

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU



FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire de Master

Spécialité : CHIMIE

Option : Chimie physique

Présenté par :

M^r CHERIFI Yacine

Thème

*Etude des propriétés diélectrique électrique et
optique de la composition $Zn_{1-x}Fe_xO$ synthétisée
par voie sol-gel*

Devant le jury d'examen composé de

M ^r KADRI Abdelaziz ;	Professeur ;	U.M .M, Tizi-Ouzou; Président.
M ^r CHAOUCHI Ahcène ;	Maître de Conférences A ;	U.M .M, Tizi-Ouzou; Rapporteur.
M ^r SAHMOUNE Amar ;	Professeur ;	U.M .M, Tizi-Ouzou; Examineur.
M ^{me} BOZETINE Hakima ;	Maître Assistant A	U.M .M, Tizi-Ouzou; Examinatrice.

Soutenu le 22/09/2014

REMERCIEMENTS

Le travail décrit dans ce mémoire s'est déroulé au sein du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

*Mes remerciements les plus distingués s'adressent à Monsieur **Ahcène CHAOUCHI**, maître de conférences à l'Université de Tizi-Ouzou, qui a dirigé ce travail. La confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail m'a permis d'acquérir une certaine autonomie. Ces conseils ainsi que sa constante disponibilité, et pour m'avoir fait profiter de ces connaissances et de ses qualités tant professionnelles qu'humaines, m'ont permis d'éviter bien des écueils.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur **Abdelaziz KADRI**, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.*

*Je remercie également Monsieur **Amar SAHMOUNE**, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou et Madame **Hakima BOZETINE**, Maître Assistant Classe A l'Université de Tizi-Ouzou à pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant de juger ce travail.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Abdelaziz KADRI**, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, et Monsieur **Smail HOSINE**, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, qui malgré leur responsabilités, ont pu suivre mon travail de près ; leur conseils prodigieux et leur expérience m'ont été beaucoup apporté.*

Mes remerciements vont également à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail au niveau du Laboratoire LCAGC

J'aimerai, m'adresse mes remerciements à ma famille et surtout a mon père son incroyable gentillesse, son aide et ces précieux conseil constant dans mes études parce que tout ça c'est un peu grâce à eu, tous mes amis. Merci pour votre soutien.

Et finalement, Dieu...Merci.

Table des matières

Introduction générale.....	2
Chapitre I : Synthèse bibliographique	6
I-1.1. Les semi-conducteurs	6
I-1.2. Rappel sur la théorie des bandes	6
I-1.3. « Gap » direct ou indirect.....	7
I-1.4. Conduction par électrons et par trous	8
I-1.5. La signification du niveau de Fermi	9
I-1.6. Semi-conducteur intrinsèque	9
I-1.7. Semi-conducteurs extrinsèques.....	9
<i>Semi-conducteur de type n</i>	9
<i>Semi-conducteur de type p</i>	9
I-2. L'oxyde de zinc « ZnO »	9
I.3. Les propriétés de l'oxyde de zinc	10
I-3.1. Propriétés structurales	10
I-3.2. Propriétés électriques	12
I-3.3. Structure de bandes	13
I-3.4. Propriétés optique et mécanisme de luminescence	15
I-3.5. Le ZnO dopé :	17
I-3.6. Les nanoparticules d oxyde de zinc	18
I-3.7. Différentes nanostructures	18
I-3.8. Synthèses de nanoparticules d'oxydes de zinc	20
I-3.9. Applications de ZnO	20
I.4. Caractéristiques des diélectriques.....	21
I.4.1. Notion de polarisation, susceptibilité et permittivité et perte <i>tan (δ)</i>	21
I-5. Mesure de conductivité électrique σ_{ac}	25
I-5.1 Phénomène de transport électrique	26
I-6. Phénomène de relaxation diélectrique et méthodes de caractérisation.....	26

I-6.1. Origines de la relaxation diélectrique	26
I-6.2. Variation de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence ..	27
I-6.3. Modèle de Debye (1929)	28
I-6.4. Distribution des temps de relaxation.....	28
I-6.4.1 Modèle Cole-Cole (1941).....	28
I-6.4.2 Relation de Davidson-Cole	29
I-7. Conclusions et mise en place de l'objectif de notre travail.....	30
Chapitre II : Procédé de synthèse et techniques de caractérisation	32
II-1.Voies de synthèse.....	32
II-1.2. Le procédé sol-gel	32
II-1.2.1. Principes	33
II-1.2.2. Synthèse de nanomatériaux par des biomatériaux	34
II-1.3. Le choix d'agent de polymérisation	35
II-1.4. Le mode opératoire	35
II-1.4.1. Le mécanisme réactionnel.....	36
II-1.4.2. Cycle de calcination de la poudre.....	37
II-1.4.3. Elaboration d'oxyde de zinc dope en fer	37
II-2 Techniques de caractérisation	38
II-2.1. Spectroscopie infrarouge	38
II-2.2. Caractérisation structurale	38
II-2.2.1. Diffraction de rayon X	38
II-2.2.2. Détermination de la taille des grains.....	40
II-2.3. La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM)	41
II-2.3.1. Principe.....	41
II-2.4. La spectrophotométrie UV- Visible	42
II-2.4.1. Le Principe du spectrophotomètre UV -Visible	42
Préparation de l'échantillon.....	43
II-2.4.2. Détermination de E_{gap}	43
II-2.5. Les méthodes de caractérisation électrique	44
II-2.5.1. La spectroscopie d'impédance.....	44
II-2.5. Préparation de l'échantillon.....	45
II-3. Conclusion :	46

Chapitre III: Interprétation et discussion des résultats	48
III-1. L'analyse de perte de masse	48
III-2. Caractérisation par spectroscopie IR	49
III-3. Etude Morphologique	50
III-4. Propriétés structurales.....	51
III-4.1. Diffraction des rayons X	51
III-4.2. Détermination de la taille des grains	52
III-5. Caractérisation optique	53
III-5.1. Analyse d'absorbance	53
III-5.2. Le gap.....	54
III-6. Caractérisation électrique et diélectrique	55
III-6.1. Variation de la permittivité réelle ϵ' en fonction de la fréquence :	55
III-6.2. Pertes diélectriques.....	57
III-6.3. La conductivité(σ_{ac}).....	58
III-7. Caractérisation d'impédance	58
III-7.1. La variation de la partie réelle et imaginaire (Z' et Z'') on fonction de fréquence ...	59
III-7.2. La variation de la partie imaginaire Z'' en fonction de la partie réelle (Z')	60
III-6.3. La variation de partie imaginaire Z'' en fonction la partie réelle (Z') en fonction la température	61
III-7. Conclusion.....	61
Conclusion générale	63
Bibliographies	65
Liste des Figures et des tableaux.....	69

Glossaire

DEL : Diode électroluminescente

UV : Ultraviolet-visible

σ_{ac} : Courant alternatif conductivité

BV : Bande de valence

BC : Bandes de conduction

SC : Semi-conducteurs

E : Champ électrique

IR : Rayonnement infrarouge

NPs : Nanoparticules

CVD : Le dépôt chimique en phase vapeur

MOCVD ; L'épithaxie en phase vapeur aux organométalliques

J : Densité de courant électrique

I : Courant

τ : Temps de relaxation

A : Absorbance

R : La réflexion

T : La transmission

α : Le coefficient d'absorption

Introduction générale

Introduction générale

L'étude des propriétés physiques des matériaux de tailles nanométriques ou nanostructures, présente un grand intérêt pour la communauté scientifique et industrielle. En effet, lorsque l'on diminue la taille d'un objet pour atteindre une taille nanométrique, les propriétés physiques de ces objets s'en trouvent modifiées. La synthèse de micro- et nano-systèmes est également un enjeu majeur au niveau industriel, où la course à la miniaturisation des systèmes fait rage [1].

En science des matériaux, l'oxyde de zinc (ZnO) est retenu comme un alternatif au (GaN). Le ZnO est déjà utilisé pour ses qualités piézoélectriques, pour réaliser des capteurs de gaz ou des oxydes conducteurs transparents, mais c'est en tant que concurrent du GaN qu'il est le plus étudié aujourd'hui. Ce matériau semi-conducteur possède un gap direct, favorisant son efficacité radiative. De plus, son grand gap (environ 3.44 eV à basse température et 3.37 eV à 300 K) en fait un émetteur dans le proche ultra-violet (UV). Ceci permet d'envisager la réalisation de DEL émettant dans le proche UV. L'énergie de liaison excitonique importante (60 meV contre 24 meV pour l'exciton du GaN) fait qu'il serait possible d'observer et d'utiliser des effets excitoniques au dessus de la température ambiante ($k_B T_{300K} = 26$ meV). Ce matériau a aussi pour avantage son non toxicité (il est couramment utilisé dans les crèmes solaires commercialisées). La possibilité de dopé le ZnO permet de modifier beaucoup de propriétés physiques, tel que les propriétés diélectriques, la conductivité électrique et aussi d'avoir un certain contrôle de ce gap tout en conservant un accord de maille relatif [2,3,4].

Les défauts présents à la surface des nanostructures, et donc leur influence sur les propriétés optiques et électroniques, sont très dépendants de la qualité de la surface. Bien que cette surface soit difficilement maîtrisable à l'échelle atomique, on peut tout de même chercher à l'améliorer grâce à des méthodes de synthèse appropriées. Il existe plusieurs techniques de synthèse comme le procédé sol-gel, le processus hydrothermal, la méthode de condensation de gaz, et la pyrolyse de spray pour la synthèse de différentes formes telles que prismatique, de forme ellipsoïdale, bi-pyramidal, altère, nanofil, nano-tige, et nanoflower [5], et les méthodes co-précipitation [6], ablation laser [7].

Pour la synthèse de nanoparticules de ZnO, le procédé sol-gel est l'une des meilleurs technique comparable à d'autres en raison du faible coût, la simplicité de la méthode de

synthèse, qui permet le passage par un état sol homogène à l'échelle moléculaire et dont l'architecture peut être ajustée par l'ajout d'agents chélatants et/ou polydispersants permet de maîtriser la mise en forme et les propriétés macroscopiques du matériau final, à des basses températures de traitement, avec un rendement élevé [8]. L'utilisation occasionnelle de solvants organiques dans ce processus de synthèse soulève souvent des questions environnementales. Par conséquent, le développement de protocoles expérimentaux fiables pour la synthèse de nanomatériaux avec des processus respectueux de l'environnement qui ont le potentiel de produire des nanoparticules uniformes en taille, est l'un des sujets d'actualité en cours de nanotechnologie. Dans ce contexte, l'attention est concentrée sur le développement de technologies vertes et la biosynthèse pour la production de nanocristaux [9,10].

Récemment, des biomatériaux ont été utilisés dans la synthèse de ZnO-NP tels que les dérivés extraits des plantes. Les polymères naturels tels que la gélatine, l'amidon et des différentes protéines, sont tous des matériaux intéressants dans la synthèse de nanomatériaux, car ils sont biodégradables et biorésorbables avec des produits de dégradation qui sont non-toxiques [9].

Ce mémoire se divise en trois chapitres ;

Dans le premier chapitre, nous le commençons par une étude bibliographique générale et une description du ZnO dans son aspect fondamental, à savoir les structures du réseau cristallin, la structure des bandes électroniques, et les caractéristiques optiques générales. On donne encore un bref aperçu sur les méthodes de synthèse et les applications d'oxyde de zinc. Dans un autre lieu nous allons introduire les significations physiques des paramètres étudiés : la permittivité diélectrique et la conductivité électrique, la spectroscopie d'impédance. On décrit également les phénomènes de polarisation ainsi que leurs relations avec les constituants et on donne quelques caractéristiques de semi-conducteur.

Le deuxième chapitre est consacré à la description du procédé de synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc par voie sol-gel en utilisant polymère naturel (dans un milieu à base d'amidon), respectueux de l'environnement qu'un procédé "*chimie verte*", ensuite nous avons préparé des nanoparticules de ZnO dopées en fer avec la même méthode. Dans une seconde partie nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation : la diffractométrie de rayons X (DRX), IR, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie UV-Visible, et la méthode la spectroscopie d'impédance.

Le troisième chapitre présente, les résultats expérimentaux obtenus: morphologique, structurales, les caractéristiques électriques, diélectriques, optiques, des nanoparticules de ZnO non dopées et dopées en fer.

Nous terminons ce manuscrit, par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de ce travail

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

Le premier chapitre de ce manuscrit permet d'introduire les notions essentielles qui seront nécessaires à l'étude de nanoparticules d'oxyde de zinc, qu'est à l'heure actuelle un matériau intéressant et prometteur pour ses propriétés et ces applications.

Dans un premier temps, nous présentons une brève introduction sur les semi-conducteurs et leurs propriétés. Ensuite, nous allons nous intéresser aux différentes propriétés du matériau ZnO, que ce soit ses propriétés cristallines, électriques ou bien encore optiques.

Une troisième section de ce chapitre est consacrée à introduire les significations physiques des paramètres étudiés ; la permittivité diélectrique la conductivité électrique, ainsi qu'une description des différents mécanismes de polarisation et de conduction en fonction de la fréquence de mesure employée.

I-1.1. Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont généralement des solides cristallins dont la conductivité électrique varie en fonction de plusieurs paramètres tels que la température, la proportion d'impuretés incorporées dans leur matrice cristalline, et le flux de photons éclairant la surface de ces matériaux. Contrairement aux métaux, qui sont de bons conducteurs électriques mais dont la résistivité augmente avec la température, les matériaux semi-conducteurs possèdent une résistivité électrique qui diminue avec la température. A température ambiante, la résistivité des semi-conducteurs se situe entre 10^2 et $10^9 \Omega \cdot cm$, valeurs intermédiaires situées entre celles des bons conducteurs électriques ($\sim 10^{-6} \Omega \cdot cm$) et celles des matériaux isolants ($\sim 10^{14}$ à $10^{22} \Omega \cdot cm$)[11,12].

I-1.2. Rappel sur la théorie des bandes

Les mécanismes de conduction et plus particulièrement de transport de charges sont parfaitement identifiés dans le cas des solides ordonnés. Les propriétés électriques résultent de la répartition des électrons dans les bandes d'énergie.

Un atome d'un élément donné présente des valeurs énergétiques bien définies et quantifiée. Il est de même dans un solide cristallin où les atomes sont arrangés selon un réseau triplement périodique. Les électrons occupent alors des niveaux d'énergie bien définis

correspondant à des modes de propagation également bien définis. Les niveaux sont répartis en deux bandes ;

- la bande inférieure, appelée bande de valence est réservée aux électrons participant aux liaisons covalentes.
- la bande supérieure, ou bande de conduction, est occupée par les électrons de conduction.

Les bandes sont séparées par une région inoccupée appelée bande interdite, dont la largeur correspond à l'énergie du gap E_g [12.13].

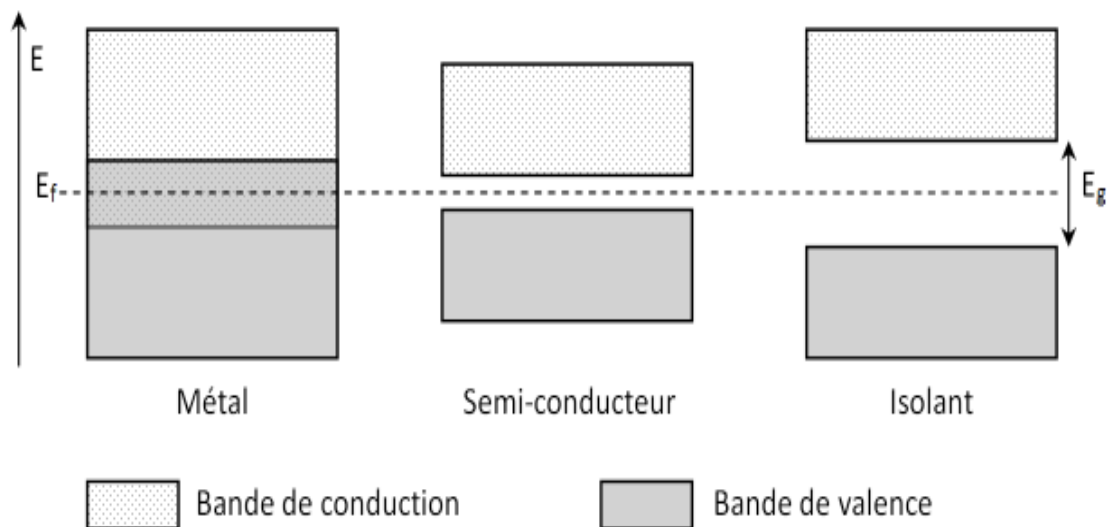


Figure I-1 : Structure de bandes d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant à $T = 0\text{ K}$.

- Dans les métaux (conducteurs), la bande de conduction (BC) et la bande d'énergie de valence(BV) se chevauchent. Les électrons peuvent directement accéder à des niveaux d'énergie supérieurs sans avoir à franchir un gap.
- Dans les isolants, la hauteur de la bande interdite séparant la bande de conduction (BC) de la bande de valence (BV) est importante ($E_g \approx 5\text{ eV}$). Il n'y a pas de niveau d'énergie accessible pour les électrons, la conduction est impossible.
- Dans les semi-conducteurs, la hauteur de la bande interdite est plus faible ($E_g \approx 1\text{-}3\text{ eV}$). La conduction reste faible et augmente significativement avec la température

I-1.3. « Gap » direct ou indirect

Les courbes $E_{C,V}(\vec{k})$ dites aussi « relations de dispersion » où E_C est le bas de la bande de conduction, E_V le haut de la bande de valence et $\vec{k}$ le vecteur d'onde associé à un électron

(quantité de mouvement $\vec{p} = m\vec{v} = \hbar\vec{k}$) font apparaître deux types de semi-conducteur : ceux pour lesquels minimum de E_C et maximum de E_V se produisent pour la même valeur de $\vec{k}$, que l'on appellera SC à gap direct, et les autres appelés SC à gap indirecte [12,14].

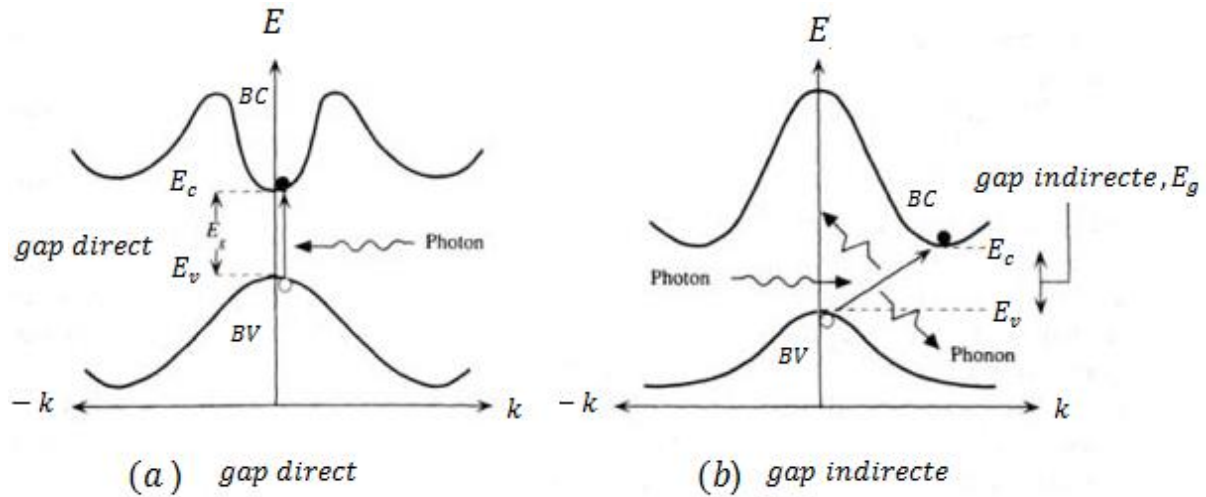


Figure I-2 : a. SC à gap direct. b. SC à gap indirecte.

La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique (en particulier lumineux), et donc dans le fonctionnement des composants utilisés en optoélectronique. On peut remarquer, pour l'instant, que dans un SC à gap direct un électron du haut de la BV qui acquiert une énergie E_g passe dans la BC sans changer de quantité de mouvement ce qui n'est pas le cas dans un SC à gap indirect [13]. Le marché des semi-conducteurs laisse une place de plus en plus importante à l'optoélectronique. Ainsi, les semi-conducteurs possédant une transition directe entre les bandes de conduction et de valence (gap direct) émettent de la lumière et sont donc utilisés pour un grand nombre d'applications telles que le transfert de l'information, le stockage de données ou encore l'éclairage [14].

I-1.4. Conduction par électrons et par trous

Dans les semi-conducteurs, il existe deux types de conduction: la conduction par électrons et la conduction par trous. Dans un cristal semi-conducteur intrinsèque, certaines liaisons entre atomes se cassent. L'électron est alors libre de se déplacer dans le cristal. Sur l'emplacement de la liaison rompue on dit qu'il y a un trou. Pour chaque liaison rompue, il y a formation d'une paire électron-trou. Sous l'effet du champ électrique les électrons (charge -e) se déplacent dans le sens inverse du champ, les trous (charge +e) se déplacent dans le sens du champ [12].

I-1.5. La signification du niveau de Fermi

Le niveau de Fermi d'un système représente la variation d'énergie libre de ce dernier pour une variation du nombre de porteurs. C'est le potentiel chimique du système, défini aussi comme étant l'énergie du niveau le plus élevé occupé par les électrons à la température 0 K.

I-1.6. Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur intrinsèque est un matériau dépourvu de toute impureté susceptible de modifier la densité des porteurs. Les électrons de la bande de conduction ne pouvant résulter que de l'excitation thermique des électrons de la bande de valence, les trous et les électrons existent nécessairement par paires ($n_i = p = n$),

I-1.7. Semi-conducteurs extrinsèques

Lorsqu'on dope un semi-conducteur avec des atomes d'impuretés convenablement choisies, on modifie de façon remarquable les propriétés de conductivité. L'équilibre qui existe entre les densités d'électrons et des trous se rompt lorsque des impuretés atomiques s'incorporent dans la matrice cristalline, et les densités de porteurs libres (électrons ou trous) se renforcent selon le nombre d'électrons de valence de ces impuretés. On parlera alors de dopage n ou p .

➤ **Semi-conducteur de type n**

Un semi-conducteur est de type n lorsque la concentration en électrons est supérieure à celle des trous. Ces matériaux sont obtenus après un dopage avec des atomes ayant des électrons de valence en excès par rapport au nombre d'électrons nécessaire pour faire les liaisons atomiques dans la matrice [11,12].

➤ **Semi-conducteur de type p**

Lorsque le nombre de trous est excédentaire à celui des électrons libres dans un semi-conducteur, ce dernier est dit de type p. Le dopage par les trous se fait par l'incorporation dans la matrice du semi-conducteur d'atomes dits accepteurs ayant des électrons de valence en nombre inférieur à ce qui est nécessaire pour faire les liaisons atomiques [11,12].

I-2. L'oxyde de zinc « ZnO »

L'oxyde de zinc est un matériau qui existe dans l'écorce terrestre sous forme naturelle, sous le nom de Zincite, mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive, ou il est largement utilisée dans les domaines de l'industrie chimique et

pharmaceutique (les plastiques, les pneus, les céramiques, les verres, le ciment, la peinture...etc.) [2,3,15].



Figure I-3 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) sous forme de poudre.

