

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA de Bejaia

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de Master

En vue de l'obtention du diplôme de master en génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Intitulé

**Elaboration et caractérisation des aérogels monolithiques
de ZnO:Ag/SiO₂ par voie sol-gel**

Réalisé par :

M^{elle} ALOUACHE Fariza

M^{elle} AIT BAZIZE Laldja

Soutenu le 12 Juin 2014 devant le jury composé par

Président	: M. Sofiane MAHTOUT
Encadreur	: M. Ali AKSAS
Examineur	: M. Mohammed KEMIHA
Invité	: M. Fares BOUDJOUAN

PROMOTION 2013 - 2014

remerciements

Nous remercions dieu de nous avoir accordé, courage, santé et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au laboratoire de Génie de l'environnement de l'université A-MIRA de BEJAIA nous remercions le responsable de nous avoir accueillies dans son laboratoire.

Nous remercions tous particulièrement M^{er} AKSAS de nous avoir encadré.

Les membres de jury trouvent ici l'expression de nos sincères remerciements pour l'honneur qu'ils nous font de bien vouloir jurer ce modeste travail.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent également à M^{lle} Kessouri, M^{er} Boudjouan pour l'aide précieuse qu'ils nous ont offerte afin de compléter ce travail.

Nos sincères remerciements s'adressent également aux personnes qui ont travaillé avec nous au laboratoire de génie de l'environnement pour leur gentillesse.

DEDICACES

JE DEDIE CE MODESTE TRAVAIL A :

Mes chers parents

Ma grande mère

Mes chers frères : FAHEM,

BELOUMI et AIMAD

Mes chères sœurs : KAHINA et

KAFIA

Toute ma famille

RADIA et sa famille

Mes amis (es)

*Tous ceux qui m'ont aidé, encouragé et
soutenu*

FARIZA

DEDICACES

À mon père

À ma mère

À mes frères : Hocine, Omar, Malek,

Djalol, Mohend, Rachid.

À toute mes belles sœurs : tata, khira, nassia.

À mon fiancé zoubir

À ma belle famille

À Fariza et à toute sa famille

À tous mes amis(es)

À. Faldja

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	3
I. 1. Les propriétés du ZnO.....	3
I. 1. 1. Propriété structurales.....	3
I. 1. 2. Propriétés électroniques de ZnO	6
I. 1. 3. Propriétés Optiques	7
I. 2. Dopage de ZnO	8
I. 3. Les principaux avantages de ZnO	9
I. 4. Intérêts d'étude et applications de ZnO.....	9
I. 4. 1. Applications piézo-électriques	10
I. 4. 2. TCO (transparent conducting oxide).....	10
I. 4. 3. LED/nanoLED/Laser	10
I. 4. 4. Détection des gaz	11
I. 5. Propriétés physiques et chimiques de l'argent	11
I. 6. La silice	12
I. 6. 1. Caractéristiques cristallographiques de la silice.....	13
I. 6. 2. Structure et propriétés des aérogels de silice	13
Chapitre II : Le procédé sol-gel.....	15
II. 1. Sol.....	16
II. 1. 1. Les précurseurs	16
II. 1. 2. Mécanisme réactionnel dans le procédé sol-gel.....	18
II. 1. 3. La transition sol gel.....	22
II. 1. 4. Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel.....	23
II. 2. Gel.....	25
II. 2. 1. Influence du Séchage	26
II. 2. 2. Types de séchages des gels.....	27
II. 2. 3. Recuit des échantillons	30
II. 3. Travaux relatifs au sol-gel	30
II. 4. Transformation gel sec-verre	30
II. 5. Les monolithes.....	34
II. 5. 1. Phases monolithiques.....	34
II. 5. 2 : Quelques travaux relatifs aux monolithes.....	36
II. 5. 3. Quelques applications des monolithes	37

II. 6. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel.....	37
Chapitre III : Elaboration et caractérisation des échantillons.....	39
III. 1. Les procédures expérimentales.....	40
III.1.1. Elaboration de l'aérogel de silice	42
III.1.2. Elaboration de l'aérogel de ZnO.....	42
III.1.3. Elaboration de l'aérogel de ZnO : Ag (5%).....	43
III.1.4. Elaboration du monolithe de ZnO/SiO ₂	43
III.1.5. Elaboration des monolithes ZnO : Ag/SiO ₂	44
III.2. Techniques de caractérisations.....	44
III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	44
III. 2. 2. La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) ...	48
Chapitre IV : Résultats et discussion.....	50
IV. 1. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	50
IV. 1. 1. Influence de la température du recuit.....	50
IV. 1. 2. Influence de dopage	55
IV. 1. 3. Influence de l'incorporation de ZnO dans la matrice silice (SiO ₂)	55
IV. 2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	57
IV. 2. 1. Aérogels de ZnO	57
IV. 2. 2. Aérogels de ZnO:Ag	58
IV. 2. 3. Aérogels monolithiques à base de SiO ₂	59
Conclusion et perspectives	62
Références bibliographiques	63

Introduction

Introduction générale

Ces dernières années, l'oxyde de zinc est devenu un sujet de recherche intéressant [1]. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur II-VI de structure cristalline wurtzite, présentant un gap direct de 3,37 eV à température ambiante, ainsi qu'une forte énergie de liaison excitoniques de 60 meV, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge (IR). Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certains nombres d'applications tels que les transducteurs piézo-électriques, les guides d'onde optiques, les diodes électroluminescentes et les électrodes transparentes (cellules solaires), les détecteurs de gaz, ainsi que dans le domaine médical (blocage des UV dans les crèmes dermatologiques, pansements dentaires,...)[2-4].

Les défauts atomiques que l'on rencontre généralement dans un cristal d'oxyde sont les lacunes d'oxygène ou d'atomes métalliques (atome ou des ions manquant en sites normaux), les atomes ou les ions en position interstitielles, les défauts anti-structure c'est-à-dire les atomes du métal en position d'atomes d'oxygène ou vice-versa et l'incorporation des atomes étrangers par substitution aux atomes métalliques ou en position interstitielles. La présence de tels défauts dans un cristal d'oxyde induit des défauts électroniques comme dans le cas de l'apparition des niveaux d'énergies dans la bande interdite du cristal [5].

En raison de l'intérêt croissant que revêt le ZnO, nous avons choisi d'élaborer dans ce travail des monolithes de ZnO pur et dopé en vue d'étudier leurs propriétés.

L'une des techniques de synthèse de ZnO est le procédé sol-gel. Connue pour sa simplicité et son utilisation des faibles températures ainsi que le faible coût des précurseurs utilisés dans le procédé, ce qui nous a poussé à l'utiliser. De nombreux groupes de recherche dans le monde utilisent les procédés sol-gel pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique ou mécanique [6]. L'originalité du procédé réside dans l'obtention en solution et à basse température ; c'est donc de la chimie douce ; d'un solide ou d'une poudre de structure généralement amorphe qui fournit un matériau amorphe ou cristallin par recuit thermique ultérieur. Cette méthode permet notamment, l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, fibres, poudres...). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques.

Les matériaux les plus communs et les plus étudiés sont à base de silice, pour sa simplicité de préparation et pour la grande variété de précurseurs utilisable dans sa synthèse.

Dans ce manuscrit, nous présentons l'étude des aérogels monolithiques de ZnO préparés par voie sol-gel. Nous rapportons les effets des paramètres de synthèses, en particulier l'effet de la température du recuit, de dopage (Argent) et l'effet de la matrice (SiO_2) sur les propriétés structurales des monolithes obtenus.

Le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres principaux : On a commencé par une introduction. Dans le chapitre I on a présenté les différentes structures de ZnO avec quelques propriétés de cet oxyde semi-conducteur (structurales, électroniques, optiques), on a cité quelques avantages et applications de ZnO, ensuite on a donné quelques informations sur le dopant (Argent). Ce chapitre se termine en évoquant des propriétés et applications de la silice en tant que matrice hôte.

Le deuxième chapitre, étant un rappel général sur toutes les notions relatives à la méthode sol-gel, les réactions chimiques permettant l'obtention de ZnO. Quelques notions sur les monolithes et leurs applications sont décrites.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration et à la caractérisation des monolithes de ZnO pur et dopé. Pour cela deux techniques de caractérisation ont été utilisées, la première est la diffraction des rayons X qui a permis de confirmer la formation des cristallites de ZnO et de déterminer sa structure. Quant à la seconde technique utilisée c'est la spectroscopie infrarouge, qui a permis d'identifier les liaisons chimiques existantes.

Le quatrième chapitre portera la discussion des résultats obtenus à partir des analyses faites sur les échantillons préparés.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale où seront résumés les principaux résultats de ce travail et nous proposerons des perspectives à ce travail de master.

Chapitre I

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV à 300K)[4]est à gapdirect. Il est actuellement l'un des matériaux les plus étudiés grâce à son vaste potentiel d'applications. Le ZnO est un matériau dont l'utilisation s'est accrue dans plusieurs domaines d'applications tels que les transducteurs piézo-électriques, les guides d'onde optiques, l'acousto-optique, les diodes électroluminescentes, les cellules photovoltaïques, et les électrodes transparentes (cellules solaires), ainsi que dans le domaine médical (blocage des UV dans les crèmes dermatologiques)[2, 7, 8, 9]. Ce qui justifie la diversité des méthodes d'élaboration utilisées pour l'obtention de ce matériau, ainsi que l'effort considérable déployé à l'étude de ce matériau tant sur le plan fondamental que sur le plan application technologique [2].

Le ZnO présente des propriétés très intéressantes. Sa transparence dans le visible et l'ultraviolet (UV) et sa conductivité électrique font de lui un candidat potentiel pour beaucoup d'applications, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie [10].

I. 1. Les propriétés du ZnO

U. Ozgur et al et C. Klingshirn et al. ont publié des propriétés du ZnO dans deux articles de revue [11, 12] ainsi que dans deux ouvrages dont nous rappelons ici quelques unes des plus importantes.

I.1. 1. Propriété structurales

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur binaire II-VI de formule chimique ZnO qui est un composé ionique à caractère covalent, que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de *Zincite* [13]. Il se cristallise suivant trois structures différentes, représentées sur la figure I.1, qui sont : l'hexagonale wurtzite, le cubique zinc blende et la cubique rocksalt (structure de NaCl).

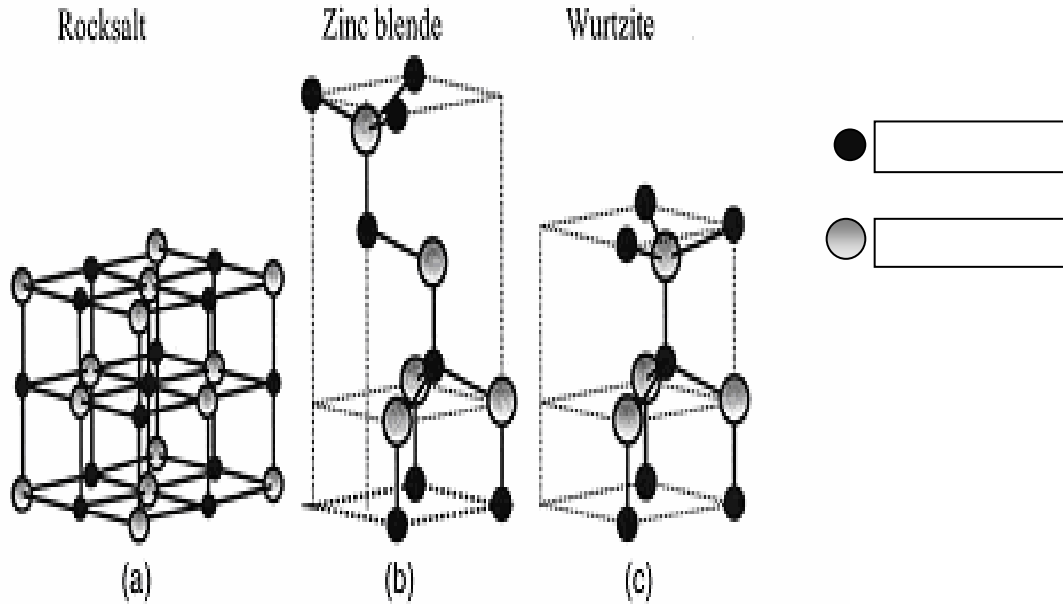


Figure I.1 : Représentation des structures de ZnO. (a) cubique rocksalt, (b) cubique zincblende et (c) hexagonal wurtzite [11].

A la température ambiante, ainsi qu'à sa haute stabilité mécanique et thermique, la structure hexagonale wurtzite est la plus stable [5, 7] où les atomes d'oxygène sont disposés suivant un réseau hexagonal (La maille élémentaire comprend deux côtés $a=b$ séparés par un angle de 120° (Figure I.2)). La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont : O : $(0, 0, 0); (2/3, 1/3, 1/2)$ et Zn : $(0, 0, 3/8); (2/3, 1/3, 7/8)$. Chaque atome de zinc est entouré de 4 atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et vice-versa [15].

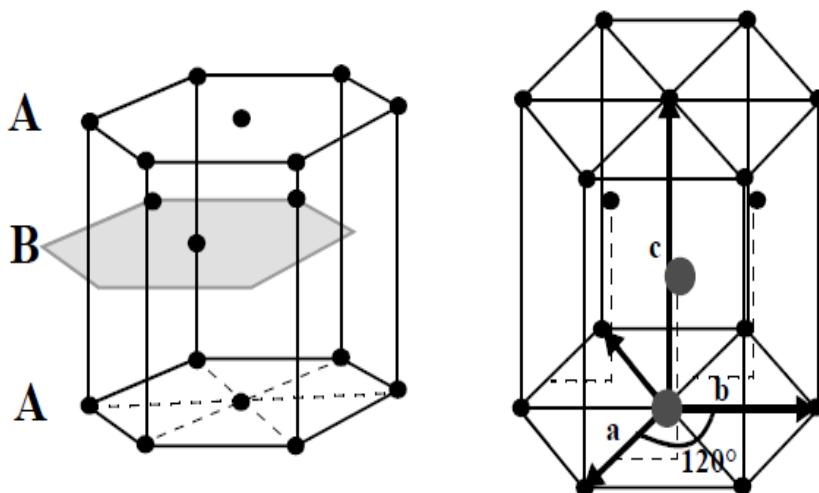


Figure I.2 : Schéma de la structure hexagonale compacte [8].

On remarque que les ions d'oxygènes O^{2-} disposés suivant un réseau hexagonal compact et les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygènes (Voir la Figure I. 3). Cette maille compte donc 12 atomes : 2 sur les sommets, 7 à l'intérieur, 1 sur les bases et 2 sur les arêtes[6].

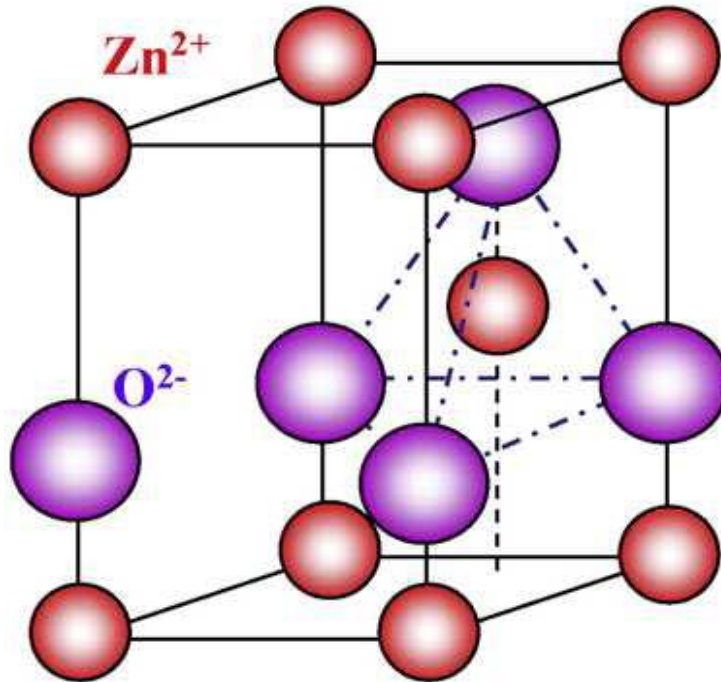


Figure I. 3 : Structure cristalline typewurtzite de l'oxyde de zinc [9].

Un récapitulatif de quelques caractéristiques structurales de l'oxyde de zinc est présenté dans le tableau I. 1. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte [16]. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [4], laissant des espaces vides de rayon $0,95\text{\AA}$. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle [16]. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [17].

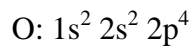
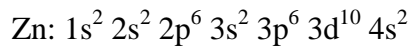
L'oxyde de zinc a une masse volumique de $5,72\text{ g/cm}^3$, ce qui correspond à une densité moléculaire de $4,21 \cdot 10^{22}$ molécules par cm^3 . Ses principales caractéristiques structurales sont résumées dans le tableau I. 1.

Tableau I. 1 : Récapitulatif des caractéristiques structurales du ZnO [4].

Réseau		Hexagonal Würtzite
Paramètres de maille		$a=3.2499 \text{ \AA}$ $c=5.2060 \text{ \AA}$ $\Rightarrow c/a=1.6019$
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 coordination tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	$Zn \text{ neutre} = 1.31 \text{ \AA}$; $O \text{ neutre} = 0.66 \text{ \AA}$ $Zn^{+2} = 0.60 \text{ \AA}$; $O^{2-} = 1.38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{+2} = 0.74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1.24 \text{ \AA}$

I.1. 2. Propriétés électroniques de ZnO

On rappelle que la structure électronique de l'oxygène et de zinc a les configurations suivantes [14, 18]:



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s de zinc constituent la bande de conduction. L'observation de la figure I.4 montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap directe, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point (Γ) de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.37eV, et lui permet des transitions verticales entre la bande de valence et la bande de conduction, et aussi d'avoir des transitions radiatives. D'autre part, le ZnO possède une bande excitonique très large (=60meV) qui est la plus large dans la famille II-VI. Ce qui permet de remarquer l'effet excitonique même à la température ambiante, la figure I. 4 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure, il existe en

réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du zinc.

