

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Année 2017

Faculté des Sciences
Département de Physique

THESE

Présentée en vue de l'obtention du Diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

**Etude structurale et microstructurale d'alliage
nanométrique.**

Option : Sciences des Matériaux

Par

Salah OUDJERTLI

Rachid BENSALÉM

Pr. U ANNABA (Directeur de thèse)

Safia ALLEG

Pr. U ANNABA (Co-directrice de thèse)

DEVANT LE JURY :

PRESIDENT : El Bahi HANNECH

Pr. U ANNABA

EXAMINATEURS :

Hamid SATHA

Pr. U GUELMA

Ahmed BOUCENNA

Pr. U STIF

Mohamed Salah AIDA

Pr. U CONSTANTINE

Remerciements

Ce mémoire synthétise les travaux de recherche effectués depuis octobre 2008. Cette section s'adresse aux personnes ayant contribué au bon déroulement de la thèse d'un point de vue professionnel et personnel.

J'exprime mes profonds remerciements à mon directeur de thèse Pr Rachid Bensalem qui m'a dirigé, soutenu et accompagné durant tout le long de ma thèse.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Pr Safia Alleg ma co-directrice de thèse, je lui exprime toute ma gratitude pour son aide précieuse.

La rédaction de ce mémoire me donne l'occasion de remercier toutes les personnes qui ont participé et contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens également à remercier le Professeur El Bahi Hannech, d'avoir accepté la présidence du jury.

Mes très vifs remerciements s'adressent également aux Professeurs d'avoir accepté d'être les membres du jury.

Je voudrais également remercier tous les amis et collègues ayant de près ou de loin encouragé à la réalisation de cette thèse spécialement: Dr Miloud Ibrir et Dr Tarek Tahraoui.

Et enfin, je remercie ma famille pour son soutien sans faille : merci à mon cher père défunt Kamel, merci à ma mère EL Faiza, ma femme, mes chers enfants Med Lokmane et Med Ramy, frères et soeurs.

*A mon cher père défunt Kamel,
A ma chère mère El-Faiza,
A la mère de mes enfants,
A mes chers enfants: Med Lokmane et Med Ramy
A tous ceux qui m'ont soutenu,*

je dédie ce travail.

ملخص

تم الحصول علي مسحوق نانوميترى من أوكسيد الزنك (ZnO) مطعمة بالحديد (Fe) بواسطة طريقة الطحن الميكانيكي ذو الطاقة العالية بغرض دراسة الخواص التركيبية والميكروتركيبية وهذا بإستعمال إنعراج الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني الماسح ومقياس المغناطسية. في البداية مسحوق أوكسيد الزنك (ZnO) يكون نقي وييدي تركيبية بلورية سداسية الشكل ينتمي إلي التركيبية البلورية $p63mc$ ورغم إضافة $1\% Fe$ إلي أوكسيد الزنك (ZnO) فإن الطور السداسي لأوكسيد الزنك (ZnO) يبقى بدون تغيير، لكن المعايير الميكروتركيبية تكون موضوع تغيير ناتج عن إضافة ذرات الحديد إلي المصفوفة السداسية لأوكسيد الزنك (ZnO) التي تأخذ مكان ذرات الأوكسجين، حجم البلورات والميكروإجهادية يتضح أنها تتعلق بزمن الطحن الميكانيكي.

الكلمات المفتاحية: مسحوق نانوميترى-أوكسيد الزنك-الطحن الميكانيكي-إنعراج الأشعة السينية-المجهر الإلكتروني الماسح-مقياس المغناطسية.

Abstract

ZnO powder nanoparticles were doped with iron (mixing produced by mechanical alloying). Their structure, microstructure and magnetic properties were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and vibrating sample magnetometry (VSM). ZnO starting pure powder exhibits a hexagonal crystal structure with space group P63mc. Otherwise, with the addition of 1% Fe in the ZnO milled powder, the hexagonal ZnO phase remained unchanged, whereas the microstructural parameters were subject to significant variations due to the introduction of Fe atoms into the ZnO hexagonal matrix to replace oxygen ones. The size of crystallites and microstrains were milling time-dependent.

Key words:Microstructure - ZnO- Mechanical Alloying- DRX- SEM-VSM

Résumé

Des poudres nanométriques de ZnO dopées au fer ont été obtenues par broyage mécanique pour étudier leurs propriétés structurales et microstructurales en utilisant la diffraction des rayons X (XRD), microscope électronique à balayage (SEM) et le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). La poudre pure de ZnO au départ a une structure cristalline hexagonale de groupe d'espace $P63mc$, mais après l'introduction de 1%Fe dans le ZnO, la phase hexagonale de ZnO reste sans changement, tandis que les paramètres microcristaux subissent des variations dues à l'introduction des atomes de fer dans la matrice hexagonale de ZnO pour remplacer ceux de l'oxygène, La taille des cristallites et les microcontraintes s'avèrent fonction du temps de broyage.

Mots clés: *Microstructure- ZnO-Broyage Mécanique-XRD-SEM-VSM*

Listes des figures

Fig.	Titre	Page
1.1	<i>Représentation schématique de la structure cristallographique (a) blende de zinc et (b) wurtzite. Les séquences d'empilement de couches atomiques sont mises en évidence en (c) et (d) : ABCABC en blende de zinc et ABAB en wurtzite.</i>	20
1.2	<i>Structure cristalline de l'oxyde de zinc.</i>	20
1.3	<i>Présente l'alternance de plans Zn^{2+} et O^{2-}</i>	21
1.4	<i>Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence)</i>	25
1.5	<i>Structure non centro-symétrique=piézoélectrique & pyroélectrique</i>	27
1.6	<i>Courbe de dispersion des indices de réfraction n_e (a) et n_o(b) dans ZnO.</i>	29
1.7	<i>Utilisation de détecteurs de gaz au quotidien.</i>	34
1.8	<i>Dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO .</i>	36
2.1	<i>Broyeur planétaire, principe de mise en rotation des jarres.</i>	46
2.2	<i>Mouvement des billes à l'intérieur des jarres.</i>	46
3.1	<i>Micrographies MEB de poudres de ZnO dopées de 1% Fe broyées pendant 24 h.</i>	62
3.2	<i>L'histogramme de poudres de ZnO dopé de 1% Fe broyée pendant 24 h.</i>	62
3.3	<i>Diffractogrammes Xde ZnO pur en nanoparticules</i>	63
3.4	<i>Diffractogrammes de diffraction de rayonsX pour ZnO dopé de 1% Fe pour différents temps de broyage (0h ,1h ,3h,6h,24h,60h).</i>	64
3.5	<i>Affinement Rietveld du diffractogramme X pour ZnO dopé de 1%Fe broyé durant 1H.</i>	65
3.6	<i>Affinement Rietveld du diffractogramme X de ZnO dopé de 1%Fe broyé durant 60H.</i>	66
3.7	<i>La variation de la taille des grains et les microcontraintes de ZnO dopé de 1% Fe en fonction du temps de broyage</i>	67
3.8	<i>La variation des paramètres de maille (a et c) de ZnO dopé de 1% Fe en fonction du temps de broyage.</i>	68
3.9	<i>La variation de c/a de ZnO dopé de 1% Fe en fonction du temps de broyage.</i>	69
3.10	<i>Cycle d'hystérésis du ZnO dopée au fer (1%) pour le temps de broyage (1h).</i>	71
3.11	<i>Cycle d'hystérésis du ZnO dopée au fer (1%) pour le temps de broyage (3h).</i>	72
3.12	<i>Cycle d'hystérésis du ZnO dopée au fer (1%) pour le temps de broyage (6h).</i>	72

3.13	<i>Cycle d'hystérésis du ZnO dopée au fer (1%) pour le temps de broyage (12h).</i>	<i>73</i>
3.14	<i>Cycle d'hystérésis du ZnO dopée au fer (1%) pour le temps de broyage (24h).</i>	<i>73</i>
3.15	<i>Cycle d'hystérésis du ZnO dopée au fer (1%) pour le temps de broyage (60h).</i>	<i>74</i>
3.16	<i>La variation du champ coercitif H_c et l'aimantation à saturation M_s du ZnO dopée au fer (1%) en fonction du temps de broyage</i>	<i>77</i>
3.17	<i>La variation de l'aimantation rémanente M_r du ZnO dopée au fer (1%) en fonction du temps de broyage</i>	<i>78</i>

Listes des tableaux

<i>Tab.</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>1.1</i>	<i>Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO.</i>	<i>23</i>
<i>1.2</i>	<i>Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.</i>	<i>23</i>
<i>1.3</i>	<i>Propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale.</i>	<i>24</i>

Table de matières

Introduction général	16
Chapitre I : Etude Bibliographique	
1.1 Introduction	19
1.2 Propriétés et applications des ZnO	19
1. 2.1 Propriétés des ZnO	19
1.2.1.1 Propriétés structurales	19
1.2.1.2 Propriétés physiques de l'oxyde de zinc	24
1.2.1.3 Propriétés mécaniques	24
1.2.1.4 Propriétés électriques de l'oxyde de Zinc	25
a. ZnO comme composé – semi – conducteur	25
b. ZnO a un comportement non ohmique	26
c. Propriétés piézoélectrique de ZnO	26
1.2.1.5 Propriétés électroniques de ZnO	27
1.2.1.6 Propriétés catalytiques	27
1.2.1.7 Propriétés optiques	28
1. 2.2 Applications des ZnO	30
1. 2.2.1 Applications des ZnO comme couches minces	30
a. Cellules photovoltaïques	30
b. Photodétection	31
c. Diodes électroluminescentes	32
d. Oxyde transparent conducteur	32
e. Capteur de gaz	33
f. Photoprotecteur (polycarbonate)	35
g. Capteur piézoélectrique	36
h. Photocatalyseur	37
1. 2. 2.2 Applications des ZnO comme nanoparticules	37
a. Utilisation de nanoparticules dans les varistances	37
b. Utilisation de poudres de ZnO	39
1.3 Les principaux avantages de ZnO	39
Chapitre II : Elaboration des nano-poudres de ZnO	

2.1	<i>Introduction</i>	44
2.2	<i>Mode de préparation des poudres nanostructurées</i>	44
2.3	<i>Broyeur planétaire à billes PM 400</i>	44
2.3.1	<i>Avantages (Broyeur planétaire à billes PM 400)</i>	45
2.3.2	<i>Principe de fonctionnement (Broyeur planétaire à billes PM 400)</i>	45
2.3.3	<i>Paramètres influençant la nature du produit obtenu par broyage haute énergie</i>	47
2.4	<i>Procède expérimental</i>	47
2.5	<i>Caractérisation des échantillons</i>	48
2.5.1	<i>Diffraction de rayons X (DRX)</i>	48
2.5.2	<i>Enregistrement des diagrammes de diffraction X</i>	49
2.5.3	<i>Affinement Rietveld</i>	49
2.5.3.1	<i>Fonction de profil des pics de diffraction</i>	53
a.	<i>Fonction de profil instrumental $g(2\theta)$</i>	54
b.	<i>Fonction de profil $f(2\theta)$</i>	54
2.5.3.2	<i>Elargissement des profils de pics de diffraction</i>	54
2.5.3.3	<i>Conditions d'utilisation de la méthode de Rietveld</i>	55
2.6	<i>Caractérisation par Magnétomètre à échantillon Vibrant (VSM)</i>	56
2.7	<i>Caractérisation par Microscope Electronique à Balayage</i>	56
Chapitre III Résultats expérimentaux		
3.1	<i>Introduction</i>	61
3.2	<i>Résultats expérimentaux</i>	61
3.2.1	<i>Microscopie électronique à balayage</i>	61
3.2.2	<i>Analyse par diffraction de rayon X</i>	63
3.2.2.1	<i>La taille des grains et les microcontraintes</i>	66
3.2.2.2	<i>Variation des paramètres de maille</i>	68
3.2.3	<i>Etude magnétique</i>	70
3.2.3.1	<i>Courbes d'hystérésis</i>	70
3.2.3.2	<i>Champ coercitif H_c</i>	74
3.2.3.3	<i>Aimantation à saturation M_s</i>	75
3.2.3.4	<i>Aimantation rémanente M_r</i>	77
3.3	<i>Conclusion</i>	79
Conclusion générale		

Liste des symboles

B_s	<i>largeur totale à mi-hauteur des pics de diffraction des rayons X</i>
L	<i>La taille des cristallites</i>
λ	<i>La longueur d'onde des rayons X</i>
B_c	<i>La largeur à mi-hauteur des pics de calibrage</i>
B_m	<i>La largeur évaluée</i>
σ	<i>La microdéformation interne</i>
θ	<i>L'angle de Bragg</i>
d_{hkl}	<i>La distance inter- réticulaire pour une famille de plans d'indices de Miller h, k et l</i>
w_i	<i>Le poids associé à l'intensité</i>
M	<i>La fonction résidu</i>
y_i, y_{Ci}	<i>Les valeurs des intensités mesurées et calculées à l'étape i</i>
I_{hkl}	<i>L'intensité de Bragg</i>
F_k	<i>Facteur de structure</i>
s	<i>Le facteur d'échelle</i>
L_{hki}	<i>Facteur contenant les facteurs de Lorentz et de polarisation</i>
Φ	<i>La fonction du profil de réflexion</i>
P_{hkl}	<i>La fonction d'orientation préférentielle</i>
A	<i>Le facteur d'absorption</i>
y_{bi}	<i>L'intensité du bruit de fond au pas i.</i>
Y_{bi}	<i>Le bruit de fond</i>
X	<i>Le paramètre ou goodness of fit</i>

W_j	<i>L'intensité mesurée au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme</i>
y_{ci}	<i>L'intensité calculée au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme</i>
N	<i>Le nombre de points du diagramme de diffraction expérimental</i>
P	<i>Le nombre de paramètres affinés</i>
μ	<i>Le coefficient d'absorption de l'échantillon multiphasé</i>
V	<i>La fraction volumique de la phase φ</i>
ρ	<i>La densité théorique de la phase φ</i>
S_φ	<i>Le facteur d'échelle de chaque phase φ</i>
m_φ	<i>La masse de phase φ</i>
$g(2\theta)$	<i>La contribution de la résolution instrumentale du diffractomètre</i>
$h(2\theta)$	<i>Le profil de diffraction</i>
$f(2\theta)$	<i>Le profil de diffraction de l'échantillon</i>
L et G	<i>Les composantes Lorentzienne et Gaussienne de largeur à mi- hauteur respectives, H_G et H_L</i>
β	<i>La largeur intégrale</i>
β_L et β_G	<i>Les largeurs intégrales des composantes Lorentzienne et Gaussienne</i>
$\langle L \rangle$	<i>La taille moyenne des cristallites</i>
$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$	<i>Le taux moyen de microdéformations</i>
F , G et H	<i>Les transformées de Fourier des fonctions f, g et h</i>
n	<i>L'ordre de la diffraction</i>
U , V et W	<i>Les coefficients de Caglioti</i>
H	<i>La largeur à mi-hauteur</i>

\vec{K}	<i>Le vecteur de diffraction</i>
$U_{hkl}^{(f)}$	<i>Le modèle de microdéformations de l'échantillon</i>
a et c	<i>Les paramètres cristallins</i>
H_c	<i>La coercivité</i>
M_s	<i>L'aimantation à saturation</i>
M_r	<i>L'aimantation rémanente</i>
H	<i>Champ magnétique</i>
M	<i>L'aimantation</i>

Introduction générale

Introduction générale

Nanotechnologies et les nanosciences constituent certainement le domaine de la recherche qui a fait le plus grands progrès au cours de ces dernières années. Bien qu'il existe plusieurs méthodes pour synthétiser des nanostructures aux propriétés radicalement différentes de leurs formes macroscopiques, seulement quelques-uns sont efficaces, parce que les autres sont lentes, coûteuses ou complexes.

Notre attention s'est portée sur l'oxyde de zinc (ZnO) connu sous le nom zincite naturellement, est un semi-conducteurs de largeur de bande (3,37 eV) avec une grande conductivité thermique, capacité calorifique élevé, moyen diélectrique, résistivité élevée et faible absorption d'eau. Il a trois formes cristallographiques: rocksalt, blend et wurtzite, dans les conditions ambiantes, la phase thermodynamiquement stable est celle de la wurtzite. Ce matériau présente une large gamme d'applications. Nanopoudres de ZnO dopé Fe (ZFN) ont été largement étudiées en raison de leurs propriétés optiques, magnétiques et électriques / électroniques uniques et donc ils peuvent être utilisés dans de nombreuses applications technologiques exigeantes, comme à basse tension varistances. Aussi dans le domaine de l'optoélectronique, la photovoltaïque, autres différents domaines scientifiques et industriels tels que les transducteurs piézoélectriques, les guides d'onde, détecteurs à gaz, électrodes transparentes conductrices, varistors.

Parmi plusieurs techniques d'élaboration de matériaux, micro-matériaux ou nanostructurés, la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition) sont les plus utilisées mais elles nécessitent la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Dans notre travail on a utilisé la mécano synthèse car c'est une méthode d'élaboration moins couteuses et plus accessible.

A bien noter la mécano synthèse se définit comme un procédé de synthèse par cobroyage, en général à sec, de mélanges de poudres d'éléments purs ou combinés dans un broyeur à haute énergie. L'énergie mécanique fournie à la charge (poudres + billes) est telle que les billes sont dans leur grande majorité et en permanence en mouvement relatif. Limitée d'abord à l'élaboration de superalliages à dispersion d'oxydes, la mécano synthèse connaît un développement considérable en raison de l'intérêt porté aux nanomatériaux et plus généralement aux matériaux métastables. De plus l'utilisation de

cette méthode c'est d'avoir une haute qualité de nano-poudres de ZnO dopé de 1% Fe avec une taille de particules fines, une distribution de taille étroite et une morphologie particulière, est d'obtenir des quantités importantes de matériaux.

Le but de ce travail c'est d'obtenir des poudres nanométriques de ZnO dopé au fer broyé mécaniquement pour étudier leurs propriétés structurales et microstructurales en utilisant la diffraction des rayons X (XRD), le microscope électronique à balayage (MEB) pour déterminer la morphologie et la microstructure et le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) pour étudier les propriétés magnétiques.

Le manuscrit présenté dans le cadre de cette étude s'articule de la façon suivante : une introduction générale, trois chapitres et une conclusion générale. Dans le premier chapitre, nous faisons une présentation assez générale des propriétés de l'oxyde de zinc et de ses applications que se soient comme nanoparticule ou couches minces. Ce chapitre est terminé en évoquant les principaux avantages de ZnO.

Le second chapitre décrit la méthode d'élaboration la mécano synthèse pour synthétiser des nano-poudres ultrafines de ZnO dopé au 1%Fe et présente aussi les différentes méthodes de caractérisation expérimentales: la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux après analyse des poudres d'oxyde de zinc, pur et dopé de 1% Fe broyées mécaniquement.

Chapitre I
Etude Bibliographique

Chapitre I

Etude Bibliographique

1.1 Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau potentiel pour maintes applications, il est à l'étude depuis plusieurs années dans un environnement international fortement concurrentiel. C'est un composé semi conducteur transparent de type II-VI avec une conductivité naturelle de type n, à température ambiante et son énergie de liaison d'exciton élevée (60 meV) qui est très supérieure à celle de certains matériaux couramment utilisés tel que ZnSe (20 meV) et GaN (25 meV). La non-toxicité et l'abondance de ZnO sur la terre font de lui un candidat idéal utilisé comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces, c'est un matériau à large gamme d'application allant de l'optoélectronique jusqu'au champ de la catalyse et des capteurs de gaz, il est semi conducteur à grande bande interdite (3,37 eV); dans les conditions ambiantes, l'oxyde de zinc cristallise dans le groupe spatial P6₃mc, il a trois formes cristallographiques, on a la forme cubique (Rocksalt), la forme blende et la forme hexagonale (Wurtzite) qui est la plus stable thermodynamiquement vu sa structure hexagonale compacte avec des paramètres de maille ($a=3.25\text{Å}$ et $c=5.20\text{Å}$). Ce chapitre regroupe une synthèse bibliographique sur l'oxyde de zinc et les domaines de ses applications.

1.2 Propriétés et applications des ZnO

1.2.1 Propriétés des ZnO

1.2.1.1 Propriétés structurales de ZnO

Les Propriétés structurales de l'oxyde de Zinc est d'une importance primordiale, car le ZnO cristallise en trois formes cristallographiques :

La forme cubique (Rocksalt), la forme blende, et la forme hexagonale (Wurtzite) qui est la plus stable thermodynamiquement est donc la plus commune. La figure 1.1 présente la structure cristallographique (a) blende de zinc et (b) wurtzite.

Les séquences d'empilement de couches atomiques sont mises en évidence en (c) et (d) : ABCABC en blende de zinc et ABAB en wurtzite, ainsi la Figure 1.2 montre la Structure cristalline de l'oxyde de zinc.