Le ZnO c'est un semi-conducteur II-VI à large bande interdite directe dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stœchiométrie.

L'oxyde de zinc a été étudié de manière importante depuis le début des années 1950 pour attendre un sommet vers la fin des années soixante avant d'être relativement délaissé jusqu'aux années 1970 où on a moins de 100 publications par an, on a raison d'un obstacle majeur qui s'oppose à la réalisation de structures basées sur des jonctions p-n, la difficulté de réaliser un dopage de type p. Ce n'est qu'au début des années 2000 que l'intérêt pour ZnO est fortement revenu. La preuve en est la multiplication par 10 du nombre de publications sur ce sujet au cours de la dernière décennie (2004-2014) [2,3]. Les raisons de cet important travail de recherche sont liées principalement à l'évolution des techniques de croissance et à la disponibilité des substrats permettant la réalisation de couches épitaxiées de très grande qualité. L'intérêt important provient aussi de l'obtention aisée de nanostructures plus ou moins organisées de ZnO. Dans le domaine de l'optoélectronique le ZnO est vu comme un concurrent direct du GaN, matériau avec lequel il partage de nombreuses propriétés tant structurales qu'électroniques. [2, 15,3].

I.3. Les propriétés de l'oxyde de zinc

I-3.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc cristallise dans les conditions normales suivant une structure de type würtzite [3], (la figure I-4), de groupe d'espace $P6_3mc$, numéro de groupe 186 dans la classification de Bravais.

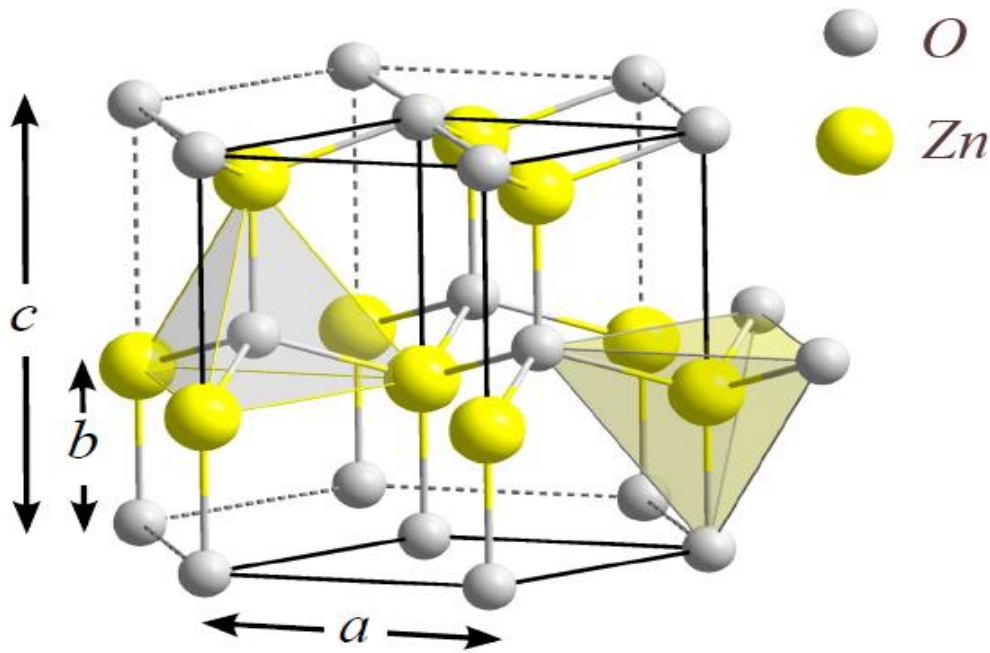


Figure I-4 : Schéma de la maille primitive de la phase Wurtzite et sites tétraédriques ZnO[3].

Le cristal de ZnO est caractérisé par empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon l'axe $[0001]$ appelé également axe C. Dans cette structure Wurtzite, les paramètres de maille du ZnO sont :

- ❖ $a = 0,32495 \text{ nm}$
- ❖ $c = 0,52069 \text{ nm}$

ZnO peut être simplement décrit comme étant un nombre de plans alternés constitués de O^{2-} et des ions Zn^{2+} en coordination tétraédrique, empilés alternativement le long de l'axe C, ou chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type sp^3 . Les liaisons entre les atomes de Zn et O sont fortement ioniques en raison de la grande différence d'électronégativité (1.65 pour le zinc et 3.44 pour l'oxygène) [16].

La structure wurtzite est non centro-symétrique. Le ZnO cristallisé sous cette forme a la propriété d'être un matériau polaire suivant son axe c. La face zinc (Zn) est notée par convention (0001) ou $(+c)$ tandis que la face oxygène (O) est notée $(000\bar{1})$ ou $(-c)$.

Cette structure polaire de ZnO, liée à sa structure wurtzite, entraîne l'apparition d'une polarisation macroscopique même en l'absence de déformation. Le ZnO possède ainsi une polarisation non nulle selon l'axe c, appelée polarisation spontanée, de valeur 0.05 Cm^{-2} [17].

Il faut également préciser que, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de 0,95Å de rayon. Ainsi, d'autres éléments peuvent se loger dans ces lacunes, par exemple, des dopages par les ions Co^{2+} , Mn^{2+} , Tb^{3+} , Fe^{3+} [18,22] sont possibles. Cela permet ainsi d'expliquer les propriétés particulières de l'oxyde de zinc, en termes de semi-conductibilité, de luminescence.

De plus, même si la wurzite est thermodynamiquement la plus stable. En effectuant une croissance à partir d'un substrat possédant une géométrie cubique, on peut stabiliser le ZnO en phase zinc blende. Pour stabiliser le ZnO sous forme rocksalt, il faut effectuer une croissance à pression relativement élevée [16].

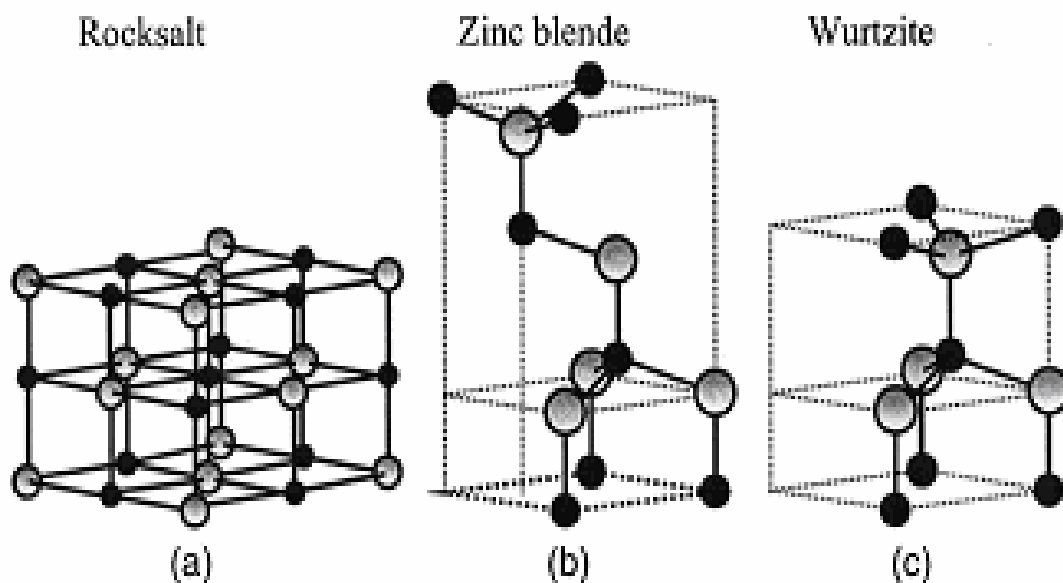


Figure I-5: Possibles structures cristallines de ZnO : (a) rocksalt ; (b) zinc blende ; (c) wurzite. Les sphères grises représentent des atomes de zinc, alors que les sphères noires des atomes d'oxygène [16].

I-3.2. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$ qui présente un grand exciton énergie 60 meV à température ambiante. Le ZnO stœchiométrique est un semi-conducteur intrinsèque ayant une conductivité de type n. Cette conductivité est due à la présence de défauts ponctuels intrinsèques, tels que des lacunes d'oxygène (V_{O}) ou interstitiels de zinc (Zn_i) donne lieu un gap minimal de 3.37 eV. Cette valeur de la bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage [4,1]. Il est possible de modifier largement bande interdite de gap et les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- soit en s'écartant de la stoechiométrie de ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [20].
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, Fe, Cu, Mn, F, Cl ...etc) [19, 21, 22,23]. Ces impuretés en substitution d'un atome de zinc peuvent produire une conduction type n, dont la conductivité élevée ($> 5.103 \Omega^{-1}.cm^{-1}$) [2].

En pratique seulement une semi conductivité de type n est obtenue. Cependant Le dopage *p* de ZnO reste pour l'instant le verrou technologique majeur de la filière visant à réaliser des dispositifs électroluminescents avec des structures intégralement réalisées à base de ZnO.

Théoriquement la méthode la plus simple pour créer un niveau accepteur dans la bande interdite du ZnO, consiste à substituer le cation (Zn^{2+}) de la colonne II par une impureté de la colonne I_A ou de I_B {H, Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au}[24,25,27], ou à substituer l'anion (O^{2-}) de la colonne V_I par une impureté de la colonne V_A et de V_B {N, P, As, Sb, Bi, V, Nb, Ta}[26].

Bien que des progrès significatifs aient été accomplis récemment par Aoki et al. en 2001[11], les première qui on obtenir une conductivité de type p, plus récemment des nanofils de ZnO dopées Ag [27].

Il faut également préciser que ZnO fortement dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (Transparent Conductive Oxide) [2,21].

L'effet piézoélectrique de l'oxyde de zinc a été montré par Song et al. ou l'orientation de son axe *c* doit être perpendiculaire au substrat pour que l'effet piézo-électrique puisse être utilisé [18]. Le ZnO présente le plus fort coefficient piézoélectrique, avec un couplage électromécanique plus important que celui de GaN [2,15], ce qui en fait un matériau intéressant techniquement, par exemple pour la réalisation de piézo-transducteur.

I-3.3. Structure de bandes

Dans un cristal tridimensionnel, les électrons sont libres de se mouvoir dans les trois directions de l'espace. En raison de la périodicité du potentiel cristallin, les énergies qui leurs sont accessibles sont distribuées selon des bandes d'énergie dont la structure exacte est déterminée par le potentiel cristallin et ses symétries [2,4].

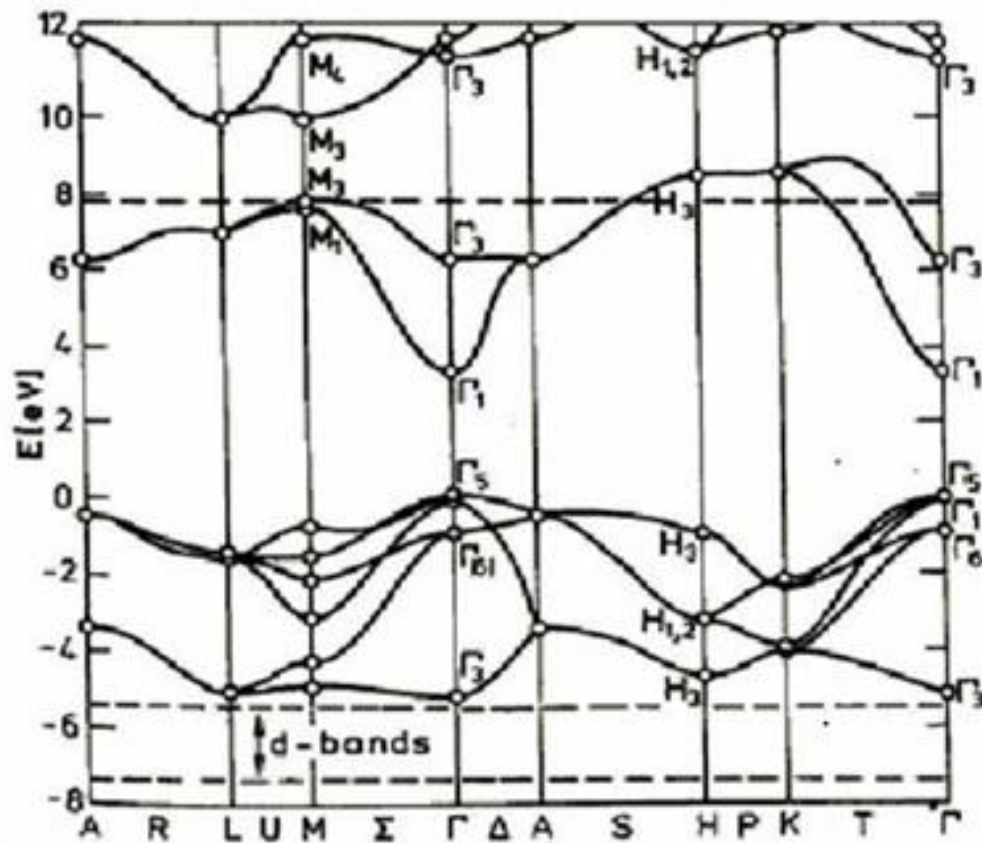
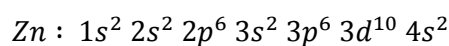
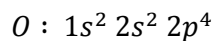


Figure I-6: Structure de bande du ZnO en utilisant le pseudo-potential de O^{6+} (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence [15]).

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



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

La figure I-6 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 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 [4,17].

Pour plus de simplicité, on utilisera une structure de bande simplifiée centrée autour du point Γ qui a été donnée par le groupe de Meyer et al [15,16] et qui nous décrit les trois

bandes de valence qu'on nomme habituellement A (ou bande de trous lourds), B (ou bande de trous légers) et C (ou cristal Field split band) comme on peut le voir sur la figure I-7.

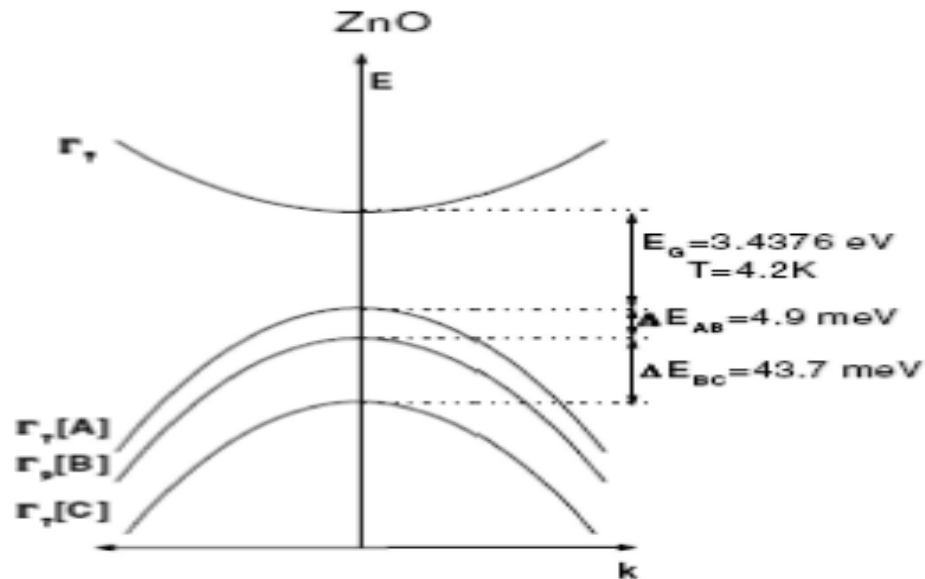


Figure I-7: Structure de bande du ZnO [17].

I-3.4. Propriétés optique et mécanisme de luminescence

Les semi-conducteurs sont transparents au rayonnement IR. Ils ne deviennent absorbants que lorsque des transitions inter-bandes sont excitées, c'est à dire lorsque l'énergie du photon est suffisante pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

L'irradiation de l'oxyde de zinc par une source ultraviolette conduit au passage d'un électron de la BV à la BC et à la formation d'un trou dans la BV. La recombinaison de cette paire électron-trou peut se faire directement. L'énergie libérée conduit à l'émission d'un photon vers 380 nm à température ambiante, nommé exciton, ce processus de retour à l'équilibre d'un matériau préalablement excité par une onde lumineuse est appelé photoluminescence [28].

La photoluminescence (PL) des nanoparticules de d'oxyde de Zinc a deux composantes. L'une est l'émission d'exciton. Ce processus produit une lumière UV d'environ 370 nm, car la bande de ZnO est 3,37 eV à température ambiante. L'autre composante est une émission visible généralement attribuée à des lacunes d'oxygène [4,29].

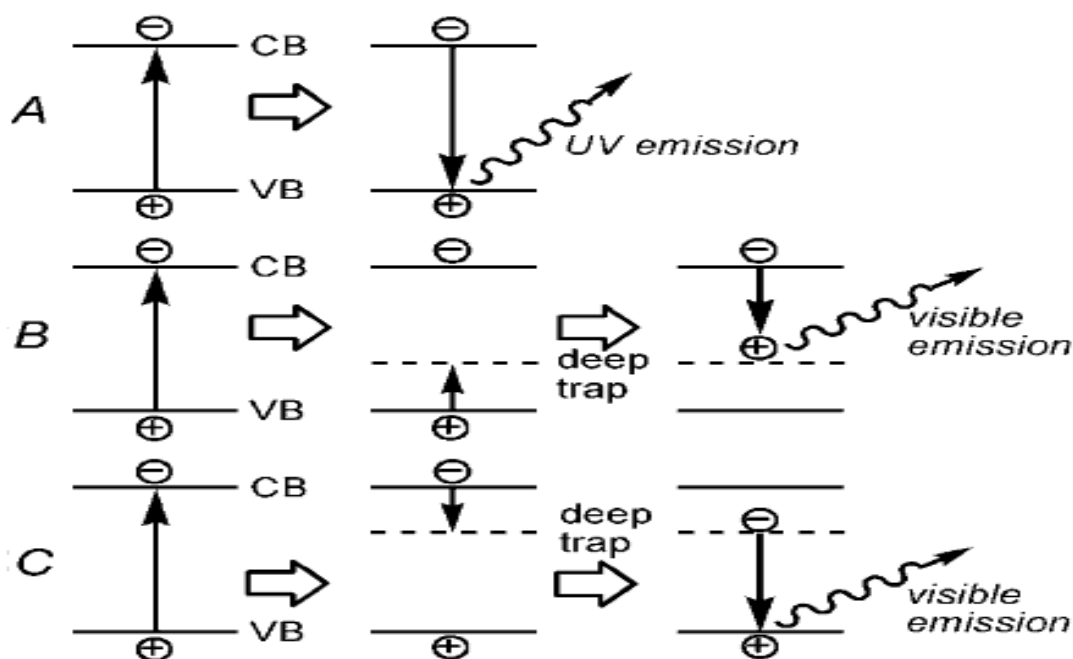


Figure I-8: mécanisme de photoluminescence suggéré pour des nanoparticules de ZnO. (A) émission d'excitons, (B) recombinaison d'un trou peu profond avec un électron piégé profondément. (C) recombinaison d'un trou avec un électron piégé profondément. Afin de simplifier les schémas, les pièges peu profonds près de la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB) ne sont pas marqués ici [29].

Plusieurs travaux sur ZnO ont montré en quoi la variation de taille ainsi que la présence de la concentration de défauts et d'impuretés à la surface des nano objets et méthodes de synthèses influençaient sur ses propriétés optiques et photoluminescence [29,31].

Le tableau I.1 résume quelques de propriétés optiques [21, 28,31].

Constante diélectrique	$\epsilon_{\perp} = 8.7$ $\epsilon_{\parallel} = 7.8$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8 – 1.9
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90%

Tableau I-1 : Quelques propriétés optiques de ZnO.

Le ZnO, lorsqu'il est de qualité cristalline suffisante, laisse passer jusqu'à 80% de la lumière visible. C'est pourquoi il est aujourd'hui, utilisé comme oxyde transparent conducteur.

Chen et al. ont montré que l'absorption optique de ZnO dans la région ultraviolet augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère d'azote [29,31], et que l'intensité de l'émission dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit [31].

L'influence de la taille des particules sur le rendement quantique de l'émission visible a été étudiée. Il a été démontré que le rendement quantique de l'émission visible peut passer de 20% pour les particules ayant un rayon moyen de 7 Å à 12% pour les particules avec un rayon moyen de 10 Å. Le rendement quantique de luminescence des particules de semi-conducteurs augmente quand la taille des particules diminue [30].

Il faut également préciser que la structure wurzite de ZnO, de par son asymétrie, implique une anisotropie de son indice de réfraction selon la polarisation de la lumière par rapport à l'axe c du matériau. On peut trouver dans la littérature des valeurs précises de ce coefficient pour des longueurs d'onde autour de son maximum d'absorption [18].

I-3.5. Le ZnO dopé :

Le ZnO est un matériau systématiquement de type *n*, quel que soit le procédé de croissance utilisé. Cependant, le composé ZnO peut présenter une conductivité relativement élevée soit par l'existence de défauts intrinsèques (lacunes ou atomes interstitiels), soit par l'introduction d'ions dopants en substitution du zinc ou de l'oxygène [20]. La présence de ces défauts intrinsèques, atomes de zincs interstitiels ou lacunes d'oxygène [20,16], qui ont pour effet de diminuer le rapport O/Zn sous l'unité, conduisent à une conduction de type *n*, estimée à $4 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}cm^{-1}$ à 400°C [11].

Pour améliorer ses propriétés d'oxyde transparent conducteur, l'oxyde ZnO doit être dopé par un élément trivalent remplaçant le zinc ou un élément monovalent remplaçant l'oxygène. Les dopants les plus usuels sont l'aluminium, le gallium, l'indium et le fluor. Ainsi, la conduction intrinsèque de type *n* est renforcée par un dopage extrinsèque de même type. Dans le cadre de cette étude, les recherches se sont centrées sur les poudres d'oxyde de zinc dopées en fer.

Dans la littérature, le ZnO dopées en fer présente des propriétés intéressante telle que, ZnO dopé en Fe³⁺ donne des nanoparticules avec une cristallinité de faible taille avec une surface spécifique élevée, et on signale grande activité catalytique [32]. Bin et al. ont montré qu'un grand décalage vers le rouge est observé dans la diffusion Raman et de la photoluminescence avec l'augmentation de la concentration de Fe, avec une basse d'énergie

de la bande interdite [33]. Une augmentation de la conductivité DC électrique de ZnO dopé en Fe avec la température dans la plage de 300 à 600K est observée [32].

I-3.6. Les nanoparticules d oxyde de zinc

Le préfixe nano signifie un milliardième (10^{-9} m). Donc, un nanomètre (nm) équivaut à un milliardième de mètre. La nanotechnologie s'intéresse à la création ou à la manipulation de particules et de matériaux ayant au moins une dimension nanométrique, normalement de moins de 100 nm, que ces matériaux soient produits à partir de l'organisation structurée de groupes d'atomes et de molécules ou par la réduction à l'échelle nanométrique de matériaux macroscopiques [34].

L'échelle nanométrique n'est pas une simple miniaturisation du monde : c'est un bouleversement complet des lois de la physique que nous connaissons. A l'échelle de l'atome, les propriétés des matériaux (conductivité, point de fusion, opacité...) changent complètement. Si à l'échelle macroscopique l'effet collectif de millions d'atomes prédomine, en isolant quelques atomes contenus dans des nanostructures des comportements particuliers apparaissent, liés par exemple, à l'augmentation prodigieuse du nombre d'atomes localisés à leur surface, ou encore au phénomène de confinement électronique. Il en découle des propriétés optiques, mécaniques, électriques nouvelles [3].