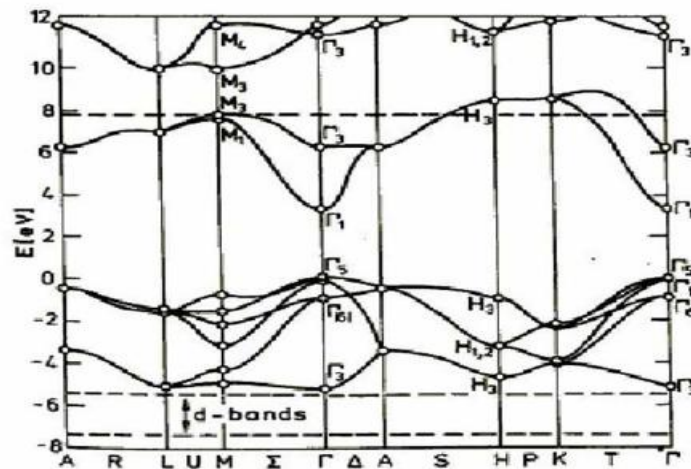


Figure I. 4 : Structure de bande du ZnO en utilisant le pseudo-potential de O^{6+} (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [8]

Cette figure indique que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point Γ . Quant à ces propriétés de conduction, le ZnO stœchiométrique est isolant mais il devient dégénéré, de type n, suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en position interstitielle. Le gap à température ambiante du ZnO a une valeur de 3,37 eV.

I.1.3. Propriétés Optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un indice de réfraction égale à 2. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra-violet [19].

L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO. Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence [8].

Les propriétés optiques de ZnO ont été expliquées sur la base des interactions entre porteurs de charges libres et les phonons, entre excitons et phonons et entre les

différentes excitons dans ZnO [2]. Une autre propriété importante du ZnO est sa forte liaison excitonique de l'ordre de 60 meV [10].

Les traitements thermiques tels que les recuits thermiques ont un effet important sur les propriétés optiques de ZnO. Chen et al. ont montré que l'absorption optique de ZnO dans la région violette et UV augmente considérablement après un recuit sous air ou sous une atmosphère d'azote, et que l'intensité de l'émission verte dépend fortement des conditions d'élaboration et de la température de recuit. Cette intensité varie en fonction de la température de recuit selon une loi d'Arrhenius [14] :

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-E_a}{KT_r}\right) I_1$$

Avec :

I : intensité à la sortie ; I_0 : intensité à l'entrée ; K : constante de Boltzmann ; T_r : température de recuit ; E_a : énergie d'activation = 1,035 eV.

D'autre part Guillen et al. ont remarqué que la transparence optique de ZnO dans les régions visible et proche de l'infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son grand gap ($E_g = 3,37$ eV) et le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situe dans l'ultraviolet [20]. La forme du spectre d'absorption intrinsèque peut être observée seulement sur les couches minces à cause de leur grand coefficient d'absorption [21]. Cette étude a montré une montée abrupte du coefficient d'absorption aux environs de $\lambda = 385$ nm.

I. 2. Dopage de ZnO

La valeur de bande interdite peut varier, suivant le procédé de préparation et le type de dopants et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [22, 23].

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'atome 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) [24].

- En substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente.

Ces imperfections sont dites défauts de structure. Leurs énergies sont situées dans la bande interdite. Le dopage ou les défauts intrinsèques jouent un rôle très important dans les caractéristiques électroniques des semi-conducteurs. Ils peuvent considérablement modifier leurs propriétés pour obtenir des matériaux à paramètres « ajustés » nécessaires pour des applications « visées » en modifiant simplement les caractéristiques du dopant (type, nature, température, concentration, ...).

L'amélioration de la stœchiométrie ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [22, 23].

En pratique, on obtient facilement par dopage ZnO semi-conducteur de type n. Ce qui n'est pas le cas pour le type p, on y arrive plus facilement par des méthodes de dépôts physiques que chimiques. La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aok et al. en 2001[25].

I. 3. Les principaux avantages de ZnO

Le ZnO présente beaucoup d'avantages par rapport aux autres semi-conducteurs dont : [16, 32, 33]

- Non polluant et abondant sur terre ;
- Effet piézoélectrique élevé $e_{33} = 1,2 \text{ C.m}^{-2}$. Parmi le plus haut de tous les Semi-conducteurs) ;
- Conductivité thermique élevée de $0,54 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (comparés à 0,5 pour la GaAs).
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs (II-VI) 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550 K).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.

I. 4. Intérêts d'étude et applications de ZnO

Les domaines d'applications de ZnO sont extrêmement variés. L'oxyde de zinc est déjà utilisé dans certains domaines comme la catalyse, les varistances (résistances variables)

ou les crèmes de protection solaire, mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés de ZnO paraissent les plus prometteuses.

I. 4. 1. Applications piézo-électriques

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8,75 [34]). Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centro-symétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions [6].

L'oxyde de zinc trouve son application comme transducteur pour détecter les ondes volumes et les ondes acoustiques de surface [35].

I. 4. 2. TCO (transparent conducting oxide)

Le domaine du photovoltaïque est aujourd'hui en pleine expansion. En effet, le problème préoccupant du réchauffement climatique combiné à la nécessité de diversifier les moyens de production d'énergie a poussé ces dernières années à l'amélioration des systèmes photovoltaïques. Comme nous l'avons vu précédemment ZnO possède un gap aux environs de 367 nm qui est donc situé dans le proche UV, le ZnO est donc transparent dans le spectre visible. De plus, l'oxyde de zinc peut être dopé avec de forte concentration et on peut obtenir des conductivités électriques importantes de l'ordre de $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. Ces propriétés de transparence à la lumière visible et de bonne conductivité électrique sont très intéressantes pour les applications nécessitant des électrodes transparentes.

L'oxyde de zinc est aussi envisagé comme matériau support dans les cellules solaires [36], car il combine une excellente transparence et une grande durabilité.

I. 4. 3. LED/nanoLED/Laser

Dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED), l'oxyde de zinc est un candidat intéressant à cause de sa valeur de gap de 367 nm qui se situe dans l'UV et permet l'obtention de diodes émettant dans le spectre UV. Grâce à l'énergie de son premier exciton de 60 meV, valeur bien supérieure à l'agitation thermique à 25 °C qui est de 20 meV, il est possible d'envisager la fabrication d'un laser solide émettant dans l'UV et fonctionnant à

température ambiante. La possibilité de générer de la lumière laser à partir de nanofils de ZnO permet également d'envisager la réalisation de nanolaser [37].

I. 4. 4. Détection des gaz

Les seuls capteurs de gaz simples, à semi conducteur actuellement développés, utilisent des oxydes métalliques fonctionnant à haute température (autour de 500 °C). Leurs avantages fondamentaux sont : la simplicité du principe de la mesure (la résistance de matériau est modifiée après interaction avec le gaz), leur faible encombrement, leur forte sensibilité et un coût très faible. Leur inconvénient majeur est leur manque de sélectivité.

Ces détecteurs de gaz en oxyde sont basés sur le fait que l'adsorption et la désorption des gaz causent souvent un changement profond de la résistivité électrique du semi-conducteur.

Plusieurs autres matériaux ont montré une aptitude remarquable pour la détection de gaz. L'oxyde de zinc sous ses différentes formes a fait l'objet d'investigation intensive ce qui lui a permis d'être utilisé en plusieurs applications pratique [38]. Il est sensible à plusieurs espèces de gaz (O₂, H₂, CO,...) et à une stabilité satisfaisante. Sa faible sélectivité peut être améliorée par dopage ou par addition des catalyseurs mais sa température de travail est plutôt élevée (400°C à 500°C).

I. 5. Propriétés physiques et chimiques de l'argent

L'argent est le deuxième élément du premier groupe secondaire (IB) du tableau périodique. Le nom scientifique "argent" vient du latin "argentum" qui dérive du mot grec "arguros" qui signifie "blanc étincelant" ou "blanc clair".

L'argent est un métal de transition, il est bien connu pour son aptitude à former des agrégats de faible nucléarité, dans différents matrices et supports. Il est le seul cation monovalent noble qui forme des espèces mononucléaires stables dans l'eau. Il a une excellente conductivité, propriété utilisée en électronique.

L'étude des agrégats d'argent permet d'aborder la spectroscopie des amas de métaux de transition pour être rapprochée du cas des métaux alcalins mieux connus. Toutes ces raisons ont conduit à utiliser l'argent comme métal modèle [26].

Ajoutons que les agrégats d'argent présentent l'avantage de posséder un spectre d'absorption optique dans le domaine UV-visible, spécifique de la quantité d'atomes réduits en solution et du diamètre des agrégats [27]. Quelques propriétés physiques de ce métal sont présentées dans le Tableau I. 2.

Tableau I. 2 : Propriétés physiques de l'argent métal [26]

Numéro atomique	47
Masse atomique	107,87
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹
Structure	CFC
Rayon métallique (mm)	0,153
Rayon atomique (Å)	1,6
Densité (g.cm ⁻³)	10,5
Température de fusion(K)	1235,43
Température d'ébullition(K)	2485

I. 6. La silice

La silice a été la plus utilisée jusqu'au nœud 250 nm. Elle présente des propriétés mécaniques ($E = 74$ GPa) et une stabilité thermique (1500 °C) exceptionnelles en raison de fortes énergies de liaisons Si-O (122 – 126 kcal. mol⁻¹) [28]. De plus, elle affiche une tension de claquage élevée (10 mV.cm⁻¹), un coefficient de dilatation thermique linéaire très faible (0,5 K⁻¹) et une facilité de gravure connue[29].

La silice est probablement l'oxyde le plus fréquent à la surface de la terre. Cet oxyde, à la base de l'industrie céramique et verrière, existe sous différentes formes : elle peut être cristallisée en présentant un large polymorphisme ou amorphe en constituant un verre [30].

D'une part, dans un souci d'accord en termes de dilatation thermique, de température de ramollissement, ainsi que sur des critères de transparence allant de l'ultraviolet jusqu'au proche infrarouge, la silice apparaît comme un choix judicieux pour composer la matricehôte.

D'autre part, sa température de fusion élevée et sa viscosité importante à l'état liquide, l'élaboration de compositions verrières à base de silice par les techniques classiques

de fusion est difficile et coûteuse car nécessitant des équipements lourds. La voie sol-gel permet alors en s'affranchissant de ces difficultés, d'obtenir facilement et à moindre coût des verres de silice de grande pureté. Historiquement, rappelons qu'il s'agit du premier matériau synthétisé via cette méthode, par le chimiste français J.J.Ebelmen lors de la séance de l'académie des sciences le 25 août 1845 [30].

I. 6. 1. Caractéristiques cristallographiques de la silice

La silice (SiO_2) est un matériau très polymorphe dont il existe plusieurs formes naturelles ou synthétiques, cristallisées ou amorphes. Les plus communes sont :

- le quartz à basse et à haute température ;
- la cristobalite à basse et à haute température ;
- la silice vitreuse.

I. 6. 2. Structure et propriétés des aérogels de silice

La structure des aérogels de silice, et par conséquent l'ensemble de leurs propriétés physicochimiques, dépend très intimement de leur procédé d'élaboration [31].

D'une façon générale, les aérogels de silice se présentent sous forme de matériaux solides très légers et extrêmement poreux, à porosité entièrement ouverte. En effet, la teneur des aérogels en matière solide est très faible. Leur masse volumique peut atteindre des valeurs aussi faibles que $0,003 \text{ g.cm}^{-3}$ (la masse volumique de l'air est de $0,001 \text{ g.cm}^{-3}$) mais tourne généralement autour de $0,1$ à $0,2 \text{ g.cm}^{-3}$.

Il est possible de faire varier les propriétés physiques (structurales, optiques, ...) en fonction de l'application envisagée. Dans le tableau I. 3 a été reportée une liste des principales applications potentielles en fonction des propriétés de l'aérogel.

Tableau I. 3 : Quelques applications des aérogels de silice en fonction de leurs propriétés physiques

Propriétés	Caractéristiques	Applications
Thermiques	faible conductivité thermique	- isolation thermique des enveloppes (opaques et transparentes) - réservoir cryogénique
Optiques	bonne transparence	- isolation thermique transparente - guide d'onde optique
Structurales	- grande surface spécifique - grand volume poreux	- catalyse, filtre, confinement de déchets radioactifs

Chapitre II

Pour atteindre l'objectif fixé au début de ce travail, on doit d'abord choisir une méthode parmi les nombreuses méthodes d'élaboration. Le choix est porté sur une méthode opérant à basse température (proche de l'ambiante) et qui utilise des précurseurs chimiques, pouvant produire des céramiques ou des verres avec une plus grande pureté et une meilleure homogénéité que les procédés conventionnels à hautes températures. Cette méthode est dite méthode sol-gel.

La méthode sol-gel est connue depuis plus de 150 ans grâce aux travaux d'Ebelen, qui a été le premier à décrire la synthèse de la silice à partir d'un alkoxyde de silicium [39].

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, fibres, poudres,...). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détection),.... Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée [40].

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de solution-gélification), consiste à réaliser une solution stable (le sol dont la préparation peut être simplement la dispersion d'un solide insoluble ou l'addition d'un précurseur qui réagit avec le solvant) et d'initier des réactions d'hydrolyse et de condensation [41, 42].

A un moment donné (en fonction de la concentration du sol, de son pH, de la température), les interactions entre les particules deviennent suffisamment fortes et conduisent à une rigidité globale de l'ensemble des particules solides dispersées dans le solvant. On a donc l'apparence d'un corps solide, en dépit de la grande quantité de liquide qui est encore présente ; ce type de matériau est appelé le gel et la transition de l'état de sol (liquide visqueux) à l'état de gel (solide élastique) porte le nom de point de gélification [43]. Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gel (ou point de gel) [16]. Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel).

Enfin, un traitement thermique adéquat faisant intervenir des phénomènes physiques et mécaniques, conduit à une densification à basse température, donnant ainsi un matériau de bonne qualité [42, 44].

II. 1. Sol

Le sol est l'abréviation de solution qui est une suspension colloïdale (le terme colloïdal indique que la taille des particules solides est comprise entre 1 et 1000 nm) [43]. La solution est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution [41].

II. 1. 1. Les précurseurs

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$. Ils peuvent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques [41].

Les précurseurs polyvalents les plus utilisés sont sans doute les alcoxydes de métaux qui grâce à leur structure moléculaire aident à la formation des gels polymériques [38].

Le rôle de la chimie des précurseurs

Le choix des précurseurs et les réactions chimiques mises en jeu aura une influence déterminante sur la suite du procédé sol-gel. Deux sortes de précurseurs moléculaires peuvent être utilisés : des sels métalliques en milieu aqueux et des composés métal-organique en milieu organique.

Dans les deux cas, on aura polycondensation de ces espèces pour former un réseau tridimensionnel conduisant à un gel mais dans des conditions très différentes pour chaque famille de précurseurs [4].

Selon la nature des précurseurs moléculaires utilisés, on distingue deux voies de synthèse : organique et inorganique [45,46].

a. Voie inorganique ou colloïdale :

Le précurseur utilisé est un sel métallique (chlorures, nitrates, oxychlorures) dissous dans une solution aqueuse, cela conduit à des hydrolyses successives, suivies de précipitation par condensation grâce à la formation d'édifices polymériques par liaison oxo (C=O). Cette voie coûte moins chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.

b. Voie organique ou polymérique

La précipitation se produit par le mélange en solution organique d'un précurseur organométallique avec de l'eau ce qui conduit à une succession de réactions d'hydrolyse-condensation. Cette voie est la plus utilisée vu la facilité de contrôle de la réaction mais elle est coûteuse.

La synthèse par les deux voies suit les mêmes étapes : le processus est initié par l'hydrolyse du précurseur qui permet l'obtention de groupes M-OH. Cette réaction est suivie de condensations qui conduisent à la formation de liaisons M-O-M.

Les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure II. 1.

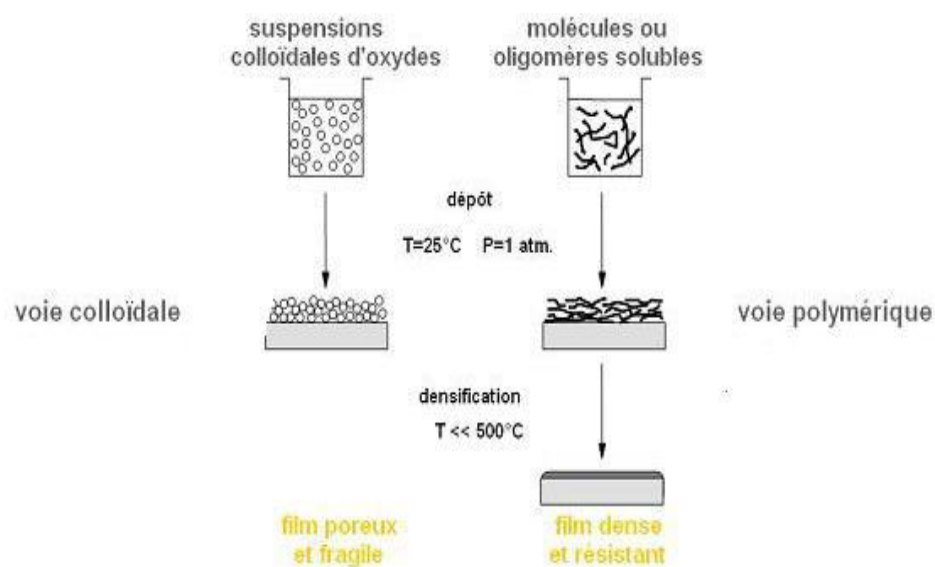


Figure II. 1 : Procédé sol-gel [16]

II. 1. 2. Mécanisme réactionnel dans le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel fait appel à des précurseurs moléculaires en solution que l'on transforme progressivement en un réseau d'oxyde par des réactions de polymérisation. Le sol utilisé peut être préparé à partir des précurseurs d'alcoxydes ou par des sels métalliques tels que les chlorures, les acétates, les nitrates et les carbonates [44].

Le procédé sol-gel repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation.

II. 1. 2. 1. L'hydrolyse

Pour que les alcoxydes puissent être condensés à température ambiante, l'hydrolyse des groupements $-OR$ doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles $-OH$ [47] :



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand $-OH$ à un ligand $-OR$. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation [47].

Le mécanisme réactionnel est une substitution nucléophile du type SN_2 , la figure II. 2 montre les étapes d'hydrolyse pour un alcoxyde métallique ; une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome métallique avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (étape 3).