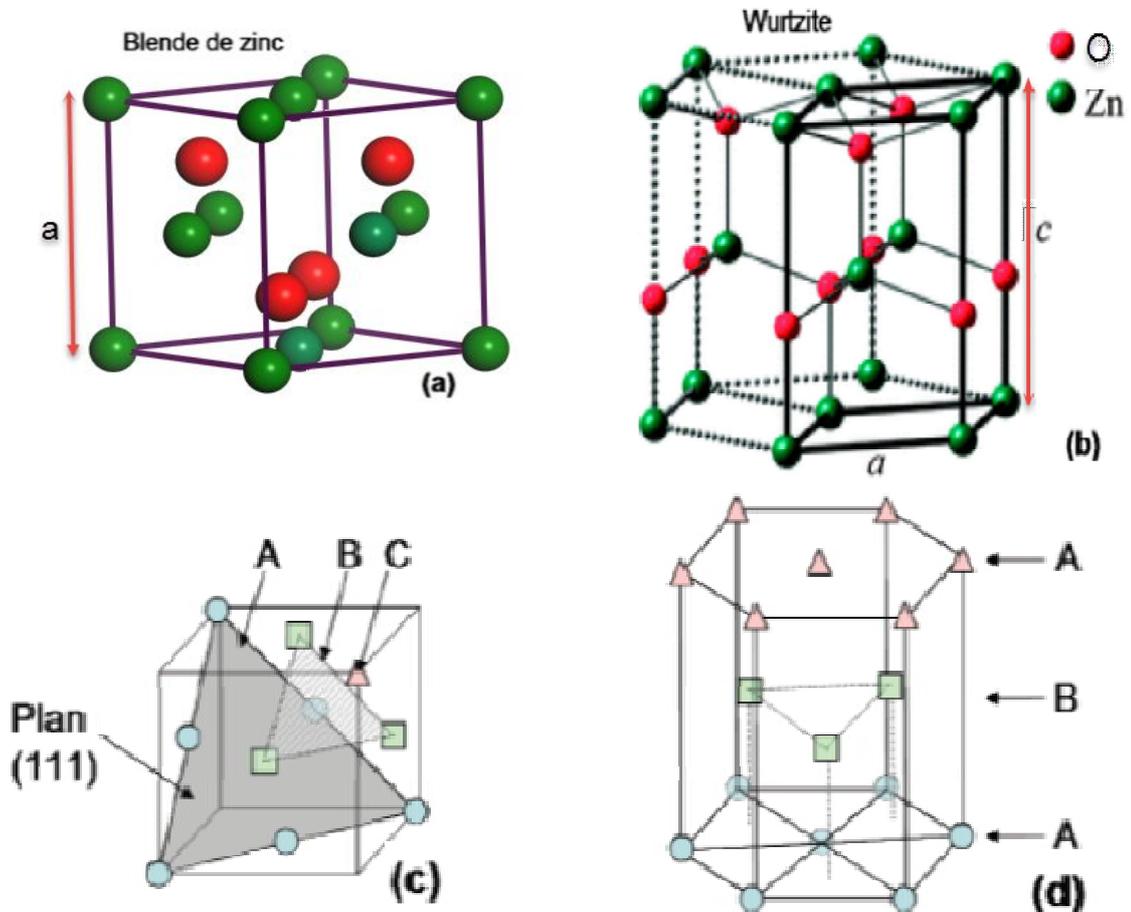


Figure 1.1: Représentation schématique de la structure cristallographique (a) blende de zinc et (b) wurtzite. Les séquences d'empilement de couches atomiques sont mises en évidence en (c) et (d) :ABCABC en blende de zinc et ABAB en wurtzite.

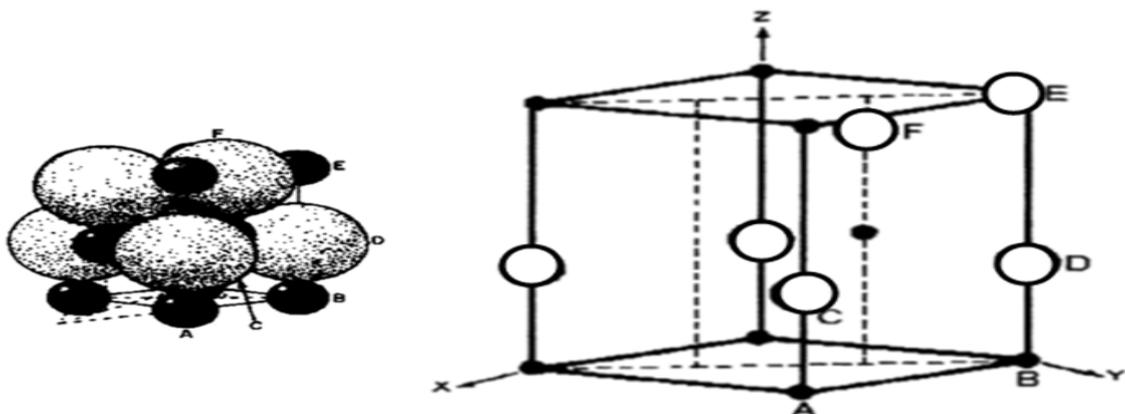


Figure 1.2: Structure cristalline de l'oxyde de zinc (ZnO) [1].

Cette structure est constituée de couches d'atomes de Zinc en alternance avec des couches d'oxygène donc c'est un empilement de type $Zn - O - Zn - O$ arrangés selon le système hexagonal, la figure présente l'alternance de plans Zn^{2+} et O^{2-} (voire la figure 1.3).

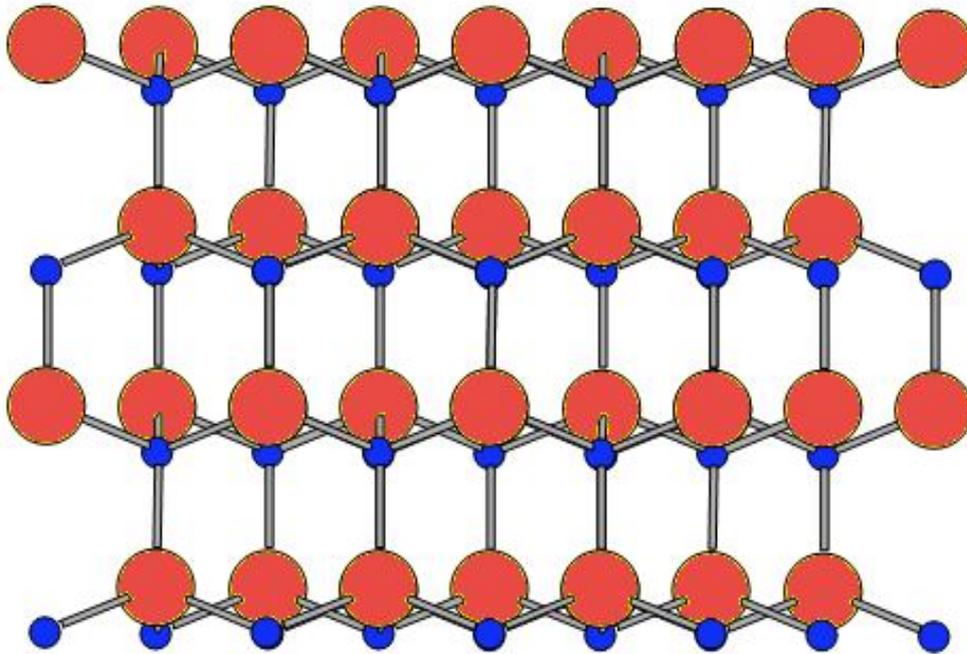


Figure 1.3: l'alternance de plans Zn^{2+} et O^{2-} [1,2]

En parlant de la maille élémentaire, on trouve deux cotés $a = b$ séparés par un angle de 120° et bien sur l'axe C est perpendiculaire au Plan formée par les axes a et b, ainsi on constate que la structure Wurtzite comprend deux atomes de Zinc par maille, sans oublier que cette structure a un groupe de points de 6 mm (Hermann –manguin notation) et elle est d'une anisotropie structurale avec des constante de réseau qui sont : $a=3.25\text{\AA}$, $c=5.20\text{\AA}$, leur rapport $c/a \approx 1,60$ (structure sans défaut). Les atomes de Zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace $P6_3mc$ [1].

Zn : $0,0,0 ; 1/3 , 2/3 , 1/2$

O : $0, 0,\mu ; 1/3 , 2/3 , \mu + 1/2$

avec $\mu = 0,375$

Les atomes de ZnO sont collés ironiquement ce qui explique une forte piézoélectricité dans ce composé.

Les paramètres de maille de ZnO selon les travaux de Reeber en 1970, ont montré que ces paramètres peuvent varier en fonction de la température et ces paramètres de

ZnO ont été bien déterminés par plusieurs méthodes comme DRX, les calculs ab initio, ...etc.

Ainsi les atomes de ZnO n'occupent que 40 % du volume du cristal [2] en laissant des espaces vides de 0,95 Å de rayon, donc d'autres éléments, peuvent être incarcérés dans ces lacunes comme le dopage par Co^{2+} , In^{3+} , Tb^{3+} , Mn^{2+} , Fe ...etc, ce qui explique des propriétés exceptionnelles de l'oxygène de Zinc.

Comme suscitée la wurtzite n'est pas la seule structure possible de ZnO. Lors d'une montée en pression, ZnO cristallise dans une phase cubique type NaCl (B1), aux alentours de 9 GPa. Les dimensions du réseau diminuent. Les interactions électrostatiques répulsives donnent ainsi une meilleure stabilité à une structure purement ionique. Cette transformation est cependant réversible. Son caractère métastable illustre bien le caractère ionique partiel de la liaison Zn-O. Dans cette phase, Bates et al. affirment que le volume de la maille élémentaire est ainsi réduit de 17%. La constante de réseau est évaluée entre 4,058 Å et 4,294 Å. De récents travaux ont cependant montré que l'on pouvait obtenir cette structure cubique à pression et température ambiante à l'aide d'un traitement thermique à 550 K dans la phase haute pression. Elle cristallise suivant une maille cubique à faces centrées avec un ion dans la moitié des sites tétraédriques.

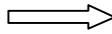
La dernière structure connue à l'état massif de ZnO est la zinc-blende (B3), qui présente quelques intérêts notamment pour le dopage p ou les intégrations de ZnO dans des technologies basées sur le substrat 3C-SiC15. Cette structure est assez proche du diamant avec un paramètre de maille évalué entre 4,37 Å et 4,60 Å.

Il est possible de la synthétiser grâce à des techniques telles que l'épitaxie, l'oxydation thermique ou la synthèse chimique. Notons cependant que pour obtenir ZnO en Zinc-Blende, il est essentiel d'utiliser des substrats de zinc blende ZnS. De plus, il y aura toujours une quantité non négligeable de wurtzite dans le produit final. En effet, bien que les deux phases aient une structure très proche, la phase Zinc-Blende reste métastable et très proche énergétiquement de la phase wurtzite.

Tableau 1.1. Comparaison entre les propriétés des deux structures de ZnO.

	Structure wurtzite	Structure cubique
Paramètre de réseau (Å)	a=3.25 c=5.20	a=4.28
Coordination (Z)	2	4
Densité (g/cm ³)	5.6	6.9
Groupe spatial	P6 ₃ mc	Fm3m
Condition d'apparition (kbar)	Pression atmosphérique	Haute pression p≥100

Tableau 1.2 Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [2].

Réseau		Hexagonal Wurtzite	
Paramètres de maille		a=3,25Å c/a=1.60  c =5,20Å	
Distance entre O ²⁻ et Zn ²⁺ , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c d=1,96Å	Pour les trois autres d=1,98Å
Rayon ionique pour Une coordination tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	Zn neutre = 1,31Å Zn ²⁺ = 0,60Å Zn ²⁺ : 0,70Å Zn ²⁺ : 0,78Å Zn ²⁺ : 0,60Å	O neutre = 0,66Å O ²⁻ =1,38Å O ²⁻ : 1,32Å(Pauling) O ²⁻ : 1,24Å(Goldsmith) O ²⁻ : 1,38Å(Shannon)
Rayon cristallin pour une coordination Tétraédrique		Zn ²⁺ = 0,74Å O ²⁻ = 1,24Å	

1.2.1.2 Propriétés physiques de ZnO

En général les propriétés physiques de l'oxyde de zinc de structure hexagonale sont regroupées dans le tableau 1.3

Tableau 1.3. Propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale [3].

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300K:	
a	0,325nm
c	0,520nm
c/a	1,60 (1,633 pour la structure hexagonale idéale)
Masse volumique	5,606g cm ⁻³
Phase stable à 300K	Wurtzite
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	1-1,2Wm ⁻¹ K ⁻¹
Coefficient d'expansion linéaire (/°C)	a: 6,510 ⁻⁶ c: 3,010 ⁻⁶
Permittivité relative	8,656
Indice de réfraction	2,008-2,029
Energie de la bande interdite (gap)	3,4Ev (direct)
Concentration de porteurs intrinsèques	<10 ⁶ cm ⁻³
Energie de liaison des excitons	60meV
Masse effective de l'électron	0,24
Mobilité Hall de l'électron à 300K pour une conductivité de type n faible	200cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Masse effective du trou	0,59
Mobilité Hall du trou à 300K pour une conductivité de type p faible	5- 50cm ² V ⁻¹ s ⁻¹

1.2.1.3 Propriétés mécaniques de ZnO

Concernant les propriétés mécaniques de ce composé (ZnO), il a une dureté qui s'approche de 4,5 sur l'échelle de MOHS. Aussi il a une constante élastique plus petite que celles des semi-conducteurs III-V pertinents comme GaN, ce composé a une capacité calorifique et conductivité thermique élevée avec une faible dilatation thermique et une température de fusion élevée qui est bénéfique pour les céramiques, aussi une qualité et une propriété en même temps qui caractérise ce

matériau : sa forte piézoélectricité et qui a fait de lui un important matériel technologiquement pour de nombreux piézoélectriques applications qui demande une grande électromécaniques couplage.

1.2.1.4 Propriétés électriques de ZnO

Pour les propriétés électriques de ZnO on trouve que si possible de varier ou bien de moduler ces propriétés en fonction des défauts créés par l'état de surface du matériau. Aussi on évoque que plus la couche de ZnO possède des impuretés comme des atomes de Zn interstitiels, plus celles-ci provoquent la diffusion des porteurs de charge, cette propriété de diffusion en fonction de différents impuretés est très importantes et complexe en même temps, et elle se base sur maintes théories et discussions, la figure 1.4 présente la Structure de bande du ZnO .

Ainsi les propriétés de conduction, le ZnO stœchiométrique est isolant, mais il devient dégénéré de type n suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en position interstitielle. Il peut présenter également une conduction de type P dans le cas d'un dopage approprié. À température ambiante, le ZnO massif présente un gap de 3.37 eV, or lorsqu'il est sous forme de couches minces la largeur de sa bande interdite varie en fonction de la nature et du taux de dopage. Un paramètre très important qui influe énormément sur les propriétés électriques, surtout sur la capacité de l'oxyde à conduire l'électricité ou à générée, est le type et la concentration du dopage.

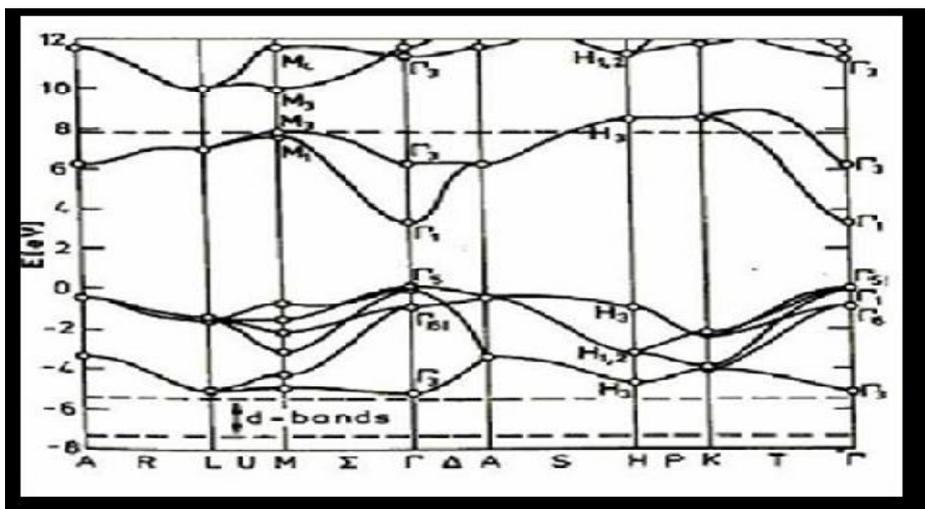


Figure 1.4 : Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [4].

a. ZnO semi conducteur

ZnO est un matériau semi-conducteur intrinsèque du groupe de II-IV AB où sa résistivité diminue quand sa température augmente, l'énergie thermique accroît le nombre de porteurs de charge, donc cette énergie peut exciter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction et sans doute la conductivité électrique est assurée par les trous engendrés dans la bande de valence et les électrons positionnés dans la bande de conduction.

Ce composé a une large bande interdite de 3,37 eV, et son élaboration caractérisée par une conductivité de type n, qui est due à un excès de Zn dans les couches de ZnO qui peuvent être améliorées par le dopage de ces couches soit substitutionnels ou interstitiels.

b. Comportement non ohmique de ZnO

Cela peut y avoir par le comportement de varistances qui est connu dans un matériau où sa résistance varie avec la tension, ainsi peut être expliqué comme comportement non ohmique avec passage entre l'état conducteur et l'état isolant. Le comportement ohmique c'est que V varie avec I linéairement, par contre dans un comportement non ohmique, il se comporte différemment (c'est-à-dire il varie exponentiellement).

c . Propriétés piézoélectrique de ZnO

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs constants diélectriques relatifs égaux à 8.75 [5]. Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions.

Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moment dipolaire. Cette propriété est d'une importance extrême, car la piézoélectricité caractérise ce composé, il est utilisé dans le domaine des capteurs et micro-capteurs à couplage thermomécanique ; cette propriété peut être définie par une transformation d'une énergie mécanique en électricité. Celle-ci entraîne l'apparition de charges électriques (piézoélectricité) (voir la figure 1.5), aussi ZnO est un bon candidat pour le transport des charges donc il devient un bon matériau pour les électrodes.

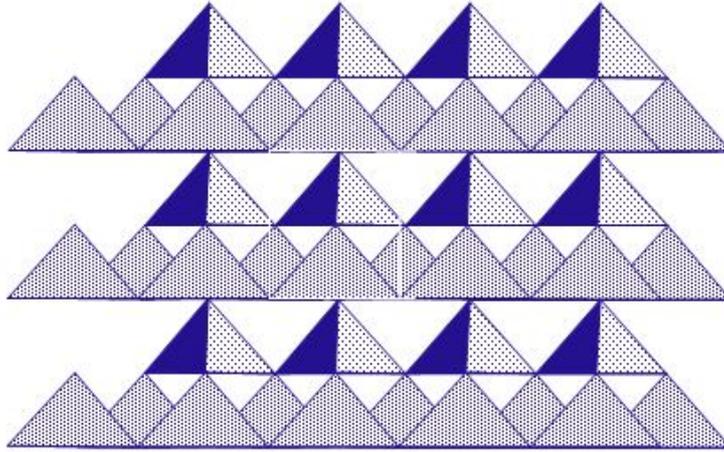


Figure 1.5: Structure non centro-symétrique=piezoélectrique & pyroélectrique [5].

1.2.1.5 Propriétés électroniques de ZnO

Le ZnO est caractérisé par une large bande interdite d'environ 3.3eV, la température est ambiante, donc un écart énergétique important entre la bande de valence (occupée) et la bande de conduction (vide), les électrons peuvent passer de la bande valence à la bande de conduction où il y aura une conductivité électrique, et cela s'ajoute que l'écart énergétique varie selon la pureté du matériau. En général, on trouve que la bande interdite des semi-conducteurs de type II / VI est une structure électronique qui dépend de la taille des domaines monocristallins du matériau. Alors que lorsque cette taille diminue à une diminution nanométrique ceci prévoit l'élargissement de la largeur du gap et ensuite l'apparition de niveaux discrets d'énergie par levée de dégénérescence.

1.2.1.6 Propriétés catalytiques de ZnO

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont également été utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [6].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour des applications comme catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques. Un nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de Zn (OH₂). Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH₃ et Zn (OH₂) par activation ultrasonique en milieu aqueux [7].

1.2.1.7 Propriétés optiques de ZnO

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer les propriétés optiques d'un matériau. Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible.

Le second repère, le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite.

L'indice de réfraction (n) est un paramètre physique important caractéristique des matériaux. La structure du cristal de ZnO est de type hexagonal compact, ce qui conduit à une anisotropie des propriétés physiques.

Dans le cas de l'indice de réfraction, on obtient deux indices différents selon l'orientation du cristal, l'un noté n_o (polarisation $E \parallel$ à l'axe c du cristal) et l'autre noté n_e (polarisation $E \perp$ à l'axe c du cristal). La figure 1.6 montre la dispersion des indices de réfraction n_e et n_o en fonction de la longueur d'onde [8].

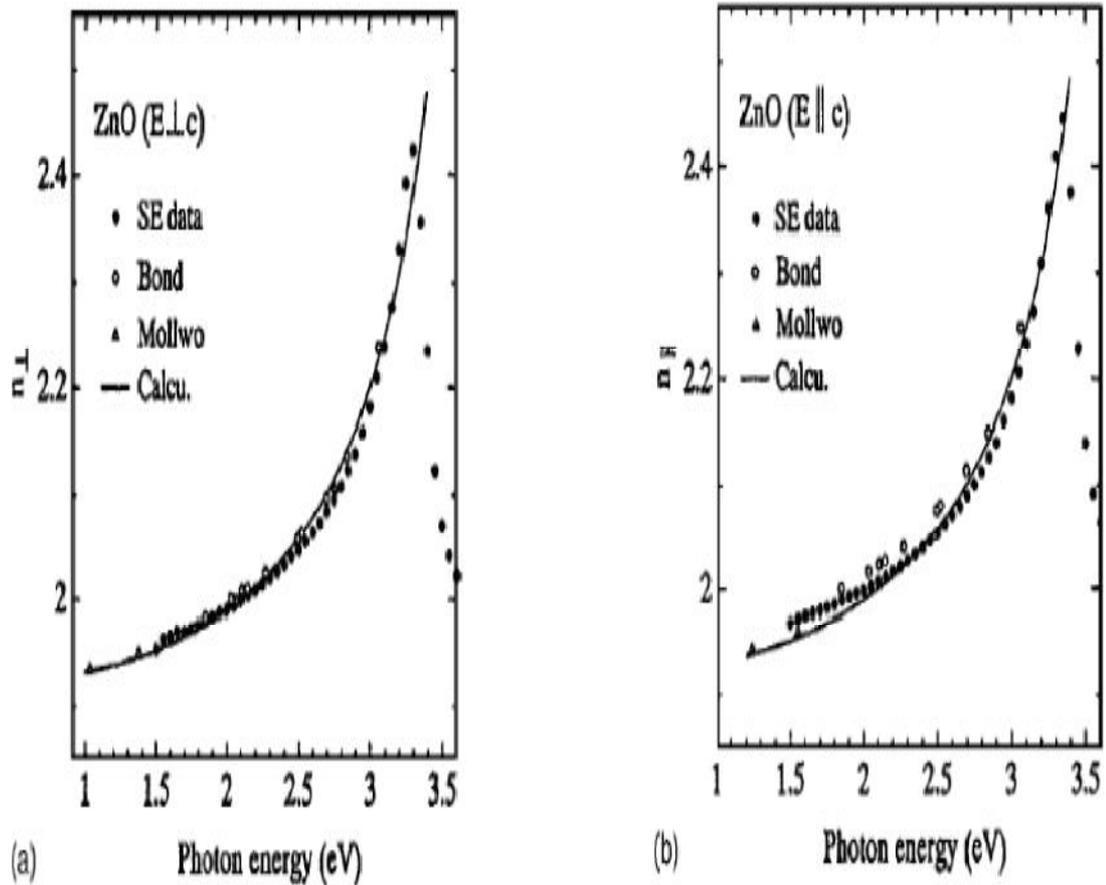


Figure 1.6: Courbe de dispersion des indices de réfraction n_e (a) et n_o (b) dans ZnO [8].

