

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمار تليجي بالاغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم: علوم المادة

Département : Science de la Matière

**MEMOIRE DE MASTER**

**Domaine:** Sciences de la Matière  
**Filière :** *Physique Des Matériaux*  
**Option :** *Physique des Matériaux – couches minces*

Présenté par  
Mlle. DAIBOUN SAHEL Amira

**THEME**

---

**Élaboration et caractérisation des poudres ZnO dopées par les éléments  
Sn, In et Sb**

---

*Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de :*

Mr. TAOUTI Mohamed Ben Abdallah	MCA	Président
Mlle. MOUATTAH Dalila	MAA	Examineur
Mr. GUIBADJ Abdenacer	MCA	Encadreur

*Promotion 2015/2016*

# *Dédicaces*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; ma mère Salîha que j'adore.*

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et Source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, à toi mon père Rachid.*

*A la mémoire de mes grands-pères maternelle Qui ont été toujours dans mon esprit et dans mon cœur, je vous dédie aujourd'hui ma réussite. Que Dieu vous accueille dans son éternel paradis.*

*A mes frères : Housseem et Zakaria. Et à mes sœurs : Nabîla, Fani et Zakîa.*

*A mes chers oncles : Hamid, Morad et Wahab.*

*A mon cher ami Nasro, Merci pour ton amitié. Tu étais toujours là pour me soutenir, m'aider et m'écouter. Que Dieu te protège et que notre amitié reste à jamais. ...*

*Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnée durant mon chemin d'études supérieures, mes amis : Karima, Safia, Zineb et Fatima.*

*À tous les étudiants de physique et de chimie de Laghouat.*

*A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer ...*

*Amira*

# Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'université de Amar Thelidji Laghouat, au sein du laboratoire Physico-Chimie des Matériaux (LPCM).

Je tiens à remercier sincèrement et profondément en Premier lieu mon Dieux « Allah » Qui nous donne la vie.

Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur GUIBADJ Abdenacer, MCA à l'Université Amar Thelidji Laghouat, pour avoir accepté l'encadrement de ce travail. Ce dernier qui n'aurait pu voir la lumière sans sa disponibilité, malgré son calendrier trop chargé. Je lui dis merci pour ses encouragements, ses remarques, ses conseils et les nombreuses discussions fructueuses qui m'ont toujours été très précieuses.

J'ai eu de la chance de travailler avec Mlle. TOUMIAT Karima et d'apprendre de lui énormément de choses, qu'elle accepte ici ma profonde reconnaissance. Sa érudition scientifique, sa comportement attachant et sa générosité ont été de beaucoup dans l'aboutissement de ce travail.

Je tiens à remercier, Dr. TAOUTI Mohamed Ben Abdallah, Chef de département de génie de procédé à l'Université Amar Thelidji Laghouat d'avoir accepté la présidence du jury.

Je remercie Mlle. MOUATAH Dalila, MAA à l'Université Amar Thelidji Laghouat de m'avoir fait l'honneur accepté d'examiner mon travail.

Je tiens également à remercier Dr.Saidat Abou bakar, MCA à l'Université Amar Thelidji Laghouat qui m'a bien accueilli dans son laboratoire physico-chimie des matériaux.

## Résumé :

Ce travail est une étude des propriétés structurales, propriétés optiques et propriétés électriques des poudres de l'Oxyde de Zinc, qui ouvrent les portes à des applications importantes et prometteuses aux poudres de l'oxyde de zinc. Dans cette étude, On a préparé les poudres d'oxyde de zinc pur et dopé au les éléments In, Sb et Sn en utilisant la méthode chimie douce, qui est une méthode simple, non coûteuse et facile à mettre en œuvre. Les poudres obtenues ont été caractérisées par La spectroscopie Infrarouge FT-IR et diffraction du rayon X.

**Les mots clés :** ZnO - ZnO dopé à l'In - ZnO dopé au Sn - ZnO dopé au Sb – DRX - FTIR

## ملخص :

هذا العمل هو دراسة الخصائص الهيكلية البصرية والكهربائية من مسحوق أكسيد الزنك، والتي فتحت الأبواب لتطبيقات هامة و واعدة لمسحوق أكسيد الزنك. في هذه الدراسة، تم إعداد مسحوق أكسيد الزنك النقي و أكسيد الزنك المخدر بال **In**، مسحوق الزنك المخدر بال **Sb** و مسحوق الزنك المخدر بال **Sn** باستخدام طريقة الكيمياء البسيطة، وهي بسيطة وغير مكلفة وسهلة التنفيذ. تم إستعمال التوصيف بواسطة الأشعة تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية للمساحيق المتحصل عليها.

**الكلمات المفتاحية:** أكسيد الزنك – أكسيد الزنك المخدر بال **In** – أكسيد الزنك المخدر بال **Sb** – أكسيد الزنك المخدر بال **Sn** – الأشعة تحت الحمراء – الأشعة السينية.

## Abstract :

This work is a study of the structural properties, optical properties and electrical properties of the powders of Zinc Oxide, which open the doors to important and promising applications to the powders of zinc oxide. In this study, we has prepared powders of oxide of zinc pure, ZnO doped In, Zno doped Sb and ZnO doped Sn by using the method soft chemistry, which is a simple method, nonexpensive and easy to implement. The powders obtained were characterized by Infra-red spectroscopy FT-IR and diffraction of the X-ray.

**Keywords :** ZnO – ZnO doped In – ZnO doped Sb – ZnO doped Sn – XRD – FTIR.

## Sommaire

<b>Remerciement</b>		
<b>Liste des Figures</b>		
<b>Liste des Tableaux</b>		
<b>Introduction Générale</b>		<b>1</b>
<b>Références</b>		<b>3</b>
<b>Chapitre I : Etat d'art sur l'oxyde de zinc</b>		
<b>I.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>6</b>
<b>I.2</b>	<b>Oxyde de Zinc</b>	<b>6</b>
<b>I.3</b>	<b>Quelques propriétés de l'oxyde de zinc</b>	<b>9</b>
<b>I.3.1</b>	Propriétés cristallographiques de ZnO	<b>9</b>
<b>I.3.2</b>	Structure électronique de bande	<b>11</b>
<b>I.3.3</b>	Propriétés optiques de ZnO	<b>12</b>
<b>I.3.4</b>	Propriétés de luminescence de ZnO	<b>14</b>
<b>I.3.5</b>	Propriétés chimiques et catalytiques de ZnO	<b>15</b>
<b>I.3.6</b>	Propriétés électriques de ZnO	<b>16</b>
<b>I.3.7</b>	propriétés mécaniques	<b>17</b>
<b>I.4</b>	<b>Applications de l'oxyde de zinc</b>	<b>17</b>
<b>I.4.1</b>	Utilisation de poudre de ZnO	<b>17</b>
<b>I.4.2</b>	Les applications du ZnO en couches minces	<b>17</b>
<b>I.4.2.1</b>	Application aux photopiles solaires	<b>18</b>
<b>I.4.2.2</b>	Applications optoélectroniques	<b>20</b>
<b>I.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>20</b>
	<b>Références</b>	<b>21</b>
<b>Chapitre II : Méthodes d'élaboration et de caractérisation</b>		
<b>II.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>26</b>
<b>II.2</b>	<b>Méthode d'Elaboration de ZnO</b>	<b>26</b>
<b>II.2.1</b>	Quelques Méthodes d'Elaboration de ZnO	<b>26</b>
<b>II.2.1.a</b>	La Chimie douce	<b>26</b>

# Tables des Matières

<b>II.2.1.b</b>	Chimie douce à précurseurs solides	<b>27</b>
<b>II.2.2</b>	Elaboration de poudres de ZnO pur et dopées	<b>29</b>
<b>II.2.2.a</b>	Produit chimiques	<b>29</b>
<b>II.2.2.b</b>	Les différents protocoles d'élaboration	<b>31</b>
<b>II.3</b>	<b>Techniques de caractérisation de ZnO</b>	<b>33</b>
<b>II.3.1</b>	Caractérisation des propriétés structurales	<b>33</b>
<b>II.3.1.a</b>	Diffraction des rayons X	<b>33</b>
<b>II.3.1.b</b>	Détermination de la taille des grains	<b>35</b>
<b>II.3.1.c</b>	Evaluation des contraintes	<b>35</b>
<b>II.3.2</b>	La spectroscopie Infrarouge (IR)	<b>36</b>
<b>II.3.2.a</b>	Principe de la spectroscopie Infrarouge (IR)	<b>36</b>
<b>II.3.2.b</b>	Mode d'opérateur	<b>37</b>
<b>II.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>38</b>
	<b>Références</b>	<b>39</b>
<b>Chapitre III : Résultats et Discussion</b>		
<b>III.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>41</b>
<b>III.2</b>	<b>Élaboration Les différentes composé à base Zn</b>	<b>41</b>
<b>III.2.1</b>	L'oxyde de zinc pur	<b>41</b>
<b>III.2.2</b>	L'oxyde de zinc dopé au Sn	<b>41</b>
<b>III.2.3</b>	L'oxyde de zinc dopé par Sb	<b>42</b>
<b>III.2.4</b>	L'oxyde de zinc dopé par In	<b>43</b>
<b>III.3</b>	<b>Analyse des spectres de FTIR</b>	<b>43</b>
<b>III.3.1</b>	Spectres ZnO pur	<b>43</b>
<b>III.3.2</b>	Spectres de l'oxyde de Zinc dopé à l'In	<b>44</b>
<b>III.3.3</b>	Spectres de l'oxyde de Zinc dopé au Sb	<b>45</b>
<b>III.3.4</b>	Spectres de l'oxyde de Zinc dopé au Sn	<b>46</b>
<b>III.3.5</b>	Les différents spectres L'oxyde de Zinc pur et dopés avant et après recuit	<b>47</b>
<b>III.4</b>	<b>Analyses des diffractogrammes de rayons X</b>	<b>48</b>

# Tables des Matières

<b>III.4.1</b>	L'oxyde de zinc pur	<b>48</b>
<b>III.4.2</b>	L'oxyde de Zinc dopé à l'In	<b>49</b>
<b>III.4.3</b>	L'oxyde de Zinc dopé au Sb	<b>50</b>
<b>III.4.4</b>	L'oxyde de Zinc dopé au Sn	<b>51</b>
<b>III.4.5</b>	L'oxyde de Zinc pur et dopé avant recuit	<b>52</b>
<b>III.4.6</b>	L'oxyde de Zinc pur et dopé après recuit	<b>53</b>
<b>III.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>54</b>
	<b>Références</b>	<b>55</b>
<b>Conclusion Générale</b>		<b>56</b>
<b>Résumé</b>		

## Liste des Figures

<b>Figure I.1</b> : Schéma de la maille élémentaire la structure wurtzite de ZnO	<b>10</b>
<b>Figure I.2</b> : Diagramme de bande de la structure ZnO de type wurtzite.	<b>11</b>
<b>Figure I.3</b> : Courbe de dispersion des indices de réfraction.	<b>14</b>
<b>Figure I.4</b> : Énergie de liaison de l'exciton (libre) pour les SC III-V et II-VI ( $m_h^* > m_e^*$ )	<b>15</b>
<b>Figure I.5</b> : Coupe d'une photopile solaire.	<b>19</b>
<b>Figure II.1</b> : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.	<b>33</b>
<b>Figure II.2</b> : Diffractomètre de marque Philips X'Pert diffractomètre.	<b>35</b>
<b>Figure II.3</b> : Spectromètre Infrarouge.	<b>37</b>
<b>Figure III.1</b> : Images de la poudre <b>ZnO</b> avant traitement thermique.	<b>41</b>
<b>Figures III.2</b> : images de la poudre de <b>ZnO : Sn</b> la méthode filtrage.	<b>41</b>
<b>Figure III.3</b> : l'image de la couleur de la poudre <b>ZnO dopé au Sb</b> .	<b>42</b>
<b>Figure III.4</b> : Image du précipité blanc de <b>ZnO</b> dopé à l' <b>In</b> .	<b>43</b>
<b>Figure III.5</b> : Les spectres FTIR de <b>ZnO</b> pur avant et après recuit.	<b>44</b>
<b>Figure III.6</b> : Les spectres FTIR de <b>ZnO dopé à l'In</b> avant et après recuit	<b>44</b>
<b>Figure III.7</b> : Les spectres FTIR de <b>ZnO dopé au Sb</b> avant et après recuit	<b>45</b>
<b>Figure III.8</b> : Les spectres FTIR de <b>ZnO dopé au Sn</b> avant et après recuit	<b>46</b>
<b>Figure III.9</b> : les Spectres FTIR de <b>ZnO</b> avant recuit	<b>47</b>
<b>Figure III.10</b> : Les spectres FTIR de <b>ZnO</b> après recuit	<b>47</b>
<b>Figure III.11</b> : Spectre DRX de <b>ZnO</b> pur avant et après recuit	<b>48</b>
<b>Figure III.12</b> : Les spectres DRX de <b>ZnO dopé à l'In</b> avant et après recuit	<b>49</b>
<b>Figure III.13</b> : Les spectres DRX de <b>ZnO dopé au Sb</b> avant et après recuit.	<b>50</b>
<b>Figure III.14</b> : Les spectres DRX de <b>ZnO dopé au Sn</b> avant et après recuit	<b>51</b>
<b>Figure III.15</b> : Les spectres DRX avant recuit.	<b>52</b>
<b>Figure III.16</b> : Les spectres DRX après recuit.	<b>53</b>

# Liste des Tableaux

## Listes des tableaux

<b>Tableau I.1 :</b>	Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.	<b>10</b>
<b>Tableau I.2 :</b>	Comparaison du gap de différents SC couramment utilisés dans l'industrie de la microélectronique	<b>12</b>

# Introduction Générale

## Introduction Générale :

Les oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCO) sont des matériaux remarquables dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique [1].

L'oxyde de zinc ZnO est un matériau semiconducteur faisant partie de cette famille de TCO, il présente des propriétés électroniques, électriques et optiques intéressantes pour les applications optoélectronique notamment dans le domaine photovoltaïque. La bande interdite est de nature directe, la valeur de sa largeur varie de 3.3 eV à 3.4 eV et une énergie de liaison excitonique de 60 meV [2]. Est un matériau non-toxique et se produit dans de nombreuses formes telles que massif, poudre, couches minces, nanofils, nanotubes, etc ..

En outre, les couches minces du ZnO sont largement étudiées car elles peuvent être synthétisées sur différents substrats. Ces couches sont transparentes dans la région visible. Selon le procédé spécifique de croissance, les couches minces du ZnO peuvent avoir des résistivités électriques largement variées entre  $10^{-4}$ - $10^{12}$   $\Omega$  cm [3,4]. Ces films ont été utilisés dans plusieurs domaines électroniques et optoélectroniques tels que : capteurs à gaz conducteurs [5], les diodes électroluminescentes [6], réacteurs photocatalytiques [7] les fenêtres optiques dans les cellules solaires [8].

La finalité de ce travail repose sur l'étude des propriétés structurales des poudres de ZnO pur et dopé avec L'Indium, l'Etain et l'Antimoine. Les poudres de ZnO sont préparées par la méthode de chimie douce. Cette méthode est simple à mettre en œuvre, non coûteuse, elle est basée sur des réactions chimiques. Elle nous a permis d'obtenir des poudres homogènes et assez fines.

Le manuscrit s'articule en trois chapitres : Dans le premier chapitre on a exposé les résultats d'une recherche bibliographique exclusivement dirigée vers l'étude des principales propriétés (cristallographiques, électriques, optiques, piézoélectriques, mécaniques, chimique et catalytiques) de ZnO. Ce chapitre est terminé en évoquant quelques applications très intéressantes de ZnO sous forme de couche mince et de poudre.

Dans le deuxième chapitre on a énuméré quelques méthodes d'élaboration des poudres ZnO, en détaillant la méthode de chimie douce, adopté dans ce travail pour la préparation des

## INTRODUCTION GENERALE

poudres de ZnO pur et dopé au In, Sb et Sn. Dans la deuxième partie du chapitre, on a cité les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.