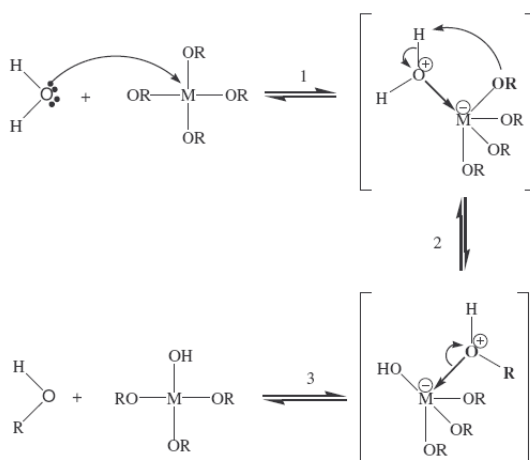


Figure II. 2 : Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques

La vitesse de la substitution nucléophile dépend d'une part de l'insaturation de coordination du centre métallique M dans l'alcoxyde, qui est la différence entre le nombre maximum de coordination N de l'atome métallique dans l'oxyde et son état d'oxydation z. Plus (N-z) est élevé, plus l'énergie d'activation associée à l'addition nucléophile de l'étape (1) est faible, plus grande est la capacité du proton à être transféré dans l'étape (2). Plus le proton est acide plus l'énergie d'activation liée à ce transfert sera faible [46].

La réaction d'hydrolyse est fortement accélérée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique de nature organique ou inorganique [46].

Dans le cas de la catalyse acide :

Un groupe alcoxy, portant une charge partielle négative, est facilement protoné. La densité électronique du centre métallique est diminuée ce qui le rend encore plus électrophile et la protonation augmente le caractère nucléofuge du groupe partant. Au niveau cinétique le transfert de proton entre le groupe entrant et le groupe partant n'est plus nécessaire (Figure II. 3).

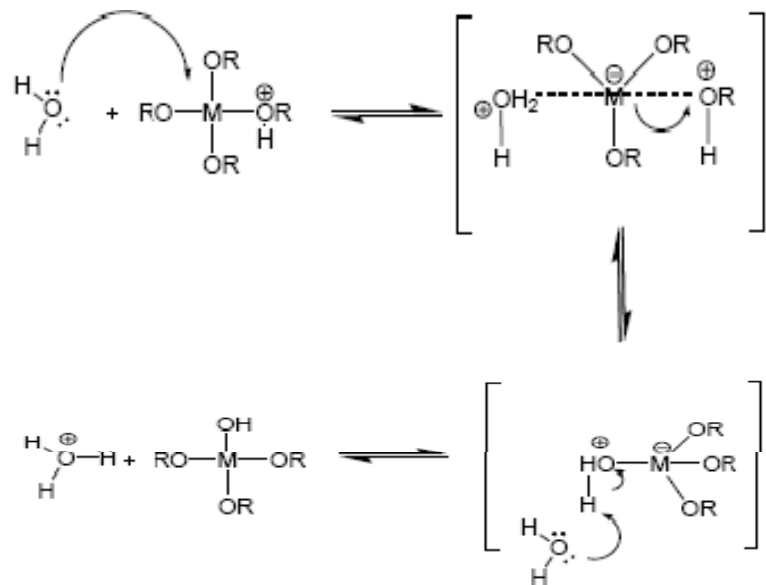


Figure II. 3 : Mécanisme d'hydrolyse par catalyse acide des alcoxydes métalliques [44].

Dans la catalyse basique

L'ion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile car il est bien plus réactif, l'étape (1) se retrouve accélérée (Figure II.4) [48, 49].

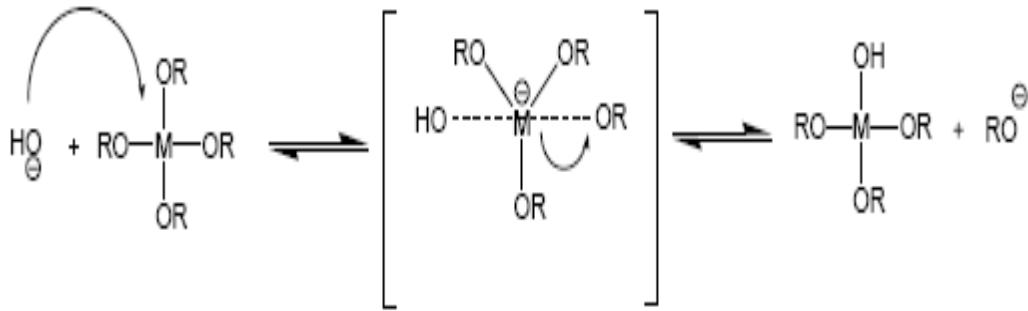


Figure II.4 : Mécanisme d'hydrolyse par catalyse basique des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ [44].

Le principal impact des catalyseurs acido-basiques pour les hydrolyses successives des tetraalcoxysilanes porte sur les effets électroniques [44] :

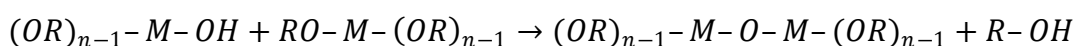
- Dans le cas des catalyses acides, l'intermédiaire réactionnel étant chargé positivement, plus les groupes alcoxydes sont remplacés par des groupes hydroxydes, moins l'intermédiaire réactionnel devient stable et plus la vitesse de la réaction d'hydrolyse diminue.
- Au contraire pour les catalyses basiques, l'intermédiaire réactionnel étant chargé négativement, plus il y a de groupements hydroxydes, plus l'intermédiaire réactionnel est stable et plus les réactions d'hydrolyse successives seront rapides.

II. 1. 2. 2. Condensation

La condensation est généralement conditionnée par l'hydrolyse au moins partielle des précurseurs [50]. Cette hydrolyse génère un groupe hydroxyle plus nucléophile que le groupe alcoxyde. Il s'ensuit que le groupe hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont métaloxane (M-O-M) avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent en concurrence: l'alcoxolation et l'oxolation.

1) Alcoxolation

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont seulement un est partiellement hydrolysé. Cette réaction est favorisée lorsque le rapport molaire H_2O /alcoxyde de la formulation de départ est inférieur à l'unité.



Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse figure II. 5

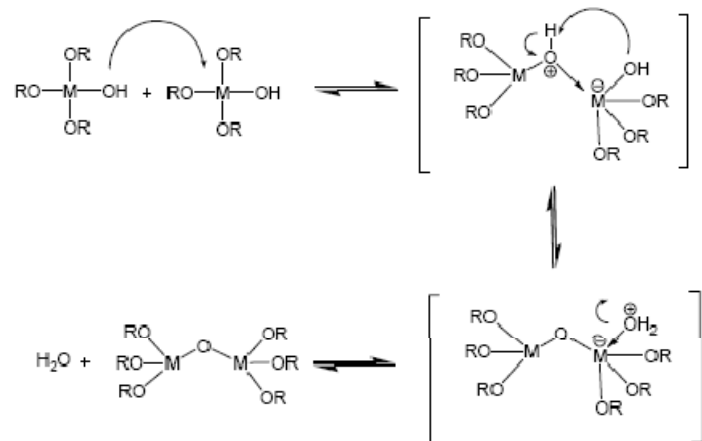


Figure II. 5 : Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes métalliques $(OR)_n$

2) Oxolation :

Ce mécanisme se produit lorsque les deux alcoxydes sont partiellement hydrolysés. Le mécanisme reste le même, si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau (Figure II. 6).

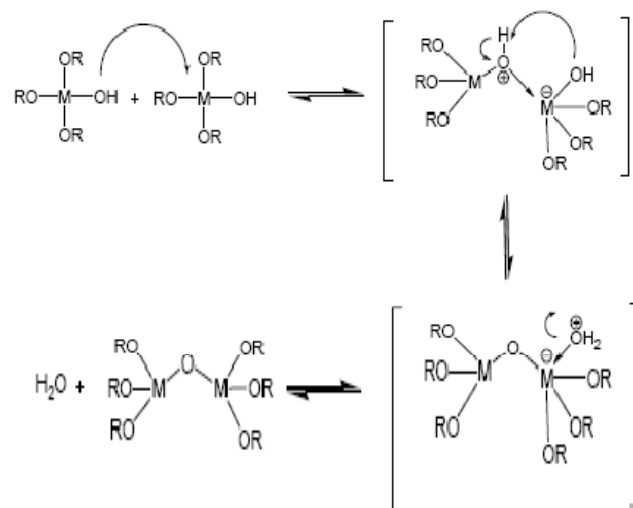
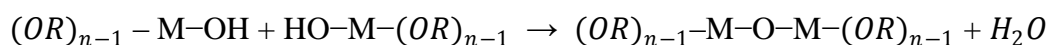


Figure II. 6 : Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$

Les groupes $-OH$ générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont, au cours de la condensation, entraîner la création des ponts métaloxane $M-O-M$.



Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente cependant pas sa coordinance. Ces mécanismes dépendent naturellement de la concentration en catalyseur et des contraintes stériques inhérentes à la nature de l'alcoxyde.

Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel.

II. 1. 3. La transition sol gel

Au cours de la polymérisation, il y a création d'amas polymériques dont la taille croît avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie c'est-à-dire la taille du récipient la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol gel. Ce point est illustré sur la figure II. 7.

A partir de ce point l'amas continue à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petit. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

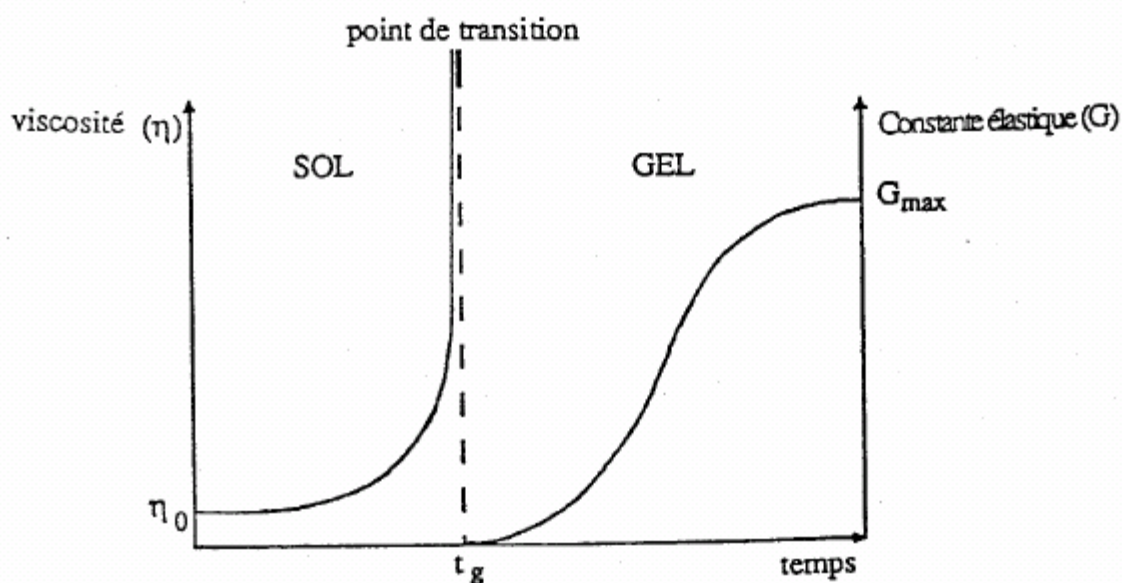


Figure II. 7 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel [6]

Le temps nécessaire à l'obtention du gel après ajout d'eau est appelé temps de gélification, noté t_g , il a été défini pour la première fois par Winter [51, 52]. Ce temps de gel

est mesuré classiquement par des méthodes rhéologiques de type Couette à basse fréquence entre 0,1 et 10Hz. Néanmoins, une alternative a été proposée : les méthodes acoustiques, comme le décrit G. Robin et al. Dans un article publié à l'occasion du 10^{ème} Congrès Français d'Acoustique [53].

La figure II. 7 traduit le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la viscosité du sol et celle de son module de coulomb G (constante élastique) en fonction du temps.

Une fois que le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante G tend vers sa valeur maximale.

Comme toutes réactions chimiques, la transition sol-gel est sensible à son environnement, tel la température ou l'humidité, qui peut ainsi suivant sa nature, modifier le mécanisme des réactions mises en jeu [41].

II. 1. 4. Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses futures propriétés [4].

Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration [41] :

➤ La température

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides [54].

➤ Le choix de l'alcoxyde et sa concentration

Le choix du précurseur se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, ainsi que de la nature du matériau que l'on veut élaborer. Quant à la concentration de la solution, elle est surtout importante lors de l'étape de polycondensation. En effet, plus la solution est diluée et plus les molécules actives sont éloignées les unes des autres, ce qui aura pour conséquence de retarder la vitesse d'apparition du gel [54, 55].

➤ Le solvant

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand $-OR$ de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [56].

➤ Le pH du sol (choix du catalyseur)

Le pH joue un rôle critique dans les vitesses des réactions d'hydrolyse et de condensation des espèces inorganiques. La morphologie des structures obtenues va donc dépendre du pH puisque les cinétiques de formation en dépendent [57]

Les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction. Le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR et donc l'hydrolyse, tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison $M-O-M$ par condensation [58, 59].

Une catalyse acide favorise l'hydrolyse et conduit à la formation de fibres longitudinales et une augmentation de la condensation, générée par une catalyse basique, mène à des amas caractérisés par une forme sphérique (figure II. 8).

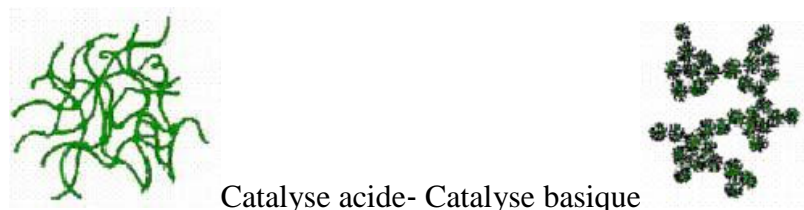


Figure II. 8 : Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse.

La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques.

➤ **Le taux d'hydrolyse (h)**

Le taux d'hydrolyse est un paramètre essentiel dans le procédé sol-gel. Il est défini par le rapport de concentration entre l'eau et le précurseur d'alcoxyde : $h = [H_2O] / [M(OR)_n]$ [60, 61]. En fonction de la valeur de h, la réactivité de la réaction d'hydrolyse ou de condensation est favorisée. Si la réaction de condensation consiste en l'élimination d'une molécule d'eau, la vitesse de cette réaction diminue s'il y a de l'eau en excès. C'est pourquoi, il y a un rapport h optimal pour obtenir les temps de gel les plus courts, la valeur optimale variant légèrement avec la dilution et étant comprise entre 4 et 8. D'autre part, en présence d'eau en excès, il y a possibilité de démixtion de phase au détriment de la gélification, et pour pallier à ce problème, il faut opérer à un faible taux d'hydrolyse en présence d'une forte concentration d'alcoxyde.

II. 2. Gel

Le gel est défini comme étant une structure tridimensionnelle renfermant du solvant de sorte que, macroscopiquement, le milieu semble monophasé. Cet état résulte de l'agrégation des particules et ce phénomène est dû aux collisions de ces dernières à la suite de leur mouvement brownien. Les agrégats, alors formes, emprisonnent le solvant dans un réseau en trois dimensions. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal et si le réseau est constitué de macromolécules, le gel est dit polymérique (figure II. 9) [62].

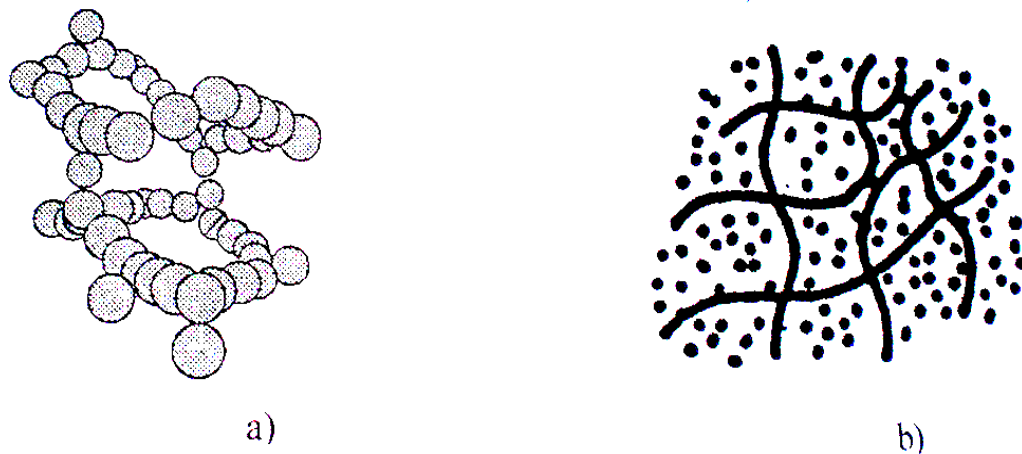


Figure II. 9 : Gels colloïdaux (a) et polymériques (b)

Les forces qui assurent la cohésion de la phase solide peuvent être soit de nature physique (type de Van der Waals ou électrostatiques), soit des liaisons hydrogènes ou même des vrais liaisons covalentes (surtout dans le cas des gels polymériques). Par conséquent, les gels correspondants peuvent être classés comme des "gels physiques" et respectivement des "gels chimiques" [43].

II. 2. 1. Influence du Séchage

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient massives, en couches minces ou en poudre. Les deux types de gels suivants, les xérogels et les aérogels ne sont que deux exemples de gels que l'on peut élaborer en monolithes massifs.

Il est à noter que l'élaboration de matériau sous cette dernière forme est très délicate, le séchage s'accompagne d'une contraction, or cette contraction doit se produire de façon très homogène dans le matériau et très lentement. Dans le cas contraire, des craquelures apparaissent et le matériau peut se rompre en de nombreux fragments [41].

II. 2. 1. 1 : Les Xérogels

Ce type de matériau est obtenu lorsque le sol subit un séchage à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure. Le produit ainsi préparé, présente une texture poreuse. Cette méthode a la caractéristique principale de générer un possible effondrement de la texture lors de l'évaporation des solvants.