L'amélioration de la stoechiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence. Sous l'effet d'un champ électromagnétique intense, d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite (dans notre cas supérieure à 3,37 eV), l'oxyde de zinc émet des photons, c'est ce qu'on appelle la photoluminescence.

1. 2.2 Applications des ZnO

1. 2.2.1 Applications des ZnO comme couches minces

L'utilisation des couches minces de ZnO est devenue fréquente, ses propriétés sont très intéressantes ce qui laisse entrevoir un grand champ d'applications. Que ce soit en électronique, en optique, en chimie, ou en mécanique, le ZnO en couche mince occupe désormais une place de choix. Dans ce qui suit, nous citons quelques unes de ses principales applications.

a. Cellules photovoltaïques

Par définition, l'effet photovoltaïque est la transformation directe d'une énergie électromagnétique en énergie électrique utilisable de type continu. Une cellule photovoltaïque comporte deux parties, une partie dopée n et une autre dopée p, lorsque la première est mise en contact avec la deuxième les électrons en excès dans le matériau de type n diffusent dans le matériau de type p. Ainsi, la zone initialement dopée n devient chargée positivement tandis que la zone dopée p devient chargée négativement, il se crée donc un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous dans la zone p ce qui forme une jonction p-n. L'ajout de contacts métalliques sur les deux zones n et p donne une diode.

Lorsque la diode est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieur à l'énergie de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes puis chacun fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et laisse un trou capable de se mouvoir engendrant une paire électron-trou. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p à travers la connexion extérieure donnant naissance à une différence de potentiel. Donc sous éclairement, les photons vont générer des paires électrons trous et donner un courant électrique mesurable. C'est la conversion énergie lumineuse-électrique [9].

La conversion photovoltaïque nécessite donc l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électrons trous. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante. Cette jonction peut être soit une homojonction, c'est le cas de la filière classique silicium, soit une hétérojonction, c'est-à-dire une jonction avec deux semi-conducteurs différents, soit une jonction Schottky, c'est-à-dire un contact métal-semi-conducteur.

Dans une cellule photovoltaïque une couche mince de ZnO sert de contact transparent ou de couche réfléchissante ou encore sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact de la cellule.

b. Photo détection

Les détecteurs de rayonnement sont des convertisseurs d'information. Un photo détecteur absorbe un signal optique et le transforme en signal thermique, mécanique ou dans la majorité des cas en signal électrique. Pour ce dernier cas, on distingue principalement deux types de photo détecteurs : les photo détecteurs passifs qui génèrent un signal électrique sans l'aide d'une source d'énergie auxiliaire comme les cellules photovoltaïques et les photo détecteurs actifs qui nécessitent une tension de polarisation comme les photoconducteurs, les photodiodes et les phototransistors...etc.

Une cellule photoconductrice est constituée d'un semi-conducteur photosensible placé entre deux électrodes sur lesquelles une différence de potentiel est appliquée. Quand la surface du photoconducteur est éclairée par des photons d'énergie suffisante, la densité des charges libres augmente par effet photoélectrique. Les technologies d'imagerie électronique sont basées sur la détection photonique. Cette détection se fait à travers l'effet photoélectrique, la transition de bande est donc à l'origine de la photo détection. Cette transduction lumière/électricité peut être effectuée soit par une photodiode ou par une photo Métal Oxyde Semiconductor (MOS).

Le principe utilisé dans une photodiode consiste à utiliser la zone de déplétion pour séparer les porteurs créés par les photons incidents. La photo MOS, est basée sur une capacité MOS (Métal Oxyde Semiconductor). Sa structure consiste en un substrat de silicium dopé P, une couche d'oxyde mince et une grille en polysilicium fortement dopée. L'application d'une tension sur la grille de la cellule fait apparaître une zone de dépeuplement. Cette zone constitue un puits de potentiel qui permet de collecter et de retenir des charges photoniques.

Ces deux structures de photo transduction (Photo diode et Photo MOS) sont à la base des technologies d'imagerie CMOS et CCD. Elles sont exploitées au sein d'architectures matricielles qui permettent un échantillonnage spatial et temporel du

flux lumineux. Munis d'un circuit de lecture de l'information, ces composants constituent un imageur. Ziqiang Xu et al [10], ont réalisés un photo détecteur UV basé sur le ZnO en couche mince déposé sur silicium et élaboré par sol-gel, en utilisant l'Or (AU) comme contact métallique. Sous illumination un photo courant de 44.89 μ A est généré à 6V.

c. Diodes électroluminescentes

Une diode électroluminescente (LED: Light Emitting Diode) est un composant optoélectronique transformant l'électricité en lumière. La grande force des LEDs est dues au fait qu'elles permettent de produire de la lumière avec une très faible tension (quelques volts) et un très bon rendement lumière / énergie, elles ne chauffent presque pas et ont une très longue durée de vie.

Les LEDs classiques sont fabriqués à base d'une jonction p-n constituée de deux couches de GaN, une dopée n et l'autre dopée p, le tout déposé sur silicium ou saphir.

Afin d'améliorer la génération de la lumière, le ZnO en couche mince est introduit [11]. Son utilisation réduit considérablement les dislocations dans le GaN. Ainsi, les LEDs classiques dont les dislocations limitent la luminosité et la durée de vie de la diode se voit changer avec un dépôt d'une couche mince de ZnO. Les diodes obtenue sont plus brillantes ce qui augmente leur efficacité et leur durée de vie. Selon Chen et al[12], le ZnO est capable de générer de la lumière mieux que le GaN, les recherches montrent que pour la même structure, des constantes de mailles et un gap optique proches, le ZnO et le GaN diffèrent considérablement dans l'énergie de liaison des excitons, de ce fait majeur le ZnO possède intrinsèquement un potentiel d'émission lumineuse plus importante que le GaN.

Afin d'améliorer l'extraction de la lumière, deux approches sont actuellement utilisées sur les couches de ZnO. L'approche cristaux photoniques, permet de moduler périodiquement l'indice de réfraction par l'expulsion de certaines longueurs d'ondes. L'approche texturation de surface en créant des nano-colonnes sur la surface, ce qui donne une extraction estimée à 70%.

d. Oxyde transparent conducteur

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau qui fait partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur terre de ses

composants font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces de silicium amorphe et/ou microcristallin.

Un TCO est un oxyde à la fois transparent et conducteur. De nombreux matériaux sont actuellement utilisés comme TCO, nous citons : In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$, CdInO_x , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$...etc [13]. L'obtention de tels matériaux présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique constitue un enjeu industriel important. Le facteur de qualité Q d'un film mince TCO peut être défini comme le rapport entre la conductivité électrique et l'absorbance optique dans le visible.

Roy G. Gordon [14], a calculé les facteurs de qualité des TCO les plus utilisés, les résultats montrent que le ZnO dopé fluore ($\text{ZnO} : \text{F}$) et le Cd_2SnO_4 présentent la plus grande valeur de $7 \Omega^{-1}$, suivi du ZnO dopé aluminium ($\text{ZnO} : \text{Al}$) avec un facteur de $5 \Omega^{-1}$ puis vient l'indium dopé étain ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) avec un facteur de $4 \Omega^{-1}$.

La majorité des dispositifs utilisent l'ITO comme TCO, or sa toxicité a poussé à rechercher d'autres matériaux susceptibles de le remplacer. Des travaux récents [15], ont établi une étude comparative entre les propriétés de l'ITO et du ZnO . Avec un dopage approprié et des conditions expérimentales optimales, le ZnO est arrivé à rivaliser avec l'ITO. Il se peut même qu'il le remplace complètement à l'avenir d'autant plus qu'il est non toxique et présente des propriétés de transparence et de conduction similaire. Tadatsugu [16], a également traité la possibilité de remplacer l'ITO par d'autre TCO pour l'application dans les dispositifs à cristaux liquides LCDs (liquide cristal displays). A la fin d'une étude détaillée introduisant plusieurs candidats, il a trouvé que le meilleur matériau susceptible de remplacer l'ITO est le ZnO dopé Al (AZO). De ce fait, le ZnO est devenue un concurrent redoutable pour l'ITO, il est désormais utilisé comme substrat dans beaucoup de dispositif comme les OLEDs (Organic Light Emitting Diodes), les cellules solaires etc...

e. Capteur de gaz

La détection de gaz est basée sur l'effet de l'interaction gaz-solide et plus particulièrement sur l'adsorption des molécules de gaz (adsorbat) par la surface de la couche (adsorbant), suite à cette interaction des réactions d'oxydoréduction se

produisent à la surface du matériau et font varier la conductivité électrique du détecteur.

Alors, on peut définir un capteur de gaz comme étant un composant dont au moins une de ses propriétés physiques (généralement la conductivité électrique) change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux. La détection de gaz est devenue un outil très important aussi bien dans l'industrie que dans la vie quotidienne. La figure 1.7 présente des exemples d'utilisations de détecteurs de gaz dans le quotidien.

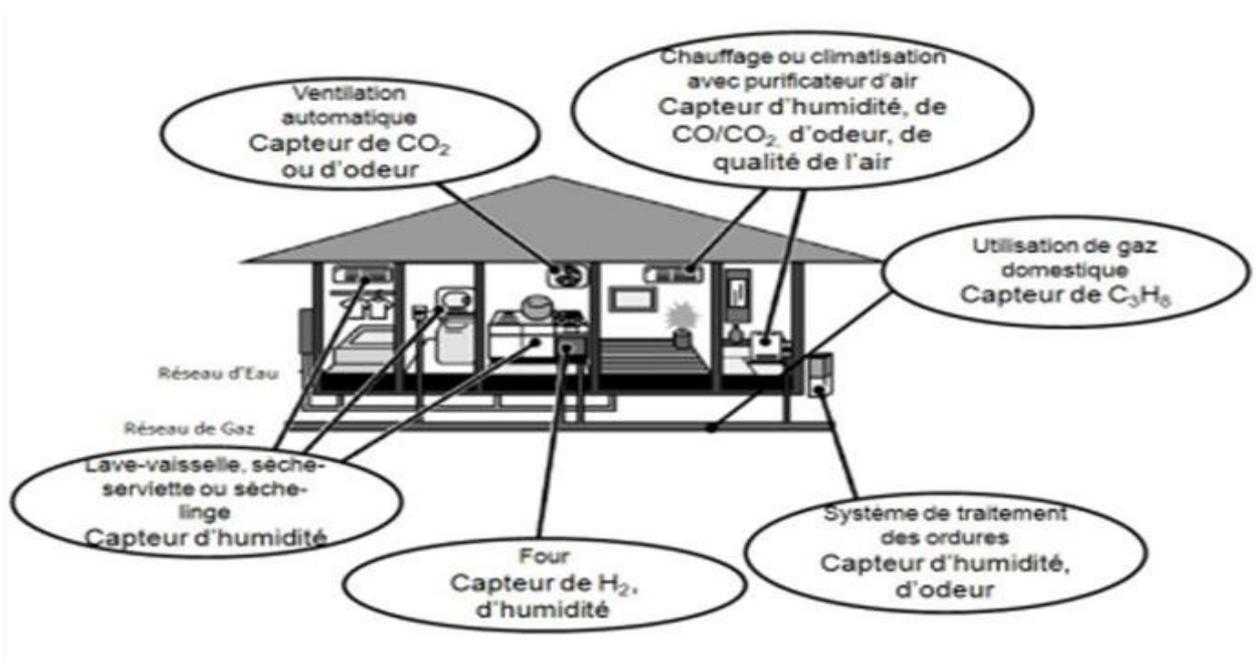


Figure 1.7 : Utilisation de détecteurs de gaz au quotidien [17]

D'une manière générale, un capteur est composé d'un élément sensible qui constitue le cœur du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse et d'un dispositif permettant la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal électrique ou optique facilement mesurable.

Le principe de détection des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques (capteur MOX) repose sur la variation de la conductivité électrique d'un oxyde métallique quand celui-ci est mis en contact avec un nouvel environnement gazeux. Les MOX ont été développés par Seiyama et Taguchi dans les années 60 en utilisant le ZnO et le SnO_2 comme matériaux sensibles pour la détection des gaz de pétrole liquéfiés LPG (liquid petroleum gases). Depuis, de nombreux travaux de recherches ont été réalisés et le sont encore à ce jour pour améliorer leurs performances.

Cette capacité à détecter les gaz ne c'est pas limitée uniquement au domaine pétrolier mais également à la possibilité de détection d'autre gaz surtout les gaz néfastes et inflammables, contrôlant ainsi le degré de pollution et permettant de réduire les risques d'explosions.

Actuellement, énormément de travaux sont menés sur la possibilité de détection de gaz, nous citons :

- Détection du CO : Hong Youl Bae et al [18], ont étudié la détection du gaz CO en utilisant le ZnO poly cristallin et le composite ZnO-CuO élaborés par la méthode sol gel.

- Le gaz de méthane : c'est un gaz très volatil lorsqu'il est mélangé à l'air, il peut même exploser suite à son inflammabilité, il est vingt fois plus néfaste que le CO₂ c'est pourquoi des recherches sont en cours pour détecter sa présence dans notre environnement et dans notre atmosphère. P. Bhattacharyya et al [19] ont démontré que le ZnO en couches minces est un très bon candidat pour la détection de ce gaz néfaste.

-Détection d'éthanol : F. Paraguay D et al [20], ont étudié l'effet du dopage sur les couches minces de ZnO pour la détection des vapeurs d'éthanol, ils ont trouvé que les couches de ZnO dopées Al et Sn présentent une grande sensibilité lors d'un dépôt par spray pyrolysis et à la température de 675 K.

-Détection de l'acétone : P. P. Sahay [21], a étudié la réponse du ZnO en présence d'acétone, il a défini la sensibilité par le pourcentage du changement de la résistance du film en présence d'acétone par : $[(R_a - R_g)/R_a] \times 100\%$. Ou R_a est la résistance électrique du film dans l'air et R_g est la résistance après exposition à l'acétone.

- Détection du C₂H₅OH : Ki-Won Kim et al [22], ont étudié la détection sélective du C₂H₅OH par le composite SnO₂-ZnO. Ce dernier présente une bonne réponse au C₂H₅OH par rapport à d'autres gaz comme C₃H₈, CO, H₂, et NO₂.

f. Photo protecteur (polycarbonate)

Les matériaux polymères font constamment l'objet de développements industriels. Cependant, lorsqu'ils sont utilisés à l'extérieur, ils sont sensibles à différents types d'agressions, au premier rang on peut citer l'action conjuguée de l'oxygène, de la chaleur et de la lumière. L'oxydation thermique ou photochimique

qui est alors induite conduit à une sévère altération de leurs propriétés d'usage. Afin d'augmenter la durée de vie du matériau, il est nécessaire de le stabiliser.

A.Moustaghfir [23], a étudié le polycarbonate de bisphénol-A (PC). Ce dernier lorsqu'il est exposé à la lumière solaire, subit une importante dégradation de ses propriétés et jaunit. Afin de remédier à ce problème un filtre ultraviolet doit être utilisé. Des revêtements d'oxyde de zinc ont été réalisés par pulvérisation cathodique, car ce matériau possède des propriétés qui permettent de protéger photochimiquement le PC tout en maintenant sa transparence. De plus, le ZnO est transparent dans le visible et absorbe les radiations ultraviolettes au-dessous de 380 nm.

g. Capteur piézoélectrique

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO sont utilisées comme détecteur de pression. La piézoélectricité est un processus physique réversible et on distingue :

-L'effet piézoélectrique direct ou sous l'action d'une déformation mécanique le matériau voit sa polarisation électrique variée. Ainsi, en appliquant une force sur les faces d'une lame piézoélectrique, il apparaît une d.d.p proportionnelle à la force appliquée. Ceci, permet de mesurer des grandeurs physiques telles que : l'accélération, la pression...etc. On a alors un capteur piézoélectrique.

-L'effet piézoélectrique inverse est obtenu lorsqu'on applique un champ électrique sur le solide celui-ci se déforme. La figure 1.8 présente un dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO.

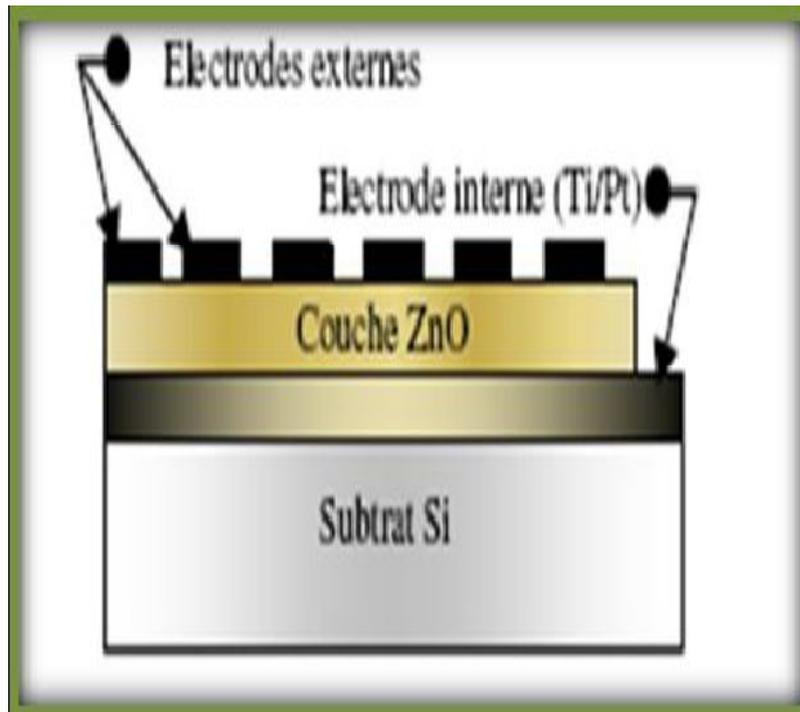


Figure 1.8: Dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO [24]

Pour que le ZnO soit performant comme capteur piézoélectrique, il est nécessaire que les cristallites formant la couche de ZnO soient orientées suivant l'axe (c), pour cela les conditions expérimentales et particulièrement le traitement thermique doivent être optimales.

h. Photo catalyseur

Un catalyseur, est une substance généralement un semi-conducteur qui augmente la vitesse d'une réaction chimique. La photo catalyse se produit au niveau du catalyseur suite à l'absorption de photons d'énergie supérieure au gap, des paires électrons-trous sont créées dans le semi-conducteur, respectivement des photoélectrons dans la bande de conduction et des photo-trous dans la bande de valence. Ces porteurs de charges ont une durée de vie limitée. Ils peuvent soit se recombiner suivant divers mécanismes soit diffuser en surface du semi-conducteur du fait du gradient de potentiel provoqué par la courbure des bandes.

L'énergie la plus basse de la bande de conduction définit le potentiel de réduction des photoélectrons tandis que l'énergie la plus haute de la bande de

valence détermine la capacité oxydante des photo-trous. Simultanément, se produit le transfert de molécules vers la zone interfaciale, puis la diffusion de celles-ci et enfin leur chimisorption sur un site actif de la surface du catalyseur. Des réactions d'oxydoréductions sont alors possibles. La particule adsorbée est photo-réduite si elle présente un potentiel supérieur à celui des photo-électrons. Dans le cas contraire, elle peut-être photo-oxydée si son potentiel est inférieur à celui des photo-trous.

Les matériaux catalyseurs les plus employés sont des semi-conducteurs à large bande interdite, bien souvent des oxydes ou des sulfures (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS , ...) [25, 26]. De ce fait, l'énergie potentielle des porteurs de charges photogénérés dans la bande de conduction et de valence est en accord avec les potentiels électrochimiques de couples redox (O_2 , H_2O , OH et composés organiques) et peuvent réagir via des réactions d'oxydoréduction. La photo catalyse peut être utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien et trouve une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées.

1. 2 .2.2 Application des ZnO comme nanoparticules

a. Utilisation de nanoparticules dans les varistances

L'utilisation de nanoparticules de ZnO a été introduite dans la fabrication des varistances pour plusieurs raisons. D'une part, l'énergie superficielle importante des nanoparticules qui sont par conséquent plus réactives que des particules micrométriques a été exploitée comme un moyen d'abaisser la température de frittage des varistances. De plus, pour une température de frittage donnée élevée, la taille des grains de la céramique formée est supérieure à la moyenne obtenue avec des particules micrométriques. Cette taille est d'autant plus grande que les nanoparticules utilisées pour leur formation sont petites. Cette observation illustre bien l'augmentation de la réactivité avec la diminution de taille. D'autre part, la distribution en taille, souvent étroite, des nanoparticules constituent un atout dans l'élaboration d'un matériau homogène, indispensable au bon fonctionnement de la varistance.

En effet, de grandes disparités dans les tailles de grains peuvent induire le passage du courant selon un chemin privilégié de moindre résistance et faire

apparaître des points chauds, c'est-à-dire des zones où le matériau s'échauffe par effet Joule. Dans d'autres études, des poudres nanométriques, contenant différents oxydes métalliques constitutifs de la formulation d'une varistance, ont été formées à partir de sels de différents métaux. Cette démarche provient du souci d'assurer une répartition homogène des dopants dans le matériau final et ainsi une homogénéité de la composition et des propriétés des barrières de potentiel.

Enfin, l'intérêt des nanoparticules a été entrevue pour l'élaboration de varistances nanostructures possédant une tension de seuil colossale. En effet, par rapport à une varistance classique de mêmes dimensions, le nombre accru de barrières de potentiel qu'elle présente entraînerait une forte augmentation de la tension de déclenchement. Toute la difficulté de réalisation de ces nano varistances réside dans le contrôle de la taille des grains au cours du frittage.