Le troisième chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurales des poudres de ZnO pur et dopé, Pour cela deux techniques ont été utilisées, Le premier est la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et la deuxième la diffraction des rayons X.

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

## Références de l'Introduction Générale :

- [1] A. Hafdallah, F. Ynineb, W. Daranféd, N. Ataf et M.S. Aida, Revue « Nature & Technologie ». n° 06/Janvier 2012. Pages 25 à 27.
- [2] S. Benramache, B. Benhaoua, Superlattices and Microstructures 52 (2012) 807-815.
- [3] K. Baedeker, Ann. Phys. 22 (1907) 749.
- [4] J.T. Littleton, US Patent, 2118795 (1938).
- [5] S. Wei, J. Lian, H. Wu, Materials Characterization 61 (2010) 1239 – 1244.
- [6] L. Castaneda, A. Maldonado, A.E. Morales et al. Materials Science in Semiconductor Processing 14 (2011) 114–119.
- [7] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwale, Journal of Physics and Chemistry of Solids 66 (2005) 1779–1782.
- [8] S. Rani, P. Suri, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, Solar Energy Materials & Solar Cells 92 (2008) 1639–1645.

# Chapitre I

**Etat d'art sur l'oxyde de zinc**

## I.1. Introduction

Ce chapitre est consacré sur un rappel bibliographique de l'oxyde de zinc et ses propriétés comme sa cristallisation, optiques, physique,...) et on clôture ce paragraphe par les applications de l'oxyde de zinc.

## I.2. Oxyde de zinc

En 1997 Mrs M. Singbal et al ont travaillé sur la Synthèse de ZnO en nanoparticules pour des applications VARISTOR à l'aide de la substitution du Zn par pulvérisation en microémulsion. Ils ont montré que la tension critique de la varistance est liée à la taille de grain, qui est aussi liée à la taille des particules de ZnO. Les plus petites particules de ZnO conduisent à une plus grande taille de grains, ce qui abaisse la tension critique. [1]

En 1999 Mrs B. Szyszka a travaillé sur les films transparents et conducteurs aluminium dopé à l'oxyde de zincs préparés par pulvérisation magnétron réactive à moyenne fréquence. Ils ont étudié des films d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium d'environ 500 nm d'épaisseur ont été préparés par réaction à moyenne fréquence. Les propriétés optiques, électriques et structurales de ces films étaient étudié par spectroscopie optique (UV-VIS-NIR), diffraction des rayons X, microscopie à force atomique, la mobilité Hall et conductivité [2].

En 2009 Mrs K. Prasad et al ont élaboré des nanoparticules de ZnO puis ils ont étudié d'adsorption. Où ils ont remarqué que la maille les nanoparticules de ZnO a une structure hexagonale. Ceci a été confirmé en analysant diffractogramme de rayons X [3].

En 2013 Mrs ILYAS Abdul-Mojeed et al ont élaboré des nanopoudres de ZnO. La synthèse de ZnO a été réalisée à partir de chlorure de zinc en utilisant de l'hydroxyde de sodium comme agent de précipitation. L'analyse structurale et les constantes optique ont été effectuée à l'aide du DRX et de la spectroscopie UV-VIS qui ont révèle une structure hexagonale dont la taille des cristaux de ~ 5,3689 nm et le pic d'absorption exciton que à 277 nm et 235 nm de longueur d'onde, respectivement [4].

En 2013 Mrs WANG Yiming et al ont analysé des poudres de ZnO par diffraction des rayons X, la microscopie électronique de transmission et la microscopie électronique de balayage où ils ont remarqué des poudres de ZnO sont des nanoparticules de grande pureté de ZnO de zincite qui sont synthétisés. Des expériences orthogonales ont été exécutées pour découvrir les conditions optimales pour un rendement optimal et la taille maximales. L'effet de la température sur la taille des nanoparticules de ZnO a été étudié. Où l'élévation de la température engendre de plus petits nanoparticules [5].

En 2013 Mrs Gnanasangeetha et al ont fait objet de recherche sur le thème « Un pot de synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc par l'intermédiaire chimique et Méthode verte » Cette étude rapporte l'exploit de l'extrait de feuille aqueuse de Coriandrum sativum comme agent écologique pour le motif de l'oxyde de zinc nanoparticulaire utilisant de l'acétate de zinc et de l'hydroxyde de sodium comme substitut pour la méthode chimique. Où les nanoparticules de ZnO ont trouvé une application fabuleuse dans la détection biomoléculaire, le diagnostic, la micro-électronique et de l'assainissement de l'eau [6].

En 2013 Dr. Lata V. Bhandarkar ont étudié le comportement structural et magnétique de ZnO dopé par Mn synthétisés par chimie douce. Ils ont trouvé que les nanocristallin 5% Mn ZnO dopé présentait un comportement magnétique intéressant qui est expliqué sur la base des interactions magnétiques entre intrinsèque cationique / anionique et extrinsèque (espèces chimisorbées) défauts avec des espèces locales adsorbé paramagnétiques dans le nanocristallin secondaire de phase **DCS–ZnMnO<sub>3-δ</sub>** [7].

En 2013 P. Mitra et al ont Caractérisé la structurale et la morphologique des films minces de ZnO synthétisés par SILAR. L'oxyde de zinc (ZnO) films minces est déposé sur des substrats en verre du complexe d'ammonium en tant que précurseur de zingage cationique suivant SILAR, ont été utilisées pour les études de microstructure détaillées des films enduits. Une comparaison des propriétés physiques des films a été déposée à partir de celles d'autres complexes de zinc comme précurseur cationique [8].

En 2015 K. Baba et al ont synthétisé des films minces de ZnO et dopés en Al (ZnO : Al) déposées par pulvérisation plasma. L'effet du temps de croissance et du dopage Al sur la microstructure et ainsi que les propriétés optique et électrique ont été étudié ou ces films ont été déposés sur le substrat en verre à 200°C par la technique de pulvérisation de plasma en utilisant une solution aqueuse de nitrate de zinc et de nitrate d'aluminium [9].

En 2015 K. Umar et al ont synthétisé et caractérisé ZnO dopé à Mo et à Mn pour l'activité photocatalytique pour la décoloration de différents colorants chromophores. Cette présente recherche de la synthèse a utilisé la technique du sol-gel pour élaborer des nanoparticules de ZnO non dopés et dopés. La nature cristalline de ZnO non dopé et dopé est déduite de l'analyse des diffractogramme de DRX. Les images MEB de ZnO non dopé a montré une forme irrégulière alors dopé ZnO a montré une supra structure moléculaire avec l'analyse des spectres d'absorption de la surfaces rugueuse en UV a montré une évolution  $\lambda_{\text{Max}}$  vers une longueur d'onde avec l'augmentation de la concentration d'ions métalliques. L'activité photocatalytique des particules synthétisées (ZnO dopé avec Mo et Mn) ont indiqué que le ZnO avec une concentration de dopant de 0,60% Mo and 0,80% de Mn a montré l'activité photocatalytique plus élevée [10].

En 2015 H. Aydina et al ont étudié la synthèse et la caractérisation de films minces nanostructurés de ZnO non dopés et dopés par l'approche sol-gel. Ils ont étudié des films minces de ZnO dopé par Sn ont été préparés par sol-gel. Ils ont confirmé que les films minces ZnO sont polycristallins ayant une structure wurtzite hexagonale avec une orientation préférentielle (002) et que les constantes optique des films de ZnO ont été modifiés avec le dopage de Sn [11].

En 2015 Zhenting Zhao et al ont travaillé sur la synthèse et la caractérisation des microstructures de ZnO dopé au cobalt pour la détection de méthane. Ils ont étudié l'effet de la concentration de Co sur microstructures de ZnO les caractéristiques de détection de gaz, montrant que le dopage approprié de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pourrait améliorer considérablement les performances des dispositifs de détection à base ZnO [12].

En 2015 N. S. Rao et al ont synthétisé des nanopoudres de ZnO à partir de chlorure de zinc et de nitrate de zinc puis l'étude a été sur les propriétés structurale et optique. Cette synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc ont été élaboré par un procédé simple et efficace les coûts qui est la co-précipitation à partir de chlorure de zinc et le nitrate de zinc, respectivement. Ensuite ils ont étudié l'effet des précurseurs sur les propriétés structurales et optiques des nanoparticules de ZnO [13].

En 2015 A. Abdel-Galil et al ont étudié la Synthèse et la caractérisation de ZnO dopé Mn dilués magnétique les semi-conducteurs. Ils ont aussi synthétisé des nanoparticules ZnO non dopé et dopé au Mn en utilisant le procédé sol-gel à la température ambiante. Ils ont confirmé que des nanoparticules ZnO se cristallisent en phase hexagonale (type wurtzite) et une taille des grains est de l'ordre de 74 à 93 nm et ils ont conclure que le ZnO : Mn est un candidat prometteur pour leur utilisation dans les semi-conducteurs magnétiques dilués [14].

En 2015 Afzal Hussaina et al ont travaillé sur la synthèse de nanoparticules de ZnO et leur activité anticancéreuse améliorée où le rôle de ZnO en tant que support pour les médicaments. Dans cette recherche ils ont synthétisé et caractérisé ZnO NPs par un simple coût de précurseur organique efficace et biocompatible en utilisant la diffraction des rayons X, FESEM, MET, et la spectroscopie FTIR [15].

En 2016 W. Jing et al ont étudié l'effet des paramètres de gravure sur des nanotubes de ZnO qui ont synthétisés été à partir nanotiges de ZnO hydrothermique. Par la suite ils ont étudié alignement les nanotiges de ZnO par voie hydrothermique sur les spirales cylindriques en Au et gravées sélectivement dans nanotubes dans la solution NaOH. Les effets des paramètres de gravure sur les nanotubes de ZnO étudiés avec la période de décapage où la température et la concentration de gravure de NaOH est régulé [16].

En 2016 V. D. Mote et al ont travaillé sur les propriétés structurales, morphologiques, physiques et diélectriques des nano-cristaux de ZnO dopé au Mn synthétisés par le procédé sol-gel. Ils ont étudié des

nanocristaux ZnO pur et dopé au Mn préparées par le procédé sol-gel. Les résultats de XRD ont confirmé une seule phase avec la structure hexagonale (wurtzite) de cristal [17].

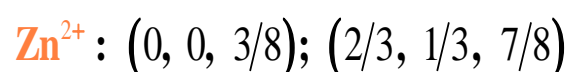
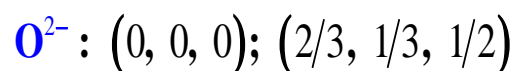
En 2016 D. Nguyen et al ont étudié les propriétés magnétiques des nanoparticules de ZnO dopé au C synthétisé par sol gel. Où ils ont conclure que le jumelage des nanoparticules de carbone dopé ZnO préparées par procédé sol-gel est bien rempli. La phase cristalline wurtzite est confirmée. Le ferromagnétisme dilué des matériaux est avérée. Ils ont démontré par des expériences des preuves claires pour la coexistence de différentes phases ferromagnétiques dans les matériaux. Deux températures de Curie de transition magnétique phase des matériaux conformément au jumelage des nanoparticules de ZnO aident à clarifier et d'unifier les origines actuellement déclarés du magnétisme dans les matériaux ZnO [18].

### I.3. Quelques propriétés de l'oxyde de zinc

Le ZnO est un semi-conducteur à large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristallins possédant des caractéristiques courant - tension non linéaires). Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme capteur de produit chimique dans les couches minces. Il possède aussi des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisée, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes ou encore comme matériel piézoélectrique [19].

#### I.3.1. Propriétés cristallographiques de ZnO

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline P63mc. Il se cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite ; La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :



Dans lequel les ions d'oxygènes  $\text{O}^{2-}$  sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc  $\text{Zn}^{2+}$  occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène.

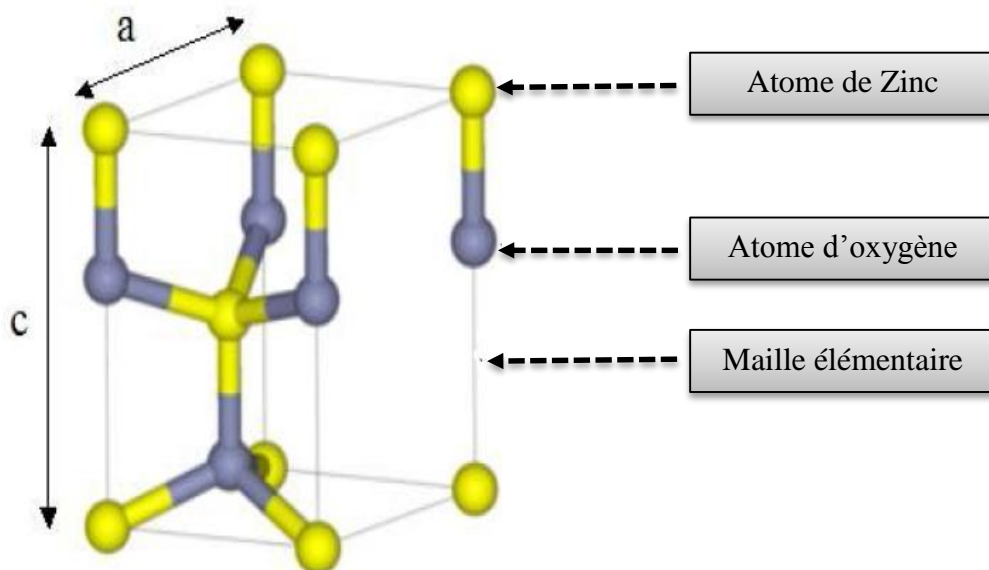


Figure [I.1] : Schéma de la maille élémentaire la structure wurtzite de ZnO.

Partant de ces positions particulières, il est donc possible de générer toutes les autres positions atomiques avec deux motifs ZnO par maille élémentaire et d'obtenir la structure cristallographique donné en figure I.1.

La masse volumique et les paramètres de maille de **ZnO** sont rapportés dans le tableau 1. Dans une structure wurtzite idéale, le rapport  $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1,633$ . L'écart entre cette valeur et la valeur observée expérimentalement est corrélé au caractère ionique de liaison entre les atomes d'oxygène et de zinc [20].

Tableau I.1 Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [21].

Réseau		Hexagonal Wurtzite	
Paramètres de maille		$a = 3,2499 \text{ \AA}$	$c/a = 1,6019$
		$c = 5,2060 \text{ \AA}$	
Distance entre $O^{2-}$ et $Zn^{2+}$ , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c	$d = 1,96 \text{ \AA}$
		Pour les trois autres	$d = 1,98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	$Zn \text{ neutre} = 1,31 \text{ \AA}$	$O \text{ neutre} = 0,66 \text{ \AA}$
	Liaison ionique	$Zn^{2+} = 0,60 \text{ \AA}$	$O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$	
		$O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$	

### I.3.2. Structure électronique de bande :

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



Les états  $2p$  de l'oxygène forment la bande de valence du **ZnO** et les états  $4s$  du Zn constituent la zone de conduction du semi-conducteur **ZnO**. La figure I.2 illustre l'allure de la structure de bande du **ZnO**. Il existe en réalité six bandes  $\Gamma$  résultantes des états  $2p$  de l'oxygène et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états  $4s$  du Zinc. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$ . La largeur de la bande interdite directe est de l'ordre de 3,3 eV.

