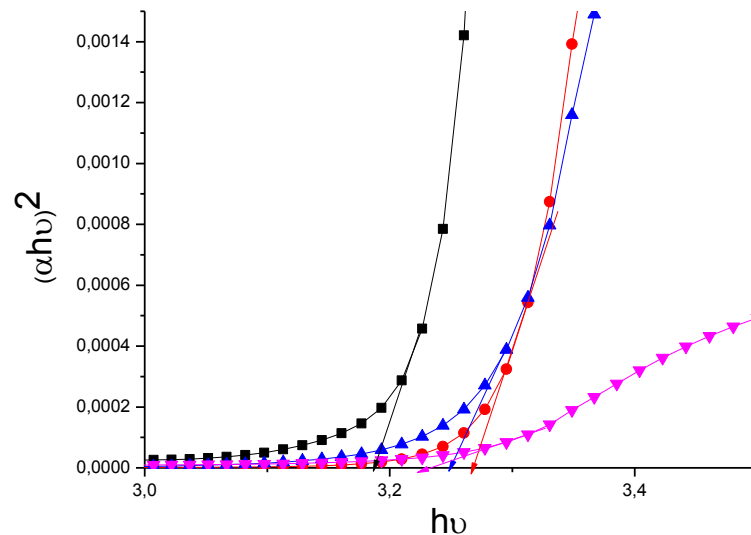


Fig.III.11 Détermination du gap optique à partir du spectre de transmittance.

❖ La dérivée seconde de l'absorbance

Il est de coutume de déterminer le gap optique du matériau étudié en traçant la tangente passant par ce franc d'absorption, comme on vient de le voir, mais cela donne des résultats entachés d'erreurs à cause du traçage de la tangente, qui peut varier d'une personne à une autre. Il existe cependant une méthode plus précise, c'est la dérivée seconde de l'absorbance où le pic donnant la valeur du gap optique est très bien indiqué [176]. Les spectres des dérivées secondes sont obtenus à partir des spectres d'absorbance. Nous avons pu donc déterminer avec exactitude l'énergies du gap optique de chaque échantillon (Fig.III.12).

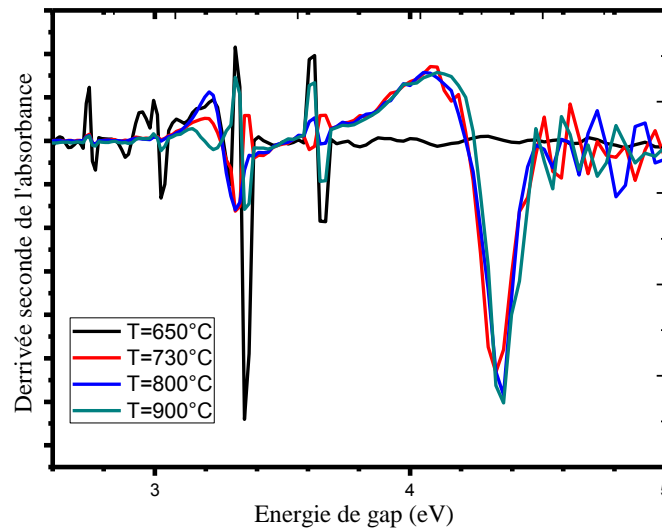


Fig.III.12 Spectre de la dérivée seconde de l'absorbance pour la détermination du gap optique

III.5 Caractérisation électrique

III.5.1 Mesure par Effet Hall

Cette méthode permet de mesurer directement la concentration des porteurs de charge (N_H) et leur mobilité.

Le principe physique de base sur lequel repose l'effet Hall est la force de Lorentz ; quand un électron se déplace, sous l'effet d'un champ électrique, dans une direction perpendiculaire à un champ magnétique appliqué \vec{B} , il subit une force perpendiculaire au plan formé par sa trajectoire et \vec{B} . Pour un semiconducteur de type n, les porteurs de charge sont des électrons qui ayant une densité N_H .

Prenons un semi-conducteur de forme rectangulaire, comme illustré sur la figure III.14, un courant I_x circule le long de l'axe x de droite à gauche, en la présence d'un champ magnétique orienté selon la direction z, les électrons subissant la force de Lorentz, s'écartent de la ligne de courant suivant la direction y. Cette dérive des électrons provoque un excès de charges sur le côté de l'échantillon, induisant une chute de potentiel entre les deux côtés de celui-ci. Cette chute de potentiel est appelée tension de Hall (V_H), et son amplitude est donnée par l'équation III.7 [178] :

$$V_H = \frac{I_x \cdot B_z}{2eN_H d} \quad (\text{III.7})$$

Où : e est la charge de l'électron et d l'épaisseur de l'échantillon.

La constante de Hall s'écrit alors:

$$R_H = \frac{1}{q \cdot N_H} \quad (\text{III.8})$$

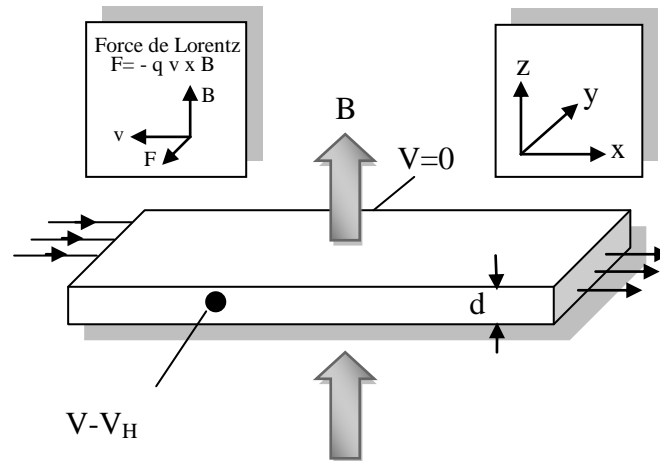


Fig.III.13 Schéma du principe de l'effet Hall [178]

En mesurant V_H et en connaissant les valeurs de I_x et B_z , on peut ainsi déterminer N_H .

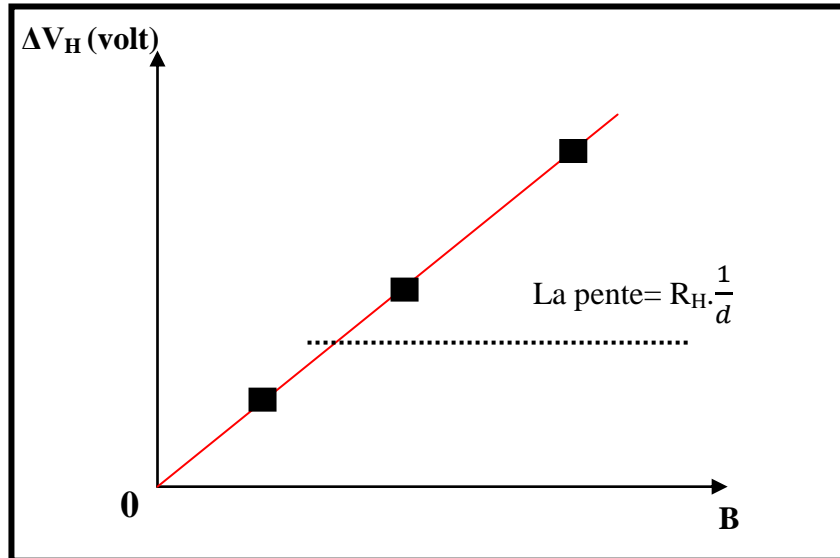
Ensuite, connaissant ρ (résistivité du matériau), on peut déduire μ_H qui représente la mobilité des porteurs, à l'aide de l'équation III.9:

$$\rho = \frac{1}{\mu_H \cdot N_H} \quad (\text{III.9})$$

Par l'application d'un champ magnétique perpendiculairement à l'échantillon, on peut mesurer la variation de V_H en fonction de B ($\Delta V_H = f(B)$) donnée par la figure III.15; la pente de cette courbe permet d'obtenir la densité des porteurs de charges N_H :

$$\Delta V_H = \frac{1}{N_H \cdot q \cdot d} \cdot B \quad (\text{III.10})$$

$$R_H = \frac{1}{N_H \cdot q} \quad (\text{III.11})$$

Fig.III.14 Variation de V_H avec B [178]

Donc la densité des porteurs de charges sera:

$$N_H = \frac{1}{R_H \cdot q} \quad (\text{III} .12)$$

On peut, aussi, connaître le type de semi-conducteur (n ou p) par le signe du produit $B \cdot R_H$,

- ✓ Si $(B \cdot R_H) < 0$ le semi conducteur est de type **n**
- ✓ Si $(B \cdot R_H) > 0$ le semi conducteur est de type **p**

L'appareil permettant les mesures de l'effet Hall est représenté sur l'image suivante :



Fig.III.15 Montage expérimental pour les mesures de l'effet Hall de type HMS-3000.

III.6 Mesure des paramètres de frittage

III.6.1 Retrait relatif et perte de masse

Différentes méthodes sont utilisées pour déterminer la densité des matériaux après frittage, dont les plus courantes sont : la pycnométrie et la poussée hydrostatique d'Archimède.

Le liquide utilisé pour l'immersion est de l'eau, qui doit être stable et contrôlé.

Pour les mesures de la masse immergée l'eau doit être à température constante pour éviter des variations de masse volumique.

Les étapes de mesure sont les suivantes:

- ❖ La mise à zéro de la balance (tare) avec le panier d'immersion dans l'eau.
- ❖ La pesée des échantillons à sec (masse sèche).
- ❖ La mise en place des échantillons dans le porte échantillon de la cloche et établissement du vide.
- ❖ Immersion des échantillons dans l'eau.

Les varistances préparées sont sous forme de disque dense, elles sont mesurées et pesées avant et après frittage, afin de déterminer le retrait relatif et la perte de masse selon les relations suivantes [179]:

$$\text{Retrait relatif} = \frac{\Delta\phi}{\phi} = \frac{\phi_{init} - \phi_{fin}}{\phi_{init}} \quad (\text{III.13})$$

Où :

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

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

$$\text{Perte de masse} = \frac{\Delta m}{m} = \frac{m_{init} - m_{fin}}{m_{init}} \quad (\text{III.14})$$

Où :

m_{init} : est la masse avant frittage.

m_{fin} : est la masse après frittage.

III.6.2 Détermination de la densité

Pour la mesure utilisant la poussée d'Archimède le liquide utilisé est l'eau distillée. La compacité des pastilles frittées est calculée comme étant, le rapport entre la densité expérimentale et la densité théorique. C'est la porosité qui fait la différence entre les deux valeurs.

En général on peut distinguer deux types de porosité:

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

Pour nos échantillons nous avons utilisé la méthode de la poussée d'Archimède en utilisant l'eau distillé.

Pour ce faire nous pesons la pastille chauffée à 150 °C pendant 2h dans l'air, c'est la masse de l'échantillon dans l'air « m_a », puis on met l'échantillon dans l'eau (enceinte à vide) pendant 2h pour assurer une pénétration complète du liquide dans les pores ouverts, on met ensuite un bécher contenant de l'eau sur la balance et on tare la balance. L'étape suivante consiste à mettre l'échantillon précédent dans le bécher, la masse affichée sur la balance est la masse de la pastille saturée par l'eau distillée « m_{ie} ». Comme dernière étape on mesure la température d'eau en utilisant un thermomètre. Au minimum, pour chaque pastille, trois mesures sont réalisées et la densité adoptée est la moyenne des trois mesures.

La densité est calculée d'après la formule :

$$d_{\text{exp}} = d_{\text{eau}} \frac{m_a}{m_{ia} - m_{ie}} \quad (\text{III.15})$$

Où d_{eau} est la densité d'eau liée à la température, la masse de pastille saturée d'eau distillé dans l'air « m_{ia} ».

En ce qui concerne la porosité, les relations de calcul pour chaque type sont les suivantes [180] :

$$\diamond \text{ Porosité ouverte} = P_O\% = \frac{m_{ia} - m_a}{m_{ia} - m_{ie}} \cdot 100 \quad (\text{III.16})$$

$$\diamond \text{ Porosité totale} = P_T = \frac{(m_{ia} - m_a) - \left[\frac{m_a \cdot d_{\text{eau}}}{d_{\text{th}}} \right]}{m_{ia} - m_{ie}} \cdot 100 \quad (\text{III.17})$$

$$\diamond \text{ Porosité fermée} = P_f = P_T \% - P_O\% \quad (\text{III.18})$$

III.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons détaillé les techniques de caractérisation utilisées pour l'accomplissement de cette étude dans le but de déterminer les différents paramètres structuraux, morphologiques, microstructuraux, optiques et électriques de nos matériaux.

Chapitre IV

Résultats et Discussion

Cette partie est consacrée, spécialement, à analyser l'effet ou bien le rôle du dopage des poudres nanométriques de ZnO par le manganèse (Mn) sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques ainsi que sur les varistances dont elles sont issues. Les poudres utilisées sont obtenues en utilisant le procédé de synthèse Sol-Gel, dont plusieurs paramètres peuvent influencer les propriétés de ces nanopoudres ainsi que l'effet varistance.

IV.1 Etude des propriétés structurales de nanopoudres de ZnO pures et dopées par le manganèse (Mn)

IV.1.1 Etude par diffraction des rayons X (DRX)

Afin de déterminer les propriétés structurales de nos échantillons (poudres ou pastilles), nous avons utilisé la technique des rayons X. Pour ce faire nous avons analysé les diagrammes de RX obtenus à l'aide des expériences réalisées à l'université d'Oum El Bouaghi utilisant un diffractomètre de type Bruker –AXS-D8- Advance à anode de cuivre ayant un faisceau de RX de longueur d'onde $\lambda K\alpha = 0.15418$ nm et un monochromateur de graphite.

Un diagramme de diffraction de RX représente une série de pics ou raies, situé chacun à une position 2θ , vérifiant la condition de Bragg (Eq.III-2) (voir chapitre III). Le spectre de diffraction des rayons-X (DRX) d'une poudre de ZnO stœchiométrique standard, selon les données contenues dans la fiche JCPDS, est présenté sur la figure IV.1. C'est à partir de ce spectre de diffraction propre de ZnO, sur lequel nous nous sommes basés pour identifier les différents pics de diffraction mesurés sur nos échantillons de ZnO pur et dopé Mn.

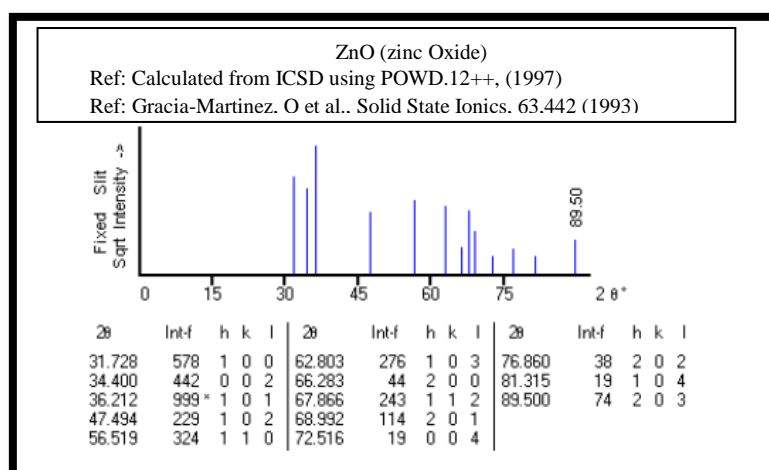


Fig.IV.1 Diffractogramme X de ZnO, extrait du fichier (JCPDS 03-0891)

Les spectres enregistrés de la figure IV.2 des nanopoudres de ZnO sont obtenus pour différentes concentrations du Mn (1mol%, 3mol%, 5mol% et 7mol%). L'étude de diffraction des rayons X confirme la formation d'un système hexagonal concernant l'oxyde de zinc (ZnO) ayant comme paramètres de maille : $a=3.24 \text{ \AA}$, $c=5.20 \text{ \AA}$ selon la fiche (JCPDS 03-0891) (Fig.IV.1). On remarque que les pics de diffraction des échantillons sont bien résolus et très intenses, ce qui implique que le matériau est bien cristallisé et dont le pic principal (101) se situe à l'angle $2\theta=36,29^\circ$.

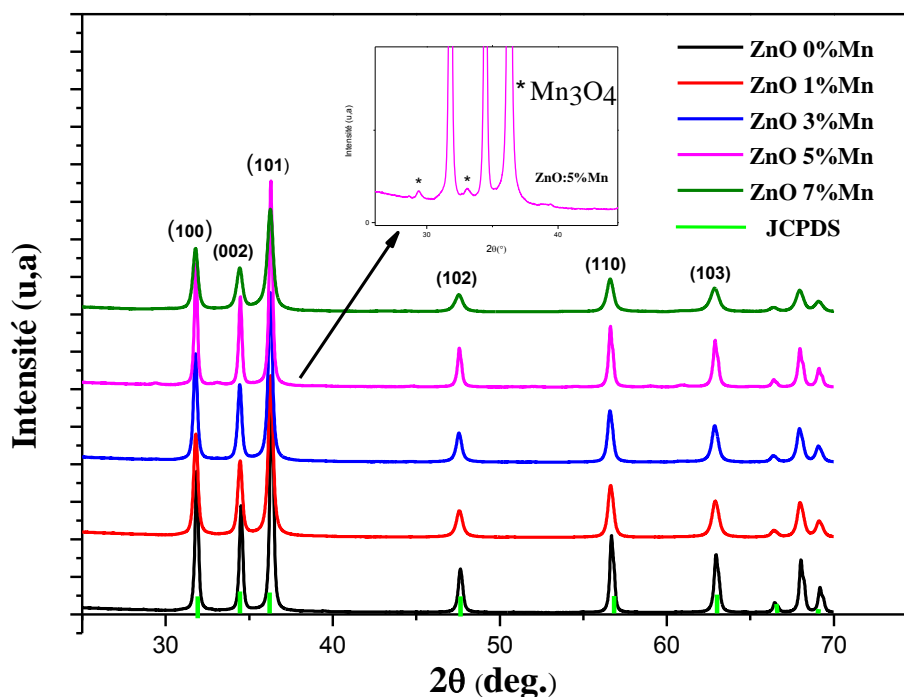


Fig.IV.2 Effet de la variation de la concentration du Mn sur l'évolution des spectres DRX des poudres nanométriques de ZnO

La figure IV.3 représente l'agrandissement des différents pics de DRX de la poudre de ZnO de manière plus détaillée, elle montre l'évolution de la largeur et le décalage des pics par rapport à la concentration de dopage. D'où, à partir de ces pics, on peut déterminer l'évolution de la taille des grains, les contraintes et les distances inter-réticulaires (d_{hkl}), qui nous permettent de déduire les paramètres de la maille (a) et (c). On note que l'écart relatif maximal est de l'ordre de 0.04 et est relatif aux trois premiers pics les plus intenses. Cet écart est probablement dû à l'existence de contraintes de dilatation ou à la compression due à la

déformation de la maille élémentaire. On remarque que plus la concentration augmente plus l'intensité diminue et plus la largeur a mi-hauteur augmente.

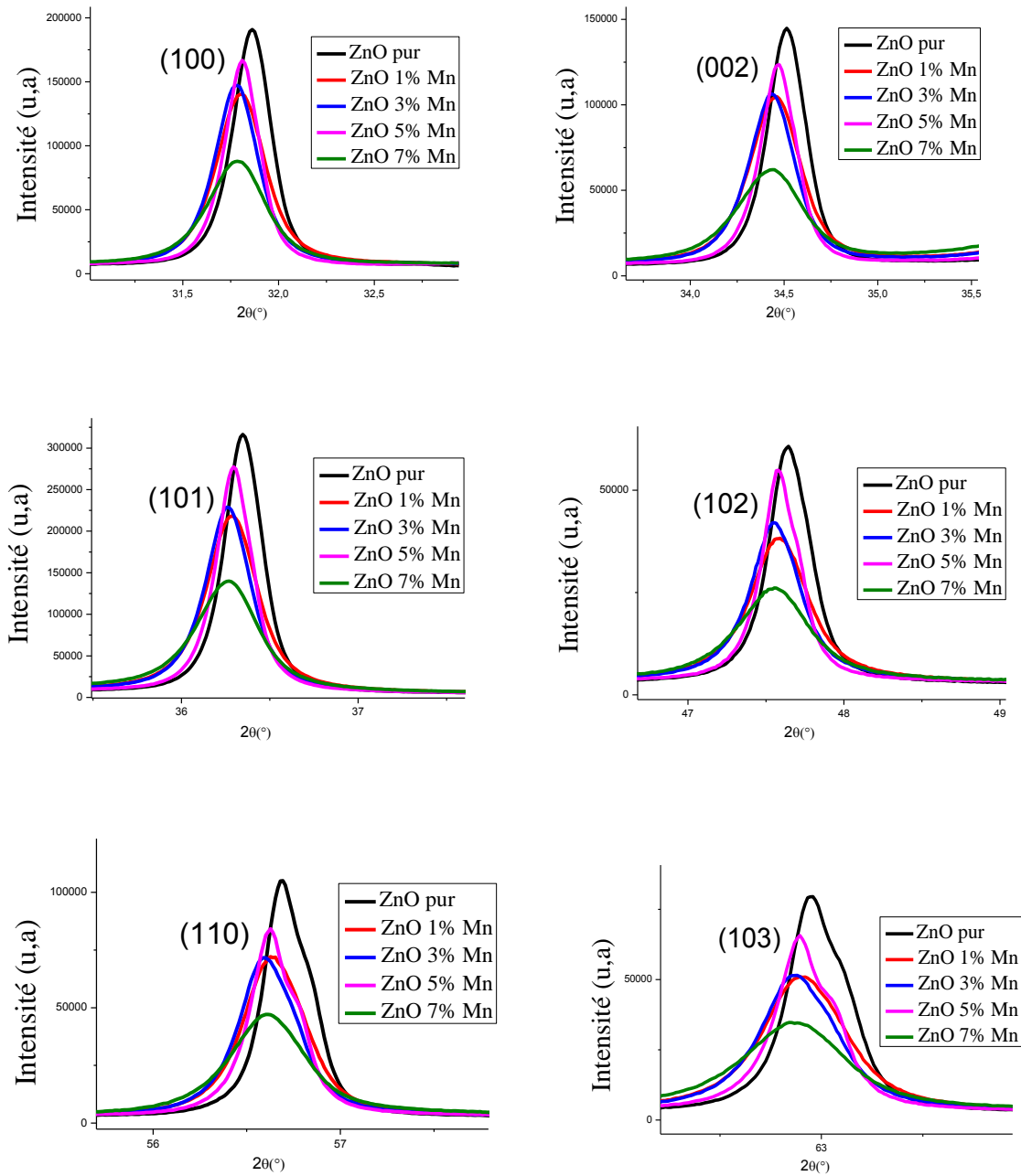


Fig.IV.3 Variation de la largeur et la position des pics les plus intenses en fonction du taux de dopage par Mn [181]

IV.1.2 Effet du dopage sur la taille des grains

Le calcul de la taille moyenne des grains en fonction de la concentration du Mn, a donné les résultats illustrés par la figure IV.4, les valeurs sont groupées dans le tableau IV.1.

Tab.IV.1 Analyse structurale par DRX

| | Plan (hkl) | Pos.pic (2 θ) | θ (°) | β (rad) | D (nm) | D_{moy} (nm) | d_{hkl} (Å) | ϵ (GPa) |
|--------------|------------|-----------------------|--------------|---------------|--------|----------------|---------------|------------------|
| ZnO non dopé | (101) | 36.34 | 18.17 | 0.0023 | 63.42 | 65,92 | 2,47 | +0.00054 |
| | (100) | 31.83 | 15.91 | 0.0021 | 68.38 | | 2,80 | +0.00050 |
| | (002) | 34.52 | 17.26 | 0.0022 | 65.97 | | 3,67 | +0.00052 |
| ZnO 1% Mn | (101) | 36.29 | 18.14 | 0.0029 | 50.29 | 52.51 | 2,47 | +0.00057 |
| | (100) | 31.80 | 15.90 | 0.0026 | 55.42 | | 2,80 | +0.00055 |
| | (002) | 34.45 | 17.22 | 0.0028 | 51.82 | | 3,67 | +0.00078 |
| ZnO 3% Mn | (101) | 36.14 | 18.12 | 0.0028 | 36.14 | 47.47 | 2,47 | +0.00054 |
| | (100) | 31.87 | 15.93 | 0.0026 | 55.43 | | 2,81 | +0.00062 |
| | (002) | 34.52 | 17.21 | 0.0028 | 50.84 | | 3,67 | +0.00066 |
| ZnO 5% Mn | (101) | 36.29 | 18.14 | 0.0024 | 59.76 | 66,97 | 2,47 | +0.00052 |
| | (100) | 31.62 | 15.81 | 0.0020 | 72.02 | | 2,80 | +0.00048 |
| | (002) | 34.46 | 17.23 | 0.0021 | 69.10 | | 3,67 | +0.00050 |
| ZnO 7% Mn | (101) | 36.26 | 18.13 | 0.0040 | 36.46 | 36,15 | 2,47 | +0.00065 |
| | (100) | 31.78 | 15.89 | 0.0034 | 42.38 | | 2,81 | +0.00072 |
| | (002) | 34.43 | 17.21 | 0.0049 | 29.61 | | 3,67 | +0.00490 |

On remarque que les tailles des cristallites sont nanométriques et diminuent avec l'augmentation du taux de dopage du manganèse (Tab. IV.1). L'explication de ce changement est basée sur l'état de contrainte des couches. C'est dans ce sens que nous avons estimé les microcontraintes exercées sur nos poudres.

La taille des grains de nanopoudres dopées au Mn diminue avec l'augmentant de la concentration de celui-ci : les valeurs varient entre 36,15 nm et 65,92 nm. Cependant, Il est à remarquer aussi que la poudre de 5% Mn ne suit pas l'évolution enregistrée pour les autres concentrations, à cause peut être de l'apparition d'une phase secondaire au cours de la calcination de la poudre, qui en l'occurrence Mn_3O_4 comme il est montré sur la figure IV.4 [181].

Les valeurs des paramètres de réseau sont indiquées dans le tableau IV.2, ce qui est effectivement lié à la phase secondaire Mn_3O_4 [182].

Ajouté à cela on sait que le manganèse peut occuper des sites substitutionnels, car le rayon ionique de Mn^{2+} (0.66Å) est plus proche que le rayon ionique de Zn^{2+} (0.74 Å), donc il peut créer des défauts dans les grains et les joints de grains, ce qui permet de diminuer la double barrière de Schottky formée aux joints de grains [183].

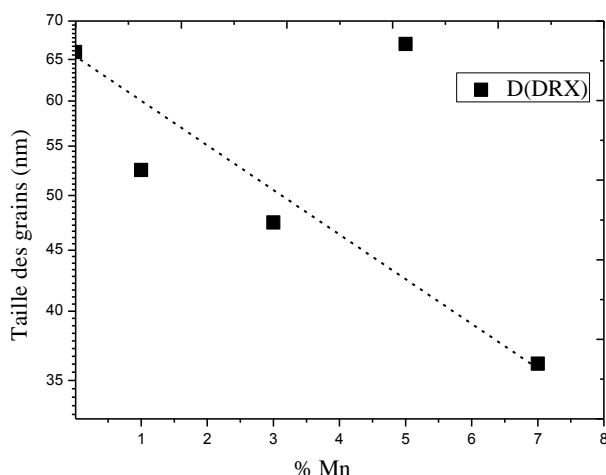


Fig.IV.4 Evolution de la taille des grains en fonction de la concentration du Mn

IV.1.3 Effet du dopage sur les paramètres de maille

Pour voir cet effet nous nous sommes basés sur les pics les plus intenses en l'occurrence (100) et (002). Les paramètres a, b et c ont été déterminés en utilisant les formules suivantes :

$$a = b = \frac{\lambda}{\sin\theta} \tag{IV.19}$$

$$c = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta} \tag{IV.20}$$

Tab.IV.2 Paramètres de maille des nanopoudres de ZnO dopé Mn

| | ZnO non dopé | ZnO:Mn 1% | ZnO:Mn 3% | ZnO:Mn 5% | ZnO:Mn 7% |
|---|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| a=b (Å) | 3.24 | 3.24 | 3.25 | 3.24 | 3.25 |
| c (Å) | 5.20 | 5.20 | 5.20 | 5.19 | 5.20 |
| c/a | 1,604 | 1.604 | 1.60 | 1.601 | 1.60 |
| Volume de la maille(Å³) | 54.58 | 54.58 | 54.92 | 54.48 | 54.92 |
| Taux de remplissage (%) | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 |

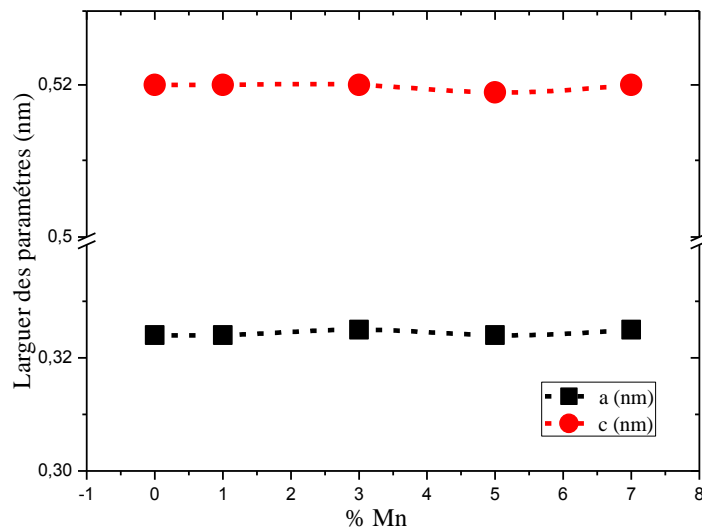


Fig.IV.5 Effet de la variation de la concentration du dopage sur les paramètres de maille: a, b et c

Le taux de remplissage est défini comme la proportion maximum du volume disponible qui peut être rempli avec des sphères dures. Il est donné par la formule ci dessous:

$$\tau = \frac{2\pi a}{3\sqrt{3}c} \quad [IV.21]$$

Les valeurs obtenues indiquent que pour toutes les concentrations les 25% du volume du ZnO hexagonale sont vides, tandis que 75% sont remplis d'atomes.

Le calcul de la dimension des paramètres "a, b" et "c" montrent qu'on a une augmentation de cette dimension dans les poudres dopées Mn par apport à la poudre de ZnO non dopée. Cette augmentation est presque stable pour toutes les concentrations (Fig IV.5).

Il est intéressant de noter que les valeurs de ces paramètres sont en bon accord avec les valeurs théoriques de la fiche (JCPDS 03-0891).

Tab.IV.3 Comparaison entre les paramètres des nano poudres de ZnO avec la fiche JCPDS de ZnO.

| Plan réticulaire (hkl) | Paramètres des nanopoudres de ZnO obtenues a=3,24 c=5,20 c/a=1,60 | | La fiche JCPDS de ZnO (361451) a=3,249 c=5.206 c/a=1.60 | |
|------------------------|--|----------------|--|------|
| (100) | d(A°) | 2.816 ± 0.0021 | d(A°) | 2.81 |
| (101) | d(A°) | 2.476 ± 0.0021 | d(A°) | 2.47 |
| (002) | d(A°) | 2.602 ± 0.0021 | d(A°) | 3.67 |

$$\text{L'erreur relative moyenne} = \frac{d_{hkl\text{fiche}} - d_{hkl\text{poudre}}}{d_{hkl\text{fiche}}} \quad [\text{IV.22}]$$

On remarque également une faible différence entre les valeurs calculées de la distance inter réticulaire d_{hkl} de nos poudres et celles données par la fiche JCPDS. Ceci confirme alors la structure hexagonale, de type Würtzite de nos poudres synthétisées.

IV.1.4 Etude des propriétés microstructurales des varistances obtenues avec des nanopoudres ZnO:Mn

IV.1.4.1 Observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microstructure des nanopoudres de ZnO pures et dopées par différentes concentrations du Mn a été observée par MEB (Fig. IV.6). Tout d'abord, les images montrent un ensemble de nanoparticules agglomérée, ayant différentes formes géométriques, on observe que, la plupart de ces particules sont constituées de petites sphères, dont la distribution est pratiquement la même pour toutes les nanopoudres.

On remarque également sur ces images la présence de pores (zones sombres) ; on relève que pour ZnO pur la porosité est très faible, mais pour les échantillons dopés elle est importante ; elle diminue lorsque la teneur en Mn augmente, les valeurs varient entre 22% pour 1% Mn et 1.23% pour 7% Mn.

On conclue donc que la porosité diminue avec la diminution de la taille des particules de la poudre initiale. Le tableau IV.4 regroupe la taille des particules et les paramètres de frittage.