En effet, la réactivité importante des nanoparticules constitue une difficulté pour frittage. En effet, la réactivité importante des nanoparticules constitue une difficulté pour conserver l'échelle nanométrique des nanoparticules en vue de réaliser des varistances à tension de seuil élevée. Ainsi, il est reporté dans la plupart des études traitant de l'élaboration de varistances à partir de nanoparticules, que la croissance des nanoparticules tend à former des grains micrométriques, certains auteurs ont par exemple, proposé des adaptations des cycles de frittage pour les nanoparticules qui consistent à opérer un frittage en deux étapes, en atteignant la température de formation de l'eutectique lors d'une première étape puis en abaissant la température pour densifier la céramique dans des conditions de température plus modérées. Ainsi, la plus petite taille de grains de ZnO décrite à ce jour, pour une varistance frittée par la méthode classique, est de 500 nm. Les méthodes de frittage classiques, en raison de la très grande réactivité de surface des nanoparticules, ne conviennent pas pour élaborer des nano varistances. D'autres nouvelles méthodes permettant un contrôle de la croissance des nanoparticules au cours du frittage.

b. Utilisation de poudres de ZnO

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du

caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [27]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [28]. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

1.3 Les principaux avantages de ZnO

Les avantages principaux de ZnO sont les suivants :

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

1.4 Conclusion

Le ZnO présente des propriétés multiples avec une large gamme d'applications. Il attire de plus en plus l'attention des chercheurs et ce en raison de son association unique de plusieurs propriétés intéressantes telles que, la non-toxicité, les très bonnes propriétés électriques, optiques et piézoélectriques, la stabilité chimique ainsi que son faible coût de production. Cette diversité fait que ZnO trouve de nombreuses applications dans différents domaines tels que les dispositifs optoélectroniques, acousto-optiques, piézoélectriques et comme détecteur de gaz ainsi que catalyseur photochimique.

Références

- [1] Rivaton, A., Mailhot, B., Soulestin, J., Varghese, H., & Gardette, J. L. (2002). Influence of the chemical structure of polycarbonates on the contribution of crosslinking and chain scissions to the photothermal ageing. *European Polymer Journal*, 38(7), 1349–1363.
- [2] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962.
- [3] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, M.F. Chisholm, and T. Steiner (2004) ZnO: growth, doping & processing, *Materials Today* 7, 34–40.
- [4] Z. Sofiani, thèse de doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail (2007).
- [5] S.J. Chen, Y.C. Liu, H. Jiang, Y.M. Lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fan, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 285 (2005) 24–30.
- [6] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. MacNevin, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 2850.
- [7] Y. Iida, *AIST today*. Vol. 3, 14 (2003).
- [8] A. Mosbah, « élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc », Thèse doctorat de Univ. Mentouri Constantine » (2009).
- [9] F. Abdo, thèse de doctorat, INSA de Lyon (2007).
- [10] Z. Xu, H. Deng, J. Xie, Y. Li, Y. Li, X. Zu and S. Xue, 2005 *Journal of Sol-Gel Sci Technol.* 36 223-226.
- [11] T. Fukuda, C. Yokoyama, H. Yamane, F. Orito, D. Ehrentraut, Y. Kagamitani, Y. Mikawa, K. Maeda, T. Ono, T. Ishiguro, H. Ito, S. Kawabata, *Semiconductor Oxides for UV Optoelectronics, Surface acoustics and Spintronics SOXESS SOXESS Workshop on ZnO and related compounds Gallipoli (Lecce), Italy 28th September – 1st October 2005.*
- [12] Y. Chen, D. Bagnall, T. Yao, ZnO as a novel material for the UV region, *Mater. Sci. Eng. B-ADV B75*, 190–198 (2000).
- [13] K. Daoudi, Thèse de doctorat en cotutelle, Université Claude Bernard – Lyon 1, 2003.
- [14] Gordon, R. G., “Criteria for choosing transparent conductors,” *MRS Bulletin*, vol. 25, no. 8, pp. 52–57, (2000).

- [15] K. Ellmer and R. Mientus, "Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxide: A comparative study of zinc oxide and indium oxide," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 4620–4627, May 2008.
- [16] T. Minami, "Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 5822-5828, 2008.
- [17] C. TROPIS, thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier (2009).
- [18] H.Y. Bae, G.M. Choi, Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO±CuO thin films fabricated by spin coating method,. *Sens. Actuators B* 55 (1999) 47±54.
- [19] P.Bhattacharyya, P.K.Basu, H.Saha, S.Basu, Fast response methane sensor using nanocrystalline zinc oxide thin films derived by sol–gel method. *Sensors and Actuators B* (Elsevier), vol.124 pp.62-67 (2007).
- [20] F. Paraguay D and M. Miki-Yoshida, J. Morales, J. Solis, and W. Estrada L.,*Superficies y Vacío* 9, (1999). 245-247.
- [21] P. P. Sahay, "Zinc oxide thin film gas sensor for detection of acetone," *Journal of Materials Science*, vol. 40, no. 16, pp.4383-4385,2005.
- [22] K-W. Kim, P-S. Cho, S.-J. Kim, J-H. Lee, C-Y. Kang,J-S. Kim, S-J. Yoon, *Sensors and. Actuators B*. Vol. 123 (2007) 318–324.
- [23] Abdellah Moustaghfir « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc Application à la photoprotection du polycarbonate »,thèse de doctorat, université Blaise. Pascal (2004).
- [24] Gérald Ferblantier, Alain Foucaran, Elaboration de couches d'oxyde de zinc pour des applications à des capteurs piézoélectriques, CEM2-CNRS.
- [25] Torres Delgado, G., Zúñiga Romero, C. I., Mayén Hernández, S. A., Castanedo Pérez, R., & Zelaya Angel, O. (2009). Optical and structural properties of the sol–gel-prepared ZnO thin films and their effect on the photocatalytic activity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(1), 55–59.
- [26] T. Jia, W. Wang, F. Long, Z. Fu, H. Wang, and Q. Zhang, "Synthesis, ...*Journal of Alloys and Compounds*, vol. 484, no. 1-2, pp. 410–415, 2009.
- [27] A.S. Perl, *Am. Ceram.Soc. Bull.*, 73 (1994) 140.
- [28] K. Mukae, "Zinc Oxide Varistors with Praseodymium. Oxide", *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 66, n. 9, pp. 1329-1331, Sept. 1987.

Chapitre II
Elaboration et caractérisation
des nano-poudres de ZnO

Chapitre II

Elaboration des nano-poudres de ZnO

2.1 Introduction

L'élaboration de matériaux par voie mécanique qui est la mécano synthèse [1] peut ainsi mettre en œuvre une réaction à l'état solide menée jusqu'à son terme, une activation sans réaction, avec par exemple formation de structures lamellaires et introduction de défauts, suivie d'un traitement thermique, diverses réactions chimiques entre poudres cobroyées ou entre poudres et atmosphère de broyage, diverses transformations structurales ou chimiques induites par le broyage. De nombreux travaux tentent en outre de modéliser la physique du procédé, de comprendre les mécanismes de synthèse, d'expliquer l'état final du mélange à partir de diagrammes d'équilibre dynamique ou métastable et de caractériser la structure et les propriétés des matériaux ainsi produits.

Dans ce chapitre nous présentons la méthode d'élaboration: la mécano synthèse " pour synthétiser des nano-poudres ultrafines de ZnO dopé au 1% Fe et nous présentons aussi les différentes méthodes de caractérisation expérimentales : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

2.2 Mode de préparation des poudres nanostructurées

Les poudres de ZnO dopé au fer (1% Fe) peuvent être obtenues par broyage mécanique à haute énergie. Ce broyage à haute énergie présente l'intérêt de former des phases métastables [2]. En revanche la méthode ne permet pas de contrôler la morphologie et la répartition granulométrique des particules. Plusieurs types de broyeurs peuvent être utilisés car les broyeurs diffèrent par leur capacité, leur vitesse et leur habilité à réduire la contamination, dans notre travail on a utilisé le broyeur planétaire à billes PM 400 .

2.3 Broyeur planétaire à billes PM 400

Les broyeurs planétaires à billes sont utilisés partout où il s'agit de satisfaire des exigences strictes en matière de finesse. Non seulement ces broyeurs assurent les procédés de broyage et de mélange classiques, mais ils satisfont aussi à toutes les

conditions techniques pour un broyage colloïdal et assurent l'apport énergétique nécessaire à la mécanosynthèse. Les forces centrifuges extrêmement importantes dans les broyeurs planétaires à billes engendrent une très grande énergie de broyage qui se traduit par des temps de broyage très courts. Le broyeur planétaire PM 100 est un broyeur de paillasse compact avec une station de broyage. Le PM 400 est un broyeur au sol robuste, compact, avec 4 stations de broyage.

2.3.1 Avantages (Broyeur planétaire à billes PM 400)

Le broyeur planétaire à billes PM 400 peut être décrit dans les points suivants:

- Broyage énergétique et rapide jusqu'au le domaine nanométrique.
- Résultats reproductibles grâce à la régulation de l'énergie et de la vitesse.
- Convient pour les essais à long terme.
- Convient pour le broyage à sec et à l'état humide.
- Système optionnel de mesure de la pression et de la température.
- Mesure de l'apport énergétique.
- Grand choix de matériaux pour un broyage neutre pour l'analyse.
- Un Safety Slider garantit un maniement sécurisé.
- Réglage confortable des paramètres par le biais de l'afficheur à commande ergonomique par bouton unique.
- Aération automatique de la chambre de broyage.
- Mémorisation possible de 10 programmes (SOP).
- Démarrage automatique programable.
- Sécurité en cas de panne de courant et mémorisation du temps de fonctionnement restant.

2. 3.2 Principe de fonctionnement (Broyeur planétaire à billes PM 400)

Les bols de broyage sont disposés excentriquement sur la roue solaire du broyeur planétaire à billes. La roue solaire tourne dans le sens contraire à celui de la rotation des bols de broyage. Les billes de broyage situées dans le bol subissent une

déviations résultant de mouvements de rotation superposés, responsables de ladite force de Coriolis.

Les différences de vitesse entre les billes et les bols de broyage entraînent une interaction entre des forces d'impact et de friction libérant des énergies dynamiques importantes. La combinaison de ces forces se traduit par le degré de broyage élevé et très efficace des broyeurs planétaires à billes (voir la figure 2.1 et la figure 2.2).

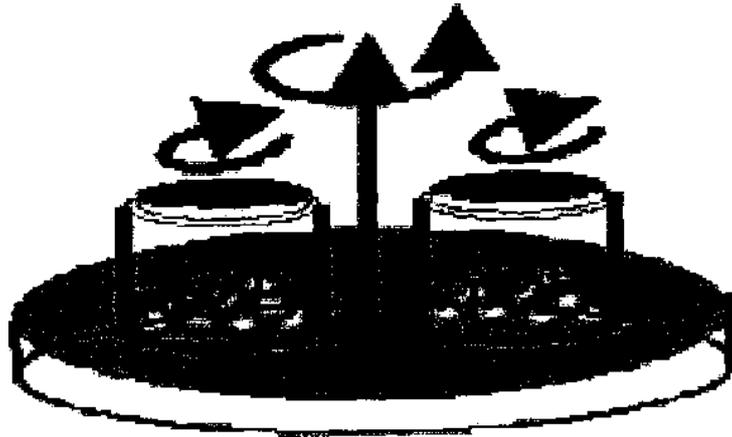


Figure 2.1: Broyeur planétaire, principe de mise en rotation des jarres

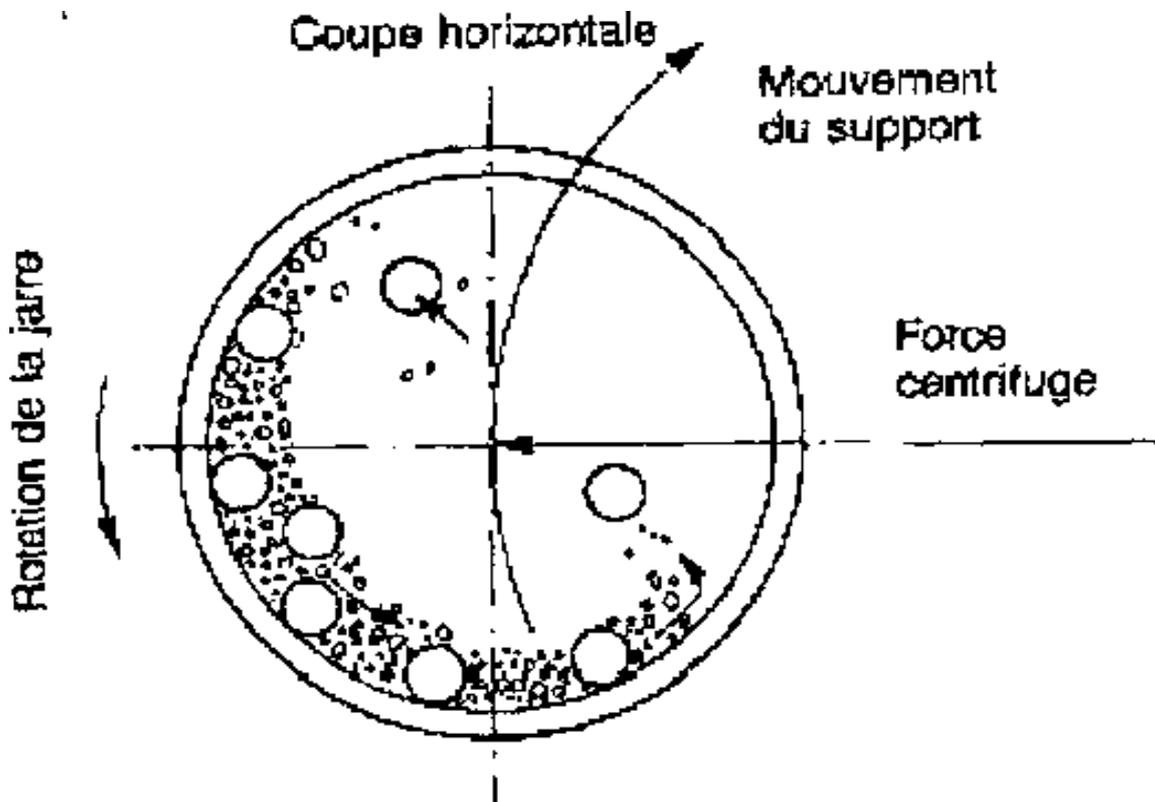


Figure 2.2: Mouvement des billes à l'intérieur des jarres

2. 3. 3 Paramètres influençant la nature du produit obtenu par broyage haute énergie

Le broyage à haute énergie est un processus complexe et implique une optimisation du nombre de variables pour obtenir le produit final. Certains de ces paramètres ont un impact sur la nature du produit final. La production de poudres nano structurées nécessite donc beaucoup de précautions. Il est clair que quelle soit la méthode utilisée pour produire les nanostructures, les poudres issues de la synthèse peuvent être contaminées à différents niveaux [3,8], L'origine de ces contaminations peut être multiples.

En général, les contaminations principales dépendent des facteurs suivants:

- ✓ intensité de broyage.
- ✓ atmosphère de broyage.
- ✓ nature des équipements de broyage: matériaux constituant les jarres et les billes.

Parmi ces causes principales extraites de la littérature, il faut distinguer celles relatives au milieu broyeur et celles relatives à la poudre elle-même.

2. 4 Procède expérimental

La mécano-synthèse, technique de broyage qui permet en particulier l'obtention de nano-précipités ou nano-objets dépecés de façon homogène au sein de la matrice.

Les nanostructures de ZnO (1% Fe) (at.%) ont été préparées à partir de poudres de ZnO pur élémentaire (99.9%, <10 μ m) et Fe (99.9%, <45 μ m) en utilisant un broyeur à boulets de haute énergie planétaire Retsch PM400. Le procédé de broyage a été effectué à température ambiante en utilisant des jarres et des billes (diamètre 300 mm) d'acier trempées. Le poids de poudre était 8g et le rapport balle à poudre poids était d'environ 41/8. La vitesse de rotation est de 350 tours par minute. Les jarres et les billes d'acier durcies ont été scellées sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants afin d'éviter l'oxydation. Afin d'éviter l'augmentation de la température locale à l'intérieur des jarres, le broyage a été interrompu pour chaque 1 h : 1/4 h.

La morphologie de la poudre et l'évolution des tailles des particules au cours du processus de broyage ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (SEM) dans un équipement DSM960A Zeiss.

Les mesures magnétiques ont été réalisées dans un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) à 300 K dans un champ externe de 25 kOe. Les changements structuraux et la microstructure des poudres broyées ont été caractérisés par diffraction des rayons X (XRD) [9-18], les mesures sur diffractomètre de type Philips PANalytical X'Pert Pro avec une géométrie ($\theta - 2\theta$) utilisant le rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{Cu}}=0.1540060$ nm). Transformation de phase et les paramètres microstructuraux (paramètres de maille, la taille des cristallites, microdéformations et pourcentage de phase) ont été obtenus à partir de la pleine motif XRD [19], la procédure d'ajustement en utilisant le programme MAUD est basé sur la méthode de Rietveld [20].

L'élargissement des pics de diffraction due à la contrainte et la taille des cristallites après soustraction des effets de l'élargissement instrumental est donnée par:

$$B_s = (0.9\lambda / L \cos\theta) + 2(\sigma) \tan\theta \quad (2.1)$$

Où B_s est la largeur totale à mi-hauteur des pics de diffraction des rayons X, L la taille des cristallites, λ la longueur d'onde des rayons X, σ la microdéformation interne et θ l'angle de Bragg. B_s peuvent être calculés comme suit:

$$B_s^2 = B_m^2 - B_c^2 \quad (2.2)$$

Où B_c est la largeur à mi-hauteur des pics de calibrage et B_m est la largeur évaluée.

2. 5 Caractérisation des échantillons

Le ZnO est un matériau très sensible aux conditions de préparation. Il est donc primordial de réaliser un travail d'optimisation pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique des propriétés du matériau élaboré. Différentes caractérisations de ZnO sont réalisées afin d'optimiser et observer l'influence de la concentration du fer (1%Fe). Parmi ces techniques, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et les propriétés magnétique.

2. 5.1 Diffraction de rayons X (DRX)

La DRX est utilisée pour la caractérisation non destructive des couches minces, permettant d'avoir des informations à la fois structurales (déformations, gradient de déformations, etc.) et microstructurales (taille, forme des cristaux ainsi que leur distribution associée). Cependant, l'accès à ces informations nécessite souvent l'enregistrement de plusieurs harmoniques. Les paramètres microstructuraux peuvent

être extraits en ayant recours à la modélisation des raies de diffraction dans certaines directions de l'espace réciproque afin de séparer différents effets [21], la diffraction des rayons X est basée sur la condition de diffraction de Bragg :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (2.3)$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident monochromatique, n est l'ordre de diffraction, d_{hkl} est la distance inter-réticulaire pour une famille de plans d'indices de Miller h , k et l , et θ est l'angle de diffraction de Bragg.

2. 5.2 Enregistrement des diagrammes de diffraction X

Les diffractogrammes X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type Philips PANalytical X' Pert Pro avec une géométrie de Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) dans le domaine angulaire $10 - 60^\circ$ en 2θ avec un pas de 0,02, et une anticathode en cuivre de longueur $\lambda = 0,15406$ nm. Les diffractogrammes ont été ajustés par la méthode de Rietveld en utilisant le programme MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) qui permet une caractérisation moyenne du matériau (Lutteroti et al. 2000). Tous les paramètres sont affinés en adoptant une méthode itérative des moindres carrés à travers une minimisation des paramètres résiduels, méthode dite de Rietveld.

2. 5.3 Affinement Rietveld

La méthode de Rietveld constitue désormais la procédure la plus efficace d'analyse des diagrammes de rayons X ou neutrons lorsque la structure cristalline de l'échantillon est connue au moins approximativement (Rietveld 1969). Le programme original de Rietveld, publié en 1969, fût amélioré au fil des ans et devient la méthode standard d'analyse des diagrammes de diffraction. Depuis, divers programmes, basés souvent sur le programme original mais offrant de nouvelles possibilités ont vu le jour. L'algorithme de Rietveld permet d'affiner le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variable les caractéristiques instrumentales, les paramètres microstructuraux (taille des cristallites, microdéformations) et structuraux (paramètre cristallins, position des atomes, paramètre d'agitation thermique) de l'échantillon étudié.

- Aspects mathématiques de la méthode de Rietveld

Dans la majeure partie des cas, l'analyse classique des diagrammes de la DRX par les

poudres souffre de la perte d'un certain nombre d'informations lorsqu'il y a recouvrement entre les pics de diffraction. Dans la méthode de Rietveld chaque point du diagramme est modélisé et affiné par rapport au spectre expérimental en utilisant comme variables les paramètres structuraux et microstructuraux sans oublier les caractéristiques instrumentales. Ainsi, le programme minimise la fonction résidu M :

$$M = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.4)$$

Où $w_i = 1,0$ désigne le poids associé à l'intensité; y_i , y_{ci} sont, respectivement, les valeurs des intensités mesurées et calculées à l'étape i .

Un diagramme de diffraction peut être considéré comme un ensemble de profils d'intensités individuelles, chacune d'elles avec son maximum, sa position, sa largeur, la forme du pic qui diminue graduellement en s'éloignant du maximum et sa surface qui est proportionnelle à l'intensité de Bragg I_{hkl} . L'intensité est proportionnelle au carré du module du facteur de structure $|F_k|^2$. En général, ces profils se chevauchent pour une bonne partie.

Il est important de noter que la méthode de Rietveld n'impose aucune condition préalable sur l'attribution d'une intensité observée à une intensité de diffraction particulière, et aucune condition sur le chevauchement des intensités. Par contre, la méthode exige qu'un modèle de structure suffisamment bon soit connu au préalable.

Il faut, toutefois, signaler que la méthode de Rietveld se rapporte uniquement à raffinement du modèle de structure mais pas à l'établissement du modèle de structure. En général, plusieurs pics de diffraction contribuent à la mesure de l'intensité y_i observée à un point arbitraire i du diagramme.

Les intensités y_{ci} calculées se composent des contributions des valeurs de $|F_k|^2$ du modèle de structure et s'obtiennent par sommation des contributions des réflexions voisines (à l'intérieur d'un domaine à spécifier) auxquelles s'ajoutent la contribution du bruit de fond :

$$y_{ci} = s \sum L_{hkl} |F_{khl}|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi} \quad (2.5)$$

Où s est le facteur d'échelle, L_{hki} est le facteur contenant les facteurs de Lorentz et de polarisation adaptés à la configuration du diffractomètre, Φ est la fonction du profil de réflexion, P_{hkl} est la fonction d'orientation préférentielle, A est le facteur d'absorption, et y_{bi} est l'intensité du bruit de fond au pas i .