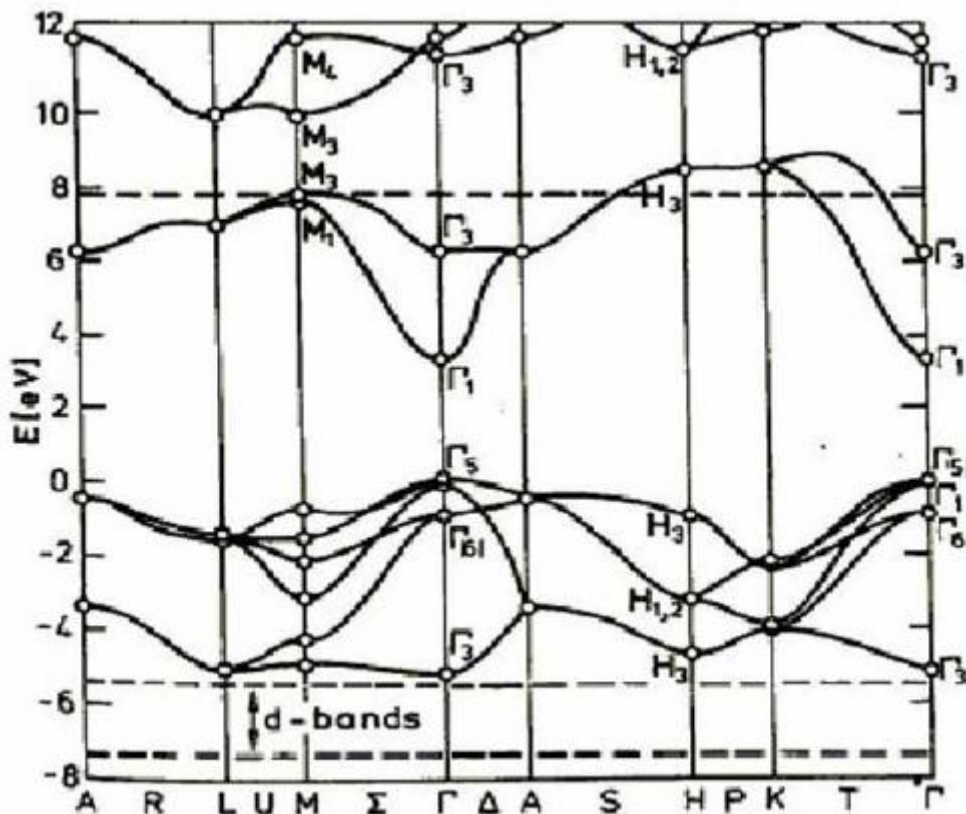


Figure [I.2] : Diagramme de bande de la structure ZnO de type wurtzite [22].

### I.3.3. Propriétés optiques de ZnO

La largeur de la bande interdite est de l'ordre de **3.37 eV**, supérieure à celle des semiconducteurs classiques (tableau I.2), c'est un paramètre fondamental pour les applications de type émission de lumière (diodes et lasers). Il est possible de modifier largement les propriétés de l'oxyde de zinc par dopage :

- ✓ Soit en s'écartant de la stœchiométrie **ZnO**, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [23].
- ✓ Soit en substituant les atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III:  $F^-$ ,  $Cl^-$  par exemple).

Le gap de ZnO dépend faiblement de la température  $T$  et est donné par la loi empirique [24] suivante :

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

$E_g(0)$  : Energie du gap à **0K**, qui est de l'ordre de **3,4392 eV**,  $T$  température en **K**,  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes :

$\alpha$ : est une constante de l'ordre de  **$5,70 \cdot 10^{-4}$  eV/K**.

$\beta$ : représente la température de Debye, de l'ordre de **420 K**).

**Tableau I.2:** Comparaison du gap de différents semi-conducteurs couramment utilisés dans l'industrie de la microélectronique [25]

Composé	Si	GaAs	ZnO	GaN
Energie du gap (eV) à 300k	1.12	1.41	3.37	3.20

La conductivité thermique de **ZnO** est relativement importante par rapport à celle des autres oxydes ( **$234 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$**  environ). De nombreux auteurs [26], ont trouvé que la conductivité augmente avec la température et pensent qu'elle résulte de l'augmentation du nombre d'électrons produits par l'ionisation d'atomes de zinc interstitiels.

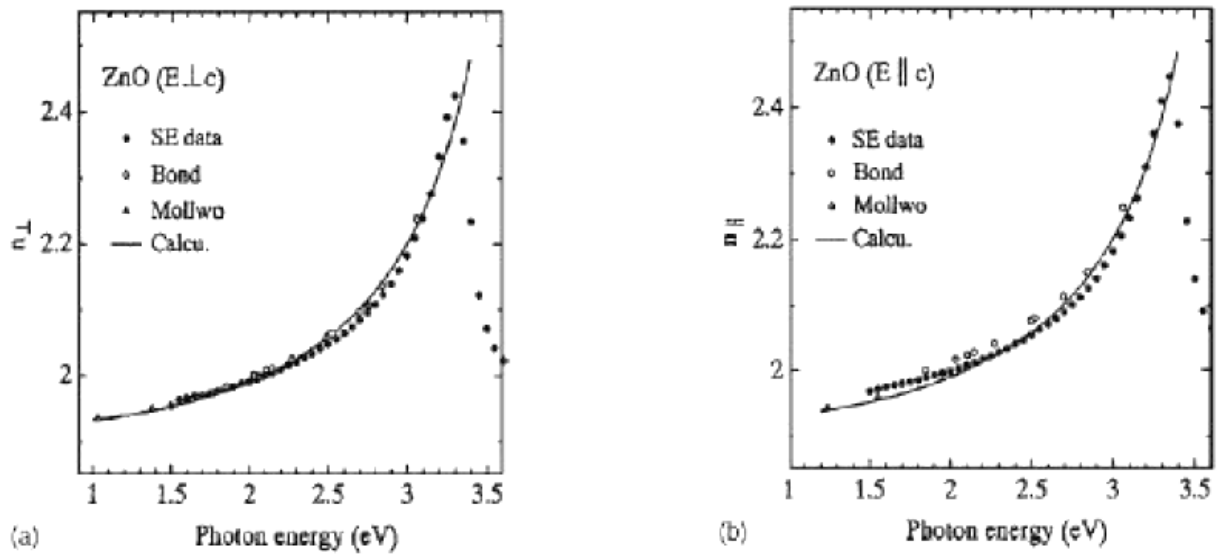
Il est intéressant de noter ici que le dopage de **ZnO** avec l'aluminium fait diminuer la concentration de **Zn** en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du **Zn** [27]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'absorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de de l'utilisation de **ZnO** comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi-conductivité de type **n**. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de  $10^{20}$  atomes/cm<sup>3</sup>), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de  $10^{-4}\Omega.cm$ ) [28].

L'indice de réfraction (**n**) est un paramètre important lorsque l'on désire fabriquer des systèmes optoélectroniques. 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<sub>o</sub>** (polarisation **E** // à l'axe **c** du cristal) et l'autre noté **n<sub>e</sub>** (polarisation **E** ⊥ à l'axe **c** du cristal).

La figure I.3 montre la dispersion des indices de réfraction **n<sub>o</sub>** et **n<sub>e</sub>** en fonction de la longueur de réfraction de **ZnO** sous la forme massive est égal à **2.0** [29]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur variant entre **1.7** et **2.2** selon les auteurs [30]. L'amélioration de la stœchiométrie du **ZnO** conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [31].

L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents dits TCO (transparent conductive oxide).



**Figure I.3:** Courbe de dispersion des indices de réfraction  $n_e$  (a) et  $n_o$  (b)

### I.3.4. Propriétés de luminescence de ZnO

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3.4\text{eV}$ ) ou d'un bombardement d'électron, l'oxyde de zinc peut émettre des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de luminescence ont été observées : elles vont du proche UV (**350 nm**), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de **550 nm**). Dans les couches stœchiométriques de **ZnO**, la luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [32]. Fons et al. [33] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau [34], on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de **ZnO** a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (**60 meV**). Celle-ci est plus grande que celle de **ZnS (20 meV)** et de **GaN (21meV)** (fig. I.4) et de plus, **ZnO** peut être préparée à une plus basse température que ces deux autres matériaux, ce qui confère à ce matériau un intérêt supplémentaire.

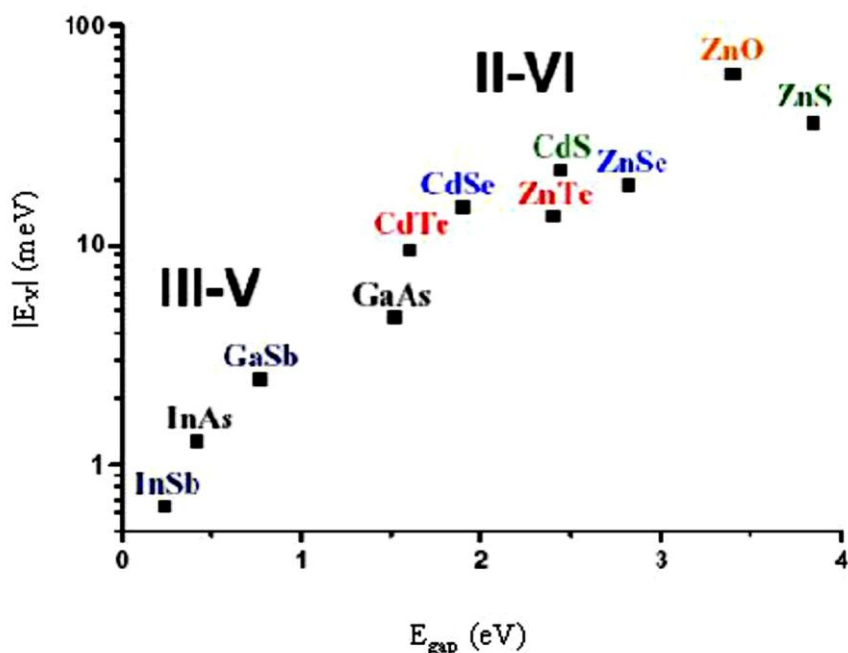


Figure 1.4 : Énergie de liaison de l'exciton (libre) pour les semi-conducteurs III-V et II-VI

$$(m_h^* > m_e^*) \quad [35]$$

### I.3.5. Propriétés chimiques et catalytiques de ZnO

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité du **ZnO** dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels, etc.) [36]. Le **ZnO** est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (**H<sub>2</sub>S**, **CO<sub>2</sub>**, **H<sub>2</sub>**, **CH<sub>4</sub>**) [37]. 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 [38], ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de **ZnO** ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [39]. De nouvelles mises en forme de **ZnO** pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques ont été étudiées [40]. Le nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de **Zn(OH<sub>2</sub>)**. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre **NH<sub>3</sub>** et **Zn(OH<sub>2</sub>)** par activation ultrasonique en milieu aqueux.

### I.3.6. Propriétés électriques de ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe  $A^{II}B^{IV}$  qui présente un grand exciton énergie **60 meV** à température ambiante [41]. Avec une bande interdite d'environ **3,3 eV**, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [42]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre **3,30 eV** et **3,39 eV** [43]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

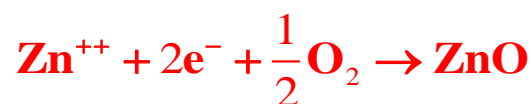
- ✓ soit en s'écartant de la stœchiométrie **ZnO**, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [44].
- ✓ soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente.

Il est intéressant de noter ici que le dopage de **ZnO** avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du **Zn** [45]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de **ZnO** comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type **n**. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de  **$10^{20}$  atomes/cm<sup>3</sup>**), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de  **$10^{-4} \Omega.cm$** ) [46].

Une conductivité élevée ( **$> 5.103 \Omega^{-1}.cm^{-1}$** ) est possible dans le **ZnO** de type **n**, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (**Al, In, Ga, B, F**) ou en combinaison [47]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de **ZnO** rapportées, sont typiquement de l'ordre de **20 à 30 cm<sup>2</sup>.v/s**. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de **ZnO** est de l'ordre de **200 cm<sup>2</sup>.v/s**.

La réaction de formation (stœchiométrie) est la suivante :



La conductivité de type **p** a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001[48].

### I.3.7. propriétés mécaniques :

**ZnO** est un matériau relativement doux avec une dureté approximative de **4,5** sur l'échelle de Mohs. Ses constantes élastiques sont plus petites que celles des semi-conducteurs **III-V** tel que **GaN**. La capacité calorifique, la conductivité thermique élevée, la faible dilatation thermique et la température de fusion élevée de **ZnO** sont bénéfiques pour la céramique.

Parmi les semi-conducteurs à liaisons tétraédriques, il a été indiqué que le **ZnO** a le plus haut tenseur piézoélectrique comparable à celui de **GaN** et **AlN**. Cette propriété en fait un important matériel pour de nombreuses applications piézoélectriques, qui requièrent un grand couplage électromécanique [49].

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

### I.4.1. Utilisation de poudre 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 [50]. 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 [51].

Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

### I.4.2. Les applications du ZnO en couches minces

Le **ZnO** présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique. Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézoélectriques, optiques, et catalytiques [52], le **ZnO** en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique.

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de **ZnO** peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [53], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [54]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface ; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [55]. Des couches minces de **ZnO** peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [56]. Nanto et al [57] montrent que des couches minces de **ZnO**, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques du ZnO sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi comme électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [58]. Les couches minces de **ZnO** présentent des propriétés électrochromes utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al [59] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques. Des revêtements de **ZnO** peuvent être déposés sur des polymères et permettent, ainsi, d'augmenter leur durabilité. Des travaux réalisés montrent la grande efficacité des couches minces de **ZnO** déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly (éthylènetéréphtalate) (PET) [60] ou le poly (éther éther cétone) (PEEK) [61] contre la photodégradation.

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de **ZnO** déposées par PECVD [62]. D'autres polymères, comme le polyester et le poly (éthylène-naphthalate) (PEN) [63], revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

#### I.4.2.1. Application aux photopiles solaires

Les progrès réalisés durant ces dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de **ZnO** sont remarquables. La structure de base d'une cellule solaire est montrée sur la figure 1.5. Elle est composée d'un empilement de couches déposées comme suit :

- ✓ Une électrode transparente et conductrice **d'I.T.O** (oxyde d'indium dopé à l'étain) est déposée sur un substrat de verre utilisé comme contact.
- ✓ Une couche de **ZnO** non dopée ou dopée à l'aluminium ou à l'indium est déposée sur la couche **d'I.T.O**. Pour former la jonction, le **CuInSe<sub>2</sub>** est déposée en deux étapes : une première couche, **R<sub>1</sub>**, de grande résistivité (**10 Ω.cm**) et d'épaisseur (**1 à 1,5 μm**) formant l'hétérojonction avec la couche mince de **CdS**, et une deuxième couche, **R<sub>2</sub>**, de faible résistivité (**10<sup>-1</sup> Ω cm**) et d'épaisseur (de **0,8 à 1 μm**) permettant la prise de contact. Par rapport à la photopile type CdS/CuInSe<sub>2</sub>, l'introduction du **ZnO** permet un élargissement de la fenêtre de capture. Ceci va permettre un accroissement du courant de court-circuit. L'augmentation du photocourant provient du fait que le **ZnO** transmet des photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre **380 et 520 nm** jusqu'au **CuInSe<sub>2</sub>** alors que normalement ils sont absorbés dans le **CdS** plus épais, le **ZnO** réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible.

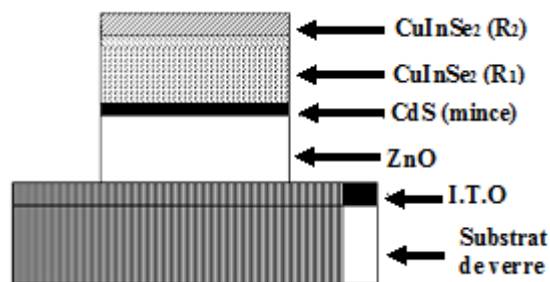


Figure1.5 : Coupe d'une photopile solaire [64].