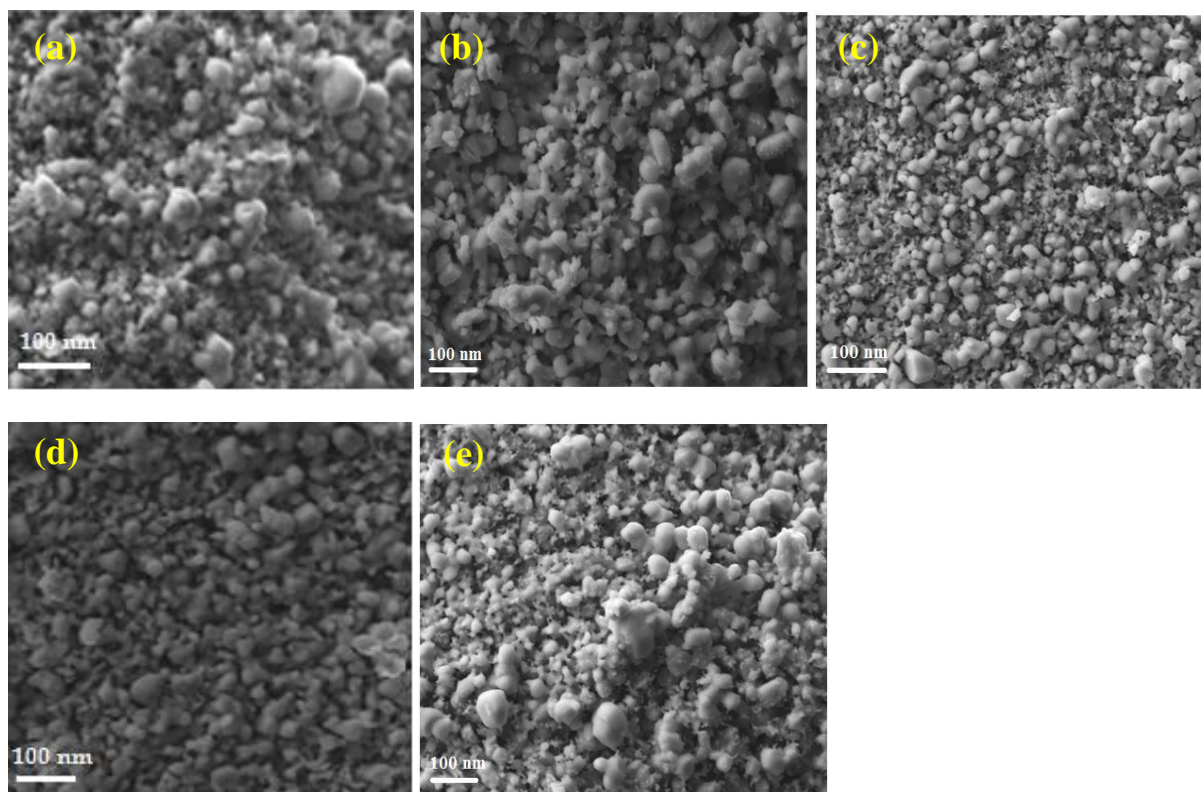


Fig.IV.6. Images obtenues par MEB pour les varistances de ZnO pur et dopé au manganèse : (a) 0% mol, (b) 1% mol, (c) 3% mol, (d) 5% mol et (e) 7% mol.

Tab.IV.4 Taille des particules et paramètres de frittage des varistances de ZnO pur et dopé au manganèse (T_f est la température de frittage, D est la taille des particules)

| Varistance | 0% mol Mn | 1% mol Mn | 3% mol Mn | 5% mol Mn | 7% mol Mn |
|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| T_f (°C) | 1075 | 1075 | 1075 | 1075 | 1075 |
| D (TEM) | 59.86 | 55.39 | 42.13 | 65.12 | 39.40 |
| Porosité (%) | 22 | 21.6 | 15.23 | 8.16 | 1.23 |
| Densité (%) | 23.4 | 26.8 | 55.16 | 60.2 | 88.6 |
| Perte de masse % | 5.21 | 5.23 | 5.6 | 5.22 | 5.85 |

Le calcul de la perte de masse a donné des valeurs faibles avec une légère augmentation en fonction de la concentration de Mn car les pastilles compactées sont préparées à partir de nanopoudres très fines. Cependant, leurs densités est très importante ; les valeurs varient entre

23.4% pour ZnO pur et 88.6% pour ZnO dopé par 7% Mn. Cette augmentation est le résultat de la diminution de la taille des grains qui rend le compactage des nanopoudres difficile à cause de leurs petites tailles nanométriques et leurs grandes surfaces spécifiques.

IV.1.4.2 Analyse par EDS

Les compositions chimiques de nos poudres de ZnO pures et dopées ont été déterminées à partir de l'analyse EDS. Les spectres obtenus montrent que les atomes de manganèse sont fortement dispersés dans la matrice de ZnO, avec une absence totale d'impuretés étrangères, ce qui confirme la pureté de nos poudres synthétisées.

L'effet de la concentration du manganèse sur la composition de ZnO est bien évalué, c'est ce qu'on observe sur la figure IV.7. Premièrement, les spectres indiquent la présence des atomes de : zinc (Zn), d'oxygène (O) et du manganèse (Mn), ce qui confirme que les atomes de manganèse sont bien incorporés dans la matrice de ZnO. Deuxièmement, on note une bonne stœchiométrie pour la poudre de ZnO pur, ce qui confirme que nos poudres sont préparées dans des conditions optimales (Fig. IV.7 a).

Cependant, les spectres (Fig. IV.7 b-e) montrent qu'à partir de 3%mol la stœchiométrie devient différente, elle dépend apparemment de la concentration du manganèse. On remarque que la quantité d'oxygène augmente et celle du zinc diminue. Ceci nous permet de dire que le manganèse se comporte comme un donneur intrinsèque dans les matériaux qu'il attribue aux lacunes d'oxygène en position substitutionnels [184].

Finalement, on peut conclure que le dopage par manganèse du ZnO a des effets importants sur les défauts de la structure de ZnO, et par conséquent sur les propriétés des joints de grains de ZnO. Comme on l'a déjà indiqué, le manganèse occupe des sites interstitiels, pouvant ainsi créer des défauts dans les grains et les joints de grains, ce qui permet de diminuer la double barrière de Schottky formée aux joints de grains, qui est la cause principale de l'augmentation du coefficient de non-linéarité α . Ces résultats confirment les résultats obtenus par DRX.

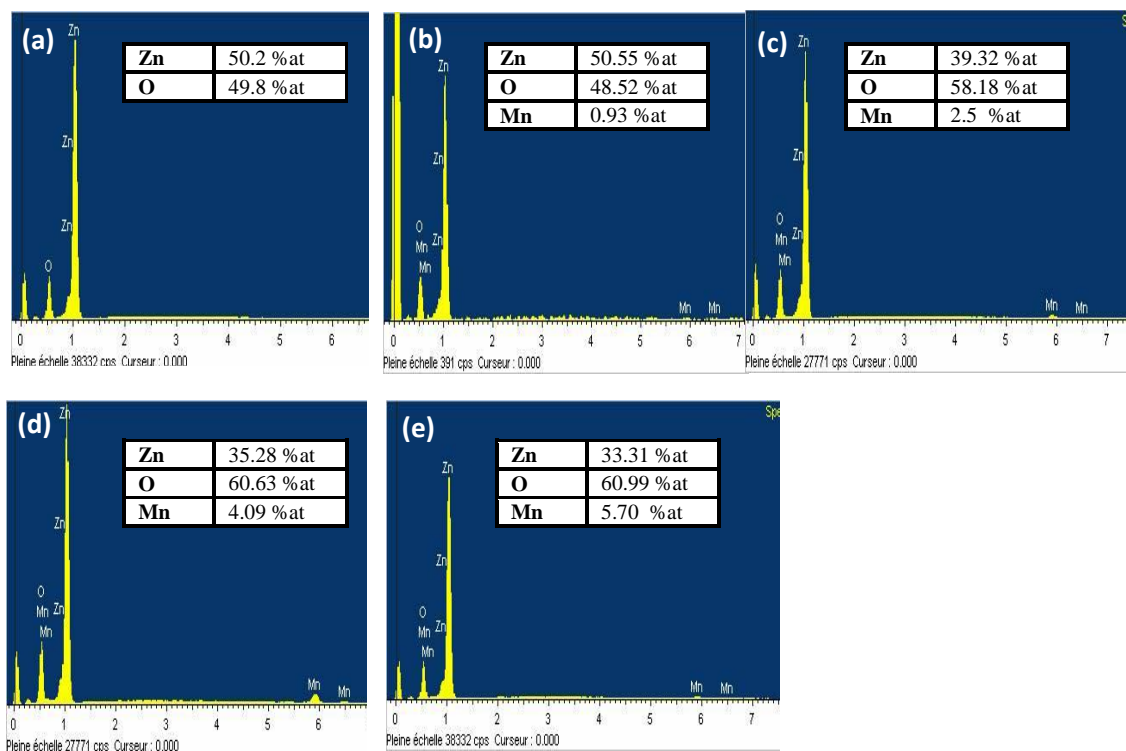


Fig.IV.7 Spectres EDS des nanopoudres de : (a) ZnO pur et dopé au manganèse : (b) 1mol %, (c) 3mol %, (d) 5mol % et (e) 7mol %

IV.1.4.3 Observation par Microscopie Electronique à Transmission (MET)

L'analyse par MET des nanoparticules de $Zn_xMn_{1-x}O$ a été réalisée avec une très haute résolution. Les images présentées dans la figure IV.8 indiquent l'existence de deux formes, la forme hexagonale et la forme sphérique, avec une taille moyenne variant entre 39.40 nm et 65.12 nm. On note les tailles suivantes : 59.86 nm, 55.39 nm, 42.13 nm, 65.12 nm et 39.40 nm pour ZnO pur, 1%mol Mn, 3%mol Mn, 5%mol Mn et 7%mol Mn, respectivement. Ces résultats sont, en général, comparables à ceux obtenus par DRX.

Ces images nous permettent de mettre en évidence la dispersion des nanoparticules, La figure VI.8 a met en évidence des cristallites agglomérés (zone noire) de taille moyenne de 59.86 nm, ces derniers sont entourés par une matrice amorphe et que cette agglomération s'avère suffisante pour limiter la croissance de l'oxyde de zinc mais pas pour empêcher leur agrégation. Cependant, pour les poudres dopées (Fig.IV.8 b, c, d, e) les particules ont clairement dispersés d'une part, et d'autre part elles possèdent un empilement bien formé. De plus on constate que, les joints de grains sont bien définis entre les grains de ZnO.

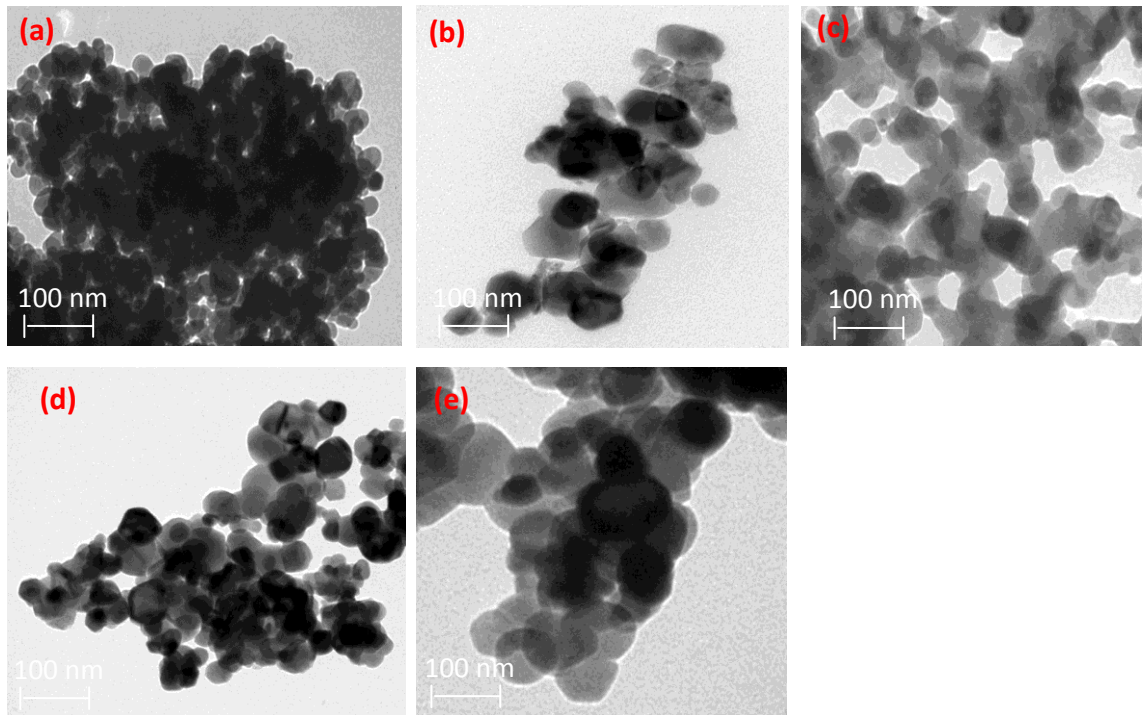


Fig.IV.8 Images obtenues par MET des varistances de : (a) ZnO pur et dopé au manganèse : (b) 1mol %, (c) 3mol %, (d) 5mol % et (e) 7mol %.

IV.1.5 Caractéristiques électrique $J(E)$

La figure IV.9 montre les caractéristiques $J(E)$ des varistances de ZnO pur et dopé au manganèse : 1mol %, 3mol %, 5mol % et 7mol % frittées à 1075°C. Les caractéristiques théoriques $J-E$ ont été déterminées à partir de l'équation : $J = kE^{\alpha}$.

L'analyse de ces courbes indique que le comportement non-ohmique de ces caractéristiques ($J(E)$). On note également que le coefficient de non-linéarité augmente avec l'augmentation de la concentration en Mn, il passe de 2.84 pour la varistance à base de ZnO pur à 13.63 pour la varistance à base de ZnO:7% Mn. Les autres varistances présentent des coefficients de non-linéarité égaux à 3.79, 3.63 et 3.43 pour les varistances à base de ZnO dopé par : 1% Mn, 3% Mn et 5% Mn, respectivement.

Les valeurs de la tension de seuil varient entre 1595 V/cm pour une varistance de ZnO pur à 1901.50 V/cm pour la varistance binaire Zn-7% Mn-O. Le comportement des varistances binaires Zn%Mn-O est attribué à la double barrière de Schottky à travers les joints de grains, qui est due à la réaction des électrons de conduction d'interface, les défauts ponctuels, et chimisorption des molécules d'oxygène induites par le changement de valence du Mn pendant le processus de frittage [185].

On remarque que plus la taille des particules et des grains décroît plus la tension de seuil est élevée. Dans les varistances binaires Zn%Mn-O une quantité raisonnable de Mn est suffisante pour améliorer le comportement non-ohmique de ZnO comme on le voit sur le tableau IV.5.

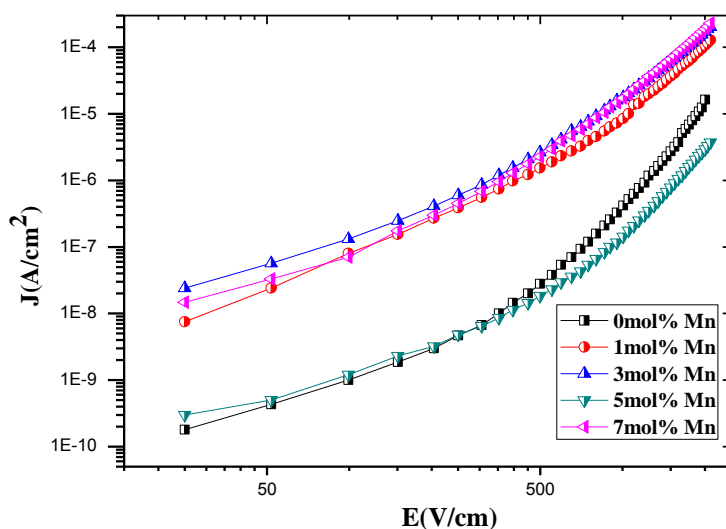


Fig.IV.9 Caractéristiques électriques de varistances de ZnO pur et dopé au manganèse : 1mol %, 3mol %, 5mol % et 7mol %.

Tab. IV.5 Paramètres électriques des varistances de ZnO pur et dopé au Mn

| Varistance | T_f (°C) | α | V_B (V/cm) | V_{gb} (V) |
|---------------|------------|----------|--------------|--------------|
| ZnO: 0%mol Mn | 1075 | 2.84 | 1595 | 0.423 |
| ZnO: 1%mol Mn | 1075 | 3.79 | 1659.88 | 0.459 |
| ZnO: 3%mol Mn | 1075 | 3.63 | 1851.32 | 0.652 |
| ZnO: 5%mol Mn | 1075 | 3.40 | 1773.33 | 0.530 |
| ZnO: 7%mol Mn | 1075 | 13.63 | 1901.50 | 0.754 |

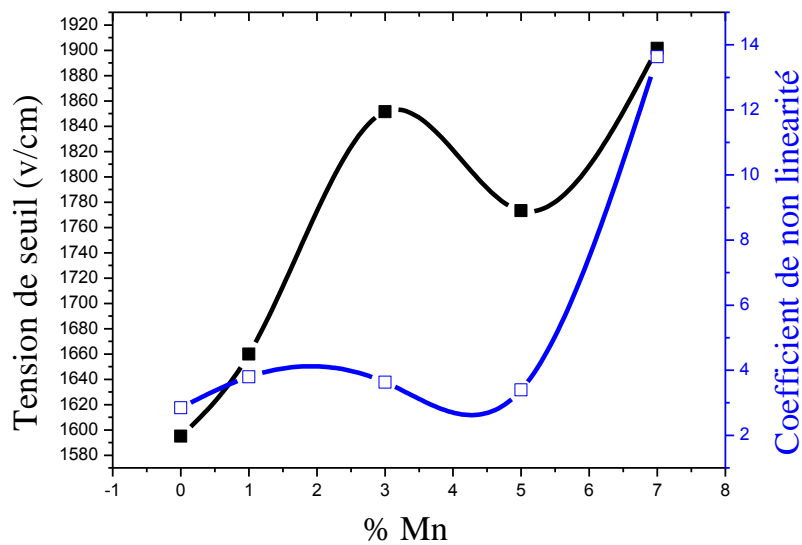


Fig.IV.10 Variation de la tension de seuil et du coefficient de non linéarité en fonction du pourcentage en Mn

Sur la figure IV.10 on note une augmentation de la tension de seuil et du coefficient de non linéarité, avec la concentration de Mn jusqu'à 3mol% de Mn et restent presque constants après cela. La varistance Zn-5%Mn-O est toujours en dehors de la variation attendue à cause probablement de l'existence de la phase secondaire Mn_3O_4 .

Pour le coefficient α , les résultats peuvent s'expliquer par le fait que ce coefficient est dû à des réactions à l'état solide et à la formation de barrières de potentiel entre les grains.

Dans cette partie nous nous sommes consacrés, à étudier l'effet ou bien le rôle du dopage des poudres nanométriques de ZnO par le Bismuth (Bi) sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques sur les poudres de ZnO ainsi que sur les varistances dont elles sont issues. Les poudres utilisées sont obtenues, comme pour le dopage avec le manganèse, en utilisant le procédé de synthèse Sol-Gel, dont plusieurs paramètres influencent (voir partie du dopage Mn) les propriétés de ces nanopoudres ainsi que l'effet varistance.

IV.2 Effet de la concentration du Bi sur les propriétés des varistances à base de ZnO

IV.2.1 Caractérisation structurale par DRX

La figure IV.11 montre le spectre des varistances de ZnO pur et dopé au Bi : 1mol %, 3mol %, 5mol % et 7mol % et frittées à 1075 °C. Les spectres présentent des pics de la structure Würtzite pour tous les échantillons. L'intensité des pics diminue avec l'augmentation de la concentration de Bi, tandis que la largeur à mi-hauteur (FWHM) de ces pics augmente. Un pic très net apparaît pour l'angle 2θ égal à 19.2° ; il est attribué à une phase incluant Bi et n'apparaît que pour des concentrations de 7% mol-Bi. Ce pic est identifié selon beaucoup d'auteurs comme étant une phase secondaire liée au bismuth métallique [186].

De plus, l'analyse aux rayons X indique qu'il n'y a pas de phase spinelle. Cependant la phase spinelle qui apparaît habituellement avec le dopage au Bi n'a pu être détectée à cause probablement de la température de calcination (500 °C) adoptée pour la synthèse des nanopoudres, qui s'avère insuffisante pour permettre la réaction complète entre Bi_2O_3 et ZnO pour former cette phase.

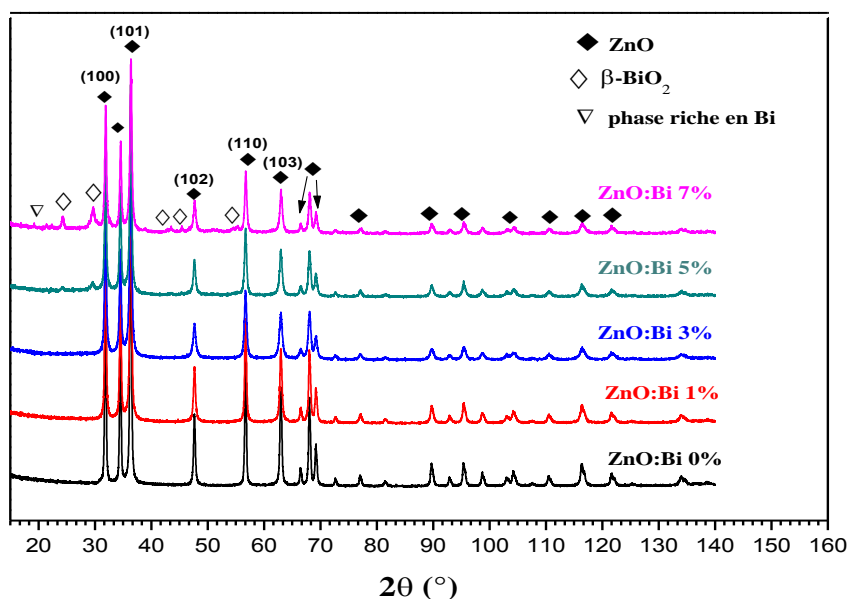


Fig IV.11 Effet de la variation de la concentration de Bi sur l'évolution des spectres DRX des poudres nanométriques de ZnO

Les valeurs moyennes de la taille des grains et de la déformation des échantillons ont été calculées en utilisant le pic (110). Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.6. La taille diminue avec l'augmentation de la concentration de Bi; les valeurs varient de 65 à 47 nm (Fig. IV.12) et suivent une variation exponentielle comme on le voit dans la présentation log-log de la taille des grains en fonction de la concentration du dopant.

Après introduction d'atomes Bi les pics de diffraction de la matrice ZnO sont légèrement décalés vers les petits angles indiquant que les ions Bi^{3+} vont occuper les sites de Zn^{2+} , où le rayon ionique de Zn^{2+} est de 0,6 Å tandis que celui de Bi^{3+} est 1,1 Å, c'est donc un cas typique d'une solution solide [186]. D'un autre côté, les valeurs de déformation calculées diminuent en fonction de la concentration de Bi. En effet, un petit décalage des pics les plus intenses, de l'ordre de $0,03^\circ$ pour le pic (100) et $0,02^\circ$ pour le pic (101) est enregistré, indiquant que chaque cristallite est soumise à une légère dilatation de la déformation (Fig. IV.13). Malgré cela on peut dire que le dopage par le Bi n'influe pas sur la structure cristalline de ZnBi-O.

Tab.IV.6 Analyse structurale par DRX des varistances à base de ZnO pur et dopé au Bi

| Zn% Bi-O | θ (°) | $\Delta\theta$ (rad) | D (nm) | ϵ (GPa) |
|-----------|--------------|----------------------|--------|------------------|
| 0% mol Bi | 18.18 | 0.0022 | 65 | +0.00057 |
| 1% mol Bi | 18.18 | 0.0026 | 60 | +0.00054 |
| 3% mol Bi | 18.17 | 0.0031 | 50 | +0.00054 |
| 5% mol Bi | 18.18 | 0.0032 | 48 | +0.00052 |
| 7% mol Bi | 18.19 | 0.0033 | 47 | +0.00051 |

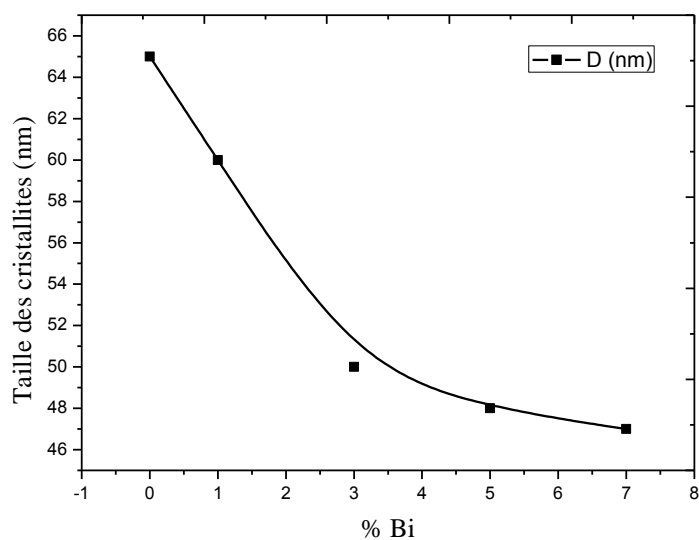


Fig.IV.12 Variation de la taille des grains en fonction de la concentration de dopage en Bi.

De plus, les spectres (Fig. IV.14) présentent de nouveaux pics pour 2θ compris entre 20° et 67° lorsque la concentration de bismuth passe de 5% à 7% mol. Ces pics indiquent la formation de la phase liquide β selon le JCPDS 27-0050 [187].

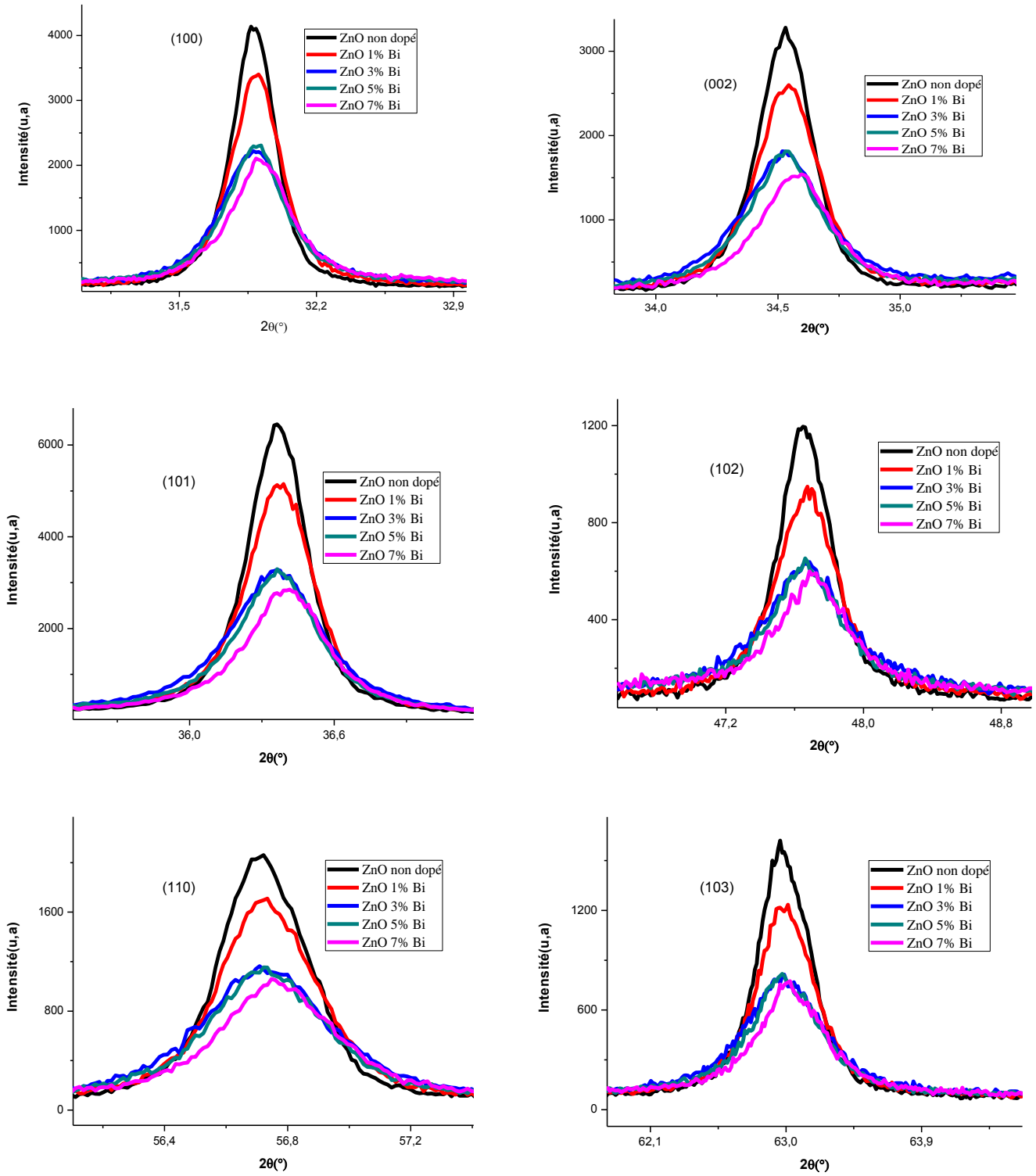


Fig.IV.13 Variation de la largeur et la position des pics les plus intenses en fonction de la concentration en Bi

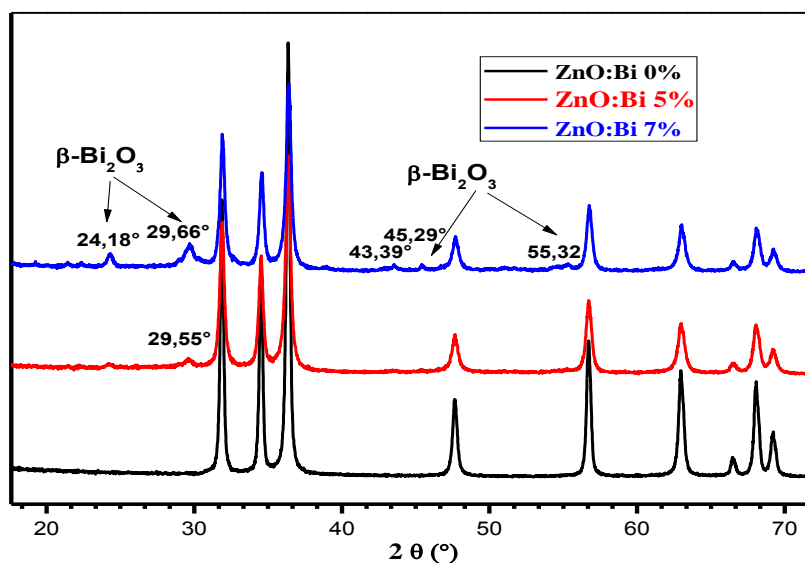


Fig.IV.14 Identification des phases secondaires de la phase liquide β - Bi_2O_3 des poudres nanométriques de Zn5%Bi-O et Zn7%Bi-O.

Afin de comprendre l'influence des différentes phases sur le comportement des varistances de ZnO pur et dopé au bismuth il est important de comprendre d'abord le mécanisme de frittage et le rôle du dopant introduit dans les pores, car les propriétés d'une varistance dépendent de plusieurs facteurs comme la température de frittage et la barrière de Schottky qui est considérée comme étant la principale cause de l'effet varistance en plus de la géométrie des particules [188].

Pour cela nous notons qu'après la dissolution des particules de Bi dans la solution solide de ZnO pendant le processus de frittage, une phase liquide de β - Bi_2O_3 se produit dans les joints de grains pour les concentrations de 5% mol et 7% mol. Ce résultat est en bon accord avec ce qu'on a obtenu avec les RX. Cette phase liquide mouille les joints de grains pour la formation des phases secondaires telles qu'une phase spinelle lors du traitement de consolidation.

IV.2.2 Observation par Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La figure IV.15 montre les images de MEB de varistances ZnO pur et dopé au Bi pour différentes concentrations et fritté à 1075°C pendant 15 min. Tout d'abord, l'image MEB de ZnO pur (Fig.IV.15a) montre que les grains sont uniformément répartis et gardent la même forme. Les joints de grains ne sont pas encore bien définis et les pores forment un réseau entre les grains de ZnO. Dans ce cas, l'existence des pores confirme la mauvaise densification.

Cependant, pour les varistances dopées (Fig.IV.15b, c, d, e) les grains ont considérablement augmenté en nombre et sont bien juxtaposés entre eux d'une part, et d'autre part ils possèdent un contour bien formé. De plus, la porosité diminue lorsque la concentration en Bi augmente. Ce phénomène est dû à la température de frittage et à l'effet du dopage par le bismuth, ce qui rend ces varistances à base de ZnO dopées plus denses que la varistance à base de ZnO pur.

Par ailleurs, il est bien connu que la phase riche en Bismuth est responsable d'une densification pendant le stade initial du frittage. Cette phase est clairement observée dans la figure IV.15b pour la varistance binaire à base de Zn 3% Bi-O.

On note également l'apparition de nouvelles phases secondaires identifiés comme étant : la phase riche en bismuth, trace liquide de β -Bi₂O₃, phases intergranulaires et spinelles pour varistances ZnO 1% mol, 3% mol, 5% mol et 7% mol respectivement, comme on le voit clairement par DRX (Fig. IV.11). Pratiquement ; aucun pore n'est observé dans les grains de ZnO, et la plupart des particules à base de Bi diffusent dans les phases inter granulaires et aux joints de grains d'une manière uniforme et homogène.