II. 2. 1. 2. Les Aérogels

Pour remédier au problème de contraction du matériau lors du séchage à température ambiante et à pression atmosphérique, il est possible de contourner le point critique du solvant. L'aérogel fabriqué par cette méthode est caractérisé par une très grande porosité pouvant atteindre 90 % d'où une densité très faible. De plus la structure du réseau du gel est conservée. Cette méthode oblige à travailler avec des températures et des pressions élevées. La figure II. 10 montre les différentes méthodes de séchage de gel.

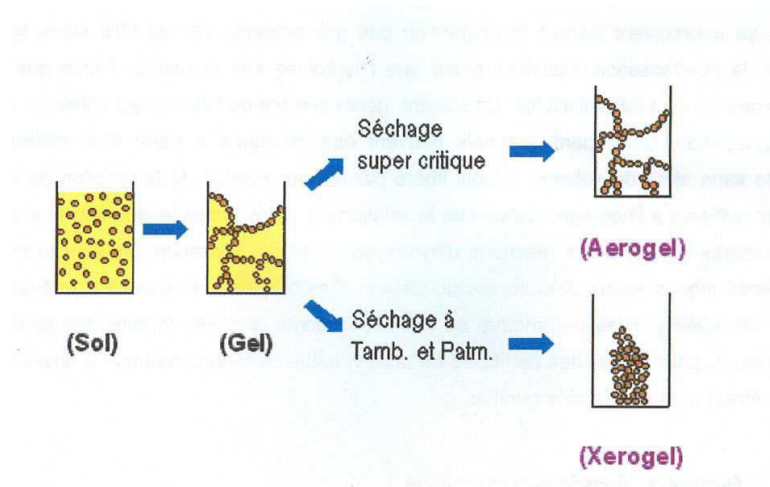


Figure II. 10 : Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage [63]

II. 2. 2. Types de séchages des gels

L'eau et l'alcool qui se trouvent dans les pores du gel ne font pas partie du gel lui-même. Ils sont nécessaires à son élaboration. Une fois le gel obtenu, les solvants doivent être évaporés. On agit généralement sur la température pour atteindre ce but.

Les méthodes les plus utilisées pour effectuer le séchage sont le séchage conventionnel et le séchage en conditions supercritiques.

II. 2. 2. 1. Séchage conventionnel

Cette méthode de séchage est la plus simple puisqu'il suffit en principe de laisser le gel dans des conditions normales de température et de pression, ou encore d'accélérer le séchage par l'augmentation de la température et/ou la diminution de la pression (vide). Le

séchage d'un gel en utilisant cette méthode conduit à un matériau dénommé xérogel. Ce type de séchage est accompagné de rétrécissement et de fractures du gel dus aux forces capillaires qui s'exercent sur les parois des pores à l'interface solide-liquide-gaz, figure II. 11 [64].

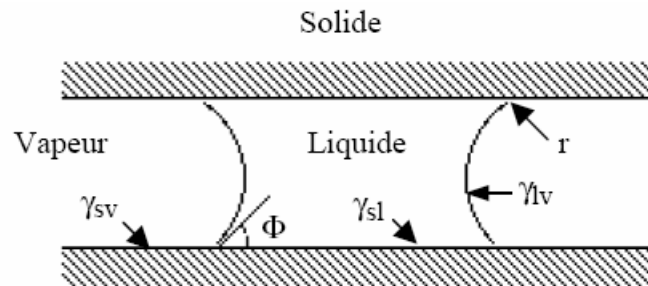


Figure II. 11 : Section de pore cylindrique de rayon r dans un gel [31].

Les γ étant les tensions superficielles de surface solide-liquide (sl), solide-vapeur (sv) et liquide-vapeur (lv), r est le rayon du pore et ϕ l'angle de raccordement liquide-paroi.

Si la vitesse d'évaporation est rapide, le rétrécissement est plus important. Cela est dû au fait que, lorsque le solvant quitte les pores, une compression du réseau s'ensuit, éventuellement suivie de l'apparition de fractures.

Les xérogels sont obtenus principalement sous forme de poudre mais il est possible de les préparer sous forme monolithique à condition d'éviter l'apparition des fractures. Les moyens efficaces pour les éviter sont :

- ✓ diminuer la tension superficielle liquide-vapeur : en utilisant un solvant ayant une tension superficielle plus faible ou en ajoutant des composés tensioactifs ou des agents chimiques permettant de contrôler le séchage (DCCA : Drying Control Chemical Agent) tel que le formamide et le glycérol [65].

- ✓ augmenter la résistance du solide : par évaporation très lente du solvant [66], ce qui peut être réalisé par un chauffage judicieusement programmé.

- ✓ augmenter le rayon des capillaires : la pression hydrostatique sur les parois des pores est grande si le diamètre des pores est petit. Ce diamètre des pores dépend des conditions initiales de gélification : si on prépare des gels en milieu basique, le diamètre des pores est plus grand que pour une gélification en milieu acide [66].

II. 2. 2. 2. Séchage en conditions supercritiques

Le principe de cette méthode est d'évacuer, dans un autoclave, le solvant contenu dans la porosité du gel en conditions de pression et de température (au-delà du point critique) pour lesquelles il n'existe qu'une seule phase homogène. Il n'y a plus d'interface liquide-gaz et en conséquence, l'énergie interfaciale, liquide-gaz du solvant, est nulle. Nicolaon et Teichner signalent que c'est Kistler a été le premier à utiliser cette méthode dans les années 30 pour obtenir un matériau sec qu'il a appelé **aérogel**.

Par cette méthode de séchage on élimine les contraintes capillaires qui causent les dommages rencontrés lors du séchage conventionnel [67], mais cela ne veut pas dire que l'on obtienne systématiquement un aérogel non fissuré.

Plusieurs paramètres interviennent sur la monoliticité de l'aérogel [68] : la composition du gel; nature et quantités, de précurseur, de solvant et d'eau dans le gel; la vitesse de chauffage ; les dimensions du gel et sa forme; la température de gélification; le vieillissement préalable du gel [69].

II. 2. 3. Autres types de séchage :

- Séchage par refroidissement suivi de sublimation du solvant : Ce type de séchage est plus connu sur le nom de freeze-drying, le produit obtenu est appelé cryogel.
- Séchage par pulvérisation : Cette méthode est souvent utilisée pour avoir des xérogel.

A partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux dense ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces (figure II. 12) [16].

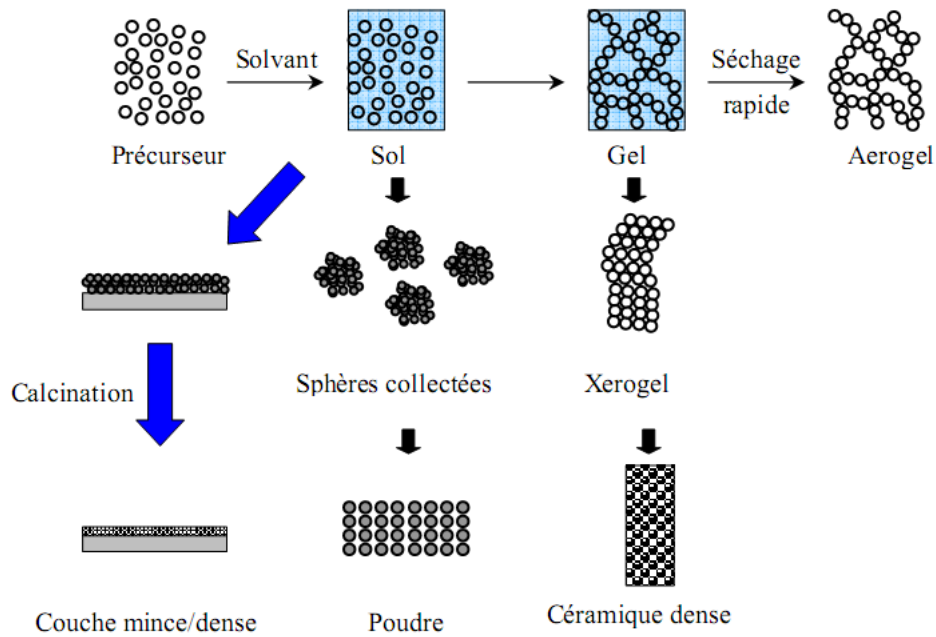


Figure II. 12 : Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme.

II. 2. 4. Recuit des échantillons

Le traitement thermique (recuit) est une phase primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et densifier le matériau [66]. Généralement le matériau désiré s'obtient après le traitement thermique. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents et seul le recuit peut les éliminer. La température des recuits varie généralement entre 300°C et 700°C. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, de l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.

La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le matériau déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit ; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume.

II. 3. Travaux relatifs au sol-gel

Les caractéristiques physiques du produit final dépendent de plusieurs paramètres tels que la température de calcination, la vitesse, le temps du chauffage et l'environnement gazeux.

K. Hayat et al. Ont étudié l'effet de la température de calcination sur la morphologie et l'activité catalytique de l'oxyde ZnO préparé par la méthode sol-gel. En variant la température de 400 à 700 °C, les analyses DRX, MEB et MET ont montré qu'une meilleure dispersion et homogénéité du catalyseur sont obtenues pour une température de calcination de 500 °C [70].

Y. De Hazan et al. Ont étudié l'effet du séchage, du vieillissement et du traitement thermique sur des xérogels d'alumine préparés par voie sol-gel. En utilisant des techniques d'analyse complémentaires, ils ont conclu que la structure des gels fraîchement préparés sous des procédures différentes, change considérablement [71].

M. Andrianainarivelo et al. Ont travaillé sur l'oxyde mixte $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ préparé par le procédé sol-gel. Cette étude, basée sur la synthèse et les propriétés physico-chimiques de l'échantillon, a montré qu'il y a formation d'un gel homogène de Ti et de Zr [72].

S. Rossignol et D. Duprez ont étudié à leur tour l'effet de la méthode de préparation sur les propriétés finales (structure, texture, propriétés de surface...) des oxydes binaires $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ [74, 75]. Deux méthodes ont été étudiées : la co-précipitation des nitrates de Zr et de Ce par l'ammoniaque et la méthode sol-gel, basée sur l'hydrolyse des solutions alcooliques d'alcoolate de zirconium par des solutions aqueuses de nitrate de cérium. Les résultats ont montré que la voie sol-gel mène à des composés homogènes alors que la co-précipitation mène à des solides où la zircone tétragonale est encore présente.

A. Szymkowiak et al. Dans leur étude de la texture de l'oxyde binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, ont aussi montré que le matériau sol-gel présente des propriétés texturales plus intéressantes que celles du matériau préparé par co-précipitation [75]

II. 4. Transformation gel sec-verre

Le gel sec se distingue d'un verre par sa porosité et sa teneur en eau (ou en solvant). Pour convertir un gel sec en verre, un traitement thermique doit être effectué. Plusieurs facteurs interviennent pour déterminer le protocole du traitement thermique et la température finale de la densification : la composition du gel, la morphologie, le type du gel (xérogel ou aérogel), les réactions chimiques du gel, la nature de l'atmosphère pendant le traitement et la vitesse du chauffage. Tous ces paramètres sont contrôlés lors de la procédure de préparation [76- 78].

Diverses méthodes ont été utilisées pour élaborer des verres par le procédé sol-gel. La figure II. 13 schématise les étapes nécessaires à l'obtention d'un verre par la voie sol-gel [79].

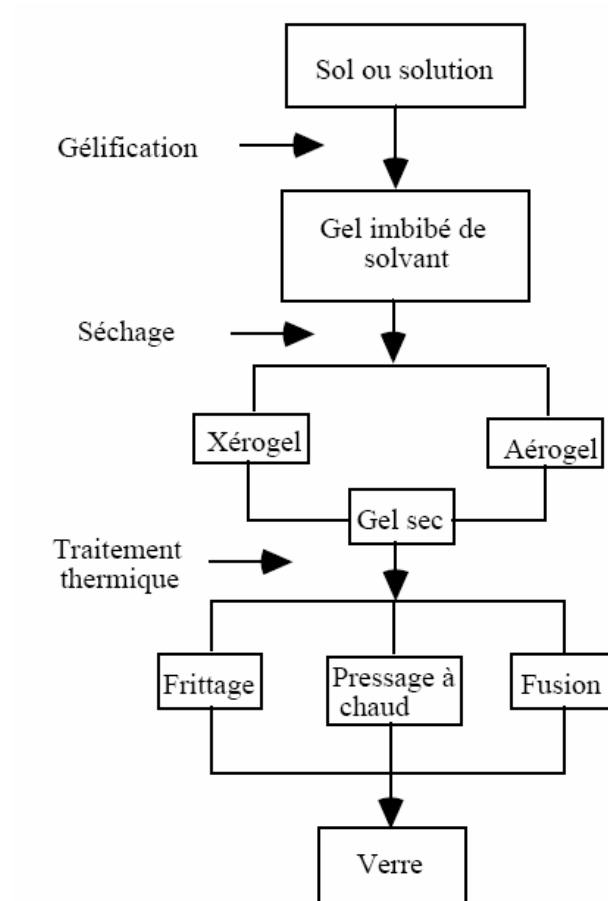


Figure II. 13 : Etapes suivies pour obtenir un verre par le procédé sol-gel [79]

Diverses méthodes ont été utilisées pour transformer un gel sec en verre [76] :

- ✓ Par frittage conventionnel en dessous de T_g , (T_g : température de transition vitreuse) ;
- ✓ Par frittage au-dessus de T_g (avec ou sans pressage) sans dépasser la température de fusion ;
- ✓ Par fusion.

Dans tous les cas, il faut empêcher la cristallisation du gel et il faut connaître la température à laquelle le gel peut être transformé en verre.

Trois phénomènes gênants peuvent être rencontrés lors de la densification d'un gel sec :

- **Fissuration du gel** : elle provient de l'expansion de la vapeur de l'eau (ou du solvant) dans les pores du gel pendant le chauffage.
- **Carbonisation du gel** : un chauffage brutal du gel organométallique entraîne un dépôt de carbone à l'intérieur même de celui-ci. Les produits de la combustion de l'alcool et de l'oxydation ménagée des radicaux organiques résiduels (CO_2 et CO), interagissent sous certaines conditions pour donner un dépôt de carbone [80].
- **Moussage du gel (bloating)** : le gel devient comme une mousse et s'opacifie, du fait de la densification de la surface avant celle du cœur. Ceci résulte d'une fermeture prématurée des pores ouverts et par conséquent de l'emprisonnement des gaz à l'intérieur du gel [79].

La figure II. 14 montre la succession des changements structuraux d'un gel, pendant la gélification, le séchage et le traitement thermique [65].

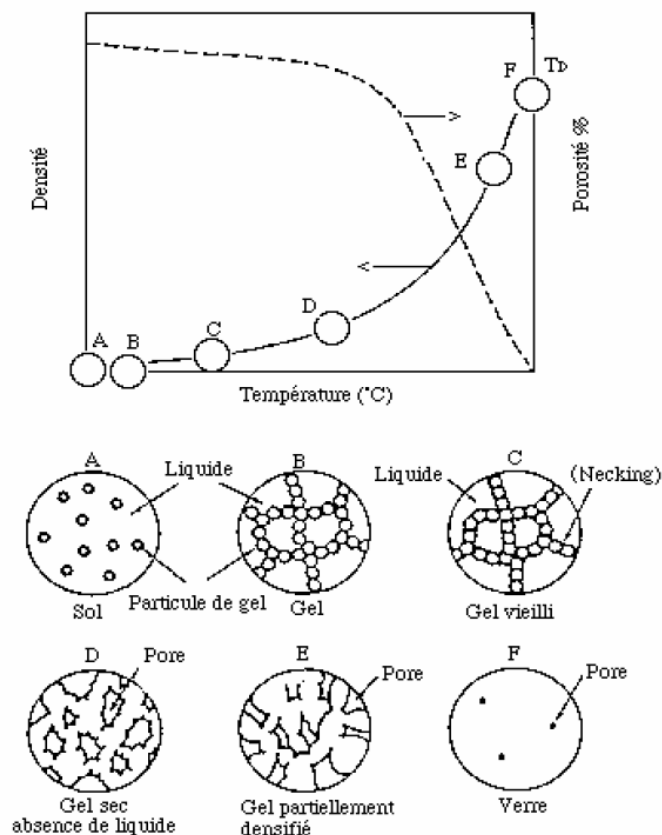


Figure II. 14 : Succession des changements structuraux du gel [81]

II. 5. Les monolithes

Les monolithes sont définis comme des gels en vrac exprimés à la forme et traités sans se fissurer. Les gels monolithiques sont potentiellement intéressants, car des formes complexes peuvent être formées à la température ambiante et consolidées à des températures assez faibles sans se fondre.

Les demandes principales ou applications pour les gels monolithiques sont en optique : fibre optique, lentilles et autres composants optiques, verres d'indice de réfraction dégradé, et les mousses transparentes (aérogels) utilisées comme détecteurs Tcherenkov et comme des super-isolants [44].

En général, les gels monolithiques sont définis par la pureté, la simplification des processus (exemple : élimination de polissage) ou la porosité inhérente de gels. Les principales critiques restent le traitement rapide sans se fissurer et de réaliser le retrait de la forme reproductible pour le gel consolidé définitif [44].

II. 5. 1. Phases monolithiques

Les phases monolithiques sont des phases continues et homogènes et se présentent sous forme d'une seule structure comme un monolithe. Dans la composition, il existe trois types : inorganiques (à base de silice), synthétiques (poly méthacrylate, polyacrylamide, polystyrène divinyl benzène) et naturels (saccharose ou cellulose). Leur porosité peut être bimodale (mésopores et micropores) ou monomodale. Une macroporosité de l'ordre de 100 μ m peut même être possible par l'utilisation de cryogels dans lesquels l'érogène est de la glace.

Actuellement, les monolithes peuvent être synthétisés dans différentes géométries (disques, tiges ou colonnes capillaires) et peuvent avoir des tailles comprises entre plusieurs litres à quelques nanolitres dans le canal d'une puce micro fluide. Les phases monolithiques offrent plusieurs avantages par rapport aux phases particulières, elles permettent d'obtenir des performances séparatives intéressantes et leur fabrication est plus facile [82].

Les monolithes présentent une structure continue et montrent généralement une distribution bimodale de pores interconnectés. Les mésopores ou micropores permettent d'attribuer au support une surface spécifique importante alors que les macropores permettent une grande perméabilité pour le mélange éluant / analytes et donc une perte de charge réduite pour l'utilisation de colonnes. De tels milieux ouvrent la voie à des analyses efficaces et des transferts de masse rapides entre les analytes (protéines dans le cas présent), la phase stationnaire et la phase mobile. En format capillaire, la phase stationnaire monolithique est greffée d'une façon covalente sur la surface du capillaire.