Le passage du monocristal aux nanostructures entraîne des effets propres aux nanomatériaux, tels le confinement quantique ou l'exaltation des effets de surface. Compte tenu du faible rayon de Bohr dans ZnO (2,3 nm), les effets de confinement ne sont cependant accessibles qu'aux très petites tailles. L'exaltation des effets de surface varie elle comme le rapport surface/volume et peut donc jouer un rôle pour des structures d'une taille de l'ordre de 50 nm. Ainsi, les nanostructures possédant une dimension caractéristique plus grande qu'une cinquantaine de nanomètres ne subiront que peu d'effet de taille. Dans ce cas, les seules différences avec la phase massive sont plutôt liées à la forme et à la synthèse des structures considérées. A l'inverse, les propriétés optiques et électroniques des nanoparticules et autres petites nanostructures de taille inférieure à dix nanomètres sont fortement influencées par le confinement [1, 16,18].

I-3.7. Différentes nanostructures

Le ZnO constitue probablement la famille de nanostructures la plus riche de tous les matériaux, les différentes structures de nanoparticules, outre les couches minces 2D, nanopiliers 1D et autres nanoparticules 0D, il existe un grand nombre de nanostructures de

ZnO exotiques comme les nanorubans, nanotetrapodes, nanoroses des sables, nanohélices, etc..de ZnO ou, quelques exemples sont présentés sur la figure I-9.

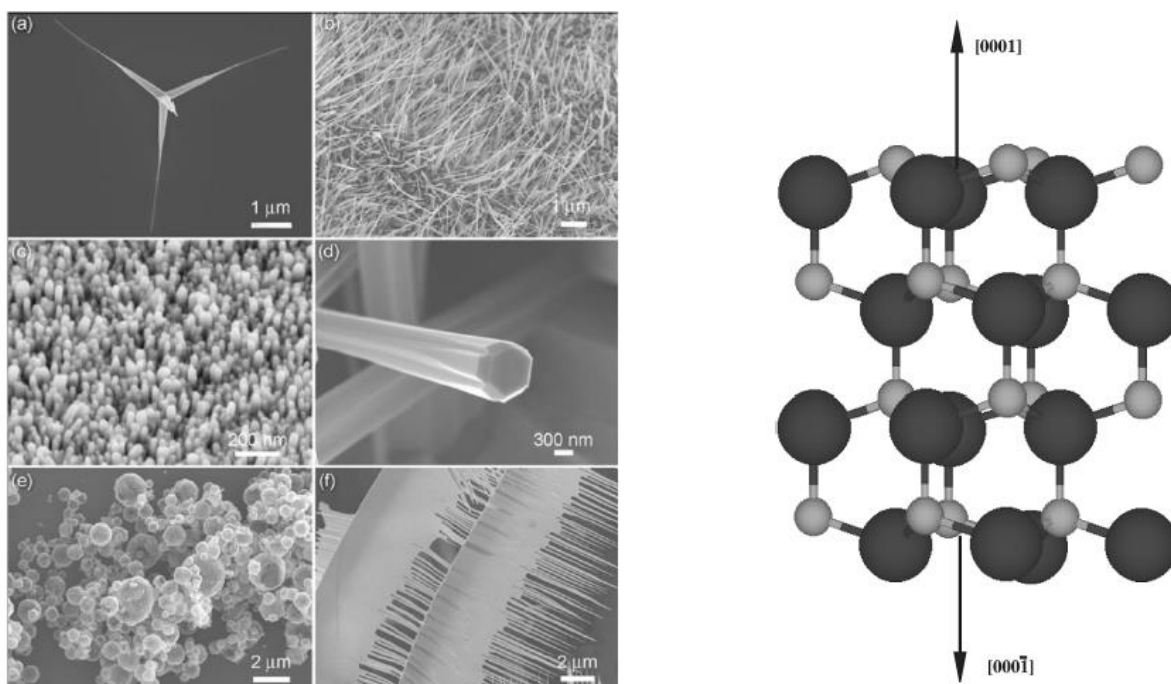


Figure I-9 : A gauche sont illustrés différents types de nanostructures : a) Tetrapodes, b) nano-aiguilles, c) nanopiliers, d) coques, e) nanopiliers facettés, f) rubans/peigne. D'après Djurisic et al [1] ; A droite : Cristal wurtzite de ZnO vu selon la direction (0001). On voit que les plans comprenant des atomes de zinc (boules sombres) et d'oxygène (boules claires) se compensent deux à deux mis à part les deux plans en surface. D'après Wander et al [35].

Ces structures peuvent être obtenues par voie physique grâce à différentes méthodes de synthèse telles la MOCVD, la MBE, la CVD etc..., mais aussi par voie chimique grâce, entre autres, à la réaction à pH contrôlé de l'acétate de zinc et de l'hydroxyde. Ces dernières méthodes présentent un intérêt important du fait de la quantité de matière produite et du coût relativement peu élevé des matériaux nécessaires à ce type de synthèse.

Il est intéressant de constater que la plupart de ces nanostructures sont fortement anisotropes. Cette anisotropie est due à la présence de plan de charge selon les directions (0001) et (000 $\bar{1}$), respectivement chargés négativement et positivement. L'existence de tels plans est déstabilisante pour l'édifice considéré à cause du fort moment dipolaire qu'ils induisent. Afin de minimiser leur énergie, les nanostructures vont chercher à ne pas présenter de tels plans, ce qui a pour effet une croissance anisotrope selon l'axe c pouvant mener à des structures en hélices ou en piliers [36].

I-3.8. Synthèses de nanoparticules d'oxydes de zinc

Les nanoparticules de ZnO sont généralement synthétisées selon deux types de méthodes, la voie dite "chimique", qui a généralement lieu en milieu liquide, et la voie dite "physique" qui concerne des synthèses sous vide.

- Les méthodes de production de NPs de ZnO par voie chimique ont été beaucoup étudiées ces dernières années. Parmi elle on citees synthèses par voie organométallique, les méthodes de synthèses chimiques à basse température en solution, la précipitation à partir de solutions, la méthode de microémulsion, la méthode sol-gel. En particulier, cette méthode de synthèse autorise la production d'une quantité importante de NPs pour un cout souvent limité. Ce type d'approche permet de synthétiser des NPs relativement à basse température (30-70°C). La forme et la taille des NPs peuvent être maîtrisées grâce au contrôle du pH, de la température etc... [1,8,6]. Selon les méthodes utilisées, les NPs obtenues présentent un plus ou moins grand nombre de défauts caractérisés par une bande de luminescence visible allant du rouge au vert. De nombreux efforts sont faits pour limiter la présence de cette luminescence et quelques équipes y parviennent [8,6]. Ceci est cependant compliqué car la surface des NPs synthétisées n'est pas la surface intrinsèque des NPs.
- La voie dite physique consiste elle à synthétiser des NPs sous vide, la surface pouvant alors se reconstruire librement. Par exemple, des techniques de vaporisation de cibles métalliques ou d'oxydes métalliques par pulvérisation cathodique, l'ablation laser, la méthode de pyrolyse par jet etc..... Si la surface des NPs est mieux définie, les NPs synthétisées par voie physique comportent généralement de nombreux défauts de volume, par exemple des lacunes d'oxygènes. Ces défauts sont responsables entre autre d'une large bande de luminescence visible. Les propriétés de luminescence des NPs peuvent être améliorées par des recuits mais dans ce cas la taille des NPs augmente [7,21,24]. Enfin, les méthodes de synthèse par voie physique nécessitent des dispositifs souvent couteux et compliqués, qui ne permettent par produire des NPs en grande quantité.

I-3.9. Applications de ZnO

Il existe de nombreuses applications faisant appel au ZnO dans de nombreux domaines. La largeur de sa bande interdite lui confère d'intéressantes propriétés optoélectroniques [15], avec la réalisation de détecteurs ultraviolets mais également avec la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou dans l'ultraviolet.

Son aptitude à absorber la lumière UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires. Beaucoup de matériaux de type oxyde métallique sont employés dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle...), curatif (produits hygiène et soin) ou préventif (crème solaire). L'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO₂) sont utilisés dans les crèmes solaires [37].

jZnO est également largement exploité pour ses propriétés catalytiques [31], électriques [41], et piézoélectriques [3] ainsi que dans divers dispositifs tels que les capteurs de gaz [33,38], les diodes émettrices de lumières (LED), les lasers ultraviolets [14], les transducteurs électroacoustiques, les photodétecteurs [25], et les cellules solaires [38]. L'oxyde de zinc compte parmi les matériaux les plus utilisés pour des applications numériques [14,18].

I.4. Caractéristiques des diélectriques

Un matériau est diélectrique s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. Autrement dit, c'est un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique. A ce titre, on l'appelle parfois isolant électrique.

On compte parmi ces milieux le verre et de nombreux plastiques. Par exemple, les câbles électriques sont souvent protégés d'un revêtement en plastique pour éviter que le courant électrique ne puisse en sortir.

Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, ils présentent de nombreuses caractéristiques électriques. En effet, les atomes qui constituent le matériau peuvent présenter des dipôles électrostatiques qui sont susceptibles d'interagir avec un champ électrique

I.4.1. Notion de polarisation, susceptibilité et permittivité et perte $\tan(\delta)$

On considère un composant basé sur deux électrodes parallèles espacées d'une distance d entre lesquelles se retrouve un diélectrique, si on applique une tension $V(t)$ sur ce composant alors la charge induite aux électrodes sera la somme de deux contributions. La première est la contribution instantanée du vide et la seconde la polarisation qui dépend du temps. On a ainsi la relation :

$$D(t) = \epsilon_0 \cdot E + P(t) \quad (I.1)$$

D est le déplacement diélectrique et donne la densité de charge totale induite aux électrodes par unité de surface, E est le champ électrique appliqué entre les électrodes, P est la polarisation et ϵ_0 est la permittivité du vide.

Afin de calculer la polarisation, la fonction de réponse diélectrique $f(t)$ est introduite. Cette fonction caractérise la réponse du matériau diélectrique pour une excitation électrique donnée.

En intégrant cette fonction et le champ électrique, on obtient alors la polarisation.

$$P(t) = \epsilon_0 \int_0^\infty f(\tau) \cdot E(1 - \tau) d\tau \quad (I.2)$$

Le calcul de la transformée de Fourier de cette équation permet d'obtenir la polarisation en fonction de la fréquence.

$$P(\omega) = \epsilon_0 \cdot X^*(\omega) \cdot E(\omega) \quad (I.3)$$

Où X^* est appelée la susceptibilité, une fonction complexe qui permet d'obtenir l'amplitude et l'argument de la polarisation. On peut l'écrire sous la forme :

$$X(\omega) = X'(\omega) - i \cdot X''(\omega) = \int_0^\infty f(t) \cdot e^{-\omega t} dt \quad (I.4)$$

X' représente l'amplitude de la polarisation en phase avec le champ électrique $E(\omega)$. X'' représente quant à elle l'amplitude de la polarisation en quadrature avec le champ électrique $E(\omega)$.

$$X'(\omega) = \int_0^\infty f(t) \cdot \cos \omega t dt \quad (I.5)$$

$$X''(\omega) = \int_0^\infty f(t) \cdot \sin \omega t dt \quad (I.6)$$

Il est alors possible de calculer à nouveau la densité de charge totale induite aux électrodes dans le domaine fréquentiel.

$$D(\omega) = \epsilon_0 \cdot \{1 + X'(\omega) - i X''(\omega)\} \cdot E(\omega) \quad (I.7)$$

En introduisant la fonction ϵ^* comme étant la permittivité:

$$\epsilon^* = \frac{D(\omega)}{E(\omega)} \quad (I.8)$$

On trouve alors :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_0 \{1 + \sum X'_n(\omega) + i \sum X''_n(\omega)\} \quad (I.9)$$

Les sommes proviennent du fait que plusieurs types de polarisation peuvent apparaître dans un diélectrique :

- **La polarisation électronique** : l'application d'un champ électrique sur le diélectrique induit un léger déplacement du nuage électronique de l'atome par rapport à son noyau. Un dipôle est alors créé. Cette polarisation intervient pour des fréquences supérieures aux fréquences optiques (de l'ordre de 10^{15} Hz c'est à dire l'ultra-violet lointain) et d'après les équations de Maxwell elle donne une permittivité réelle égale au carré de l'indice de réfraction du matériau : $\epsilon^* = n^2$

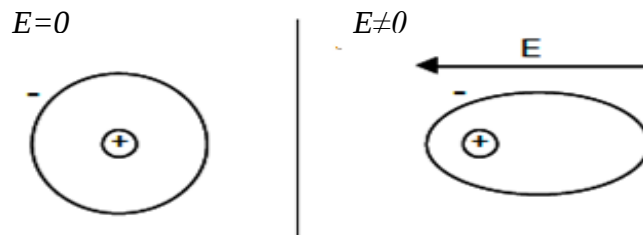


Figure I-10 : Polarisation électronique.

- **La polarisation ionique** : (ou polarisation atomique) : l'application d'un champ électrique sur un diélectrique induit un déplacement des ions positifs par rapport aux ions négatifs. Cette polarisation intervient pour des fréquences inférieures au Téra Hertz ($f < 10^{12}$ Hz)

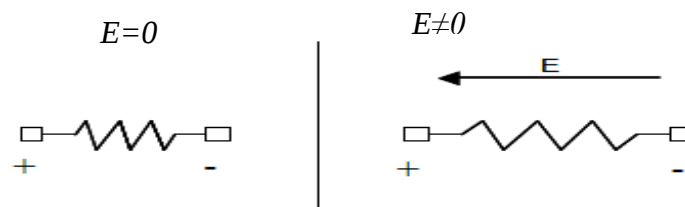


Figure I-11 : Polarisation ionique.

- **La polarisation dipolaire** : (ou polarisation d'orientation) : l'application d'un champ électrique sur un diélectrique induit l'orientation des dipôles dans le sens du champ électrique. Cette polarisation intervient pour des fréquences inférieures au Giga Hertz.

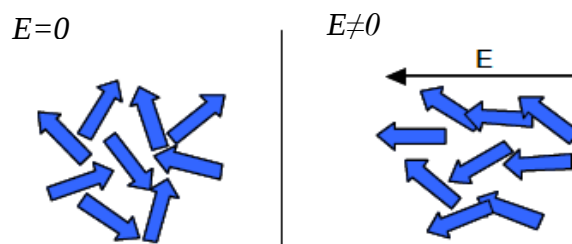


Figure I-12 : Polarisation dipolaire.

- **La polarisation d'électrode** (aussi appelée polarisation de charge d'espace ou d'interface) : l'application d'un champ électrique sur un diélectrique induit un déplacement de charges mobiles. Ce déplacement a pour effet l'accumulation de charges au voisinage des électrodes. Cette polarisation intervient pour des fréquences inférieures au kilo Hertz voir extrêmement basses.

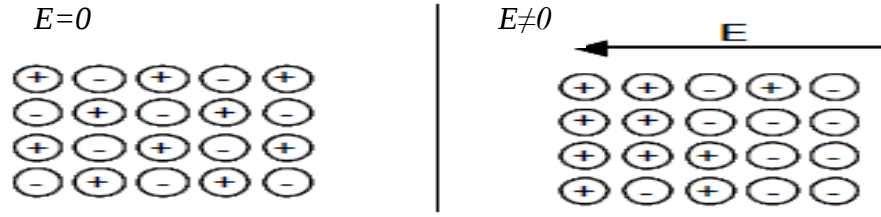


Figure I-13 : Polarisation d'électrode.

La permittivité est donc la somme de ces différentes polarisations. Il est alors possible de calculer la permittivité relative :

$$\varepsilon_r^* = \frac{\varepsilon^*(\omega)}{\varepsilon_0} = 1 + \sum X_n'(\omega) + i \sum X_n''(\omega) \quad (\text{I.10})$$

Et en décomposant ε_r^* en une partie réelle ε' et une imaginaire ε'' on obtient :

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (\text{I.11})$$

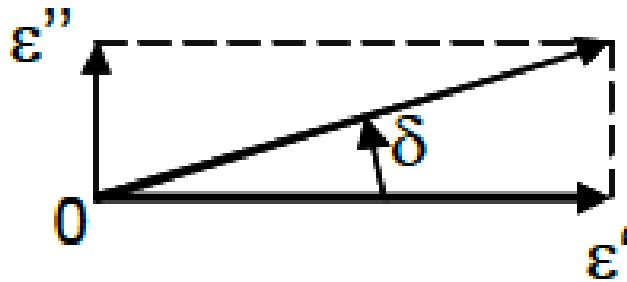
$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \sum_n X_n'(\omega) \quad (\text{I.12})$$

$$\varepsilon''(\omega) = i \sum_n X_n''(\omega) \quad (\text{I.13})$$

où $\omega = 2\pi f$

Dans la suite de ce manuscrit ε' sera appelé la permittivité réelle (ou permittivité relative) et ε'' sera partie imaginaire.

Nous pouvons d'ores et déjà introduire l'angle de perte δ qui est couramment utilisé (figure I-14).

Figure I-14 : Visualisation de l'angle de perte δ en fonction de ε' et ε''

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{I.14})$$

Ce terme permet de comparer très simplement les pertes diélectriques par rapport à la permittivité réelle. Il représente le ratio de l'énergie dissipée par radian dans le diélectrique sur l'énergie accumulée.

$\tan(\delta)$ est égale aussi l'inverse du facteur de qualité particulièrement utilisé dans le domaine des fréquences (HF).

Nous allons maintenant définir la capacité d'un condensateur en fonction du ratio de la charge Q induite sur les électrodes divisée par la tension appliquée entre ces mêmes électrodes :

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad (\text{I.15})$$

A partir de l'équation (I.7) on peut exprimer la valeur de la charge Q comme suit :

$$Q = S \cdot D = S \cdot \varepsilon^* \cdot E = S \cdot \varepsilon^* \cdot \frac{V}{d} \quad (\text{I.16})$$

avec S la surface en regard des électrodes et d l'épaisseur du diélectrique.

On obtient donc une valeur de capacité égale à :

$$C = \frac{S \cdot \varepsilon^*}{d} \quad (\text{I.17})$$

En développant la permittivité complexe on trouve alors :

$$C(\omega) = \frac{\varepsilon_0 [\varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)] S}{d} = C'(\omega) - iC''(\omega) \quad (\text{I.18})$$

Afin de comprendre l'influence de la microstructure, la composition et la barrière de potentiel inter granulaire sur les propriétés électriques de céramique, la partie réelle de la constante diélectrique de fréquence peut être calculée en utilisant la relation:

$$\varepsilon' = \frac{C_p d}{\varepsilon_0 S} \quad (\text{I.19})$$

S : la section transversale de la surface plane de la pastille.

d : l'épaisseur de pastille.

C_p : la capacité de l'échantillon en Farad.

ε_0 : la permittivité du vide ($8,854 \times 10^{-12}$ F / m)

Ces équations nous ont permis d'introduire les concepts de permittivité, susceptibilité, polarisation [39].

I-5. Mesure de conductivité électrique σ_{ac}

L'application d'un champ électrique macroscopique engendre par conséquent un courant de conduction ainsi qu'un courant de déplacement des charges liées dans le cas d'un champ électrique variable. Aux pertes diélectriques s'ajoutent donc des pertes d'origine ohmiques. Soit un champ électrique harmonique $\vec{E}^* = E e^{i\omega t}$, la densité de courant résultante dans le milieu diélectrique s'exprime alors par $\vec{J}^* = \vec{J}_c + \vec{J}_d$ où $\vec{J}_c$ est la densité de courant de conduction et $\vec{J}_d$ la densité de courant de déplacement [40].

$$\vec{J}^* = \vec{J}_c + \vec{J}_d \quad (\text{I.20})$$

$$\vec{j}^* = \sigma_{dc} \vec{E} + \frac{\partial \vec{D}^*}{\partial t} \quad (I.21)$$

$$\vec{j}^* = \sigma_{dc} \vec{E} + i\omega \vec{D}^* \quad (I.22)$$

$$\vec{j}^* = \sigma_{dc} \vec{E} + i\omega \sigma^*(\omega) \vec{E} \quad (I.23)$$

$$\text{D'autre part :} \quad j^* = \sigma(\omega) \vec{E}^* \quad (I.24)$$

Où $\sigma(\omega)$ est la conductivité complexe.

$$\sigma^*(\omega) \vec{E}^* = \vec{E}^* \varepsilon'' \varepsilon_0 \omega \quad (I.25)$$

$$\text{d'où :} \quad \sigma(\omega) = \omega \varepsilon'' \varepsilon_0 = \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \tan(\delta) \quad (I.26)$$

$$\sigma(\omega) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \tan(\delta) \quad (I.27)$$

I-5.1 Phénomène de transport électrique

Selon Anderson les états électroniques peuvent être décrits par des fonctions d'onde localisées dans l'espace avec une longueur de localisation ξ . Le transport de charge dans les solides désordonnés peut s'effectuer suivant les mécanismes suivants [41]:

- Mécanisme de saut (hopping) entre états localisés (ou sites disponibles) situés aux abords proches du niveau de Fermi) au-dessus d'une barrière de potentiel et généralement assisté par les vibrations du réseau (phonons). Les sauts peuvent avoir lieu entre les plus proches voisins (modèle HNN : « Hopping to Nearest Neighbours ») ou à distance variable (modèle VRH : « Variable range (Hopping) ») pour lesquels on minimise l'énergie de saut mise en jeu par l'optimisation de la longueur du saut. Ces mécanismes sont généralement observés dans le domaine des basses températures.
- Mécanisme par effet tunnel (modèle QMT : « Quantum Mechanical Tunneling ») où le porteur de charge traverse par effet tunnel une barrière de potentiel séparant deux sites localisés et associés par paire. Ce transfert de charge est aussi observé à très basse température [41].

I-6. Phénomène de relaxation diélectrique et méthodes de caractérisation

La caractérisation du phénomène de relaxation diélectrique grâce à des mesures de capacité en fonction de la fréquence, est certainement la méthode la plus simple et la plus reportée dans la littérature.

I-6.1. Origines de la relaxation diélectrique

Plusieurs mécanismes ont été reportés dans la littérature comme étant à l'origine du phénomène de relaxation diélectrique, nous citons quelques-unes [39,40] ;

- ❖ La conduction par saut.

- ❖ La polarisation d'électrode.
- ❖ Relaxation interfaciale.

I-6.2. Variation de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence

La caractérisation du phénomène de relaxation diélectrique grâce à des mesures de capacité en fonction de la fréquence, est certainement la méthode la plus simple et la plus reportée dans la littérature [39]. Comme nous l'avons défini auparavant, la constante diélectrique, est une fonction complexe (ε^*) de la permittivité réelle (ε') et des pertes $\tan(\delta)$

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (\text{I.28})$$

La figure I-15 présente les différents effets sur la permittivité et les pertes diélectriques des modes de relaxation et de résonance.