Tab.IV.7. Propriétés morphologiques des varistances à base de ZnO pur et dopé au Bi

| Zn% Bi-O | phases | Taille moyenne des particules (nm) | Position | Distribution % |
|-----------|---|------------------------------------|-------------------|----------------|
| 0% mol Bi | ZnO | 159 | Substitutionnelle | 62% |
| 1% mol Bi | Bi riche en Bi | 171 | phase liquide | 22% |
| 3% mol Bi | Bi métallique | 153 | Grains de ZnO | 33% |
| 5% mol Bi | β -Bi ₂ O ₃ | - | point triple | 37% |
| 7% mol Bi | Phase spinelle et intergranulaire | - | Joints de grains | 45% |

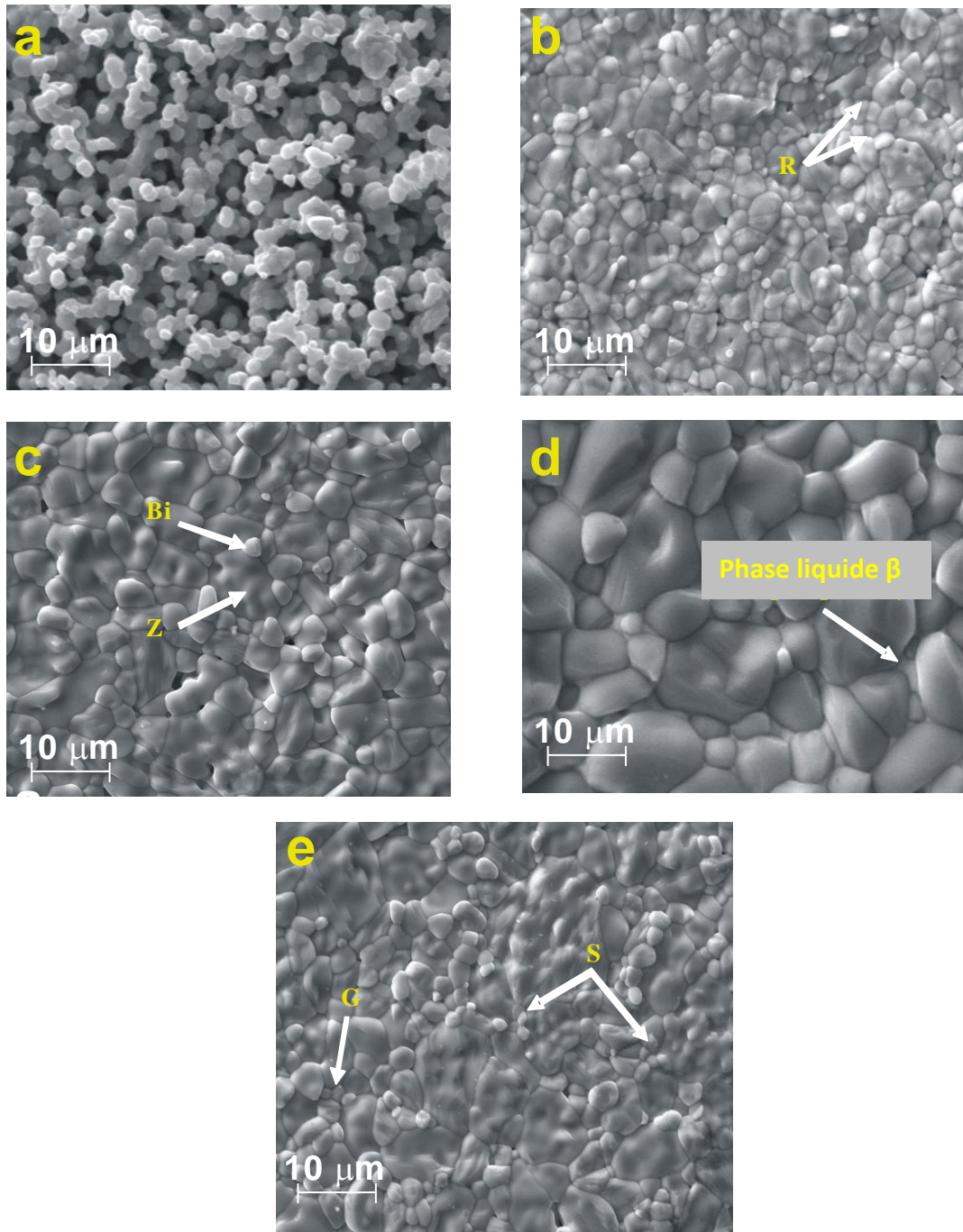


Fig.IV.15 Images obtenues par MEB des varistances de ZnO pur et dopé au Bi et frittées à 1075°C: (a): 0% Bi, (b): 1% Bi, (c): 3% Bi, (d): 5% Bi et (e) : 7% Bi. Z \equiv grain de ZnO, S \equiv phase Spinelle, G \equiv phase intergranulaire, R \equiv phase riche en Bi.

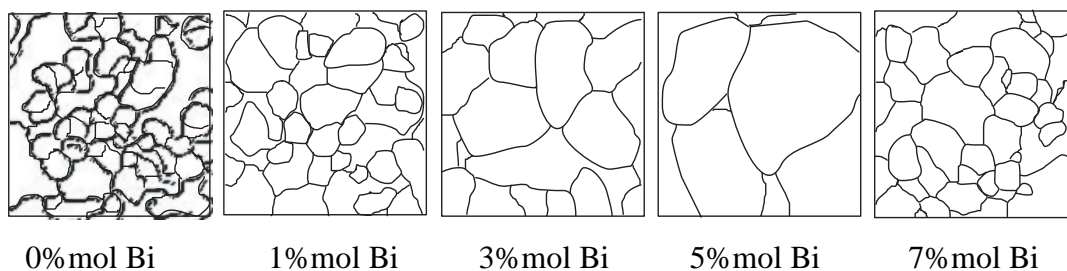


Fig.IV.16 Distribution des phases secondaires du système binaire de ZnO-Bi₂O₃

À partir des résultats ci-dessus, il est possible de quantifier le nombre, la distribution et la morphologie de chaque phase de la microstructure des varistances Zn% mol Bi-O localisées à divers endroits (Fig. IV.16). La figure IV.17 montre la distribution de phase pour les varistances Zn% mol Bi -O pour les différentes concentrations de Bi. La lecture de cet histogramme nous a permis d'évaluer la distribution des phases, qui se présente de la façon suivante: 62% pour 0% Bi, 22% pour 1% Bi, 33% pour 3% Bi, 37% pour 5% Bi et 45% pour 7% Bi, comme le montre également le tableau.IV.7.

Il a été rapporté [189] que la présence d'une plus grande valeur de distribution de phase des grains de ZnO améliore l'homogénéité de la varistance d'une phase riche en bismuth et permet la formation de joints de grains entre les grains de ZnO. Ceci s'explique évidemment par la différence de granulométrie et par la création d'une barrière de potentiel.

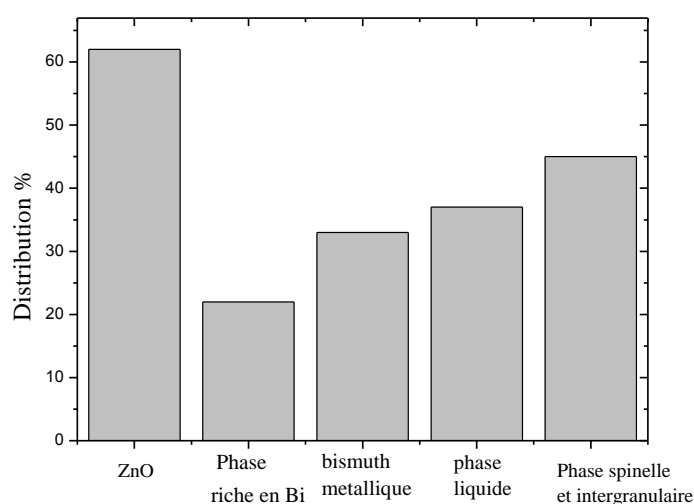


Fig.IV.17 Distribution des phases des varistances de Zn % mol Bi -O : pur et dopé au manganèse : 0% mol, 1mol %, 3mol %, 5mol % et 7mol %

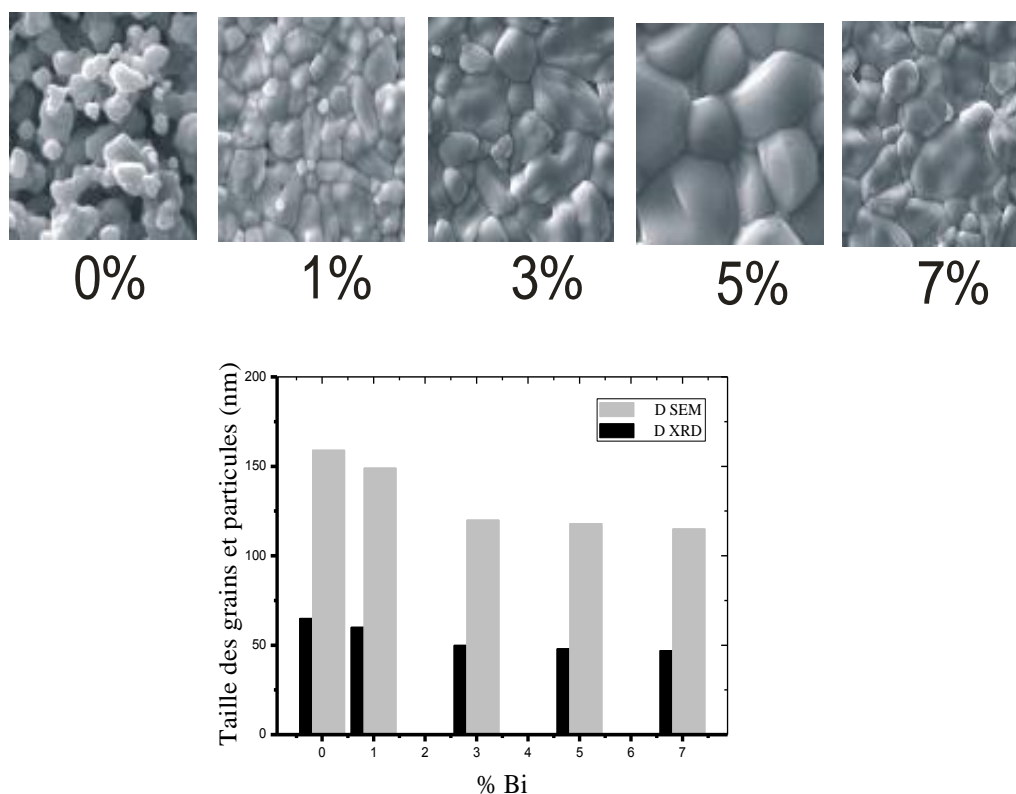


Fig.IV.18 Histogramme de la variation de la taille des grains et des particules en fonction de la concentration de Bi.

La taille moyenne des particules (D) des échantillons frittés obtenus à partir des images MEB et MET a été déterminée à l'aide d'un logiciel d'analyse des images, où on prend plus de 300 particules pour la détermination de la taille moyenne des particules.

Les résultats présentés dans l'histogramme de la figure IV.18 indiquent que les tailles moyennes des particules mesurées à partir d'images MEB et MET varient dans le même sens que celles obtenues par DRX; elles varient entre 115 nm et 159 nm. Le tableau IV.8 résume les valeurs obtenues.

Il est très important de noter que les valeurs de la taille des particules sont près du double de la taille des grains. Le seul facteur qui a un effet significatif sur la taille des particules dans cette observation est la température de frittage car à des températures plus élevées, le réseau cristallin disparaît rapidement et la taille des particules peut alors augmenter facilement car le réseau n'inhibe plus la croissance des particules pendant le cycle de frittage. Ce résultat est en bon accord avec des résultats obtenus par plusieurs auteurs [190].

IV.2.3 Observation par Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La figure IV.19 montre les images obtenues par MET des varistances frittées à 1075°C. On a obtenu deux structures différentes de varistances de ZnO pur et dopé au Bi lors de cette synthèse. Pour la varistance Zn %mol Bi-O, les particules présentent une forme hexagonale et sont uniformément distribuées (Fig. IV.19a).

Tandis que, pour tous les échantillons dopés, les particules sont de forme cylindrique alignées en forme de tige (Fig. IV.19 b, c et d). L'interprétation de ce changement de la microstructure est dédiée au mode de refroidissement. La même observation a été rapportée par S. Anas et al. [191].

La taille des particules (longueur et diamètre) des varistances à base de ZnO pur et dopé au Bi obtenues à partir des micrographies MET sont résumées dans le tableau IV.9. Les tailles varient de 85 nm à 37 nm en longueurs et de 118 à 83 nm en diamètres.

Tab.IV.8 Taille des grains et des particules

| Zn% Bi-O | D (nm): DRX | D (nm): MET |
|-----------|-------------|-------------|
| 0% mol Bi | 65 | 159 |
| 1% mol Bi | 60 | 149 |
| 3% mol Bi | 50 | 120 |
| 5% mol Bi | 48 | 118 |
| 7% mol Bi | 47 | 115 |

Tab.IV.9 Dimensions et caractéristiques géométriques des structures de matériaux pour différentes varistances Zn% Bi-O observées par MET

| Zn%Bi-O | Diamètre (nm) | Longueur (nm) | Structure |
|-----------|---------------|---------------|------------------------------|
| 0 mol% Bi | 85 | 118 | Hexagonale |
| 1 mol% Bi | 169 | 118 | Tube cylindrique |
| 3 mol% Bi | 154 | 143 | Tube cylindrique |
| 5 mol% Bi | 93 | 97 | Tube cylindrique |
| 7 mol% Bi | 37 | 83 | Tube cylindrique +hexagonale |

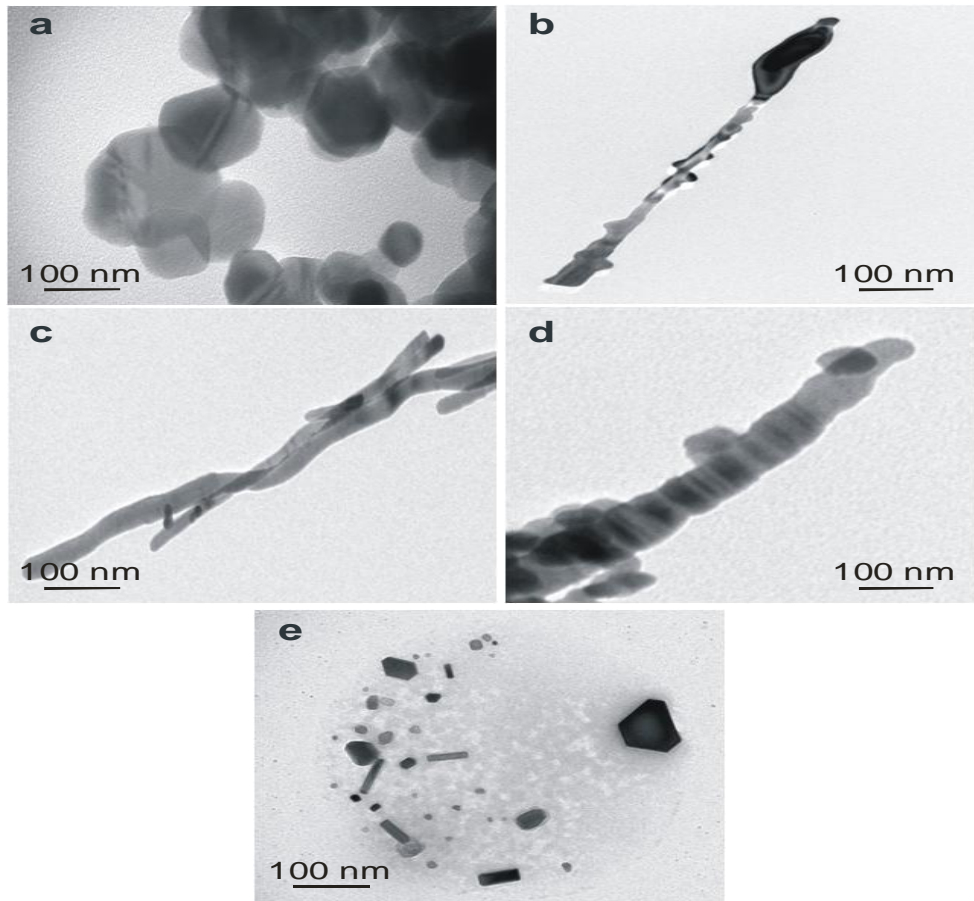


Fig.IV.19 Images obtenues par MET des varistances préparées à partir de nanopoudres de ZnO purs et dopées au Bi: (a): 0% Bi, (b): 1% Bi, (c): 3% Bi, (d): 5% Bi et (e) : 7% Bi

IV.2.4 Caractéristiques électriques $J(E)$

Les mesures électriques $I(V)$ effectuées sur les échantillons de ZnO purs et dopés au Bi et frittés à 1075 °C pendant 15 minutes dans un four conventionnel, sont illustrées dans la figure IV.20. Le résultat commun pour toutes les varistances obtenues est le comportement non-ohmique des caractéristiques $J(E)$.

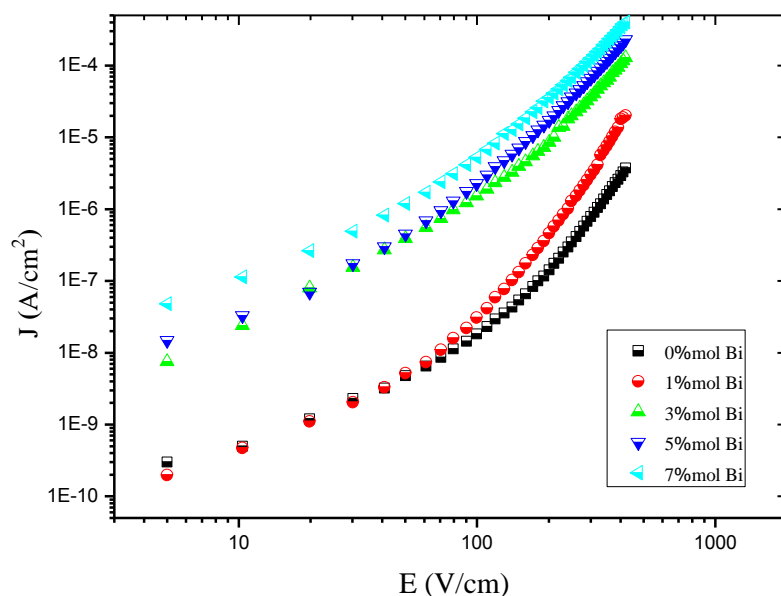


Fig.IV.20 Caractéristiques $J(E)$ des varistances binaires Zn-Bi en fonction de la concentration en Bi.

Les courbes sont tracées dans une échelle logarithmique (Fig.IV.20) afin de déterminer le coefficient de la non-linéarité α . On voit clairement que la densité de courant J dans la région non linéaire augmente fortement lorsque la concentration de Bi augmente.

Tab.IV.10 Paramètres électriques des varistances de ZnO pur et dopé au Bi

| Varistance Zn % Bi-O | Tension de seuil V_B (V/cm) | coefficient α |
|-------------------------|----------------------------------|----------------------|
| 0 mol% Bi | 1367 | 5.56 |
| 1 mol% Bi | 1435 | 15.65 |
| 3 mol% Bi | 1641 | 17.32 |
| 5 mol% Bi | 1773 | 23.25 |
| 7 mol% Bi | 1901 | 29.18 |

Ainsi, la densité de courant J dépend de la taille des particules et le nombre de joints de grains. Compte tenu de la tension de seuil V_B , les valeurs mesurées indiquent qu'elles varient dans une large gamme entre 13673 V/cm et 1901 V/cm (Tab.IV.10). On remarque que V_B augmente avec l'augmentation de la concentration de Bi, la valeur maximale est obtenue pour 7% mol Bi, c'est évidemment en raison de l'augmentation du nombre de grains et des tailles

de particules de la poudre initiale. Sachons que les petits grains conduisent à une diminution du champ électrique dans les joints de grains [192].

Il est clair que les valeurs de V_B augmentent avec l'augmentation de la concentration en Bi, nous avons mesuré la valeur de 1435 V/cm pour Zn-1% Bi-O et 1901 V/cm pour Zn-7% Bi-O à la même température de frittage (1075 ° C).

Les propriétés électriques des varistances sont étroitement corrélées à l'homogénéité de la granulométrie et de la répartition et des caractéristiques des joints de grains, c'est-à-dire la distribution homogène du Bi dans la microstructure.

La figure IV.21 montre que la tension de seuil V_B augmente lorsque la taille des grains diminue. Le résultat le plus important est que nous pouvons relier la tension de seuil à la taille des grains. La réduction de la taille des particules de la poudre entraîne la diminution de la taille des grains du Zn% Bi-O.

Concernant le coefficient α , on remarque que les valeurs augmentent avec l'augmentation de la concentration en Bi jusqu'à 29,18 pour 7% Bi comme indiqué dans le tableau IV.10. On voit donc que α augmente avec l'augmentation du nombre de grains et de la taille des particules. Les résultats de cette étude démontrent également que l'échantillon dopé avec 7% molaire de Bi possède un effet de varistance très important avec de meilleures caractéristiques ($V_B = 1901$ V/ cm et $\alpha = 29,18$).

En conclusion nous pouvons dire que l'introduction du bismuth même en faible quantité est nécessaire pour obtenir une tension de seuil élevée et un comportement de non-linéarité significatif.

Dans la figure IV.21a, nous avons considéré un grain latéral comme un nœud du maillage primaire correspondant à une cellule d'un maillage polyédrique. Ces nœuds pourraient être considérés comme les germes générateurs de la structure des grains résultante. Les joints de grains sont représentés par les interfaces généralement non planes entre les cellules polyédriques voisines. La figure IV.21b donne un circuit équivalent avec un modèle électrique pour les différentes topologies de structures de grains correspondant à deux dopants différents. Le dopant à 7% mol donne la meilleure valeur en terme de tension de seuil V_B et de coefficient de non linéarité α .

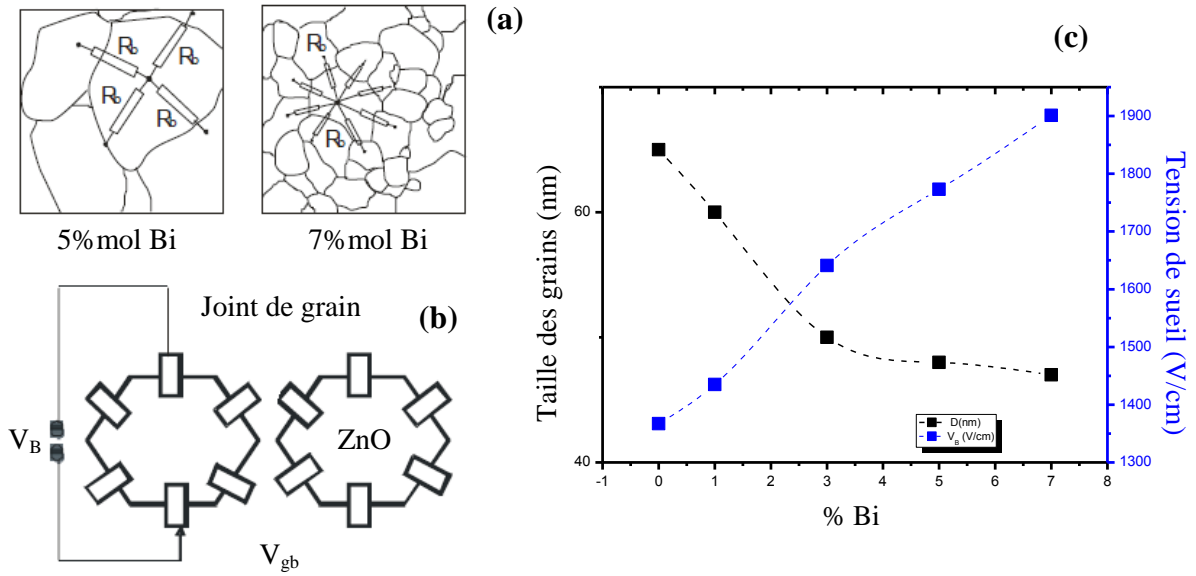


Fig.IV.21 (a) : Distributions du courant électrique dans les grains de ZnO, (b) : Représentation d'un circuit électrique équivalent d'un joint de grain selon l'équation $\mathbf{J} = \mathbf{KE}^a$, (c) : Variation de la taille des grains D et de la tension de seuil V_B en fonction du dopage Bi.

IV.3 Effet de la température de frittage sur les propriétés des varistances à base de ZnO

IV.3.1 Caractérisation structurale par DRX

Afin de connaître l'influence de la température de frittage sur les propriétés des varistances de ZnO dopé au bismuth, nous avons choisi la concentration 1% mol et les températures : 650 °C, 730 °C, 800 °C et 900 °C pour une durée de frittage de 20 min. Le choix de cette concentration est lié à la taille des grains très fine qu'elle a permis d'obtenir selon l'étude précédente. Les échantillons sont ensuite analysés par la diffraction des rayons X. Les spectres de DRX obtenus sont présentés dans la figure IV.22, où on remarque que la largeur des raies à mi-hauteur diminue et l'intensité des pics augmente quand la température de frittage augmente, ce qui signifie que les grains des poudres grossissent quand la température de frittage augmente.

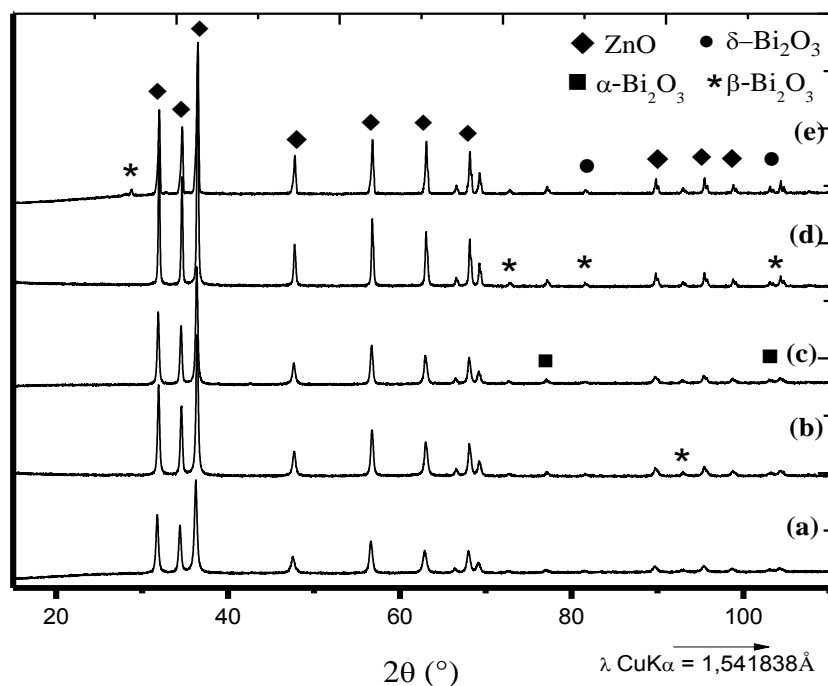


Fig.IV.22 Spectres DRX des varistances de : (a) ; ZnO pur, et dopé à 1% mol Bi et frittées à : (b) : T = 650°C, (c) : T = 730°C, (d) : T = 800°C et (e) : T = 900°C.

Il faut toutefois remarquer qu'on a quasiment les mêmes positions (2θ) des différents pics (hkl) pour les poudres ZnO pure et celles dopées à 1% Bi pour les températures 650°C, 730°C et 800°C (Tab IV.11), ce qui est synonyme d'une structure où les atomes de Bi viennent se

placer en sites substitutionnels ou en site interstitiels, c'est-à-dire qu'on est en présence d'une solution solide. Par contre il est à noter qu'on a décelé des pics supplémentaires qui seraient liés à la présence de phases liées au Bi (β - Bi_2O_3) qui apparaissent pour les températures 800°C et 900°C. Pour ces températures, les pics donnant la structure Würtzite ne sont presque pas déplacés.

En ce qui concerne la cristallinité on a enregistré une différence quant à l'intensité des pics, ce qui indique que les poudres dopées présentent une qualité cristalline moins bonne que celle de ZnO pur et cela pour toutes les températures de frittage.

Tab. IV.11 Analyses structurales par DRX

| T_f (°C) | hkl | θ (°) | Δ (2 Θ) (rad) | D (nm) | D_{moy} (nm) |
|------------|-----|--------------|------------------------------|--------|-----------------------|
| 650 | 100 | 15.975 | 0.00234 | 59.00 | 56.92 |
| | 002 | 17.31 | 0.00238 | 58.30 | |
| | 101 | 18.21 | 0.00261 | 53.16 | |
| 730 | 100 | 15.935 | 0.00230 | 60.33 | 58.92 |
| | 002 | 17.265 | 0.00232 | 59.81 | |
| | 101 | 18.21 | 0.00248 | 55.95 | |
| 800 | 100 | 15.975 | 0.00182 | 76.24 | 75.20 |
| | 002 | 17.31 | 0.00180 | 77.09 | |
| | 101 | 18.26 | 0.00192 | 72.27 | |
| 900 | 100 | 16.005 | 0.00218 | 63.65 | 63.75 |
| | 002 | 17.31 | 0.00217 | 63.94 | |
| | 101 | 18.26 | 0.00218 | 63.65 | |
| 1000 | 100 | 16.065 | 0.00281 | 49.34 | 50.57 |
| | 002 | 17.435 | 0.00268 | 51.68 | |
| | 101 | 18.345 | 0.00273 | 50.69 | |

Notre étude étant liée à la détermination de l'effet de la température de frittage, les spectres montrés sur la figure IV.22 indique qu'il y a un effet de taille des grains puisque on remarque une largeur des pics différentes quant à la température de frittage, chose qui sera mise en évidence à partir du calcul de la taille des grains (Fig. IV.23), qui représente le deuxième paramètre pouvant être déterminé à partir des résultats de DRX et calculé par la

formule de Scherrer, dont les résultats sont regroupés dans le tableau IV.11, où on a représenté le calcul de la moyenne effectuée sur les trois pics les plus importants (plans réticulaires les plus denses).

Cependant il est important de souligner que cette formule ne donne pas la taille exacte des grains, comme cela a été l'objet de plusieurs critiques, mais peut toutefois être utilisée à titre de comparaison entre les différents échantillons.

A partir des courbes donnant la taille des grains, la première remarque importante à faire est que les poudres obtenues sont toutes de taille nanométrique.

On peut dire que la taille des grains augmente quand la température de frittage augmente, elle atteint un maximum ($D = 75.20$ nm) pour la température de frittage de 800°C puis diminue pour les températures de frittage les plus élevées. Il faudra noter cependant que cette taille garde toujours une dimension nanométrique.

Le seul paramètre pouvant intervenir pour expliquer ce phénomène n'est autre que la phase Bi_2O_3 apparue pour les températures 800°C et 900°C , où son apparition, d'après cette constatation commence juste après 730°C . Pour une explication plus détaillée, c'est-à-dire comment cette phase contribue à la diminution de la taille des grains, on peut dire que la phase vient se placer aux joints des grains entraînant la compression de ceux-ci, ou que l'apparition de cette phase ralentit la germination et la croissance des grains et par suite leur taille.

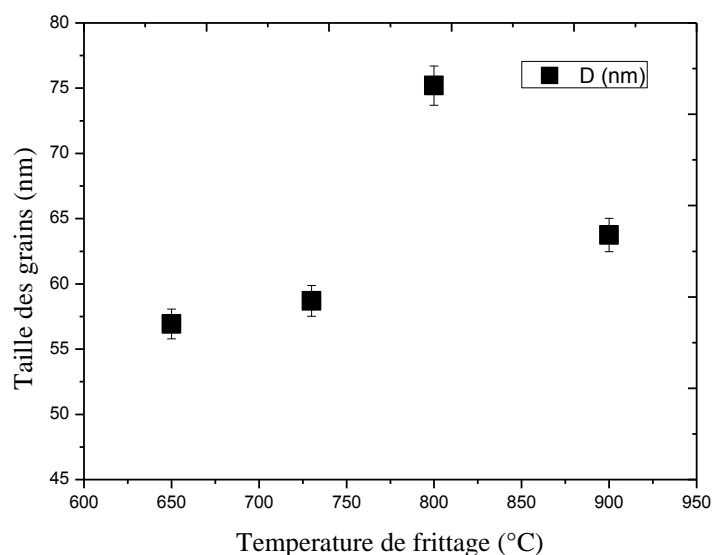


Fig.IV.23 Influence de la température de frittage sur l'évolution de la taille des grains

IV.3.2 Aspect externe des pastilles

Un seul paramètre est à mettre en évidence quant à l'aspect externe (vue à l'œil nu), c'est la couleur, que ce soit pour les poudres ou les pastilles et une déformation pour les pastilles après leur frittage.

En ce qui concerne nos échantillons on remarque (Fig.IV.23a) que la couleur des pastilles change en fonction de la température, elle passe du gris-blanc au vert, donc il y a un assombrissement dès que la température dépasse 800°C. D'autre part, on observe une déformation pour les pastilles frittées à haute températures pour 800°C et 900°C au cours du refroidissement (Fig.IV.24b), cette constatation nécessite d'autres caractérisations, optique en particulier, pour pouvoir donner une explication plausible.