Phases monolithiques inorganiques

Le groupe de Tanaka a été le premier à développer les colonnes monolithiques inorganiques à base de silice. Ces colonnes ont été préparées en utilisant un nouveau procédé sol-gel basé sur l'hydrolyse et la polycondensation du tétraméthoxysilane (TMOS) en présence d'oxyde de polyéthylène (PEO). La séparation de phase durant l'étape de polycondensation conduit à un monolithe ayant une structure bi-continue caractérisée par des macropores et des mésopores [82].

Les premières colonnes poreuses à base de silice avaient environ 7 mm de diamètre et 83 mm de long. Ces premières colonnes ont montré des propriétés chromatographiques intéressantes ayant simultanément une perméabilité et une performance élevées.

Cette structure poreuse est caractéristique avec les macropores et les mésopores. Les tailles des macropores et des mésopores peuvent être contrôlées indépendamment en contrôlant la composition du mélange de départ c'est-à-dire la concentration des silanes tels que le TMOS pendant le processus de préparation. La porosité des monolithes à base de silice est très supérieure à celle des colonnes particulaires. La porosité totale de ces monolithes est d'environ 85 % ce qui est d'environ 15 - 20 % supérieur à celle des colonnes remplies de particules de 5 μ m (Figure II. 15).

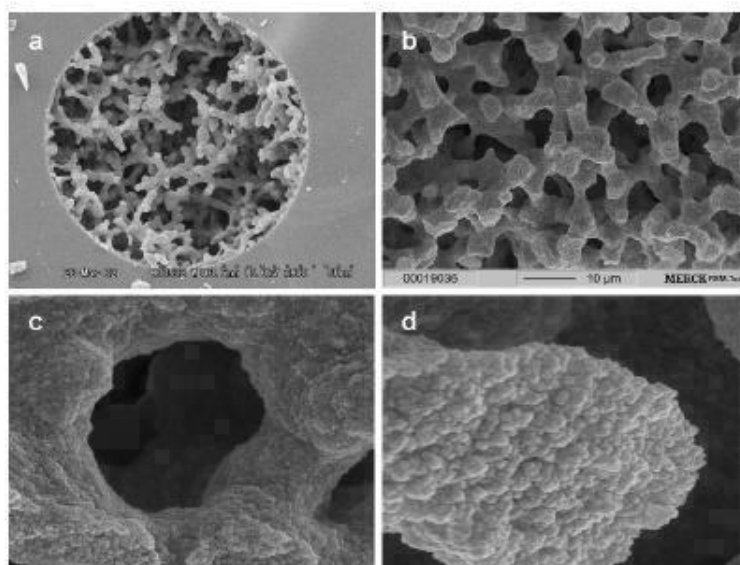


Figure II. 15 : Les différentes structures des monolithes [82].

a) et b) Structures poreuses des monolithes de silice. c) Les macropores qui permettent un écoulement rapide de la phase mobile à faible pression (Leur taille moyenne est de 2 μm). d) Les micropores forment la structure fine poreuse (Leur taille moyenne est de 13 nm).

II. 5. 2 : Quelques travaux relatifs aux monolithes

Mehrar et al. ont décrit la préparation d'un nouveau support monolithique sous forme de disque, de longueur 3 mm et de diamètre 12 mm, basé sur le styrène-divinylbenzène (déposé sous la marque CIM RP-SDVB disk). Testées en chromatographie en phase inverse, ces colonnes ont montré de bonnes performances, elles ont en effet permis la séparation de quatre protéines tests en moins d'une minute [82].

Récemment Carbonnier et al. ont préparé des phases stationnaires monolithiques au format capillaire, à base de styrène et divinylbenzène (PS-DVB), pour des applications en électrochromatographie capillaire. Leur stratégie de synthèse, qui se basait sur une approche de réseau polymère semi interpénétré (semi-IPN), était initiée par UV en présence du poly (ϵ -caprolactone) (PCL) comme agent porogène [82].

Vlakh et Tennikova ont publié une revue détaillée sur la préparation et la fonctionnalisation des monolithes à base de poly-méthacrylate. Ces monolithes sont préparés généralement par polymérisation radicalaire libre initiée par chauffage, radiation UV,


radiation gamma, ou agents redox. Le di-nitrile ou les initiateurs azo tels que le 2,2-azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) requièrent des températures entre 60 et 80 °C pour se décomposer avec la formation de radicaux libres.

II. 5. 3. Quelques applications des monolithes

Actuellement, les polymères monolithes apparaissent comme uniques pour des applications en nano chromatographie liquide rapide, extraction en solide phase, format capillaire et puce microfluidique. Ces phases sont fabriquées en une seule étape dans un procédé de moulage avec une polymérisation radicalaire. Cependant la surface interne de la conduite doit être modifiée et impliquée dans le processus de polymérisation. Ce qui peut être réalisé à l'aide d'un précurseur donnant à la surface un groupement vinyl greffé point de départ d'une chaîne de polymérisation radicalaire [82].

Les colonnes monolithiques ont de nombreuses applications en raison de la facilité et de la flexibilité de leur élaboration ainsi que du choix des constituants, monomères ou autres pouvant entrer dans leur fabrication. Il est possible de contrôler leur morphologie, de diminuer la résistance au transfert de masse est d'augmenter le rapport surface / volume par rapport aux autres matériaux poreux. Ces applications couvrent de nombreux domaines.

II. 6. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

 **Les principaux avantages de la méthode sol-gel sont :** Bien que l'élaboration des matériaux oxydes soit possible par plusieurs procédés de synthèse, le procédé sol-gel est un choix intéressant pour plusieurs raisons, parmi lesquels on cite [38, 43, 83, 84] :

- Une température de synthèse beaucoup plus basse que celle requise par les techniques de céramisation classiques ; cet abaissement de la température de cristallisation est lié à la présence d'oxygène au sein de la matrice.
- L'obtention d'un matériau final d'une grande pureté.
- la facilité de contrôler la structure et la composition par le contrôle de la cinétique des processus.
- La viscosité du système augmente progressivement en fonction de l'avancement des réactions de polymérisation.

- Ce procédé permet de réaliser aussi bien des monolithes, des films, des fibres que des poudres de taille uniforme.
- Il permet aussi de contrôler précisément la stœchiométrie.
- Une excellente homogénéité due à la dispersion des précurseurs en solution.
- Cette méthode permet également d'introduire des dopants à partir de précurseurs organométalliques ou de sels inorganiques.
- Enfin il faut ajouter que cette technique est bien connue au laboratoire depuis une vingtaine d'années surtout pour élaborer des matériaux.

C'est pour l'ensemble de ces avantages que nous avons choisi d'utiliser le procédé sol-gel afin de synthétiser les matériaux étudiés lors de notre travail de recherche.

Des obstacles viennent cependant freiner le développement du procédé sol-gel :
ont sites [7, 4, 16] :

- Les procédés sol-gel ne sont pas compétitifs pour la production de forts tonnages de poudre.
- Le problème de manipulation de grandes quantités de solvants.
- Certain composés chimiques sont dangereux pour la santé humaine.
- C'est une chimie assez complexe.

Les procédés sol-gel ne sont évidemment pas compétitifs pour la production de fortes quantités. Cependant, ils peuvent trouver des créneaux intéressants pour la fabrication de produits à forte valeur ajoutée, est sûrement la voie la plus prometteuse pour l'émancipation d'un tel procédé dans la mesure où les inconvénients cités sont alors minimisés [44].

Chapitre III

Ce chapitre est consacré à la description des techniques et procédures expérimentales suivies pour l'élaboration des monolithes de ZnO pur et dopé argent avec le procédé sol-gel sous des conditions expérimentales bien précises ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail. Nous verrons pour chacune d'elles, à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation de nos échantillons.

A base de semi-conducteur (II-VI) à savoir le ZnO, nous avons préparé le semi-conducteur lui-même (ZnO) puis de le disperser dans la matrice hôte de silice. Un dopage avec l'argent a été suggéré.

III.1. Les procédures expérimentales

Pour éviter toute contamination de nos échantillons, le nettoyage des récipients est nécessaire. En effet, on a éliminé toutes les impuretés qui peuvent être existées dans les récipients. Le nettoyage s'est fait par un lavage au détergent, un nettoyage avec un acide, un rinçage à l'eau distillée, un séchage à l'abri de la poussière et enfin, les récipients sont conservés à l'abri de toutes sortes d'impuretés ou de poussières.

Les produits chimiques utilisés

- L'éthanol (C_2H_5OH) : utilisé comme solvant.
- Les nitrates d'argent ($AgNO_3$): utilisées comme source des éléments de dopage (les atomes d'Ag) qui est représenté sur la figure III.1.

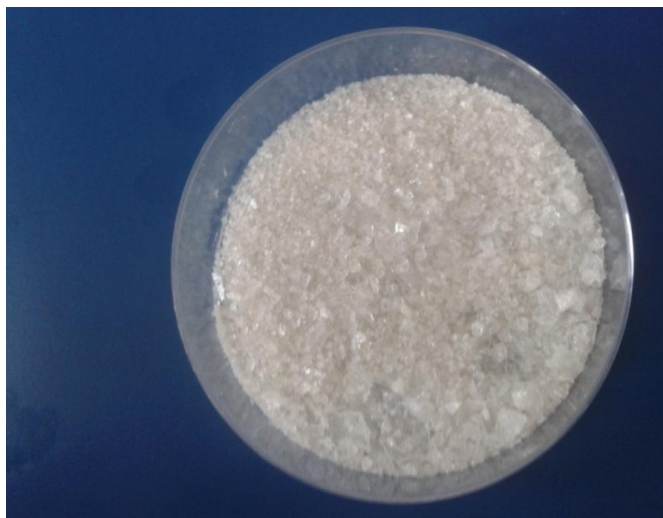


Figure III.1: Nitrates d'Argent

Propriétés physiques de Nitrates d'argent

- Apparence : solide cristallin
 - La formule moléculaire : AgNO_3
 - État physique : solide ;
 - Masse moléculaire : 169,87 g/mol.
- Acétate de zinc ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : alcoxyde utilisé comme précurseur, sa décomposition conduit à des particules d'oxyde de zinc, qui est représenté sur la figure III.2.



Figure III.2 : L'acétate de zinc

Propriétés physiques de l'acétate de zinc

- Apparence : solide cristallin, blanc à odeur d'acide acétique
- La formule moléculaire : $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- État physique : solide
- Masse moléculaire : 209,38 g/mole
- Densité : 1,735 g/mL à 20°C
- Point de fusion : 237°C.
- Letetraethoxysilane (TEOS) : alcoxyde utilisé comme précurseur pour formé la silice.
- Acide fluorhydrique (HF) : utilisé comme catalyseur.
- Méthanol (CH_3OH) : utilisé comme solvant.

Le matériel utilisé

L'autoclave

Les aérogels élaborés par le procédé sol-gel ont subi un séchage dans des conditions supercritiques d'un solvant. Cette étape est réalisée dans un autoclave qui peut supporter une pression de 140 bars et une température avoisine 300 °C. Le chauffage de l'autoclave est assuré par un four électrique extérieur coaxial commandé par un programmateur de température à vitesse variable. Le système expérimental utilisé est présenté sur la figure III.3.



Figure III.3 : Autoclave pour le séchage aux conditions supercritiques.

Au cours de nos expériences, le solvant utilisé est l'éthanol qui présente des conditions critiques à une température de $T_c=243^\circ\text{C}$ et une pression de $P_c=63,6$ bars. Toutefois, il faut noter que l'évacuation du fluide supercritique s'accompagne d'un refroidissement du corps de l'autoclave. On est donc amené à compenser cette perte de calories par un chauffage supplémentaire pour maintenir une température supérieure à $T_c=243^\circ\text{C}$ jusqu'à ce que la pression devienne inférieure à $P_c=63,6$ bars.

Le four

Les aérogels préparés ont subi deux types de traitements thermiques à 700°C et à 1200 °C dans un four (figure III.4). La durée du chauffage est programmée pendant deux heures afin de densifier le matériau et éliminer les résidus organiques.



Figure III.4 : Four pour le traitement thermique

III.1.1. Elaboration de l'aérogel de silice

Pour la préparation de la silice monolithique, nous procédons par la manière suivante : on nettoie le récipient dont lequel on préparera notre solution sol. Ensuite on mélange, sous agitation magnétique constante et à la température ambiante, 1mL de tetraethoxysilane (TEOS), 1,4mL d'éthanol (C_2H_5OH) et 0,88mL d'eau distillée (H_2O). Après 10 minutes d'agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique réglé aux environs de 40°C, 0,2mL d'acide fluorhydrique (FH) ont été ajoutée au mélange. La solution obtenue est mise dans des cuves bien celées pour éviter l'évaporation du solvant et la gélification rapide de la solution. Le gel humide obtenu est placé dans un autoclave pour le séchage.

III.1.2. Elaboration de l'aérogel de ZnO

L'aérogel de ZnO en poudre a été obtenu en mélangeant 10g du précurseur d'acétate de zinc di-hydraté [$Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$] : 98%] dans 70mL de méthanol (CH_3OH) sous agitation magnétique pendant 10 minutes (figure III.5.a). La solution obtenue a subi un séchage aux

conditions supercritiques de l'éthanol ($T_C=243^\circ\text{C}$ et $P_C=63,6\text{bars}$) dont le volume utilisé est $V=267\text{mL}$ pour l'obtention des aérogels de ZnO en poudre (Figure III.5.b).



Figure III.5.a : Solution de ZnO pure sous agitation magnétique **Figure III.5.b :** Poudre de ZnO.

III.1.3. Elaboration de l'aérogel de ZnO : Ag (5%)

L'aérogel de ZnO dopé Ag en poudre a été obtenu en mélangeant, dans des proportions volumiques adéquates, soient 10 g d'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3, 2\text{H}_2\text{O})$) sous agitation magnétique continue avec 70 mL d'éthanol (CH_3OH) puis on rajoute 408 mg de nitrates d'Argent ($\text{Ag}(\text{NO}_3), 2\text{H}_2\text{O}$) la quantité correspondante à un dopage molaire de 5%. Agitation jusqu'à ce que les acétaes de zinc et les nitrates d'argent soient complètement dissoutes. La solution obtenue est mise dans 2 cuves en plastique bien celées pour éviter l'évaporation du solvant et la gélification rapide de la solution. Le gel obtenu a subi un séchage dans un réacteur (autoclave) dans des conditions supercritiques de l'éthanol pour obtenir des nanoparticules d'aérogel de ZnO dopé Ag sous forme de poudre.

III.1.4. Elaboration du monolithe de ZnO/SiO₂

L'élaboration des monolithes de ZnO dispersé dans la silice s'est effectuée en trois étapes :

- Préparation de la poudre de ZnO (voir la section III.1.2) et prendre une quantité de 30 mg ;
- Préparation de la solution de la silice SiO₂(voir la section III.1.1) ;
- Avant la gélification de solution de la silice, l'aérogel de ZnO a été rajouté et après la dissolution totale de la poudre, on a ajouté 0,2mL de l'acide fluoridrique (HF).

Le gel humide obtenu en quelques secondes est placé dans l'autoclave pour le séchage aux conditions supercritiques de l'éthanol.

III.1.5.Elaboration des monolithes ZnO :Ag/SiO₂

Pour la préparation des monolithes d'oxyde de zinc (ZnO) dopé argent (Ag) dispersé dans une matrice de silice (SiO₂) a été réalisée par voie de la chimie douce (approche bottom-up). Le procédé sol-gel est une méthode de choix pour l'élaboration d'oxyde de zinc (ZnO) sous forme de poudre. La synthèse de ZnO nanométrique sous forme de poudre nanométrique est très intéressante vu les diverses applications industrielles de ce semi-conducteur. L'élaboration de (ZnO : Ag/SiO₂) c'est effectué comme suit :

- Elaboration de la poudre de ZnO : Ag (voir la section III.1.3) ;
- Elaboration de la solution de silice SiO₂(voir la section III.1.1) ;
- Avant la gélification de la solution de silice, 30mg de la poudre de ZnO : Ag a été ajoutée. Après la dissolution totale de la poudre, 0,2mL de l'acide fluoridrique (HF) ont été rajoutées.

Le gel humide obtenu en quelques secondes est placé dans l'autoclave, dans des conditions supercritiques de l'éthanol.

III.2.Techniques de caractérisations

L'identification des matériaux nécessite des moyens spécifiques pour leurs caractérisations. Dans ce qui suit, un aperçu des techniques utilisées pour caractériser nos monolithes élaborés à base ZnO.

III.2.1.Analyse par diffraction des rayons X(DRX)

La diffraction des rayons X donne des informations sur la structure cristalline. La longueur d'ondes des rayons X ayant le même ordre de grandeur que les distances

interatomiques du cristal, il y a des phénomènes d'interférences dus aux réflexions multiples sur les plans réticulaires d'une même famille (hkl) (figure III. 6). La diffraction des rayons X de marque Panalytical vérifie la loi de Bragg. On peut donc déduire les distances inter-réticulaires en mesurant les angles de diffraction des rayons X, puis déterminer les paramètres de maille du cristal. Cette technique permet l'identification des phases cristallines d'un solide. Elle permet de suivre l'évolution de la maille élémentaire, de la cristallinité et de la taille des cristallites en fonction des traitements subis par les solides.

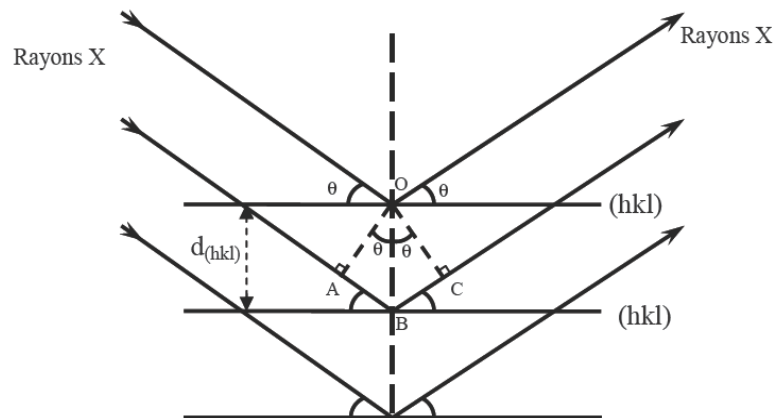


Figure III. 6. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.