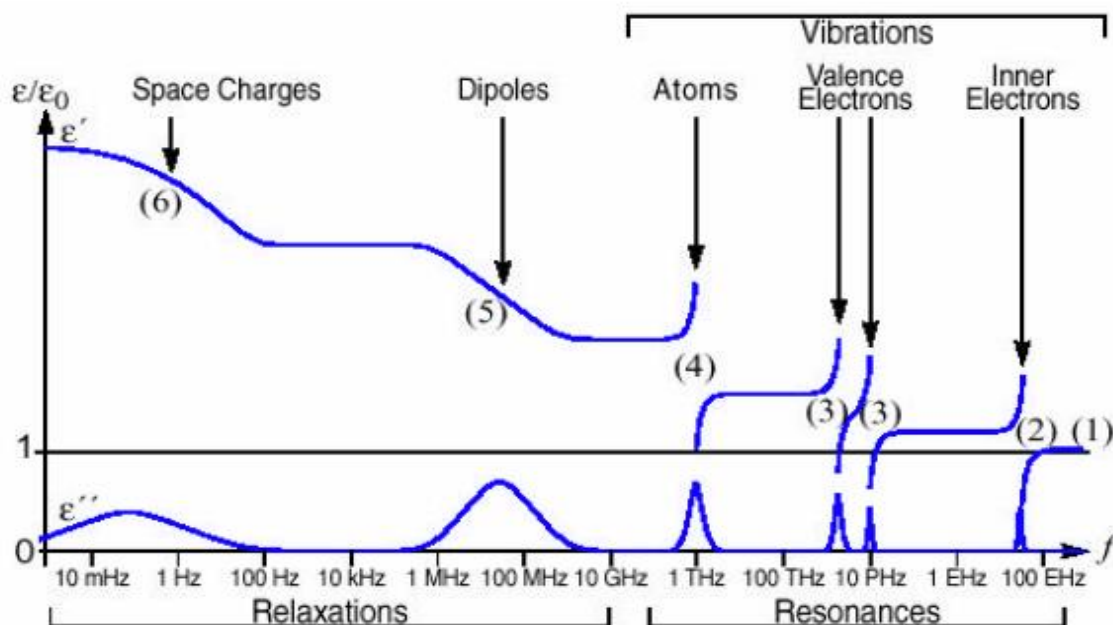


Figure I-15: Présentation des différents effets sur la permittivité et les pertes diélectriques des modes de relaxation et de résonance [39].

On peut remarquer sur la figure I-15 qu'une variation de permittivité réelle induit un pic sur les pertes diélectriques.

On retrouve sur cette figure le fait que la permittivité dans les fréquences supérieures aux fréquences optiques est égale à 1 (contribution du vide). Puis en suivant les fréquences décroissantes : les polarisations électroniques et atomiques qui sont des phénomènes de résonance et les polarisations dipolaire et charge d'espace qui sont des phénomènes de relaxation.

I-6.3. Modèle de Debye (1929)

L'expression la plus simple permettant de modéliser la relaxation d'un milieu homogène a été établie par Debye (1929) pour des liquides dipolaires. Elle exprime les parties réelles (ε') et imaginaires (ε'') de la permittivité diélectrique complexe en fonction de la fréquence. Debye a constaté que si tous les dipôles ont le même temps d'orientation t et n'interagissent pas entre eux [43], la permittivité complexe ε^* en fonction de la fréquence suit la loi suivante :

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_0 + \frac{\Delta\varepsilon}{1+i\omega\tau} \quad (\text{I.29})$$

Avec $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{BF} - \varepsilon_{HF}$

ε_{BF} est la permittivité basse fréquence, ε_{HF} est la permittivité haute fréquence, τ est le temps caractéristique de relaxation et ω est la pulsation (en rad/s).

Cette réponse est dite idéale, car tous les dipôles participant au phénomène de relaxation ont le même temps de relaxation τ . Ce comportement a été principalement observé dans des diélectriques liquides tels que l'eau [41]. En pratique, il est assez rare d'observer une telle relaxation dans des diélectriques solides. En effet, généralement les interactions entre les dipôles ne peuvent pas être négligées dans ces matériaux, ce qui induit une dispersion du temps de relaxation.

I-6.4. Distribution des temps de relaxation

Dans le cas où tous les dipôles n'ont pas le même temps de relaxation mais qu'un pic de relaxation est visible, on parle de distribution des temps de relaxation DRT (Distribution of Relaxation Time). Il existe plusieurs modèles empiriques permettant de décrire correctement ces types de relaxation. Ces modèles sont tous dérivés de l'équation de Debye. Dans le cadre de cette étude on cite seulement le modèle Cole-Cole.

I-6.4.1 Modèle Cole-Cole (1941)

Le modèle proposé par Cole et Cole (1941) s'appuie sur une relaxation de Debye, en ajoutant un coefficient α représentant la distribution des temps autour du temps de relaxation du mécanisme [39,43]:

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_{BF} - \varepsilon_\infty}{(1+(i\omega\tau_0)^{1-\alpha})} \quad (\text{I.30})$$

Le coefficient α possède une valeur comprise entre 0 et 1. Plus sa valeur s'approche de 1 et plus la distribution de temps de relaxation est large (figure I-16).

La relation entre la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité diélectrique, représentée par le diagramme d'Argand, est alors égale à :

$$\left| \frac{\varepsilon'}{\varepsilon' - \varepsilon_\infty} \right| = (\omega \tau_0)^{1-\alpha} \quad (I.31)$$

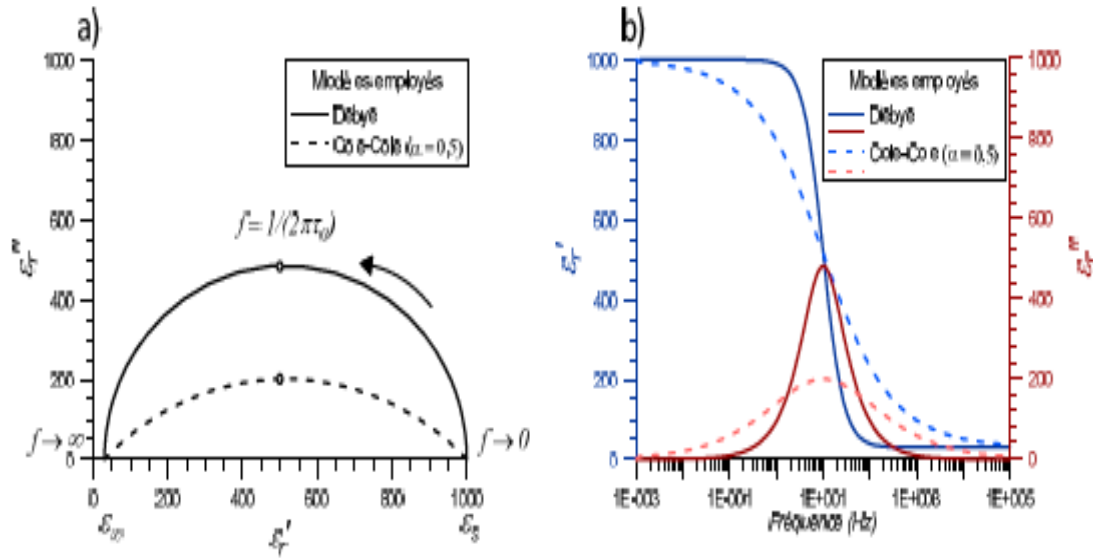


Figure I-16 : Comparaison des modèles de Debye et Cole-Cole pour une fréquence de relaxation centrale égale à 10 Hz ($\tau_0 \approx 0,016s$), un coefficient α égal à 0,5 et des permittivités diélectriques effectives relatives statique et infinie égales à $\varepsilon_\infty = 1000$ et $\varepsilon_0 = 30$. Ces modèles sont représentés sous forme, (a) diagramme d'Argand et (b) en terme de partie réelle (bleue) et partie imaginaire (rouge) de la permittivité diélectrique effective en fonction de la fréquence [42].

Le modèle Cole-Cole ne prend cependant pas en compte le cas d'une distribution dissymétrique des temps autour d'un temps de relaxation « central ». Il est la plupart du temps utilisé dans des diélectriques solides amorphes [41,42].

I-6.4.2 Relation de Davidson-Cole

Davidson et Cole (1951) proposent d'introduire un coefficient dans l'expression du modèle de Debye afin de rendre compte de cette dissymétrie :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_0 + \frac{\Delta\varepsilon}{[1+i\omega\tau]^\beta} \quad (I.32)$$

avec $0 < \beta < 1$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, qui suit la courbe de Debye dans les basses fréquences et qui a une pente plus faible dans les hautes fréquences [41,43].

I-7. Conclusions et mise en place de l'objectif de notre travail

Comme nous venons de le voir, l'oxyde de zinc a des propriétés très intéressantes, optiques et électriques, c'est un semi-conducteur à gap direct, bon absorbant, non toxique et abondant sur terre. C'est pourquoi, il trouve des applications dans d'innombrables domaines. Son importance ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course pour l'amélioration des nouvelles technologies.

Ce travail porte dans un premier temps sur la synthèse des nanoparticules ZnO non dopé et dopé en Fe^{3+} par voie sol-gel dans un milieu à base d'amidon, en tant qu'agent de polymérisation. Ce procédé est une technique "produits chimiques en phase liquide" récemment mis au point dans la synthèse de nanomatériaux. Cette méthode d'approche nous permet de synthétiser avec les objectifs suivant ; produire de nanoparticules dans un cadre respectueux de l'environnement, on utilisant des bio-polymères qui sont non toxiques, biodégradables et non-coûteux.

Le dopage de ZnO avec Fe^{3+} , a été choisi en raison de leur rayon ionique comparable au rayon ionique de Zn^{2+} , qui conduit à la formation d'une structure cristalline hexagonale sur une large plage de concentration de dopant. Par ailleurs, il est connu que Fe incorporés dans le réseau de ZnO peuvent former un niveau d'énergie d'impuretés et peut faciliter la mobilité des porteurs de charge. Donc le second objectif est l'étude de l'influence de dopage en Fe^{3+} sur les propriétés optiques, électroniques et diélectrique des nanoparticules, avec des techniques exposé ou le 2^{ème} chapitre.

Chapitre II :

Procédé de synthèse et techniques de caractérisation

Ce chapitre se découpe en deux parties. Dans la première partie nous exposons la méthode d'élaboration choisie, des nanoparticules de ZnO non dopé et dopé, qu'est un procédé sol-gel.

Dans la deuxième partie nous décrivons les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées pour effectuer la caractérisation du point de vue physico-chimique, diélectrique. En particulier nous rappelons le principe de fonctionnement de chaque dispositif ainsi que le protocole utilisé lors des caractérisations.

II-1. Voies de synthèse

L'intérêt des procédés "sol-gel" est maintenant unanimement reconnu. Les méthodes d'élaboration des matériaux et nanomatériaux à partir des précurseurs moléculaires redonnent à la chimie une place de choix dans le domaine des matériaux. Elles offrent la possibilité de contrôler toute la chaîne, élaboration-structure et morphologie-propriétés, ce qui permet d'élaborer les matériaux sur mesure particulièrement bien adaptés aux besoins de la technologie moderne [8].

Les procédés sol-gel sont devenus alors plus attractifs dans des domaines nanotechnologiques, en particulier l'optique, l'électronique, les biomatériaux... On peut ainsi, via les procédés sol gel, élaborer une grande variété de matériaux sous différentes formes.

Dans ce projet, le procédé sol-gel a été utilisé pour réaliser des nanoparticules de d'oxyde de zinc non dopée et dopée en fer dans une seconde partie sous forme de poudre. En utilisant des procédés de chimie verte.

II-1.2. Le procédé sol-gel

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen qui constate dès 1846 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide » [44]. Bien que connu depuis plus de 150 ans, ce procédé sol-gel n'a rencontré un véritable essor que depuis les années 1970, à partir desquelles la firme allemande Schott a mis en place un procédé industriel basé sur la chimie du sol-gel. Les applications que couvrent les matériaux élaborés par ce procédé sont désormais multiples [44] car il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grandes homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles [46], comme nous pourrons le voir au travers des paragraphes qui vont suivre.

II-1.2.1. Principes

Le procédé sol-gel est un processus de polymérisation analogue à la polymérisation organique : en partant de précurseurs moléculaires en solution, on aboutit à un réseau d'oxyde via des réactions d'hydrolyse-condensation [44]. Entre la solution et le solide final, on passe par des étapes intermédiaires constituées de colloïdes qui forment des sols ou des gels, d'où le nom de procédé « sol-gel ». Ces réactions s'effectuent en majorité à température ambiante ou modérée.

A cette étape, il convient de définir les principaux termes employés lorsque l'on étudie la chimie du sol-gel [45]:

- Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales (1-1000 nm) au sein d'un liquide. Ces colloïdes sont animés d'un mouvement brownien qui les maintient en suspension et sont principalement soumis aux forces d'interaction de Van der Waals et électrostatiques.
- Un gel correspond à un réseau tridimensionnel interconnecté au sein duquel le solvant est piégé dans des pores. Si le réseau est constitué de particules colloïdales, on parle de « gel colloïdal » tandis que s'il est constitué de macromolécules, on parle de « gel polymérique »

La transition du sol vers le gel peut donc s'effectuer soit en déstabilisant une solution colloïdale ou en retirant le solvant (apparition du phénomène d'aggrégation), soit en initiant une réaction de polymérisation au sein de cette solution [46]. Le passage par ces états intermédiaires sol et gel permet de mettre en forme le matériau final selon l'application : poudres, fibres, films minces ou encore matériaux massifs. Les différentes étapes conduisant à l'obtention du matériau final sont schématisées dans la figure II-1.

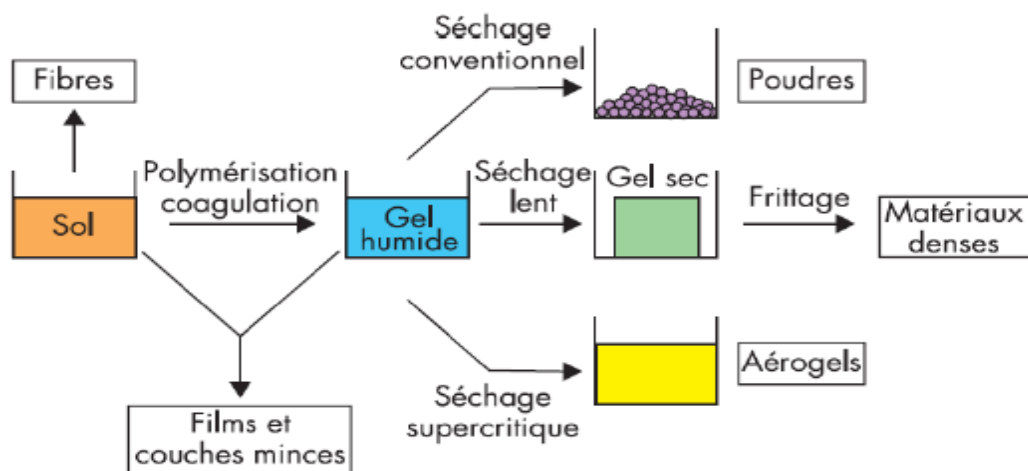


Figure II-1 : Schéma représentant les différentes étapes du procédé sol-gel.

Lorsqu'un gel polymérique vieillit, un rétrécissement du réseau s'opère par réticulation, donnant lieu à l'expulsion du solvant : on parle alors de « synérèse ». D'autre part, le séchage du gel polymérique peut être réalisé soit en conditions atmosphériques, conduisant à un « xérogel » après évaporation du solvant, soit en conditions supercritiques. On a alors extraction du solvant et l'on obtient un « aérogel », généralement moins dense que le xérogel [46,45]. Après le séchage, on obtient le matériau final grâce à un traitement thermique donnant lieu à la densification du gel : c'est le frittage.

II-1.2.2. Synthèse de nanomatériaux par des biomatériaux

L'approche de basse pour la synthèse des nanoparticules nécessite souvent l'utilisation d'un agent réducteur chimique agressif tel que le borohydrure de sodium, l'hydrazine, et un agent additif (capping agent) et peut en outre comprendre un solvant organique volatil tel que le toluène ou le chloroforme. Bien que ces méthodes peuvent réussir à produire, des nanoparticules métalliques bien définies et pur, mais le coût de production est relativement élevée à la fois matérielle et environnementale. Par conséquent, il existe un besoin sans équivoque à développer des alternatives plus rentables et respectueuses de l'environnement à ces méthodes existantes [10,47].

Les efforts mondiaux visant à réduire la production de déchets dangereux et de développer des chaînes d'approvisionnement efficaces en termes d'énergies, produits chimiques, dite «verte», les processus biochimiques sont progressivement intégration avec les développements modernes de la science et la technologie. Ainsi, tout processus de synthèse chimique doit répondre aux principes fondamentaux de la chimie «propre» en utilisant des solvants respectueux de l'environnement et les produits chimiques qui ne sont pas toxiques. La synthèse «verte» des nanoparticules devrait respecter ces trois principes [47], à savoir :

1. la sélection d'un solvant biocompatible et non toxique.
2. la sélection des agents réducteurs écologique.
3. la sélection de substances non toxiques pour la stabilisation des nanoparticules.

L'utilisation de ces principes dans les nanosciences sera de faciliter la production et la transformation des nanomatériaux. La nanotechnologie verte cherche donc à appliquer les principes de la chimie verte dans la conception des produits nanométriques, et le développement de procédés de production de nanomatériaux avec une production réduite de déchets dangereux.

II-1.3. Le choix d'agent de polymérisation

L'amidon a été utilisé comme agent de polymérisation et stabilisateur ce qui permet de contrôler la mobilité des cations de zinc, puis de contrôler la croissance de ZnO-NPs. En raison de la structure particulière de l'amidon, il permet le contrôle de la croissance des particules.

L'amidon produit dans une grande variété de sources végétales y compris les pommes de terre, le blé et le maïs. Les amidons provenant de différentes sources botaniques varient largement dans leur structure et composition, mais tous les polysaccharides sont constitués de deux composants moléculaires majeurs, l'amylose et l'amylopectine, qui sont tous les deux des polymères résidus de D-glucopyranose. Ces molécules de glucose en conformation 4C_1 . Dans l'amylose, Les molécules de glucose sont reliées entre elles par des liaisons α 1,4 glycosidique, avec des atomes d'oxygène tous du même côté, alors que dans l'amylopectine sont reliées entre elles par des liaisons α 1, 4 glycosidique (comme dans l'amylose) mais aussi par des liaisons α 1,6 glycosidiques donnant à l'amylopectine une structure arborescente. Les points de branchement sont répartis tous les 20 à 30 résidus de glucose. L'amidon utilisé dans cette étude a consisté en la forme moléculaire de l'amylose (Aldrich S9765, soluble, réactif ACS) [48,49].

L'amidon a une bonne réactivité chimique par rapport à d'autres hydrates de carbone, et cela par la réactivité des groupes hydroxyle de ses unités α -glucose. Ces groupes hydroxyle peuvent réagir de façon similaire aux groupes hydroxyles des alcools primaires et secondaires. Par conséquent, ils peuvent être utilisés comme agents d'oxydation pour les sels métalliques [48].

II-1.4. Le mode opératoire

A fin de préparer 5 g de ZnO-NP, on a dissous 22,5 g de nitrate de zinc dans 50 ml d'eau distillée qu'on a agité pendant 30 min. Pendant ce temps, on a dissous 10 g d'amidon dans 150 ml d'eau distillée et agité pendant 30 min à 75 °C [48] pour obtenir une solution homogène de l'amidon. Ensuite, la solution de nitrate de zinc a été ajoutée à la solution d'amidon goutte à goutte sous agitation. Les solutions ont été préparées dans un bain d'huile de silicone. La température du bain d'huile a été fixée à 80°C. Le mélange a été agité pendant 22 h pour obtenir une résine de couleur brun clair.

La résine a été séchée à 100°C pendant 3h, Le produit final a été ensuite calciné à différentes températures (450°C, 600 et 800°C) pendant 5 h pour obtenir du ZnO-NP. Le procédé est représenté sur la figure II-2.

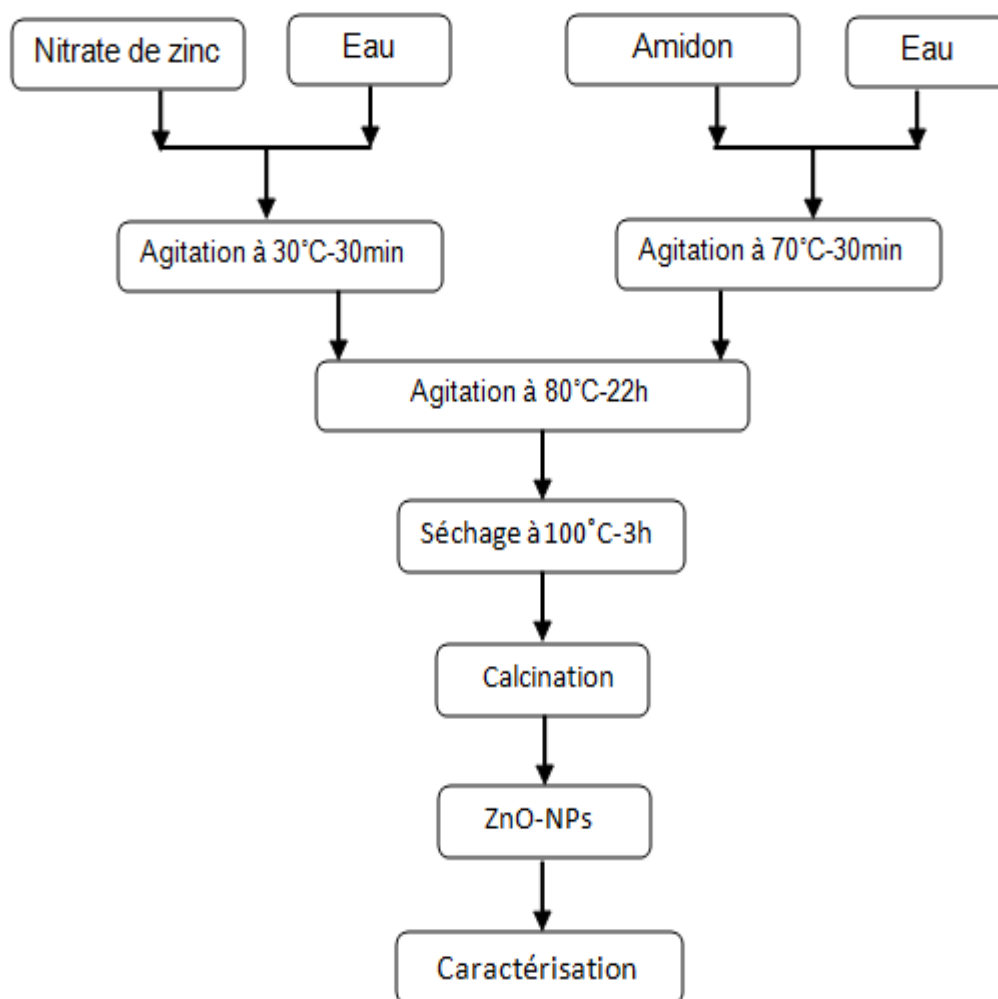


Figure II-2 : Procédé de synthèse de ZnO-PN par procédé sol-gel.

II-1.4.1. Le mécanisme réactionnel

L'amidon est soluble dans l'eau lorsque la température de la solution atteint 75 °C et sa structure semi-cristalline est perdue. Après addition de la solution de nitrate de zinc à une solution d'amidon homogène, les cations métalliques sont attirés par l'oxygène des branches OH. En continuant le chauffage pour diminuer la quantité d'eau, les molécules d'amylose plus petites commencent à former un réseau qui retient l'eau, et augmentent la viscosité du mélange. Ce processus est appelé gélification de l'amidon. Le nitrate se décompose en dioxyde d'azote et l'oxygène pendant le processus de chauffage [48 ,49].