Plusieurs facteurs limitent le photocourant comme ; les réflexions optiques, l'absorption optique non désirée dans la couche frontale, l'absorption optique incomplète dans la couche absorbante, et la collecte incomplète des porteurs minoritaires ;

Pour y remédier, il faudrait :

- ✓ améliorer la structure et la conductivité de la couche frontale transparente de **ZnO** afin de réduire les pertes par réflexions et par absorption plasma ;
- ✓ réduire l'épaisseur de la couche absorbante de **CuInSe<sub>2</sub>** ;
- ✓ utiliser un réflecteur arrière qui susciterait l'absorption de photons dans la région active du composant ;
- ✓ et améliorer la durée de vie des porteurs minoritaires et/ou utiliser des miroirs pour les porteurs minoritaires, pour augmenter la réponse vers les grandes longueurs d'ondes.

### I.4.2.2. Applications optoélectroniques

Depuis plusieurs années, un effort important a été développé dans les domaines des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tel que le **ZnO** en optoélectronique. Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de **ZnO** peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autres parts, le développement de lasers bleus et UV permet de réduire la longueur d'onde du faisceau émis, et donc le stockage de données en grande densité [65].

### I.5. Conclusion :

L'oxyde de zinc existe sous trois formes : massif, couche mince et nanoparticule ; il a des propriétés très intéressantes, il est piézoélectrique, pyroélectrique, très conducteur, bon absorbant, catalyseur, non toxique et abondant sur terre. C'est pourquoi, il trouve des applications dans d'innombrables domaines. Son importance ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course pour l'amélioration des nouvelles technologies.

**Références :**

- [1] **M. Singhal, V. Cbbabra, P. Kang and D.O. Shah** ; synthesis of ZnO nanoparticles for varistor application using Zn-substituted aerosol of microemulsion, *Materials Research Bulletin*, Vol. 32, No. 2, pp. 239-247, 1997
- [2] **B. Szyszka** , Transparent and conductive aluminium doped zinc oxide films prepared by mid-frequency reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 351 (1999) 164-169
- [3] **K. Prasad, Anal K. Jha**, ZnO Nanoparticles: Synthesis and Adsorption Study, *Natural Science* Vol.1, No.2, 129-135 (2009)
- [4] **ILYAS Abdul-Mojeed Olabisi, AWODUGBA Ayodeji Oladiran**, Synthesis and characterization of ZnO nanoparticules with Zinc Chloride as Zinc source, ISSN: 2186-8476, Vol. 2 No. 2, (2013).
- [5] **WANG Yiming, LI Jianhua, HONG Ruoyu**, Large-scale synthesis of ZnO nanoparticles via homogeneous precipitation, *J. Cent. South Univ.* (2013) 19: 863–868.
- [6] **Gnanasangeetha and SaralaThambavani** One Pot Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles via Chemical and Green Method, *Research Journal of Material Sciences* Vol. 1(7), 1-8, August (2013).
- [7] **Dr. Lata V. Bhandarkar**, **Structural and Magnetic Behavior of Mn Doped ZnO Synthesized By Soft Chemical Route**, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* (An ISO 3297: 2007 Certified Organization), Vol. 3, Issue 11, November 2014.
- [8] **P. Mitra and S. Mondal**, Structural and Morphological Characterization of ZnO thin Films Synthesized by SILAR, *Progress in Theoretical and Applied Physics*, Vol. 1, 2013, 17-31
- [9] **Kamal Baba, Claudia Lazzaroni , Mehrdad Nikravech** , ZnO and Al doped ZnO thin films deposited by Spray Plasma: Effect of the growth time and Al doping on microstructural, optical and electrical properties, *Thin Solid Films* 595 (2015) 129–135.
- [10] **Khalid Umar, Azmi Aris, Tabassum Parveen, Jafariah Jaafar, Zaiton Abdul Majid, A. Vijaya Bhaskar Reddy, Juhaizah Tali** , Synthesis, characterization of Mo and Mn doped ZnO and their photocatalytic activity for the decolorization of two different chromophoric dyes, *Applied Catalysis A: General* 505 (2015) 507–514.
- [11] **H. Aydina, H.M. El-Nasser, C. Aydin, Ahmed. A. Al-Ghamdi, F. Yakuphanoglu**, Synthesis and characterization of nanostructured undoped and Sn-doped ZnO thin films via sol–gel approach, *Applied Surface Science* 350 (2015) 109–114.
- [12] **Jie Hu, Fanqin Gao, Zhenting Zhao, Shengbo Sang, Pengwei Li, Wendong Zhang, Xiongtu Zhou, Yong Chen** , Synthesis and characterization of Cobalt-doped ZnO microstructures for methane gas sensing, *Applied Surface Science* 363 (2015) 181–188
- [13] **N. Srinivasa Rao, Mandava V. Basaveswara Rao**, Structural and Optical Investigation of ZnO Nanopowders Synthesized from Zinc Chloride and Zinc Nitrate, *American Journal of Materials Science* 2015, 5(3): 66-68

- [14] **A. Abdel-Galil, M. R. Balboul, A. Sharaf**, Synthesis and characterization of Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconductors,
- [15] **Mohamed F. Al-Ajmi, Afzal Hussaina, Faheem Ahmed**, Novel synthesis of ZnO nanoparticle sand their enhanced anticancer activity: Role of ZnO as a drug carrier, *Ceramics International* 42 (2016) 4462–4469
- [16] **Fan Zhou, Weixuan Jing, Jiafan Shi, Zhuangde J iang, Yanyan Cheng, Kun Gao**, Effects of etching parameters on ZnO nanotubes evolved from hydrothermally synthesized ZnO nanorods, *Ceramics International* 42(2016)4788–4796
- [17] **V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole**, Structural, morphological, physical and dielectric properties of Mn doped ZnO nanocrystals synthesized by sol–gel method, *Materials and Design* 96 (2016) 99–105
- [18] **Nguyen Duc Dung , Cao Thai Son , Pham Vu Loc , Nguyen Huu Cuong , Pham The Kien , Pham Thanh Huy , Ngo Ngoc Ha**, Magnetic properties of sol-gel synthesized C-doped ZnO nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds* 668 (2016).
- [19] **Khaled Zhour**, Elaboration et Caractérisation des nano-poudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel, Université Med Khider Biskra, 2013-2014.
- [20] **P. Lawaetz**, *Physical Review B* 5, 4039 (1972).
- [21] **L. Arab**, Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes P06 (2012).
- [22] **Pere Roca I. Cabarrocas**, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [23] **A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle**, *Phys. Rev.B.*, 61, 15019 (2000).
- [24] **C.J. Youn, T.S. Jeong, M.S. Han and J.H. Kim**, Optical properties of Zn-terminated ZnO bulk, *J. Crys. Growth*, Vol.261 pp. 526-532 (2004).
- [25] **K. LAURENT**, Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (d-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO) synthétisés par voie électrochimique, thèse de Doctorat, université Paris Est (2008).
- [26] **Wagner et al**, *Z. Phys. Chem.* 11, 163 (1930).
- [27] **K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi**, *Thin Solid Films*, 386, 267 (2001).
- [28] **T. L. Chu, S. S. Chu**, *Solid-State Electronids*, 38, 533 (1995).
- [29] **Y.S. Park, J.R. Shneider**, *Journal of Applied Physics*, 39, 3049 (1968).
- [30] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975).
- [31] **T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna**, *Cryst. Res. Technol.*, 35, 1193 (2000).
- [32] **F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy**, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 31, L71 (1998).

- [33] **W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li and J. Xu**, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*, B169, 59 (2000).
- [34] **P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara**, *J. Cryst. Growth* 201-202, 627 (1999).
- [35] **B. Lin, Z. Fu, Y. Jia**, *App. Phys. Lett.*, 79,943 (2001).
- [36] **V. Wagon**, *Optical Properties of Semiconductors Quantum Dots*, Springer Tracts in Modern Physics, Berlin (1996).
- [37] **G.C. Bond**, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", 2<sup>nd</sup> edition (Oxford) 1987
- [38] **J.M. Davidson, C.H. Lawrie, and K. Sohail**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 2981.
- [39] **T.R. Rubin, J. G. Calvert, G.T. Tankin, and W. Mac-Nevvin**, *J. Am. Chem.*, 57 (1953) 2850.
- [40] **M.C. Markham, M. C. Hanan, and S.W. Evans.**, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 820.
- [41] **H. Yoshiki, K. Hashimoto, and A. Fujishima**, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 428.
- [42] **Yasua Iida**, *AIST Today*, 3 (2003) 14.
- [43] **T. Jiu, H. Liu, H. Gan, Y. Li et al.** *Synthetic Metals* 148 (2005) 313–319.
- [44] **M. Ohtsu**. *Progress in Nano-Electro Optics VII*. Tokyo, 2002, p.73–108.
- [45] **A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle**, *Phys. Rev. B.*, 61 (2000) 15019– 15024
- [46] **T. L. Chu, S. S. Chu**, *Solid-State Electronics* 38 (1995) 533–536.
- [47] **Y. Igasaki and H. Saito**, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 2190–2195.
- [48] **T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka**, *Phys. Stat. Sol.* (b229 (2002) 911–914.
- [49] **Khaled Zhour**, *Elaboration et Caractérisation des nano-poudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel*, Université Med Khider Biskra, 2013-2014
- [50] **A.S. Perl**, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 73, 140 (1994).
- [51] **K. Mukae**, *Ceramic Bulletin*, 66, 1329 (1987).
- [52] **A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, and A. Balderesci**, *Phys. Rev* , B 50(1994), 10715.
- [53] **T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski**, *Intergrated Ferroelectrics*, 17 (1997) 339.
- [54] **C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wrabak, and H. Shen**, *J. App. Phys.*, 85 (1999) 2595.
- [55] **H. Kitaboyashi, and P.M. Smith**, *IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control*, 48 1 (2001) 249.
- [56] **J. Muller, S. Weissenrieder, and Fresenius**, *J. Anal. Chem.*, 349 (1994) 380.
- [57] **H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, and M. Harara**, *J. Mater. Sc.*, 29 (1994) 6529.

- [58] **F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H. Koinuma, and M. Kawasaki**, *J. App. Phys.*, 94 (2003) 7768.
- [59] **Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao**, *Mat. Sci. Eng.*, B75 (2000) 190.
- [60] **E. M. Bachari, S. Ben Amor, G. Baud, and M. Jacquet**, *Mat. Sci. Eng.*, B79 (2001)165
- [61] **S. Giancaterina, S. Ben Amor, G. Baud, J.L.Gardette, M. Jacquet, C. Perrin, and A. Rivaton**, *Polymer*, 43 (2002) 6397.
- [62] **H. Anma, Y. Yoshimoto, M. Tanaka, H. Takatsuka, and Y. Hatanaka**, *Jpn.J. App. Phys.* 40(2001) 6099.
- [63] **E. Fortunato, A. Gonçalves, V. Assunção, A. Marques, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira, and R. Martins**, *Thin Solid Films*, 442 (2003) 121.
- [64] **Adel TAABOUCHE**, Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser, Université Mentouri Constantine - Magister en sciences des matériaux 2010.
- [65] **Christian Davesne**, Elaboration et caractérisation de films de ZnO dopé pour des applications optoélectroniques, Université de Caen Basse-Normandie, Thèse de doctorat, 2014.

# Chapitre II

## Méthodes d'élaboration et de caractérisation

## **II. 1. Introduction**

La technologie des poudres représente un domaine important dans l'industrie et suscite beaucoup de curiosité scientifique. Les secteurs d'activité industrielle concernés occupent un large domaine et nous citerons, entre autres, le bâtiment (ciment, plâtre, peinture,...), la chimie fine (réactifs, supports de catalyseurs, catalyseurs,...) et médical (produits cosmétiques, pansement dentaire, prothèses, ...).

Dans ce chapitre, nous allons décrire quelques techniques expérimentales utilisées dans l'élaboration des poudres. De notre part nous développerons dans ce qui suit la méthode que nous avons adoptée pour notre étude, la méthode chimie douce, utilisée pour la préparation des poudres de ZnO pur et dopées par les éléments **Sn ;In** et **Sb**.

## **II. 2. Méthode d'Elaboration de ZnO**

### **II. 2. 1. Quelques Méthodes d'Elaboration de ZnO**

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration du **ZnO** parmi lesquelles on citera le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt physique en phase vapeur (PVD), l'ablation laser et la pulvérisation cathodique. Ces méthodes permettent de faire des dépôts de bonne qualité mais elles nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien des infrastructures. Cependant d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées récemment : la méthode sol-gel, la méthode électrochimique, et enfin le procédé de spray pyrolyses [66].

Il y a plusieurs méthodes d'élaboration des poudres de **ZnO** pur et dopées, nous avons choisi pour notre étude la méthode chimie douce.

#### **II. 2. 1. a. La Chimie douce**

Pendant plus de deux millions d'années, l'homme a taillé le silex pour fabriquer ses outils, mais ce n'est qu'avec la découverte du feu qu'il a pu cuire l'argile pour façonner des poteries ou fondre le sable pour faire du verre. Le développement de l'humanité, marqué par les âges du cuivre, du bronze puis du fer, est ainsi lié à la maîtrise du feu. Aujourd'hui encore, le four reste le partenaire indispensable des industries du verre et de la céramique et nos artisans verriers ou céramistes sont devenus des maîtres dans l'art du feu

L'élaboration de nos matériaux nécessite des températures dépassant souvent les mille degrés. Les lois de la cinétique et de la thermodynamique nous l'imposent, mais est-ce une fatalité ? Je ne le pense pas, car l'observation de la nature nous montre que le vivant a su développer des stratégies qui lui permettent d'élaborer ses propres matériaux dans des conditions beaucoup plus douces. Ces biomatériaux, dont les performances sont bien souvent supérieures à celles de nos matériaux les plus modernes sont un défi pour le chimiste du solide. Serons-nous capable de concurrencer des micro-organismes tels que les diatomées que l'on trouve dans le plancton marin ? Ces protistes produisent chaque année plus de verre que l'ensemble des industries verrières. Ils élaborent des architectures de silice dont la beauté et la diversité dépassent celles de nos constructions les plus audacieuses ?

Ce défi a été relevé depuis une vingtaine d'années avec le développement de la chimie douce qui s'inspire des processus biologiques pour élaborer des verres et des céramiques dans des conditions proches de l'ambiante. Cette aventure, à laquelle nous avons participé, a été initiée par des chimistes français et l'expression "chimie douce" est maintenant utilisée en français dans le monde entier, même par anglo-saxons [67].

## II. 2. 1. b. Chimie douce à précurseurs solides :

- **La chimie d'intercalation :**

Cette chimie fait appel aux solides de basse dimensionnalité dans lesquels les liaisons fortes ne se développent pas dans les trois dimensions de l'espace. Il s'agit essentiellement de solides bidimensionnels tels que le graphite ou l'argile constitués de feuillets séparés par des lacunes de Van der Waals. Des espèces ioniques ou moléculaires peuvent être intercalées réversiblement entre ces feuillets qui s'écartent comme les feuilles d'un livre. Ces solides présentent ainsi une « surface interne » facilement accessible qui facilite les échanges chimiques entre le réseau « hôte » et son « invité ». Ces échanges électroniques, ioniques ou moléculaires modifient les propriétés du solide et ouvrent la voie à des applications importantes : propriétés catalytiques des argiles pontées, cathodes réversibles pour batteries, hybrides organo-minéraux [68].

Les développements de la chimie d'intercalation en électrochimie du solide pour la réalisation des nouvelles batteries ont été présentés lors du séminaire de D. Guyomar [69] de l'Institut des Matériaux de Nantes. Ces batteries, dites à « lithium ion » reposent sur l'insertion d'ions  $\text{Li}^+$  au sein de deux solides différents tels que le carbone pour l'une des

électrodes et un oxyde de vanadium, nickel, cobalt ou manganèse pour l'autre électrode. L'électrolyte, liquide ou polymère transporte les ions  $\text{Li}^+$  entre ces deux électrodes. Le développement des dispositifs portables ou de la voiture électrique sont intimement liés aux progrès réalisés dans ce domaine.