La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée[4] :

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

Avec :

$d_{(hkl)}$: distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

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

n : ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Détermination de la taille des grains

La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet de déterminer la taille des grains des différents échantillons en utilisant la formule de Scherrer [5]:

$$d = \frac{(0,89 \cdot \lambda)}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{III. 2}$$

Avec :

d : la taille des cristallites mesurée en Å ;

β : la largeur à mi-hauteur d'un pic exprimée en rd ;

θ : la position angulaire du pic de diffraction considéré mesurée en rd ;

λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés mesurée en Å.

Détermination des distances inter-réticulaires et des paramètres de maille

La structure cristalline hexagonal peut-être répertorié par la méthode graphique, elle est caractérisé par deux paramètres a et c . En utilise l'équation III. 3 suivante [85] :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{III. 3}$$

La combinaison avec la loi de Bragg (équation III.1) donne :

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{4}{3} \cdot \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad \text{III. 4}$$

Avec

h, k, l : les indices de Miller des plans réticulaires.

a et c : les paramètres de maille.

θ : la position angulaire du pic de diffraction considéré mesurée en rd ;

λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés mesurée en Å.

$\lambda^2/4$ est estimé à $0.595A^2$ pour la raie $K\alpha$ du Cu. L'écriture de cette équation pour deux pics.

L'acquisition des spectres de nos échantillons s'est fait de manière assez automatisée. Le matériel utilisé actuellement pour réaliser les spectres de diffraction X est constitué de :

- Un générateur des rayons X ;
- Le spectromètre qui réalise mécaniquement les conditions de Bragg sur l'échantillon ;
- L'informatique de commande.

L'ensemble générateur + spectromètre est à l'intérieur d'un caisson de protection contre les rayons X fabriqué en verres ou en plomb (Figure III. 7). Le pilotage de l'appareil s'effectue à partir d'un micro-ordinateur (PC) extérieur au caisson.



Figure III.7 : Diffractomètre utilisé pour la diffraction des rayons X

On obtient ainsi des diagrammes de diffraction donnant l'intensité de photons diffractés (nombre de coups) en fonction des angles de diffraction (2θ).

La longueur d'onde des rayons X dépend de la nature de l'anticathode utilisée pour leur génération. Dans notre cas, le diffractomètre utilisé est de type PanAnalytical opérant sous-produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$.

L'identification des matériaux et de la structure est effectuée par une comparaison à une base de données sous forme de tableaux nommés Fiche ASTM (American Society of Testing Materials) ou ICDD (International Center for diffraction Data).

III. 2. 2. La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie Infra-Rouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre les atomes dans une molécule. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre ce dernier et la radiation électromagnétique.

Cette technique est donc sensible à la nature, à la concentration et aux configurations des atomes de soluté en liaison avec la matrice. Le dispositif avec lequel les spectres d'absorption infrarouge ont été obtenus est un spectromètre à transformée de Fourier de type JR7000, JEOL Inc (Figure III.8).

Les mesures ont été réalisées sur des poudres mélangées avec du KBr dans le domaine des nombres d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1} , avec une résolution de 2 cm^{-1} . Le KBr sous forme de pastille vierge a servi de référence et toutes les mesures ont été effectuées à la température ambiante sous incidence normale.



Figure III. 8 : Spectromètre infrarouge (FT-IR)

Cet appareil est principalement constitué d'un interféromètre de Michelson, d'une source infrarouge et d'un détecteur. L'interféromètre contient un miroir fixe, un miroir mobile et une séparatrice. Cette dernière sépare la radiation incidente vers un miroir mobile et un miroir fixe. Les deux rayons sont alors réfléchis par ces deux miroirs et interfèrent au niveau de la séparatrice.

La spectroscopie infrarouge nous renseigne sur la structure de notre matériau pour la détermination des différentes liaisons chimiques.

Un spectre IR représente l'empreinte digitale d'un échantillon avec des pics d'absorption correspondant aux fréquences de vibration entre les liaisons des atomes. En règle générale, chaque matériau a une combinaison unique d'atomes et ainsi même un spectre IR qui lui est propre.

A partir de l'analyse des bandes d'absorption, leur forme, la fréquence à laquelle l'absorption est maximale et leur intensité, il est possible de connaître les groupements fonctionnels de la molécule ainsi que leur environnement. La fréquence absorbée étant elle-même fonction du type d'atome (sa masse) et du mode de vibration. Dans un spectre, la grandeur portée en ordonnée est la transmittance notée T est donnée par la relation suivante :

$$T = I/I_0 \quad \text{III.5}$$

Avec : I et I_0 sont respectivement les intensités transmise et incidente.

L'absorbance A est définie par :

$$A = -\log T \quad \text{III.6}$$

Avec le nombre d'onde k ou la fréquence ν en abscisse ($k = 2\pi/\lambda = 2\pi\nu/c$).

Un des avantages de cette technique est la possibilité d'identifier un échantillon à l'état liquide, solide ou gazeux, en petite quantité.

Chapitre IV

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre travail portant sur l'élaboration et la caractérisation des monolithes d'oxyde de zinc pur et dopé par l'argent obtenus par la voie sol-gel.

L'influence du dopage sur les différentes propriétés a été étudiée. Nous allons aussi nous intéresser à l'influence de la température du recuit sur la structure cristalline des monolithes élaborées et l'influence de la matrice de silice (SiO_2) sur les propriétés des différents aérogels.

Les techniques de caractérisations utilisées sont la diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des grains ainsi que les paramètres de maille et la spectroscopie infra-rouge (FT-IR) pour déterminer la nature des différentes liaisons chimiques présentes dans les aérogels. Notons que ces méthodes de caractérisation ont été développées dans le chapitre III.

IV. 1. Caractérisation par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour l'étude des propriétés structurales et pour avoir une idée sur l'effet des contraintes dues au dopage et autres éléments intervenant peuvent influencer la structure des aérogels à base de ZnO tel que l'effet de la température de recuit et l'effet de l'incorporation dans la matrice SiO_2 .

IV. 1. 1. Influence de la température du recuit

Comme première étape, on a étudié l'effet de la température de recuit sur les différents échantillons de ZnO, ZnO:Ag, ZnO/ SiO_2 et ZnO:Ag/ SiO_2 .

Trois températures de recuits ont été étudiées à savoir la température ambiante (les échantillons n'ont subi aucune calcination), 700°C et 1200 °C.

La figure (IV. 1) montre les diagrammes de diffraction des rayons X pour l'aérogel de ZnO pur calciné à différentes températures.

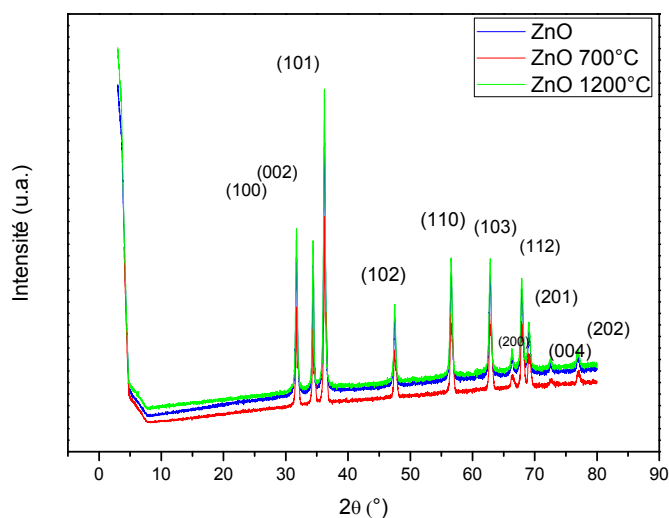


Figure IV. 1 : Spectres de diffraction des rayons X de ZnO

Sur le spectres, on remarque des pics de réponse aux positions $31,73^\circ$; $34,37^\circ$; $36,21^\circ$; $47,52^\circ$; $56,56^\circ$; $62,84^\circ$; $67,91^\circ$; $69,06^\circ$ attribués, respectivement, aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201) comparativement à la fiche ASTM (00-036-1451). Après comparaison des angles de diffraction avec ceux rapportés sur la fiche, on a pu déduire que l'aérogel de ZnO, traité à différentes températures, présente une structure hexagonale de type wurtzite dont les paramètres de maille sont $a=3,2498\text{\AA}$ et $c=5,2066\text{\AA}$.

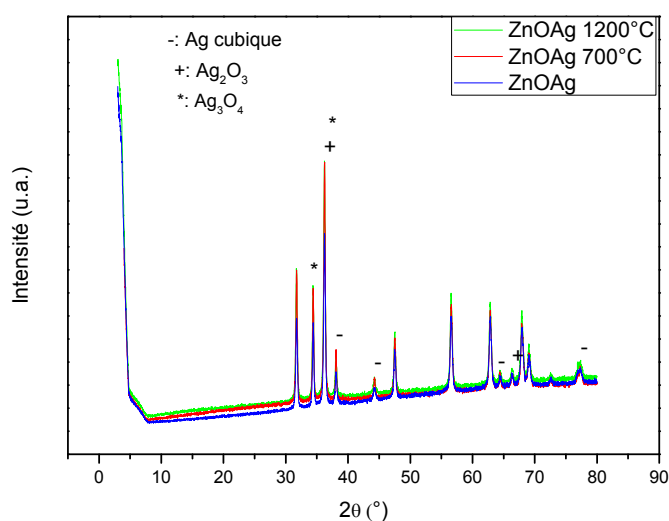
On constate aussi que plus la température de calcination augmente plus l'intensité des pics augmente. Cette augmentation est bien apparente sur la Figure (IV.1) pour les pics les plus intenses ($31,7290^\circ$; $34,3694^\circ$; $36,2076^\circ$). Donc, on peut conclure que le recuit favorise la cristallisation.

A partir du pic (100) est estimée la taille des cristallites par application de la formule de Scherrer (III. 2) tandis que les paramètres de la maille hexagonale a et c , pour différentes T_c , sont calculés par la formule III. 3 appliquée aux pics (100) et (002). Les résultats sont récapitulés sur le tableau IV.1 où on constate que la taille la plus petite est obtenue avec les échantillons non traités pour des paramètres de mailles proches de ceux de la fiche ASTM correspondante.

Tableau IV.1 : Taille et paramètres de maille de ZnO traité à différentes températures

	Taille des cristallites (nm)	a (Å)	c (Å)	c/a
Non traité	23,20	3,2614	5,2243	1,6018
700°C	28,21	3,0216	4,9760	1,6467
1200°C	24,49	3,2630	5,2267	1,6017

Les diagrammes de diffraction des rayons X des aérogels de ZnO dopé Argent préparés par la méthode sol-gel et traités aux différentes températures proposées sont regroupés sur la figure (IV. 2).

**Figure IV. 2** : Spectres de diffraction des rayons X de ZnO:Ag

D'après les positions des pics significatifs et comparativement à la fiche ASTM (00-036-1451), on constate que l'aérogel de ZnO est de structure hexagonale de type wurtzite dont les paramètres de maille sont $a=3,2498\text{Å}$ et $c=5,2066\text{Å}$.

Sur les différents spectres, on constate des superpositions des pics comme ceux situés à $38,0793^\circ$; $44,2959^\circ$; $64,3327^\circ$ et $77,3340^\circ$ caractéristiques de la phase cubique de l'argent,

ceux situés à $36,2276^\circ$; $38,0659^\circ$; $66,3915^\circ$ caractéristiques de la phase Ag_2O et ceux situés à $34,3894^\circ$; $36,2276^\circ$ qui sont attribués à la phase Ag_3O_4 .

La taille des grains des aérogels et leurs paramètres de maille sont résumés sur le tableau IV.2 où on enregistre une augmentation de la taille des grains en fonction de la température.

Tableau IV.2 : Taille et paramètres de maille de $\text{ZnO}:\text{Ag}$ traité à différentes températures

	Taille des cristallites (nm)	a (Å)	c (Å)	c/a
Non traité	25,75	3,2614	5,2243	1,6018
700°C	27,13	3,0159	4,9693	1,6476
1200°C	28,81	3,2647	5,2267	1,6009

La figure (IV. 3) résume les diagrammes de diffraction des rayons X de ZnO introduit dans une matrice de silice et traité à différentes températures.

En plus les pics de ZnO , on constate de nouveaux pics caractéristiques dus à la matrice d'accueil ainsi que la formation de nouvelles phases par exemple les pics situés à $19,0117^\circ$; $34,6534^\circ$; $53,0860^\circ$ et $61,7925^\circ$ sont le résultat de la formation de $\text{Zn}_{1,7}\text{SiO}_4$, les pics à $20,8165^\circ$; $34,6534^\circ$; $39,8841^\circ$ et $53,0860^\circ$ sont dus à la présence de Zn_2SiO_4 .

Les pics localisés aux angles $2\theta = 20,6995^\circ$; $35,5391^\circ$; $38,9884^\circ$; $43,7611^\circ$; $57,2972^\circ$ et $68,7508^\circ$ confirment la présence de la silice cristobalite (SiO_2) et ZnSiO_3 d'après les pics à $40,0011^\circ$ et $68,7508^\circ$.

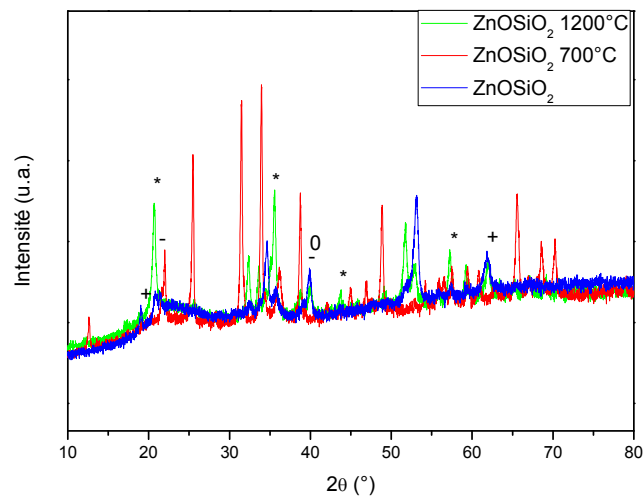


Figure IV. 3 : Spectres de diffraction des rayons X de ZnO/SiO₂ (+ : Zn_{1,7}SiO₄ ; - : Zn₂SiO₄ ; * : SiO₂ ; 0 : ZnSiO₃).

Les spectres de diffraction de rayons X sous l'effet de la température de recuit sur les échantillons de ZnO dopé Ag introduit dans SiO₂ sont rassemblés dans la figure (IV. 4).

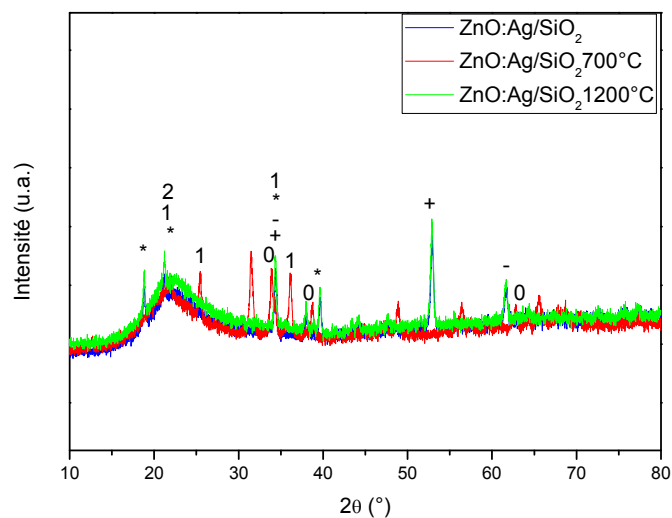


Figure IV. 4 : Spectres de diffraction des rayons X de ZnO:Ag/SiO₂ (+ : Zn₂SiO₄ ; - : ZnSiO₃ ; * : Ag₆Si₂O₇ ; 0 : Ag₂O ; 1 : Ag₁₀Si₄O₁₃ ; 2 : SiO₂).

L'effet de la température de recuit est observé selon la formation de nouvelles phases ou la disparition de phases déjà existantes par exemple ZnO, Zn₂SiO₄ ; ZnSiO₃, Ag₆Si₂O₇,

Ag_2O , $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}$ ou SiO_2 toutes résultent de l'aérogel de ZnO , du dopage par Ag ou la matrice de SiO_2 .

IV. 1. 2. Influence de dopage

Pour étudier l'effet du dopage par l'argent, la figure IV. 5 regroupe les spectres de DRX de ZnO et $\text{ZnO}:\text{Ag}$ recuit à différentes températures de calcination.

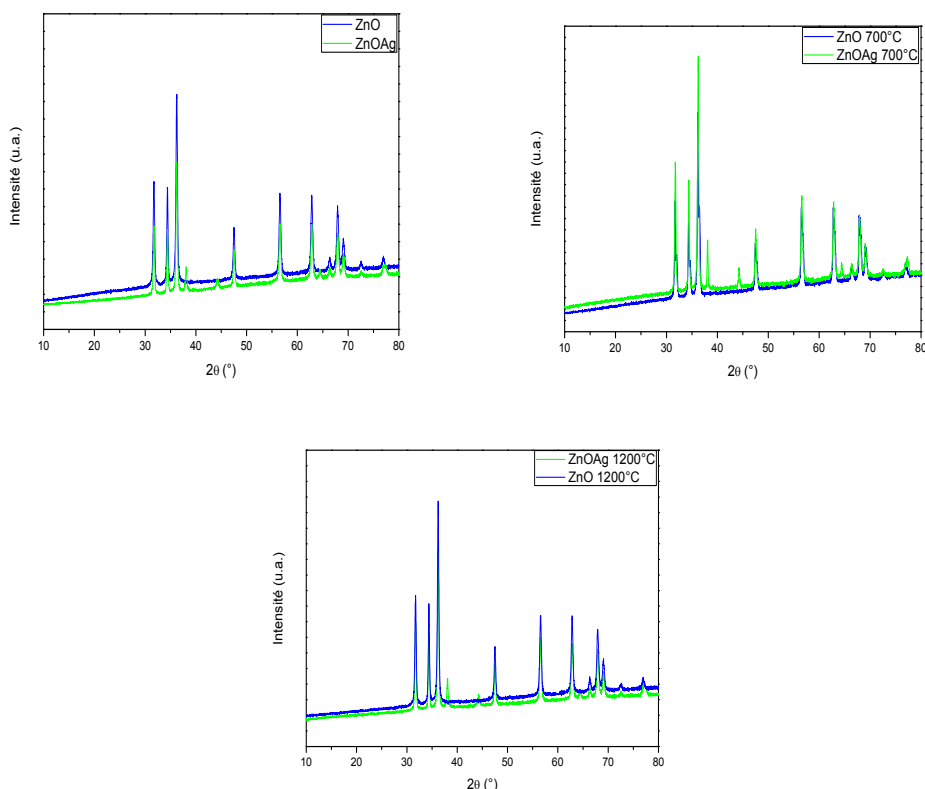


Figure IV. 5 : Spectres de diffraction des rayons X de ZnO et $\text{ZnO}:\text{Ag}$

On constate l'apparition des petits pics supplémentaires dans tous les spectres de ZnO dopé argent, aux différentes températures de traitement thermique, qui sont le résultat de la présence du dopage dans les aérogels élaborés.