Le procédé d'hydrolyse et la fixation de cations de zinc est représenté schématiquement sur la figure II-3.

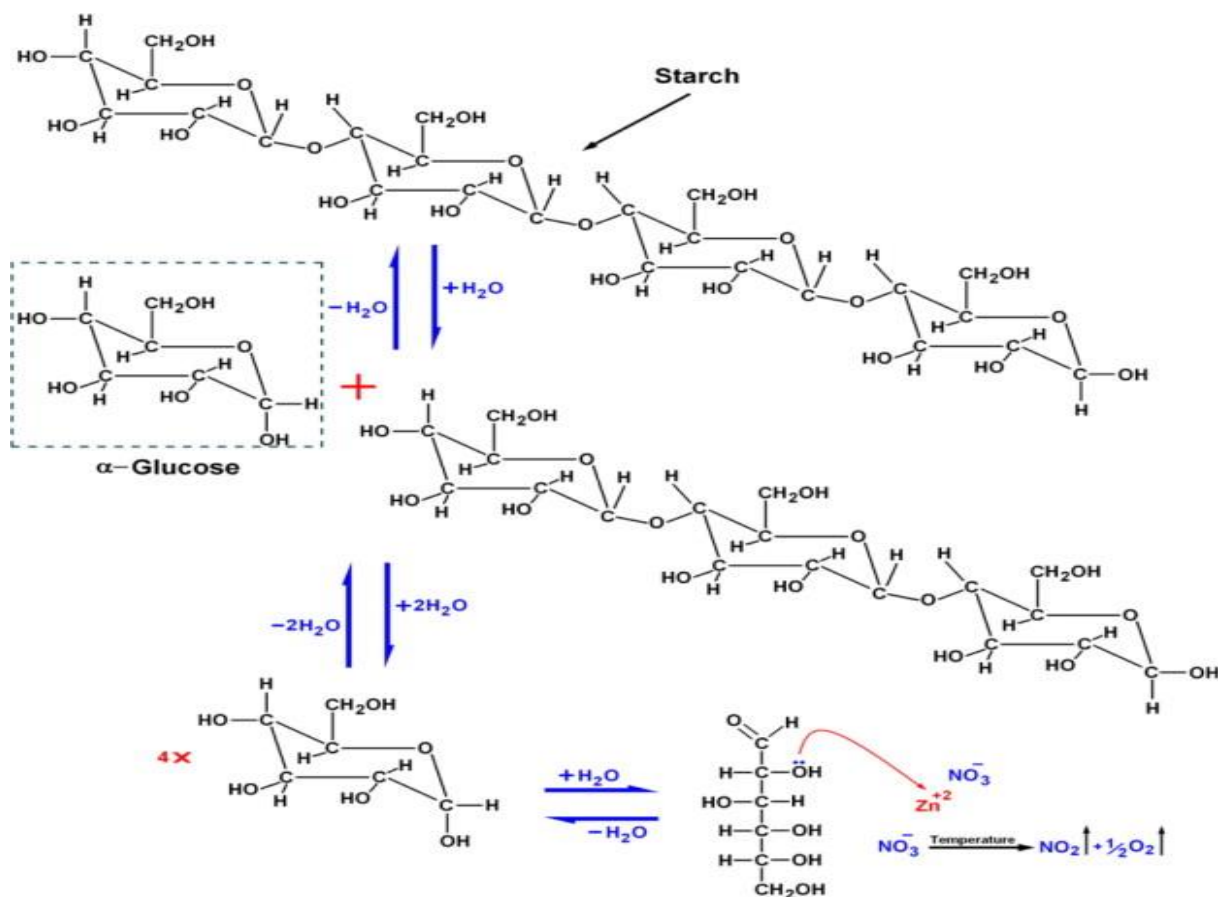


Figure II-3 : Le procédé d'hydrolyse de l'amidon et du côté de liaison de cation zinc [48].

II-1.4.2. Cycle de calcination de la poudre

Pour avoir des poudres bien cristallisées et pures, nous avons choisies une température de calcination de 600°C pendant 5 heures.

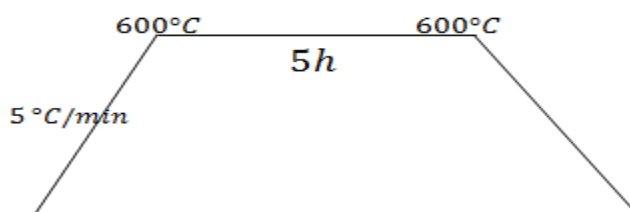


Figure II-4 : Le cycle de calcination.

II-1.4.3. Elaboration d'oxyde de zinc dope en fer

Les échantillons de ZnO dopé en Fe ont été synthétisés dans les mêmes conditions opératoires que le non dope. Les nitrates de zinc $[Zn(NO_3)_2, 2H_2O]$ et nitrate de ferrite $[Fe(NO_3)_3, 9H_2O]$ ont été utilisés comme sources de zinc et de fer, les solutions de nitrate de zinc et nitrate de ferrite ont été ajoutées à la solution de l'amidon. On respecte les teneurs molaires Fe dans les échantillons ($x = 0.02$ et 0.05).

II-2 Techniques de caractérisation

II-2.1. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR est l'une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Cette analyse est capable de révéler les principales différences entre les fibres traitées et non traitées, et alors de fournir des informations sur l'efficacité de la modification chimique.

La caractérisation par spectrométrie infrarouge (IR) a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre de marque FTIR8400. Les poudres ont été broyées avec de KBr et ensuite pressées à 60 KN sous forme des pastilles. Les spectres ont été réalisés entre 400 et 4000 cm^{-1} avec un facteur de résolution de 4 cm^{-1} . La pastille est laissée sous vide dynamique durant quelques minutes avant son observation en IR pour éliminer le solvant et les traces d'humidité.

II-2.2. Caractérisation structurale

II-2.2.1. Diffraction de rayon X

La diffractométrie de rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains. Son principe repose sur la relation de Bragg :

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

avec :

$d_{(hkl)}$: distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl)).

θ : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X

Cette relation prévoit les directions de diffraction des rayons X lorsqu'ils irradient un matériau cristallin en fonction de la distance inter-réticulaire (*Figure II-5*).

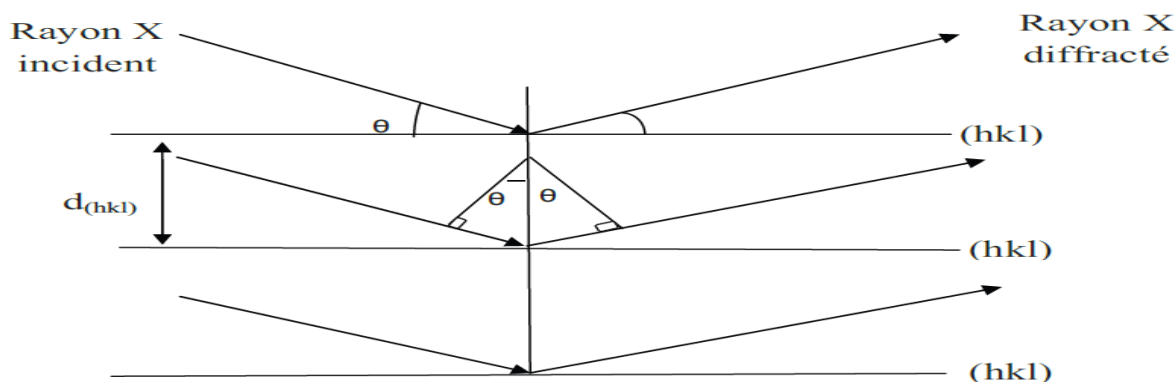


Figure II-5 : Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices h , k et l d'un cristal [3].

Il existe plusieurs types de montage avec différentes configurations géométriques. La méthode de Bragg-Brentano est la plus couramment utilisée, et c'est sous cette configuration que nos échantillons ont été étudiés. Le dispositif expérimental est représenté à la Figure II-6.

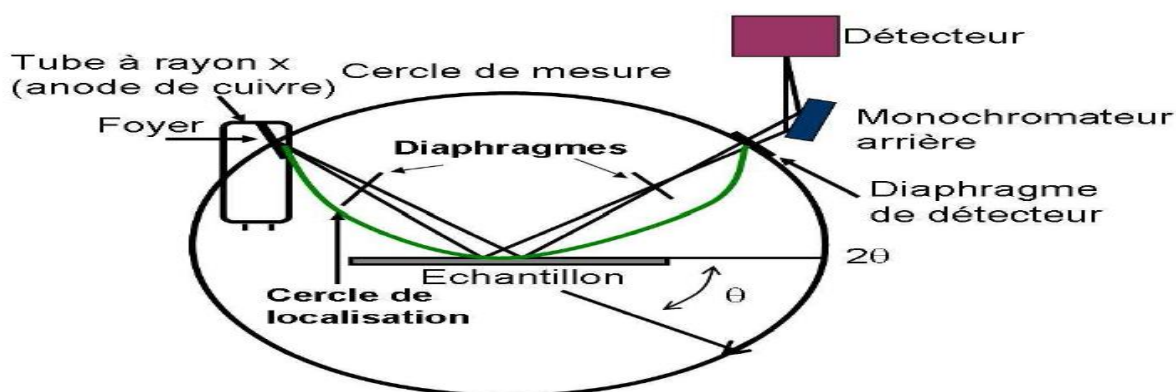


Figure II-6 : Schéma de principe du montage d'un diffractomètre RX [50].

Ce montage comprend un tube à rayons X monochromatiques, un porte-échantillon, un détecteur de rayons X et un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur. Les rayons X incidents émis par l'anticathode sont diffractés par l'échantillon. Le détecteur de photons X mesure l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle 2θ qu'il forme avec le faisceau de rayons X incidents. On obtient donc des diagrammes de diffraction appelés diffractogrammes qui représentent l'intensité de photons diffractés en fonction de 2θ . Ainsi, à l'aide des tables qui existent dans les bases de données (fiches ASTM – American Society for Testing Materials), on peut procéder à l'identification de la phase et des paramètres de mailles correspondant à ces diffractogrammes. Deux matériaux d'anticathode sont très utilisés pour générer les rayons X : le cobalt et le cuivre. Pour le cuivre, on utilise la raie $K_{\alpha} = 0,15406$

nm, et pour le cobalt, la raie $K_{\alpha} = 0,17909$ nm (dans les deux cas, il s'agit de la raie α_1 , la raie α_2 étant filtrée) [50].

II-2.2.2. Détermination de la taille des grains

Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites. Plusieurs paramètres peuvent affecter de manière considérable la largeur des pics de diffraction. Parmi ces paramètres on peut citer :

➤ La contrainte

Les contraintes, sont les forces internes dans la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interréticulaires d , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections.

➤ La taille des cristallites

Plus les cristallites sont petites, plus les pics sont larges. Lorsque l'on est en condition de Bragg pour un plan de famille (hkl) ($2\theta = 2\theta_{hkl}$), les rayons diffractés par deux plans atomiques successifs sont en phase, donc les intensités s'additionnent. Si nous nous écartons légèrement des conditions de Bragg ($2\theta = 2\theta_{hkl} + \epsilon$), il n'y a alors qu'un léger déphasage α entre les rayons diffractés par deux plans successifs mais les intensités s'additionnent également. En fait, le rayon diffracté par le premier plan atomique sera annulé par le premier rayon en opposition de phase, donc le rayon diffracté par le plan d'équation $k_x + k_y + k_z = m$ avec $m = \pi/\alpha$. S'il y a moins de m plans dans le cristallite, l'intensité ne sera pas nulle pour cet angle de diffractions ($2\theta_{hkl} = \epsilon$), ce sera le cas si la cristallite est plus petite que $m \cdot d$, d étant la distance interréticulaire des plans (hkl) . Par rapport à un pic mesuré sur un échantillon présentant des cristallites de taille $\gg m \cdot d$ on observe un élargissement du pic, ou β_e est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (Figure II.7). Qui est donné par la formule de Scherrer [51] :

$$L_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{\beta_e \cos \theta_{(hkl)}} \quad (\text{II.2})$$

où $L_{(hkl)}$ diamètre moyen des cristallites dans la direction perpendiculaire à la famille de plans (hkl) , K le facteur de forme qui vaut 1 ou 0,9 (selon la forme supposée du cristallite), et λ la longueur d'onde des rayons X. $\theta_{(hkl)}$ angle de diffraction.

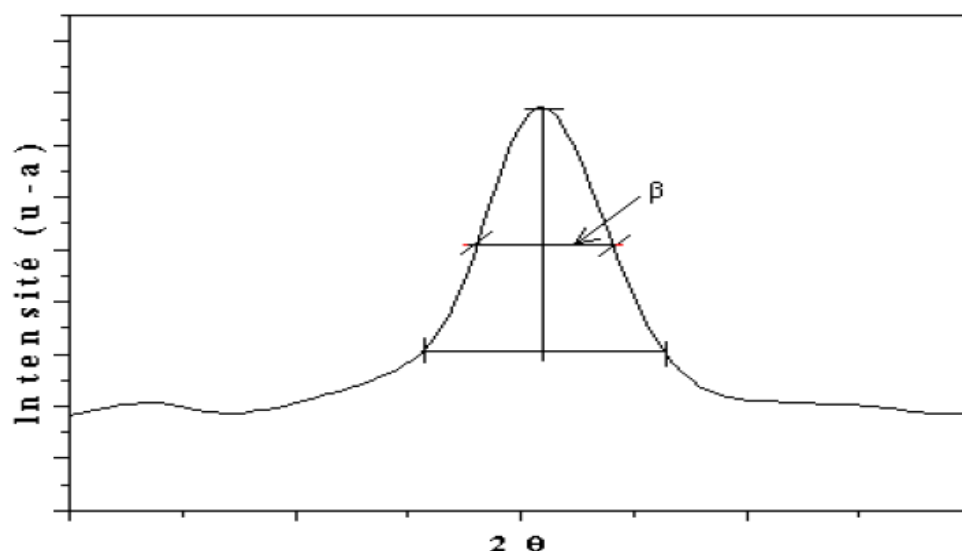


Figure II.7 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X [52].

II-2.3. La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est parmi les différentes techniques la plus performante pour l'observation de la texture et de l'étude de la qualité optique de la surface de la nanoparticule. Cette technique est non-destructive et permet des observations superficielles avec une résolution de quelques nanomètres et une profondeur de champ très importante. Son grand avantage est la diversité des informations fournies.

II-2.3.1. Principe

Son principe est basé sur l'interaction électron-matière qui résulte du bombardement de l'échantillon par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kV).

La présentation schématique du principe est illustrée sur la figure II-8.

La surface de l'échantillon est balayée ligne par ligne par un faisceau d'électrons à l'aide d'un système de lentilles électroniques. Le diamètre du faisceau varie de 30 à 200 Å suivant la tension d'accélération appliquée sur les électrons.

Préparation de l'échantillon

Avant d'observer les échantillons obtenus, on disperse la poudre dans l'alcool qui s'évapore, par ultrasons, qu'on met ensuite sur une pastille en carbone pour évacuer les charges, cette dernière est placée sur le porte échantillon du microscope électronique à balayage.

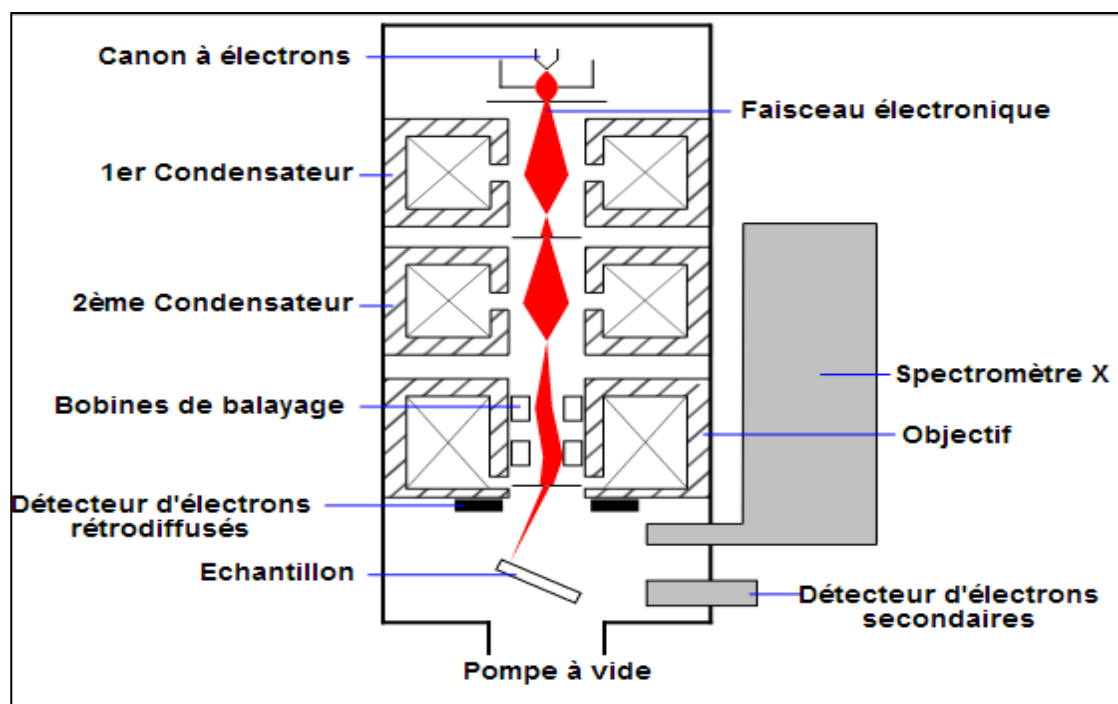


Figure II-8 : Schéma du montage d'un Microscope électronique à balayage (MEB).

II-2.4. La spectrophotométrie UV- Visible

Les méthodes spectroscopiques UV-visible sont des techniques basées sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR, La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm. L'absorption des rayonnements par un atome ou plus généralement une molécule dans cette gamme de longueur d'onde est due au passage du niveau fondamental à un niveau excité, sous l'effet du rayonnement plus précisément au passage d'un électron d'un niveau électronique à un autre niveau électronique d'énergie supérieure [29,52].

II-2.4.1. Le Principe du spectrophotomètre UV -Visible

La spectrophotométrie, est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique , pour des longueurs d'onde (λ) données, d'une substance chimique généralement en solution, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Ces méthodes d'analyses sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages. La valeur de l' « absorption » appelée plus précisément absorbance, notée A qui est définie par :

$$A = \log (I_0/I_s) \quad (\text{II.3})$$

Avec I_0 = intensité lumineuse du faisceau à l'entrée de la cuve et I_s son intensité à la sortie de la cuve A n'a pas d'unité [52].

Le spectrophotomètre UV visible est constitué de trois parties principales : la source du rayonnement, le porte échantillon et référence, et le système de mesure comme le montre la figure II-9.

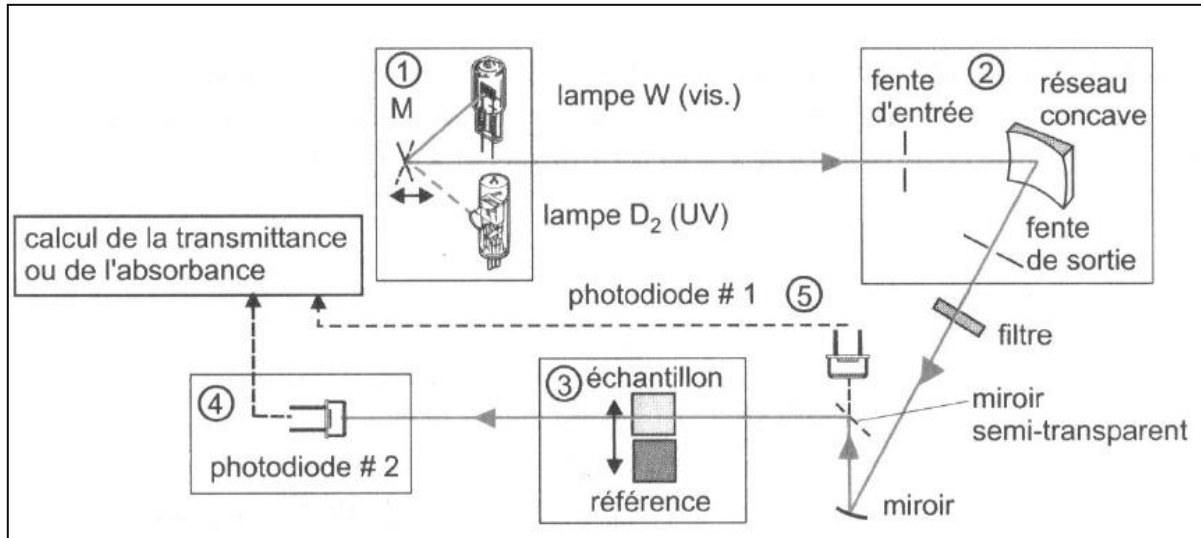


Figure II-9 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type monofaisceau à Monochromateur [52].

A La sortie de la source, la lumière est polychromatique. Le monochromateur schématisé dans la figure rend le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traversant ensuite soit la cuve de mesure où l'échantillon est placé soit la cuve de référence. Ensuite les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur.

Préparation de l'échantillon

Les nanoparticules ZnO pur et dopé en fer ont été dispersées dans de l'eau avec une concentration de 0,1% en poids, puis la solution a été utilisée pour effectuer la mesure UV-vis.

II-2.4.2. Détermination de E_{gap}

L'absorbance d'un matériau dépend à la fois l'énergie de la lumière incidente, et de la densité des électrons dans la bande de valence et la densité d'états vides dans la bande de conduction. Pour un semi-conducteur à gap direct, comme ZnO, une approximation consiste à décrire que le maximum de la bande de valence et au minimum de la bande de conduction,

sous forme parabolique [12,13]. Dans un tel cas, le coefficient d'absorption, α sera proportionnel à la racine carrée de la différence d'énergie entre la bande interdite E_g et le photon entrant selon l'équation [22]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{II.4})$$

où h est la constante de Plank ($6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), $n = 1/2$ pour un semi-conducteur directe de bande interdite, ν est la fréquence de la radiation. Celle-ci est éliée à la longueur d'onde λ et au nombre d'onde par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (\text{II.5})$$

où c est la célérité de la lumière ($3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), la longueur d'onde en (nm).

α est le coefficient d'absorption peut être calculé à partir de relation ci-dessous [32] :

$$\alpha = \frac{(1-R')^2}{R'} \quad (\text{II.6})$$

$$\text{où } R' = \frac{R}{100} \quad (\text{II.7})$$

La réflexion R est donnée par la relation suivant [30] :

$$R = 1 - \left[\frac{T}{e^{-A}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.8})$$

où T : transmission et A : l'absorbance.

II-2.5. Les méthodes de caractérisation électrique

La plupart des propriétés macroscopiques d'un système sont déterminées à partir de sa réponse à une excitation extérieure, variable dans l'espace et dans le temps. Dans le cas où cette excitation est faible, la réponse est généralement linéaire donc lui est proportionnelle. C'est ce coefficient de proportionnalité qui définit et caractérise le système :

- Admittance : réponse / excitation
- Impédance : excitation / réponse

II-2.5.1. La spectroscopie d'impédance

Les travaux présentés dans ce mémoire concernent des études de spectroscopie diélectrique. Le dispositif utilisé pour cette analyse est un impédance mètre Agilent HP 4278A. La gamme de fréquences disponibles à partir de cet équipement s'étale de 10^2 Hz à 1 MHz avec une tension appliquée maximale de 3V .