La minimalisation de l'équation (2.2) en utilisant l'équation (2.3) se fait par la méthode des moindres carrés. Outre les paramètres liés à la position des atomes, la méthode de Rietveld permet d'ajuster un bon nombre de paramètres supplémentaires qui peuvent influencer la mesure. Il s'agit, par exemple, du bruit de fond, des paramètres de réseau, des caractéristiques optiques et géométriques de l'instrument, et les aberrations liées à l'échantillon. On peut également affiner plusieurs phases simultanément et obtenir, par l'intermédiaire des facteurs d'échelles, des indications précises, sur l'analyse quantitative.

Le bruit de fond Y_{bi} , est estimé soit par interpolation linéaire entre les points de la ligne de base et considérée comme constante, soit modélisé et affiné. La tendance serait d'affiner la fonction de bruit de fond selon des critères physiques comme la diffusion thermique ou les composantes amorphes par l'intermédiaire des distributions radiales.

- Critères d'ajustement

L'affinement de la structure s'obtient en minimisant la valeur résiduelle donnée dans l'équation (2.2). Cette valeur dépend aussi de l'adéquation du modèle et de la convergence de raffinement vers un minimum global ou secondaire. On utilise, en général, plusieurs critères d'ajustement qui indiquent si raffinement peut être considéré comme terminé. Le paramètre χ^2 ou 'goodness of fit' doit tendre vers 1 et il est donné par la relation suivante :

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.6)$$

$$\text{avec : } R_{wp} = \left[\frac{\sum (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \text{ et } R_{exp} = \left[\frac{N-p}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

Où $W_j = I/y_i, y_i$ étant l'intensité mesurée au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme, et y_{ci} l'intensité calculée au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme, N est le nombre de points du diagramme de diffraction expérimental et P le nombre de paramètres affinés. L'examen visuel de la courbe différence ($y_i - y_{ci}$) en fonction de 2θ est l'un des moyens les plus efficaces. Mais ces critères ne doivent pas se substituer au jugement scientifique.

- Analyse quantitative par la méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld calcule l'intensité de chaque pic à partir des paramètres structuraux de chaque phase, ce qui permet la détermination de l'abondance des phases sans étalonnage préalable. En géométrie de Bragg-Brentano, le facteur d'échelle de chaque phase φ s'écrit :

$$S_{\varphi} = C' \left(\frac{V}{\mu \cdot V_c^2} \right)_{\varphi} = C' \frac{1}{(\mu/\rho)} \left(\frac{W}{\rho \cdot V_c^2} \right)_{\varphi} \quad (2.8)$$

Où μ est le coefficient d'absorption de l'échantillon multiphasé, V est la fraction volumique de la phase φ , ρ est la densité théorique de la phase φ dans l'échantillon, et μ / ρ est le coefficient d'absorption massique. Le terme C' ne contient que des constantes expérimentales qui s'appliquent à toutes les phases contribuant au diagramme de diffraction.

La masse de phase φ présente dans l'échantillon est donnée par :

$$m_{\varphi} = (\rho'V)_{\varphi} \quad (2.9)$$

Où ρ est la densité de l'échantillon et V est la fraction volumique de la phase φ .

Les méthodes d'analyse quantitative classiques sont toutes basées sur le même principe qui consiste en la comparaison d'un pic de la phase à doser avec un autre pic, soit d'une autre phase du même mélange, d'un étalon ou de la même phase dans un mélange référence. En travaillant sur un seul pic, les possibilités d'erreurs sur les intensités et, par conséquent, sur les dosages sont importantes si les échantillons ne sont pas parfaits. En prenant en compte tous les pics de diffraction, la méthode de Rietveld moyenne toutes les aberrations systématiques et diminue fortement le risque d'obtenir un résultat erroné.

2. 5.3. 1 Fonction de profil des pics de diffraction

Les paramètres de raie décrivent la fonction de profil de diffraction, c'est-à-dire la distribution d'intensité autour de la position de Bragg $2\theta_k$. En pratique, les profils de DRX sont fonction de deux termes principaux, le profil instrumental et le profil de diffraction de l'échantillon lui-même lié à son état microstructural. Le profil expérimental provient essentiellement de la distribution en longueur d'onde du rayonnement incident et des caractéristiques intrinsèques du diffractomètre (taille et divergence du faisceau, écart à l'alignement du système optique et largeurs des fentes). Le profil de diffraction $h(2\theta)$ est la convolution des deux composantes et est défini par:

$$h(2\theta) = f(2\theta) \otimes g(2\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(2\theta')g(2\theta - 2\theta')d(2\theta') \quad (2.10)$$

Où la fonction $g(2\theta)$ représente la contribution de la résolution instrumentale du diffractomètre et $f(2\theta)$ est liée à l'état microstructural de l'échantillon. Il faut noter que la fonction de profil prend en compte les effets de l'instrument comme l'asymétrie des profils et aussi les effets d'aberration dus au spécimen. De nombreuses fonctions de profils ont été proposées afin de modéliser les profils instrumental et expérimental. Elles sont, en général, dérivées des fonctions Gaussienne (G) et Lorentzienne (L) telle que la fonction Pseudo-Voigt (Young et al. 1982) donnée par l'expression :

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H_L) + (1-\eta)G(2\theta, H_G) \quad (2.11)$$

Où L et G sont, respectivement, les composantes Lorentzienne et Gaussienne de largeur à mi-hauteur respectives, H_G et H_L . Le paramètre $\eta = H/\beta$ qui définit la forme du pic de diffraction, présente deux valeurs limites : $\eta = 0$ ou limite Gaussienne et $\eta = 1$ ou limite Lorentzienne. Il est lié à la largeur intégrale β par la relation :

$$\beta = \eta\beta_L + (1-\eta)\beta_G \quad (2.12)$$

avec β_L et β_G les largeurs intégrales des composantes Lorentzienne et Gaussienne, respectivement. Les composantes Gaussienne et Lorentzienne peuvent être directement reliées aux paramètres microstructuraux de l'échantillon. La taille moyenne des cristallites $\langle L \rangle$ et le taux moyen de microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ sont donnés par :

$$\langle L \rangle = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.13)$$

$$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \frac{\beta_G}{\tan \theta} \quad (2.14)$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Les paramètres ajustés lors de raffinement Rietveld sont alors $\langle L \rangle$ et $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$.

a) Fonction de profil instrumental $g(2\theta)$

La fonction de résolution instrumentale $g(2\theta)$ est définie par la convolution de la distribution en longueur d'onde du rayonnement incident et les caractéristiques du diffractomètre. La mesure du profil instrumental nécessite l'emploi d'un échantillon de référence chimiquement et structuralement bien caractérisé, qui ne présente aucun défaut cristallin susceptible de créer un élargissement du profil de diffraction. Tel est le cas du silicium (Si) ou du corindon (Al_2O_3).

b) Fonction de profil $f(2\theta)$

Le profil de diffraction de l'échantillon $f(2\theta)$ est lié à son état microstructural. Cette fonction est obtenue par déconvolution par la méthode de Stokes qui consiste à développer $g(2\theta)$ et $h(2\theta)$ en séries de Fourier et d'utiliser ensuite la propriété multiplicative des transformées de Fourier des fonctions convoluées :

$$F = \frac{H(n)}{G(n)} \quad (2.15)$$

Où F, G et H sont les transformées de Fourier des fonctions f, g et h, n est l'ordre de la diffraction, et $f(2\theta)$ est ensuite développée en séries de Fourier par la méthode de Warren- Averbach (Warren 1969, Delhez et al. 1982).

2. 5. 3. 2 Elargissement des profils de pics de diffraction

Le succès de la méthode de Rietveld pour l'analyse des diagrammes de diffraction de poudres est basé sur le fait que la variation angulaire de la largeur des pics est bien représentée par l'équation de Caglioti ou par les expressions dérivées. En plus

de la modélisation de la fonction de résolution instrumentale, l'équation de Caglioti et leurs expressions dérivées présentent l'avantage de rendre compte également des effets d'élargissement isotrope (taille des cristallites et/ou déformations cristallines) dus à l'échantillon. L'équation de Caglioti est donnée par :

$$H^2 = U.tang^2 \theta + V.tang \theta + W \quad (2.16)$$

U, V et W sont les coefficients de Caglioti et H est la largeur à mi-hauteur.

Dans raffinement Rietveld, les effets de l'élargissement anisotrope sont plus difficiles à prendre en compte puisque la largeur des raies ne dépend plus de l'angle de diffraction 2θ mais également du vecteur de diffraction \vec{K} . De ce fait, l'équation (2.16) n'est plus adaptée pour décrire l'évolution de la largeur et les formes des pics mais plutôt la formule dérivée de cette équation donnée par :

$$H^2 = \left(U^{(G)} + U_{hkl}^{(f)} \right) . \tan g^2 \theta + V . \tan g \theta + W \quad (2.17)$$

Où $U_{hkl}^{(f)}$ est le terme décrivant le modèle de microdéformations de l'échantillon.

2. 5.3. 3 Conditions d'utilisation de la méthode de Rietveld

Si l'intensité et la résolution des pics de diffraction ne sont pas suffisantes, et si le mélange contient une ou plusieurs phases parasites inconnues, ou si la texture est très importante, l'utilisation de la méthode de Rietveld est fortement compromise. En ce qui concerne les deux premiers critères, il faut noter l'importance des conditions d'acquisition du spectre, notamment le temps de comptage, principale source d'erreur de raffinement du spectre expérimental. En effet, Il a été montré que la précision du calcul des paramètres augmente avec le temps d'acquisition par pas (Hill 1986). De même, la réduction du pas d'acquisition améliore la qualité de raffinement (Hill 1986). En ce qui concerne le troisième critère, la présence de pics de phases parasites ne peut être contournée que s'ils sont isolés. Dans ce cas, leur domaine angulaire peut être exclu lors de l'affinement.

2. 6 Caractérisation par Magnétomètre à échantillon Vibrant (VSM)

Pour cette caractérisation on utilise le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM), l'objet de ce magnétomètre VSM (Vibrating Sample Magnetometer) est de déterminer en fonction du champ appliqué, les propriétés magnétiques des poudres. Le principe de cet appareil repose sur une mesure du flux induit F dans un bobinage par un déplacement périodique de l'échantillon. Plus précisément, on fait vibrer verticalement à une fréquence f un échantillon placé au centre d'un bobinage de mesure avec une amplitude constante.

De plus, il a été montré que la distribution et l'environnement local du dopant (Fe) ont un effet significatif sur la structure magnétique. Ainsi les changements des propriétés magnétiques des matériaux nanocristallins proviennent souvent de la microstructure et sont attribués à la fraction importante des atomes situés dans les joints de grains et les interfaces.

En ce qui concerne le VSM, le VSM qui peut être utilisé pour la mesure des propriétés magnétiques de base des matériaux magnétiques, tels que la boucle d'hystérésis, car l'hystérésis étant l'une des caractéristiques importantes des matériaux magnétiques, la courbe de réchauffement, le réchauffement / refroidissement courbe, courbe de refroidissement et les variations de la température que le temps s'en va, alors nous obtiendrons des paramètres magnétiques telles que la résistance de l'aimantation saturée, force gauche de l'aimantation, la force coercitive, le maximum de produit de l'énergie magnétique, la température de Curie et la conductivité magnétique (la conductivité magnétique initial est inclus). Il peut également mesurer les matériaux magnétiques, tels que la poudre, les particules, les films, le liquide et le massif. Le VSM peut mesurer les changements de magnétique avec les changements de température de -196 °C à 900 °C .

2.7 Caractérisation par Microscope Electronique à Balayage

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'interaction matière-électrons. L'observation d'une surface conductrice s'effectue par bombardement de la surface avec un faisceau d'électrons formé dans un canon. Dans ce dernier, les électrons sont émis par un filament chauffé par effet thermoélectronique. Ils sont ensuite accélérés par une différence de potentiel créée entre une cathode et une anode placée quelques millimètres en avant. Puis, le faisceau va traverser la colonne

optique constituée d'un limiteur, de lentilles électromagnétiques et de bobines de balayage qui permettent de devier le faisceau dans les deux directions X et Y du plan de l'objet. En couplant ce balayage à celui d'un écran cathodique, il est possible d'obtenir une image de la surface. Une dernière lentille électromagnétique permet de focaliser le faisceau à la surface de l'échantillon.

Sous l'effet du bombardement électronique, l'échantillon émet plusieurs signaux caractéristiques dont les principaux sont les suivant :

-Les électrons rétrodiffusés: proviennent des interactions élastiques entre les électrons incidents et les électrons du cortège électronique. Ils sont engendrés à une profondeur de l'ordre de $1\mu\text{m}$ sous la surface. Ils permettent d'obtenir une image de contraste du numéro atomique.

- Les électrons secondaires: proviennent des interactions inélastiques entre les électrons incidents et les électrons du cortège électronique. Ils proviennent d'une zone située à moins de $0.1\mu\text{m}$ de la surface. Leur intensité est fonction de l'orientation de la surface. Ils permettent d'obtenir une image en contraste de topographie. Les observations de la morphologie des particules de poudre broyée ont été faites à l'aide d'un microscope électronique à balayage type DSM 960 A Zeiss.

2.8 Conclusion

L'élaboration par la technique appelée mécano-synthèse a permis de synthétiser des nano-poudres ultrafines de ZnO dopé au 1% Fe. Ces nanostructures ont été caractérisées par différentes méthodes de caractérisations : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude des propriétés structurales et microstructurales, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour déterminer la morphologie et la microstructure et le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) pour étudier les propriétés magnétiques.

Références

- [1] Benjamin, J. S. (1970). Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Metallurgical transactions*, 1(10), 2943-2951.
- [2] De Barbadillo, J. (1992). Rebirth of mechanical alloying. Paper presented at the Key Engineering Materials.
- [3] Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in materials science*, 46(1), 1-184.
- [4] Le Caër, pour la science, 6(3), p. 22-23 (1992).
- [5] I. Börner and J. Eckert, *Mater. Sci. Eng., A*. 226–228, 541. 1997.
- [6] Abdellaoui, M., & Gaffet, E. (1994). A mathematical and experimental dynamical phase diagram for ball-milled Ni₁₀Zr₇. *Journal of Alloys and Compounds*, 209(1-2), 351–361
- [7] M. Abdellaoui and E. Gaffet, The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematical treatment, *Acta Metall. Mater.* 43(3) (1995), 1087-1098.
- [8] C. Suryanarayana, *Intermetallics*, Vol 3, 1995, p 153-160. 13.
- [9] Zheng Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 78, 3824 (2001).
- [10] M. Kitano and M. Shiojiri, "Benard convection ZnO/resin lacquer coating—a new approach to electrostatic dissipative coating," *Powder Technology*, vol. 93, no. 3, pp. 267–273, 1997.
- [11] G.M. Hamminga, G. Mul, J.A. Moulijn, *Chem. Eng. Sci.* 59. (2004) 5479–5485.
- [12] Curri, M. L., Comparelli, R., Cozzoli, P. D., Mascolo, G., & Agostiano, a. (2003). Colloidal oxide nanoparticles for the photocatalytic degradation of organic dye. *Materials Science and Engineering: C*, 23(1-2), 285–289.
- [13] G.P. Fotou, S.E. Pratsinis, "Particle Coating of Silica Fibers by Aerosol and Sol-Gel Processes", *Ceram. ... Pratsinis, N. Pinto*, "Surface Area Enhancement of Silica Fibers by Sol- Gel Processes", ... *Eng. Commun.*, 151, 251-69 (1996).
- [14] C.P. Liu and G.R. Jeng, 2009, "Properties of aluminum doped zinc oxide materials and sputtering thin films", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 468, pp. 343–349.

- [15] D. C. Look, "Recent advances in ZnO materials and devices," *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, vol. 80, pp. 383-387, 2001.
- [16] Look, D.C. (2006) 'Progress in ZnO materials and devices', *Journal of Electronic Materials* Vol. 35, pp. 1299-1305.
- [17] S. J. Hahn, J. W. Song, C. H. Yang, S. H. Park, J. H. Park, Y. H. Jeong, and K. W. Rhie, "A key to room-temperature ferromagnetism in Fe-doped ZnO:Cu," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 22, pp. 4212–4214, Nov. 2002.
- [18] Ahn, G.Y., Park, S.I., Kim, S.J., Lee, B.W., Kim, C.S., (2005) 'Preparation of Fe-doped ZnO ferromagnetic semiconductor by sol-gel method with hydrogen treatment', *IEEE Trans. Mag.* Vol. 41, No 10, pp.2730 - 2732.
- [19] M.L. Dinesha, G.D. Prasanna, C.S. Naveen, H.S. Jayanna, 'Structural and dielectric properties of Fe doped ZnO nanoparticles' *Indian J. Phys.* 87 (2) (2013) 147–153.
- [20] L. Lutterotti, Maud program, 2000, CPD. Newsletter (IUCr) 24.
- [21] A. Boule, O. Masson, and R. Guine bretière, A. Dager, Two-dimensionnal XRD profile modelling in imperfect epitaxial layers, in *Diffraction analysis of the microstructure of materials*, E. J. Mittemeijer, P. Scardi (Eds), Springer Verlag, 505,68 (2004)

Chapitre III
Résultats et Discussions

Chapitre III

Résultats expérimentaux

3.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux après analyse des poudres d'oxyde de zinc, pur et dopé de 1% Fe [1,2] broyées mécaniquement [3,4] en différents temps de broyage. Les échantillons obtenus par broyage mécaniques, on a utilisé le broyeur PM 400 pour la réalisation des nano poudres de ZnO dopé de 1% Fe. Les résultats de cette étude sont obtenus par différentes méthodes de caractérisation: la diffraction des rayons X (DRX) [5–14] pour l'étude des propriétés structurales et microstructurales, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour déterminer la morphologie et la microstructure et le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) pour étudier les propriétés magnétiques.

3.2 Résultats expérimentaux

3.2.1 Microscopie électronique à balayage

Nous avons réalisé des études microstructurales des poudres de ZnO dopé au fer pour mettre en évidence certains effet dus au changement provoquer par le broyage mécanique (la taille des cristallites, les paramètres cristallins, les microcontarintes etc). Les micrographies obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) sont présentées dans la figure 3.1 révèlent une granulométrie montrant de particules éparpillées aléatoirement de différentes tailles allant de quelques micromètres à plusieurs dizaines et de distribution hétérogène.

De plus , la figure 3.2 présente un histogramme des poudres de ZnO dopé de (1% Fe) , où il a été trouvé que le dopant (fer) est sans effet sur la morphologie et la distribution des tailles des particules, dont 90% des particules de diamètres inferieure à 10 micromètre sont similaires aux particules de ZnO pur et aux particules de ZnO dopé de 1% Fe. L'autre constatation concerne l'évolution de la taille de ces nanoparticules en fonction de la durée de broyage, où nous remarquons que celle-ci diminue quand la durée de broyage augmente. En outre, en augmentant la durée de broyage la fracturation est dominante, ce qui prouve que notre produit est fragile. Les clichés obtenus montrent

aussi que le ZnO dopé au fer présente une taille micrométrique, ce qui est en bon accord avec l'analyse par diffraction des rayons X présentée.

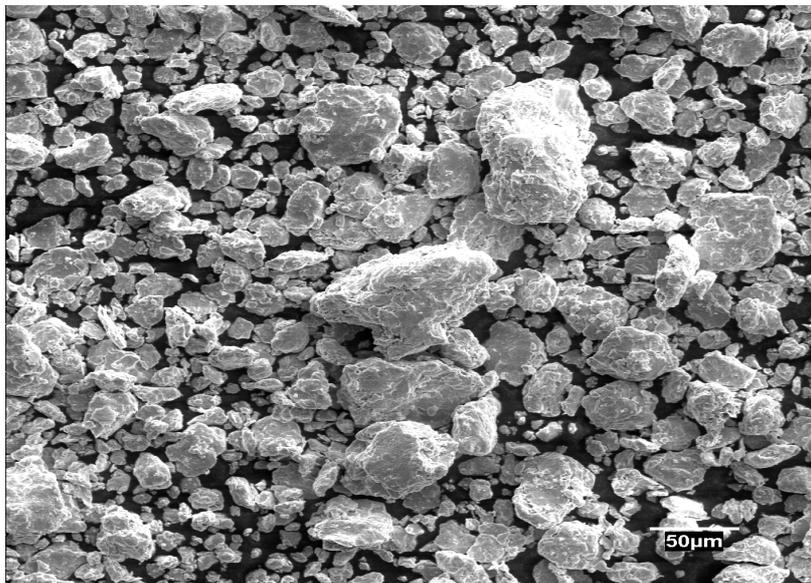


Figure 3.1: Micrographies MEB de poudres de ZnO dopé de 1% Fe broyé pendant 24 h

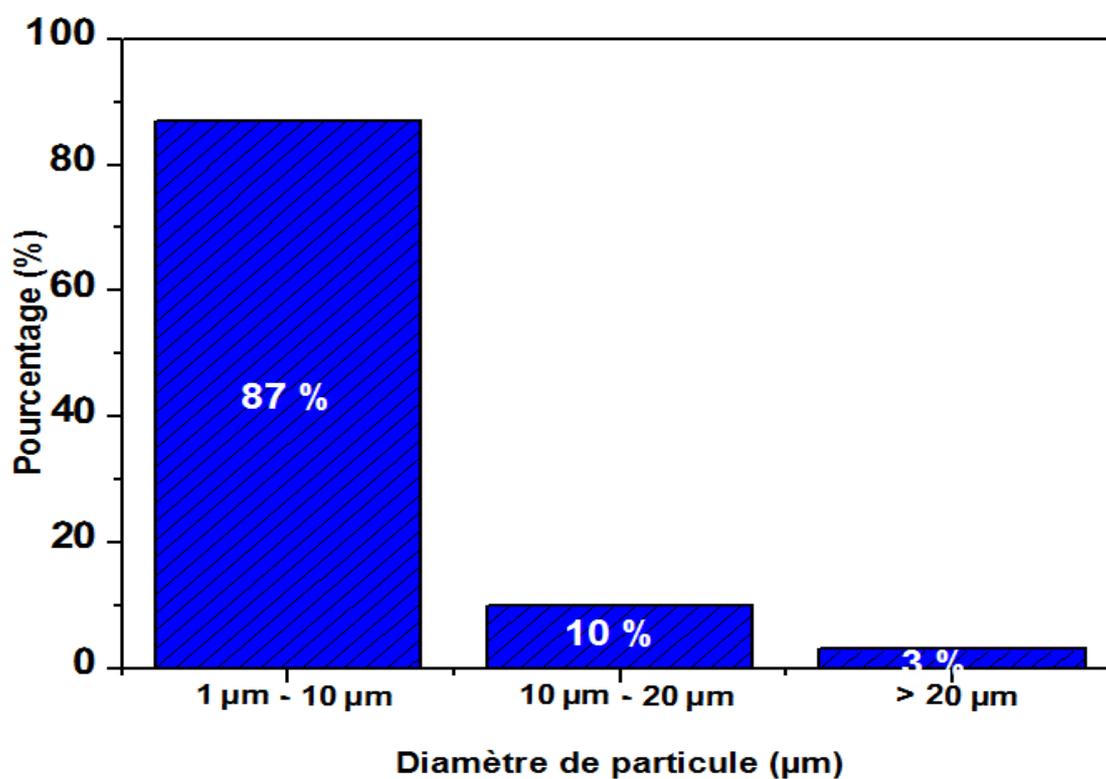


Figure 3.2: l'histogramme de poudres de ZnO dopé de 1% Fe broyé pendant 24 h

3.2.2 Analyse par diffraction de rayon X

La poudre de ZnO pur présentait une structure cristalline hexagonale ayant un groupe spatial $P6_3mc$ de ZnO, mais avec l'introduction de 1% de Fe dans la poudre de ZnO broyé, la phase de ZnO hexagonale est restée inchangée, alors que les paramètres de la microstructure ont été soumis à des variations importantes en raison de l'introduction de 1% Fe atomes dans la matrice hexagonale ZnO pour remplacer ceux de l'oxygène. Les constantes de réseau ($a = 3.25\text{\AA}$ et $c = 5.20\text{\AA}$) déterminées par affinement de Rietveld [15] avec l'axe c d'orientation préférentielle, la taille des cristallites des échantillons a été estimée à environ 20 nm.