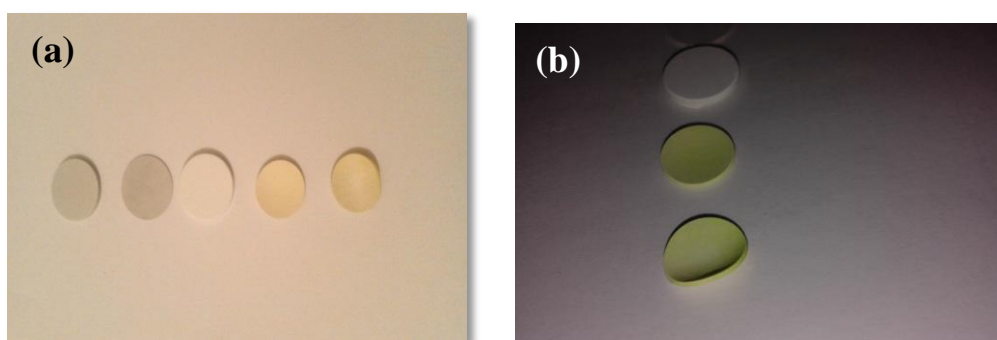


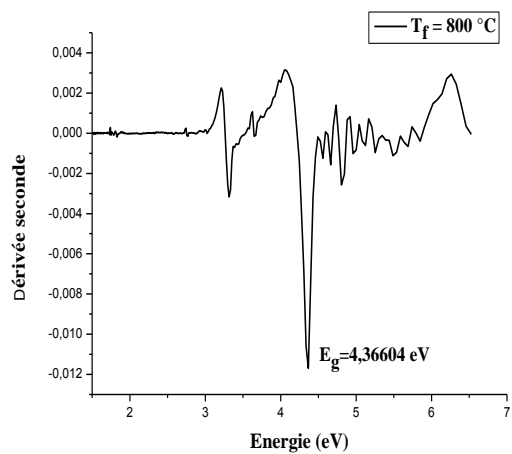
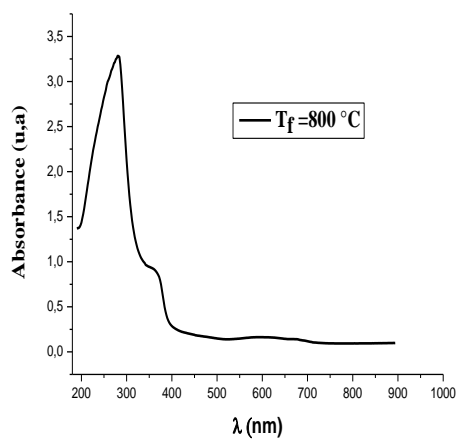
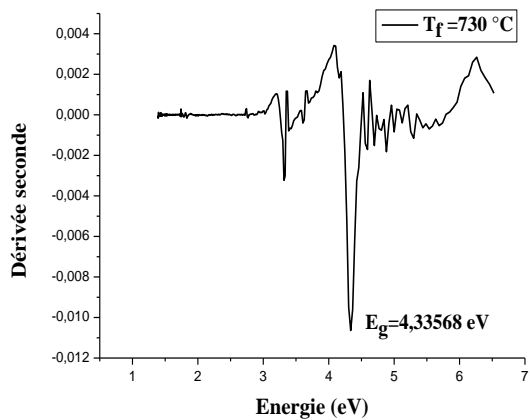
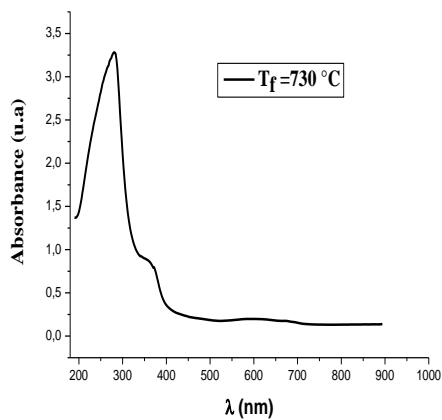
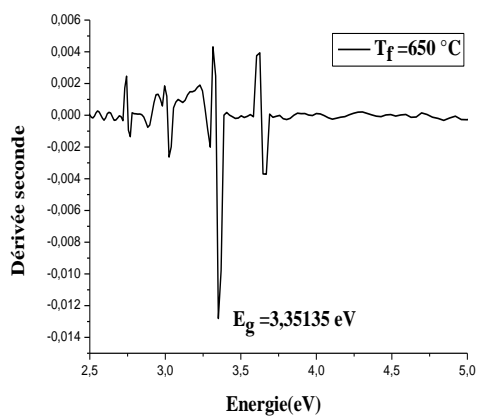
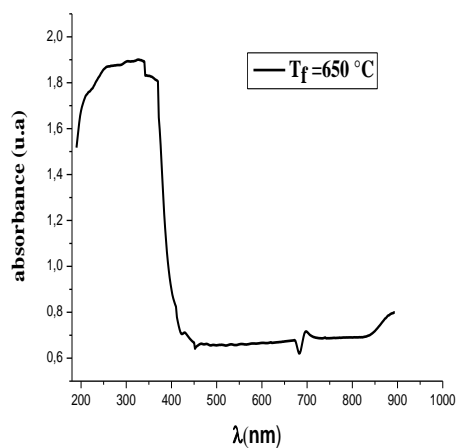
Fig.IV.24 (a) : couleur des pastilles, (b) : déformation mécanique des pastilles en fonction de la température

Toute fois nous pouvons avancer une explication plus ou moins logique, elle est liée à l'apparition de différentes transformations de phase du système Bi_2O_3 .

A cela on peut rajouter l'apparition de la phase liquide β qui se manifeste pour les températures 800°C et 900°C (Voir Fig.II.15 - ChapII-) sous forme d'une trace due à son évaporation.

IV.3.3 Caractérisation spectroscopique par UV-Visible

La figure IV.25 présente les spectres d'absorbance ainsi que les courbes de dérivée seconde des pastilles à base de ZnO dopé avec 1% mol Bi pour différentes températures de frittage : 650°C, 730°C, 800 °C et 900 °C.



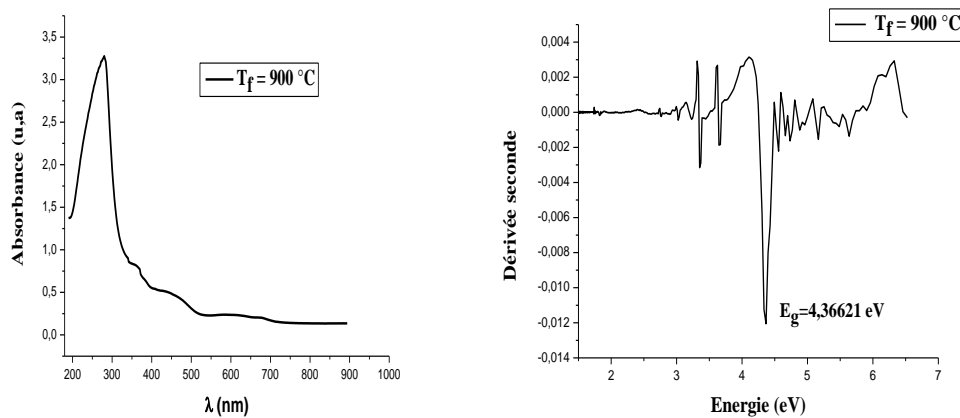


Fig.IV.25 Spectres d'absorption et courbes de la dérivée seconde des pastilles à base de ZnO dopé à 1% Bi pour différentes températures de frittage

Il est de coutume de déterminer le gap optique du matériau étudié en traçant la tangente passant par ce franc d'absorption, chose qui induit souvent en erreur à cause du traçage de la tangente, qui peut varier d'une personne à une autre. Il existe cependant une méthode plus précise, c'est la dérivée seconde de l'absorbance où le pic donnant la valeur du gap optique est très bien indiqué. Les spectres des dérivées secondes sont montrés sur les figures IV.25. Nous avons pu donc déterminer avec exactitude les énergies des gaps optiques de chaque échantillon.

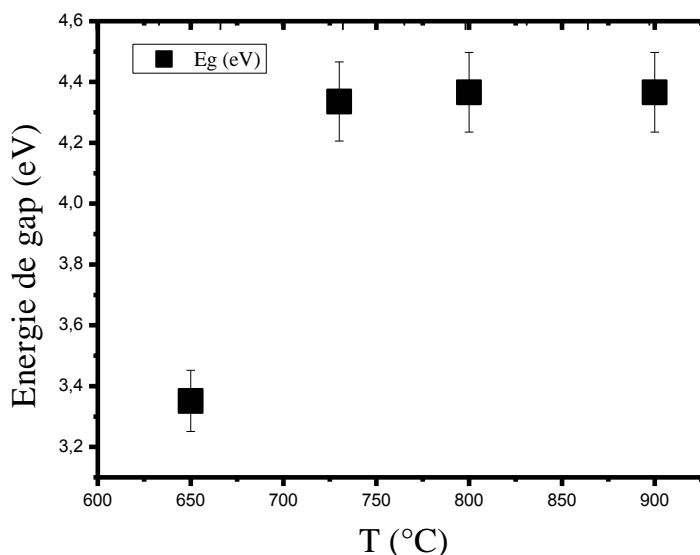


Fig.IV.26 Variation de E_g en fonction de la température de frittage.

La variation du gap (E_g) en fonction de la température de frittage est indiquée sur la figure IV.26, où on remarque que E_g possède une valeur proche de ZnO pur à la température ambiante pour la température de frittage de 650 °C, puis augmente brusquement pour la température de frittage de 730 °C, ce qui donne une valeur de E_g égale à environ 4,33 eV pour se stabiliser ensuite pour le reste des températures.

On note donc que le matériau devient plus isolant pour les températures de frittage les plus élevées, c'est-à-dire que le matériau acquiert un caractère céramique, plus adapté pour la fabrication des varistances. Il est recommandé donc de choisir des températures de frittage supérieures à 730 °C pour la fabrication de varistances de meilleure qualité.

IV.3.4 Observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microstructure des pastilles frittées a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). La figure IV.27 montre des images MEB de varistances à base de ZnO pur et dopé au Bi à 1% mol et frittées à différentes températures pendant 15 min.

La première constatation à faire est que les images montrent des particules uniformément réparties en conservant la même structure. De plus, nous confirmons que la phase riche en Bi est responsable d'une densification accrue au stade initial du frittage [123, 124].

Pour chaque température, de nombreuses phases ont été observées dans la microstructure des varistances binaires frittées Zn 1%mol Bi-O obtenues à partir de nanopoudres (Fig.IV.27 a, IV.27 b, IV.27 c et IV.27 d). La croissance rapide des particules de ces phases pendant le frittage et le processus de refroidissement aux joints de grains, comme il a été montré, a un effet souhaitable sur les caractéristiques de la double barrière de Schottky. Cependant, W. Onreabroy et al. [73] ont démontré la formation de points triples entre les grains de la matrice ZnO contenant des cristallites pouvant être identifiées comme β -Bi₂O₃ tétragonale, γ -Bi₂O₃ cubique et δ -Bi₂O₃. Nous observons le même comportement sur la figure IV.27

Les images de la figure IV.27 montrent également que la croissance des grains de ZnO est favorisée par le dopage Bi₂O₃. La répartition des différentes phases est bien indiquée sur la figure IV.27. La relation entre la transformation de la phase lors du frittage des varistances et la taille des grains est recommandée dans cette étude. On peut voir sur la figure IV.26 que les phases apparues sont uniformément réparties dans la varistance pour chaque température.

À partir de la figure IV.28, nous avons enregistré la taille moyenne des particules des phases pendant le frittage des pastilles: 123 nm pour l'échantillon de 1% de Bi fritté à 650°C, 53 nm pour 1% de Bi fritté à 730°C et 95 nm à 800°C et 120 nm pour 1% de Bi fritté à 900°C, respectivement.

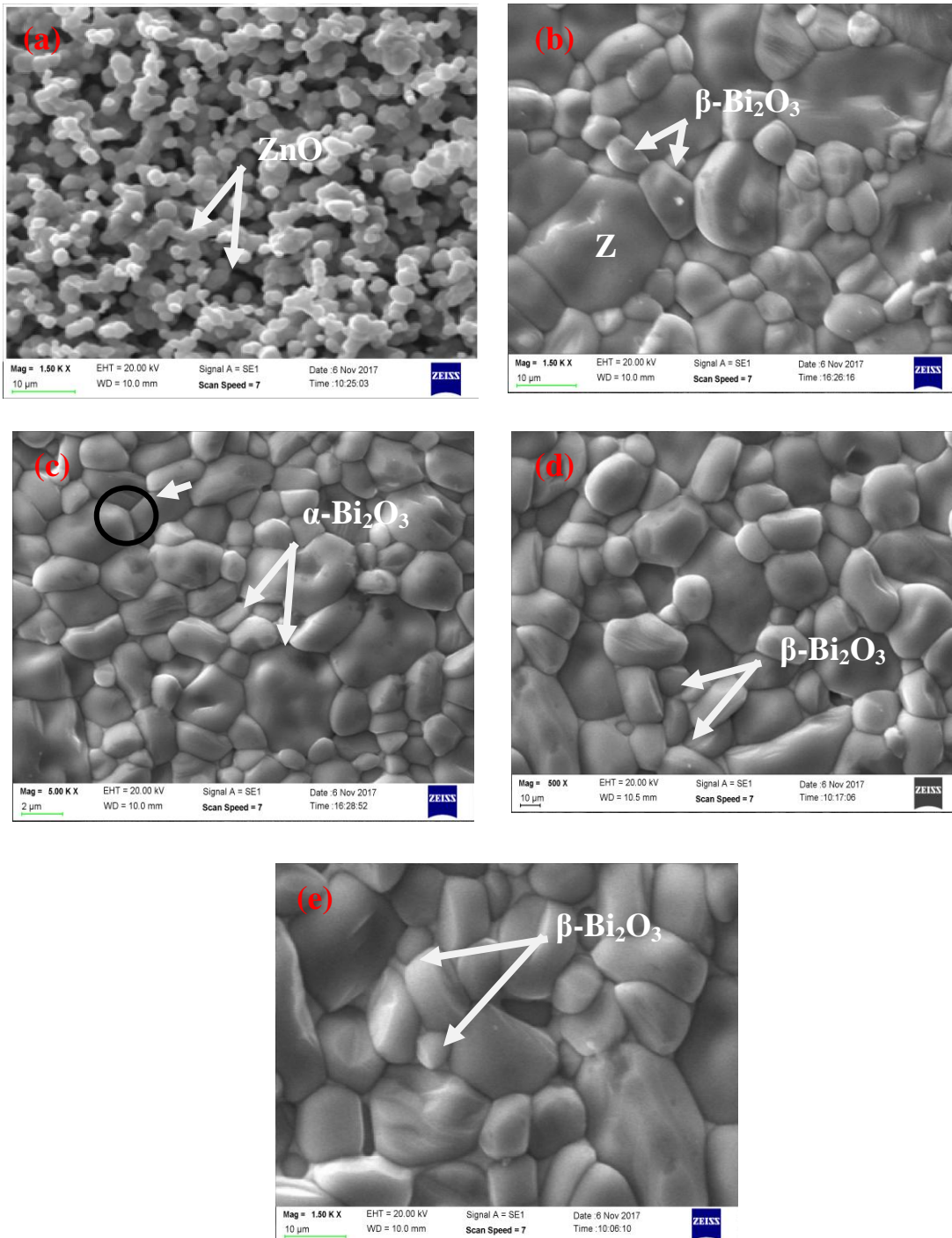


Fig.IV.27 Images MEB des varistances de ZnO pur et dopé 1% mol Bi pour différentes températures de frittage, (a) ; ZnO pur, (b) : T = 650°C, (c) : T = 730°C, (d) : T = 800°C (e) et T = 900 °C. Z ≡ grains de ZnO, et T ≡ point triple

En comparant les figures IV.27 et IV.28 il est possible de déduire l'effet de la transformation de phase, due à l'augmentation de la température de frittage, sur la granulométrie des pastilles: Il est bien visible que la petite taille de α -Bi₂O₃ et β -Bi₂O₃ est à

l'origine de l'augmentation de la taille des grains et que, d'autre part, la phase β - Bi_2O_3 à la température de 650°C et la phase δ - Bi_2O_3 à 900°C réduisent la taille, cela confirme l'explication donnée précédemment, ce qui stipule que la plus grande taille de phase placée dans les joints de grains les presse et réduit leur taille.

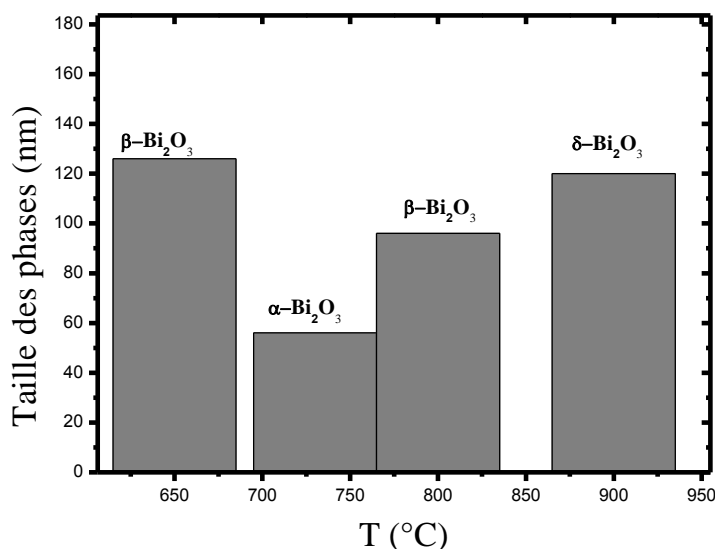


Fig.IV.28 Distribution de la taille des phases pour les varistances à base de ZnO dopé au Bi en fonction de la température de frittage.

IV.3.5 Caractérisation par Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) permet de rendre compte de deux paramètres importants concernant les nanocristaux de ZnO, que ce soit en couche mince ou sous forme de nanopoudre; la rugosité de la surface, calculée directement par le logiciel accompagnant le banc d'AFM ou les images à 2D donnant la morphologie du produit analysé.

La Figure IV.29 montre les images AFM bidimensionnelles (2D) des surfaces de varistance ZnO frittées à différentes températures. En première constatation, on remarque que, tous les échantillons présentent un ensemble de grains agglomérés et répartis d'une manière homogène et continue sans fissures. Les images montrent également d'une façon claire la présence de joints de grains et de phases secondaires pour les échantillons frittés (Fig. IV.29b, c, d et e). Les mêmes observations ont été confirmées précédemment par les images MET et MEB. L'analyse par AFM fournit en outre des informations importantes telles que: la rugosité moyenne de la surface (RMS) dont les valeurs sont résumées dans le tableau IV.12.

En ce qui concerne nos pastilles nous avons enregistré une rugosité égale à 26 nm pour le ZnO pur et une valeur moyenne autour de 10 nm pour le ZnO dopé (Tab. IV.12).

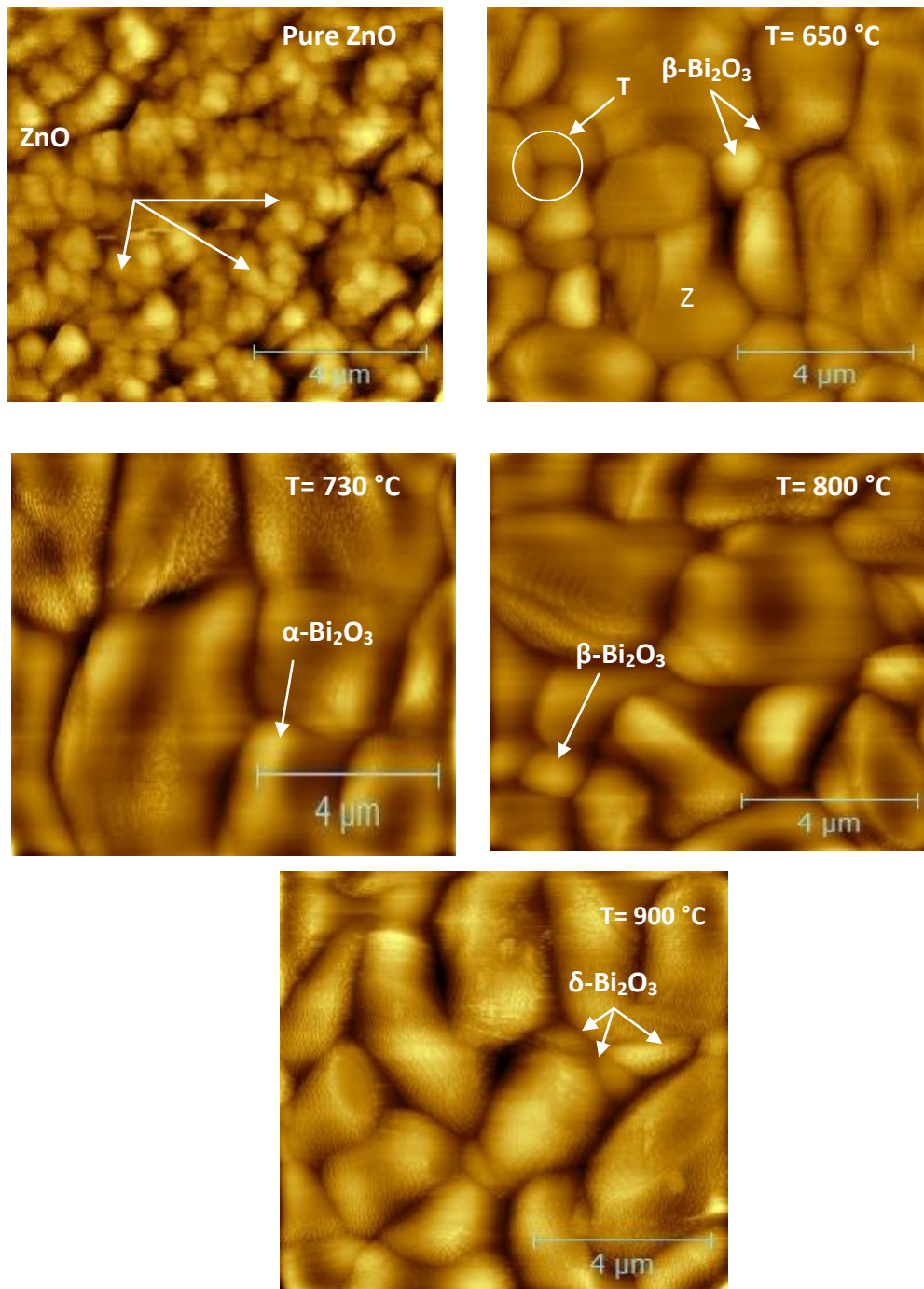


Fig.IV.29 Images AFM (2D) des varistances à base de ZnO pur et dopé à 1%mol Bi pour différentes températures de frittage. Z ≡ grains de ZnO, et T ≡ point triple

Tab.IV.12 Taille des grains et rugosité de la surface des varistances de ZnO pur et frittées à différentes températures

| Echantillons | ZnO dopé 1%mol Bi | | | | |
|------------------------|-------------------|------|-------|------|------|
| | ZnO pur | 650 | 730 | 800 | 900 |
| T (°C) | | | | | |
| Taille des grains (nm) | 325 | 123 | 187 | 125 | 98 |
| Rugosité (nm) | 26 ±2 | 17±2 | 18 ±2 | 7 ±2 | 6 ±2 |

Les analyses effectuées ont également montré que pour le ZnO pur, les grains plus gros sont associés à un degré de rugosité de surface plus élevé que les échantillons frittés, et la surface des varistances frittées devient de plus en plus lisse et uniforme à mesure que la température augmente. Dans ce cas, nous pouvons dire que les grains de la matrice ZnO contiennent des cristallites qui peuvent être indexées sur les différentes phases de transition. La micrographie d'une varistance ZnO frittée à 730°C montre également que cette varistance possède une structure granulaire moins dense. On peut dire que la morphologie de surface de nos varistances dépend donc fortement de la température.

En couplant ces résultats de topographie avec l'analyse DRX, on peut dire que certaines améliorations (rugosité + granulométrie) sont obtenues. Pour être plus précis, nous devons démontrer comment les particules sont formées de grains agglomérés. Pour ce faire, il suffit de remarquer que la taille des grains (particules) observée par AFM est beaucoup plus grande que celle obtenue par XRD, ce qui incite à dire que les grains (particules) obtenus par AFM sont en fait un ensemble de cristallites que l'on a calculé par DRX à partir de la formule de Scherer.

IV.3.6 Caractérisation par Spectrophotométrie Infrarouge

Les spectres IR obtenus pour différents échantillons ont été réalisés dans le but de déterminer les différentes liaisons intervenant dans le processus sol-gel et de voir les changements qui peuvent intervenir en fonction de la température de frittage.

La formation de la structure Würtzite de ZnO pour les nanopoudres de ZnBiO a été également confirmée par l'analyse des spectres obtenus par spectrophotométrie Infrarouge pour les différentes températures de frittage. Les mêmes pics de vibration des molécules présentes sont observés pour tous les échantillons : pur, 650 °C, 730 °C, 800 °C et 900 °C (Fig. IV.30).

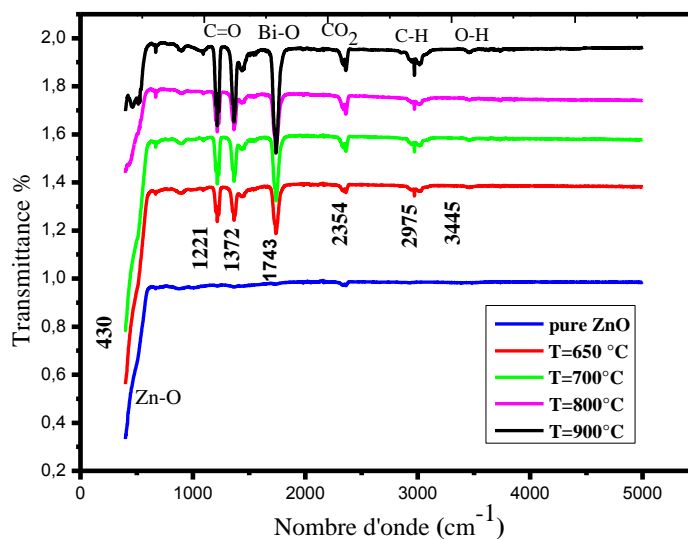


Fig.IV.30 Spectres IR des nanopoudres de ZnO pur et dopé 1% Bi pour différentes température de frittage.

En plus du pic lié à ZnO, les spectres indiquent l'apparition de vibrations liées à des molécules classiques comme indiqués dans la figure IV.30 .

L'intensité des pics est pratiquement la même pour les échantillons obtenus avec les températures 730°C, 800°C et 900°C avec cependant un léger décalage de l'ordre de 10.35 cm^{-1} dans les nombres d'onde. Ceci n'est pas le cas pour l'échantillon à 650°C où tous les pics, à part celui lié à ZnO, sont inexistantes, ce qui indique en toute simplicité qu'à cette température les différentes molécules existantes ne sont pas entrées dans leur état vibrationnel.

Il faut rajouter à cela l'apparition des pics à 1800 cm^{-1} liés à la molécule Bi-O pour toutes les températures, ce qui représente un indice de la formation des différentes phases.

IV.3.7 Caractéristiques électriques E(J)

Les caractéristiques électriques E(J) des varistances fabriquées à partir de poudres dopées à 7%mol Bi pour différentes températures de frittage : 650 °C, 730 °C, 800 °C et 900 °C sont représentés sur la figure IV.31. A partir de ces résultats on remarque une dégradation du comportement non-ohmique avec l'augmentation de la taille des grains.

Les valeurs de α varient entre 11.62 pour la varistance frittée à 800°C qui est liée à une taille de particules de 325 nm et 14.5 pour la varistance frittée à 900°C liée à une taille de particules

de 120 nm .Pour la tension de seuil V_B (V/cm) les résultats indiquent que les valeurs diminuent de 701(V/cm) jusqu'à 360(V/cm) pour les varistances frittées à 730°C et 900°C, respectivement.

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

Concernant la tension de seuil par grain V_{gb} (V), on remarque que les valeurs diminuent avec l'augmentation de la température de frittage ou bien l'augmentation de la taille des grains, elle présente des valeurs qui varient entre 0.32 V et 0.12 V. Le tableau IV.13 résume les résultats concernant les paramètres électriques obtenus.

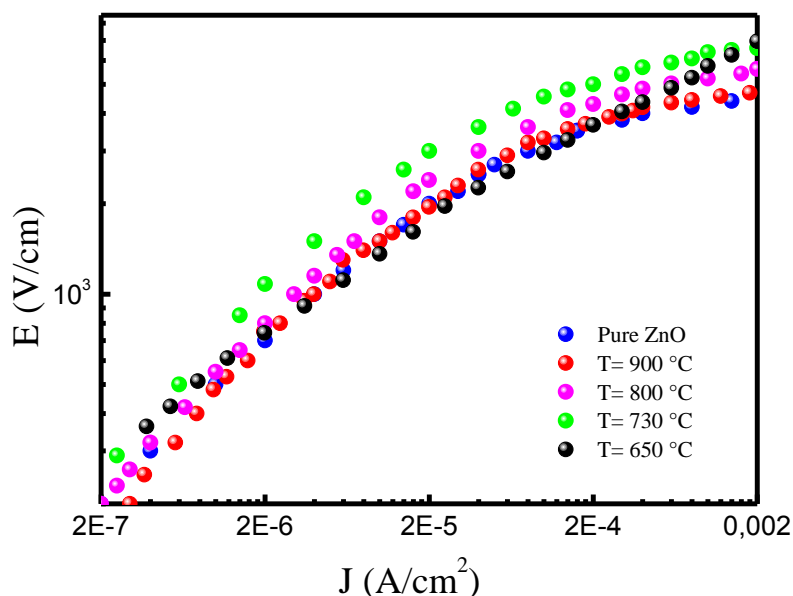


Fig.IV.31 Caractéristiques électriques des varistances de ZnO pur et dopé 7%mol Bi pour différentes températures de frittage.

Tab.IV.13 Paramètres électriques de nanopoudres de ZnO pure et dopées par 7mol% Bi, frittées à différentes température.

| Température de frittage (°C) | ZnO Pur | 650 | 730 | 800 | 900 |
|------------------------------|---------|-------|------|------|------|
| V_B (V/cm) | 242 | 250 | 701 | 580 | 360 |
| coefficient α | 10.26 | 11.21 | 14.5 | 13.2 | 14.5 |
| V_{gb} (V) | 0.32 | 0.26 | 0.25 | 0.15 | 0.12 |

IV.4 Effet de la concentration du chrome sur les propriétés des cellules solaires à base de ZnO

Dans cette partie de notre étude nous présentons les résultats portant sur la caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) pur et dopé par du chrome (Cr) déposées par la technique sol-gel sur des substrats de verre. Une étude structurale, morphologique, optique et électrique des couches sera menée par diverses techniques pour évaluer l'efficacité des couches (produit laboratoire) entant que composants potentiels pour la réalisation de cellules solaires.

IV.4.1 Caractérisation structurale par DRX

La figure IV.31 représente les trois pics les plus denses du spectre de DRX des couches minces de ZnO pure et dopées au Cr pour différentes concentrations : 1.5at%, 2.5at% et 3.5at%, synthétisées par voie sol gel en utilisant la technique dip-coating.

Les spectres obtenus indiquent l'évolution de la largeur et le décalage de chaque pic par rapport à la concentration de Cr, d'où, à partir de ces pics, on peut déterminer l'évolution de la taille des grains et les contraintes, qui nous permettent de déduire les paramètres de la maille (a) et (c).

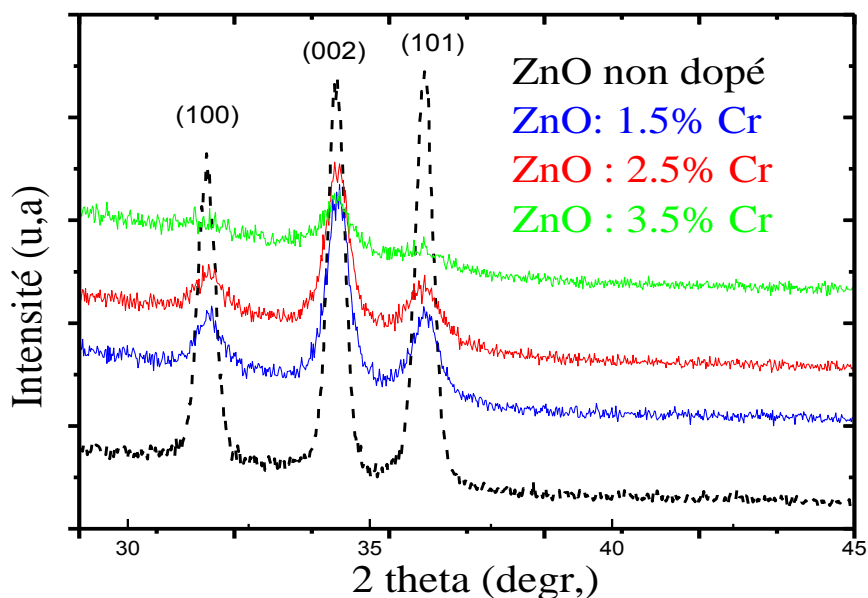


Fig.IV.32 Spectres de diffraction des RX des couches minces de ZnO pure et dopées par Cr : 1.5%, 2.5% et 3.5%.