Le principe de la spectroscopie d'impédance repose sur l'application d'une tension sinusoïdale superposée à la tension nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage de la réponse en courant du matériau.

Soit U la tension excitatrice d'expression : $U(t) = U_m e^{j\omega t}$. La réponse à cette excitation est un courant électrique $I(t)$ qui circule dans l'échantillon avec un certain retard de phase δ par rapport à U . Ce courant peut être exprimé par : $I(t) = I_m e^{j\omega t + \delta}$

Le rapport entre $U(t)$ et $I(t)$ définit l'impédance complexe Z^* :

$$Z^* = \frac{U}{I} = \frac{U_m e^{j\omega t}}{I_m e^{j\omega t + \delta}} = Z'(\omega) - jZ''(\omega) \quad (\text{II.9})$$

L'échantillon peut également être considéré comme une admittance complexe parallèle Y_p ou capacité complexe C_p :

$$Z^* = \frac{1}{Y_p} = -\frac{j}{\omega C_p(\omega)} = \frac{U_m(\omega)}{I_m(\omega)} \quad (\text{II.10})$$

$\varepsilon^*(\omega)$ et $\tan\delta$ sont déterminés par :

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = -\frac{j}{\omega C_p(\omega)} = \frac{jY_p(\omega)}{\omega C_0} = \frac{Z'(\omega)}{Z''(\omega)} \quad (\text{II.11})$$

Ou
$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = \frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \quad (\text{II.12})$$

Avec $C_0 = \frac{A\varepsilon_0}{d}$ où A et d sont respectivement la surface et l'épaisseur de l'échantillon.

Afin de rendre compte du comportement diélectrique des matériaux, plusieurs modèles ont été proposés sur la base des théories de Maxwell, Wagner, Debye, Cole & Cole et Fricke. Ces différents auteurs ont mis en place au cours de la première moitié du 20ème siècle des approches encore utilisées à ce jour.

II-2.5. Préparation de l'échantillon

- **Mise en forme** : La poudre obtenue, est mise sous forme de pastilles de diamètre 10 à 12 mm et d'épaisseur variable par pressage uniaxial. Les pastilles ont été pressées sous 30 KN durant une minute dans un moule en acier sous forme d'un disque.
- **Frittage** : Les pastilles sont alors soumises à un traitement thermique à haute température appelé frittage, afin d'obtenir des céramiques denses pour les mesures diélectrique.

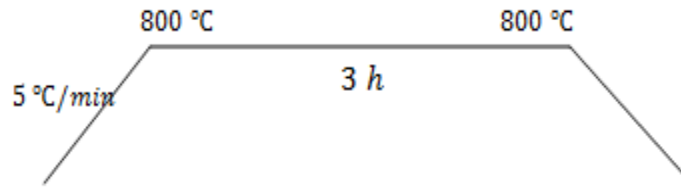


Figure II-10 : Le cycle de frittage.

- **Formation d'électrode :** Les pastilles obtenues ont été métallisée à la laque d'argent sur les deux faces de disque, puis séchées à 200 °C pendant 30 min dans l'étuve.

II-3. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté la technique de synthèse et de caractérisation adoptées dans notre étude. Nous avons rappelé le principe du procédé sol-gel et ensuite on a présenté la méthode de synthèse que nous avons réalisée au laboratoire.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser et déterminer les différentes propriétés structurales, optiques, électrique et diélectrique des nanoparticules.

Chapitre III:

Interprétation et discussion des résultats

Nous présentons dans ce chapitre l'ensemble des résultats que nous avons obtenus lors de l'expérimentation que nous avons effectué sur des nanoparticules de ZnO non dopées et dopées en Fe^{3+} , synthétiser par voie sol-gel tout en étudiant l'effet de dopage, on utilisant; la diffraction des rayons X de rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge, spectroscopie, UV-Vis et spectroscopie d'impédance dans la gamme de 100 à 1M Hz.

III-1. L'analyse de perte de masse

Afin d'évaluer la perte en masse de gel sèche synthétisé par le procédé sol-gel dans un environnement d'amidon sous l'effet d'une montée en température (La figure III-1)

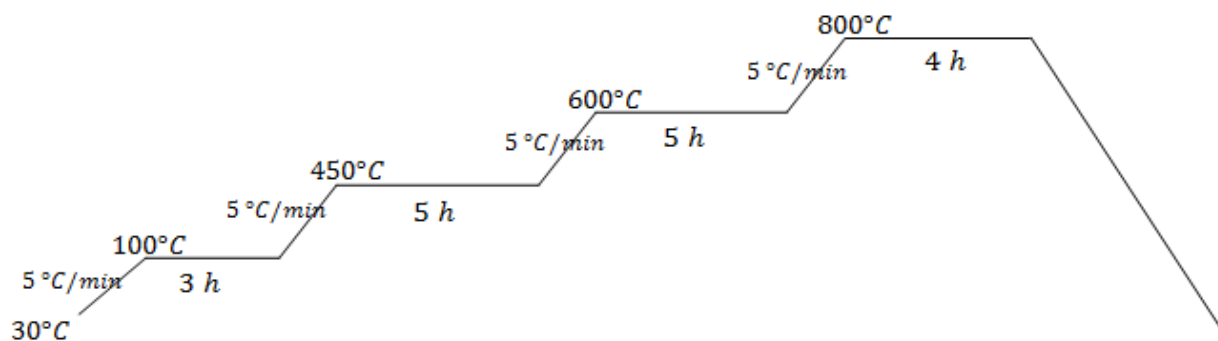


Figure III-1 : Le cycle de calcination.

Le gel a été calciné, dans une nacelle d'alumine, à différentes températures, nous avons mesuré la perte de masse pour chaque température de traitement thermique, les résultats sont dans le tableau ci-dessus.

Produit	Températures	Temps	Perte en masse exp. (%)	Couleur
Gel obtenu	100 °C	3h	17.74	Noir
	450 °C	5h	34.50	Blanc
	600 °C	5h	12.19	Blanc
	800 °C	4h	0	Blanc

Tableau III-1 : résultat de perte en masse.

On note une perte totale de 64.43% en masse au cours du processus de calcination, à partir du résultat de tableau III-1, on observe trois régions principales : la première perte de masse entre 30 et 100°C (17.47%), la seconde perte est entre 100-450°C (34.50%), la troisième est 450-600°C (12.19%).

En comparant, à des travaux antérieurs [49,53], réalisés avec l'analyse thermique différentielle (ATD), et la thermogravimétrie (ATG), on peut attribuer les pertes en masse obtenues dans notre travail comme suit : la première région est due à une perte initiale de l'eau et à la décomposition des groupes chimiquement liés, la seconde région est liée à la fois à la décomposition des groupes organiques, et la formation des phases pyrochlore, la troisième région est attribuée à la décomposition de phase pyrochlore et de la formation de phase pure de ZnO-NP. Aucune perte de masse comprise entre 600 et 800 °C n'a été détectée. Ce qui indique la formation de nanocristallite de ZnO en tant que produit final de décomposition.

III-2. Caractérisation par spectroscopie IR

Les spectres FTIR ont été enregistrés en phase solide en utilisant la technique de pastille de KBr dans la région de 400-4000 cm^{-1} . Les spectres FTIR de l'amidon, du gel séché, et des échantillons calcinés à des différentes températures, sont présentés respectivement dans la figure III-2.

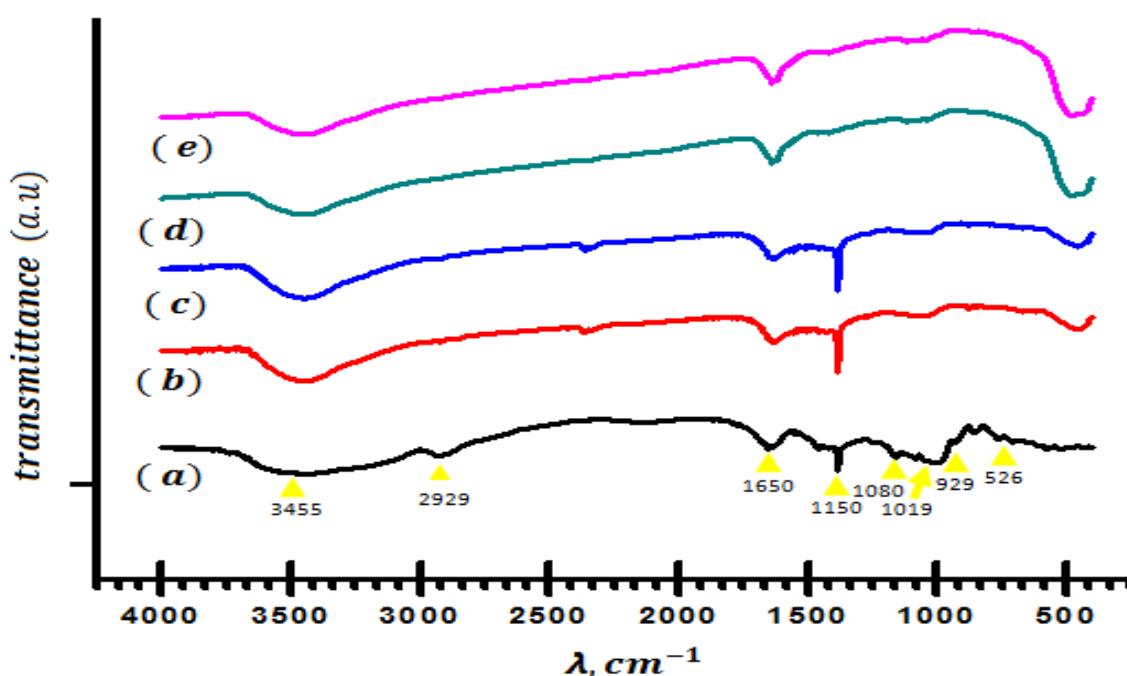


Figure III-2: Les spectres FTIR de (a) de l'amidon, (b) le gel sèche, et ZnO-NP préparé à différents températures de calcination: (c) 450, (d) 600, et (e) à 800 ° C.

Il apparaît sur le spectre FITR III-2 (a) la plupart des principaux pics d'absorption caractéristiques d'amidon. La bande à 3442 cm^{-1} est attribuée à la liaison (OH). Les bandes successives à 1150 , 1019 cm^{-1} et 1082 cm^{-1} caractérisent de C-O-C α -1,4 liaison glucose, C-O-H, C-O-C unité glucose. La bande à 2930 cm^{-1} correspond à l'élongation des liaisons CH_2 . Ce spectre est comparable à celui obtenu dans la littérature [49,53], on remarque aussi une bande vers 1591 cm^{-1} caractéristique des carboxylates d'ester.

Le spectre FITR correspond au gel séché montre d'autres bandes d'adsorption observées à 1635 cm^{-1} , 1531 cm^{-1} , 1374 et 868 cm^{-1} . Ces bandes peuvent être attribués à l'étirement symétrique et asymétrique du carboxylate de zinc [49], Il ya également une large bande observée à environ 420 cm^{-1} , cette bande est liée au modes de vibration Zn-O_δ [53]. On remarque aussi la disparition de certaine bandes à $1159,1020\text{ cm}^{-1}$ et 1082 cm^{-1} qui caractérisent les groupements : C-O-C, C-O-H, C-O-C. De ces résultats de spectre FITR on peut dire que les liaisons atomiques d'amidon sont modifiées au cours du processus sol-gel, on peut aussi le décrire dans la section du mécanisme réactionnel.

Pour l'ensemble des échantillons calcinés à 450°C , 600 et 800°C , on observe la disparition des pics correspondant à des impuretés carboxylate à la température de calcination de 600°C . Ceci indique la dissociation de carboxylate de zinc qui se transforme en ZnO pendant le processus de calcination. Pour les deux échantillons, une large bande d'absorption a été observée à environ 420 cm^{-1} . Cette bande correspond au mode de vibration de ZnO hexagonal [49, 53], on observe aussi deux autres bandes, la bande observée à 1628 cm^{-1} est due à la flexion OH de l'eau, et celle à 1114 cm^{-1} est liée à l'absorption C-O.

III-3. Etude Morphologique

La figure III-3 montre les micrographies MEB agrandies à ($2\mu\text{m}$) pour ZnO pur et dopé en Fe^{3+} (avec $x = 0,02$ et $0,05$). Ces images montrent la présence des particules de forme sphérique et de petites tailles de l'ordre nanométrique. Il est clair, de ces images qu'on observe une forte agglomération dans le cas de ZnO dopé en Fe ($x = 0,02$ et $0,05$). Par contre dans le cas de poudre de ZnO pur, on remarque une micrographie uniforme et une distribution de taille étroite. L'ensemble des échantillons ont une distribution de taille allons de 40 à 100 nm .

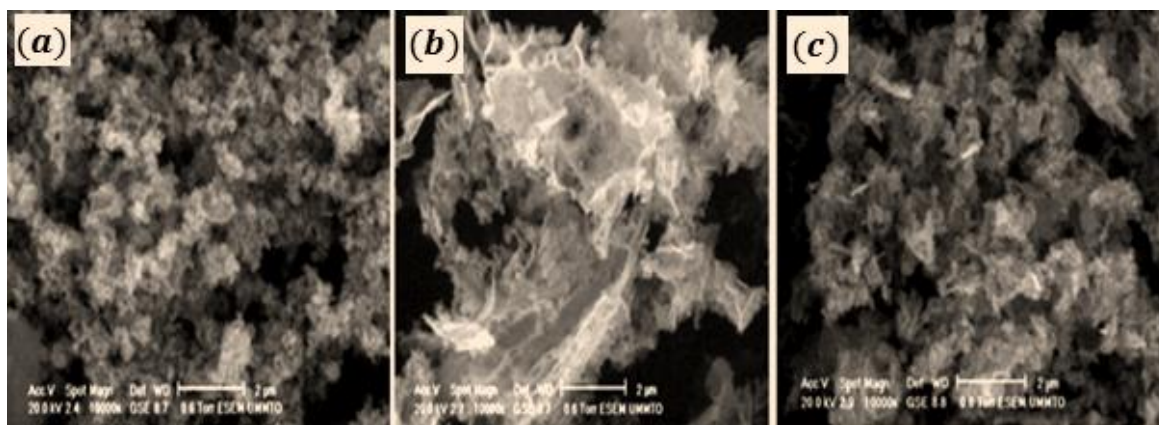


Figure III-3 : Image de MEB de la poudre (a) ZnO Pure et ZnO dopé en fer pour $x=0.02$ (b) et $x= 0.05$ (c).

La figure III-4 présente les images de morphologie des céramiques frittées à 800°C de ZnO pur et dopée en fer. On observe, que les particules présentent des formes sphériques avec une diminution de tailles dans le cas de ZnO dopé en fer. On remarque aussi que l'agglomération augmente dans le cas de substitution zinc avec fer comme le montre les images (b) et (c) de la figure III-4.



Figure III-4 : Image MEB des céramiques frittée a 800°C, (a) ZnO Pure et ZnO dopé en fer pour $x=0.02$ (b) et $x= 0.05$ (c).

III-4. Propriétés structurales

III-4.1. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des différents échantillons pur et dopé en Fe, calcinés à 600°C pendant 5 h (Figure III-5).

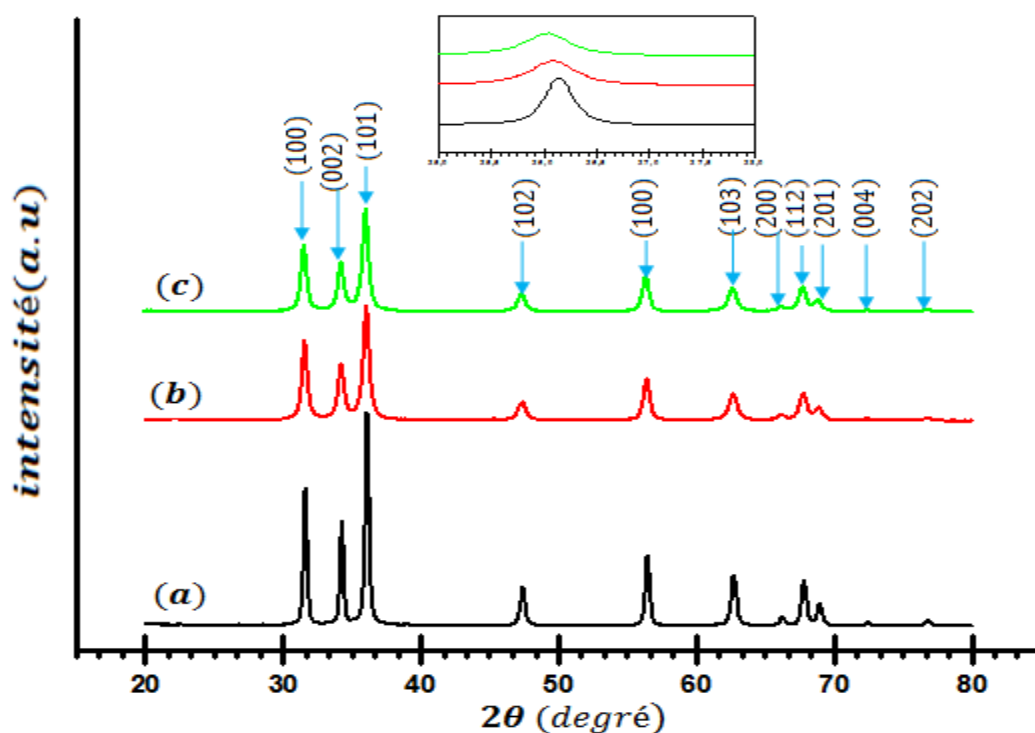


Figure III-5 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre, (a) ZnO, (b) $\text{Zn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$, (c) $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$.

Les spectres de diffraction des rayons X, de tous les échantillons ZnO pur et ZnO dopé en fer (avec $x = 0.02$ et 0.05) indiquent la formation d'une seule phase avec une structure hexagonale wurtzite. On remarque aussi qu'il n'y a pas de pics anormaux liés au Fe clusters métalliques ou des oxydes de Fer en phases secondaires. Ceci peut être probablement attribué à la bonne dispersion de Fe^{3+} dans la structure cristalline du ZnO, en substituant l'ion Zn^{2+} par Fe^{3+} [54]. On observe aussi que les pics de diffraction des rayons X de ZnO dopé en Fe sont plus larges par rapport au ZnO non dopée. Le dopage s'accompagne d'un décalage considérable des pics vers les angles le plus grand. Cela se traduit par une variation conséquente des paramètres de maille. Ce phénomène peut être attribué à la différence de la taille du rayon ionique de Fe^{3+} (0,067 nm) et Zn^{2+} (0,083 nm) [55].

III-4.2. Détermination de la taille des grains

Les pics les plus intenses (0 0 2) et (1 0 1) observés entre 35.50° et 37° , ont été utilisés pour la détermination de la taille moyenne des cristallites $L_{(hkl)}$ pour tous les échantillons en utilisant la formule de Scherrer. Les résultats sont représentés dans le tableau III-2.

Concentration en Fe	0	0.02	0.05
La taille des cristallites (nm)	20.12	18.80	17.80

Tableau III-2 : La taille des cristallites de nanoparticules de ZnO non dopé et ZnO dopé Fe^{3+}

Il ressort clairement du tableau III-2 que la taille des cristallites de ZnO diminue de 20.12 à 17.80 nm lorsque la teneur en Fe varie de (0.02 à 0.05). Ces données montrent que la présence d'ions Fe^{3+} en ZnO minimise la croissance des grains cristallins. Ce résultat a été aussi mentionné dans la bibliographie [22].

En d'autre explications, on peut dire que la diminution de la taille des cristallites avec l'augmentation de la teneur de Fe^{3+} , est dûe à la substitution des ions Fe^{3+} par des ions Zn^{2+} dans le réseau régulier de ZnO, cette substitution conduit à des défauts cristallins autour des dopants et un déséquilibre de charges, en résultant la mise en valeur de la barrière d'énergie qui réduit à son tour le mouvement et la diffusion des ions Zn^{2+} , en résultant aussi la limitation la croissance des grains [20, 55].

III-5. Caractérisation optique

III-5.1. Analyse d'absorbance

La figure III-6, montre les spectres UV-visible de tous les échantillons à la température ambiante. On remarque que la plus forte absorption a été observée dans l'intervalle de 400 à 600 nm qui correspond au domaine de la lumière visible. Les spectres d'absorption ont des pics d'absorption pointue située entre 368 et 378 nm.

Le spectre de ZnO révèle un pic d'absorption à 378 nm, qui peut être attribué à la largeur de bande interdite directe de ZnO dans le cas des transitions d'électrons à partir de la bande de valence vers la bande de conduction ($O_{2p} \rightarrow Zn_{3d}$) [49,31].

On observe aussi que les spectres d'absorption de ZnO dopé en Fe^{3+} sont décalés vers une longueur d'onde plus grande (décalage vers le rouge), on remarque aussi un changement de couleur de poudre du blanc au jaune rougeâtre. Ces données sont en bon accord avec les données mentionnées dans la littérature [55]. Le décalage de l'absorption vers le rouge du spectre avec ZnO dopée en Fe^{3+} , peut être attribué aux interactions entre les électrons de la bande de ZnO, et les électrons d localisées du Fe^{3+} [56].

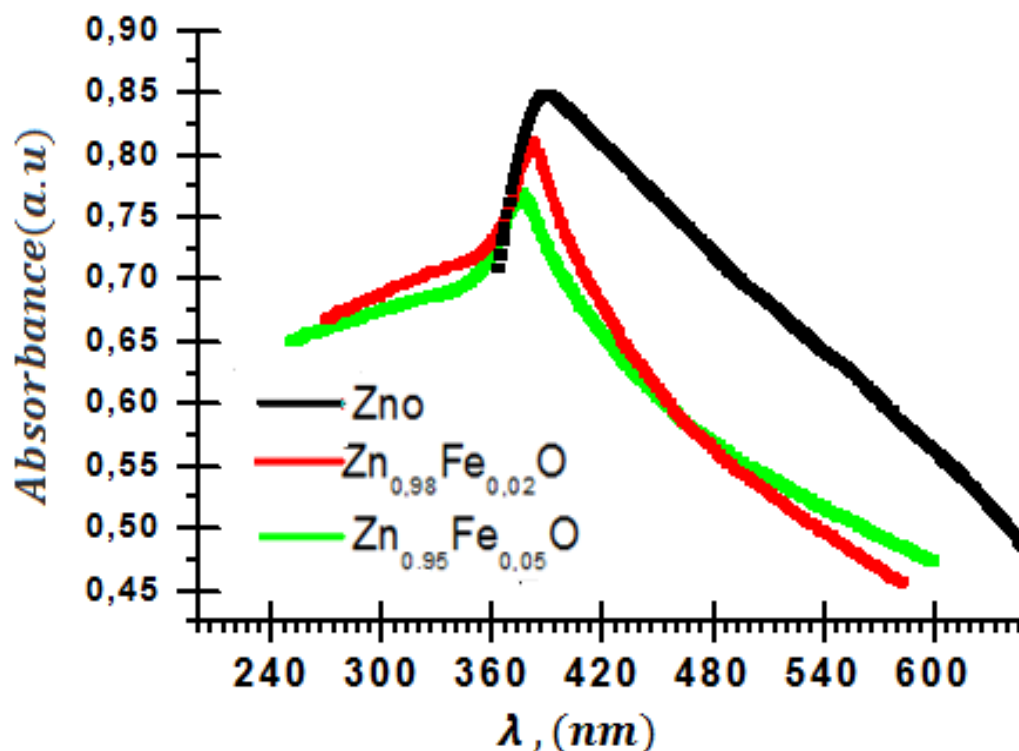


Figure III-6.: Les spectres d'absorption UV-visible pour tous les échantillons.