La figure 3.3 présente les diffractogrammes X effectués sur ZnO pur montrant les pics suivants: (100) (002) (101) (102) (110) (103) (200) (112) (201) (004) (202), ces pics présents dans ZnO non dopé indiquant que le ZnO formé est de très bonne qualité.

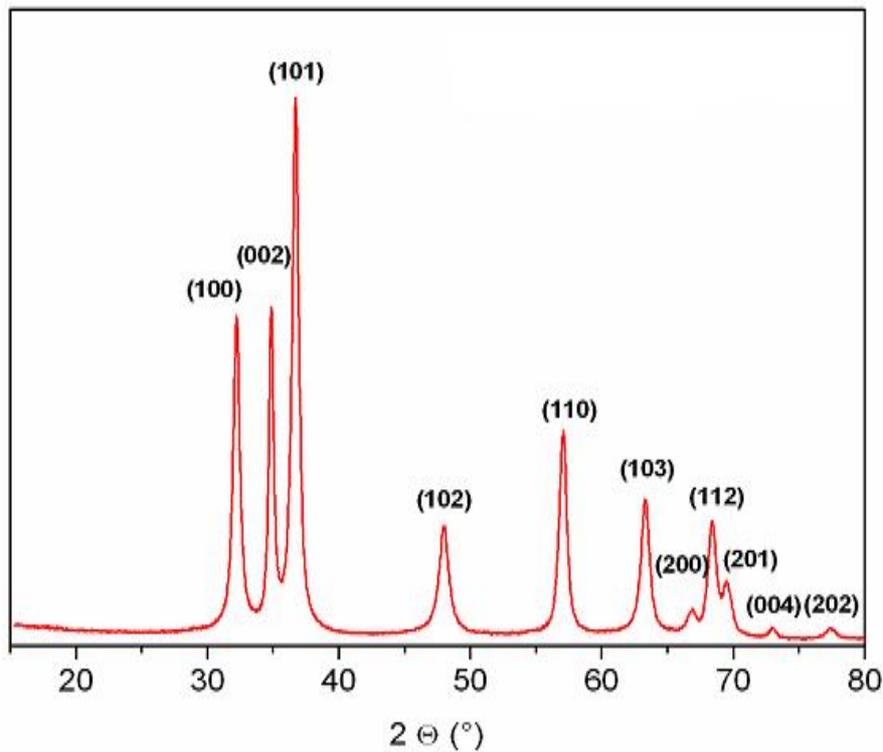


Figure 3.3: Diagrammes X de ZnO pur en nanoparticules

La figure 3.4 présente des Diffractogrammes de diffraction de rayons X de ZnO dopé de 1% de fer pour différents temps de broyage (0h, 1h, 3h, 6h, 12h, 24h, 60h). On constate que tous les pics liés à la structure du composé ZnO sont présents.

A noter que le diffractogramme des rayons X montre une orientation préférentielle des grains dans le plan (101) perpendiculaire à l'axe c du réseau hexagonal du ZnO, ce qui confirme que la structure est une structure wurtzite. Le pic principal (101) correspondant à un angle de 2θ d'environ 37° , ce pic observé sur l'orientation (101), diminue progressivement avec l'augmentation du temps de broyage. Egalement nous constatons que l'intensité des autres pics diffractés diminue évidemment en fonction du temps de broyage (1h, 3h, 6h, 12h, 24h, 60h).

Comme exception puisque le ZnO a été dopé avec 1% de Fe, et en raison des conditions de broyage, le Fe est oxydé, ce qui a donné un petit pic au début du spectre de diffraction de rayons X pour divers temps de broyage (1h, 3h, 6h, 12h), ce petit pic disparu après 12 heures de broyage. A noter que le décalage de la position du pic (101) vers des faibles angles, indique une dilatation de la maille cristalline par l'introduction du fer dans la matrice du ZnO en remplaçant ceux d'oxygènes. Cette dilatation de la maille peut être expliquée par la substitution d'oxygène de rayon atomique de $0,60\text{\AA}$ par le fer de rayon atomique plus grand: $1,40\text{\AA}$.

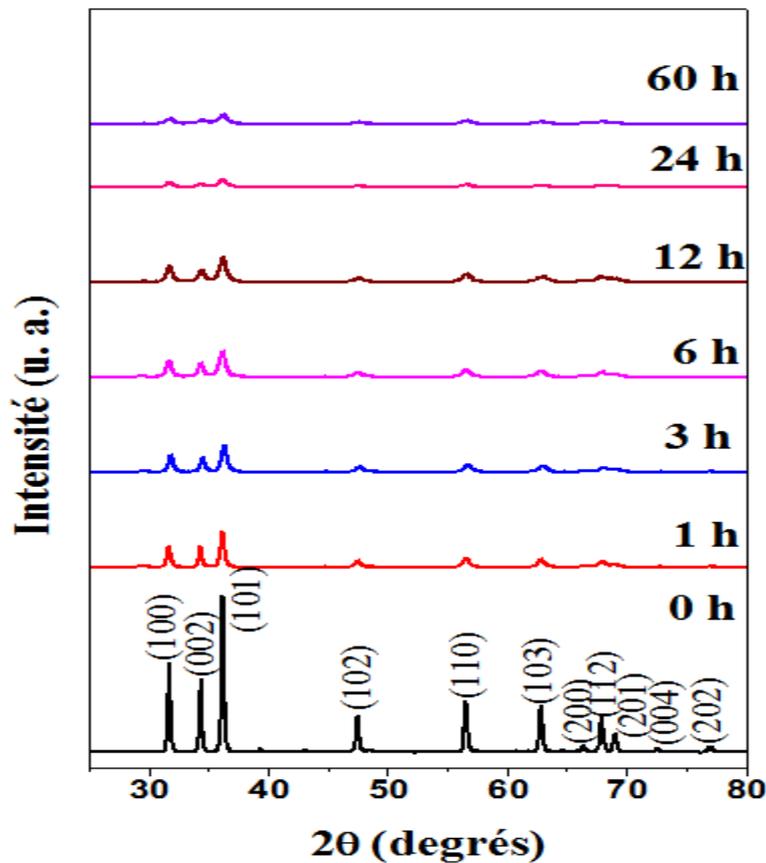


Figure 3.4: Diffractogrammes de diffraction de rayons X pour ZnO dopé de 1% Fe pour différents temps de broyage (0h, 1h, 3h, 6h, 24h, 60h).

Egalement pour les figures 3.5 et 3.6 nous constatons que l'intensité des pics diffractés diminue évidemment en fonction du temps de broyage. La quasi émergence des différents pics (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202) au temps de broyage (24h, 60h) indiquent que l'augmentation du temps de broyage défavorise la croissance des poudres de ZnO dopé au fer, par conséquent pour des faibles temps de broyage (1h, 3h) la croissance se fait plutôt, ce résultat prouve que l'augmentation du temps de broyage influe beaucoup sur la cinétique de croissance des poudres de ZnO. De plus la cristallisation diminue avec l'augmentation du temps de broyage.

De plus les spectres DRX montrent que les poudres concernées sont bien cristallisées et possèdent une structure hexagonale suivant la même direction préférentielle (101) que le ZnO pur. le même comportement a été observé par Y. Morinaga et al [16] sur des couches de ZnO dopé au cérium préparées par les techniques de sputtering et spray (pour une direction préférentielle (200)).

La figure 3.5 montre qu'après 1 heure de broyage, les phases suivantes: Fe₃O₄, Fe, Zn et ZnO ont été obtenus, de plus la figure 3.6 montre qu'après 60 heures de broyage, les phases obtenue sont: ZnO et Fe₃O₄. De plus, les spectres des figures 3.5 et 3.6 montrent l'influence du dopant (Fe) sur l'évolution des pics qui caractérisent des orientations dans le réseau.

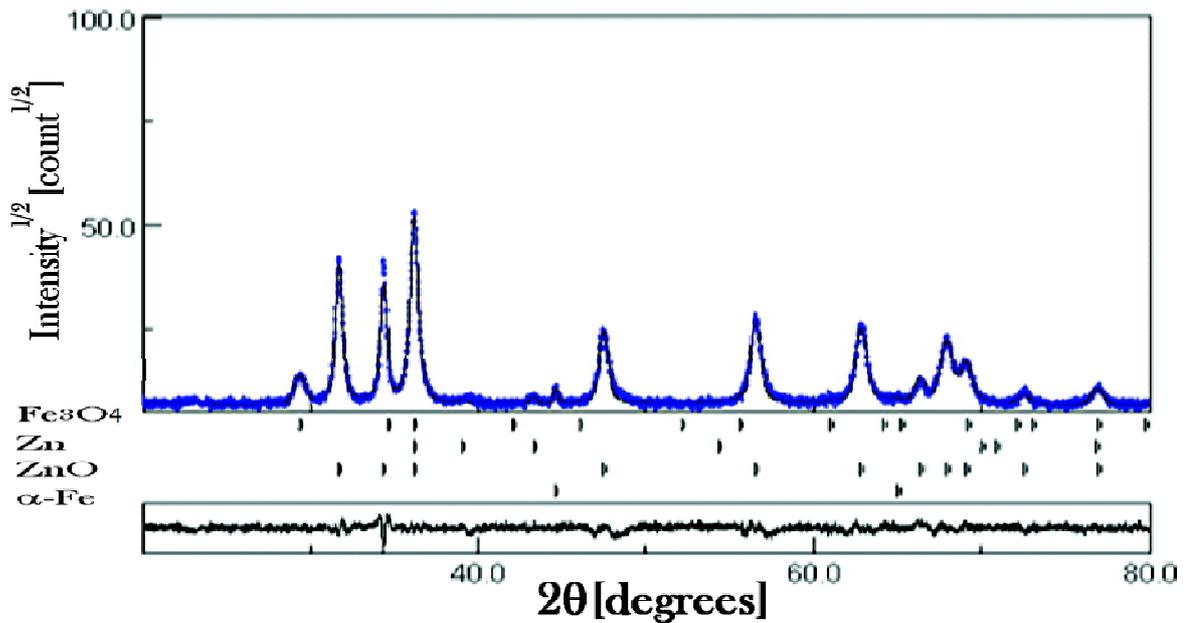


Figure 3.5: Affinement Rietveld du diffractogramme X pour ZnO dopé de 1%Fe broyé durant 1H

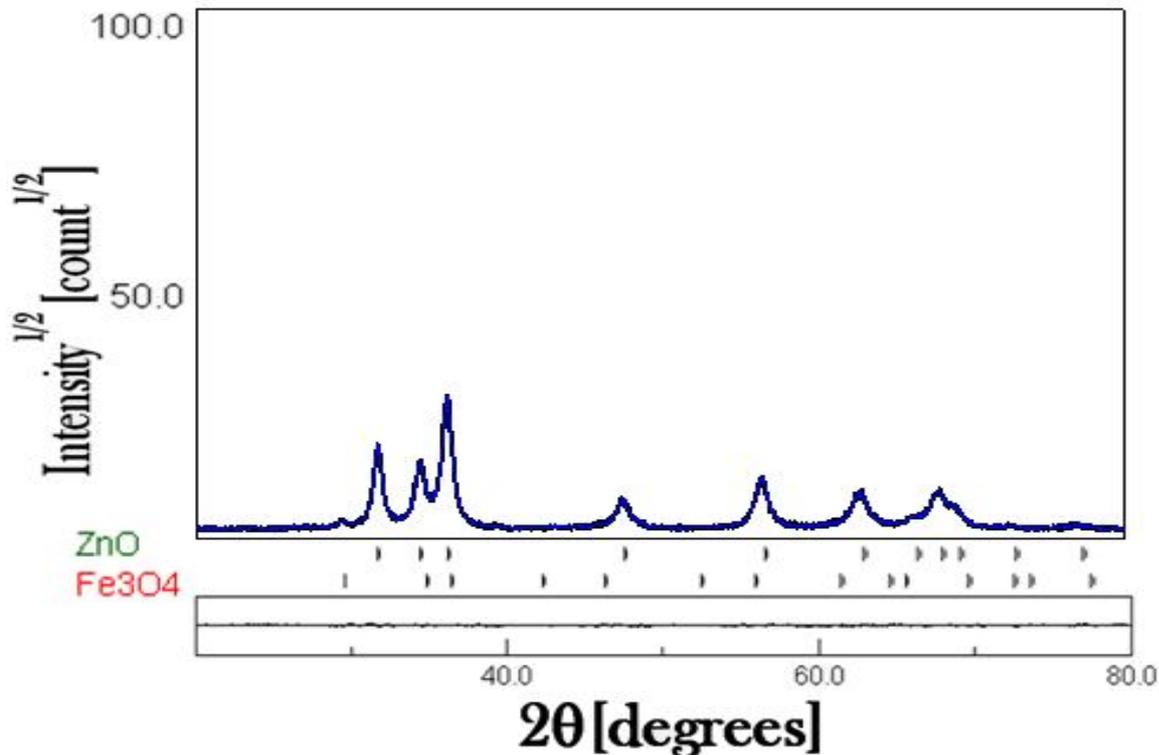


Figure 3.6: Affinement Rietveld du diffractogramme X de ZnO dopé de 1%Fe broyé durant 60H

3.2. 2.1 La taille des grains et les microcontraintes

Il est important de souligner que l'affinement rietveld nous a permis d'estimer la variation de la taille des grains L et les microcontraintes σ des poudres de ZnO dopé de (1% Fe) en fonction du temps de broyage (figure 3.7).

La diminution de la taille des grains L en fonction du temps du broyage est due à l'introduction du fer en substitution d'oxygène car le rayon atomique du fer (1,40Å) est plus grand que le rayon atomique d'oxygène (0,60Å), dont on constate une dilatation des paramètres cristallins, ce qui permet de dire que le dopant (fer) se placent en position substitutionnelle dans la maille ainsi les atomes d'oxygène se placent dans les joints de grains.

La diminution de la taille des grains des poudres de ZnO dopé de (1% Fe) est probablement causée aussi par l'émergence d'autres plans de croissance au détriment de l'orientation [101] utilisée pour le calcul de la taille des grains.

La figure 3.7 montre la variation de la taille des grains L et microcontraintes σ en fonction du temps de broyage, la diminution de la taille des grains L en fonction du de broyage est due à un choc de haut énergie ou l'impact broyage à grande énergie est intensifié suite à un choc billes - billes et billes- parois à l'intérieur des jarres. De plus on constate que les microcontraintes σ évoluent linéairement dans le temps du broyage (12 h - 60 h).

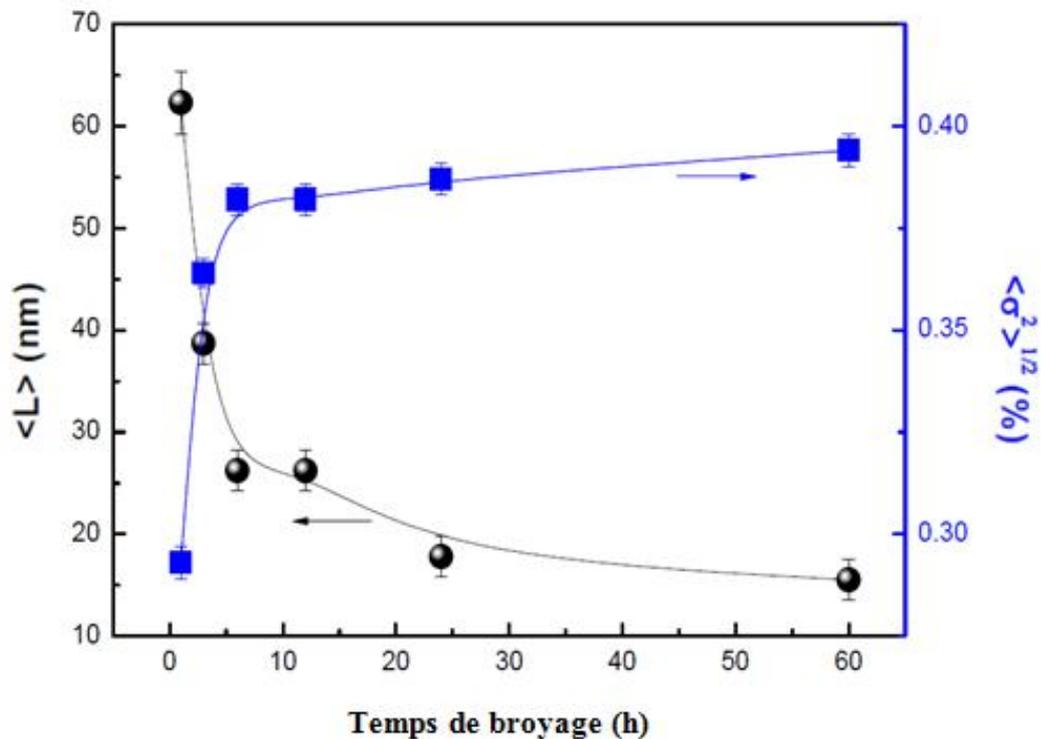


Figure 3.7: Variation de la taille moyenne des cristallites, $\langle L \rangle$, et du taux moyens de microdéformations, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, de ZnO dopé de 1% Fe en fonction du temps de broyage.

A noter que l'augmentation du temps de broyage a causé la diminution des tailles des grains, ceci est causé par l'abrasion et percussions (billes -poudre- billes ou poudre- parois) à l'intérieur des jarres pendant le broyage, provoquant un élargissement du joints de grains, également la taille des grains et les joins de grains affectent également de nombreuses propriétés physiques.

3.2. 2.2 Variation des paramètres de maille

La figure 3.8 présente la variation des paramètres cristallins (a et c) en fonction du temps de broyage. Les valeurs de ces paramètres de maille (a et c) extraites des diffractogrammes sont en bon accord à celles obtenues classiquement pour ZnO ayant l'ordre de grandeur ($a = 3.25\text{\AA}$ et $c = 5.20\text{\AA}$) [17].

Une diminution rapide est observée jusqu'à une limite (3h) qui peut être expliquée par l'effet de broyage mécanique qui crée des défauts et attribuée à la diminution des paramètres de maille. Après nous notons une augmentation des paramètres cristallins (a et c) jusqu'à une limite de solubilité proche de 6h, ce qui confirme l'introduction des atomes de fer à la place de ceux d'oxygène (rayon atomique de Fe > rayon atomique de O), après on note encore une baisse au point (60h), ce qui peut être expliqué aussi par l'effet de broyage mécanique.

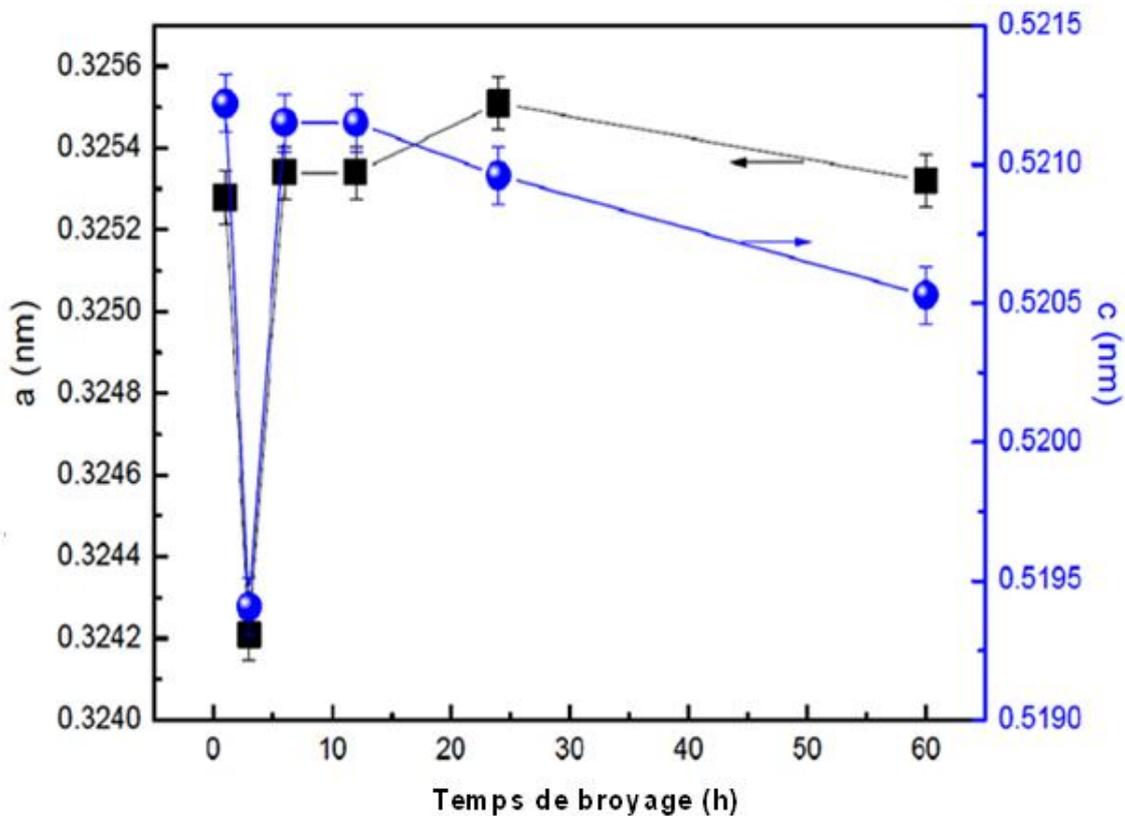


Figure 3.8: La variation des paramètres de maille a et c de ZnO dopé de 1% Fe en fonction du temps de broyage

La variation des paramètres cristallins (a et c) en fonction du temps de broyage (Figure 3.8) est assignable soit à la compression, soit à la dilatation du réseau cristallin à cause de la fluctuation de composition qui peut s'écarter de la stœchiométrie avec l'introduction de plusieurs types de défauts. Ces variations sont tributaires de l'augmentation des distorsions locales de la structure cristalline (compression ou dilatation) et de l'affinement considérable de la taille des grains.