En ce qui concerne la taille des grains, qui à été calculée à partir de la formule de Scherrer, nous avons trouvé les résultats regroupés dans le tableau IV.14.

Tab.IV.14 Analyses structurales par DRX

| Echantillons | Plan (hkl) | Position du pic $2\theta(^{\circ})$ | β (rad) | Taille des grains : D (nm) | Taille moyenne des grains : Dm (nm) |
|------------------|------------|-------------------------------------|---------------|----------------------------|-------------------------------------|
| ZnO non dopé | (100) | 31.54 | 0.0071 | 20.38 | 17.64 |
| | (002) | 34.4 | 0.0082 | 17.76 | |
| | (101) | 37 | 0.0095 | 15.4 | |
| ZnO dopé 1.5% Cr | (100) | 30.84 | 0.0062 | 23.49 | 15.72 |
| | (002) | 34.28 | 0.0095 | 8.62 | |
| | (101) | 36.1 | 0.0097 | 15.06 | |
| ZnO dopé 2.5% Cr | (100) | 30.52 | 0.0043 | 33.80 | 20.06 |
| | (002) | 34.24 | 0.0103 | 14.14 | |
| | (101) | 36.6 | 0.012 | 12.26 | |
| ZnO dopé 3.5% Cr | (100) | 30.14 | 0.0018 | 80.11 | 37.50 |
| | (002) | 34.2 | 0.0089 | 16.30 | |
| | (101) | 36.8 | 0.0091 | 16.11 | |

La comparaison avec les données du fichier (ASTM-030891) confirme que les couches de ZnO pures et dopées obtenues possèdent toutes la structure hexagonale. Les trois pics correspondant aux plans (100), (002) et (101) situés aux angles 31.54° , 34.4° et 37° indiquent que les couches obtenues ont la structure de ZnO. Il est également remarquable l'absence de phases secondaires après le dopage, qui nous permet d'affirmer que ZnO dopé au Cr jusqu'à une concentration de 3.5% donne des solutions solides, c'est à dire les atomes du Cr se placent en substitution ou en sites interstitiels. D'autre part les différents pics montrent une bonne cristallisation pour ZnO pur qui présente les pics les plus intenses, ce qui veut dire que la cristallinité des couches est meilleure pour ZnO pur que pour ZnO dopé. On rajoute à cela que l'intensité des pics après le dopage diminue, indiquant l'amorphisation des couches avec l'augmentation de la concentration du dopant, ce qui apparait nettement pour la concentration de 3.5% où l'intensité des pics de diffraction diminue drastiquement. On note également un décalage des pics vers les grands angles, qui peut être exprimé par la déformation de la maille élémentaire sous forme de contraintes de compression ou de dilatation, qui dans notre cas sera la compression (contraintes positives) car 2θ se dirige vers les grands angles. Les valeurs sont présentées dans le tableau IV.15.

Tab.IV.15 Paramètres de mailles et microcontraintes

| Echantillons | a_{exp} (Å°) | c_{exp} (Å°) | $\Delta\theta$ (°) | Contraintes (Gpa) |
|--------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|-------------------|
| 0% Cr | 3.261 | 5.213 | 0.028 | 0.001958 |
| 1,5% Cr | 3.232 | 5.225 | 0.04 | 0.002269 |
| 2,5% Cr | 2.246 | 5.227 | 0.17 | 0.002461 |
| 3,5% Cr | 3.243 | 5.232 | 0.08 | 0.002126 |

D'après les résultats précédents il est clair que le dopage au Cr influe sur la taille des grains dont l'évolution est montrée sur la figure IV.33. On constate effectivement que la taille des grains augmente avec l'augmentation de la concentration en Cr, qui s'affiche comme un catalyseur à la croissance des grains. Le phénomène en lui-même nécessite d'autres investigations plus spécialisées pour comprendre le mécanisme.

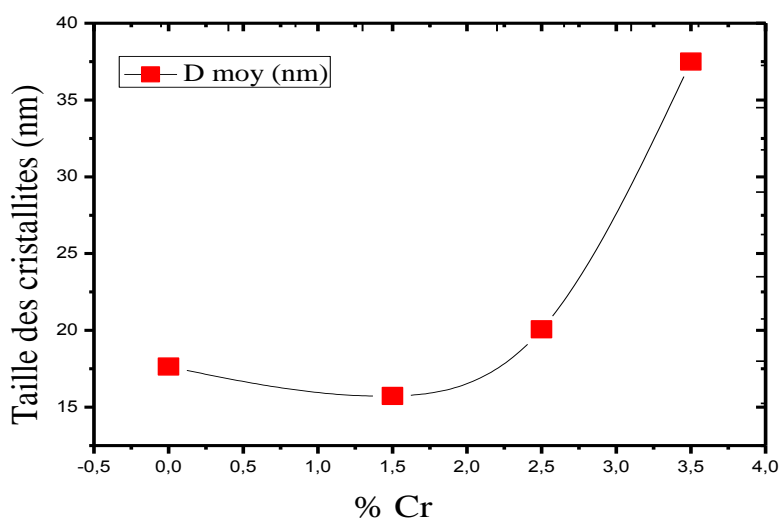


Fig.IV.33 Variation de la taille des grains en fonction de la concentration en Cr

IV.4.2 Caractérisation spectroscopique par UV-VISIBLE

La figure IV.34 montre les spectres de transmission des couches minces de ZnO pure et dopées pour différentes concentrations de dopage en Cr: 1.5%, 2.5%, 3.5% recuites à 500 °C. Les franges d'interférences observées dans les spectres sont dues à la réflexion du rayonnement entre les deux interfaces des couches (Fig. IV.34), ce qui explique clairement l'homogénéité de nos couches et que les surfaces sont lisses et uniforme sauf pour 3.5% Cr où les franges disparaissent entièrement, ce qui confirme l'analyse faite précédemment avec les RX.

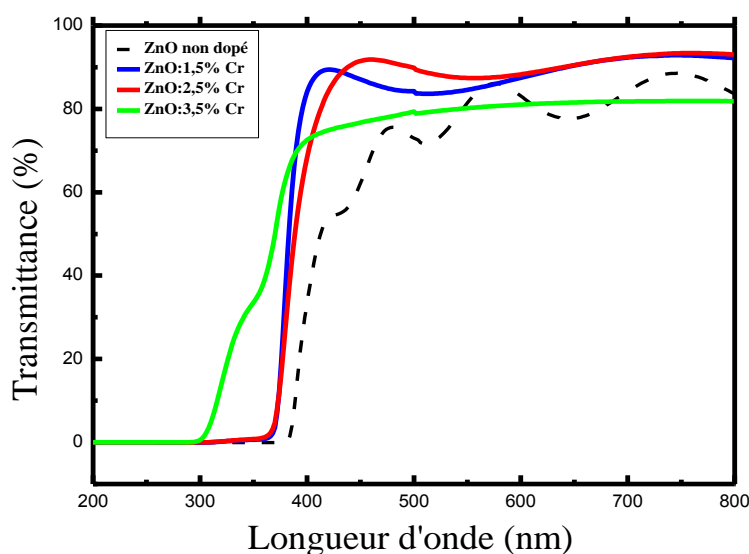


Fig.IV.34 Spectre de transmission des couches minces de ZnO pure et dopées par auCr

Le tableau IV.16 regroupe les valeurs exploitées sur la figure IV.34, on a enregistré une bonne gamme de transmittance qui se trouve entre 78-92%, la meilleure étant obtenue pour la couche de 2.5% Cr avec une valeur de 92%. Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux cellules solaires. La couche à 3.5% Cr représente la plus faible transmission 79%, ce qui est probablement lié à l'augmentation de la taille des grains ainsi qu'à l'homogénéité de la structure. Il est très important de noter, toujours à partir des spectres, que les couches obtenues sont transparentes dans le visible et absorbent dans le proche UV.

Tab.IV.16 Transmittance et gap optique des couches minces de ZnO pure et dopées au Cr.

| Echantillons | Transmittance % | Gap optique (eV) | Epaisseur (nm) |
|--------------|-----------------|------------------|----------------|
| ZnO pur | 89 | 3.18 | 489 |
| 1.5% | 91 | 3.26 | 218 |
| 2.5% | 92 | 3.25 | 242 |
| 3.5% | 78 | 3.23 | 160 |

Pour la détermination du gap optique nous avons tracé les tangentes aux courbes $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ juste au point de changement d'allure et les extrapolées à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (Fig.III.35) [193].

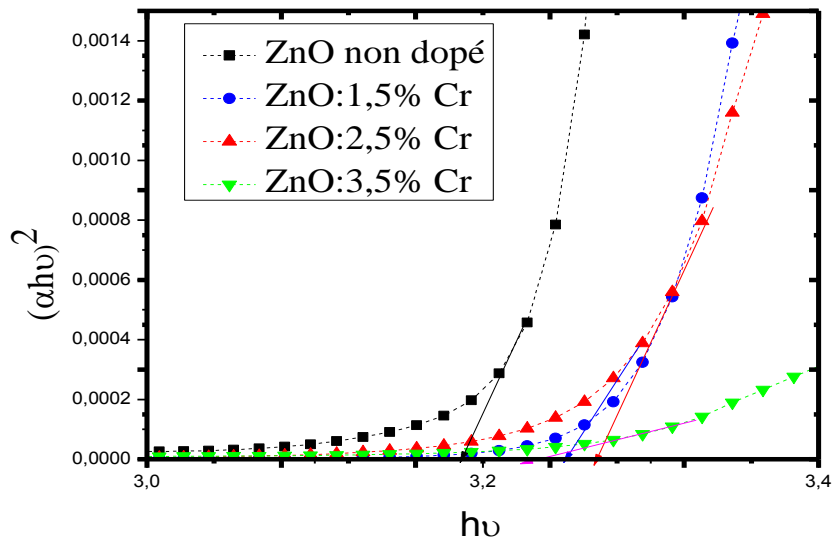


Fig IV.35 Détermination du gap optique des couches minces de ZnO pure et dopées au Cr par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$

La variation du gap optique en fonction de la concentration en Cr est indiquée sur la figure IV.36, où l'on remarque que le gap augmente même pour un faible dopage pour se stabiliser après, quel que soit la concentration du dopage.

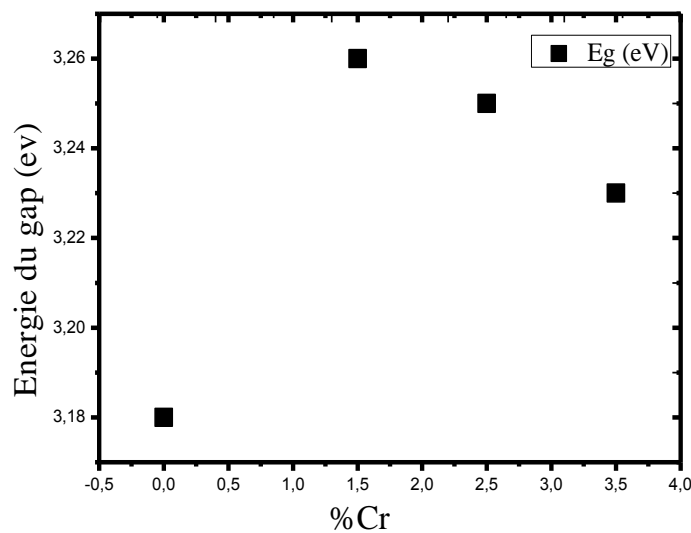


Fig.IV.36 Variation de E_g en fonction de la concentration en Cr

Le calcul de l'épaisseur des films minces a été réalisé à partir des spectres de transmission : les valeurs de l'épaisseur des couches minces de ZnO pures et dopées sont obtenues à partir de la courbe extrapolée des points expérimentaux des spectres de la transmittance de chaque échantillon.

La diminution de l'épaisseur (Fig. IV.37) a pour effet une légère réduction de la transmittance car les couches synthétisées sont épaisses. Par contre, le seuil d'absorption dans ce cas reste inchangé.

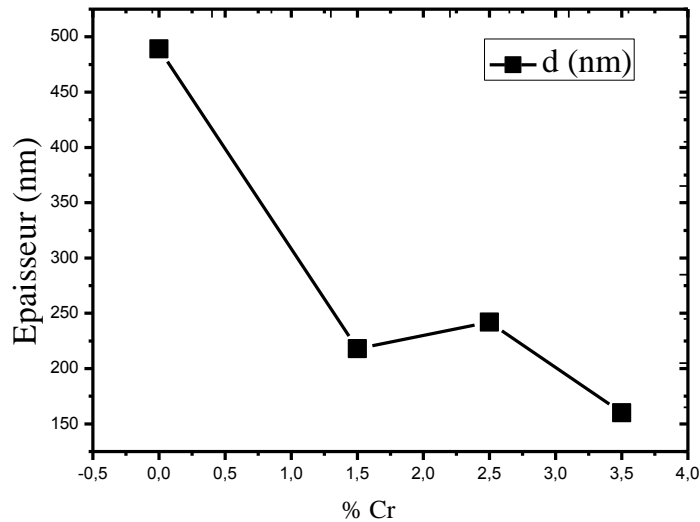


Fig.IV.37 Variation de l'épaisseur en fonction de la concentration de Cr.

Dans la figure IV.38 nous avons essayé d'établir une corrélation entre la variation de l'épaisseur de la couche et celle du gap optique en fonction de la concentration en Cr, et nous avons constaté ce qui suit : une variation en sens inverse jusqu'à 1,5% en Cr puis une variation dans le même sens après la concentration de 2,5%. L'explication que nous proposons est qu'on obtient une bonne couche céramique pour la concentration de 2,5% Cr où nous avons enregistré l'énergie la plus élevée du gap optique, ce qui n'est pas un avantage pour l'obtention d'une bonne cellule solaire, ce qui n'est pas le cas pour les autres concentrations où nous enregistrons une stabilisation de l'énergie du gap. Mais il est un peu tôt de tirer des conclusions quant à la performance de la couche car il faut se fier à d'autres paramètres, électriques précisément, ce que nous allons retrouver plus tard.

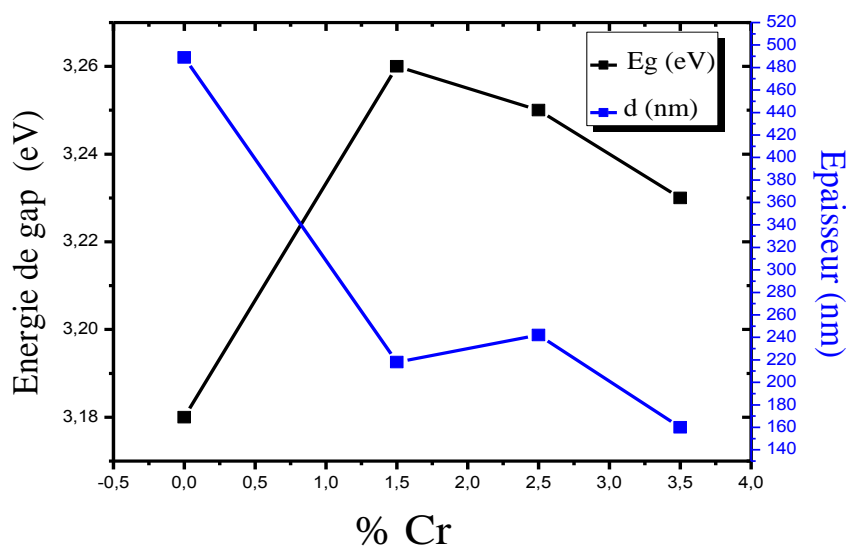


Fig. IV.38 Variation de l'énergie du gap et de l'épaisseur de la couche en fonction de la concentration en Cr

IV.4.3 Morphologie des couches

L'observation par le microscope optique nous a permis dans une première étape de suivre l'évolution superficielle et l'état de surface des échantillons obtenus. Bien que toutes les couches minces soient visuellement semblables, cependant la nature de leurs morphologies et leurs géométries sont très différentes. La figure IV.39 montre l'évolution de la surface des couches minces synthétisées par dip-coating pour différentes concentrations de dopage au Cr : 0% , 1.5% , 2.5% et 3.5% .

Cette observation nous a permis remarquer un changement certain dans la morphologie des couches, mais la microscopie optique est incapable de nous donner une analyse détaillée de ce qui se passe à un niveau microscopique, pour ne pas mentionner l'échelle nanométrique, ce qui est du ressort de la Microscopie Electronique à Balayage, de la Microscopie Electronique en Transmission et aussi de la Microscopie à Force Atomique.

Cependant, pour tirer le maximum d'informations à partir des images de microscopie optique il y a lieu de constater une évolution entre l'image **b** et l'image **c** où on remarque une certaine évolution logique, où il est clair que les segments en blancs se multiplient pour couvrir toute la surface de la couche à 2.5% Cr. Ceci a-t-il un lien avec la conclusion qui sera donnée ultérieurement ? Nous dirons que oui mais sans pouvoir donner plus de détails.

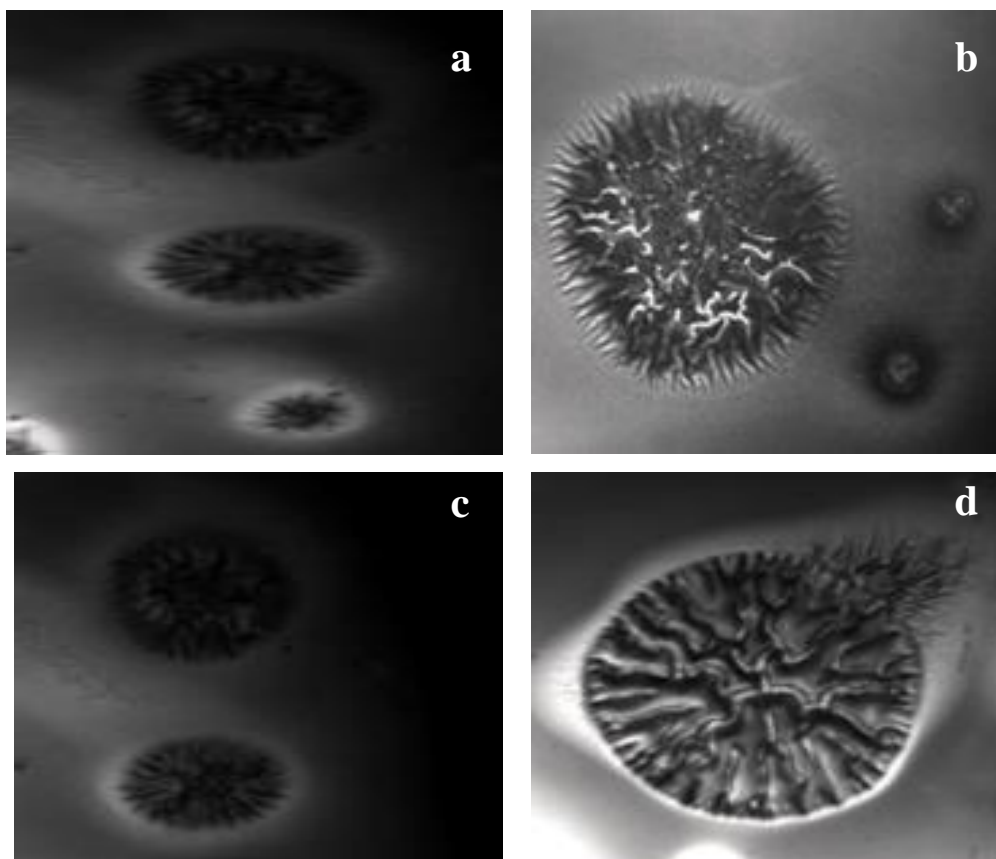


Fig. IV.39 Morphologie vue par microscopie optique des couches minces (a) : ZnO 0% Cr, (b) : 1.5% Cr, (c) : 2.5% Cr et (d) : 3.5% Cr

IV.4.4 Analyse par spectroscopie infrarouge IR

Les couches de ZnO pure et dopées à 1.5%, 2.5% et 3.5% Cr ont été analysées par la spectroscopie infrarouge afin d'identifier les différentes molécules existant dans les couches que nous avons préparées. Les spectres FTIR sont représentés sur la figure IV.40.

Dans ces spectres nous avons identifié les molécules suivantes : C-H apparaissant à la fréquence de 3800 cm^{-1} due à la présence du carbone, impureté qui est omniprésente dans toute opération de synthèse. CO_2 apparaissant à la fréquence de 2360 cm^{-1} due probablement aux conditions de préparation des poudres, qui ne peuvent garantir la non présence du carbone. Cette dernière remarque est également valable pour la molécule asymétrique C-O apparaissant à la fréquence d'environ: 1700 cm^{-1} [194]. La molécule faisant apparaître le Zn est sans doute celle détectée par le pic situé aux environs de 475 cm^{-1} indiquant la vibration de la molécule Zn-O. Il est cependant important de signaler le fait qu'on n'a pas décelé de liaisons faisant intervenir le Cr. Ce qui justifie une fois de plus ce qu'on a confirmé auparavant, c'est-à-dire l'inexistence de phase liée au Cr.

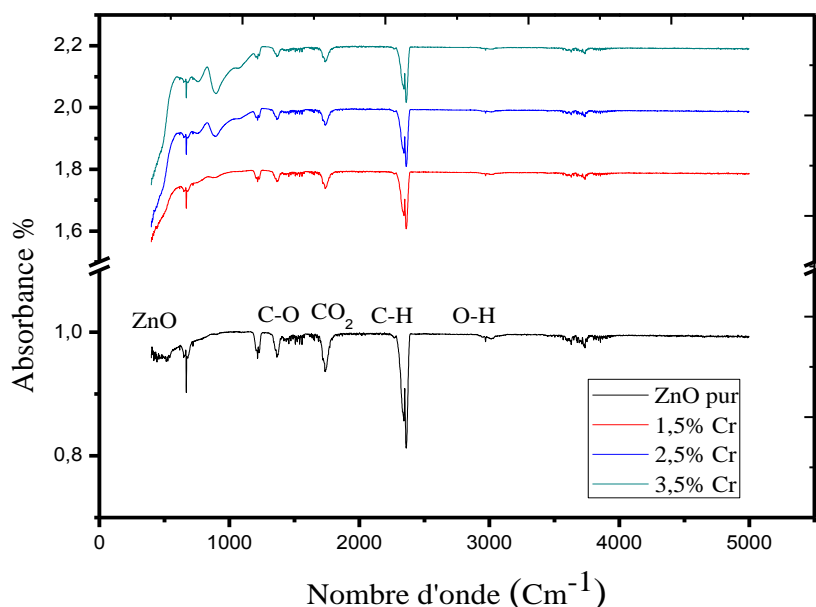


Fig.IV.40 Spectre IR des couches minces de ZnO pure et dopées au Cr

IV.4.5 Caractérisation par MET et MEB

La figure IV.41 montre des images MEB et MET de couches minces de ZnO dopées au Cr pour différentes concentrations : 0%, 1,5%, 2,5% et 3,5%. Les images MEB indiquent la formation de cellules contenant en leur sein des nanofibres pour les couches minces non dopées et dopées. La nouveauté observée dans la structure obtenue est que la formation des fibres est générée à partir du centre de la cellule de ZnO, ce résultat est expliqué en termes de température recuit et de teneur en % Cr déposé à la surface des films minces.

Pour la couche de ZnO pur, il est clair que les nanofibres sont moins compactes à l'intérieur des cellules (Fig. IV.41 (a)). Cependant, les films dopés (Fig. IV.41 b- d) montrent des images où tous les nanofibres sont un genre des tubes entièrement remplis. Nous pouvons interpréter cet effet par l'incorporation de chrome dans la matrice de ZnO.

Premièrement, la couche dopée 1,5% Cr montre que les fibres ne croissent pas clairement dans les cellules, cela peut s'expliquer par le fait que la teneur en dopage du % Cr n'est pas suffisante pour permettre la formation complète des fibres et des fibrilles élémentaires à l'intérieur de la cellule, cependant pour les films minces : 2,5% Cr et 3,5% Cr (Fig.IV.41 c, d), les fibres se sont considérablement développées et occupent toute la surface des cellules à fibres. Il faut noter cependant que les fibres sont amorphes alors que les fibrilles sont cristallisées.

Deuxièmement, Il est important de noter également l'apparition de nano-aiguilles sur toute la surface des fibres de la couche dopée à 3.5% Cr (Fig.IV.41 d). On peut interpréter ce résultat par l'augmentation du dopage au Cr dans la surface de notre couche.

Nous avons également noté que la distribution des nanofibres à la surface des cellules est la suivante : 16% pour le ZnO pur, 25% pour 1,5% Cr, 55% pour 2,5% Cr et 72% pour 3,5% Cr, comme indiqué dans le tableau IV.17. De plus, à partir des tailles de fibres moyennes calculées on note que : la taille des fibres augmente avec l'augmentation du dopage de Cr. Les tailles varient entre 29 et 25 nm. Par conséquent, nous avons concentré notre travail sur les échantillons ayant une distribution homogène de fibres et de nano aiguilles à l'échelle nanométrique avec les couches minces synthétisées, en tenant en compte qu'on obtient la formation de deux structures différentes en termes d'agglomération et de contenu en dopage Cr, la forme en nanofibres et la forme en nanoaiguilles.

Les images MET (Fig. IV.41 e-h) montrent deux structures différentes de films minces de ZnO pur et dopés au Cr synthétisées par dip-coating ; la première présente des nanoparticules clairement dispersées d'une façon quasi homogène, avec une densité appréciable, tandis que la seconde indique un genre de nanotubes avec une dispersion non homogène et une densité plus faible. La même structure a été rapportée par K.S.Choi et al. [195]. La densité de ces nanotube augmente quand la concentration en Cr augmente.

Ainsi, nous avons obtenu un réseau de tubes entre les particules pour la concentration de 3,5% Cr. Les images indiquent également que l'augmentation du % en Cr entraîne une modification des tubes et l'orientation des cristaux de ZnO.

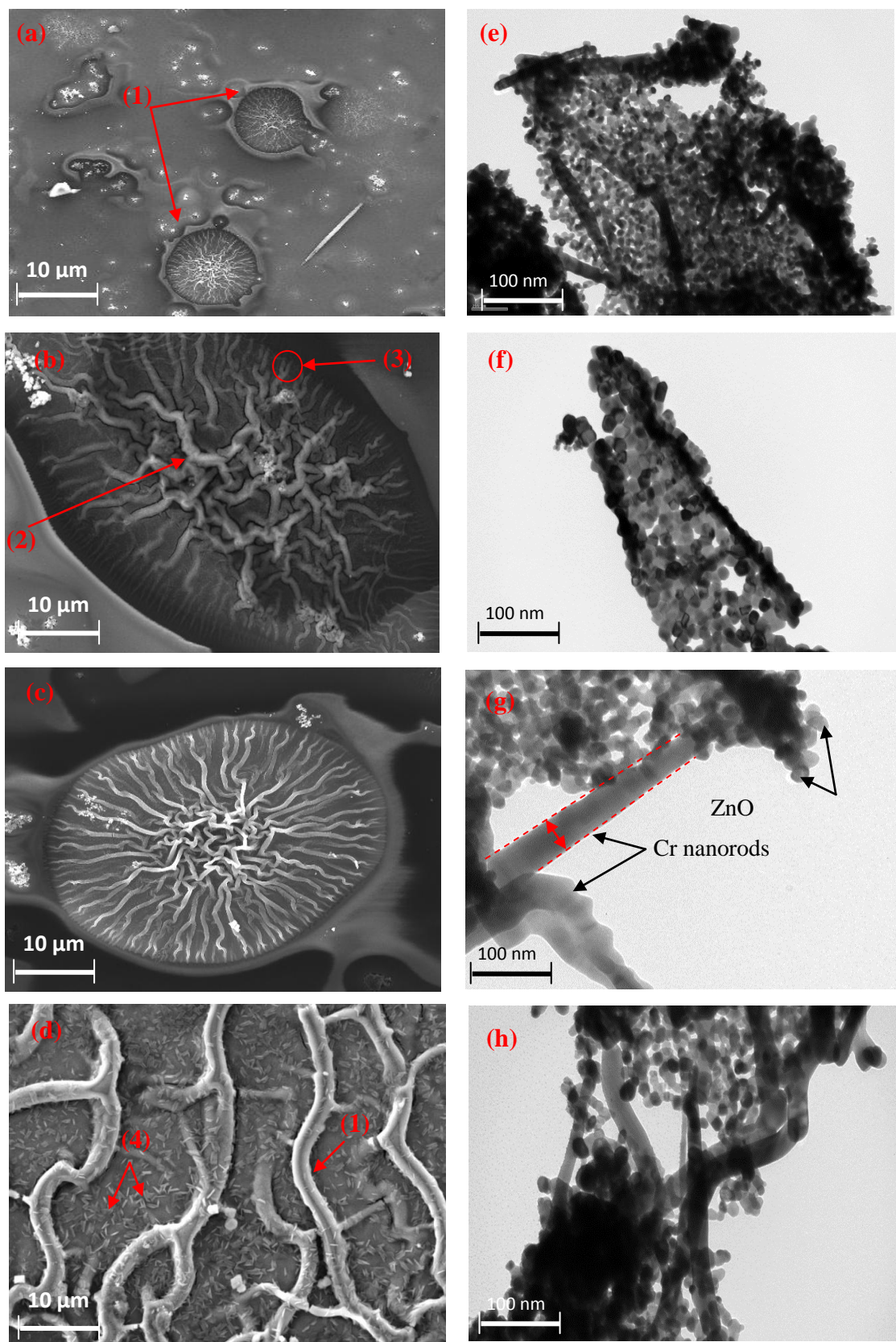


Fig.IV.41 images MEB et MET des couches minces de : ZnO pur (a, e), 1.5% Cr, (b, f), 2.5% (c, g) et 3.5%Cr (d, h). 1: Cellule contenant des nanofibres, 2: Nanofibres, 3: Fibrilles élémentaires, 4 : aiguilles.

Tab.IV.17 Analyse morphologique des couches minces de ZnO pur et dopé au Cr

| Couches | Type des nanoparticules (MEB) | Distribution (%) | Taille des fibres (SEM) (nm) |
|---------|-------------------------------|------------------|------------------------------|
| ZnO Pur | Nano fibres | 16 | 29 |
| 1.5% Cr | Nano fibres | 25 | 24.3 |
| 2.5% Cr | Nano fibres | 55 | 22.6 |
| 3.5% Cr | Nano fibres /nano aiguilles | 72 | 25 |

IV.4.6 Caractérisation électrique

Les mesures électriques nous ont permis d'identifier la nature des porteurs de charge majoritaires dans l'échantillon étudié. En général ZnO est de type n, et cette conductivité est obtenue ou favorisée par le dopage au Cr, afin d'améliorer leur mobilité, conductivité et la densités de porteurs de charges, les résultats des mesures de l'effet Hall sont regroupés dans le tableau IV.18, et sur la figure IV.42, traçant la mobilité en fonction de la concentration en Cr, indique une diminution de la mobilité des porteurs de charge en fonction de la concentration en Cr, ce qui est logique si on se rappelle que la mobilité est plus ou moins freinée, par la présence d'atomes étrangers. L'explication de ce phénomène nous a permis d'étudier plusieurs paramètres tels que la conductivité et le type de dopage.

Tab.IV.18 Caractéristiques électriques par effet Hall des couches de ZnO pure et dopées au Cr

| Nature de la couche | Mobilité [cm^2/Vs] | Conductivité [$1/\Omega.\text{cm}$] | Coefficient de Hall RH [cm^3/c] | Type de dopage | Concentration [cm^2] |
|---------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---|----------------|---------------------------------|
| 0% | 3.795 E+2 | 1.177 E-4 | -3.226 E+6 | n | -5.806 E+7 |
| 1.5% | 1.129 E-1 | 5.646 E-7 | 1.999 E+5 | p | 9.366 E+8 |
| 2.5% | 1.230 E+1 | 1.222 E-5 | 1.006E+6 | p | 1.861 E+8 |
| 3.5% | 8.561 E+0 | 1.344 E-6 | -6.368E+6 | n | -2.941 E+7 |

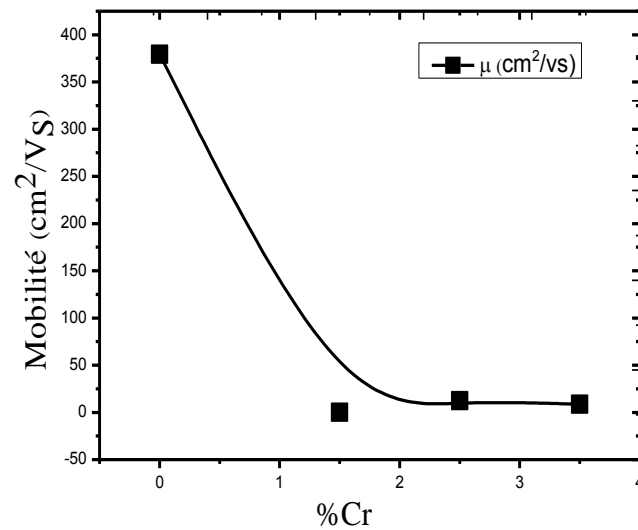


Fig.IV.42 Variation de la mobilité électrique en fonction de la concentration en Cr

IV.4.7 Etude de la cellule solaire de ZnO dopé Cr

Le but de cette partie de l'étude entreprise était la synthèse des couches, leur caractérisation et la réalisation d'une cellule solaire au laboratoire à partir d'électrodes dont l'une est conductrice et transparente de ZnO et l'autre conductrice à base de chrome.