III-5.2. Le gap

Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) nous permet de déterminer l'énergie de gap par l'extrapolation de la partie linéaire de graphe. Ces résultats ont été présentés sur la figure III-7 pour tous les échantillons. Les valeurs de E_g ont été aussi donnés dans le tableau III-3 ci-dessous.

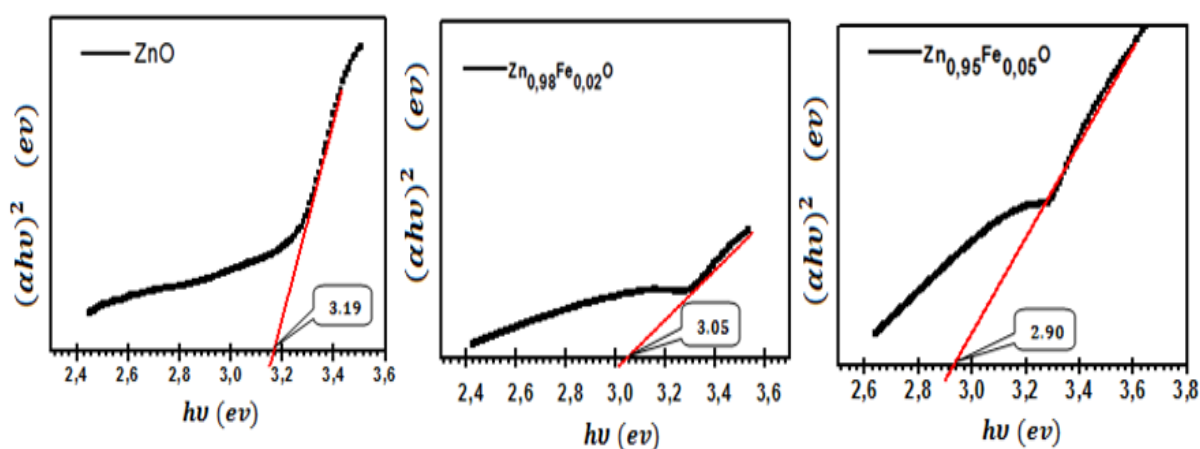


Figure III-7: Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$).

Échantillons	ZnO	$Zn_{0.98}Fe_{0.02}O$	$Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$
<i>Le gap (eV)</i>	3.19	3.05	2.90

Tableau III-3 : largeur de bande optique, E_g pour tous les échantillons.

On remarque une diminution apparente de E_g , avec l'augmentation du dopant Fe^{3+} , la largeur de la bande interdite optique diminue à partir de 3,19 eV pour le ZnO pure à 2,90 eV pour l'échantillon dopée $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$. Ceci étant en bon accord avec le décalage du maximum des pics d'absorbance vers les longueurs d'onde plus élevée (décalage vers le rouge), avec l'augmentation de Fe^{3+} dopant. Ce résultat obtenu est en bon accord avec celui rapporté dans la littérature [55]. Cela indique que la bande interdite optique de ZnO est fortement modifiée avec Fe – dopant [30].

Bylsma et al. [56] ont attribué la baisse de bande interdite de semi-conducteurs II-VI dopés avec un métal de transition, aux interactions entre les électrons de la bande $sp - d$ l'échange-spin et des électrons localisés d de l'ion de métal de transition qui substitue le cation. Ce phénomène a été aussi confirmé expérimentalement par Ando et al [56,57]. L'augmentation de la concentration de porteurs charge avec le dopage en Fe^{3+} conduit à des défauts dans la bande de valence et l'interaction avec le faisceau lumineux, forme le paire électron-trou, ce qui conduit à conjuguer le niveau d'énergie de Fermi à la bande de conduction. Par conséquent, le besoin énergétique de la transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction sera abaissé. Cela a été rapporté dans la littérature par Pall et al [57,29].

III-6. Caractérisation électrique et diélectrique

Ces mesures ont été réalisées avec un analyseur d'impédance Agilent HP 4278A. Dans une gamme de fréquence de 100 à 1 MHz, avec une tension 1 V à température ambiante.

III-6.1. Variation de la permittivité réelle ϵ' en fonction de la fréquence :

La figure III-8 montre la variation de la permittivité (ϵ') en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué dans les intervalles de 10^2 Hz à 1 MHz, pour tous les échantillons à la température ambiante.

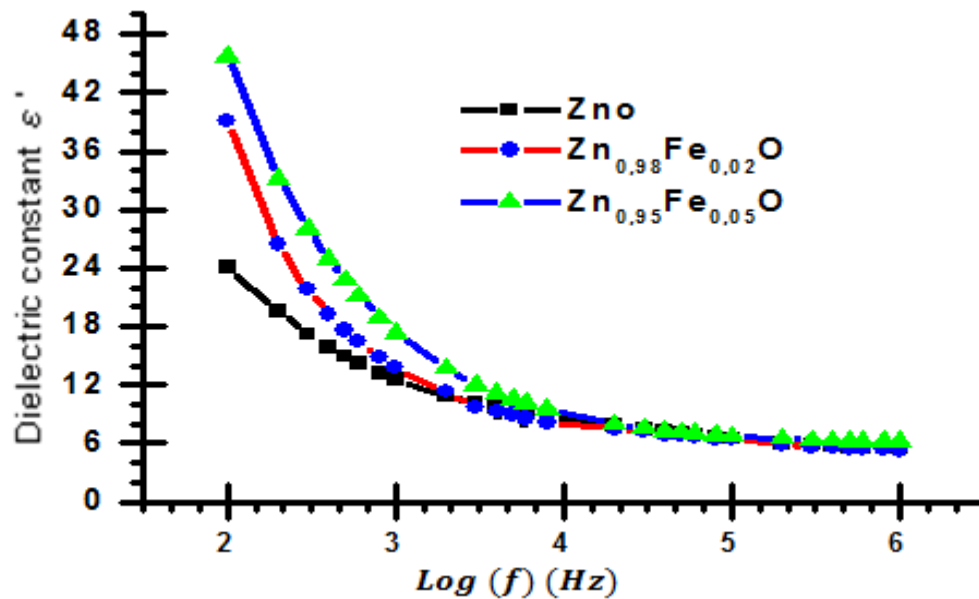


Figure III-8 : la variation de la partie réelle de la constante diélectrique en fonction de la fréquence, à la température ambiante.

On observe que la constante diélectrique diminue à mesure que la fréquence appliquée augmente pour tous les échantillons. La décroissance est rapide à basse fréquence et devient lente à des fréquences plus élevées et atteint finalement un comportement indépendant de la fréquence. Cette variation de la constante diélectrique observée peut s'expliquer par le type de polarisation. La valeur élevée de la constante diélectrique peut s'expliquer sur la base de la polarisation interfaciale ou charges d'espaces en raison de la structure diélectrique non homogène [54,22], la présence de lacunes d'oxygène et de zinc interstitiels dans les échantillons, considérés comme des sources possibles de la polarisation d'orientation. À cette polarisation, s'ajoute la porosité dans le système et la structure de grain [59,19]. La polarisation diminue avec l'augmentation de la fréquence. Par conséquent la constante diélectrique, diminue quand la fréquence est accrue. En raison du fait qu'au-delà d'une certaine fréquence de champ externe, le saut de charge entre les différents ions métalliques (Zn^{2+} , Fe^{3+}) ne peuvent plus suivre le champ alternatif appliqué. Les porteurs de charge qui sont responsables de différents mécanismes de polarisation seraient à la traîne, à haute fréquence [59,22].

On a également observé que la valeur de la constante diélectrique, augmente avec l'augmentation en teneur de Fe^{3+} . Elle peut être due, à une polarisabilité élevée des ions de fer par rapport aux ions de zinc et avec une augmentation des défauts dans la structure de ZnO dopée [55].

III-6.2. Pertes diélectriques

La variation de facteur de pertes diélectriques $\tan \delta$ en fonction de la fréquence à la température ambiante est représentée sur la figure III-9.

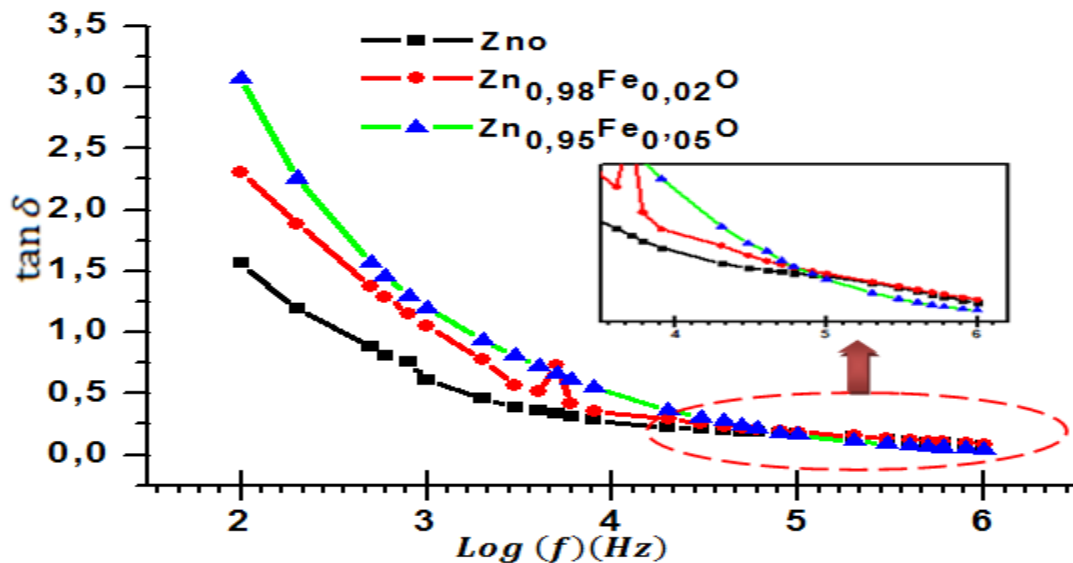


Figure III-9 : variation de pertes diélectriques en fonction de la fréquence, à la température ambiante.

Les pertes diélectriques ou tangente de perte ($\tan \delta$), est représentée comme l'énergie dissipée dans un système diélectrique. Elles sont dues à la perte de la polarisation en raison des impuretés et des imperfections dans le réseau cristallin [59].

On observe (Figure III-9) que la perte diélectrique diminue avec l'augmentation de la fréquence pour l'ensemble des compositions, qui présente un comportement de dispersion similaire à la constante diélectrique. La valeur de $\tan \delta$ est plus grande à basses fréquences tout en diminuant à des fréquences plus élevées. Cela est dû au fait qu'à basses fréquences, on a la prédominance de la polarisation des charges d'espace qui peut être due à la déformation macroscopique des charges [22,27]. La composition à $\text{Zn}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{O}$ présente un petit pic dans la région des fréquences supérieure, qui peut être probablement dû, un pic de relaxation produit lors de la fréquence du saut des porteurs de charge localisées [39, 41]. Pour la composition $\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}$, il n'y a pas l'apparition d'un pic de relaxation, cela peut être dû au fait que cette composition présente une résistivité relativement élevée ou peut être due aussi à leur déplacement vers des fréquences plus élevées [27]. L'ensemble des valeurs de $\tan \delta$ diminue progressivement dans le région des fréquences plus élevées, avec l'augmentation en dopage de Fe^{3+} pour tous les échantillons.

III-6.3. La conductivité(σ_{ac})

La figure III-10 montre la variation de la conductivité σ_{ac} en fonction de la fréquence pour les différents échantillons, à la température ambiante.

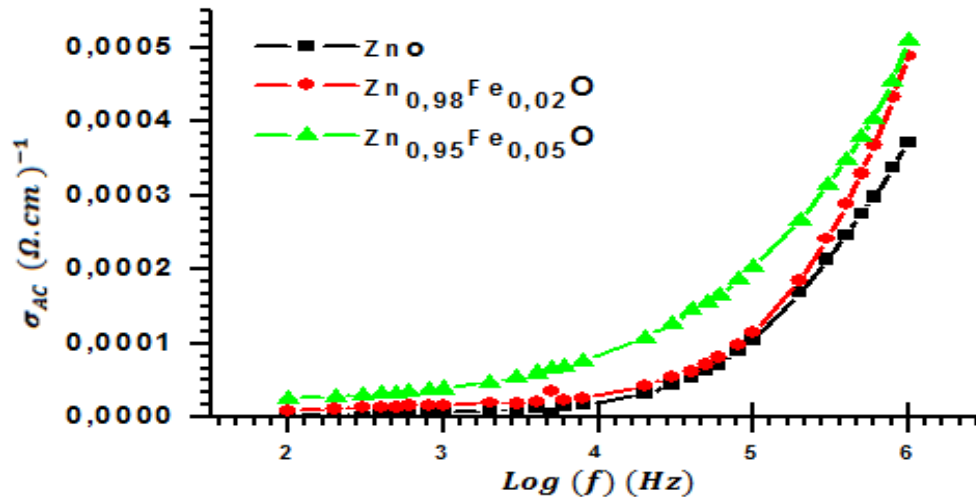


Figure III-10 : variation de la conductivité en fonction de la fréquence pour tous les échantillons.

Il est clair qu'à partir des graphes que la conductivité augmente à mesure que la fréquence de champ appliqué augmente. L'augmentation de la fréquence, augmente à son tour la migration des charges. Les données expérimentales sont en bon accord avec la loi de puissance $\sigma_{ac} = a\omega^b$, où ω est la fréquence angulaire, a et b sont des constantes [41].

Une augmentation significative de la conductivité a été observée avec l'augmentation de la concentration de Fe-dopant. Cette augmentation peut être expliquée par l'augmentation du nombre de porteurs de charge issus soit de la substitution d'ions Zn par des ions Fe ou l'incorporation d'ions Fe dans les sites interstitiels du réseau du ZnO, ainsi qu'aux processus du saut de charge entre $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ [22,59]. Cela signifie que l'incorporation d'ions Fe dans le réseau cristallin de ZnO conduit à la formation de porteurs de charge à travers ce mécanisme impliquant le remplacement d'un cation divalent (Zn^{2+}) par un trivalent (Fe^{3+}) couplé à un électron libre, responsable de l'augmentation de la conductivité. L'augmentation de dopage en Fe augmente les porteurs de charge ainsi que le nombre de défauts dans le réseau pour assurer la neutralité électrique [20,59].

III-7. Caractérisation d'impédance

La spectroscopie d'impédance a été largement utilisée pour étudier le comportement de transport de charge de matériaux nanocristallins. Cette analyse fournit une corrélation entre

les propriétés électriques et structurales des matériaux. Pour une étude détaillée des propriétés de transport des nanoparticules de ZnO non dopées et dopées. Les mesures d'impédance ont été réalisées dans la région de fréquence de 100 Hz à 1 MHz.

III-7.1. La variation de la partie réelle et imaginaire (Z' et Z'') en fonction de fréquence

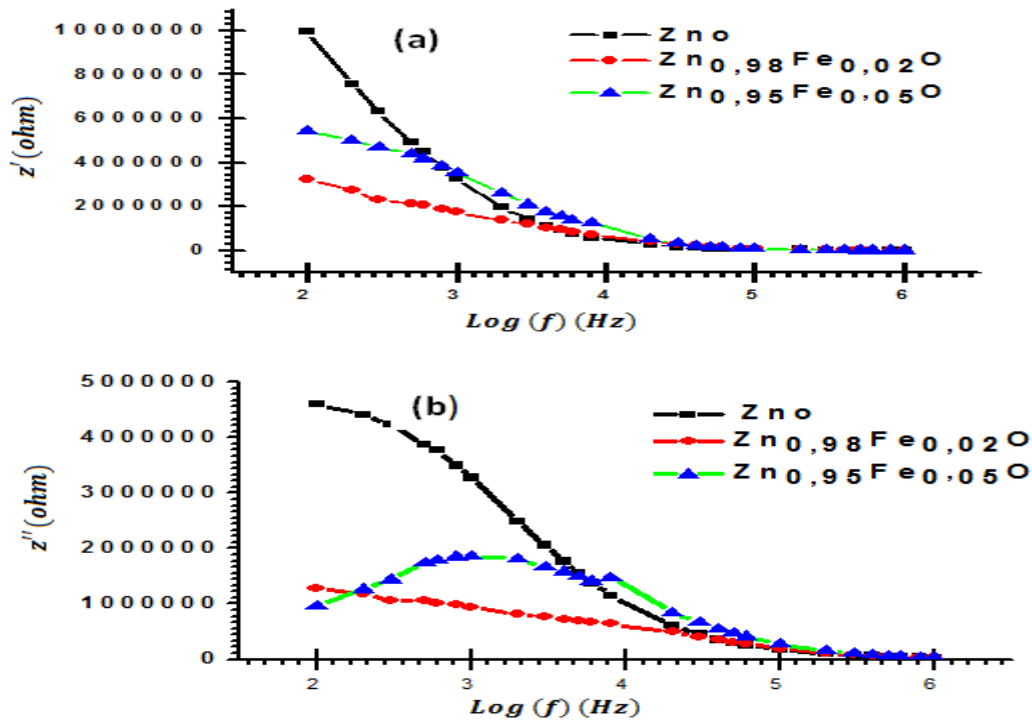


Figure III-11 : (a) La variation de la partie réelle du spectre d'impédance Z' en fonction de la fréquence des différentes compositions à la température ambiante. (b) variation de partie imaginaire du spectre d'impédance Z'' en fonction de la fréquence des différentes compositions à la température ambiante.

La figure III-11 (a) montre la variation de la partie réelle de l'impédance (Z') en fonction de la fréquence à la température ambiante. On remarque que (Z') diminue avec l'augmentation de la fréquence pour l'ensemble des compositions. Cette diminution peut être due à l'augmentation de la conductivité résultant du phénomène des sauts de charge [41,59], qui a été déjà confirmé par des mesures de conductivité de l'ensemble des compositions. La forte valeur de (Z') à basse fréquence est due à la résistivité élevée en raison de l'efficacité résistives des joints de grains dans cette gamme [19,59]. On a observé que (Z') diminue avec l'augmentation du dopage, et que la composition $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ représente une résistance plus importante que la composition $\text{Zn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}$. Cela peut être attribué à l'augmentation de joint de grain avec le dopage [55].

La Figure III-11 (b) montre la variation de la partie imaginaire de l'impédance (Z'') en fonction de la fréquence pour toutes les compositions. Elle montre le même comportement que celui de (Z'). Il apparaît clairement sur cette figure que les courbes des compositions ZnO dopées présentent des pics d'intensité large avec une forme asymétrique. Ce phénomène est dû à la relaxation diélectrique qui apparaît lorsque la fréquence du champ électrique appliquée correspond à la fréquence de sauts d'électrons entre les ions métalliques [43,58, 27].

III-7.2. La variation de la partie imaginaire (Z'') en fonction de la partie réelle (Z')

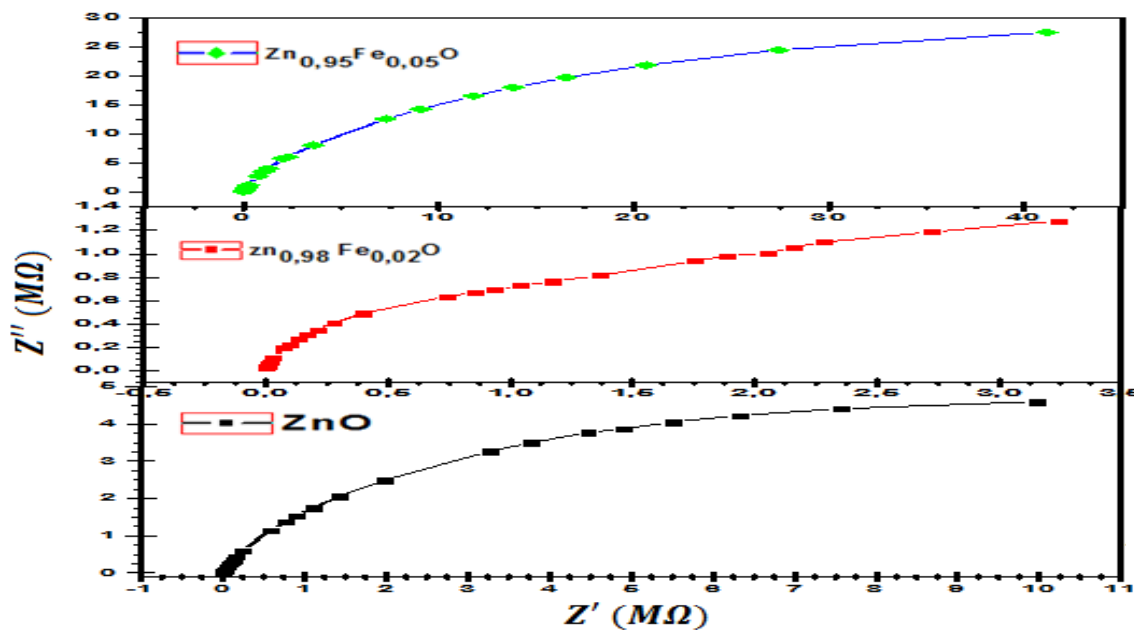


Figure III-12 : Z'' en fonction de Z' des nanomatériaux à base de ZnO non dopé et dopé en Fe^{3+} .

Il est clairement observé à partir de la figure III-12 que tous les échantillons présentent un comportement semi-circulaire unique, ce qui suggère la prédominance de la résistance des joints de grains sur la résistance de grain [41], avec une augmentation de la résistance dans les échantillons dopés en Fe^{3+} . Cela peut être attribué à la réduction de la taille de grain avec le dopage, Il a été aussi mentionné dans la littérature que la résistivité d'un matériau polycristallin augmente en général avec la diminution de la taille des grains. Ce qui conduit à l'augmentation du nombre des joints des grains dans les échantillons dopés [41,42,60]. Par conséquent, la contribution des joints de grains devient prédominante sur les contributions des grains. C'est la raison pour laquelle seulement l'arc semi-circulaire unique apparaît dans le diagramme Cole-Cole de tous les échantillons [60].

III-6.3. La variation de partie imaginaire (Z'') en fonction la partie réelle (Z') en fonction la température

Il ressort clairement de la figure III-13, que la variation de la partie imaginaire Z'' en fonction de la partie réelle Z' , présente une forme de demi-cercle, les arcs deviennent plus visibles avec l'augmentation de la température et de dopant. Ce qui implique que la résistance diminue, ce qui conduit à l'augmentation de la conductivité avec la température [60].

L'arc semi-circulaire à basse fréquence est attribué à l'effet des joints de grains, et celui de plus haute fréquence est affecté à la contribution des grains [41,42].