La figure 3.9 présente une diminution de c/a en fonction du temps de broyage. Cette diminution de c/a en fonction du temps de broyage est en raison de la grande densité de défauts dans les directions cristallographiques associées aux paramètres de la structure hexagonale.

D'après les tables établies par Shannon [18], l'ion Fe^{+2} de coordinance 4 (site tétraédrique) possède un rayon ionique $r(Fe^{+2})$ de 0.58 Å, qui est plus petit que la taille de l'ion O^{2-} de 1.4 Å. Si le fer substitue l'oxygène, la structure du ZnO devrait donc se comprimer d'où l'observation de la diminution du paramètre hors du plan.

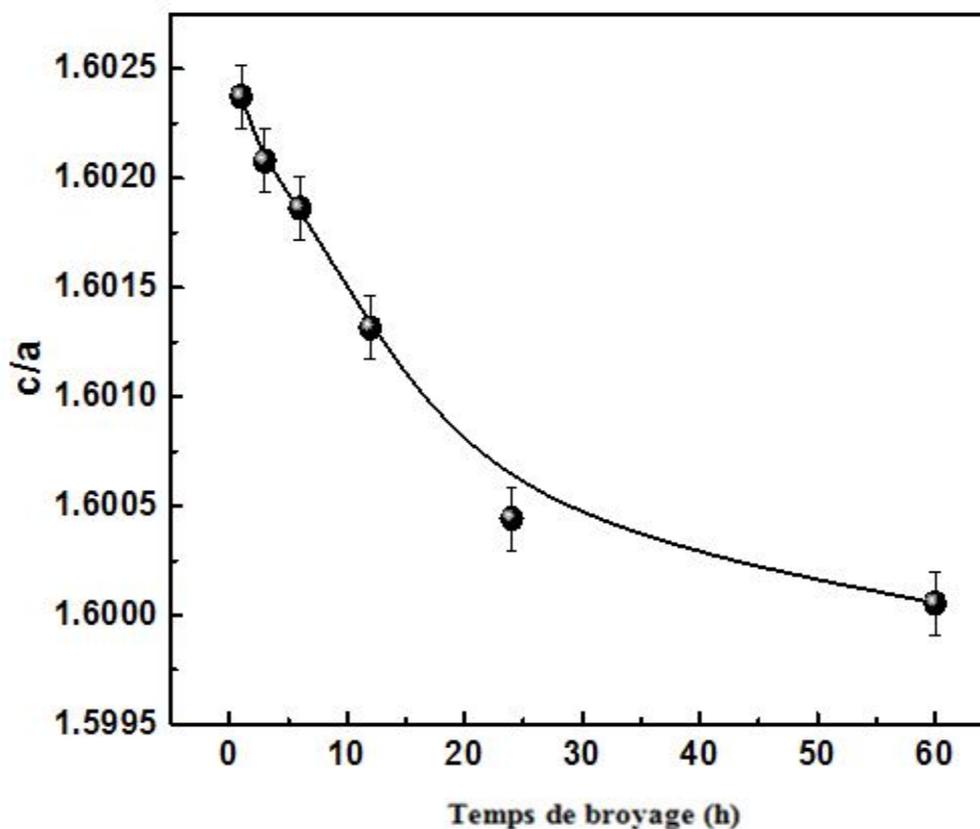


Figure 3.9: La variation de c/a de ZnO dopé de 1% Fe en fonction du temps de broyage.

3.2.3 Etude magnétique

3.2.3.1 Courbes d'hystérésis

En l'absence de champs, les moments magnétiques associés aux domaines ferromagnétiques du matériau sont orientés au hasard et leur somme vectorielle est nulle, macroscopiquement le matériau ne présente aucune aimantation magnétique ($H=0$). Lorsque la valeur de champs magnétique H commence à croître, les domaines ferromagnétiques se réorientent progressivement et il y a apparition d'une aimantation M dans le matériau. Quand le champ H augmente, cette aimantation atteint une valeur maximale.

Quand les domaines ferromagnétiques sont tous orientés dans la direction du champ magnétique exciteur, cette valeur maximale M_s est appelée aimantation à saturation. Toute augmentation ultérieure de la valeur de H n'entraîne aucune modification de l'état de l'aimantation maximale, la courbe ainsi obtenue est appelée courbe première aimantation. Quand le champ exciteur H décroît et atteint une valeur nulle, la réorganisation des domaines ferromagnétiques n'est pas instantanée. Pour une valeur ($H=0$), le matériau possède une aimantation M_r non nulle appelée aimantation rémanente, lorsque le sens du champs H est inversé et que sa valeur absolue augmente, il faut atteindre une valeur critique ($H=-H_C$) pour que macroscopiquement le matériau ne présente aucune aimantation, cette valeur H_C est appelée le champ coercitif.

Lorsque la valeur de H continue à croître ou atteindre de nouveau l'aimantation à saturation du matériau au cours de la demi alternance suivante du champ magnétique exciteur, les mêmes étapes se produisent pour l'état instantané de l'aimantation du matériau, on décrit ainsi une boucle complète fermée sur elle-même est appelée boucle d'hystérésis. Remarquant que la surface de cette boucle représente physiquement l'énergie dépensée pour déplacer les parois des domaines ferromagnétiques et réorienter les moments magnétiques du matériau au cours d'un cycle complet du champ exciteur.

La connaissance d'un tel cycle est importante puisqu'il indique les caractéristiques essentielles d'un matériau ferromagnétique:

-L'aimantation à saturation M_s .

-L'aimantation rémanente M_r .

-Le champ coercitif H_c (c'est la valeur du champ nécessaire pour annuler l'aimantation rémanente).

Les changements des propriétés magnétiques des matériaux nanocristallins proviennent souvent de la microstructure et sont attribués à la fraction importante des atomes situés dans les grains et les joints de grains. Les figures (3.10, 3.11, 3.12, 3.13, 3.14 et 3.15) montrent les cycles d'hystérésis obtenus, à température ambiante, pour différents temps de broyage (1h, 3h, 6h, 12h, 24h, 60h). La forme sigmoïdale des cycles d'hystérésis est caractéristique des nanostructures avec de petits domaines magnétiques. Celle-ci est due à la présence de déformations structurales à l'intérieur des grains.

Les petites pertes sont généralement des propriétés requises dans les matériaux magnétiques doux. Le décalage des cycles d'hystérésis peut être dû à une oxydation superficielle non détectée par la diffraction des rayons X.

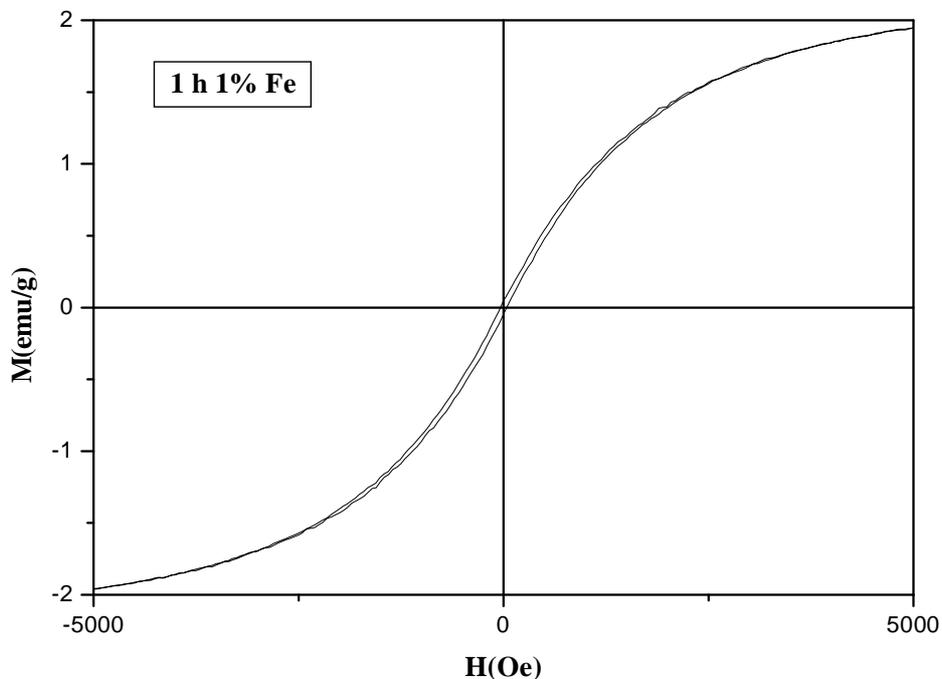


Figure 3.10: Cycle d'hystérésis du ZnO dopé au fer (1%) pour le temps de broyage (1h).

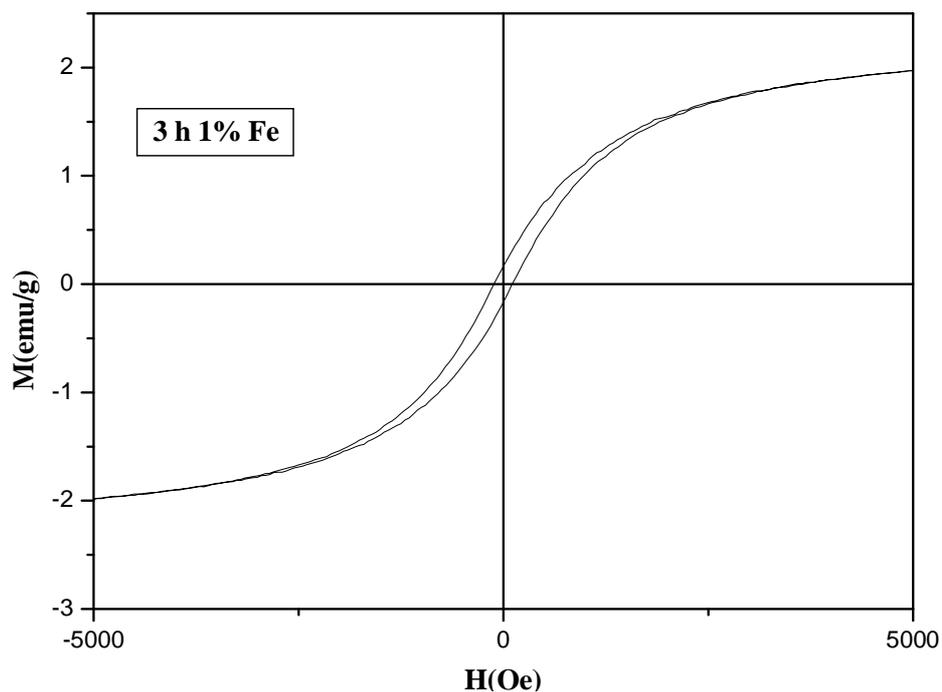


Figure 3.11: Cycle d'hystérésis du ZnO dopé au fer (1%) pour le temps de broyage (3h).

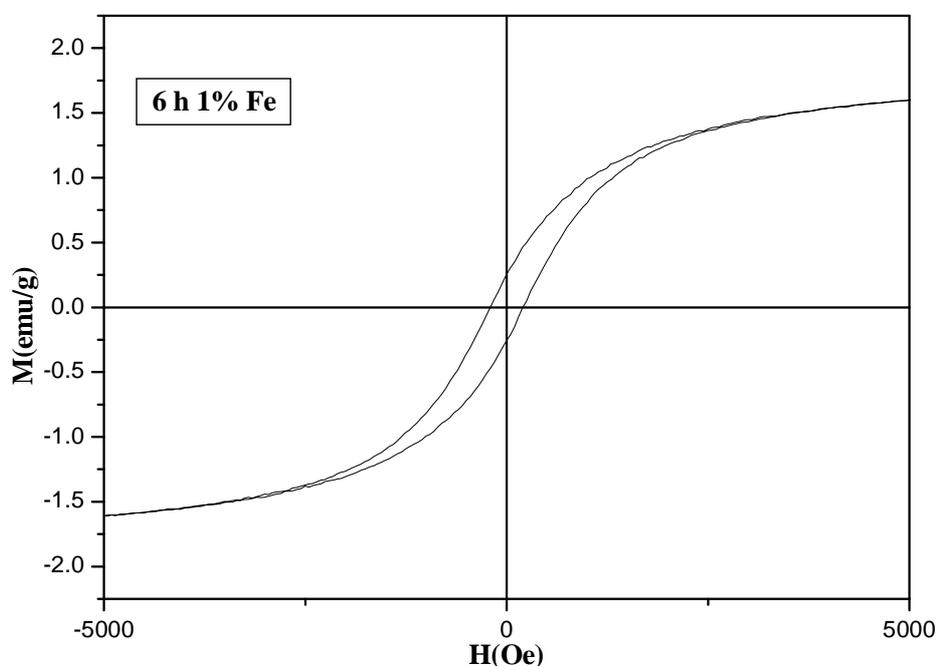


Figure 3.12: Cycle d'hystérésis du ZnO dopé au fer (1%) pour le temps de broyage (6h).

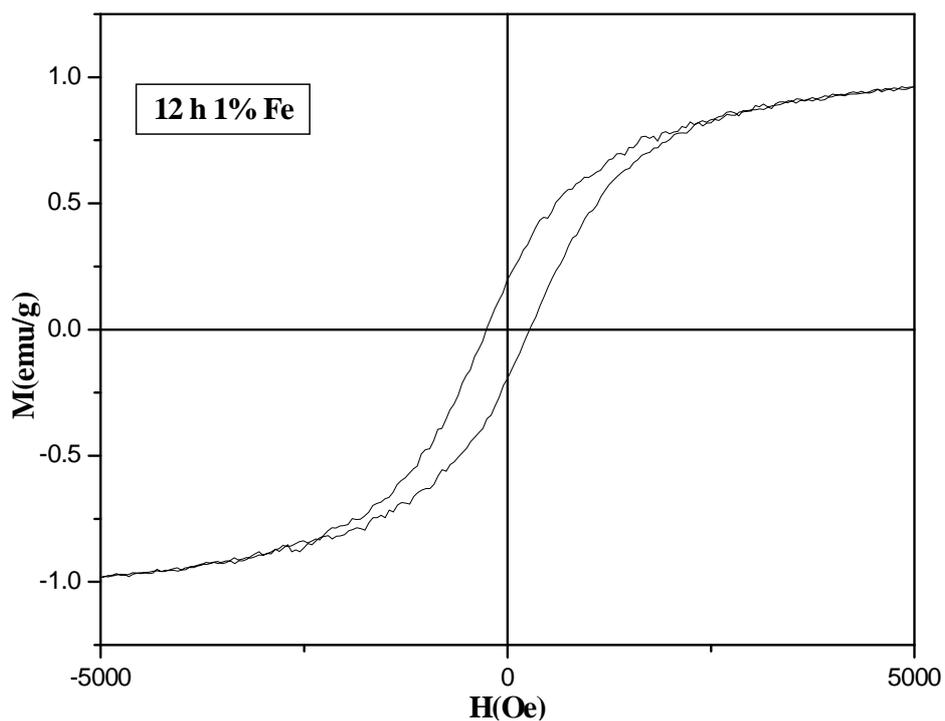


Figure 3.13: Cycle d'hystérésis du ZnO dopé au fer (1%) pour le temps de broyage (12h).

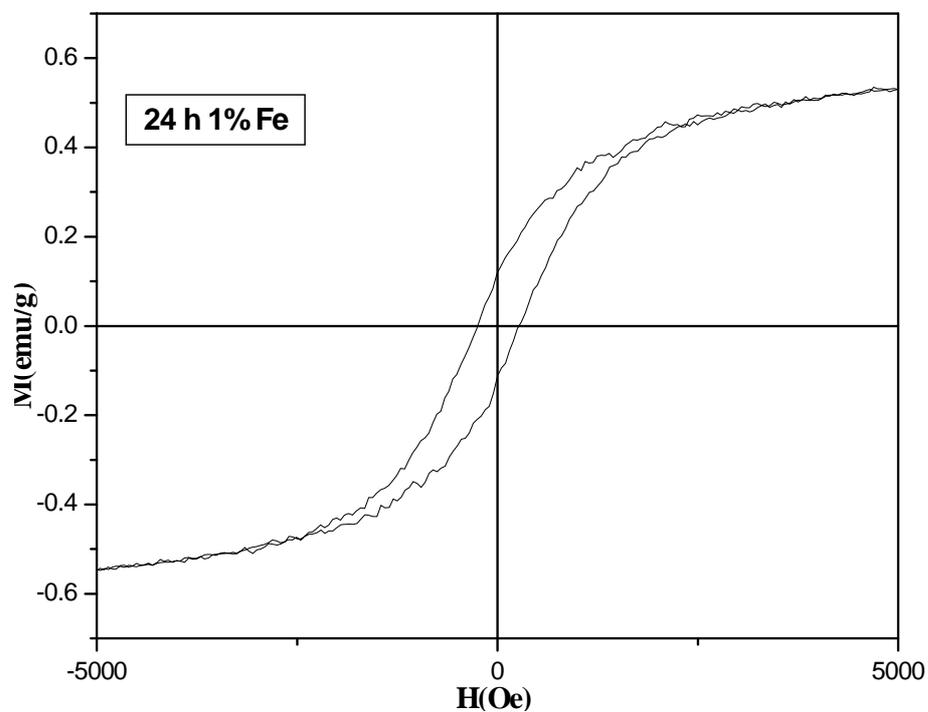


Figure 3.14: Cycle d'hystérésis du ZnO dopé au fer (1%) pour le temps de broyage (24h).

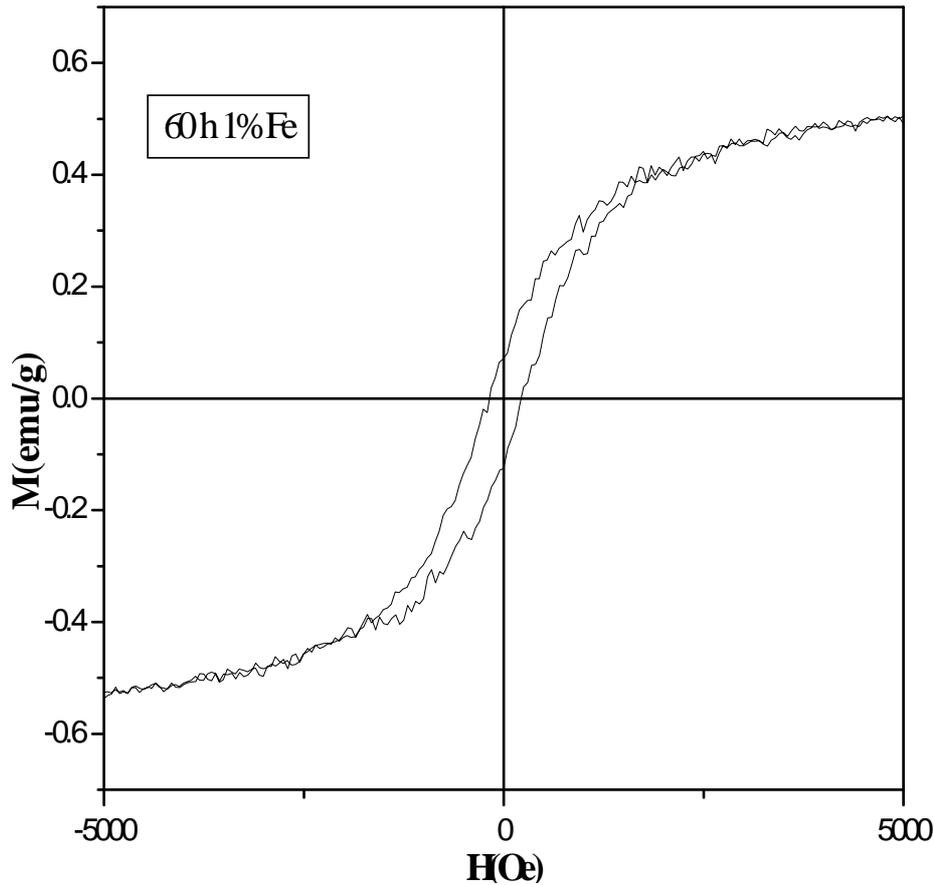


Figure 3.15: Cycle d'hystérésis du ZnO dopé au fer (1%) pour le temps de broyage (60h).

3.2.3.2 Champ coercitif H_c

Lorsque le champ magnétique H est appliqué sur un matériau ferromagnétique, les domaines ferromagnétiques se réorientent progressivement et il y a apparition d'une aimantation M dans le matériau, on aura une aimantation de saturation M_s quand les domaines ferromagnétiques sont tous orientés dans la direction du champ magnétique H . Toute augmentation ultérieure de la valeur de H n'entraîne aucune modification de l'état de l'aimantation maximale.