IV. 1. 3. Influence de l'incorporation de ZnO dans la matrice silice (SiO_2)

L'influence de la matrice de silice sur la structure des aérogels de ZnO , traités à différentes température, est représentée sur la figure IV. 6

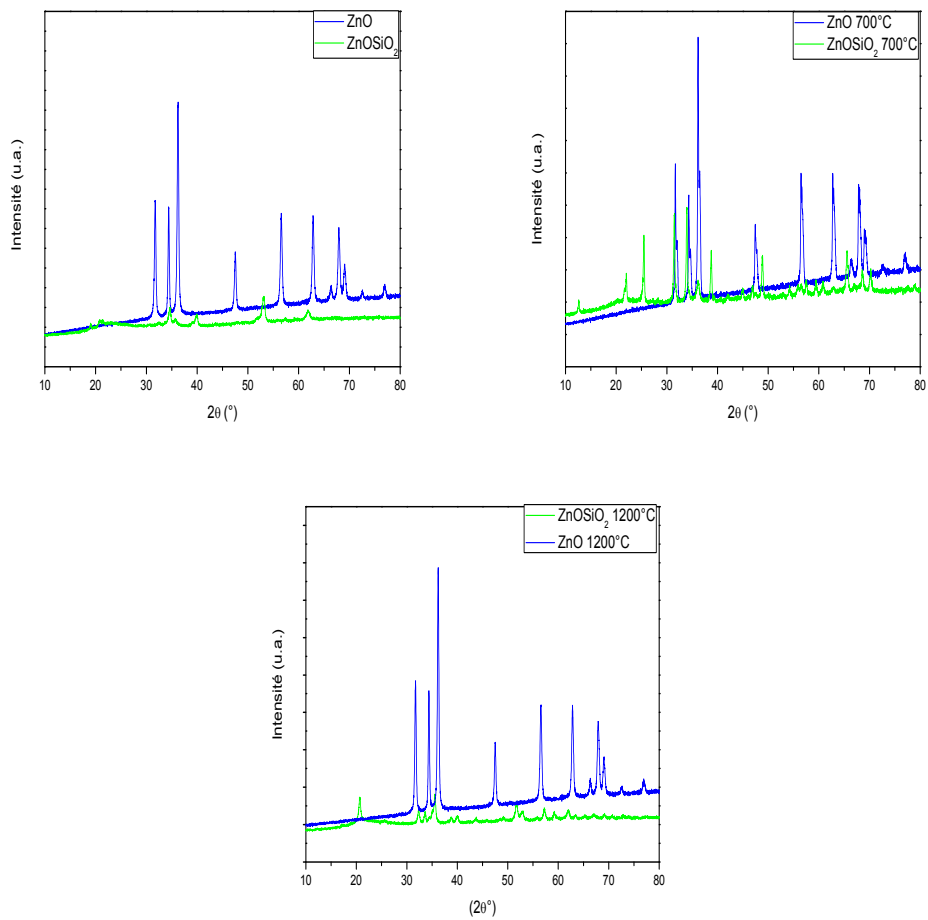


Figure IV. 6 - Spectres de diffraction des rayons X de ZnO et ZnO/SiO₂

L'effet de la matrice hôte est remarquable sur les différents spectres par la diminution de l'intensité des pics caractéristiques de ZnO, présence des pics dus à Si et la disparition de certains pics de ZnO.

L'effet de la matrice SiO₂ sur les aérogels de ZnO dopé argent aussi a été étudiée la figure IV.7 regroupe les spectres de DRX des échantillons élaborés.

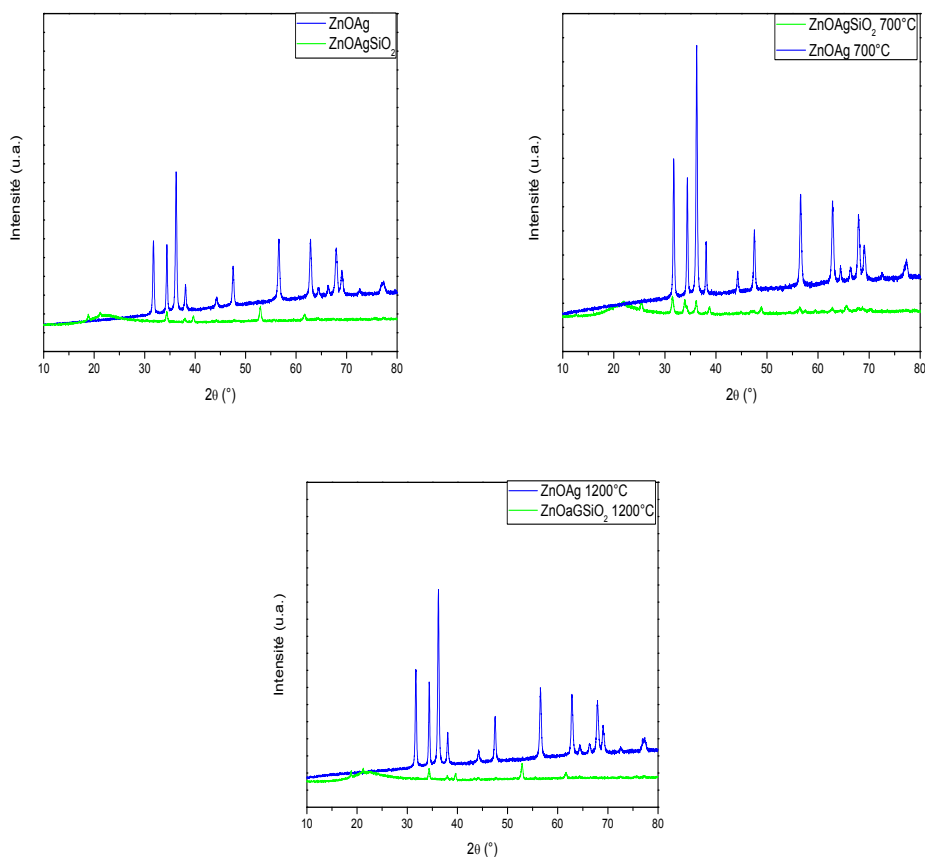


Figure IV. 7 - Spectres de diffraction des rayons X de ZnO:Ag et ZnO:Ag/SiO₂

Les différents spectres mettent en évidence et confirment encore une autre fois la présence des phases à base de Si qui sont plus amorphes que cristallisées, résultat conclu à partir des intensités réduites sur tous les spectres ainsi des pics caractéristiques du dopant (Argent) constaté par la formation de diverses phases.

IV. 2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Les aérogels élaborés ont été analysés par la spectroscopie infrarouge afin de mettre en évidence les différentes liaisons entre les molécules. L'effet de la température de recuit, du dopage par l'argent et la matrice hôte de silice ont été étudiés.

IV. 2. 1. Aérogel de ZnO

La figure IV. 8 représente les spectres FT-IR de l'aérogel de ZnO et l'influence de la température de recuit sur les liaisons ainsi que sur la transmittance de l'échantillon étudié.

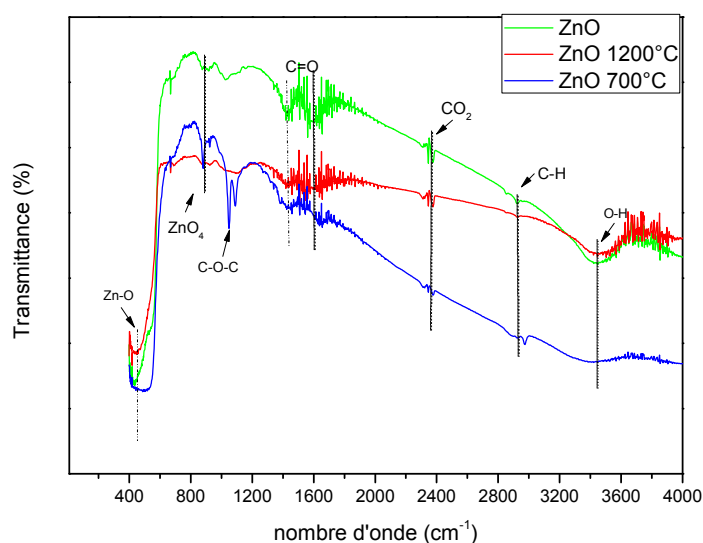


Figure IV. 8 : Spectres FT-IR des aérogels de ZnO

On remarque la présence d'une bande entre 3300 cm^{-1} et 3450 cm^{-1} qui est due à l'extension et à la vibration de groupement -OH [86, 87] et une autre bande située entre 2974 cm^{-1} et 2943 cm^{-1} due à l'asymétrie de la bande C-H [88]. L'absorption atmosphérique de la molécule CO_2 est localisée aux alentours de 2350 cm^{-1} [87-92]. La bande sise entre 1400 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} est attribuée à l'extension et de vibration de groupement C=O [93] tandis que l'extension de vibration de groupement C-O-C est située dans l'intervalle 1050 cm^{-1} et 1060 cm^{-1} [93]. Le pic d'absorption localisé entre 860 cm^{-1} et 910 cm^{-1} est probablement dû à l'extension de vibration symétrique de groupe ZnO_4 [94]. L'absorption près de 450 cm^{-1} est une bande typique caractéristique de la phase hexagonale wurtzite de Zn-O pur [90, 95, 96]. A noter que le recuit à des températures de 700°C et 1200°C affaiblit la transmittance.

IV. 2. 2. Aérogel de ZnO:Ag

Les spectres FT-IR des aérogels de ZnO dopé argent à 5% sont montrés dans la figure IV. 9.

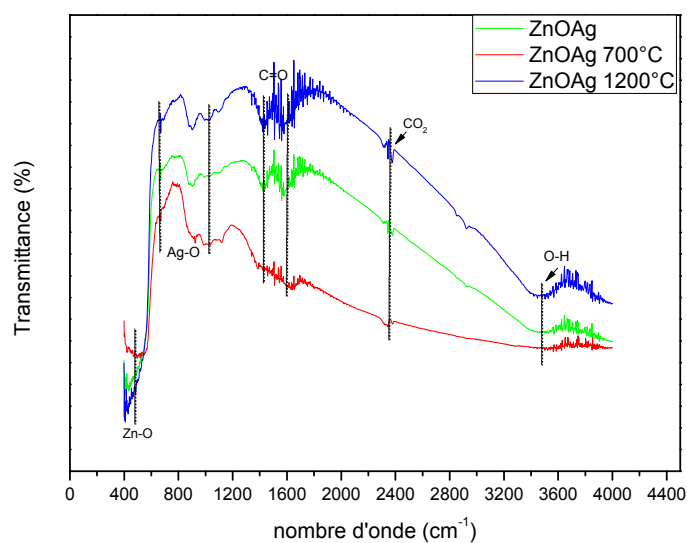


Figure IV.9 : Spectres FT-IR des aérogels de ZnO:Ag

Les principales bandes observées sont celle de l'extension et de la vibration des groupements -OH localisée entre 3400 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} [86, 87], celle due à l'absorption atmosphérique de la molécule de CO_2 située entre 2350 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} [88-91]. Bande située entre 1400 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} due à l'extension et de vibration de groupement C=O [86] et une bande à 650 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} [94] correspondre aux modes de vibration des liaisons du squelette Ag-O, et enfin une bande à 400 cm^{-1} et 430 cm^{-1} [95, 96] due à l'extension de la liaison Zn-O ces deux dernières correspondent à la cristallisation du ZnO, ce qui est en bon accord avec la littérature [90].

IV. 2. 3. Aérogel monolithiques à base de SiO_2

Les spectres de la figure IV.10 présentent les bandes observées en FT-IR par les aérogels de ZnO:Ag/SiO_2 et les spectres FT-IR de ZnO/SiO_2 sont représentés sur la figure IV.11.

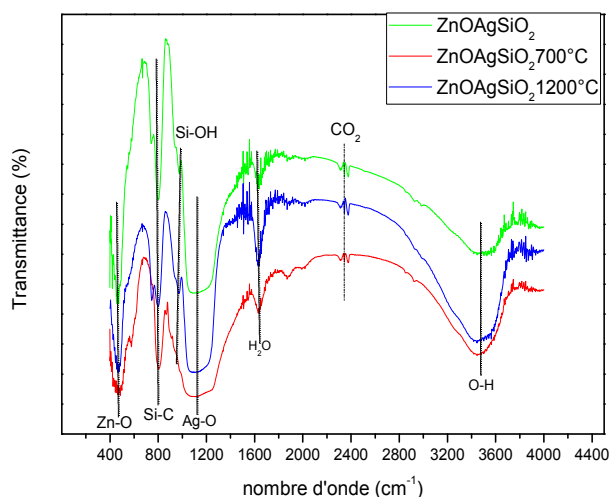


Figure IV. 10 - Spectres FT-IR des aérogels monolithiques de ZnO:Ag/SiO₂

Les spectres présentent une première bande située au voisinage de 3500 cm^{-1} qui est attribuée aux vibrations de déformation des groupements hydroxyles O-H de la molécule d'eau [86, 87], les autres pics à 2400 cm^{-1} et 2350 cm^{-1} caractérisent l'absorption atmosphérique de la molécule CO₂ [88-92], et une bande à 1000 cm^{-1} [94] qui correspond aux modes d'extension de la liaison Ag-O. Les autres pics dus à la vibration des liaisons Si-OH et Si-C sont localisés respectivement à 950 cm^{-1} et 810 cm^{-1} [97]. Enfin, une bande à 450 cm^{-1} correspond à la cristallisation de la liaison Zn-O [90, 95, 96].

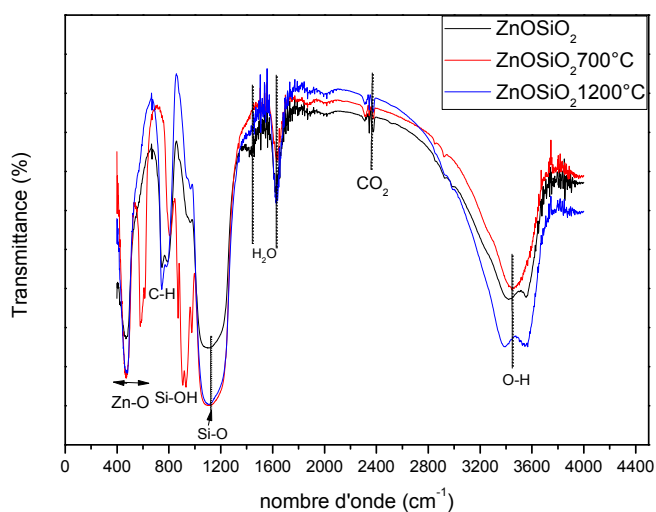


Figure IV.11 - Spectres FT-IR des aérogels de ZnO/SiO₂

On remarque la présence d'une bande entre 3300 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} qui est due à l'extension et à la vibration de groupement -OH [86, 87]. L'absorption atmosphérique de la molécule CO_2 est localisée aux alentours de 2360 cm^{-1} [88-92]. La bande sise entre 1400 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} est attribuée à l'extension et de vibration de groupement C=O [93] tandis que l'extension de vibration de liaison Si-O est située dans l'intervalle 1105 cm^{-1} et 1115 cm^{-1} [97-100]. Des bandes à 950 cm^{-1} et 970 cm^{-1} [98, 100, 101] correspondent aux modes d'extension de liaisons Si-O-Si . L'absorption près de 450 cm^{-1} est une bande typique caractéristique de la phase hexagonale wurtzite de Zn-O pur [90, 95, 96].

L'analyse par spectroscopie infrarouge des différentes pastilles de nos échantillons permet de conclure que :

- Formation de l'aérogel de ZnO est confirmée par la liaison Zn-O ;
- Le dopage par l'argent est constaté par la présence des pics caractéristiques aux environs de 650 cm^{-1} et à 1000 cm^{-1} dus à la liaison Ag-O ;
- Des liaisons Si-C , Si-O-Si et Si-OH sont révélées, affirmant la présence de la silice.

Conclusion

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons élaboré par voie sol-gel des aérogels de ZnO et de ZnO dopé argent ainsi des monolithes de ZnO et ZnO dopé argent distribué dans une matrice de silice.

La première étape a consistée à préparer l'aérogel de ZnO puis le dopé par l'argent avec un dopage molaire de 5%. Dans la deuxième étape, les aérogels obtenus lors de la première étape, ont été dispersés dans une matrice d'accueil élaborée à base de la silice. Les différentes étapes de préparation ont été effectuées à la température proche de l'ambiante et les échantillons ont subi un séchage dans les conditions supercritiques de l'éthanol ($T_C = 243^\circ\text{C}$ et $P_C = 63,6$ bars) dans un autoclave. Enfin, des traitements thermiques à des températures de 700°C et 1200°C ont été réalisés dans le but d'éliminer tous résidus issus de l'élaboration.

Les aérogels de ZnO et de ZnO:Ag présentent une structure hexagonale de type wurtzite avec présence des phases de Ag, Ag_2O_3 , Ag_3O_4 dues au dopage. L'intensité de la DRX est complètement réduite et affectée par la matrice hôte de silice ainsi que la présence des phases caractéristiques de Si.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a mis en évidence les différents types de vibrations propres aux aérogels et monolithes élaborés et a confirmé la réussite de la synthèse de ZnO, ZnO dopé Ag et leurs introduction dans la silice.