On observe aussi sur les spectres à 100 °C de toutes les compositions, qu'un deuxième demi-cercle commence à apparaître

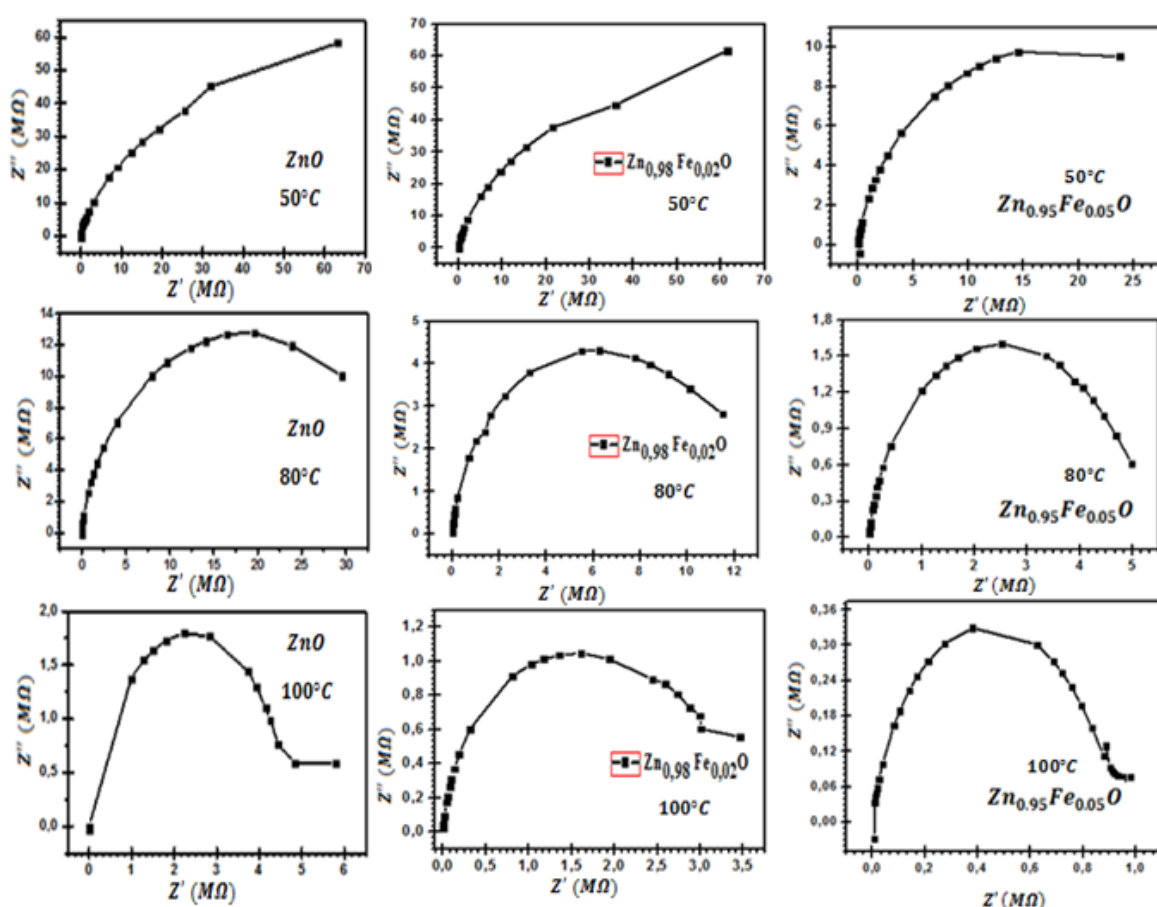


Figure III-13 : Spectre d'impédance des nanomatériaux à base de ZnO non dopée et dopée en Fe^{3+} à différentes température.

III-7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons interprété et discuter les résultats des caractérisations morphologique et structural, ainsi que les propriétés optiques, électriques et diélectriques des nanoparticules de ZnO pures et dopées

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons élaboré et caractérisé des nanoparticules de ZnO non dopées et dopées en fer ($Zn_{1-x}Fe_xO$), synthétisé par voie sol-gel en utilisant de biomatériaux (l'amidon), nous avons aussi étudié l'effet du dopage sur les propriétés optiques, diélectriques et électriques.

La partie expérimentale de ce travail a été consacrée dans une première phase à la mise au point d'un protocole de synthèse par voie sol-gel basé sur l'utilisation de, l'amidon agissant en tant qu'agent réducteur et stabilisateur. Par cette voie, nous avons élaboré des nanoparticules de ZnO non dopées et dopées en Fe^{3+} . Leurs études morphologiques et structurales ont été menées par l'analyse de perte de masse, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR, la diffraction des rayons X, et la microscopie électronique à balayage (MEB). D'une manière générale, la cristallisation des poudres commence aux environs de 450°C, pour cristalliser complètement à la température de 600°C, ce qui a été révélé par l'analyse FITR et confirmé par la diffraction des rayons X.

L'analyse par diffraction de rayons X des échantillons élaborés à l'état non dopés et dopés en fer, ont montré que les nanoparticules se cristallisent dans la structure hexagonale de type wurtzite, sans aucune autre phase secondaire. Nous constatons ainsi que l'intensité des pics de diffraction augmente avec le dopage pour les concentrations de fer ($x=0.02$ et $x=0.05$). Ce résultat indique clairement l'incorporation Fe^{3+} dans le réseau cristallin de ZnO. La taille des grains est calculée en utilisant la formule de Debye- Scherrer, elle diminue de 20.12 à 17.80 nm avec le dopage.

Les observations par microscopie électronique à balayage ont montré que toutes les compositions sont de forme sphérique, et la taille des grains diminue avec le dopage.

La caractérisation optique sur une gamme de 300 à 800 nm a montré une forte absorption optique entre 370 et 390 nm. La position du spectre d'absorption n'est pas affectée par l'augmentation de la concentration de dopant Fe^{3+} , mais les maximums des pics d'absorption se déplacent vers la longueur d'onde la plus grande (décalage vers le rouge). Les valeurs des énergies de bande interdite sont déterminées à partir des spectres d'absorbance, elles varient de 3,19 à 2,90 eV avec l'augmentation de dopage en Fe^{3+} .

L'étude des propriétés diélectriques des nanoparticules à la température ambiante et dans le domaine de fréquence de 100 à 1MHz a conduit à la mise en évidence du comportement diélectrique relaxeur pour toutes les compositions, et on a noté aussi, une amélioration de la

constante diélectrique avec le dopage en fer. La tangente de perte diélectrique diminue avec la concentration de dopant dans le domaine de fréquence élevé (à 10^5 Hz).

Les caractéristiques électriques des nanoparticules de ZnO dopées et non dopées montrent que la conductivité augmente avec l'accroissement de la concentration des dopants dans la solution. Ce résultat a été interprété par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (électrons) provenant des ions donneurs Fe^{3+} incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cation de Zn^{2+} .

L'analyse de l'impédance complexe, des nanoparticules à la température ambiante et dans le domaine de fréquence de 100 à 1 MHz à une tension de 1 V, ont montré un comportement semi circulaire unique, ce qui suggère la prédominance de la résistance des joints de grains. Les spectres dépendant de température montrent des demi-cercles bien définis, ceci est dû l'augmentation de la conduction en fonction de la température

Les points les plus importants qui ressort de cette étude sont ;

Cette technique de fabrication basée sur l'utilisation d'un procédé "*sol-gel*", a permet d'obtenir facilement et rapidement des nanoparticules de ZnO non dopées et dopées. Notre travail indique que l'écart de bande d'absorption optique de ZnO NPs peut être ajusté à l'aide de Fe dopant, ce qui conduit à leurs applications dans divers (DEL) et plusieurs nano-dispositifs optoélectroniques. Ainsi qu'une conductivité comparable à celle des semi-conducteurs à large gap direct de type n.

D'autre part, l'application des principes de la chimie verte dans l'élaboration de nanoparticules est important à ce stade du développement de la nanotechnologie, qui pourrait conduire à des nouvelles règles de conception qui sont respectueux de l'environnement et bénigne dans le cadre de la protection de l'environnement et la santé humaine.

Bibliographies

- [1] Demangeot, F., Paillard, V., Chassaing, P. M., Pages, C., Kahn, M. L., **Maisonnat, A., et Chaudret, B., Experimental study of LO phonons and excitons in ZnO nanoparticles produced by room-temperature organometallic synthesis**, Applied Physics Letters, 88(7), pp. 071921–3, 2006.
- [2] Mamou Y, **Une pénurie de produits de base mine l'industrie**, Le Monde (édition du 3 Août 2010).
- [3] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider et H. Kalt. « **65 years of ZnO research - old and very recent results** ». physica status solidi (b) 247.6 (avr. 2010), p. 1424–1447 (cf. p. 22, 27).
- [4] D.M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B.K. Meyer, S.B. Orlinskii, J.Schmidt, P.G. Baranov Phys. Rev. Lett., 88 (2002), p. 045504
- [5] K. Ostrikov, E.C. Neyts, M. Meyyappan Adv. Phys., 62 (2013), p. 113
- [6] ChangChun Chen, Ping Liu, Lu. ChunHua. **Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method**. Chemical Engineering Journal, 144 (2008), pp. 509–513
- [7] Chun He, Takeshi Sasaki, Yoshiki Shimizu, Naoto Koshizaki. **Synthesis of ZnO nanoparticles using nanosecond pulsed laser ablation in aqueous media and their self-assembly towards spindle-like ZnO aggregate**. Applied Surface Science, 254 (2008), pp. 2196–2202
- [8] Chang, M.C. WangYK Mishra, S. Kaps, A. Schuchardt, I. Paulowicz, X. Jin, D. Gedamu, S. Freitag, M. Noël, S. Wille, A. Kovalev, SN Gorb, R. Adelung Partie. Partie. Syst. Caract., 30 (2013), p. 775
- [9] N.A. Samat, R.M. **Nor Sol–gel synthesis of zinc oxide nanoparticles using Citrus aurantifolia extracts**. Ceramics International, 39 (2013), pp. S545–S548
- [10] JA Dahl, BLS Maddux, JE Hutchison Vers nano-Synthèse verte Chem Rev, 107 (2007), pp 2228-2269
- [11] < http://www-soc.lip6.fr/~galayko/elec_info/polys/poly_cours7.pdf >.
- [12] <<http://www.montefiore.ulg.ac.be/~vdh/supports-elen0075-1/notes-chap1.pdf>>.
- [13] http://lms.epfl.ch/files/content/sites/lms2/files/lectures/solid/cours/Chapitre_7.pdf.
- [14] Minami T, **Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes**, Semiconductor Science and Technology, 20 S35 (2005).

- [15] Liu C, Yun F, Morkoc H, **Ferromagnetism of ZnO and GaN : a review**, *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 16 555 (2005).
- [16] U Ozgur, Y. Alivov, C Liu, A Teke, M. Reshchikov, S Dogan, V Avrutin, S. Cho et H Morkoc. « **A comprehensive review of ZnO materials and devices** ». *Journal of Applied Physics* 98.4 (août 2005), p. 041301 (cf. p. 15, 22–23, 26, 181, 204).
- [17] H. Morkoç et Ü. Özgür. **Zinc Oxide : Fundamentals, Materials and Device Technology**. Wiley-VCH, mar. 2009 (cf. p. 23, 155).
- [18] C. Jagadish et S. J. Pearton. **Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures : processing, properties and applications**. Elsevier, 2006 (cf. p. 15, 23, 43).
- [19] S. Bernik, P. Zupancic, D. Kolar J. *Eur. Ceram. Soc.*, 19 (1999), p. 709.
- [20] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle. **Fundamentals of zinc oxide as semiconductor**. *Reports on Progress in Physics*, 72(12) , 2009,126-501
- [21] T. Minami. **Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes**. *Thin Solid Films* 516.17 (juil. 2008), p. 5822–5828
- [22] C.Aydın, M.S.AbdEl-sadek, Kaibo Zheng, I.S.Yahia, F. Yakuphanoglu.2013.**Synthesis, diffused reflectance and electrical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO via sol-gel calcination technique**.*Optics & Laser Technology*, 11, 48 447–452
- [23] X. Noirfalise, T. Godfroid, G. Guisbiers, R. Snyders*Acta Mater.*, 59 (2011), p. 7521
- [24] D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt et P. G. Baranov. « **Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide** ». *Physical Review Letters* 88.4 (jan. 2002), p. 045504 (cf. p. 112–113, 153–155, 207).
- [25] BG. Y Huang, C. Y Wang et J. T Wang. « **First-principles study of diffusion of Li, Na, K and Ag in ZnO** ». *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (2009), p. 345802 (cf. p. 153–154).
- [26] V. Vaithianathan, Y. H. Lee, B.-T. Lee, S. Hishita et S. S. Kim. « **Doping of As, P and N in laser deposited ZnO films** ». *Journal of Crystal Growth* 287.1 (jan. 2006),p. 85–88 (cf. p. 153).
- [27] Reza Camiri,Dibakar Dutta ,Avito Reblo . **Electrical properties of Ag-doped ZnO nano-plates synthesized via wet chemical precipitation méthode**. *Ceramics International*. 40(3), 2014, pp 4471–4477
- [28] X. D.Wang, C. J. Summers and Z. L. Wang, *Nano Lett.*, 2004, 4, 423-426
- [29] H.M, Xiong, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 4251–4262
- [30] A. van Dijken,J.Makkinje, A.Meijerink , *J. Lumin*,2001, 92, 323–328.

- [31] S. J. Chen, J.G.Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fa, Journal of Crystal Growth 240 (2002) 467–472.
- [32] H. Liu, J. Yang, Y. Zhang, L. Yang, M. Wei, X. Ding J. Phys.: Condens. Matter, 21 (2009), p. 145803
- [33] E. Yassitepe, Z. Khalifa, GH Jaffari, C.-S. Chou, S. Zulficar, MI Sarwar, et al. Powder Technology, 201 (2010), p. 27
- [34] Aitken RJ, Creely KS, Tran CL, 2004. **Nanoparticles: an occupational hygiene review.** Sudbury, Suffolk, Grande-Bretagne. HSE, 100p. Page d'accueil visionnée le 2/11/2004
- [35] Wander, A., Schedin, F., Steadman, P., Norris, A., McGrath, R., Turner, T. S., Thornton, G., et Harrison, N. M., **Stability of polar oxide surfaces.** Physical Review Letters, 2001,86(17), p. 3811.
- [36] Wang, N., Cai, Y., et Zhang, R., **Growth of nanowires.** Materials Science and Engineering, Reports, , 2008 60(1-6), pp. 1–51.
- [37] T. Gordon, M. Kopel, J. Grinblat, E. Banin, S. Margel J. Mater. Chem., 22 (2012), pp 3614-3623
- [38] J. Huang, Z. Yin, Q. **Environ énergie.** Sci. 4 (2011), pp 3861-3877
- [39] A.K. Jonscher, **Dielectrics relaxation in solids**, London, 1983
- [40] F. Kröger, H. Vink. **Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids** Solid State Phys., 3 (1956), pp. 307–435
- [41] Anderson P.W., Phys. Rev., 109, 1492 (1958)
- [42] Agarwal G. et Speyer R. F. : J. Electrochem. Soc., 145:2920–2925, 1998.
- [43] D.W. Davidson and R.H. Cole. **Dielectric relaxation in Glycole, Propylene Glycol and n-Propanol**”. Journal of Chemical Physics, 19, pp. 1484–1490, 1951.]
- [44] M. Ebelmen, Ann. « **Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers** » Chim. Phys. 16, pp.129-166 (1846)
- [45] H. Schmidt « **Considerations about the sol-gel process : from the classical solgel route to the advanced chemical nanotechnologies** », J. Sol-Gel Sci. Techn. (2006)40, pp.115-130
- [46] Robert Corriu et Nguten Trong Anh : **Molecular chemistry of Sol-Gel Derived Nano-materials.** wILEY, 2009.
- [47] MN Nadagouda, RS Varma **Synthèse vert et contrôlée de l'or et de platine nano -matériaux en utilisant la vitamine B₂ : assistée densité auto-assemblage de nanosphères, fils et baguettes** Vert Chem, 8 (2006), pp 516-518

- [48] G. Zhang, X. Shen, Y. Yang **Synthèse facile des sphères monodisperses de ZnO poreux par un procédé assisté par de l'amidon soluble et leur activité photocatalytique** Journal of Materials Chemistry and Physics C, 115 (2011), pp 7145-7152
- [49] A. Khorsand Zak , WH Abd. Majid, M. Mahmoudian . **Starch-stabilized synthesis of ZnO nanopowders at low temperature and optical properties study**. Advanced Powder Technology,(24) 3 2013, Pp 618-624
- [50] C. Wagner, E. Aqua, **Advanced in X-Ray analysis**, Vol. 7, Plenum, New York, (1964)
- [51] B. Cullity, **Elements of X-ray Diffractions**, 2nd ed., Addison-Wiley Publishing Company, Reading MA, (1978)
- [52] <http://www.iutacy.univsavoie.fr/fileadmin/DUT/MPH/fichiers/semestre3/techniquespectroscopiques/Spectrophotometrie-UV-visible.pdf>
- [53] AK Zak, WHA Majid, M. Darroudi, R. Yousefi **Synthèse et caractérisation des nanoparticules de ZnO préparées Dans Les Médias de gélatine** Lettres Matériaux, 65 (1) (2011), pp 70-73
- [54] H. Liu, J. Yang, Y. Zhang, L. Yang, M. Wei, Ding X. J. Phys. Condens. Question, 21 (2009), p. 145803
- [55] R. Saleh, S.P. Prakoso, A. Fishli Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324 (2012), p. 665
- [56] R.B. Bylsma, W.M. Becker, J. Kossut, U. Debska, D. Yoder-Short Physical Review B, 33 (1986), p. 8207
- [57] B. Pall, M. Sharon **Activité photocatalytique améliorée des canapés Minces Hautement poreux de ZnO préparées par procede sol-gel** Maté. Chem. Phys., 76 (2002), pp 82-87
- [58] M. Soosen Samuel, J. Koshy, A. Chandran, K. George **Transport de la charge électrique et la Réponse DIELECTRIQUE Dans Les nanotubes de ZnO** Curr. Appl. Phys., 11 (4) (2011), pp 1094-1099
- [59] Mohd Arshad, Arham S. Ahmed, Ameer 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(15) 2013, Pp 469–474
- [60] M.H. Abdullah, A.N. Yusoff. **Frequency dependence of the complex impedances and dielectric behaviour of some Mg-Zn ferrites** J. Mater. Sci., 32 (1997), pp. 5817–5823

Liste des Figures et des tableaux

Les Figures

Chapitre I

Figure I.1 : Structure de bandes d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant à $T = 0$ K....	7
Figure I.2 : a. SC à gap direct. b. SC à gap indirecte.....	8
Figure I-3 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) sous forme de poudre.....	10
Figure I-4 : Schéma de la maille primitive de la phase Wurtzite et sites tétraédriques ZnO...	11
Figure I-5: Possibles structures cristallines de ZnO : (a) rocksalt ; (b) zinc blende ; (c) wurzite. Les sphères grises représentent des atomes de zinc, alors que les sphères noires des atomes d'oxygène [15].....	12
La figure I-6: Structure de bande du ZnO en utilisant le pseudo-potentiel de O^{6+} (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence.....	14
Figure I-7: Structure de bande du ZnO [1,3].....	15
Figure I-8: mécanisme de photoluminescence suggéré pour des nanoparticules de ZnO.....	16
Figure I-9 : A gauche sont illustrés différents types de nanostructures : a) Tetrapodes, b) nano-aiguilles, c) nanopiliers, d) coques, e) nanopilliers facettés, f) rubans/peigne. D'après Djurisic et al ; A droite : Cristal wurtzite de ZnO vu selon la direction (0001). On voit que les plans comprenant des atomes de zinc (boules sombres) et d'oxygène (boules claires) se compensent deux à deux mis à part les deux plans en surface. D'après Wander et al.....	19
Figure I-10 : Polarisation électronique.....	23
Figure I-11 : Polarisation ionique.....	23
Figure I-12 : Polarisation dipolaire.....	23
Figure I-13 : Polarisation d'électrode.....	23
Figure I-14 : Visualisation de l'angle de perte δ en fonction de ϵ' et ϵ''	24
Figure I-15: Présentation des différents effets sur la permittivité et les pertes diélectriques des modes de relaxation de relaxation et de résonance.....	24
Figure I-16 : Comparaison des modèles de Debye et Cole-Cole pour une fréquence de relaxation centrale égale a 10 Hz($\tau \approx 0,016$ BF), un coefficient α égal a 0,5 et des permittivités diélectriques effectives relatives statique et infinie égales à $\epsilon_0 = 1000$ et $\epsilon_\infty = 30$. Ces modèles sont représentés sous forme de diagramme d'Argand a) et en terme de	

partie réelle (bleue) et partie imaginaire (rouge) de la permittivité diélectrique effective en fonction de la fréquence b).....	29
--	----

Chapitre II

Figure II-1 : Schéma représentant les différentes étapes du procédé sol-gel.....	33
Figure II-2 : Procédé de synthèse de ZnO-PN par procédé sol-gel.....	36
Figure II-3 : Le procédé d'hydrolyse de l'amidon et du côté de liaison de cation zinc.....	37
Figure II-4 : Le cycle de calcination.....	39
Figure II-5 : Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l d'un cristal.....	39
Figure II-6 : Schéma de principe du montage d'un diffractomètre RX.....	39
Figure II.7 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....	41
Figure II-8 : Schéma du montage d'un Microscope à Balayage Electronique (MBE).....	42
Figure II-9 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type monofaisceau à Monochromateur.....	43
Figure II-10 : Le cycle de frittage.....	46

Chapitre III

Figure III-1 : Le cycle de calcination.....	48
Figure III-2: Les spectres FTIR de (a) de l'amidon, (b) le gel sèche, et ZnO-NP préparé à différents températures de calcination: (c) 450°C, (d) 600°C, et (e) à 800° C.....	50
Figure III-3 : Image de MEB de la poudre (a) ZnO Pure et ZnO dopé en fer pour $x=0.02$ (b) et $x= 0.05$ (c).....	51
Figure III-4 : Image de MEB de céramique frittée a 800°C, (a) ZnO Pure et ZnO dope en fer pour $x=0.02$ (b) et $x= 0.05$ (c).....	51
Figure III-5 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre, (a) ZnO, (b) $Zn_{0.98}Fe_{0.02}O$, (c) $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$	42
Figure III-6.: Les spectres d'absorption UV-visible pour tous les échantillons.....	54
Figure III-7: Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$)	54
Figure III-8 : Variation de partie réelle de la constante diélectrique pour tous les échantillons à la température ambiante.....	56

Liste des Figures et des tableaux

Figure III-9 : Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour tous les échantillons.....	57
Figure III-10 : La variation de conductivité on fonction de la fréquence pour tous les échantillons.....	58
Figure III-11 :(a) La variation de la partie réelle du spectre d'impédance Z' en fonction de la fréquence des différentes compositions à la température ambiante. (b) variation de partie imaginaire du spectre d'impédance Z'' en fonction de la fréquence des différentes compositions à la température ambiante.....	59
Figure III-12 : Z'' en fonction de Z' des nanomatériaux à base de ZnO non dopée et dopée en Fe^{3+}	60
Figure III-13 : Spectre d'impédance des nanomatériaux à base de ZnO non dopée et dopée en Fe^{3+} à différentes température.....	61

Les tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 : Quelques propriétés optiques de ZnO.....	16
--	----

Chapitre III

Tableau III-1 : résultat de perte en masse.....	48
Tableau III-2 : une taille de cristallite de nanoparticules de ZnO non dopé et ZnO dopé Fe^{3+} pour tous les échantillons.....	53
Tableau III-3 : Les valeurs de Largeur de bande optique E_g pour tous les échantillons.....	55