

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A.MIRA-BEJAIA  
Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés



# Mémoire de Master

Présenté par

M<sup>elle</sup> Mounira GABIS & M<sup>elle</sup> Hadika KISSOUS

Pour l'obtention du Diplôme de Master  
en  
**Génie des Procédés**

Option : Génie chimique

## THEME

*Elaboration et caractérisation des aérogels  
monolithiques de ZnO : Al /SiO<sub>2</sub> par voie sol-  
gel*

Soutenu le : 16/ 06 /2014

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	
M. Hafit KHIREDINE	Professeur à l'Université A.MIRA, Bejaia	Président
M. Sofiane MAHTOUT	Maître de Conférences à l'Université A.MIRA, Bejaia	Examineur
M <sup>me</sup> Djamila AMIMER	Maître-assistant à l'Université A.MIRA, Bejaia	Examineur
M. Ali AKSAS	Maître de Conférences à l'Université A.MIRA, Bejaia	Rapporteur
Melle Dalila KSOURI	Doctorante à l'Université A.MIRA, Bejaia	Invité

Année Universitaire 2013/2014



# *Remerciements*

*En premier lieu, Nous remercions DIEU tout puissant de nous avoir aidées  
pour arriver à terme de ce travail.*

*Nous tenant à exprimer notre grande reconnaissance et profonde gratitude à :*

*-Notre promoteur M' AKSAS pour son aide et ses conseils pour le bon  
déroulement de ce travail.*

*-Les membres de jury pour avoir acceptés de juger notre travail.*

*Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin,  
dans la réalisation de ce travail, sans oublier ceux qui ont contribué à notre  
formation.*



*Dédicaces*

*Nous dédions se modeste travail à:  
Nos très chers parents  
Nos frères et sœurs  
Nos grand parents que dieu les bénies  
Tous nos adorables amis  
Tous nos enseignants  
Ceux qui cherchent leur nom ici*

*Hadika & Mounira*



## *Liste des figures*

**Figure. I.1 :** Différentes phases cristallographiques pour l'oxyde de zinc

**Figure. I.2 :** Structure cristalline du ZnO (La structure Würtzite)

**Figure. I.3 :** Structure des bandes d'énergie de ZnO

**Figure. I.4 :** Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique

**Figure. I.5 :** Schéma représentatif de la pulvérisation ionique

**Figure. I.6:** Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser

**Figure. I.7 :** Dépôt par Spray-Pyrolyse : Pulvérisation par un système pneumatique classique

**Figure. I.8 :** Motif de base de la silice

**Figure. I.9 :** Représentation plane du réseau de la silice (a) cristalline et (b) amorphe

**Figure. II.1 :** Schéma général de la synthèse sol- gel

**Figure. II.2 :** Procédé sol-gel

**Figure. II.3 :** Etapes de formation du gel

**Figure. II.4 :** Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$  (milieu neutre, sans catalyseur)

**Figure. II.5 :** Mécanisme d'hydrolyse par catalyse acide des alcoxydes métalliques

**Figure. II.6 :** Mécanisme d'hydrolyse par catalyse basique des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$

**Figure. II.7 :** Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes métalliques  $(OR)_n$

**Figure. II.8 :** Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$

**Figure. II.9 :** Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ;  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte

**Figure. II.10 :** Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage

**Figure. II.11 :** Interface liquide – vapeur pour un pore cylindrique

**Figure. II.12 :** Formation d'un xérogel

**Figure. II.13 :** Formation d'un aérogel

**Figure. II.14 :** Structure d'un aérogel

**Figure. II.15 :** Aérogel de silice monolithique et granulaire

**Figure. II.16 :** Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse

**Figure. II.17 :** Différentes mises en forme des matériaux issues du procédé sol-gel

**Figure. III.1 :** Préparation de la solution menant à obtenir l'aérogel de ZnO

**Figure. III. 2 :** Xérogels de silice a) Boite en verre b) Boite en plastique

**Figure. III.3 :** Autoclave

**Figure. III.4 :** Four utilisé pour le traitement thermique

**Figure. III.5 :** Famille de plans cristallins en condition de Bragg

**Figure. III.6 :** Appareil DRX utilisé

**Figure. III.7 :** Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir du pic de diffraction des rayons X

**Figure. III.8 :** Appareil FT-IR utilisé

**Figure. IV.1 :** Diagrammes DRX d'aérogel de ZnO

**Figure. IV.2 :** Diagrammes DRX des aérogels de ZnO : Al

**Figure. IV.3 :** Diagrammes DRX des aérogels monolithique de ZnO /SiO<sub>2</sub>

**Figure. IV.4 :** Diagrammes DRX des aérogels monolithiques de ZnO : Al / SiO<sub>2</sub>

**Figure. IV.5 :** Diagrammes DRX des aérogels de ZnO et ZnO : Al

**Figure. IV.6 :** Diagrammes DRX des aérogels monolithiques de ZnO /SiO<sub>2</sub> et ZnO : Al /SiO<sub>2</sub>

**Figure. IV.7 :** Diagrammes DRX des aérogels de ZnO et ZnO/SiO<sub>2</sub>

**Figure. IV.8 :** Diagrammes DRX des aérogels monolithique de ZnO : Al et ZnO : Al / SiO<sub>2</sub>

**Figure. IV.9 :** Spectres FTIR d'aérogel de ZnO

**Figure. IV.10 :** Spectres FTIR des aérogels monolithique de ZnO /SiO<sub>2</sub>

**Figure. IV.11 :** Spectres FTIR d'aérogel de ZnO : Al

**Figure. IV.12:** Spectres FTIR des aérogels monolithique de ZnO : Al / SiO<sub>2</sub>



## *Liste des tableaux*

**Tableau. I.1 :** Caractéristiques principales de la structure cristalline du ZnO

**Tableau. I.2 :** Propriétés générale de l'oxyde de zinc

**Tableau. IV.1 :** Paramètres de maille et tailles des cristallites des aérogels de ZnO

**Tableau. IV.2 :** Paramètres de maille et tailles des cristallites des aérogels de ZnO: Al

# *Sommaire*

## Sommaire

Introduction .....	1
Chapitre I : Revue bibliographique	
I.1. Propriétés de ZnO .....	3
I.1.1. Propriétés structurales et cristallographiques .....	3
I.1.2. Propriétés électriques.....	5
I.1.3. Propriétés électroniques.....	6
I.1.4. Les propriétés optiques .....	7
I.1.5. Propriétés de luminescence .....	7
I.1.6. Propriétés chimiques et catalytiques .....	8
I.2. Techniques d'élaboration de ZnO .....	9
I.2.1. Méthodes physiques .....	10
I.2.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	10
I.2.1.2. La pulvérisation cathodique .....	10
I.2.1.3. Pulvérisation ionique .....	11
I.2.1.4. L'ablation laser .....	12
I.2.2. Méthodes chimiques .....	13
I.2.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	13
I.2.2.2. Spray pyrolyse .....	14
I.2.2.3. Sol-gel.....	15
I.3. Applications de ZnO .....	15
I.4. Les principaux avantages de ZnO .....	17
I.5. Les différents types de défauts dans le ZnO .....	17
I.6. Dopage de ZnO .....	17
I.7. La silice ou dioxyde de silicium (SiO <sub>2</sub> ) .....	18
I.8. L'Aluminium .....	20

## Chapitre II: Le procédé sol-gel

II.1. Historique et définition .....	21
II.2. Les étapes de la préparation sol-gel .....	22
II.2.1. Préparation du sol .....	23
II.2.2. Préparation du gel .....	24
II.3. Réactions chimiques .....	25
II.3.1. L'hydrolyse .....	25
II.3.2. La condensation .....	28
II.3.2.1. L'alcoxolation .....	29
II.3.2.2. L'oxolation .....	29
II.4. La transition sol-gel .....	30
II.5. Vieillessement des gels .....	31
II. 6. Séchage .....	32
II.6.1. Séchage évaporatif .....	33
II.6.2. Séchage supercritique .....	35
II.7. Recuit .....	38
II.8. Paramètres influents sur la cinétique des réactions .....	38
II.9. Matériaux final .....	41
II.9.1. Les monolithes .....	41
II.9.2. Les films minces .....	42
II.9.3. Les fibres et les composites .....	42
II.9.4. Les poudres, les grains et les sphères .....	43
II.10. Avantages du sol-gel .....	43
II.11. Les limites du procédé sol-gel .....	44