Pour ce faire nous avons donc étudié les caractéristiques électriques des films minces de ZnO dopés au Cr dans le but de la réalisation de l'application réservée à cette étude, qui est en l'occurrence la fabrication au laboratoire d'une cellule solaire à base du matériau synthétisé. Le schéma simplifié de la structure des cellules solaires étudiées est représenté sur la figure Fig.IV.43.

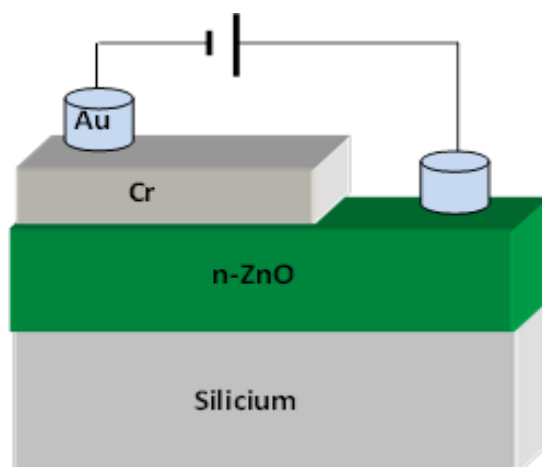


Fig.IV.43 Structure de la cellule solaire à base de ZnO dopé au Cr : 1.5at%, 2.5at% et 3.5at%.

IV.4.8 Paramètres physiques d'une cellule solaire

IV.4.8.1 Mesures électrique I(V)

Le matériau qui compose la cellule est placé entre les deux bornes de la bobine magnétique pour faire les mesures électriques par effet Hall dans le but d'enregistrer la mobilité des porteurs de charge et le type de dopage. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous vers la zone p. Une jonction (dite p-n) est donc formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les deux faces de la cellule, une diode est obtenue. Chacune fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et laisse aussi un trou capable de se mouvoir, engendrant ainsi une paire électron-trou. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel, ce qui engendre un courant électrique circulant de la zone n vers la zone p qu'on enregistre sous forme de courbes I(V) (Fig.IV.44).

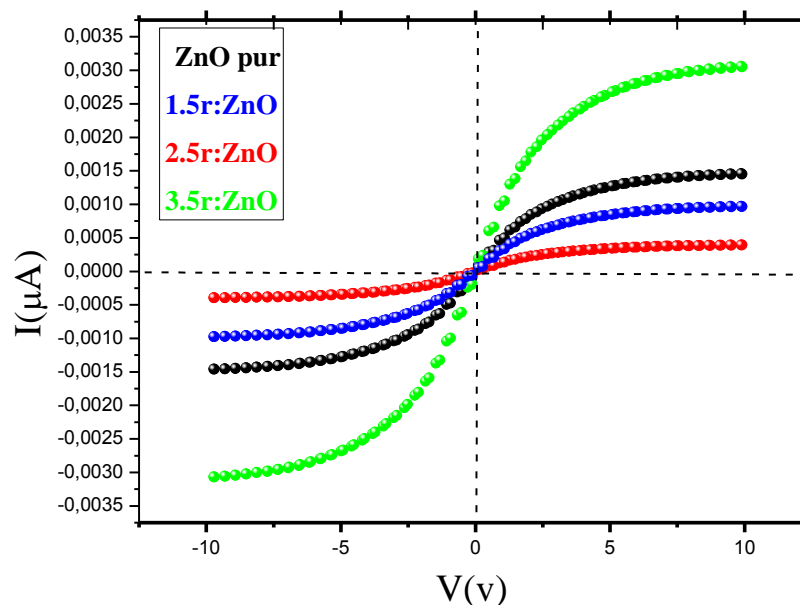


Fig.IV.44 Caractéristiques électriques I(V) de la cellule solaire réalisée à base de ZnO

IV.4.8.2 Détermination du rendement de conversion externe (η) de la cellule

Sur la figure IV.44 nous observons les I(V) des couches minces de ZnO pure et dopées au Cr, elles indiquent un comportement ohmique avec des valeurs nanométriques du courant

électrique. Cependant la couche à 3.5% ne fait presque pas passer de courant, à cause probablement de son caractère amorphe comme nous l'avons indiqué précédemment.

Le tableau IV.19 regroupe les valeurs de la tension maximale et celle en circuit ouvert, où V_{\max} et I_{\max} sont déterminés directement à partir des courbes expérimentales de simulation (Fig. IV.45). En ce qui concerne V_{oc} c'est la tension qui vient juste après la tension zéro et I_{sc} est le courant à $V_{oc} = 0$.

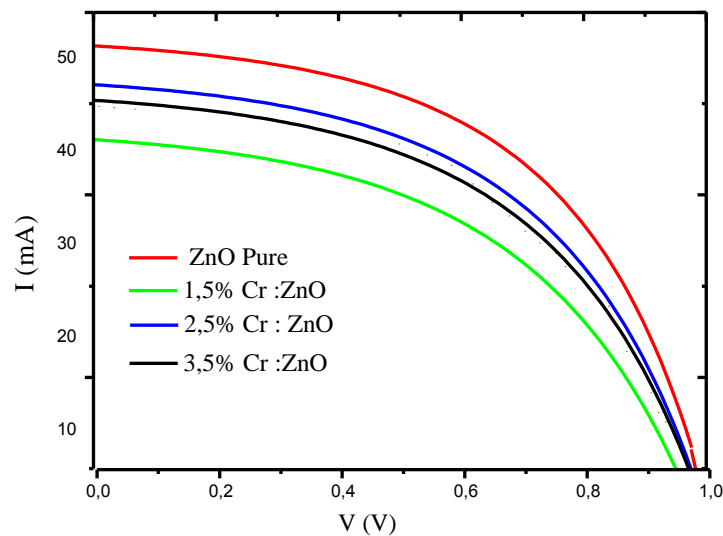


Fig.IV.45 Simulation des caractéristiques $I(V)$ des cellules solaires fabriquées à partir des couches minces de ZnO purs et dopées au Cr : 1.5at%, 2.5at% et 3.5at%.

Tab.IV.19 Les valeurs de la tension maximale et en circuit ouvert de la cellule solaire réalisée.

| ZnO dopé (% Cr) | V_{\max} (V) | V_{oc} (V) |
|-----------------|----------------|--------------|
| 0at% | 0.4 | 0.98 |
| 1.5at% | 0.3 | 0.94 |
| 2.5at% | 0.42 | 0.97 |
| 3.5at% | 0.18 | 0.92 |

Les paramètres essentiels caractérisant les performances des couches sont regroupés dans le tableau suivant :

Tab.IV.20 Les paramètres électriques de la cellule solaire réalisée

| Matériau de la cellule | 0% Cr | 1.5% Cr | 2.5% Cr | 3.5% Cr |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Épaisseur (nm) | 489 | 218 | 242 | 160 |
| Type de la cellule | n | p | p | n |
| Mobilité des électrons ($\text{cm}^2/\text{v.s}$) | 3.795 E+2 | - | - | 8.561 E+0 |
| Mobilité des trous ($\text{cm}^2/\text{v.s}$) | - | 1.129 E-1 | 1.230 E+1 | - |
| Rendement (%) | 24.32 | 7.8 | 22.43 | 7.75 |

La figure IV.46 montre l'influence de l'épaisseur de la couche mince de ZnO pure et dopée au Cr sur le rendement η . Le rendement électrique de conversion de la cellule solaire passe de 24.32% pour ZnO pur à 7.75% pour ZnO dopé à 3.5% Cr. La qualité varie d'une couche à une autre, elle est liée à l'épaisseur de la couche où on constate que le rendement et l'épaisseur varient dans le même sens (Fig. IV.46). Donc l'épaisseur a un impact très significatif sur l'amélioration du rendement de conversion de la cellule.

L'explication qu'on propose à ce phénomène est liée au fait que pour les petites épaisseurs le phénomène de générations de paires électrons-trous se passe près des interfaces, ce qui réduit le nombre de paires électrons-trous. On conclue donc que plus la couche est épaisse plus le rendement augmente, ce qui va dans le sens où la transmittance elle aussi augmente avec l'épaisseur de la couche et donc avec le rendement.

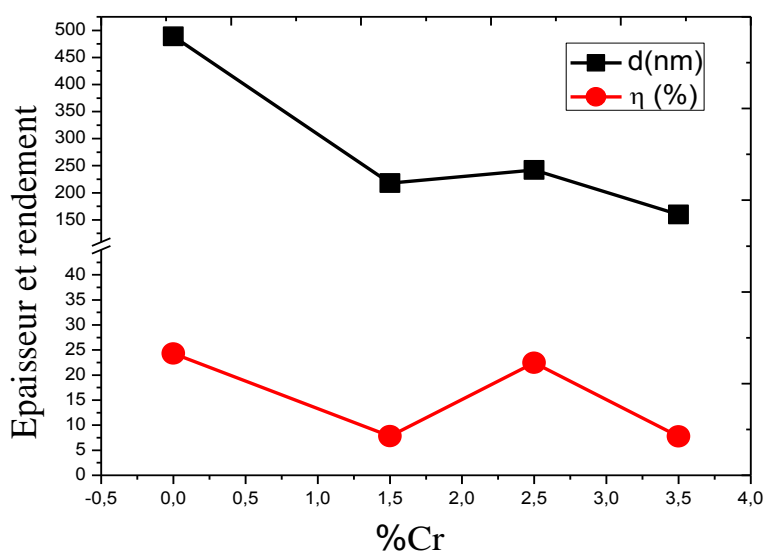


Fig.IV.46 Variations du rendement et de l'épaisseur de la cellule solaire à base de ZnO pur et dopé au Cr.

IV.5 Application : dégradation photocatalytique du bleu de méthylène

IV.5.1 Caractérisation structurale

La figure IV.47 montre l'évolution des spectres de DRX des poudres pures de ZnO, TiO₂, CeO₂ et SnO₂ que nous avons synthétisées. Après analyse des spectres nous avons remarqué que les pics enregistrés ont une assez forte intensité indiquant donc une bonne cristallisation pour toutes les poudres. L'identification des pics a révélé que l'on est en présence de : la structure hexagonale würtzite de ZnO (PDF-36-1451) dont les pics caractéristiques sont : (100), (101), (002) pour la poudre de ZnO, la structure tétragonale anatase de TiO₂ (PDF-21-1272), dont les pics caractéristiques sont : (101), (112) (200), la structure cubique de CeO₂ (PDF-81-0792) dont les pics caractéristiques sont : (220), (311), (200) et enfin la structure tétragonale de SnO₂ dont les pics caractéristiques sont : (110), (101), (200).

La Figure IV.48 montre la taille des cristallites pour les différents oxydes semi-conducteurs élaborés. On remarque en premier, que les tailles sont de dimensions nanométriques, dont, la plus petite taille a été obtenue pour le TiO₂ et CeO₂, ce qui est à priori intéressant pour la catalyse. On a relevé les valeurs : 44.76 nm, 2.4 nm, 11.36 nm et 55.70 nm pour ZnO, TiO₂, CeO₂ et SnO₂, respectivement (Tab.IV.21).

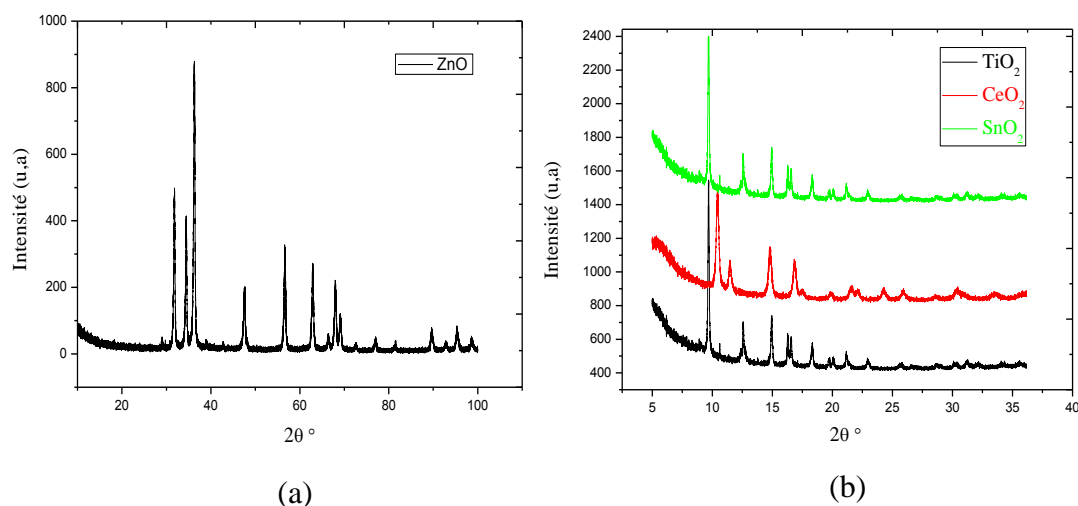


Fig.IV.47 Spectres DRX de : (a) ZnO, (b) TiO₂, CeO₂ et SnO₂.

Tab.IV.21 Analyse structurale des nanopoudres de ZnO, TiO₂, CeO₂ et SnO₂

| Matériaux | (hkl) | θ (°) | β (rad) | D(nm) |
|------------------|-------|--------------|---------------|-------|
| ZnO | (101) | 18.20 | 0.0033 | 44.76 |
| TiO ₂ | (004) | 4.62 | 0.0263 | 2.4 |
| CeO ₂ | (220) | 6.95 | 0.0123 | 11.36 |
| SnO ₂ | (110) | 5.82 | 0.00251 | 55.70 |

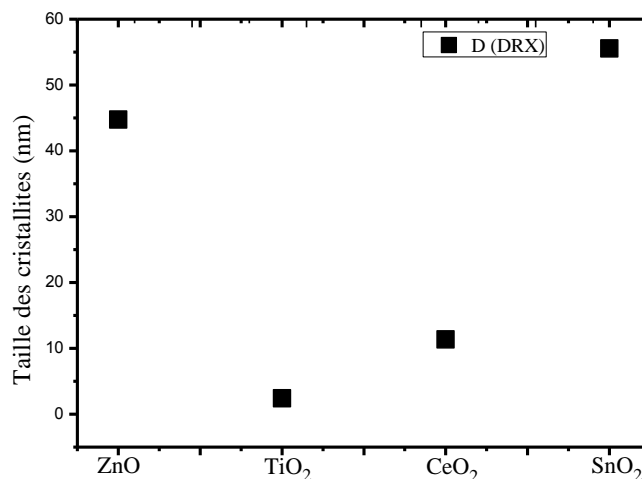


Fig. IV.48 variation de la taille des cristallites pour différents oxydes semi-conducteurs.

IV.5.2 Caractérisation morphologique

La microstructure des nanopoudres a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique en transmission (MET). La figure IV.49.a-d montre des images MEB des oxydes : ZnO, TiO₂, CeO₂ et SnO₂ calcinées à 500°C pendant 15 min.

La première constatation que nous avons faite d'après la figure, est que les images montrent des particules uniformément réparties, mais ayant différentes formes : hexagonale pour ZnO et sphérique pour TiO₂. On a enregistré les tailles suivantes : 47 nm, 22 nm 15 nm et 112 nm pour ZnO, TiO₂, CeO₂ et SnO₂, respectivement.

Sur la figure IV.50 on a représenté la variation de la taille des particules et la densité de toutes les poudres calcinée à 500 °C. A partir de la courbe donnant la taille des grains, la première remarque importante à faire est que les poudres obtenues sont toutes de taille nanométrique. L'explication de la différence de taille peut être expliquée soit à partir de leurs structures ou bien de leurs formes géométriques, raison pour laquelle l'agglomération des particules diffère l'une de l'autre (Tab IV.22) .

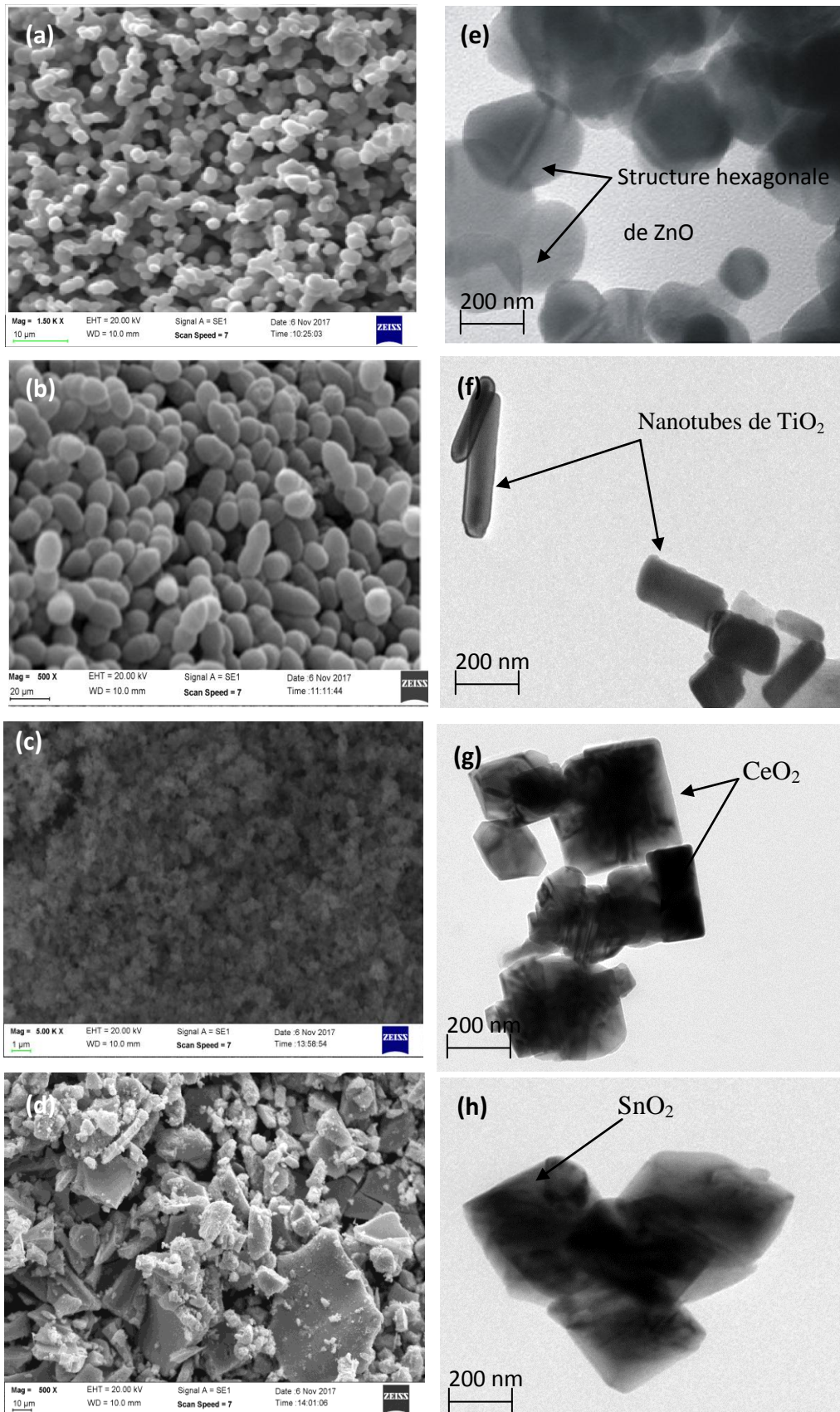


Fig. IV.49 Images MEB et MET de : (a-e) ZnO, (b) TiO₂, (c-f) CeO₂ et (d-g) SnO₂.

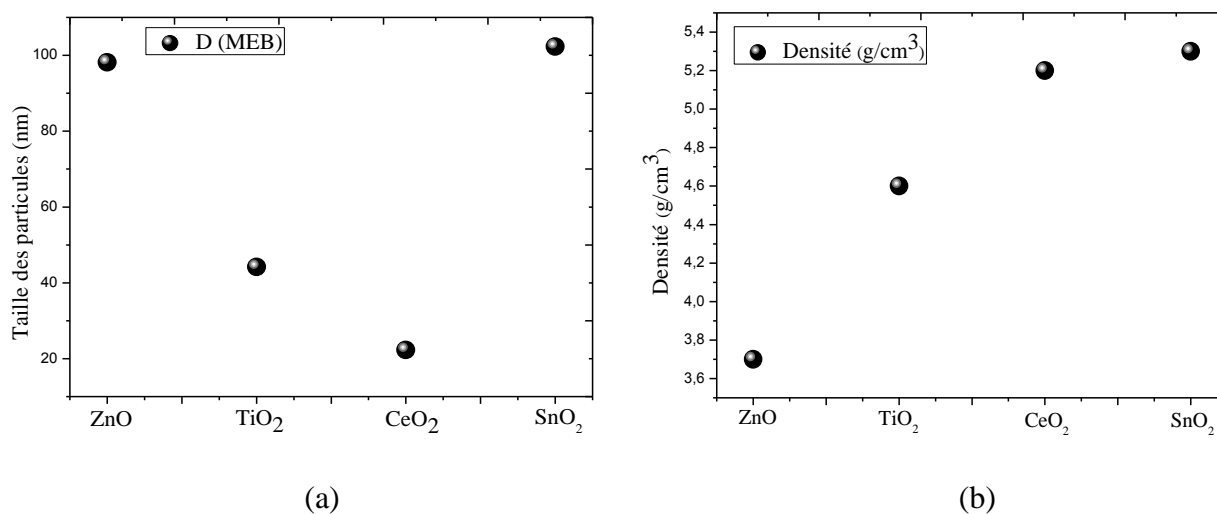


Fig. IV.50 Taille des particules et densité des nanopoudres de ZnO, TiO₂, CeO₂ et SnO₂

Tab.IV.22 Structure et taille des nanoparticules de: ZnO, TiO₂, CeO₂ et SnO₂

| Matériaux | D (MET) | Structure |
|------------------|---------|--------------|
| ZnO | 175 nm | Hexagonale |
| TiO ₂ | 87 nm | Nanotubes |
| CeO ₂ | 54 nm | cubiques |
| SnO ₂ | 320 nm | Tétraogonale |

La mesure de la densité des pastilles formées lors de ces expériences a été réalisée par la méthode d'Archimède. Les densités des poudres de CeO₂ et de SnO₂ sont semblables, leurs valeurs se situent entre 5,2 et 5,3 g.cm⁻³, ce qui représente autour de 90% et 80% de la densité maximale théorique du cérium (5.2 g.cm⁻³) et de l'oxyde d'étain (5,4 g.cm⁻³) (Fig. IV.49.b). De plus, les poudres de ZnO (3.7 g.cm⁻³) et de TiO₂ (4,6 g.cm⁻³) sont beaucoup moins denses.

On peut conclure donc que la température de recuit conduit à un grossissement des grains avec une augmentation significative de la densité au cours du refroidissement. Ces résultats ont montré qu'à partir d'une poudre nanométrique synthétisée, il est possible de densifier la poudre en un matériau nanocristallin, c'est-à-dire dont les tailles de grains soient inférieures ou égales à 100 nm.

IV.5.3 Caractérisation spectrophotométrique par UV-Visible

Les spectres de transmittance des poudres: ZnO, TiO₂, CeO₂ et SnO₂ sont montrés sur la figure IV.51. Le gap optique du matériau étudié a été déterminé en utilisant la technique de la dérivée seconde de l'absorbance (Fig. IV.52.a) où on a relevé les différentes valeurs d'énergie de gap, qui varient entre 3.49 et 2.54 eV. La figure IV.52.b indique la variation du gap (E_g) pour les différentes poudres, où on remarque que E_g prend des valeurs supérieures à 3 eV pour de ZnO, TiO₂ et SnO₂ et une valeur inférieure pour CeO₂.

L'énergie de la bande interdite d'oxyde de CeO₂ étant plus petite que celle des autres oxydes, les électrons sont facilement transférés vers la bande de conduction car il en résulte des sous bandes de plus faible niveau d'énergie entre les particules, phénomène qui peut être exploité dans des techniques où la collecte des électrons prime sur des propriétés induits par des phénomènes de surface.

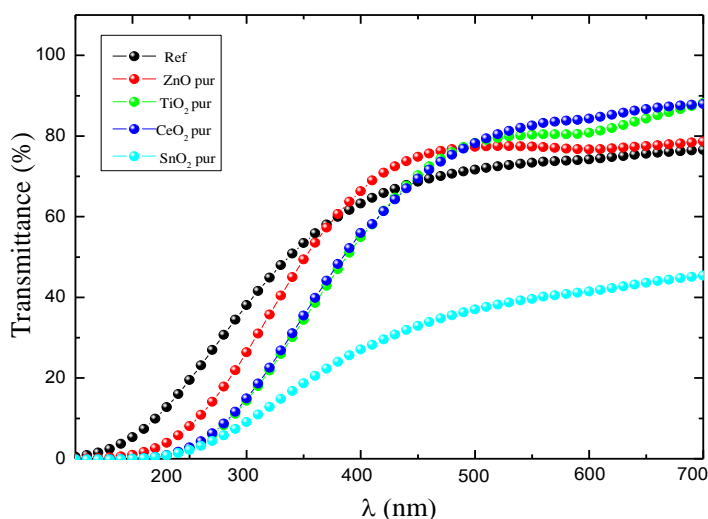


Fig. IV.51 Spectres de transmittance des nanopoudres : ZnO, TiO₂, CeO₂ et SnO₂

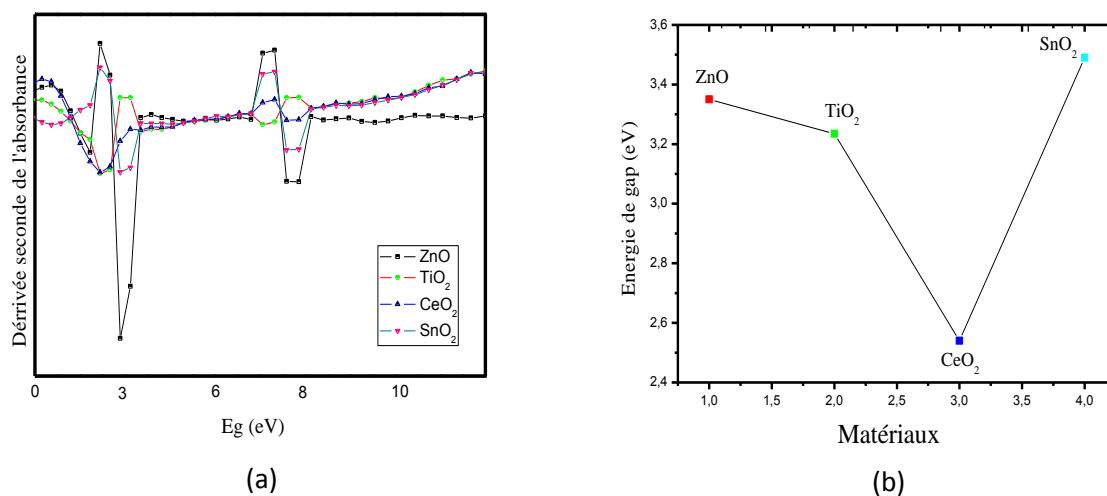


Fig. IV.52 (a) : Spectre de la dérivée seconde de l'absorbance, (b) : Énergie du gap optique des différents oxydes.

IV.5.4 Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène

Afin de suivre le taux de disparition du polluant en fonction du temps, on prend une référence (C_0) de l'absorption du BM par les différents oxydes avant excitation UV, puis on trace la variation C/C_0 en fonction du temps.

La figure IV.53 montre la cinétique du pseudo premier ordre de la photo-dégradation des différentes poudres synthétisées. L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir de ces droites sont regroupés dans le tableau IV.23. On remarque que, les valeurs obtenues du pseudo-second ordre R^2 sont très proches. En effet, la constante de vitesse de la poudre de TiO₂ (0.09882) et du CeO₂ (0.09892) est supérieure à celle trouvée pour ZnO (0.09752) et SnO₂ (0.09772), ce qui indique que le phénomène d'adsorption de TiO₂ et de CeO₂ est plus rapide que celui de ZnO et de SnO₂. Cette rapidité est due à la grande surface spécifique du matériau (Tab.IV.20) ainsi qu'à sa bande d'énergie.

La figure IV.54 représente l'histogramme qui indique la dégradation du bleu de méthylène des différentes poudres synthétisées. La première observation faite est que la dégradation la plus rapide obtenue est celle du CeO₂ (92%) par rapport à celles de ZnO (70%) et TiO₂ (86%) et SnO₂ (63%) pendant 2 heures.

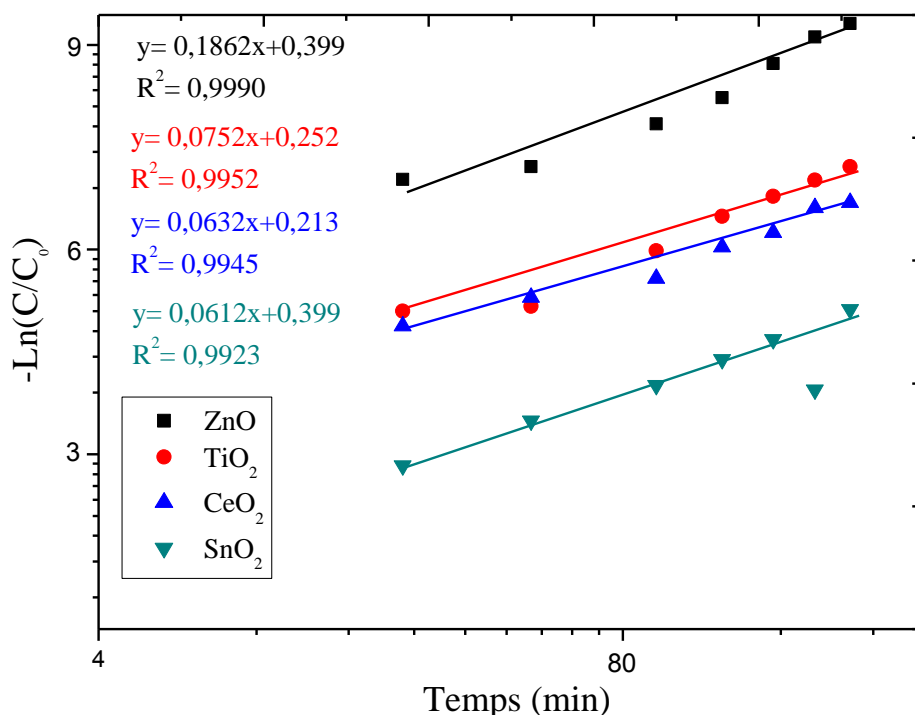


Fig. IV.53 Cinétique du pseudo premier ordre de la photo-dégradation

Tab.IV.23 Paramètres cinétiques de ZnO, TiO₂, CeO₂ et SnO₂

(R^2 est le coefficient de corrélation, k : constante cinétique de la réaction d'adsorption).

| Matériaux | ZnO | TiO ₂ | CeO ₂ | SnO ₂ |
|--|---------|------------------|------------------|------------------|
| λ | 664.5 | 664.5 | 664.5 | 664.5 |
| R^2 | 0.9990 | 0.9952 | 0.9945 | 0.9923 |
| K (min ⁻¹) | 0.09752 | 0.09882 | 0.09892 | 0.09772 |
| Degradation % | 70 | 86 | 92 | 63 |
| Surface spécifique (m ² /g) | 26 | 51 | 68 | 20 |

De plus, on remarque aussi que les deux oxydes CeO₂ et TiO₂ possèdent la meilleure activité photocatalytique alors que les deux poudres de ZnO et SnO₂ sont moins actives. Les différents résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.20. Il est très important de noter, que plus la surface spécifique est grande plus l'effet photocatalytique est important. Ce résultat est en bon accord avec plusieurs travaux [196-198].

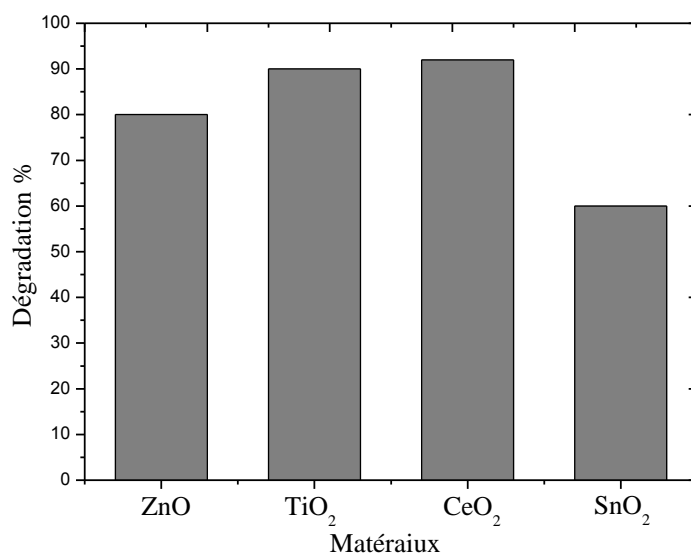


Fig. IV.54 Taux de dégradation du bleu de méthylène

Le taux de la dégradation photocatalytique le plus faible est observé sur la surface de la poudre de SnO₂ en raison de leur large bande interdite d'énergie 3,49 eV, ce qui conduit à une faible recombinaison de paires électron-trou photogénérées. L'efficacité la plus élevée se manifeste par une bande interdite étroite activée par la lumière visible [199]. Bien que seule la lumière UV soit utilisée dans notre expérience, le comportement de ces matériaux est attribué à la quantité supplémentaire de radicaux hydroxyles générés [200] et sa grande capacité de stockage d'oxygène. Ces résultats nous ont permis de faire un lien avec les différents paramètres de cette étude, en l'occurrence la taille, la surface spécifique des grains et le gap optique.