Le champ H décroît à partir de l'état de saturation, il atteint une valeur nulle ($H=0$), c'est-à-dire pour une valeur ($H=0$), le matériau possède une aimantation rémanente non nulle, de plus pour que l'aimantation M redevienne nulle, il est impératif d'appliquer un champ H_c appelé le champ coercitif. Le champ coercitif est déterminé

par la demi-largeur de la boucle d'hystérésis. De plus, il est important de citer que la coercitivité est reliée avec l'anisotropie magnétique.

La figure 3.16 présente la coercivité, H_c , en fonction du temps de broyage. On constate que H_c augmente de 380e après 1 h de broyage jusqu'à 2580e après 24 h de broyage, puis reste presque constant pour des temps plus longs.

L'augmentation de H_c peut être liée à l'effet de la déformation plastique et par conséquent, à l'introduction de contraintes internes dues aux différents types de défauts cristallins (lacunes, interstices, dislocations, joints de grains, etc.) qui altèrent le mouvement des parois des domaines magnétiques.

Ainsi l'augmentation de H_c peut être attribuée à une anisotropie magnétocristalline élevée [19]. La réduction de la taille des grains favorise la formation de monodomaines magnétiques qui sont plus difficiles à orienter à cause de la présence de la phase ZnO qui agit comme un obstacle supplémentaire au mouvement des parois des domaines magnétiques.

De plus, l'augmentation du couplage ferromagnétique des grains nanocristallins à travers la solution solide désordonnée peut être directement liée à la croissance de la coercivité [20]. Il a été rapporté que l'affinement structural et la formation de solution solide ZnO(Fe) contribuent à l'augmentation de la coercivité [21].

3.2.3.3 Aimantation à saturation M_s

Dans un matériau ferromagnétique, l'orientation des moments magnétiques atomiques peut se produire spontanément, même en l'absence d'un champ magnétique extérieur, à condition que la température du matériau soit inférieure à la température critique appelée température ferromagnétique de Curie, la région du matériau où les moments magnétiques ont la même orientation est appelée domaines magnétiques ou domaines de Weiss, lorsque on passe du domaine magnétique au domaine voisin, les moments magnétiques changent progressivement d'orientation sur une courte distance, cette interface où se produit cette transition est appelée une paroi de Bloch.

Dans un matériau qui n'est soumis à aucun champ magnétique exciteur, la somme vectorielle des moments magnétiques associés aux domaines de Weiss est nulle, c'est-à-dire que le matériau ne manifeste macroscopiquement aucune aimantation.

Si le matériau est soumis à un champ magnétique exciteur H , les domaines dont l'orientation magnétique est voisine de celle du champ exciteur H , s'agrandissent au détriment des domaines moins bien orientés qui disparaissent progressivement quand l'intensité du champ exciteur augmente.

Il existe une valeur supérieure du champ exciteur appelée champ à saturation pour la quelle le monocristal ou le grain sera alors constitué d'un seul domaine de Weiss dont l'aimantation M aura la même orientation que celle du champ exciteur H , l'aimantation correspondante est l'aimantation à saturation M_s .

L'évolution de l'aimantation à saturation en fonction du temps de broyage (Figure 3.16) présente une diminution qui peut être due à l'augmentation de la densité des joints de grains et à la dissolution importante du Fe dans le réseau cristallin du ZnO. Aussi, la diminution de l'aimantation à saturation peut être due à l'inhomogénéité. Il a été rapporté que le broyage de certains matériaux peut introduire des déformations plastiques et des densités de dislocations élevées [22].

De plus, lorsque le Fe est broyé avec le ZnO, la variation de la configuration atomique des plus proches voisins mène à la réduction du moment magnétique par atome et donc, à la réduction de l'aimantation à saturation. L'affinement microstructural entraîne une diminution de l'anisotropie magnéto cristalline ce qui favorise une rotation facile du vecteur magnétique.

Comme le processus d'aimantation est originaire du mouvement des parois des domaines et de la rotation de spin, il peut être affecté par la réduction de la taille des cristallites. Sachant que la taille des cristallites de la solution solide ZnO (Fe) est de l'ordre de 20 nm.

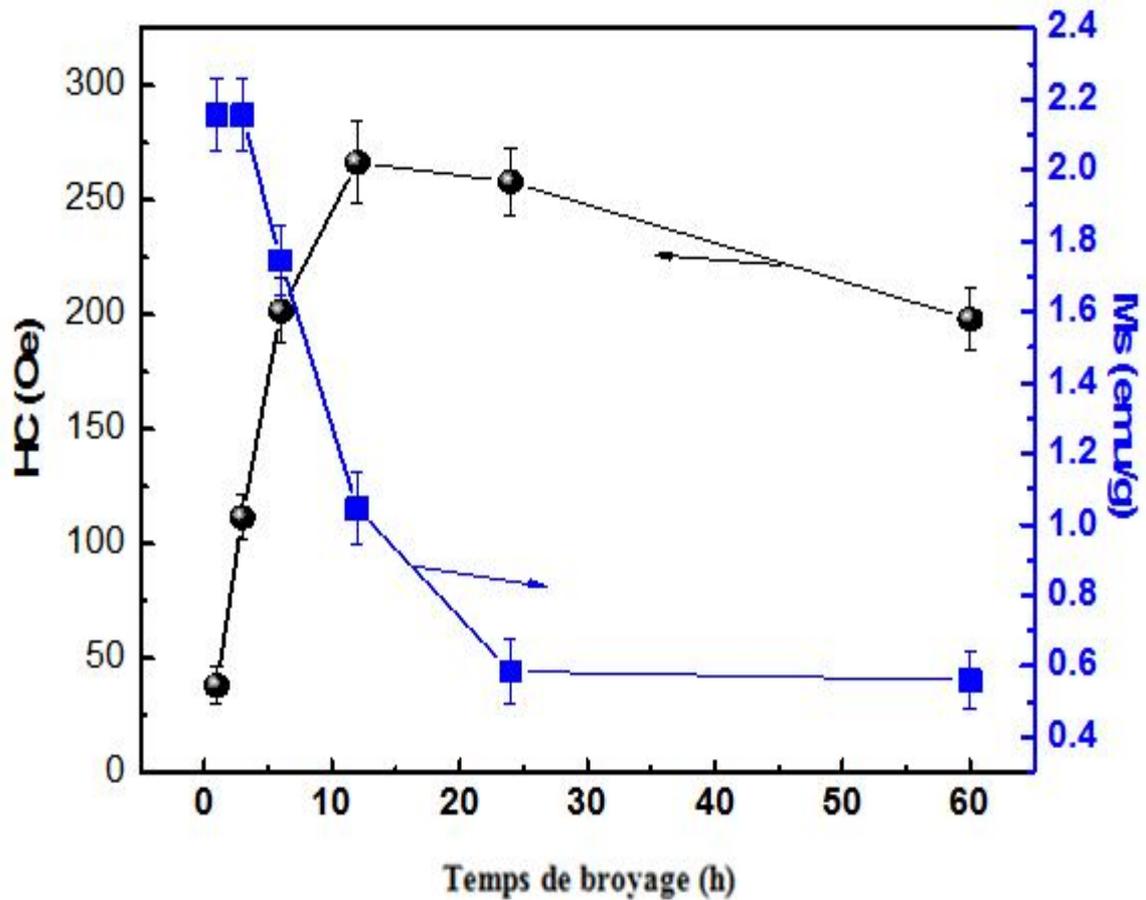


Figure 3.16: La variation du champ coercitif H_c et l'aimantation à saturation M_s du ZnO dopé au fer (1%) en fonction du temps de broyage

3.2.3.4 Aimantation rémanente M_r

Le matériau ferromagnétique lorsqu'il est magnétisé dans un sens, il garde cette aimantation quand le champ magnétique est nul ($H=0$). Quand le champ excitateur H appliqué sur le matériau décroît est atteint une valeur nulle, la réorganisation des domaines ferromagnétiques n'est pas instantanée et pour la valeur de $H=0$, le matériau possède une aimantation appelée rémanente, c'est-à-dire une aimantation rémanente qui représente la résistance du matériau à la désaimantation. La variation de M_r en fonction du temps de broyage de notre matériau est présentée sur la figure 3.17.

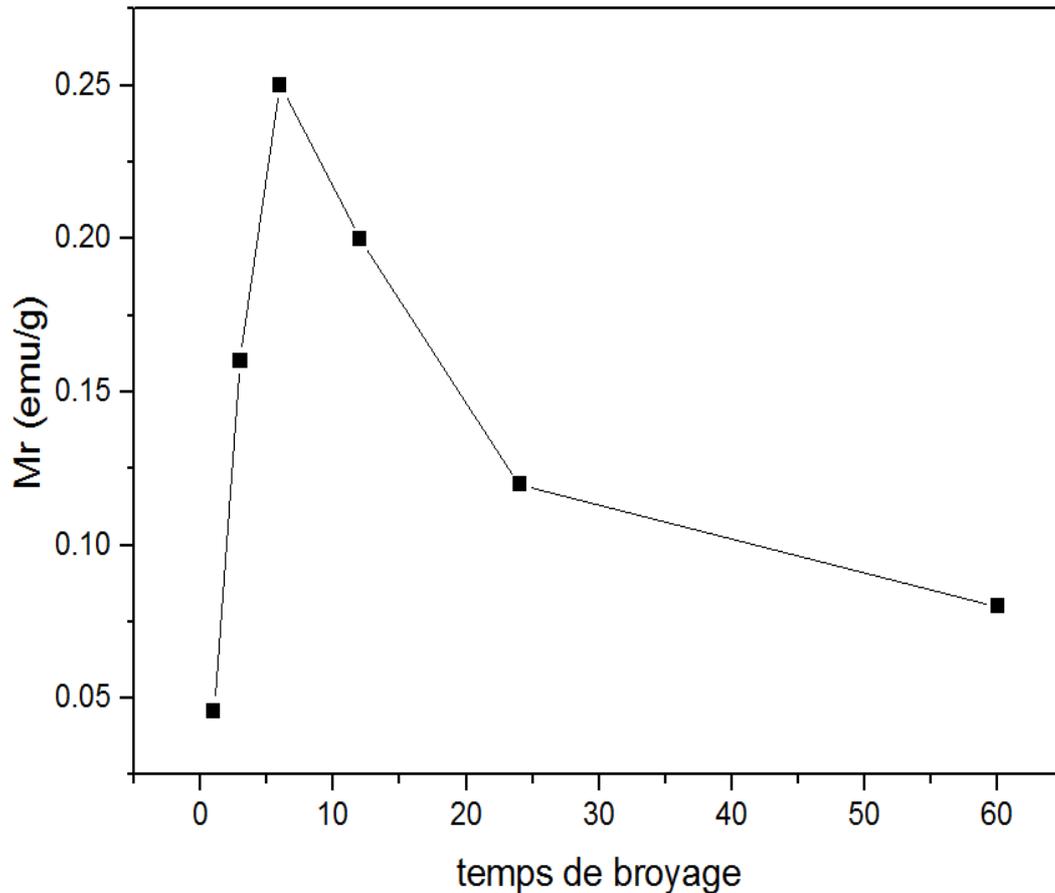


Figure 3.17: La variation de l'aimantation rémanente M_r du ZnO dopé au fer (1%) en fonction du temps de broyage

Il est observé deux stades :

-Stade (0h-5h): L'augmentation de l'aimantation rémanente pour le temps de broyage (0h-5h) est probablement due à l'introduction et la dissolution des atomes de fer dans la poudre de ZnO ce qui a provoqué un accroissement de la pression dans la poudre de ZnO.

-Stade (5h-60h): On remarque une diminution de l'aimantation rémanente, c'est-à-dire, quand il y a une saturation, un effet inverse se manifeste, c'est-à-dire une diminution de l'aimantation rémanente en fonction du temps de broyage. Cette diminution de l'aimantation rémanente M_r en fonction de l'augmentation du temps de broyage

(5h-60h) attribue et engendre des contraintes internes due aux différents défauts cristallins comme les lacunes, les interstices, les dislocations et l'augmentation des nombres et d'épaisseur des joints de grains qui altèrent le mouvement des parois des domaines magnétiques.

3.3 Conclusion

Pour résumer, la taille des cristallites est réduite à l'échelle du nanomètre (~ 20 nm). La formation d'une structure hexagonale de ZnO avec des constantes de réseau ($a = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,20 \text{ \AA}$) a été trouvée. La phase ZnO hexagonal est restée inchangée après l'incorporation de Fe dans la matrice de ZnO. Après 1 h de broyage, les phases suivantes: Fe₃O₄, Fe, Zn et ZnO ont été obtenues. Le dopant (fer) est sans effet sur la morphologie des particules. Des cycles d'hystérésis obtenus à température ambiante pour différents temps de broyage (1h, 3h, 6h, 12h, 24h, 60h).

Le champ coercitif H_c augmente de 38 Oe après 1h de broyage jusqu'à 258 Oe après 24 h de broyage, puis reste presque constant pour des temps plus longs. La réduction de la taille des grains favorise la formation de monodomains magnétiques qui sont plus difficiles à orienter à cause de la présence de la phase ZnO qui agit comme un obstacle supplémentaire au mouvement des parois des domaines magnétiques.

De plus, l'affinement structural et la formation de solution solide ZnO (Fe) contribuent à l'augmentation de la coercivité, ainsi la diminution de l'aimantation de saturation peut être due à l'augmentation de la densité des joints de grains et/ou à la dissolution importante du Fe dans le réseau cristallin du ZnO. Également la diminution de l'aimantation à saturation peut être due à l'inhomogénéité/désordre. L'affinement microstructural entraîne une diminution de l'anisotropie magnéto cristalline ce qui favorise une rotation facile du vecteur magnétique.

L'évolution de l'aimantation rémanente présente deux stades, une augmentation au début de broyage mécanique (0h-5h) suivie d'une diminution entre (5h-60h). L'augmentation de l'aimantation rémanente pour le temps de broyage (0h-5h) est probablement due à l'introduction et la dissolution des atomes de fer dans la poudre de ZnO ce qui a provoqué un accroissement de la pression dans la poudre de ZnO.

Dans le cas de la diminution de la magnétisation rémanente M_r , la diminution de la magnétisation rémanente M_r en fonction de l'augmentation de la durée de broyage (5h-60h) attribue et génère des contraintes internes dues aux différents défauts cristallins.

Références

- [1] Costa, M.E.V., and Baptista, J.L., (1993) 'Characteristics of zinc oxide powders precipitated in the presence of alcohols and amines', *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol 11, No. 4, pp.275-281.
- [2] Ma, Q. B., Ye, Z. Z., He, H. P., Zhu, L.P., Huang, J.Y., Zhang, Y. Z., and Zhao, B. H., (2008) 'Influence of annealing temperature on the properties of transparent conductive and near-infrared reflective ZnO:Ga films', *Scripta Materialia*, vol. 58, No. 1, pp.21-24.
- [3] Piamba, J.F., Paz, J.C., Ligia, E. Z., Pérez Alcázar, G.A., (2012) 'Study of Fe-doped ZnO by Mechanical Alloying', *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* Vol. 25, N° 7, pp.2223-2226.
- [4] Ghosh, R., Paul, G.K., Basak, D., (2005) 'Effect of thermal annealing treatment on structural, electrical and optical properties of transparent sol-gel ZnO thin films', *Mater. Res. Bull.*, Vol 40, N°11, pp.1905–1914.
- [5] Zhengwu Jin, Fukumura T., Kawasaki M., Ando K., Saito H., Sekiguchi, T., Yoo, Y.Z., Murakami M., Matsumoto Y., Hasegawa, T., and H. Koinuma, (2001) *Appl.Phys.Lett.*78, pp3824.
- [6] Kitano, M., and Shiojiri, M., (1997) 'Benard convection ZnO/resin lacquer coating—a new approach to electrostatic dissipative coating', *Powder Technology*, vol. 93, No. 3, pp.267–273.
- [7] Hamminga, G.M., Mul, G. and Moulijn, J.A. (2004) 'Real-time in situ ATR-FTIR analysis of the liquid phase hydrogenation of -butyrolactone over Cu-ZnO catalysts: a mechanistic study by varying lactone ring size', *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 59, Nos. 22–23. p.5479.
- [8] Curridal, M.L., Comparelli, R., Cozzli, P.D., Mascolo, G. and Agostiano, A. (2003) 'Colloidal oxide nanoparticles for the photocatalytic degradation of organic dye', *Mater. Sci. Eng. C*, Vol. 23, pp.285–289.
- [9] Fotou, G.P. and Pratsinis, S.E. (1996) 'Photocatalytic destruction of phenol and salicylic acid with aerosol-made and commercial titania powders', *Chem. Eng. Commun.*, Vol. 151, p.251.
- [10] Liu, C.P., and Jeng, G.R., (2009) 'Properties of aluminum doped zinc oxide materials and sputtering thin films', *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 468, pp.343–349.

- [11] Look, D.C. (2001) 'Recent advances in ZnO materials and devices', *Materials Science and Engineering B*, Vol. 80, pp.383–387.
- [12] Look, D.C., (2006) 'Progress in ZnO materials and devices', *Journal of Electronic Materials* Vol. 35, pp.1299–1305.
- [13] Han S. J., Song, J. W., Yang, C.H., Park, S. H., Park, J.H., Jeong, Y. H., Rhie, K. W., (2002), 'A key to room-temperature ferromagnetism in Fe-doped ZnO: Cu', *Appl Phys Lett*. Vol 81, pp.4212–4214.
- [14] Ahn, G.Y., Park, S.I., Kim, S.J., Lee, B.W., Kim, C.S., (2005) 'Preparation of Fe-doped ZnO ferromagnetic semiconductor by sol-gel method with hydrogen treatment', *IEEE Trans. Mag.* Vol. 41, No 10, pp.2730 - 2732.
- [15] L. Lutterotti, Maud program, 2000, CPD. Newsletter (IUCr) 24.
- [16] Y. Morinaga, and K. Sakuragi, N. Fujimura and T. Ito, *Journal of Crystal Growth*, 174, (1997) 691.
- [17] International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00-036-1451.
- [18] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.
- [19] Herzer G., (1997) 'Nanocrystalline soft magnetic alloys, *Handbook of magnetic materials*', Vol. 10, edited by K. H. J. Buschow pp.415-462.
- [20] Herzer,G.,(1990) 'Grain Size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets', *IEEE Trans.Magn.* Vol.26, pp.1397-1402.
- [21] Herzer,G.,(1995) 'Soft magnetic nanocrystalline materials', *Scr. Mater.* Vol.33, pp.1741-1756.
- [22] Yadav, T.P., Yadav, R.M. and Singh, D.P. (2012) 'Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites', *Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 2, No. 3, pp.22–48.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse est l'élaboration et la caractérisation des nanostructures de ZnO dopé au fer (1% Fe). La technique d'élaboration utilisée est la mécano-synthèse, c'est une technique efficace et simple pour produire des poudres nanocristallines et de donner la possibilité d'obtenir des quantités importantes de nano-poudres ultrafines de ZnO dopé au Fe. Ces nanostructures ont été caractérisées par différentes méthodes de caractérisations : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude des propriétés structurales et microstructurales, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour déterminer la morphologie et la microstructure et le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) pour étudier les propriétés magnétiques.

La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) a montré que la poudre de ZnO pur présentait une structure cristalline hexagonale ayant un groupe spatial $P6_3mc$ de ZnO, mais avec l'introduction de 1% de Fe dans la poudre de ZnO broyé, la phase de ZnO hexagonale est restée inchangée, alors que les paramètres de la microstructure ont été soumis à des variations importantes en raison de l'introduction de 1% Fe atomes dans la matrice hexagonale ZnO pour remplacer ceux de l'oxygène, la taille des cristallites et la microdéformation s'avèrent fonction du temps de broyage.

Les constantes de réseau ($a = 3.25\text{\AA}$ et $c = 5.20\text{\AA}$) déterminées par affinement de Rietveld avec l'axe c d'orientation préférentielle, la taille des cristallites des échantillons a été estimée à environ 20 nm. Le diffractogramme des rayons X montre une orientation préférentielle des grains dans le plan (101) perpendiculaire à l'axe c du réseau hexagonal du ZnO, ce qui confirme que la structure est une structure wurtzite. Le pic principal (101) correspondant à un angle de 2θ d'environ 37° . Ce pic diminue progressivement y compris les autres pics avec l'augmentation du temps de broyage.

De plus la caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) à pu déterminer la morphologie et la microstructure et elle a mis en évidence certains effets dus au changement provoqué par le broyage mécanique (la taille des cristallites, les paramètres cristallins, les microcontaminants etc).

La caractérisation par magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) a été utilisée pour étudier les propriétés magnétiques de ces poudres ou ils a été montré des cycles

d'hystérésis obtenus à température ambiante pour différents temps de broyage (1h, 3h, 6h, 12h, 24h, 60h), ainsi il a été montré que la distribution et l'environnement local du dopant (Fe) ont un effet significatif sur la structure magnétique, dans cette partie de caractérisation, on a remarqué que H_c augmente de 38 Oe après 1h de broyage jusqu'à 258 Oe après 24 h de broyage, puis reste presque constant pour des temps plus longs. Autre constatation dans cette partie magnétique, c'est la réduction de la taille des grains qui favorise la formation de mono domaines magnétiques qui sont plus difficiles à orienter à cause de la présence de la phase ZnO qui agit comme un obstacle supplémentaire au mouvement des parois des domaines magnétiques, aussi l'affinement structural et la formation de solution solide ZnO(Fe) contribuent à l'augmentation de la coercivité.

De plus on a pu constater que la diminution de l'aimantation de saturation peut être due à l'augmentation de la densité des joints de grains et/ou à la dissolution importante de Fe dans le réseau cristallin du ZnO, ainsi cette diminution de l'aimantation à saturation peut être due à l'inhomogénéité/désordre, en plus l'affinement microstructural entraîne une diminution de l'anisotropie magnéto cristalline ce qui favorise une rotation facile du vecteur magnétique.

Autre constatation, c'est l'évolution de l'aimantation rémanente, cette aimantation rémanente a présenté deux stades, une augmentation au début de broyage mécanique (0h-5h) suivie d'une diminution entre (5h-60h). En ce qui concerne l'augmentation de l'aimantation rémanente pour le temps de broyage (0h-5h) est probablement due à l'introduction et la dissolution des atomes de fer dans la poudre de ZnO ce qui a provoqué un accroissement de la pression dans la poudre de ZnO, par conséquent la diminution de la magnétisation rémanente M_r en fonction de l'augmentation de la durée de broyage (5h-60h) attribue et génère des contraintes internes dues aux différents défauts cristallins.