- **Les réactions d'exfoliation :**

Les feuillets du solide s'écartent au cours des réactions d'intercalation et la distance inter feuillet peut augmenter de façon significative lorsque des molécules encombrantes telles que les alkyl-amines à longue chaîne sont intercalées. On peut même accroître cette distance de façon telle que les interactions entre feuillets deviennent négligeables. Les feuillets « exfoliés » se comportent alors de manière individuelle et on obtient une suspension colloïdale formée de « macromolécules minérales chargées » qui peuvent servir de précurseur à de nouveaux matériaux. Ces feuillets élémentaires peuvent être déposés avec un autre composé de charge opposée pour former des films multicouches constitués de la superposition alternée de couches positives et négatives. Ils peuvent aussi se recondenser autour d'une nouvelle espèce mise en solution. C'est ainsi que Toyota au Japon a pu former des composites « argile-nylon » dont les propriétés mécaniques sont tout à fait remarquables.

Des interactions faibles continuent à s'exercer entre feuillets, ou fibres minérales, exfoliés qui forment parfois des mésophases. La grande majorité des cristaux liquides sont formés de molécules organiques ou biologiques. Il existe encore très peu de systèmes purement minéraux capables de présenter un tel comportement. Les colloïdes d'oxyde de vanadium ont été plus particulièrement étudiés au cours des dernières années. C'est ce thème qui a été traité en séminaire par P. Davidson [70] du laboratoire de physique des solides d'Orsay.

- **Les réactions topo-tactiques :**

Il existe un cas où les réactions en phase solide ne nécessitent qu'une faible énergie d'activation et peuvent donc se faire à basse température. C'est celui des réactions topo-tactiques dans lesquelles il existe des relations structurales étroites entre les phases en présence. Dans ces réactions, le composé de départ est souvent une forme métastable obtenue à partir d'une solution. Il subit ensuite des transformations successives au cours d'un chauffage modéré. Les différentes formes cristallines présentent des relations structurales importantes qui font que les énergies d'activation mises en jeu sont faibles. Deux exemples ont été plus particulièrement développés : L'oxyde de tungstène hexagonal  $h\text{-WO}_3$ , obtenu par

M. Figlarz [71] lors du chauffage hydrothermal d'une solution d'acide tungstique et l'oxyde de titane **TiO<sub>2</sub>B** synthétisé par M. Tournoux [72] par hydrolyse de tétra-titanates. Dans les deux cas, des reconstructions à partir de blocs préexistants conduisent à des phases cristallines originales de structure « ouverte ».

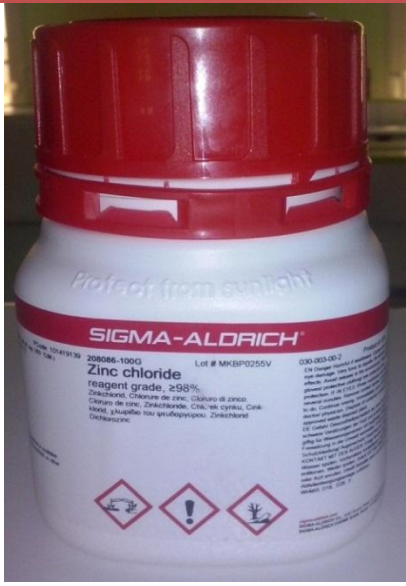
## II. 2. 2. Elaboration de poudres de ZnO pur et dopées

Dans notre synthèse des poudres d'oxyde de zinc pur et dopé avec l'étain, l'indium et l'antimoine, nous avons opté la méthode chimie douce.


### II. 2. 2. a. Produit chimiques :

Les produits chimiques qui ont été utilisés sont :

#### Chlorure de zinc :

<b>Formule linéaire</b>	<b><math>ZnCl_2</math></b>	
<b>Couleur</b>	Solide Cristallin Blanc	
<b>Masse molaire</b>	136.30 g/mol	
<b>Densité</b>	2.907 g/cm <sup>3</sup>	
<b>Pureté</b>	98%	
<b>Point de fusion</b>	290 °C	


Hydroxyde de sodium :

Formule linéaire	$NaOH$	
Apparence	Blanc, cireux, des cristaux opaques	
Masse molaire	40.00 g/mol	
Densité	2.13 g/cm <sup>3</sup>	
Pureté	98 %	
Point de fusion	318 C°	


Les sources des dopages :

Nous avons utilisé trois sources de dopants :

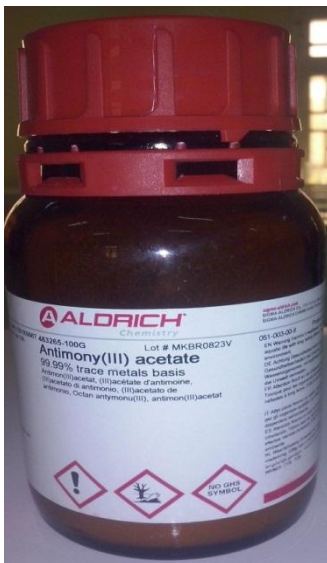
Le chlorure de l'Étain (II) :

Formule linéaire	$SnCl_2$	
Apparence	Solide Cristallin Blanc	
Masse molaire	189.62 g/mol	
Densité	3.95 g/cm <sup>3</sup>	
Pureté	97 %	
Point de fusion	246 °C	

✚ Indium (III), hydrate de nitrate :

Formule linéaire	$InN_3O_9$	
Apparence	Poudre Blanche	
Masse molaire	300.83 g/mol	
Pureté	32-36%	

✚ D'antimoine (III) acétate d'éthyle :

Formule linéaire	$(CH_3CO_2)_3Sb$	
Apparence	Poudre Blanche	
Masse molaire	298.89 g/mol	
Densité	1.22 g/mL	
Pureté	99.99%	
Point de fusion	128.5 °C	

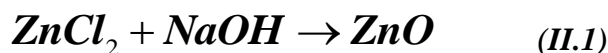
II. 2. 2. b. les différents protocoles d'élaboration

➤ L'oxyde de Zinc pur :

La poudre de ZnO a été préparée comme suit : On a ajouté 5g de ZnCl<sub>2</sub> à 20 ml d'eau distillée. Le mélange a été agité pendant 30 minutes jusqu'à ce que nous obtenions une

solution homogène. En parallèle, a également été dissous **5g** de **NaOH** dans **20 ml** d'eau distillée. La solution **ZnCl<sub>2</sub>** a ensuite été versée en solution **NaOH**.

La stœchiométrie de la réaction chimique était inférieure;



➤ **L'oxyde de Zinc dopé par l'Etain :**

Il a été préparé comme suit:

On a ajouté **5g** de **NaOH** à **20 ml** d'eau distillée. En parallèle a également été dissous **4,75 g ZnCl<sub>2</sub>** et **0,25g SnCl<sub>2</sub>** dans **20 ml** d'eau distillée, Le mélange a été agité pendant **30** minutes jusqu'à ce que nous obtenions une solution homogène. La solution **ZnCl<sub>2</sub>** a ensuite été versée en solution **NaOH**.

La stœchiométrie de la réaction chimique était inférieure :



➤ **L'oxyde de zinc dopé par l'Indium :**

Il a été préparé comme suit:

On a ajouté **5g** de **NaOH** à **20 ml** d'eau distillée. En parallèle a également été dissous **4,75g ZnCl<sub>2</sub>** et **0,25g InN<sub>3</sub>O<sub>9</sub>** dans **20 ml** d'eau distillée, Le mélange a été agité pendant 30 minutes jusqu'à ce que nous obtenions une solution homogène. La solution **ZnCl<sub>2</sub>** a ensuite été versée en solution **NaOH**.

La stœchiométrie de la réaction chimique était inférieure :

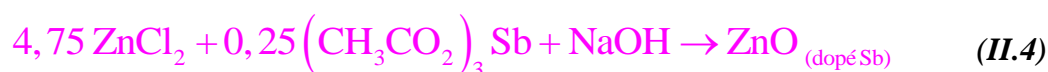


➤ **L'oxyde de zinc dopé par l'Antimoine :**

Il a été préparé comme suit:

On a ajouté **5g** de **NaOH** à **20 ml** d'eau distillée. En parallèle a également été dissous **4,75g ZnCl<sub>2</sub>** et **0,25g (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Sb** dans **20 ml** d'eau distillée, Le mélange a été agité pendant **30** minutes jusqu'à ce que nous obtenions une solution homogène. La solution **ZnCl<sub>2</sub>** a ensuite été versée en solution **NaOH**.

La stœchiométrie de la réaction chimique était inférieure :



### II. 3. Techniques de caractérisation de ZnO :

Le **ZnO** est un matériau très sensible aux conditions de préparation, et pour être certain d'obtenir un matériau de bonnes propriétés optoélectroniques, un réel travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique des propriétés optiques et structurales du matériau élaboré.

Dans ce but nous avons caractérisé les poudres d'oxyde de zinc par différentes techniques : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale et l'évaluation des contraintes, l'infrarouge pour l'analyse en composition.

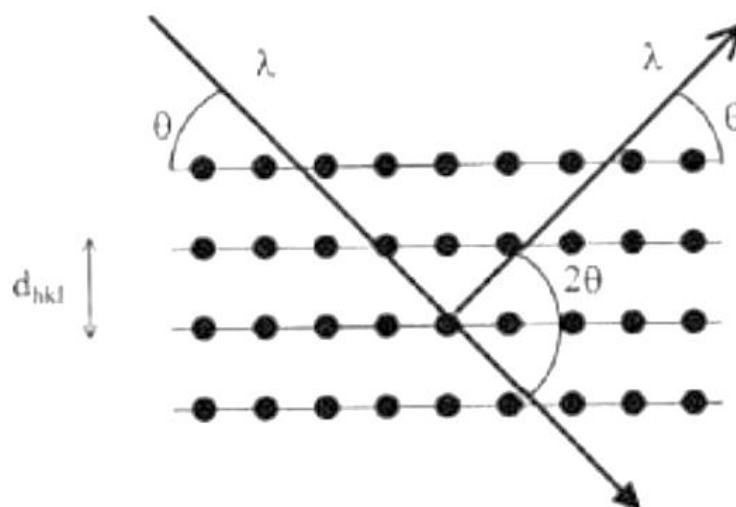
#### II. 3. 1. Caractérisation des propriétés structurales :

##### II. 3. 1. a. Diffraction des rayons X :

La diffraction de rayons X est une méthode de caractérisation non destructive, privilégiée pour les analyses structurales des matériaux. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la qualité cristalline (monocristalline, polycristalline, amorphe) des matériaux sous forme massive ou en couche mince.

La technique de la diffraction des rayons X aussi permet de déterminer principalement cristalline des poudres déposée, la taille des cristallites internes exercées sur les poudres.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par certains plans atomiques cristallins (fig. II.1).



**Figure II.1** : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

La condition de diffraction des rayons X est donnée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (II.5)$$

Où  $d_{hkl}$  est la distance interarticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l),  $\theta$  l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et,  $\lambda$  la longueur d'onde des photons X, incidents.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau incident. Le dépouillement du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que la structure cristalline, la taille des cristallites, les contraintes et la texture [73].

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin, ce qui permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon.

Les positions angulaires et les intensités des raies de diffraction X de la plupart des matériaux connus ont été étudiés et répertoriés dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de définir la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans le cadre de notre présente étude, le diffractomètre utilisé est de marque Philips X'Pert diffractomètre. Les rayons-X sont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$ , ayant une longueur d'onde égale à 1.541838 Å, en appliquant sur la cathode une tension d'accélération de 40kV et un courant de 40 mA (fig. II.2).



Figure II.2 : Diffractomètre de marque Philips X'Pert diffractomètre

### II. 3. 1. b. Détermination de la taille des grains

La taille des grains des poudres des différents échantillons a été déduite tout d'abord à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer [74].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (II.6)$$

Où :

$D$  : est la taille des grains ( $[D] = \text{nm}$ ).

$\lambda$  : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

$\theta$  : est l'angle de diffraction.

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

### II. 3. 1. c. Evaluation des contraintes :

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances inter-réticulaires  $d$ , et donc décaler la position des pics. Si l'on

mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections. [75]. la contrainte est défini car la déformation d'un objet divisé par la longueur idéale,  $\frac{\Delta d}{d}$  dans les cristaux nous pouvons observer deux types de contrainte.

- Contrainte uniforme.
- Contrainte non-uniforme

La contrainte uniforme cause la cellule d'unité à augmenter/contrat dans une manière. Ceci mène simplement à un changement des paramètres de cellules d'unité et du décalage des pics il n'y a aucun élargissement lié à ce type de contrainte.

La contrainte non uniforme mène aux décalages systématiques des atomes à partir de leurs positions idéales et à l'élargissement des pics. Ce type de contrainte résulte des sources suivantes :

- Défauts de point (lacunes, emplacement désordre).
- Déformation emplastique (matériaux travaillés à froids, couche mince).
- Cristallinités faible.
- Elargissement de contrainte.

Stokes et Wilson (1944) sont les premiers qui observé cette contrainte ou cristaux imparfaits contenant la ligne d'élargissement d'une sorte différent, que l'élargissement cela résulte de la petite taille de cristallite [76].

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (II.7)$$

$\varepsilon$  : Contrainte.

$\beta$  : La largeur à mi-hauteur exprimée en radian.

## II. 3. 2. La spectroscopie Infrarouge (IR) :

### II. 3. 2. a. Principe de la spectroscopie Infrarouge (IR) :

Nous avons utilisé un Spectromètre Infrarouge à Transformer de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) de type Thermonicolet (Fig. II.3) disponible au JASCO. Il est piloté par un micro-ordinateur, et sa gamme de travail est de **4000 à 400 cm<sup>-1</sup>**.

Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.



Figure II.3: Spectromètre Infrarouge

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules [77].

### II. 3. 2. b. Mode d'opérateur :

Pour caractériser par la spectroscopie infrarouge on a préparé une pastille contenant le matériau mélangé dans du bromure de potassium, de quelquel diamètre ; et on a opéré selon les étapes suivantes :

1. peser 95% **KBr**.
2. Peser le matériau sous forme de poudre, de telle sorte que sa proportion en poids soit 5% par rapport à celle de **KBr**.
3. Broyer le mélange.
4. Dispersés le mélange broyé dans le moule allaite à l'aide d'une spatule.
5. Presser le mélange sous 10 tonnes.
6. Placer la pastille dans le porte échantillon.

En fin nous obtiendrons des spectres avec des pics d'absorption à identifiés.

**II. 4. Conclusion :**

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthode d'élaboration de poudre ZnO et ZnO dopé au Sb, In et Sn, les produits chimiques utilisés et le protocole suivi. Ainsi que les méthodes de caractérisation, la diffraction des Rayons X et Spectroscopie Infrarouge.

**Référence :**

- [66] **Khaled Zhou**, Elaboration et Caractérisation des nano-poudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel, Université Med Khider Biskra, 2013-2014
- [67] **Jacques Livage**, De l'art du feu à la chimie douce.
- [68] **M. LIVAGE**, Chimie de la matière condensée.
- [69] **B. Lestriez, K. Seid, D. Guyomard, J.-C. Badot, O. Dubrunfaut, S. Levasseur**, Multiscale description of electrical properties of composite electrode for Lithium batteries", EMRS Spring & Bilateral Meeting, May 9-13, 2011, Nice (France)
- [70] **P. Davidson, X. Commines, C. Bourgaux and J. Livage** ; "Orientation of liquid-crystalline suspensions of vanadium pentoxide ribbons by a magnetic field" ; Advanced Materials; 1997, 9, 900-903.
- [71] **M. Figlarz, G. Nowogrocki, J. Guenot, et B. Gerand**. Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide. Journal of Solid State Chemistry, 29:429-434, 1979.
- [72] **M. Tournoux, L. Brohan, and R. Marchand**, TiO<sub>2</sub>(B) A new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub>. Material Research Bulletin, 1980. 15: p. 1129-1133
- [73] **F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu, T. Z. Fahidy**, J.Phys.D Appl.Phys; 31, 1998
- [74] **L. A. Goodman**, RCA Rev. 35, 613, 1974.
- [75] **Z. Sofiani** « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules encouchees minces à base de ZnO », Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail, 2007.
- [76] **Davor, Balzac, and Nicolae C. Popa**, the rigaku journal. 22, 1, 16, 2005.
- [77] **L. Arab**, Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes. 2012.