On conclue donc que l'activité photocatalytique de nos poudres n'est pas due à l'effet de la méthode de synthèse d'une part, et d'autre part on peut lier le résultat précédant au gap du matériau. Ce résultat est fréquemment rencontré dans la littérature, de multiples hypothèses ont été avancées pour expliquer cette différence. R. Matthew et al. [201] supposent que les capacités d'adsorption sont en correspondance avec les activités catalytiques des échantillons étudiés, alors que selon Cunningham et al, [202], la réaction de photo-dégradation a lieu non seulement en surface mais aussi en solution. Et enfin Meng et al, [203] pensent plutôt à une insuffisance de sites d'adsorption pour initier la réaction.

Notre point de vue est lié à la recombinaison e-trou qui devient plus rapides d'une part et à la taille des particules qui offre une surface spécifique plus grande, ce qui joue en faveur de l'augmentation de l'activité photocatalytique.

IV.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différents résultats obtenus.

La première partie a été consacré à l'étude des varistances, où on a relevé que :

Tous les échantillons cristallisent dans une structure hexagonale würtzite, que ce soit pour ZnO pur ou dopé Bi ou Mn, avec une transformation de phase au cours du frittage pour ZnO pur et dopé Bi. La taille des grains diminue avec la concentration du dopage pour le dopé manganèse,, avec apparition d'une nouvelle phase : Mn_3O_4 qui a un effet néfaste sur l'effet varistance. Le champ de déclenchement varie inversement avec la taille des grains et la teneur en Bi fait augmenter le coefficient de non linéarité α et la tension de seuil de la varistance binaire Zn% Bi-O.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'étude des cellules solaires à base de couches minces de ZnO dopées par le chrome (Cr). Les résultats obtenus sont très encourageants dans le sens où on a obtenu un rendement de 24.32 % pour ZnO pur avec une épaisseur de 489 nm et un rendement de 22.43 % pour ZnO dopé à 2.5% Cr, qui délivre le courant électrique le plus élevé. Cependant la couche dopé à 3.5% ne fait presque pas passer de courant à cause de son caractère amorphe.

La troisième partie dédiée à l'étude photocatalytique met en valeur les résultats obtenus, que nous estimons très intéressants puisqu'on a enregistré une efficacité photocatalytique très élevée pour les poudres TiO_2 , CeO_2 et élevée pour ZnO et SnO_2 , en ce sens où on a une dégradation de 86%, 92%, 70% et 63% pour TiO_2 , CeO_2 , ZnO, et SnO_2 ;respectivement.

Conclusion générale

Les objectifs de cette thèse étaient : la réalisation de varistances d'oxyde de zinc (ZnO) dopées par le bismuth (Bi) et le manganèse (Mn) à partir de poudres de taille nanométrique, en investigant l'effet de la diminution de la taille des particules jusqu'à une échelle nanométrique sur les propriétés physiques d'oxyde de zinc et sur l'effet varistance, la réalisation et l'étude de cellules solaires de ZnO dopé au Cr en vue d'améliorer le rendement de chaque cellule, et enfin l'étude des performances photocatalytiques de différents oxydes semi-conducteurs, en l'occurrence ZnO, TiO₂, CeO₂ et SnO₂.

La caractérisation des matériaux utilisés dans ce travail, que ce soit pour les nanopoudres ou les couches minces a été réalisée à l'aide de plusieurs techniques : la Diffraction des Rayons X (DRX), la Microscopie Electronique à Balayage et à Transmission (MEB) et (MET), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et l'analyse par (EDS). Chaque technique était destinée à nous informer sur une propriété bien spécifique. Le comportement électrique (caractéristique courant-tension) a été établi et pour les différentes varistances élaborées et pour les cellules solaires de Zn-% CrO.

Comme il a été spécifié dans les objectifs, cette étude est scindée en trois parties : la première a été réservée à la fabrication de varistances à base de nanopoudres de ZnO pur et dopé par du manganèse (Mn) et du bismuth (Bi). L'objectif à atteindre dans cette partie était d'élucider la relation entre la diminution de la taille des grains et l'amélioration de l'effet non-ohmique pour ce type de varistance.

La fabrication des varistances passe par une étape préalable et primordiale qui est liée à la synthèse des nanopoudres de ZnO pures et dopées par du Bi et du Mn. Cette synthèse est réalisée en adoptant la méthode chimique « Sol-Gel ». Un nombre d'échantillons a été réalisé en faisant varier les concentrations du dopage puis caractérisé par les différentes techniques suscitées.

L'analyse effectuée par diffraction des rayons X a montré que :

- ❖ Tous les échantillons cristallisent dans une structure hexagonale Würtzite, que ce soit pour ZnO pur ou dopé Bi ou Mn.
- ❖ La taille des grains est nanométrique pour tous les échantillons mais elle varie selon le type de dopant et sa concentration :

- Pour le manganèse, la taille des grains diminue avec la concentration du dopage, avec apparition d'une nouvelle phase : Mn_3O_4 qui a un effet néfaste sur l'effet varistance.
- Les nanopoudres de ZnO pures et dopées Bi cristallisent dans une structure hexagonale avec une transformation de phase au cours du frittage.
- Un grossissement des particules de ZnO dopé au Bi fait apparaître la présence d'une phase liquide au cours du refroidissement et change la microstructure en nanotube cylindrique transparent.
- Le champ de déclenchement varie globalement inversement avec la taille des grains, la teneur en Bi fait augmenter le coefficient de non linéarité α et la tension de seuil de la varistance binaire Zn% Bi-O.

Une étude annexe sur l'effet varistance a été consacré à l'investigation de la température de frittage liée aux caractéristiques descriptives d'une varistance. Pour ce faire des mesures électriques ont été effectuées sur des varistances à base de ZnO dopé à 7% Bi et frittées à différentes températures supérieures à 730°C. Les résultats indiquent que l'effet varistance est amélioré quand la température de frittage augmente. Le coefficient de non linéarité a augmenté pour toute la gamme de varistances frittées à différentes températures. On note également une augmentation de la tension de seuil, que nous relierions à la diminution de la taille des particules.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'étude des cellules solaires à base de couches minces de ZnO dopées par le chrome (Cr). Les résultats obtenus sont très encourageants dans le sens où on a obtenu un rendement de 24.32 % pour ZnO pur avec une épaisseur de 489 nm et un rendement de 22.43 % pour ZnO dopé à 2.5% Cr, qui délivre le courant électrique le plus élevé. Cependant la couche à dopé 3.5% ne fait presque pas passer de courant à cause de son caractère amorphe.

La troisième partie est dédiée à l'étude photocatalytique, qui nous a permis d'aboutir à des résultats très intéressants dont nous citons les plus importants :

- La photocatalyse des nanopoudres de ZnO, TiO_2 , CeO_2 et SnO_2 synthétisées à partir des poudres nanométriques a été réalisée en vue de la dégradation du colorant du bleu de méthylène sous la lumière UV.

- Les résultats obtenus montrent les structures suivantes : une structure hexagonale, anatase, cubique et tétragonale pour les poudres de ZnO, TiO₂, CeO₂ et SnO₂ , respectivement.
- Les poudres ont conduit à une dégradation de 86%, 92%, 70% et 63% pour TiO₂, CeO₂ , ZnO, et SnO₂ ;respectivement.
- La meilleure efficacité photocatalytique a été obtenue avec la poudre de TiO₂ et CeO₂ pure.

On remarque à la fin que l'activité photocatalytique n'est pas liée aux paramètres structuraux, mais plutôt à la nature des semi-conducteurs synthétisés.

Perspectives

En perspective on dira que ce travail ouvre des possibilités de recherche fondamentale ; par exemple, l'étude des phénomènes physiques responsables du comportement varistance des céramiques à grains nanométriques. D'autres paramètres de frittage par micro-onde comme le cycle de frittage et l'énergie de micro-ondes sont également envisageables. L'utilisation d'autres méthodes de frittage telles que la méthode laser et la méthode flash (Spark Plasma Sintering) est une autre perspective à ne pas négliger.

- [1] S. Brochen, Propriétés électriques du ZnO monocristallin, Thèse, Université de Grenoble, 2006.
- [2] P. M. Chassaing, Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO, Université de Toulouse III – Paul Sabatier, 2009
- [3] N. Bonnard, M. T. Brondeau, D. Jargot, D. Lafon, J. C. Protois, O. Schneider, and P. Serre, Cahiers de notes documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail 187, Fiche Toxicologique No75 (2002).
- [4] S. Macary, 2008, Synthèse, mise en forme et caractérisation de matériaux à base de nanoparticules d'oxyde de zinc pour la réalisation de varistances intégrées, Université de Toulouse III – Paul Sabatier Léna.
- [5] T.G. Wang et al. Electrical properties of Pr₆O₁₁-doped WO₃ capacitor–varistor ceramics *Ceramics International* 36 (2010) 1063–1067.
- [6] B. Cırak B. Caglar B. Kılınc, T. Morkoc, Karadeniz S. Erdogan Y. Kılıc, S. Kahveci E. E. Ekinci, A. C. ırak C, Synthesis and characterization of ZnO nanorice decorated TiO₂ nanotubes for enhanced photocatalytic activity, *Materials Research Bulletin* (2018).
- [7] M. Y. Zhou, L. S. Qu, H. Gao, Synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanohelices. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, (2017). 213, 012009.
- [8] K. Laurent, Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (δ -Bi₂O₃ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique, l'Université Paris-Est, thèse de doctorat (2008).
- [9] J. Kong, Z. Rui, Hongbing J. Y. Tong, Facile synthesis of ZnO/SnO₂ hetero nanotubes with enhanced electrocatalytic property, *Catalysis Today* xxx (2015) .
- [10] Y. Libo, L. Zhen, Synthesis of Zn_xCd_{1-x}Se@ZnO, Hollow Spheres in Different Sizes for Quantum Dots Sensitized Solar Cells Application, *J. Nanomaterials* 2019, 9(2), 132.
- [11] R. Shi, P. Y. X. Dong, Q. Ma, A. Zhang, Growth of flower-like ZnO on ZnO nanorod arrays created on zinc substrate through low-temperature hydrothermal synthesis, *Applied Surface Science* 264 (2013) 162– 170.
- [12] G. Wu, , et al., Controlled synthesis of ZnO nanowires or nanotubes via sol–gel template process. *Solid state communications*, 2005. 134. 485-489.
- [13] R. E. Adam, G. Pozina, M. Willander, Synthesis of ZnO nanoparticles by co-precipitation method for solar driven photodegradation of Congo red dye at different pH. *J. Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 11-18 (2008).

- [14] M.Singhai, V.Chhabra, P.Kang, D.O.Shah, Synthesis of ZnO nanoparticles for varistor application using Zn-substituted aerosol or microemulsion, *Materials Research Bulletin*, 32 (1997) , 239-247.
- [15] C. Pagès, M. F.Simon, P. Valet, J. Sébastien,S. Blache, Lysophosphatidic acid synthesis and release, *J. Prostaglandins & Other Lipid Mediators*,64 (2001) 1-10.
- [16] A. Glaria, Study of the role of the ligands coordinated at the surface of pure Wüstite nanoparticles prepared following a room temperature organometallic method: Evidence of ferromagnetic – in shell- and antiferromagnetic – in core magnetic behaviors, *J. Materials Chemistry and Physics* 2011, 605-610.
- [17] P. Saravanan, R. Gopalan, and V. Chandrasekaran , Synthesis and Characterisation of Nanomaterials, *Def Sci* 58, (2008) 504-516
- [18] V. Dijken, Size-selective photoetching of nanocrystalline semiconductor particles. *Chemistry of materials*, 10 (1998) 3513-3522.
- [19] H. Dixit, R. Saniz, D. Lamoen and B. Partoens, The quasiparticle band structure of zincblende and rocksalt ZnO, *J. Phys.: Condens. Matter* 22 (2010) 125505.
- [20] N.Dharshana, B. Wijesundera, Q. Chen, K. B. Ma, X. Wang, B. Tilakaratne, W. K. Chu, Planar channeling in wurtzite structured ZnO (0001): Anisotropic effects due to the non-centrosymmetric structure, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 281 (2012) 77–81
- [21] A. Janotti et C. G. Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Reports on Progress in Physics* 12 (2009) 126501.
- [22] L. K. Feng, Ch. H. Ming, H. H.Cheng, L. Li-Jiaun , H. W. Feng, Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method ,*Chem.Phys.lett.*, Vol.409, (2005) 208-211.
- [23] Hu Zeshan, Oskam G. and Searson P., Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles, *J.Col.int. Sci.* 263 (2003), 454-460.
- [24] V. Prasad, C. D'Souza, D. Yadav, A.J. Shaikh ,N. Vigneshwaran, Spectroscopic characterization of zinc oxide nanorods synthesized by solid –state reaction, *Spectrochimica acta* A65, (2006), 173-178.
- [25] S. Djurisic, Y. H Leung, Optical properties of ZnO nanostructures, *Small*, 2(8-9)(2006) 944–961.
- [26] X.B. Chen, L.Qi, M.Z.Ma, Q.Jing, G.Li, W.K.Wang, R.P.Liu, Theoretical investigations of the electronic and optical properties of wurzite and metastable rock-salt ZnO, *Solid State communications* 145 (2008), 267-270.

- [27] D. C. Look, B. Clafin, Y. I. Alivov, S. J. Park, The future of ZnO light emitters, *physica status solidi (a)*, 201(10) ,2004.
- [28] Y. Liu, Hongliang Z. Zhenxing Z. Yizhu Xie, E. Xie, Conversion of p-type to n-type conductivity in undoped ZnO films by increasing operating temperature, *Applied Surface Science* 257 (2010) 1236–1238.
- [29] W.I. Park, J.S. Kim, G.C. Yi, M.H. Bae, Fabrication and electrical characteristics of high-performance ZnO nanorod field-effect transistors, *Applied Physics Letters*, 85(21), 2004.
- [30] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, John Wiley and Sons, Ltd, West Sussex, England, 2005.
- [31] A.B. Walters, B.-K. Na, C.-C. Liu, M.A. Vannice, Distinguishing surface and bulk electron charge carriers for ZnO powders, *J. Molecular Catalysis A: Chemical* 162 (2000), 287–295.
- [32] G. Brauer, W. Anwand, W. Skorupa, J. Kuriplach, O. Melikhova, J. Cizek, I. Prochazka, C. Moisson, H. von Wenckstern, H. Schmidt, M. Lorenz, M. Grundmann, Comparative characterization of differently grown ZnO single crystals by positron annihilation and Hall effect, *Superlattices and Microstructures* 42 (2007) 259–264.
- [33] M.D. McCluskey, S.J. Jokela, Sources of n-type conductivity in ZnO, *Physica B* 401–402 (2007) 355–357.
- [34] N. Ashkenov, B.N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films, *Journal of Applied Physics*, 93(2003) 126-133.
- [35] D. C. Look, B. Clafin, Y. I. Alivov, S. J. Park, The future of ZnO light emitters, *physica status solidi* 201(2004) 10.
- [36] T. L. Chu, S. S. Chu, *Solid-State Electronids*, 38 (1995) 533.
- [37] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principal and Application", second edition (Oxford), (1987).
- [38] S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, John Wiley and Sons, Ltd, West Sussex, England, (2005).
- [39] A.B. Walters, B.-K. Na, C.-C. Liu, M.A. Vannice, Distinguishing surface and bulk electron charge carriers for ZnO powders, *J. Molecular Catalysis A: Chemical* 162 (2000) 287–295.
- [40] M. Gholami, M. Shirzad-Siboni, M. Farzadkia, J.-K. Yang, Synthesis, characterization, and application of ZnO/TiO₂ nanocomposite for photocatalysis of a herbicide (Bentazon), *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 13632–13644.

- [41] X. Liu, Y. Luo, H. Li, Y. Fan, Z. Yu, Y. Lin, L. Chen, Q. Meng, Room temperature fabrication of porous ZnO photoelectrodes for flexible dye-sensitized solar cells, *Chemical Communications* (2007) 2847.
- [42] S. Haller, T. Suguira, D. Lincot, T. Yoshida, Design of a hierarchical structure of ZnO by electrochemistry for ZnO-based dye-sensitized solar cells, *Physica Status Solidi A* 207 (2010) 2252.
- [43] S. Chappel, L. Grinis, A. Ofir, A. Zaban, Extending the current collector into the nanoporous matrix of dye sensitized electrodes, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 1643.
- [44] D. Fattakhova-Rohlfing, T. Brezesinski, J. Rathouský, A. Feldhoff, T. Oekermann, M. Wark, B.M. Smarsly, Transparent conductive films of indium tin oxide with 3D mesopore architecture, *Advanced Materials* 18 (2006) 2980.
- [45] A. D. Maynard, Nanotechnology – a new occupational health challenge for a new generation, *ICOH, Newsletter*, 2 (2004) 4-6.
- [46] A. Hreibi. Hybridation de fibres optiques et de nanoparticules semiconductrices : application aux sources lumineuses, thèse. Université de Limoges, (2012).
- [47] R. Geethalakshmi., D.V.L Sarada., Characterization and antimicrobial activity of gold and silver nanoparticles synthesized using spooning isolated from *Trianthemadecandra* , *Industrial Crops and Products* 51 (2013) 107– 115.
- [48] A. Moezzi, Andrew M. Mc Donagh, Michael B. Cortie, Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications, *Chemical Engineering Journal* 185 (2012) 1– 22.
- [49] S. C. Pillai, J. M. Kelly, D. E. McCormack, P. O'Brien, R. Ramesh, The effect of processing conditions on varistors prepared from nanocrystalline ZnO, *Journal of materials chemistry*,13 (2003) 2586–2590.
- [50] I. Ya. Alivov, Observation of 430 nm electroluminescence from ZnO/GaN heterojunction light-emitting diodes, *J.Applied. Physics.Letters*, 83 (2003).
- [51] H.Y. Xu, YC Liu, YX Liu, CS Xu, CL Shao, R Mu, Ultraviolet electroluminescence from p-GaN/i-ZnO/n-ZnO heterojunction light-emitting diodes, *J Applied Physics B*, (2005) 871-874.
- [52] C. J. Lee, T. J. Lee, S. C. Lyu, and Y. Zhang, Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature, *Appl. Phys. Lett.* 81, (2002) 3648.
- [53] P. Curie, Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique, *J. Phys. Theor. Appl* 3 (1894)393-415.
- [54] Z. Lin, Y Yang, J. M. Wu, BaTiO₃ Nanotubes-Based Flexible and Transparent Nanogenerators, *Phys. Chem. Lett.* 23 (2012) 3599-3604 .

- [55] T. Brouri Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO , Thèse de doctorat ; Université Paris-Est, (2011).
- [56] K. Sebti, Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO pour des applications optoélectroniques, Thèse de doctorat, Université Annaba, (2007).
- [57] B. Salah Des capteurs de gaz à base d'oxyde de zinc ont été utilisés pour la détection du dioxyde d'azote (NO₂), Thèse magister, (2015).
- [58] A. Mahrouh, Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating.(2015).
- [59] Y Benkhetta, L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique.Mémoire de Master, Université de Biskra (2014).
- [60] D. Zhou, C. Zhang, Sh. Gong, Degradation phenomena due to dc bias in low-voltage ZnO varistors, Mater.Sc. Engin, B99 (2003) 412-415.
- [61] A. Ahcen T, Doctorate, 2007. Elaboration, étude nano structurale et propriétés électriques de nanomatériaux du système ZnO - Bi₂O₃ Thèse, Algérie (2007).
- [62] D.R. Clarke. Varistor ceramics. J Am Ceram Soc 82 (1999) 485–502.
- [63] M. Matuoka ; Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics ;J.Appl.Phys,10 (1971).
- [64] J.A. Aguilar-Martinez et al. Effect of sintering temperature on the electric properties and Micro-structure of SnO₂-Co₃O₄-Sb₂O₅-Cr₂O₃ varistor ceramic Ceramics International 39 (2013) 4407–4412.
- [65] C. Zhang, Influence of TiO₂/Sb₂O₃ ratio on ZnO varistor ceramics'' Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 61–65.
- [66] S.-H. Kim, H.-W. Seon, H.-T. Kim, J.-G. Park, Y. Kim, J.-D. Byun, Effect of MnO addition on the electrical properties of Nb-doped SrTiO₃ varistor'' Mater. Sci. Eng., B, 60 (1999)12.
- [67] T. R. N. Kutty, V. Ravi, ''Varistors based on n-BaTiO₃ ceramics'' Mater. Sci. Eng., B, 20 (1993) 271.
- [68] V.O. Makarov, M. Trontelj, Novel varistor material based on tungsten oxide, J. Mater. Sci. Lett. 13 (1994) 937–939.
- [69] V.V. Deshpande, Low voltage varistors based on CeO₂ J.Ceramics International 32 (2006) 85–87.
- [70] C.P.LiJ.F.WangW.B.SuH.C.ChenY.J.WangD.X.Zhuang, Effect of sinter temperature on the electrical properties of TiO₂-based capacitor–varistors,Matter.Letter,57 (2003) 1400-1405.

- [71] R. Subasri, M. Asha, K. Hembram, G.V.N. Rao, T.N. Rao, Microwave sintering of doped nanocrystalline ZnO and characterization for varistor applications, *J. Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 677 – 684.
- [72] C.W. Nahm, J.A. Park, B.C. Shin, I.S. Kim, Electrical properties and DC-accelerated aging behavior of ZnO–Pr₆O₁₁–CoO–Cr₂O₃–Dy₂O₃-based varistor ceramics, *J. Ceram Int.* 30 (2004) 1009 -1016.
- [73] W. Onreabroya, N. Sirikulrata, A.P. Brownb, C. Hammond, S.J. Milne, Properties and intergranular phase analysis of a ZnO–CoO–Bi₂O₃ varistor, *J. Solid. Stat. Ionic*, 177(2006) 411-420.
- [74] Y. W. Hong, J. H. Kim, The electrical properties of Mn₃O₄-doped ZnO *Ceram. Int.* 2004, 30, 1301.
- [75] C.-W. Nahm, “Microstructure and electrical properties of Dy₂O₃-doped ZnO–Pr₆O₁₁-based varistor ceramics” *Mater. Lett.*, 58 (2004) 2252.
- [76] B. A. Aldo, L. B. Vernon, “ The of liquid-phase sintering on the properties of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors “ *J. Appl. Phys.*, 70 (1991) 6883.
- [77] C.-W. Nahm, “Electrical properties and stability of praseodymium oxide-based ZnO varistor ceramics doped with Er₂O₃, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 (2003)1345.
- [78] D.R. Clarke, Varistor ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (2004).
- [79] L. M. Levinson, H. R. Philipp, ac properties of metal oxide varistors, *J. Appl. Phys* 47 (1976) 1117.
- [80] W. Yongjun, W. Jinfeng, Ch. Hongcun, Electrical properties of SnO₂-ZnO Nb₂O₅ varistor system, *J. Phys D*, (1999) 33.
- [81] XU Dong, et al ‘Sintering process as relevant parameter for Bi₂O₃ vaporization from ZnO-Bi₂O₃-based varistor ceramics” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19(2009) 1526-1532
- [82] P. Manuel “Modélisation des mécanismes de conduction non linéaires dans les varistances ZnO”, *Revue Phys. Appl.* 22 (1987) 971-983
- [83] G. G. Zhao. R. P. Joshi and H. P. Hjalmarson, “Electrothermal Model Evaluation of Grain Size and Disorder Effects on Pulsed Voltage Response of Microstructured ZnO Varistors,” *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1188-1193.
- [84] Q. H. Chen, J. L. He, K. X. Tan, and S.M. Chen, “Influences of Grain Size on Temperature and Thermal Stress in ZnO Varistor Ceramics,” *Sci. China – Ser. E*, vol. 45 (2002) 337–347.

- [85] V.C. Sousa, E.R. Leite, J.A. Varela, E. Longo, The effect of Ta₂O₅ and Cr₂O₃ on the electrical properties of TiO₂ varistors, *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 1277–1283.
- [86] T. R. N. Kutty and V. Ravi, Varistors based on n-BaTiO₃ ceramics, *Materials Science and Engineering*, B20 (1993) 271-279
- [87] T.R.N. Kutty, Sam Philip, Low voltage varistors based on SrTiO₃ ceramics, *Materials Science and Engineering* B33 (1995) 58-66.
- [88] G.D. Mahan, L.M. Levinson, H.R. Philipp, J. "theory of conduction in ZnO varistors" *Appl. Phys.* 50 (1979) 2799.
- [89] F. Greuter, G. Blatter, M. Rosinelly, F. Stucky, in: L.M. Levinson (Ed.), "Advances in Varistor Technology". *Ceramic Transactions*, vol. 3, Am. Ceram. Soc., Westerville, (1989) 31.
- [90] A.B. Glot, in: L.M. Levinson (Ed.), "Advances in Varistor Technology. *Ceramic Transactions*, J.Am. Ceram. Soc., Westerville, (1989)194.
- [91] J. L. Baptista, P. Q. Mantas, High temperature characterization of electrical barriers in ZnO varistors, *J. Electroceram.* 4 (2000) 215.
- [92] P. R. Bueno, E. R. Leite, M. M. Oliveira, M. O. Orlandi, E. Longo, *Appl. Phys. Lett.* (2001) 79, 48.
- [93] M. S. Castro, C. M. Aldao, Effects of the sintering temperature on the oxygen adsorption in ZnO ceramics *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 511.
- [94] N. Raghu, T. R. N. Kutty, *Appl. Phys. Lett.* 1992, 60, 100.
- [95] Slavko Bernik, Sreco Macek, Ai Bui, The characteristics of ZnO–Bi₂O₃-based varistor ceramics doped with Y₂O₃ and varying amounts of Sb₂O₃, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 1195–1198.
- [96] J. Yoon, Ch. B. Lee, K. M. Lee, H. Young Lee, Serk-Won Lee, Voltage Enhancement of ZnO Oxide Varistors for Various Y₂O₃ Doping Compositions, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 10 (2009) 05.
- [97] L. Saint Macary, Myrtil L. Kahn, Claude Estourne`s, pierre Fau, David Trémouilles, Marise Bafleur, Philippe Renaud and Bruno Chaudret, Size Effect on Properties of Varistors Made From Zinc Oxide Nanoparticles Through Low Temperature Spark Plasma Sintering, *Advanced Functional Materials*, 19 (2009) 1775-1783.
- [98] C.C. Lin, Woei-Shyong Lee, Chang-Chun Sun , Wen-Hwa Whu, The influences of bismuth antimony additives and cobalt manganese dopants on the electrical properties of ZnO-based varistors, *Composites: Part B* 38 (2007) 338–344.

- [99] S. Bernik, Srećo Macšek, Ai Bui, The characteristics of ZnO–Bi₂O₃-based varistor ceramics doped with Y₂O₃ and varying amounts of Sb₂O₃, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 1195–1198.
- [100] W. Cheng Long, Jun Hu, Jun Liu, Jinliang He, Effects of cobalt doping on the electrical characteristics of Al-doped ZnO varistors, *Materials Letters* 64 (2010) 1081–1084.
- [101] W. Onreabroy, N. Sirikulrat, Effects of cobalt doping on nonlinearity of zinc oxide, *Materials Science and Engineering B* 130 (2006) 108–113.
- [102] L. H.Cheng, L.-Y. Zheng, L. Meng, G. R. Li, Y. Gu, F. P. Zhang, R.-Q. Chu, Zhi-Jun Xu, Electrical properties of Al₂O₃-doped ZnO varistors prepared by sol–gel process for device miniaturization, *Ceramics International* 38S (2012) S457–S461.
- [103] R.N. Viswanath, S. Ramasamy, R. Ramamoorthy, P.Jayavel , T. Nagarajan, Preparation and characterization of nanocrystalline ZnO based materials for varistors applications, *NanoStruc. Mat.* (1995) 993-996.
- [104] S. Hingorani, D.O. Shah , M.S.Multani, Effect of process variables on the grain growth and microstructure of ZnO–Bi₂O₃ varistors and their nanosize ZnO precursors *J.Mater.Res.*, 10 (1995) 461-467.
- [105] Nan Ce-Wen, Tschöpe A., Holten S., Kliem H. and Biringer R., Grain size –dependent electrical properties of nanocrystalline ZnO, *J.Appl.Pys.*85 (1999) 7735-7740.
- [106] Clac D.R., Varistor ceramics, *J.Am.Cer.Soc.*, 83 (1999) 485-502.
- [107] M. Singhal, Chhabra. V. Kang , D.O. Shah, Synthesis of ZnO nanoparticles for varistor application using Zn-Substitued aerosol by micro emulsions, *Mat.Res.Bull.*32 (1997) 239-247.
- [108] L. Shengtao, X. Feng, L. Fuyi, L. Jianying , M. A. Alim, The relation between residual voltage ratio and microstructural parameters of ZnO varistors, *Materials letters*, 59 (2005) 302-307.
- [109] K. Hembram, D. Sivaprahasam, T.N. Rao, Combustion synthesis of doped nanocrystalline ZnO powders for varistors applications, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 1905–1913.
- [110] E.M El-Meliegy, S. Hesham , M. Selim, Sintering and characterization of Bismuth-oxide-containing zinc oxide varistors, *Materials characterization* 52 (2004) 371-378.
- [111] D X Xiaonong, C G Zhao, J Yang, L.Shi, Microstructure and electrical properties of Sc₂O₃-doped ZnO–Bi₂O₃-based varistor ceramics, *Ceramics International* 37 (2011) 701–706.
- [112] H.H. Hng, P.L. Chan, Cr₂O₃ doping in ZnO–0.5 mol% V₂O₅ varistor ceramics, *Ceramics International* 35 (2009) 409–413.

- [113] M. Boukandoura, Protection des réseaux électriques de haute tension contre les surtensions par les parafoudres à varistances ZnO. Mémoire de Magister, Université Badji mokhtar (2007).
- [114] T. Senda, R.C. Bradt, "Grain Growth of Zinc Oxide during the Sintering of Zinc Oxide-Antimony Oxide ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.* (1991)1296-1302.
- [115] J. Kim, T. Kimura and T. Yamaguchi, "Microstructure development in Sb₂O₃-doped ZnO," *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 2581-2586,.
- [116] Ch. W. Nahm, B. Ch. Shin, J.A. Park, D. H. Yoo, Effect of CoO on nonlinear electrical properties of praseodymia-based ZnO varistors, *Materials Letters* 60 (2006) 164 – 167.
- [117] S. Bernik, S. Macek, A. Bui, The characteristics of ZnO–Bi₂O₃-based varistor ceramics doped with Y₂O₃ and varying amounts of Sb₂O₃, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, (2004), 1195–1198.
- [118] F. Liu, G. Xu, L. Duan, Y. Li, Y. Li, P. Cui, Influence of B₂O₃ additives on microstructure and electrical properties of ZnO–Bi₂O₃–Sb₂O₃-based varistors, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 56–58.
- [119] A. Smith, "Experimental survey of dopant ions in ZnO: non-linearity and degradation", *Mat. Letters* 19 (1994) 159-164.
- [120] T. Asokan, "Effect of Dopants' Distribution on the Non-Linear Properties of a ZnO-Based Non-Linear Resistor", *Br. Ceram Trans. J.*, 80, , (1987) 187-189.
- [121] K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Non-Ohmic Properties of ZnO Rare Earth Metal Oxide Co₃O₄ Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 16 (1977) 1361-1368.
- [122] A.Sclafani, J.M.Herrmann .Comparison of photoelectronic and photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titanium Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions, *J.Phys-Chem*, ,100 (1996) 13655-13661.
- [123] E.R Carraway, A.J. Hoffman, M.R, Hoffman, 1994. Photocatalytic oxidation of organic acids on quantum-sized semiconductor colloids. *Environ. Sci. Technol.* 28, 786–793
- [124] K.Tanaka, T. Hisanaga, A. P. Rivera, In *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*; Al-Ekabi, H., Ollis, D. F., Eds Amsterdam, (1993) 169-178.
- [125] S.C. Ameta, R. Ameta, J. Vardia, Z. Ali , *Photocatalysis: a frontier of photochemistry*, *J. India Chem. Soc.* 76 (1999), 281-287.
- [126] P. Salvador, On the Nature of Photogenerated Radical Species Active in the Oxidative Degradation of Dissolved Pollutants with TiO₂ Aqueous Suspensions: A Revision in the Light of the Electronic Structure of Adsorbed Water, *The Journal of Physical Chemistry C* 111, 45 (2007) 17038-17043.