Cette étude, nous a permis de saisir que l'utilisation de la technique sol-gel permet d'élaborer des aérogels de taille nanométrique et des monolithes à base de silice à conditions de maîtriser les différents paramètres influençant cette technique. Comme perspectives, on peut citer la variabilité des concentrations du dopant en vue des applications dans différents domaines ainsi que les températures de calcination pour avoir plus de détails sur la formation des nouvelles phases. Il est recommandé aussi, de compléter ce travail par d'autres techniques de caractérisations afin de révéler les différentes propriétés des matériaux élaborés.

Références
Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] A. Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agadir, Maroc (2013).
- [2] A. Toumiat, Croissance et propriétés optiques des nanostructures de ZnO, thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie (2009).
- [3] H. Ghorab, Synthèse, Etude structurale : Acylation d'amines et Oxazolidinones dans l'eau, mémoire de magister, Université de Annaba, Algérie (2011).
- [4] L. Arab, Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie (2012).
- [5] R. Barki, Etude du système ZnO-AIN-ZrN, mémoire de magister, Université de Tizi-Ouzou, Algérie (2012).
- [6] H. Benelmadjat, Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs, mémoire de magister, Université de Constantine, Algérie (2007).
- [7] S. Menakh, Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO, mémoire de magister, Université de Constantine, Algérie (2010).
- [8] S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, thèse de doctorat, Université de Biskra, Algérie (2012).
- [9] K. Bouzid, Elaboration et caractérisations des couches minces ZnO par pyrolyse pulvérisation par ultrasons et applications, thèse de doctorat, Université de Ouargla, Algérie (2012).
- [10] S. Brochen, Propriétés électriques du ZnO monocristallin, thèse de doctorat, Université de Grenoble, France (2012).
- [11] U. Ozgur, Y. Alivov, C Liu, A Teke, M. Reshchikov, S Dogan, VAvrutin, S. Cho et H Morkoc, A comprehensive review of ZnO materials and devices, Journal of Applied Physics pp (041301-041301-103), vol 98, 2005.
- [12] C. Klingshirn, ZnO : From basics towards applications, Physica Status Solidi (b), pp (3027–3073), vol 244, 2007.
- [13] J. Pernot et G. Feuillet, Propriétés électriques du ZnO monocristallin, thèse de doctorat, Université de Grenoble, France (2012).

- [14] A. Hafdallah, Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique, mémoire de Magister, Université de Constantine, Algérie (2007).
- [15] Z. Soufiani, Contribution à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, thèse de doctorat, Université de Angers, France (2007).
- [16] S. Chelouche, Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Mémoire de Magister, Université de Setif, Algérie (2012).
- [17] G. Ngo Van, nanoparticules hybrides oxydes métalliques/polymères: synthèse et caractérisation, Thèse de doctorat, Université de Sud Toulon-Var, France (2011).
- [18] A. Taabouche, Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser, Mémoire de magister, Université de Constantine, Algérie (2010).
- [19] Y. Igasaki et H. Saito, The effects of zinc diffusion by on the electrical and optical properties of ZnO: Al films prepared by r.f. reactive sputtering, Thin Solid Films, pp (223-230), vol 199, 1991.
- [20] C. Guillen et J. Herrero, Improvement of the optical properties of electrodeposited CuInSe₂ thin films by thermal and chemical treatments, Solar Energy Materials and Solar Cells, p (47–57), vol 43, 1996.
- [21] W.H. Hirschwald, Current Topics in Materials Science 7, p (143–148), vol 235, 1981.
- [22] M. Rebien, W. HENRION, M. BÄR, Ch.H. FISCHER, Density functional theory description of electronic properties of wurtzite Zinc oxide, p(729-736), vol 74, 2014.
- [23] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidi, J.Phys, impaired intramembranous bone formation in connexion43 nul mice, p(364-380), vol 23, 1990.
- [24] A. F. Kohn, G. Cader, D. Morgon, C. G. Van Der Walle, Bacterial, Mycoplasmal and mycotic infections, p(339-421), vol 99, 2006.
- [25] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, pulsed laser deposition of Zinc, p(430-520), vol 14, 2001.
- [26] W. Djeghboub, Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation, mémoire de magister, Université de Constantine, Algérie (2010).
- [27] M. Che, C. O. Benett, « Advances in Catalysis », p(707-712), vol 2, 1989.
- [28] Guyer E.P, Patz M., Dauskardt R.H., J. Mater. Wedge indentation studies of low-K films at inerte, water and ambient environments, p (132-138), vol 518, 2009.
- [29] A. Grunenwald, Dépôt et caractérisation de couches minces diélectriques poreuses à porosité ordonnée obtenues par voies sol-gel et plasma, thèse de doctorat, Ecole de Montpellier, France (2011).

- [30] G. Brasse, Fibres optiques nanostructurées par voie sol-gel dans le système silice-zircone dopé terre rare : Elaboration, caractérisation microstructurale et étude des propriétés de luminescence, thèse de doctorat, Université de Limoges, France (2009).
- [31] C. J. Brinker et G. W. Sherer, Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel, p(620-625), vol 90, 1990.
- [32] S. Mohamed, élaboration et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs ZnO: In dans la conversion de l'énergie solaire photovoltaïque, Université de Djibouti, Djibouti.
- [33] B. Diop NGOM, Etude Expérimentale de la Microstructure et des Propriétés Optiques des Nanorods d'Oxyde de Zinc Dopé au Tungstène Préparés par Ablation Laser Pulsé, thèse de Doctorat, Université de Cheikh Anta Diop, Sénégal (2009).
- [34] S. Fay, L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, thèse de doctorat, Ecole de Lausanne, Suisse (2003).
- [35] R. Salhi, Elaboration et caractérisation des nanocomposites Al_2O_3/SiO_2 , mémoire de Master, Université de Sfax, Tunis (2006).
- [36] R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, fabrication and characterization of ZnO nanowires/CdSe/CuSCNeta-solarcell, p(717), vol 76, 2006.
- [37] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, structural changes in coal at Elevated Temperature pertinent to underground coal gasification, p (321-342) , vol 72, 1998.
- [38] M.J.Vellekoop, Nieuwkoop, J.C.Haartsen, Characterization of a vertical lamination micromixer for IR spectroscopy, p(1348-1351) vol 5, 2010.
- [39] H. Wael, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO_2 , thèse de doctorat, Université de Limoges, France (2009).
- [40] F. Collignon, Cahier technologique sol-gel, Centre de ressources technologiques en chimie Belgique, Belgique (2008).
- [41] N. Bettahar, Synthèse par voie Sol-Gel et caractérisation physique de $BaTiO_3$, mémoire de magister, Université de Tiaret, Algérie (2006).
- [42] L. Chibane, Etude des propriétés électriques et structurales du semi-conducteur lamellaire MoS_2 pour application photovoltaïque, mémoire de magister, Université de TiziOuzou, Algérie (2009).
- [43] A. Bellifa, Synthèses, caractérisations et étude de l'acido-basicité d'oxydes mixtes MO_x/TiO_2 et MO_x/Al_2O_3 (M= Cr, V). Essais de tests catalytiques, thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie (2009).

- [44] A. Aksas, Elaboration des nanocristaux semi-conducteurs et étude de leurs propriétés structurales et optiques, thèse de doctorat, Université de Bejaïa, Algérie (2011).
- [45] K. Mouhli, K. Taraft, élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO : Al par le procédé Sol-Gel, mémoire de fin d'étude, Université de Bejaïa, Algérie (2010).
- [46] R. Azouani, Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible, thèse de doctorat, Université de Paris 13, France (2009).
- [47] D.C. Bradley, SACSIM: An applied activity-based model system with fine-level spatial and temporal resolution, *P (5-31), Vol 3, 2010*,
- [48] J. Livage, Encyclopaedia of Inorganic Chemistry, *P(31-50), Vol 100, 1988*.
- [49] Keefer, K. D, Clark, D.E. Brinker, C.J, and Ulrich, D, North-Holland, New York, Better Ceramics Through Chemistry, *P(187-206), Vol 76, 1984*.
- [50] J. N. Hay, D. Porter, H. M. Raval: J. Mater. Chem, Bismuth (III) halides as halide source for preparation of dihaloplatinum(IV) complexes, *P (24-31), Vol 77, 2014*,
- [51] F. D. Hodgson et J. E. Amis, The impact of large herbivores on woodland–grassland dynamics in fragmented landscapes: The role of spatial configuration and disturbance, *P(20-31), Vol 17, 2014*,
- [52] J. E. Martin, D. Adolf et J. P, Time-dependent modeling of TeV-detected, young pulsar wind nebulae, *P(31-62), Vol 1–2, 2014*.
- [53] G. Robin, F. Vander Mander, N. Wilkie-Chancellor, L. Martinez, L. Haumesser, J. Fortineau, P. Griesmar et G. Feuillard. Détermination du temps de gel par mesures de la vitesse de phase et de l'atténuation d'une onde ultrasonore. In : 10^{ème} Congrès Français d'Acoustique, France (2010).
- [54] S. Rabaste, Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de ZnSe, thèse de doctorat, université de Lyon1, France (2003).
- [55] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau, *P(69-96), Vol 13, 1988*.
- [56] D. Gallagher and T.A. Ring: Sol-gel processing of ceramic films, *P (739-743), Vol 39, 2007*,
- [57] L. Nadar, Surfaces fonctionnalisées à base de nanoparticules métalliques pour l'optique et la photonique, thèse de doctorat, université de Saint Etienne, France (2011).
- [58] L. Xu, K. Chen, J. Zhu, H. Chen, H. Huang, J. Xu, X. Huang, fabrication and properties of micro-and nanostructured coating using electrochemical depositions, *p(67-72), vol 545, 2001*.
- [59] O. Wind, F. Gindele, U, optical transition in CdSe quantum dots: From discrete levels to broad gain spectra, *p(300-301), vol 70, 1997*.

- [60] J. Livage, M. Henry, et C. Sanchez, "Sol-gel chemistry of transition metal oxides", p (259-341), vol 18, 1988.
- [61] K.D. Keefer, "The effect of hydrolysis conditions on the structure and growth of silicate polymers", p (406-421), vol 22, 1984.
- [62] C. Viazzi, Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique, thèse de doctorat, université de ToulouseIII, France (2007).
- [63] J. Franc, Elaboration et mise en forme de couches minces organo-silicates synthétisées par voie sol-gel : application à l'interconnexion optique, thèse de doctorat, université de Saint Etienne, France (2007).
- [64] G. W. Scherer. J. Non. Cryst, the physics and chemistry of sol-gel processing, p(199-225), vol 29, 1986.
- [65] H. Ulrich Chemtec, acceleration weathering device for service life prediction for organic coating, p (25-31), vol 24, 2006.
- [66] L. C. Klein: Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes,p(200-225), vol 375, 1988.
- [67] G. A. Nicolaon and S. J. Teichner, Préparation des aérogels de silice à partir d'orthosilicate de méthyle en milieu alcoolique et leurs propriétés, p(1906-1911), vol 17, 1968.
- [68] ZARZYCKI.J, Monolithic xero and aerogel for gel glass processes. In: Ultrastructure processing of ceramics glasses and composites, p (27-42), vol 86, 1984.
- [69]pajonk g. m. venkateswara, sawant. m. &parvathy. Dependence of monolithicity and physical properties of TMOS silica aerogels on aging and drying conditions. J. Non-Crystalline Solids, p (40-50), vol 209, 1997.
- [70] Y. De Hazan, G. E. Shter, Y. Cohen, C. Rottman, D. Avnir, G. S, Sol-gel processing of metal compounds, p (629-656), vol 7, 1999.
- [71] K. Hayat, M. A. Gondal, M. M. Khaled, S. Ahmed, A. M. laser induced photocatalytic degradation of hazardous dye (safranin-O)using self synthesized nanocrystalline ZnO, p(1226-1233), vol 186, 2011.
- [72] S. Rossignol, F. Gerard, D. Duprez, Properties of cerium-zirconium mixed oxydes partially substituted by neodymium: comparison with Zr-Ce-Pr-Oternary oxides, p(2511-2520), vol 179, 2006.
- [73] S. Rossignol, Y. Madier, D. Duprez, Catal, preparation of ZnO materials by soft chemistry, p(2087-2090), vol 38, 1999.

- [74] A. Szymkowiak, P. Marciniak, A. Martyła, R. Przekop, formation and characterization of a $\text{SnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ system derived from a sol-gel process based on different tin precursors, p(8358-8364), vol 36, 2011.
- [75] S.P. mukherjee, Sol-gel processes in glass science and technology, p (477-488), vol 42, 1980.
- [76] Yamane, M. Kawazoe, H. Yasumori, A. and Takahashi. T, Sol-Gel Optics- Processing and Applications, p (987-991), vol 71, 1988.
- [77] SCHERER. G.W. Drying gels. I-General theory. J, preparation of Zinc oxide/silica nanocomposite particles via consecutive sol-gel and flame-assisted spray-drying, p (199-225), vol 87, 1986.
- [78] J. Phalippou, T. Woignier, M. Prassas, J, the aerogel-glass process, p(3-16), vol 7, 1992.
- [79] T. Woignier. T. Phalippou, & Prassas M, The synthesis of monolithic silica aerogels, p (3111-3117), vol 25, 1990.
- [80] ULRICH D.R, Sol-gel processing, p(242- 249), vol 99, 1988.
- [81] Z. Bouabdella-Dembahri, élaboration et étude de propriétés des gels et monolithes utilisés dans les systèmes de séparation des protéines, thèse de doctorat, université de Tlemcen, Algérie (2013).
- [82] A. Potdevin-Caumond, Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres, mémoire de doctorat, université de Blaise Pascal, France (2007).
- [83] J. Livage, the sol-gel process, revue VERRE-Vol 6, n°5, université de Pierre et Marie Curie, France (2000).
- [84] B.D. Cullity, element of x- ray diffraction University Library, 1956.
- [85] D. Jesuvathy Sornalatha, P. Murugakoothan, Characterization of hexagonal ZnO nanostructures prepared by hexamethylenetetramine (HMTA) assisted wet chemical method, p(124,219–222), vol 70, 2014.
- [86] Haiying Xiao, Chundong Li, Dezhuang Yang, Shiyu He, Optical degradation of silicone in ZnO/silicone white paint irradiated by <200 keV protons, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, p(266, 3375–3380), vol 53, 2008.
- [87] T. Ivanovo, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen, Sol-gel nanocrystalline ZnO: Ag films: Structural and optical properties, Superlattices and Microstructures, p 70, vol 1–6, 2014.

- [88] M. Ahmad, E.Ahmeda, Z.L.Hong, Z.Iqbala, N.R.Khalida,b, T.Abbas, Imran Ahmada, A.M. Elhissid, W.Ahmed, Structural, optical and photocatalytic properties of hafnium doped zinc oxide nanophotocatalyst, p(8693–8700), vol 73, 2013.
- [89]M. Ahmada, E.Ahmeda, W.Ahmed, A.Elhissic, Z.L.Hong, N.R.Khalida, Enhancing visible light responsive photocatalytic activity by decorating Mn-doped ZnO nanoparticles on graphene, *Ceramics International*40, p (10085–10097), vol 13,2014.
- [90] A.N. Mallikan, A.RamachandraReddy,K.SowriBabu,K.VenugopalReddy, Synthesis and optical characterization of aluminum doped ZnO nanoparticles, p(376-379), vol 22, 2014.
- [91] C. Sarah. Motshekga, Suprakas S. Ray, Maurice. Onyango, Maggie N.B.Momba,Microwave-assisted synthesis, characterization and antibacterial activity of Ag/ZnO nanoparticles supported bentonite clay, p(262, 439– 446), vol 98, 2013.
- [92] R. Baghdad, B. Kharroubi, A. Abdiche, M. Bousmaha, M.A. Bezzerrouk, A. Zeinert, M. El Marssi b, K. Zellama, Mn doped ZnO nanostructured thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis method, *Superlattices and Microstructures*, p(52, 711–721), vol 28, 2012.
- [93] M. Ahmad, E. Ahmed, Z.L. Hong, N.R. Khalid, W. Ahmed, A. Elhissi, Graphene–Ag/ZnOnanocomposites as high performance photocatalysts under visible light irradiation, p(577, 717–727), vol 54, 2013.
- [94] Z. Jiang, Z. Huang, P. Yang, J. Chen, Yi Xin, JingweiXu, High PL-efficiency ZnOnanocrystallites/PPV composite nanofibers, p(68 ,3240–3244), vol 22, 2008.
- [95] Y.C. Lee, C.S.Yang, H.J.Huang, S.Y.Huc, J.W.Lee, C.F.Cheng, C.C.Huang, M.K.Tsai, H.C.Kuang, Structural and optical properties of ZnOnanopowder prepared by microwave-assisted synthesis, p (130, 1756–1759), vol 34, 2010.
- [96] Que W, Zhou Y, Lam YL, Chan YC, Kam CH. *Thin Solid Films*, p(16), vol 98, 2000.
- [97] Rao AVKalesh R, Pajonk GM. J, chepter 22- Aerogels in the environment protection, p(573-591), vol 58, 1999.
- [98] Y. J. Kwon, K. H. Kim, C. S. Lim and K. B. Shim, “Charaterization of ZnO Nanopowders Synthesized by the Polymerized Complex Method via an Organochemical Route”, p(146-149), Vol 3, 2002.
- [99] H. Hadi . S. Karbasi. H. Mohammad. Z. Hamid. Preparation of a novel biodegradable nanocomposite scaffold based on poly (3-hydroxybutyrate)/bioglass nanoparticles for bone tissue engineering, p(2125-2132), vol 34, 2010.
- [100]G.Katumba, BW.Mwakikunga and TR.Mothibinyane, FTIR and Raman Spectroscopy of Carbon Nanoparticles in SiO₂, p(421–426), vol 94, 2008.

Résumé

Dans ce travail, nous avons élaborés des aérogels monolithiques à base de ZnO et de ZnO dopé argent (5% mol) par voie sol-gel.

Les échantillons élaborés sont calcinés à différentes températures (700°C et 1200°C). La caractérisation a été faite par la diffraction des rayons X et la microscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).

Les résultats obtenus par DRX confirment la formation de ZnO avec une structure hexagonale de type wurtzite ainsi que des phases caractéristiques dues à l'introduction du dopant ainsi que la matrice d'accueil. Les liaisons Zn-O, Ag-O, Si-O, Si-O-Si et Si-C sont mises en évidence par FT-IR.