# Chapitre III

## Résultats et Discussions

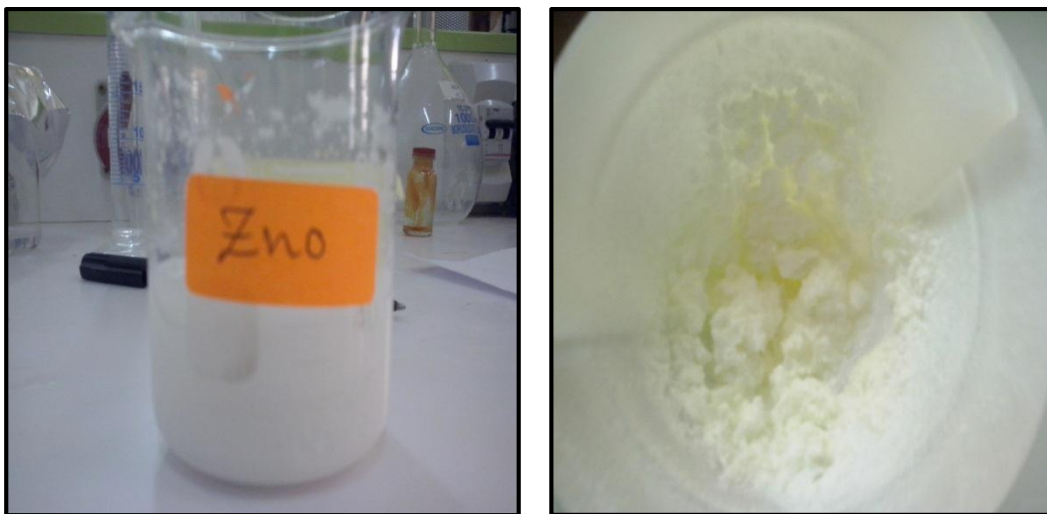
### III. 1. Introduction :

Dans ce dernière chapitre nous allons exposer les différents résultats de l'élaboration et de la caractérisation de ces poudres de **ZnO** et **ZnO** dopé aux les éléments **Sn**, **In** et **Sb** ainsi que l'interprétation des différentes courbes avec des discussions. Les interprétations vont porter sur l'analyse des diffractogramme de diffractions des Rayon X et l'analyses des spectres de FTIR.

### III. 2. Élaboration Les différentes composé à base Zn

#### III. 2. 1. L'oxyde de zinc pur

D'après le protocole II. 2. 2. b. nous avons élaboré la poudre **ZnO** au cours de cette manipulation on a remarqué l'apparition d'un précipité de couleur **blanc**. Après un certain temps (30 mn) jusqu'à la fin de la réaction chimique et la germination des grains de la poudre. On filtre la solution et on laisse jusqu'à la récupération d'une poudre. Après cette manipulation cette la poudre subi un traitement thermique à **200 °C** pendant 1h dans un four tubulaire (Nabertherm 30-3000 °C). La figure III. 1 représentent les images de la poudre ZnO avant traitement thermique

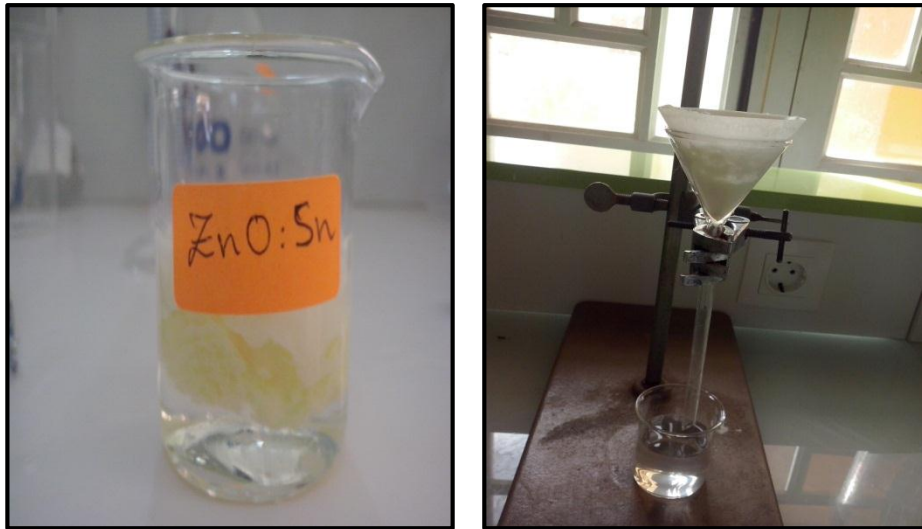


La figure III. 1 : Images de la poudre ZnO avant traitement thermique

#### III. 2. 2. L'oxyde de zinc dopé au Sn

Suivant toujours le schéma II. 2. 2. b. pour la réalisation de la poudre de **ZnO dopé au Sn** on a observé l'apparition d'un précipité de couleur **jaune**. Ce dernier est filtré jusqu'à où nous recueillons toute la poudre qui subira un recuit thermique comme la poudre ZnO à **200 °C**

pour **1 h**. Sur les figures III. 2 on donne les images de la poudre de **ZnO : Sn** la méthode filtrage de ce dernier



Figures III. 2 : images de la poudre de **ZnO : Sn** la méthode filtrage.

### III. 2. 3. L'oxyde de zinc dopé au Sb :

Suivant toujours le protocole précédents et avec les manipulations on obtient un précipité de couleur **blanc** pour la poudre de **ZnO dopé au Sb**. On filtre la solution et laisse pour devienne poudre. Après on la mise la poudre dans le four (Nabertherm 30-3000 °C) pour un traitement thermique à **200 °C** pour **1 h**. Figure III. 3 donne l'image de la couleur de la poudre **ZnO dopé au Sb**.

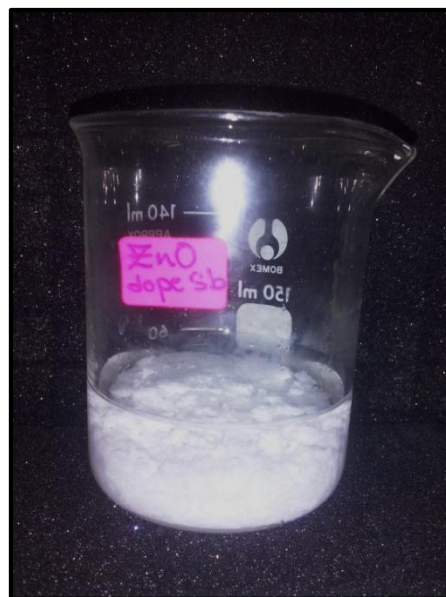


Figure III. 3 : l'image de la couleur de la poudre **ZnO dopé au Sb**.

### III. 2. 4. L'oxyde de zinc dopé à l'In :

Sur la figure III. 4 on donne l'image du précipité blanc de **ZnO** dopé à l'In élaboré avec la même façon que pour les autres dopants

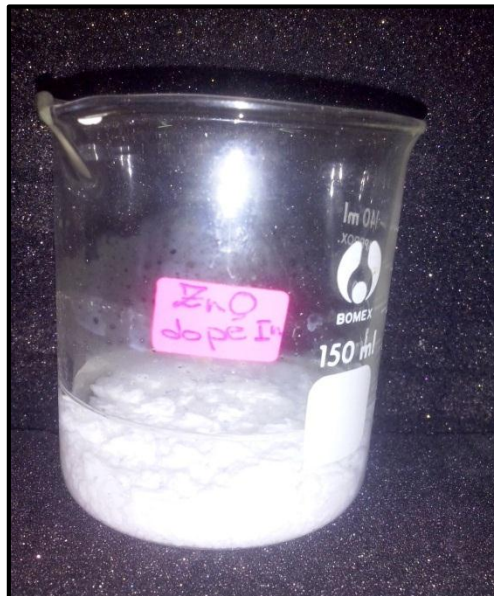


Figure III. 4 : Image du précipité blanc de **ZnO** dopé à l'In

### III. 3. Analyses des spectres de FTIR

#### III. 3. 1. Spectres **ZnO** pur

Dans la figure III. 5 est représenté les spectres de FTIR de la poudres de **ZnO** avant et après traitement thermique. Ces courbes montrent la transmission en fonction de  $(1/\lambda)$ . Le pic d'absorption dans la plage large de  $3732 - 2962 \text{ cm}^{-1}$  correspondant au groupe **O-H** indique l'existence de l'eau absorbée dans la surface des nanocristaux. Les bandes  $1550-1688 \text{ cm}^{-1}$  résultent de l'absorption de **CO<sub>2</sub>** atmosphérique sur la surface de nanocristaux [1]. Les pics caractéristiques de la vibration de **ZnO** sont observés à **878 et 645  $\text{cm}^{-1}$** . Les pics **2866, 2356 et 2050  $\text{cm}^{-1}$**  sont dus à la formation microstructural des échantillons [2]. Après recuit le groupe **OH** est éliminé.

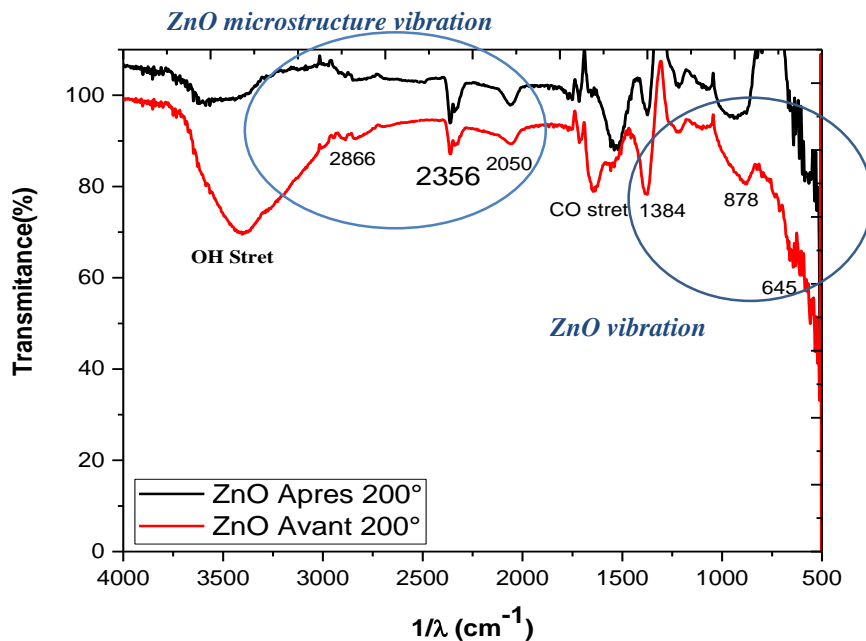


Figure III.5 : Les spectres de **ZnO** avant et après recuit

### III. 3. 2. Spectres de l'oxyde de Zinc dopé à l'In :

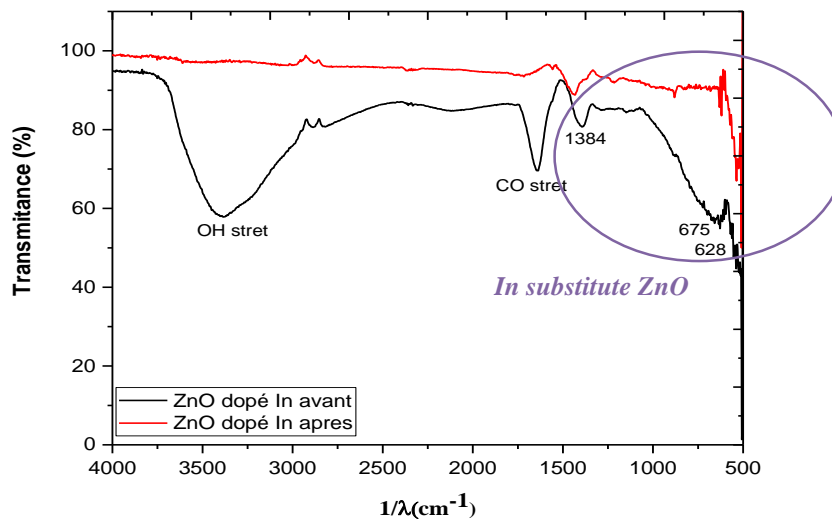


Figure III.6 : Les spectres de **ZnO dopé au In** avant et après recuit

Dans la figure III.6 nous montre les spectres de FTIR de la poudre **ZnO** dopé au **In** où la transmission en fonction de ( $1/\lambda$ ) est tracée. Le pic d'absorption dans la plage large de **3735**

-  $2930\text{ cm}^{-1}$  correspondant au groupe **O-H** indique l'existence de l'eau absorbée dans la surface des nanocristaux. Le spectre FTIR de **ZnO** dopé à l'Indium montre des pics similaires à celles du spectre des particules de **ZnO** pur. Les pics **1384, 675 et 628  $\text{cm}^{-1}$**  indiquent que le dopage à l'Indium affecte la structure de **ZnO**. Cela Il peut être dû que l'atome **In** substitue partiellement des positions de **Zn** dans la maille **ZnO**. Après le traitement thermique à **200°C** le groupe **OH** est éliminé.

### III. 3. 3. Spectres de l'oxyde de Zinc dopé au Sb :

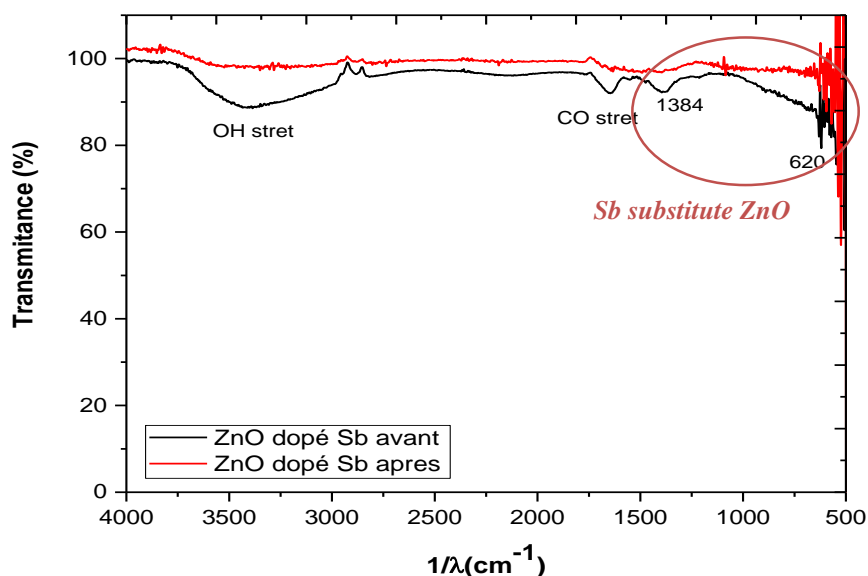


Figure III.7 : Les spectres de **ZnO** dopé au **Sb** avant et après recuit

Dans la figure III.7 nous avons relaté les spectres de FTIR de la poudre **ZnO** dopé au **Sb** où la transmission en fonction de  $(1/\lambda)$  est tracée. Le pic d'absorption dans la plage large de **3800 - 2928  $\text{cm}^{-1}$**  correspondant au groupe **O-H** indique l'existence de l'eau absorbée dans la surface des nanocristaux. Le spectre FTIR de **ZnO** dopé au **Sb** montre des pics similaires à celles du spectre des particules de **ZnO** pur. Les pics **1384 et 620  $\text{cm}^{-1}$**  indique que le dopage au **Sb** affecté la maille **ZnO**. Il peut être expliqué que l'atome **Sb** substitue partiellement des positions de **Zn** dans le cristal **ZnO**. Et après recuit le groupe **OH** a été éliminé.