- [127] V. Augugliaro, J. B. Galvez, J. C. Vazquez, E. G. Lopez, V. Loddo, M. J. Lopez-Munoz, S. Malato-Rodriquez, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, and Soria-Ruiz/ J. Photocatalytic Oxidation of Cyanide in Aqueous TiO₂ Suspensions Irradiated by Sunlight in Mild and Strong Oxidant Conditions. *Catalysis Today*, 54 (1999) 245-253.
- [128] A.I.Y. Tok, F.Y.C. Boey, Z. Dong, X.L. Sun, “Hydrothermal synthesis of CeO₂ nanoparticles”, *Journal of Materials Processing Technology*, 190 (2007) 217-222.
- [129] B. Bakiz, “ Etude de système de matériaux évolutifs : interactions solides-gaz, propriétés catalytiques et électriques dans le cas d’hydroxycarbonates, carbonates et oxydes à base de terres rares (La, Ce, Lu)”, thèse de l’université Ibn Zohr d’Agadir, 2010.
- [130] Y. Zhang, S. Anderson, M. Muhammed, “Nanophase catalytic oxides: I. Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters”, *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, 6 (1995) 325-337.
- [131] M. Mogensen, N. Sammes, G. A. Tompsett, “Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria”, *Journal of Solid State Ionics*, 129 (2000) 63-94.
- [132] A. Trovarelli, “Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials”, *Journal of Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 38 (1996) 439-520.
- [133] E. Aneggi, M. Boaro, C. Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, “Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis, *Journal of Alloys and Compounds*, 408–412 (2006) 1096-1102 .
- [134] S. Tnunekawa, T. Fukuda, A. Kasuya, Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse CeO₂ nanoparticles *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 1318–1321.
- [135] J. Ebelmen, Untersuchungen über die Verbindung der Borsäure und Kieselsäure mit Aether , *Ann. Chim. Phys.*, Sér. 3, 57, 319 - 355 (1846).
- [136] Ana Maria Matildes Santosa, Fernando S. Lameiras, Wander L. Vasconcelos, Synthesis of nanostructured silica via sol–gel process with incorporation of cesium compound, *Journal of Materials Processing Technology* 118 (2001) 199–204.
- [137] W. GEFFCKEN, E. BERGER, Verfahren zur Änderung Reflexionsvermögens Optischer Gläser , Deutsches Reichspatent 736 411, assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena (1939).
- [138] E. Rude´ Payro´, J. Llorens Llacuna, Rheological characterization of the gel point in sol–gel transition, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 2220–2225.
- [139] C. J. Brinker and G. W. Scherer; *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (1990) H. B. Jovanovich, San Diego.

- [140] C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer, hydrolysis and condensation II: Silicates, Sol-gel science, Academic Press Boston, 1990, 96-233.
- [141] J. Livage, D. Ganguli, Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review, Solar Energy Materials & Solar Cells 68 (2001), 365-381.
- [142] Turner Carl-W., Sol-gel process principales and applications, Ceramic Bulletin, Vol. 70. N° 9, (1991), pp. 1487-1490.
- [143] D.E. Charles L.David, A. Payne, Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics, Materials Chemistry and Physics 38 (1994) 305-324.
- [144] A. Larbot, J.P. Fabre, C. Guizard ,L. Cot, inorganic membranes obtained by sol-gel techniques, Journal of Membrane Science, 39 (1988) 203-212.
- [145] N. Agoudjil, S. Kermadi, A. Larbot, Synthesis of inorganic membrane by sol-gel process, Desalination 223 (2008) 417-424.
- [146] H. Dislich, P. Hinz, history and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings, Journal of non-crystalline solids 48(1982), 11-16.
- [147] A. Kabir, G. Kenneth Futon, Abdul Malik, Innovations in sol-gel microextraction phases for solvent-free sample preparation in analytical chemistry; Trends in Analytical Chemistry, 45, 2013.
- [148] Ch. W. Nahm, Nb₂O₅ doping effect on electrical properties of ZnO-V₂O₅-Mn₃O₄ varistor ceramics, Ceramics International 38 (2012) 5281-5285.
- [149] D. Prochowicz, K.Sokołowski, J. Lewinski, Zinc hydroxides and oxides supported by organic ligands: Synthesis and structural diversity, Coordination Chemistry Reviews 270-271 (2014) 112-126.
- [150] T. Jaccon, Thèse, Poudres ultrafines de zircone: synthèse par voie chimique en solution. 1990: Limoges, France.
- [151] A. Leautic, F. Babonneau, J. Livage, Structural Investigation of the hydrolysis condensation process of titanium alkoxides Ti(Or)₄ (Or=Opri, Oet) modified by acetylacetone. From the modified precursor to the colloids. Chemical Materials, 1 (1989) 248.
- [152] R. C. Mehrotra, Synthesis and reactions of metal alkoxides, J. Non-Cryst. Solids 100, 15 (1988).
- [153] S. Hamdalou , Préparation et étude électrique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, Université de Constantine, Thèse de doctorat, (2017).
- [154] S. Bandyopadhyay, G.K. Paul, R. Roy, S.K. Sen, S. Sen, Materials Chemistry and physics 74 (2002) 83-91.

- [155] M. Graciet, "Evolution et rôle des constituants chimiques au cours du processus de fabrication des varistances à base d'oxyde de zinc". *Rev. De Phy. App.*, 13, 67-74 (1978).
- [156] K. Jinho, "Sintering of Zinc Oxide Doped with Antimony and Bismuth Oxide", *Jour. of the Am. Ceram. Soc.*, 72 [8], 1390-1395,(1989).
- [157] D. Dey, "Grain Growth of ZnO during Bi₂O₃ Liquid-Phase Sintering", *Jour. of the Am. Ceram. Soc.*, 75 [9], 2529-2534 (1992).
- [158] K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Non-Ohmic Properties of ZnO Rare Earth Metal Oxide Co₃O₄ Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 16 [8], 1361-68 (1977).
- [159] C. J. Leconte, A. Rousseau, A. Vicaud, F. Villefranque, "Spécifications EDF pour céramiques ZnO et parafoudres sous enveloppes porcelaine" *Journée d'études : Application des parafoudres moyenne tension, Gif-sur-Yvette, SEE-Club 12, (1988).*
- [160] N.R. Mathews, E.R. Morales, M.A. Cortés-Jacome, J.A. Toledo Antonio, TiO₂ thin films – Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties, *Solar Energy* 83 (2009) 1499–1508.
- [161] H. Sai, T. Matsui, T.Koida, K. Matsubara, M. Kondo, Sh. Sugiyama, H. Katayama, Y.Takeuchi, I. Yoshida, Triple-junction thin-film silicon solar cell fabricated on periodically textured substrate with a stabilized efficiency of 13.6%, *J. Applied Physics Letters* 106, 213902 (2015).
- [162] J. L. Baptista, P. Q. Mantas, *J. Electroceram.* 2000, 4, 215.
- [163] P. Sudhagar, R.S. Kumar, J.H. Jung, W. Cho, R. Sathyamoorthy, J. Won, Y.S. Kang Facile synthesis of highly branched jacks-like ZnO nanorods and their applications in dye-sensitized solar cells *Mater. Res. Bull.*, 46 (2011), pp. 1473-1479.
- [164] S. RAHMANE , « Elaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron », Thèse de l'université de Mohamed Kheider – Biskra ,(2008).
- [165] M. Arshad,S. Arham Ahmed, A. Azam, A.H. Naqvi, Exploring the dielectric behavior of Co doped ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical route using impedance spectroscopy, *Journal of Alloys and Compounds* 577 (2013) 469–474.
- [166] A. Moustaghfir, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, 2004.
- [167] P. Scherrer, *Göttinger Nachr.*, 2(1918)98.
- [168] L. REIMER, « Scanning Electron Microscopy », *Springer Series in Optical Sciences*, Springer-Verlag, (1985).

- [179] S. Hamdelou ,K. Guergouri ,L. Arab, The effect of the starting powders particle size on the electrical properties of sintered Co doped ZnO varistorsThe effect of the starting powders particle size on the electrical properties of sintered Co doped ZnO varistors, *Appl Nanosci* 817–825, (2015).
- [170] A. Boumezoued, K. Guergouri, R. Barille, D. Rechem, M. Zaabat, M. Rasheed, ZnO nanopowders doped with bismuth oxide, from synthesis to electrical application, *Journal of Alloys and Compounds* (2019).
- [171] S. Macary, Synthèse, mise en forme et caractérisation de matériaux à base de nanoparticules d'oxyde de zinc pour la réalisation de varistances intégrées, Université de Toulouse III – Paul Sabatier. Thèse de doctorat, (2008).
- [172] Binning G., Quale C.F., Gerber C., *Phys. Rev. Lett.*, 56 (1986).
- [173] Mr Ettorche Mohamed Lamine, « Etude des propriétés structurales de matériaux semiconducteurs finement cristallisés incorporés dans des matrices hôtes », These de doctorat de l' universite constantine 1,(2014).
- [174] A. Louiza, « Elaboration par Sol-gel et études structurale etoptique de poudres nanocristallines de ZnO pures et dopées à l'Aluminium », Thèse de Doctorat de l' Université de Mentouri-Constantine,(2012) .
- [175] S. Semmari, L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Etain (SnO₂) déposées par spray Ultrasonique, Mémoire de Magister de l'université Mohamed Khider-Biskra (2012).
- [176] Y.Inoue,A Matsushima, K Shibata Difference-derivative absorbance spectrophotometry as a technique to measure state of phenylalanine residues in protein. *Biochim Biophys Acta* 379:653–657 (1975).
- [177] S. Faÿ, l'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires », thèse de doctorat, école polytechnique fédérale de Lausanne (2003).
- [178] F. Bouaichi, Dopage et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc déposée par Spray Pyrolyse Ultrasonique », Mémoire de Magister de l'Université Mohamed kheider-Biskra (2010).
- [179] Sh. Solaymani, A. Ghaderi , L. Dejam, Z. Garczyk ,W. Sapota , S. Stach , V. Dalouji , C. Luna , S. M. Elahi , S. H. Elahi. Correlation between the multifractal structure, crystalline and photoluminescence properties of engineered CZO thin films. *International Journal of Hydrogen Energy* (2017).
- [180] M.Ohyama ,H. Kozuka T. Yoko, Sol-Gel, Preparation of Transparent and Conductive Aluminum, Doped Zinc Oxide Films with Highly Preferential Crystal Orientation.*J.Am.Ceram.Soc.*811622-1632 (1998).

- [181] A. Boumezoued, K. Guergouri, D. Rechem, M. Zaabat, and R. Barille “Investigation of Structural and Electrical Properties of Manganese Doped ZnO Varistors Prepared from Nanopowders”. *J. Nanosci. Nanotechnol* 2: 306 (2018).
- [182] Z.C. Jin, Hamberg J, Granqvist CG (1988) Optical properties of sputter-deposition ZnO:Al thin films. *J Appl Phys* 64: 5117.
- [183] M. Matsuoka, *Japanese Journal of Applied Physics* 10 (1971) 736–746.
- [184] E. Savarya, S. Marinela, Franck Gascoina, Yoshiaki Kinemuchib, Julien Pansiotc, Richard Retouxa Peculiar effects of microwave sintering on ZnO based varistors properties, *J Alloys. Compounds* 509 (2011)6163-6169.
- [185] J. Anderson, G. V. d. W. Chris, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87, 122102.
- [186] T. Taketoshi, S. Ken, Effect of bismuth sesquioxide on the characteristics of ZnO varistors, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986) 430-436.
- [187] C. Nan, D. Clarke, Effects of variations in grain size and grain boundary barrier heights on the current-voltage characteristics of ZnO varistors, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 3185 – 3192.
- [188] X. Dong , S. Liyi , W. Zhenhong , Z. Qingdong , W. Xinxin, Microstructure and electrical properties of ZnO–Bi₂O₃-based varistor ceramics by different sintering processes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1789-1794.
- [189] M.H. Wang, Z.Y. Zhao, T.T. Liu, Synthesis of Pr-doped ZnO nanoparticles by sol-gel method and varistor properties study, *J. Alloy .Compd.*, 621 (2015) 220-224.
- [190] C. Zhang, D. Zhou, W. Lu, Y. Hu, Microstructure and properties of low-voltage ZnO varistor ceramics. *J. Mater. Sci. Mater .Electron* 12 (2001) 357–60.
- [191] S. Anas, R. Metz, M.A. Sanoj, R.V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, Sintering of surfactant modified ZnO–Bi₂O₃ based varistor nanopowders, *Ceram. Int.* 36 (2010) 2351 - 2358.
- [192] S.Y. Chun, K. Shinozaki, N. Mizutani, Formation of varistor characteristics by the grain-boundaries penetration of ZnO–PrO_x liquid into ZnO ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3065–3068.
- [193] E. E. Hahn, Some Electrical Properties of Zinc Oxide Semiconductor, *J. Appl. Phys.* 22 (1951) 855.
- [194] S. N. Naranga, N. D. Patela, V. B. Kartha, Infrared and Raman spectral studies and normal modes of α -Bi₂O₃, *J. Molecular Structure* 327 (1994) 221-235.
- [195] K-S. Choi, S-P. Chang, Effect of structure morphologies on hydrogen gas sensing by ZnO nanotubes, *Materials Letters* (2018).

- [196] O. Larue, E. Vorobiev, Floc size estimation in iron induced electrocoagulation and coagulation using sedimentation data, *J. Miner. Process.* 71(2003) 1-15.
- [197] K. Gergova, A. Galushko, N. Petrov, V. Minkova, Investigation of the porous structure of activated carbons prepared by pyrolysis of agricultural by-products in a stream of water vapor, *Carbon*, 30 (1992) 721-727.
- [198] J. Xu, Y. Ao, M. Chen, D. Fu, Low-temperature preparation of Boron-doped titania by hydrothermal method and its photocatalytic activity, *J. Alloys Compd.* 484 (2009) 73-79.
- [199] C. Chen, W. Ma, J. Zhao, Semiconductor mediated photodegradation of pollutants under visible light irradiation, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4206-4219.
- [200] C. Galindo, P. Jaques, A. Kalt, Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74), *J. Photochem. Photobiol. A.* 141 (2001) 47-56.
- [201] R. Mathew, S.U. Khan, J. Agric, Photodegradation of metolachlor in water in the presence of soil mineral and organic constituents, *J. Agric. Food. Chem.* 44 (1996) 3996-4000.
- [202] J. Cunningham, G. Al-Sayyed, Factors influencing efficiencies of TiO₂-sensitised photodegradation. Part 1.—Substituted benzoic acids: discrepancies with dark-adsorption parameters, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 (1990) 3935-3941.
- [203] Y. Meng, X. Huang, X. Wang, Y. Qian, Kinetic study and modeling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities, *Environ. Pollution* 117 (2002) 307-313.

Etude et préparation par Sol-Gel de nanomatériaux à base d'oxydes semi-conducteurs et leurs applications

Résumé

L'objectif de cette thèse est la synthèse de nanomatériaux à base d'oxydes semiconducteurs ainsi que plusieurs additifs.

Le premier objectif de l'étude est l'amélioration de l'effet varistance des varistances à base de ZnO pur et dopées avec : du manganèse (Mn) ou du bismuth (Bi).

Les autres objectifs fixés par cette étude étaient : la réalisation de couches minces pour la fabrication des cellules solaires, et enfin la synthèse d'oxydes semiconducteurs à base de : ZnO, TiO₂, CeO₂ et SnO₂ pour l'étude de leur impact sur l'activité photocatalytique.

Pour ce faire, le procédé sol-gel a été utilisé que ce soit pour la synthèse des nanopoudres ou pour l'obtention des films minces.

Beaucoup de résultats ont été trouvés et ont permis de proposer des solutions à plusieurs problèmes rencontrés dans les trois domaines de cette étude.

Mots-clés : ZnO, TiO₂, CeO₂, SnO₂, Zn-x%Mn-O, Sol-Gel, Frittage, Varistance, Grains, I(V), cellule solaire, photocatalyse.

Abstract

The purpose of this thesis is the synthesis of different nanomaterials based on semiconductor oxides with several additives.

The first objective of this study is to improve the varistor effect of varistors based on pure ZnO and doped with: manganese (Mn) or bismuth (Bi).

The other objectives set by this study are: the production of thin layers to manufacture high performances of solar cell on one hand, and the synthesis of semiconductor oxides of ZnO, TiO₂, CeO₂ and SnO₂ for studying their photocatalytic activity efficiency on the other hand. To do this, the sol-gel process was used whether for the synthesis of nanopowders or for obtaining thin films.

Many results have been realized, which have permitted to overcome some problems related to the three fields of this study and give adequate solutions.

keywords : ZnO, TiO₂, CeO₂, SnO₂, Zn-x%Mn-O, Sol-Gel, Sintering, varistors, Grains, I(V),2 Solar cells , Photocatalytics.

الملخص

الهدف من هذه الأطروحة هو تحضير المواد النانوية المرتكزة على اكاسيد اشباه الموصلات بالأضافة إلى العديد من التطعيمات المضافة على تحسين فاعلية مقاومة متغيرة لأكسيد الزنك مطعمة بالمنغنيز و البزموت المصنوعة بمساحيق نانومترية.

الأهداف الأخرى التي حددتها هذه الدراسة هي: إنتاج طبقات رقيقة لتصنيع الخلايا الشمسية، ومن ناحية أخرى تحضير أكاسيد أشباه الموصلات: ZnO، TiO₂، CeO₂، SnO₂ لدراسة نشاط التحفيز الضوئي الخاص بهم. للقيام بذلك تم استخدام عملية صول جل سواء لدراسة مساحيق النانو أو للحصول على أغشية رقيقة،

لدراسة نشاط التحفيز الضوئي الخاص بهم. للقيام بذلك تم استخدام عملية صول جل سواء لدراسة مساحيق النانو أو

للحصول على أغشية رقيقة،

لقد تم التوصل إلى العديد من النتائج التي مكنتنا من اقتراح عدة حلول لكثير من المشكلات و المعوقات التي واجهناها في المجالات المتعلقة بهذه الدراسة.

الكلمات المفتاحية ZnO,TiO₂,CeO₂,SnO₂,Zn-x%Mn-O, صل-جل , تليبيد, مقاومة متغيرة, I(V) خلية شمسية التحفيز الضوئي.

Liste des figures

Page

| | |
|--|----|
| Fig.I.1 Différentes nanostructures de ZnO | 5 |
| Fig.I.2 Schéma représentant la synthèse des nanostructures | 6 |
| Fig.I.3 Maille élémentaire de ZnO | 7 |
| Fig.I.4 Structure Würzite de ZnO et sites tétraédriques | 7 |
| Fig.I.5 Diagramme de bande théorique du ZnO de structure Würzite | 9 |
| Fig.I.6 Énergie du Gap de ZnO et de divers semi-conducteurs directs et indirects (Si, Ge,...) | 10 |
| Fig.I.7 Mobilités des porteurs de charges d'un crystal de ZnO en fonction de la température | 11 |
| Fig.I.8 Différentes transitions dans ZnO | 13 |
| Fig.I.9 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque | 15 |
| Fig.I.10 Cellule photovoltaïque à base de silicium monocristallin | 15 |
| Fig.I.11 Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO | 16 |
| Fig.I.12 Distribution du potentiel pour un nanofil de ZnO | 17 |
| Fig.I.13 Schéma de fonctionnement d'une varistance ZnO selon la tension appliquée | 18 |
| Fig.I.14 Varistances de ZnO frittées à 1000°C pendant 1h par micro-onde | 19 |
| Fig.I.15 Différents types de varistances à base d'oxydes semiconducteurs | 20 |
| Fig.I.16 Caractéristique électrique d'une varistance de ZnO | 21 |
| Fig.I.17 Microstructure réelle de la varistance de ZnO | 23 |
| Fig.I.18 Diagramme de bandes d'énergie et distribution des charges pour une double barrière de Schottky au niveau d'un joint de grain | 24 |
| Fig.I.19 Augmentation du champ électrique de claquage avec la diminution de la taille de grain de ZnO–CoO–Bi ₂ O ₃ | 26 |
| Fig.I.20 Microstructure des varistances ZnO avec ses trois principales phases | 28 |
| Fig.I.21 Schéma du processus photocatalytique dans une particule de TiO ₂ anatase | 33 |
| Fig.I.22 Cinétique d'adsorption d'un polluant sur un catalyseur | 34 |
| Fig.I.23 Structure cristalline de l'oxyde de cérium CeO ₂ | 34 |
| Fig.II.1 L'état sol | 38 |
| Fig.II.2 L'état gel | 39 |
| Fig.II.3 a) : Matériau dense pour un gel très stable, b) : Matériau poreux pour un gel pas très stable | 40 |

| | |
|---|----|
| Fig.II.4 Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques M(OR) | 41 |
| Fig.II.5 Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes métalliques M(OR) _z | 42 |
| Fig.II.6 Différentes étapes du procédé sol-gel | 43 |
| Fig.II.7 Le dispositif expérimental utilisé pour la préparation des poudres par voie sol-gel | 46 |
| Fig.II.8 Transformation du gel en poudre de ZnO pur et dopé par Mn 1% ,3%,5% et 7% sous l'effet de la calcination à 500°C | 48 |
| Fig.II.9 Organigramme de la procédure de la synthèse des nanopoudres de ZnO dopé Bi | 49 |
| Fig.II.10 Transformation du gel en poudre de ZnO pur et dopé par Bi 1% ,3%,5% et 7% sous l'effet de la calcination à 500°C | 49 |
| Fig.II.11 Mécanisme de transfert de matière au cours du frittage | 50 |
| Fig.II.12 Procédure de pressage des nanopoudres de ZnO pures et dopées | 51 |
| Fig.II.13 Pastilles réalisées à partir de nanopoudres de ZnO pures et dopées au : ((a) bismuth (b) manganèse) calcinées à 500°C | 51 |
| Fig.II.14 Cycle du frittage conventionnel | 52 |
| Fig.II.15 Pastilles de nanopoudres de ZnO pures et dopées, frittées dans un four conventionnel à 1075°C | 52 |
| Fig.II.16 Mesures électriques des varistances de ZnO dopées Mn et Bi, réalisées à partir de nanopoudres obtenues par sol-gel | 53 |
| Fig.II.17 Schéma de mesure électrique | 54 |
| Fig.II.18 Les photocatalyseurs utilisés | 55 |
| Fig.II.19 Montage expérimental de l'expérience de photocatalyse | 56 |
| Fig.II.20 Etapes de préparation de la solution de synthèse des couches minces de ZnO | 58 |
| Fig.II.21 Dispositif de dip-coating assisté par micro-processeur | 58 |
| Fig.II.22 Différentes étapes de la réalisation d'une cellule solaire de ZnO pure et dopé au Cr (1.5%-3.5%) | 59 |
| Fig.II.23 Structure des cellules solaires à base de ZnO pur et dopées chrome étudiées | 60 |
| Fig.II.24. Semiconducteurs de type p et n et position du niveau de Fermi E _F | 60 |
| Fig.III.1 Image du diffractomètre BRUKER-AXS type D8 | 62 |
| Fig.III.2 Plans inter réticulaires | 63 |

| | |
|---|----|
| Fig.III.3 Détermination de la largeur des pics à mi-hauteur FWHM (β) | 64 |
| Fig.III.4 Photo du MEB à effet de champ | 65 |
| Fig.III.5 Images MEB d'un échantillon de nanopoudre de ZnO | 66 |
| Fig.III.6 Photos du EDX | 66 |
| Fig.III.7 Photos du MET | 67 |
| Fig.III.8 Le microscope à force atomique | 68 |
| Fig.III.9 Spectromètre à Transformée de Fourier | 69 |
| Fig.III.10 Spectrophotomètre UV-Visible | 70 |
| Fig.III.11 Détermination du gap optique à partir du spectre de transmittance | 71 |
| Fig.III.12 Spectre de la dérivée seconde de l'absorbance pour la détermination du gap optique | 72 |
| Fig.III.13 Schéma du principe de l'effet Hall | 73 |
| Fig.III.14 Variation de V_H avec B | 74 |
| Fig.III.15 Appareil pour les mesures de l'effet Hall | 74 |
| Fig.III.16 Montage de la mesure de densité par pesée hydrostatique | 77 |
| Fig.IV.1 Diffractogramme X de ZnO, extrait du fichier (JCPDS 03-0891) | 78 |
| Fig.IV.2 Effet de la variation de la concentration du Mn sur l'évolution des spectres DRX des poudres nanométrique de ZnO | 79 |
| Fig.IV.3 Variation de la largeur et la position des pics les plus intenses en fonction du taux de dopage par Mn | 80 |
| Fig.IV.4 Evolution de la taille des grains en fonction de la concentration du Mn | 82 |
| Fig.IV.5 Effet de la variation de la concentration du dopage sur les paramètres de maille: a, b et c | 83 |
| Fig.IV.6. Images obtenues par MEB pour les varistances de ZnO pur et dopé au manganèse | 85 |
| Fig.IV.7 Spectres EDS des nanopoudres de ZnO pures et dopées au manganèse | 87 |
| Fig.IV.8 Images obtenues par MET des varistances de ZnO pur et dopé au manganèse | 88 |
| Fig.IV.9 Caractéristiques électriques de varistances de ZnO pur et dopé au manganèse | 89 |
| Fig.IV.10 Variation de la tension de seuil et du coefficient de non linéarité en fonction du pourcentage en Mn | 91 |
| Fig IV.11 Effet de la variation de la concentration de Bi sur l'évolution des | 92 |

| | |
|--|-----|
| spectres DRX des poudres nanométriques de ZnO | |
| Fig.IV.12 Variation de la taille des grains en fonction de la concentration de dopage en Bi | 93 |
| Fig.IV.13 Variation de la largeur et la position des pics les plus intenses en fonction de la concentration en Bi | 94 |
| Fig.IV.14 Identification des phases secondaires de la phase liquide β -Bi ₂ O ₃ des poudres nanométriques de Zn5%Bi-O et Zn7%Bi-O. | 95 |
| Fig.IV.15 Images obtenues par MEB des varistances de ZnO pur et dopé au Bi et frittées à 1075°C | 97 |
| Fig.IV.16 Distribution des phases secondaires du système binaire de ZnO-Bi ₂ O ₃ | 98 |
| Fig.IV.17 Distribution des phases des varistances de Zn %mol Bi –O | 99 |
| Fig.IV.18 Histogramme de la variation de la taille des grains et des particules en fonction de la concentration de Bi | 99 |
| Fig.IV.19 Images obtenues par MET des varistances préparées à partir de nanopoudres de ZnO pures et dopées au Bi | 102 |
| Fig.IV.20 Caractéristiques J (E) des varistances binaires Zn-Bi en fonction de la concentration en Bi | 103 |
| Fig.IV.21 Distributions du courant électrique dans les grains de ZnO | 105 |
| Fig.IV.22 Spectres DRX des varistances de : ZnO pur et dopé à 1% mol Bi | 106 |
| Fig.IV.23 Influence de la température de frittage sur l'évolution de la taille des grains | 108 |
| Fig.IV.24 (a) : couleur des pastilles, (b) : déformation mécanique des pastilles en fonction de la température | 109 |
| Fig.IV.25 Spectres d'absorption et courbes de la dérivée seconde des pastilles à base de ZnO dopé à 1% Bi pour différentes températures de frittage | 111 |
| Fig.IV.26 Variation de E _g en fonction de la température de frittage | 111 |
| Fig.IV.27 Images MEB des varistances de ZnO pur et dopé 1% mol Bi pour différentes températures de frittage | 113 |
| Fig.IV.28 Distribution de la taille des phases pour les varistances à base de ZnO dopé au Bi en fonction de la température de frittage | 114 |
| Fig.IV.29 Images AFM (2D) des varistances à base de ZnO pur et dopé à 1% mol Bi pour différentes températures de frittage | 115 |
| Fig.IV.30 Spectres IR des nanopoudres de ZnO pur et dopé 7% Bi pour différentes température de frittage | 117 |
| Fig.IV.31 Caractéristiques électriques des varistances de ZnO pur et dopé 7%mol Bi pour différentes températures de frittage | 118 |

| | |
|---|-----|
| Fig.IV.32 Spectres de diffraction des RX des couches minces de ZnO pure et dopées par Cr : 1.5%, 2.5% et 3.5% | 119 |
| Fig.IV.33 Variation de la taille des grains en fonction de la concentration en Cr | 121 |
| Fig.IV.34 Spectre de transmission des couches minces de ZnO pure et dopées par au Cr | 122 |
| Fig IV.35 Détermination du gap optique des couches minces de ZnO pure et dopées au Cr par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ | 123 |
| Fig.IV.36 Variation de E_g en fonction de la concentration en Cr | 124 |
| Fig.IV.37 Variation de l'épaisseur en fonction de la concentration de Cr | 124 |
| Fig. IV.38 Variation de l'énergie du gap et de l'épaisseur de la couche en fonction de la concentration en Cr | 125 |
| Fig. IV.39 Morphologie vue par microscopie optique des couches minces | 126 |
| Fig.IV.40 Spectre IR des couches minces de ZnO pure et dopées au Cr | 127 |
| Fig.IV.41 images MEB et MET des couches minces de : ZnO pur (a, e), 1.5% Cr, (b, f), 2.5% (c, g) et 3.5%Cr (d. h). | 129 |
| Fig.IV.42 Variation de la mobilité électrique en fonction de la concentration en Cr | 131 |
| Fig.IV.43 Structure de la cellule solaire à base de ZnO dopé au Cr : 1.5%, 2.5% et 3.5% | 132 |
| Fig.IV.44 Caractéristiques électriques I(V) de la cellule solaire réalisée à base de ZnO | 133 |
| Fig.IV.45 Variations du rendement et de l'épaisseur de la cellule solaire à base de ZnO pur et dopé au Cr | 135 |
| Fig.IV.46 Spectres DRX de : (a) ZnO, (b) TiO ₂ , CeO ₂ et SnO ₂ | 136 |
| Fig. IV.47 variation de la taille des cristallites pour différents oxydes semi-conducteurs | 137 |
| Fig. IV.48 Images MEB et MET de : (a-e) ZnO, (b) TiO ₂ , (c-f) CeO ₂ et (d-g) SnO ₂ | 138 |
| Fig. IV.49 Taille des particules et densité des nanopoudres de ZnO, TiO ₂ , CeO ₂ et SnO ₂ | 139 |
| Fig. IV.50 Spectres d'absorption des nanopoudres : ZnO, TiO ₂ , CeO ₂ et SnO ₂ | 140 |
| Fig. IV.51 (a) : Spectre de la dérivée seconde de l'absorbance, (b) : Energie du gap | 140 |

| | |
|--|-----|
| optique des différents oxydes | |
| Fig. IV.52 Cinétique du pseudo premier ordre de la photo-dégradation | 141 |
| Fig. IV.53 Taux de dégradation du bleu de méthylène | 142 |

Liste des Tableaux

Page

| | |
|--|-----|
| Tab I.1 Caractéristiques cristallographiques de ZnO | 8 |
| Tab. I.2 Rayons atomiques et ioniques des atomes de zinc et d'oxygène dans ZnO | 8 |
| Tab. I.3 Propriétés optiques de ZnO | 12 |
| Tab. I.4 Paramètres structuraux des différentes structures de TiO ₂ | 31 |
| Tab. I.5 Propriété physique du CeO ₂ | 35 |
| Tab. I I.1 Conditions expérimentales pour la préparation de ZnO pur et dopé au manganèse par voie sol-gel | 44 |
| Tab. II.2 Les produits précurseurs de la synthèse des nanopoudres | 45 |
| Tab.IV.1 Analyse structurale par DRX | 81 |
| Tab.IV.2 Paramètres de maille des nanopoudres de ZnO dopé Mn | 82 |
| Tab.IV.3 Comparaison entre les paramètres des nano poudres de ZnO avec la fiche JCPDS de ZnO. | 84 |
| Tab.IV.4 Taille des particules et paramètres de frittage des varistances de ZnO pur et dopé au manganèse | 85 |
| Tab. IV.5 Paramètres électriques des varistances de ZnO pur et dopé au Mn | 89 |
| Tab.IV.6 Analyse structurale par DRX des varistances de ZnO pur et dopé au Bi | 93 |
| Tab.IV.7. Propriétés morphologiques des varistances de ZnO pur et dopé au Bi | 96 |
| Tab.IV.8 Taille des grains et des particules | 100 |
| Tab.IV.9 Dimensions et caractéristiques géométriques des structures de matériaux pour différentes varistances Zn% Bi-O observées par MET | 100 |
| Tab.IV.10 Paramètres électriques des varistances de ZnO pur et dopé au Bi | 102 |
| Tab IV.11 Analyses structurales par DRX | 106 |
| Tab.IV.12 Taille des grains et rugosité de la surface des varistances de ZnO pur et frittées à différentes températures | 115 |
| Tab.IV.13 Paramètres électriques de nanopoudres de ZnO pure et dopées par 7mol% Bi, frittées à différentes température. | 117 |
| Tab.IV.14 Analyses structurales par DRX | 119 |
| Tab.IV.15 Paramètres de mailles et microcontraintes | 120 |

| | |
|--|-----|
| Tab.IV.16 Transmittance et gap optique des couches minces de ZnO pure et dopées au Cr. | 121 |
| Tab.IV.17 Analyse morphologique des couches minces de ZnO pure et dopées au Cr | 129 |
| Tab.IV.18 Caractéristiques électriques par effet Hall des couches de ZnO pure et dopées au Cr | 129 |
| Tab.IV.19 Les valeurs de la tension maximale et en circuit ouvert de la cellule solaire réalisée | 132 |
| Tab.IV.20 Les paramètres électriques de la cellule solaire réalisée | 133 |
| Tab.IV.21 Analyse structurale des nanopoudres de ZnO, TiO ₂ , CeO ₂ et SnO ₂ | 135 |
| Tab.IV.22 Structure et taille des particules des nanomatériaux: ZnO, TiO ₂ , CeO ₂ et SnO ₂ | 137 |
| Tab.IV.23 Paramètres cinétiques de ZnO, TiO ₂ , CeO ₂ et SnO ₂ | 140 |