## III. 3. 4. Spectres de l'oxyde de Zinc dopé au Sn :

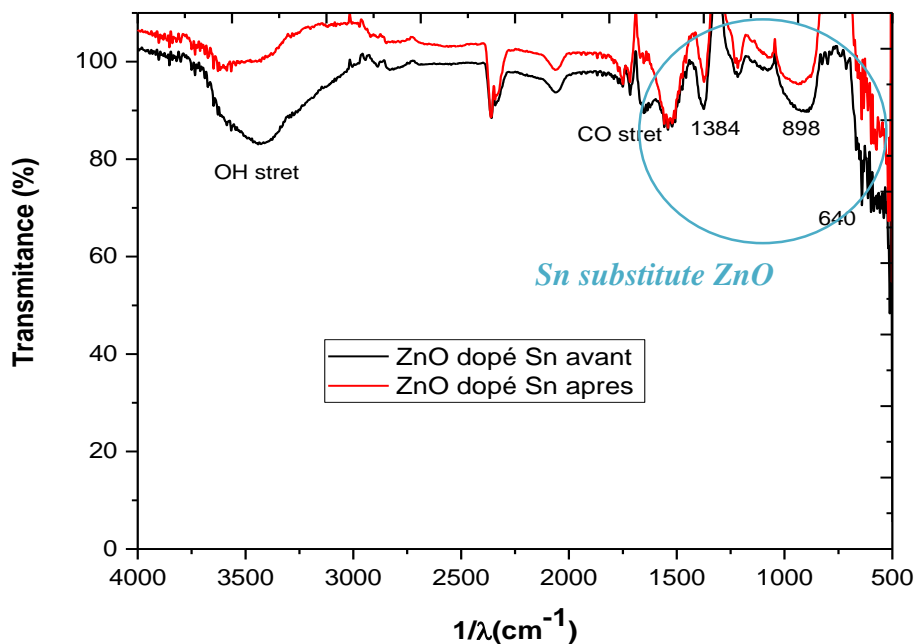


Figure III.8 : Les spectres de **ZnO dopé au Sn** avant et après recuit

Dans la figure III.8 nous avons représenté les spectres de FTIR de la poudre **ZnO** dopé au **Sn** où la transmission en fonction de ( $1/\lambda$ ) est tracée. Le pic d'absorption dans la plage large de  $3747 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  correspondant au groupe **O-H** indique l'existence de l'eau absorbée dans la surface des nanocristaux. Le spectre FTIR de **ZnO** dopé au **Sn** montre des pics similaires à celles du spectre des particules de **ZnO** pur. L'existence des pics à  $1384, 898$  et  $640 \text{ cm}^{-1}$  montre que le dopage au **Sn** affecté la structure **ZnO** en substituant des positions de **Zn**. Et après recuit le groupe **OH** a été éliminé.

### III. 3. 5. Les différents spectres L'oxyde de Zinc pur et dopés avant et après recuit :

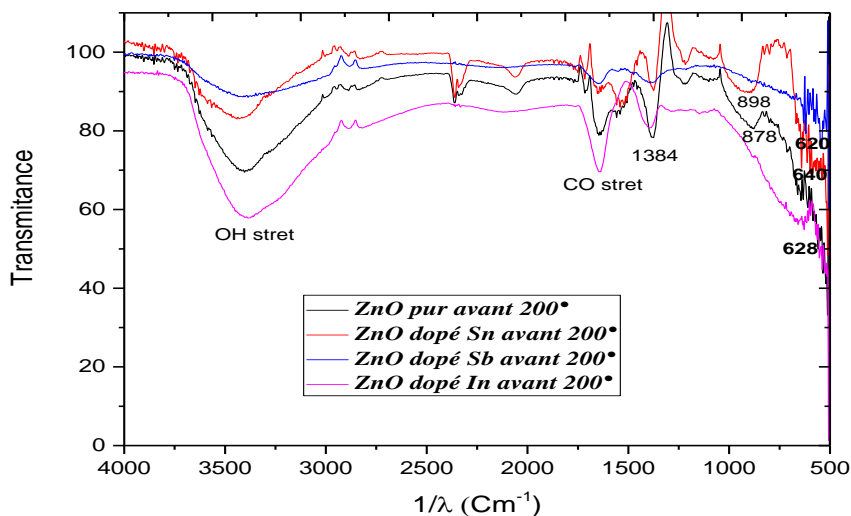


Figure III.9 : les Spectres FTIR de ZnO pure et dopés

Sur le figure III.9 nous avons montré les quatre spectres FTIR pour les différents poudres **ZnO**, **ZnO:In**, **ZnO:Sn** et **ZnO:Sb** avant et après recuit la figure III.10, où nous remarquons que transmission est très différente pour le pic du groupe **O-H**, pour **ZnO** dopé au **In** la valeur **57.98 %**, ensuite ZnO dopé au **Sn** **83.10%**, après ZnO dopé au Sb la valeur est **88.66 %** et ZnO avec une transmission de **69.68 %**. Et après recuit le groupe **OH** est disparait. Cela veut dire qu'il y a des poudres de **ZnO** sont plus hydraté que d'autre.

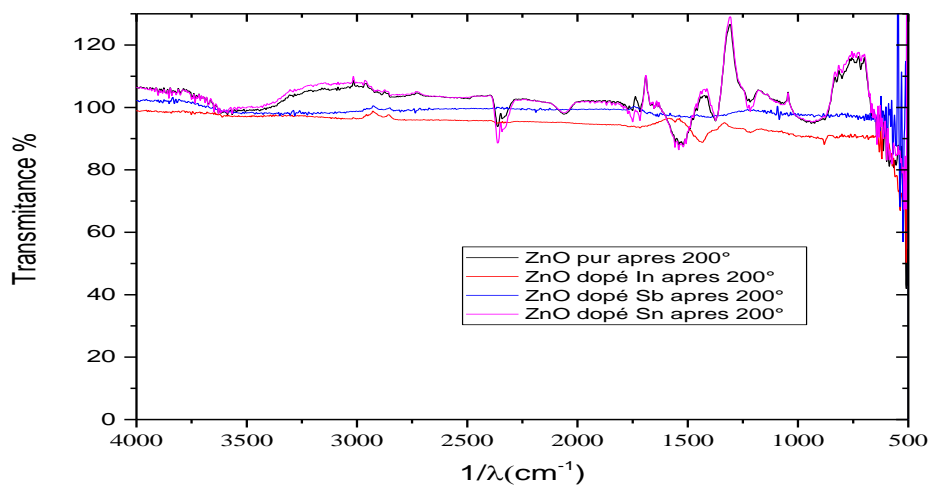


Figure III.10 : Les spectres FTIR de **ZnO** après recuit

### III. 3. Analyses des diffractogrammes de rayons X

#### III. 3. 1. L'oxyde de zinc pur

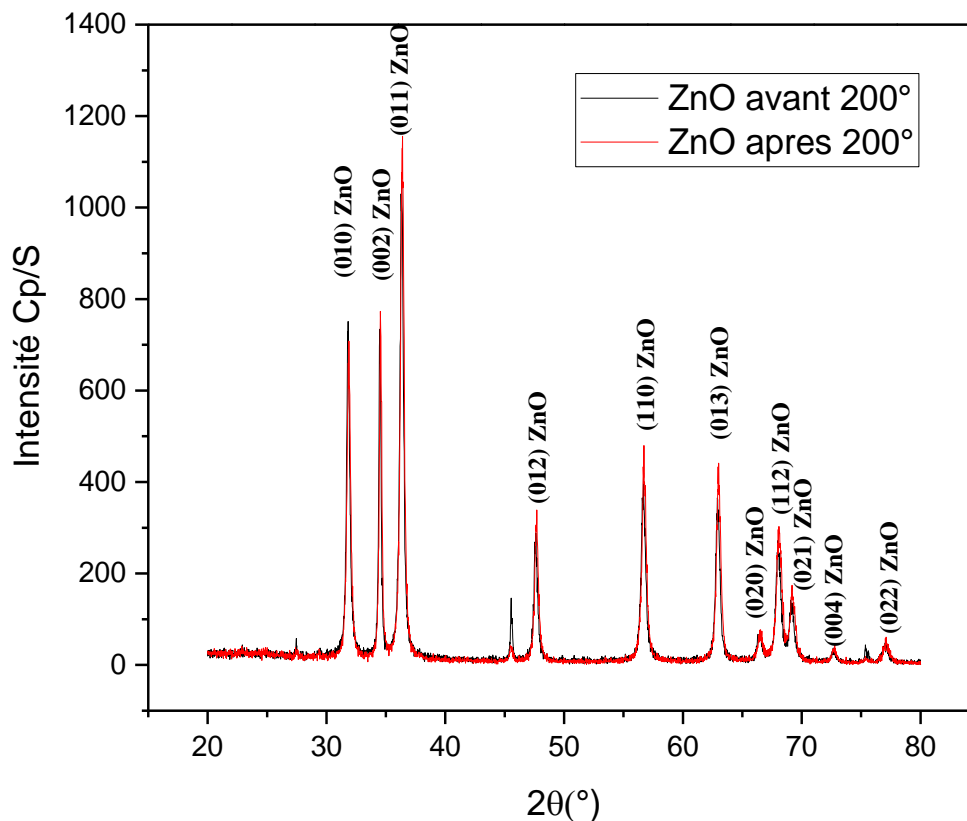


Figure III.11 : Les diffractogrammes DRX de **ZnO** pur avant et après recuit

Sur les diffractogrammes des poudres **ZnO** non dopé avant et après recuit figure III.11, nous constatons sur ces courbes avant et après recuit la présence des pics de **ZnO**. Donc nous avons obtenue uniquement les raie du au composé **ZnO**.

## III. 3. 2. L'oxyde de Zinc dopé à l'In

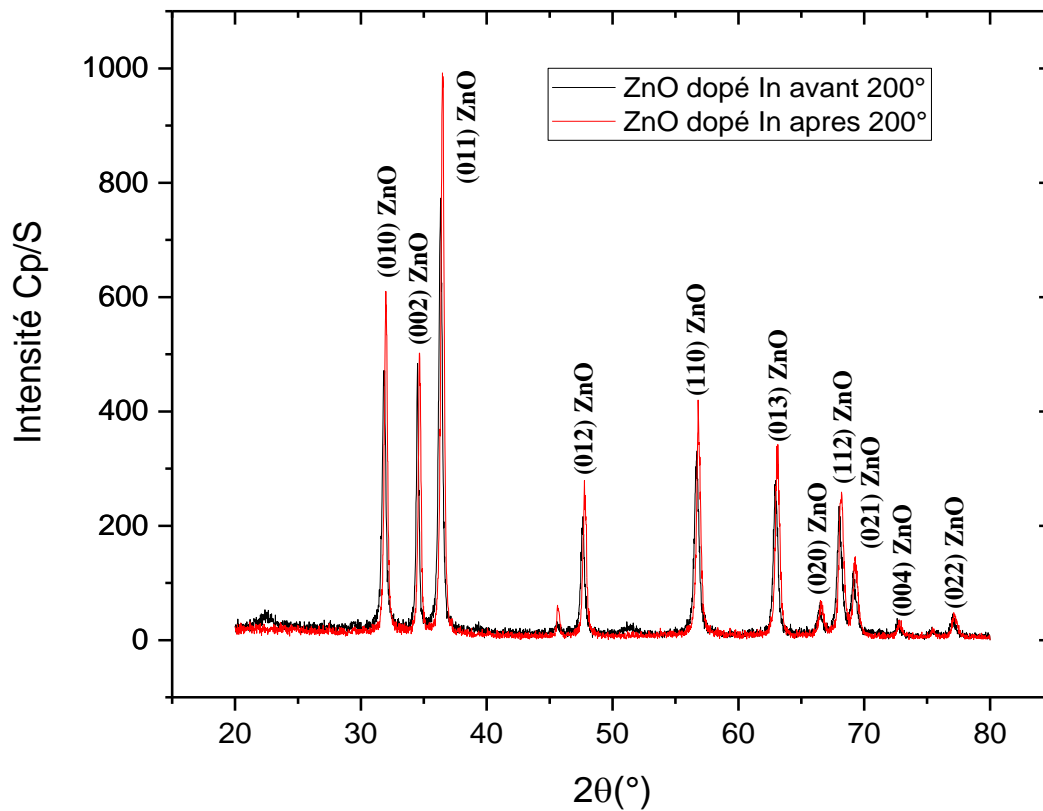


Figure III.12 : Les diffractogrammes DRX de **ZnO** dopé à l'**In** avant et après recuit

Sur les diffractogrammes de rayons X des poudres **ZnO** dopé à l'**In** avant et après recuit figure III.12, nous constatons sur ces courbes avant et après recuit la présence des pics de **ZnO**. Alors nous avons obtenue uniquement les raie du au composé **ZnO** dopé à l'**In**.

## III. 3. 3. L'oxyde de zinc dopé au Sb :

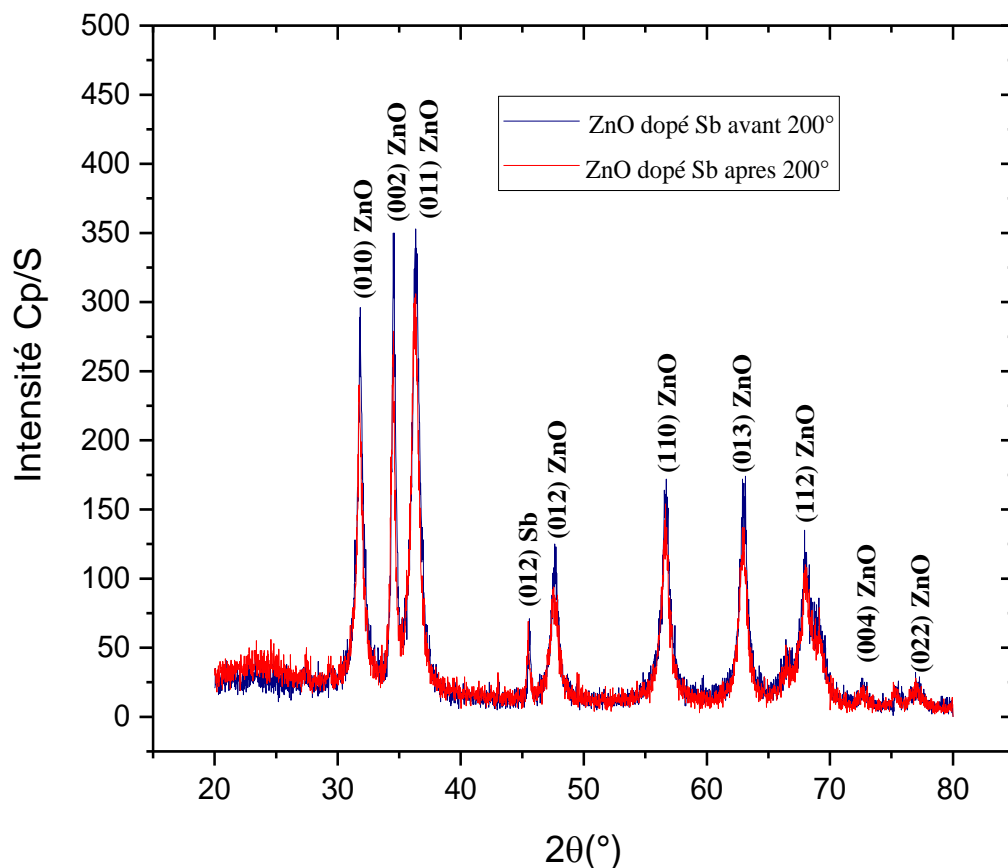


Figure III.13 : Les diffractogrammes DRX de **ZnO** dopé au **Sb** avant et après recuit.

Sur les diffractogrammes des poudres ZnO non dopé avant et après recuit figure III.13, nous constatons sur ces courbes avant et après recuit la présence des pics de **ZnO**, Avec présence d'une petite partie amorphe dans le composé **ZnO** dopé au **Sb**, pour remédier à ça il faut augmenter la température de recuit.

## III. 3. 4. L'oxyde de Zinc dopé au Sn :

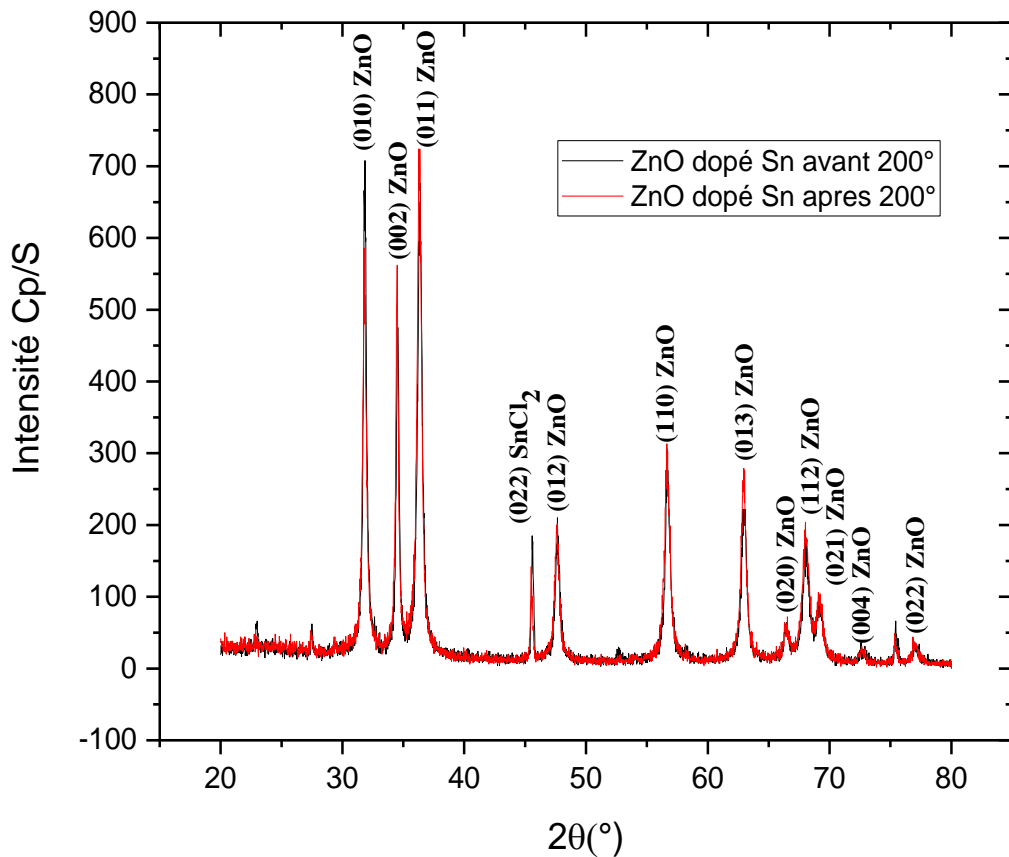


Figure III.14 : Les diffractogrammes DRX de **ZnO** dopé au **Sn** avant et après recuit

Sur les diffractogrammes de rayons X des poudres **ZnO** dopé au **Sn** avant et après recuit figure III.14, nous constatons sur ces courbes avant et après recuit la présence d'une pic de **SnCl<sub>2</sub>** avec des pics de **ZnO**. Dans ces courbes effet du dopage **Sn** c'est la taille des grains de **ZnO** a augmenté.

## III. 3. 5. L'oxyde de Zinc pur et dopé avant et après recuit

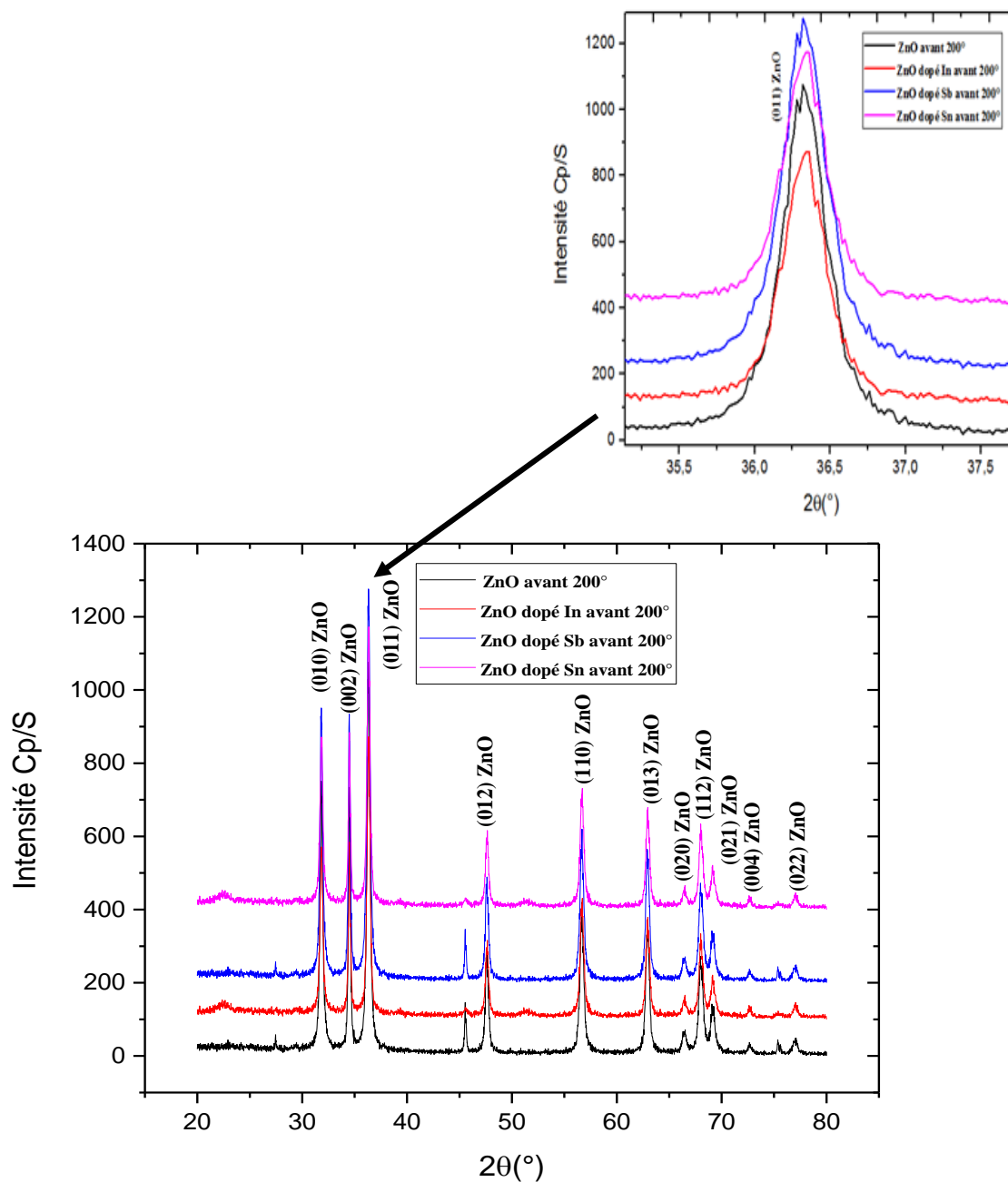


Figure III.15 : Les diffractogrammes de DRX ZnO avant recuit

Sur le figure III.15 et le figure III.16 nous montrons les quatre diffractogrammes de DRX pour les différents poudres **ZnO**, **ZnO:In**, **ZnO:Sn** et **ZnO:Sb** avant et après recuit, nous constatons sur ces courbes avant et après recuit la présence des pics de **ZnO**.

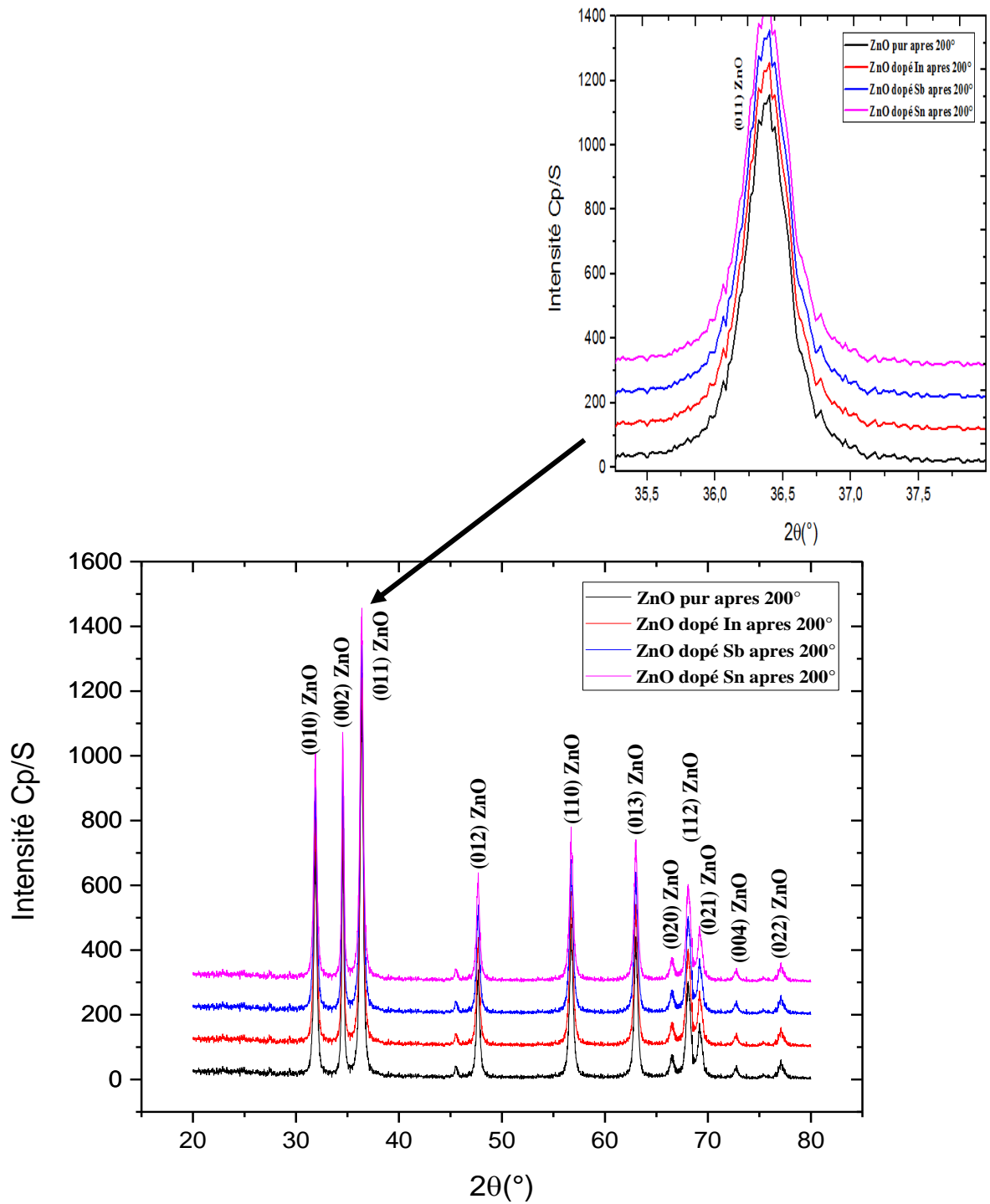


Figure III.16 : Les diffractogrammes de DRX après recuit.

### III. 4. Conclusion

Après analyse des différents diffractogrammes de **ZnO** et **ZnO** dopés nous pouvons conclure en disant qu'il y a une quantité non négligeable d'un composé amorphe. Cette phase qui peut être engendré par le processus d'élaboration de la chimie douce. Afin de remédier à cela il faut voir tous les paramètres de l'élaboration. C'est-à-dire de voir l'influence du temps de la formation des produits, la pression, la température de recuit, en quelle sorte de voir en générale une nouvelle approche de la méthode elle-même.

**Reference:**

[1] Akl M. Awwad, Borhan Albiss, Ahmad L. Ahmad, « Green synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanosheets using *Olea europea* leaf extract », *Adv. Mat. Lett.* 2014, 5(9), 520-524.

[2] Samira Bagheri, Chandrappa K. G. and Sharifah Bee Abd Hamid, « Facile synthesis of nano-sized ZnO by direct precipitation method », *Der Pharma Chemica*, 2013, 5(3):265-270.

# CONCLUSION GENERALE

# Conclusion Générale

## Conclusion Générale :

L'objectif de ce travail est l'élaboration et l'étude des propriétés structurales des poudres de ZnO pur et dopé par les éléments In, Sb et Sn, partant du fait que la diminution de la taille des grains, jusqu'à l'échelle nanométrique, présente des propriétés physiques nouvelles et ouvre des perspectives prometteuses en termes d'application.

Les échantillons ont été élaborés par la méthode chimie douce, une méthode simple, non coûteuse et facile à mettre en œuvre.

La caractérisation structurale a été effectuée par les techniques :

La caractérisation par spectroscopie par IR et diffraction des Rayons X, qui a montré que les poudres synthétisées de ZnO, à partir de la méthode chimie douce, a permis de révéler toutes les liaisons chimiques existant dans les poudres de ZnO pure et dopé par In, Sb et Sn, on notera en particulier les liaisons de **Zn-O** et les effets de dopage, on a observé également les liaisons hydroxyde (O-H) et dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), ces deux dernières sont dues aux conditions de préparation. Il y a une quantité non négligeable d'un composé amorphe. Cette phase qui peut être engendrée par le processus d'élaboration de la chimie douce.

## Résumé :

Ce travail est une étude des propriétés structurales, propriétés optiques et propriétés électriques des poudres de l'Oxyde de Zinc, qui ouvrent les portes à des applications importantes et prometteuses aux poudres de l'oxyde de zinc. Dans cette étude, On a préparé les poudres d'oxyde de zinc pur et dopé au les éléments In, Sb et Sn en utilisant la méthode chimie douce, qui est une méthode simple, non coûteuse et facile à mettre en œuvre. Les poudres obtenues ont été caractérisées par La spectroscopie Infrarouge FT-IR et diffraction du rayon X.

**Les mots clés :** ZnO - ZnO dopé à l'In - ZnO dopé au Sn - ZnO dopé au Sb – DRX - FTIR

## ملخص :

هذا العمل هو دراسة الخصائص الهيكلية البصرية والكهربائية من مسحوق أكسيد الزنك، والتي فتحت الأبواب لتطبيقات هامة و واعدة لمسحوق أكسيد الزنك. في هذه الدراسة، تم إعداد مسحوق أكسيد الزنك النقي و أكسيد الزنك المخدر بال **In**، مسحوق الزنك المخدر بال **Sb** و مسحوق الزنك المخدر بال **Sn** باستخدام طريقة الكيمياء البسيطة، وهي بسيطة وغير مكلفة وسهلة التنفيذ. تم إستعمال التوصيف بواسطة الأشعة تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية للمساحيق المتحصل عليها.

**الكلمات المفتاحية:** أكسيد الزنك – أكسيد الزنك المخدر بال **In** – أكسيد الزنك المخدر بال **Sb** – أكسيد الزنك المخدر بال **Sn** – الأشعة تحت الحمراء – الأشعة السينية.

## Abstract :

This work is a study of the structural properties, optical properties and electrical properties of the powders of Zinc Oxide, which open the doors to important and promising applications to the powders of zinc oxide. In this study, we has prepared powders of oxide of zinc pure, ZnO doped In, Zno doped Sb and ZnO doped Sn by using the method soft chemistry, which is a simple method, nonexpensive and easy to implement. The powders obtained were characterized by Infra-red spectroscopy FT-IR and diffraction of the X-ray.

**Keywords :** ZnO – ZnO doped In – ZnO doped Sb – ZnO doped Sn – XRD – FTIR.