Chapitre III: Elaboration des échantillons et techniques de caractérisation

III.1. Procédés expérimentaux .....	45
III.1.1. Préparation des solutions .....	45
III.1.2. Séchage .....	49
III.1.3. Recuit .....	49
III.2. Techniques de caractérisation.....	50
III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	50
III.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	53

Chapitre IV: Résultats et discussion

IV.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	55
IV.1.1. Effet du traitement thermique.....	55
IV.2.2. Effet de dopage par Al.....	60
IV.2.3. Effet de la matrice hôte de la silice (SiO <sub>2</sub> ) .....	60
IV.3. Spectroscopie Infrarouge (FT-IR).....	62
Conclusion.....	68

Références bibliographiques

# *Introduction*

## **Introduction**

Le développement technologique actuel conduit les industriels à utiliser des matériaux de plus en plus performants. La recherche dans le domaine des matériaux consiste à imaginer et concevoir de nouvelle architecture offrant de meilleures performances que les matériaux déjà existants.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau faisant partie à la famille des oxydes semi-conducteur. Grâce à ces propriétés électriques, optiques, catalytiques et l'abondance sur la terre de ses composants font de lui un candidat idéal utilisé dans plusieurs applications entrant dans différents domaines scientifiques et industriels tel que transducteurs piézoélectriques[1], détecteurs de gaz[2], cellule solaire[3], etc ...

Le dopage de ZnO par des éléments appropriés peut améliorer la course pour ses applications pratiques entre autres et en particulier le dopage par l'aluminium (Al) modifie considérablement ses propriétés physiques.

Les aérogels de silice connaissent une notoriété grandissant la fabrication sous forme monolithique ou sous forme granulaire qui s'est fortement améliorée ce qui à permis un essor de ces matériaux dans les applications industriels diverses [4].

Le procédé sol-gel est connu depuis longtemps. Il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grandes homogénéités et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles [5].

Cette technique a été largement utilisée, d'abord pour fabriquer des combustibles nucléaires dans les années 60, puis pour élaborer des catalyseurs, des verres ordinaires mais surtout hybrides, des céramiques (composites ou non), des dépôts en couche mince, des fibres, etc... [6].

Ce travail est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré à la description des propriétés structurales et optiques de l'oxyde de zinc à l'issue d'une recherche bibliographique qui touche ses principales propriétés. Le deuxième chapitre on présente la méthode de synthèse par voie sol-gel utilisée dans ce travail. Le troisième chapitre traite les différentes techniques

d'élaboration et d'analyse utilisées dans cette étude. Le quatrième chapitre réservé à la discussion et l'interprétation des résultats obtenus. Enfin, le travail se termine par une conclusion générale.



# *Chapitre I*

## Revue bibliographique

L'oxyde de Zinc (ZnO) appelé blanc de zinc ou blanc de neige est une poudre blanche préparé par combustion de la vapeur de zinc.

L'oxyde de zinc pur ou allié avec d'autres matériaux ou oxydes n'a cessé de susciter l'intérêt des chercheurs et des industriels, à cause du fait qu'il présente des propriétés toujours phénoménales couvrant un très large domaine d'utilisation.

Le ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite qui émet de la lumière dans l'ultra-violet(UV) autour de 374nm à la température ambiante [7],il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge(IR)[8]. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans différentes domaines d'applications.

Dans cette partie nous présentons différentes propriétés de ZnO qui nous permettront d'introduire naturellement la problématique de ce travail.

### I.1. Propriétés de ZnO

#### I.1.1. Propriétés structurales et cristallographiques

On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc : la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt). La structure Wurtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante (*figure I.1*). La structure Blende (cubique) est observée lorsque le ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, alors que la structure Rocksalt (de type NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Wurtzite. Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique. Cette structure est représentée par un empilement de type -Zn-O-Zn-O-, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal (*figure. I.2*). La maille élémentaire comprend deux côtés  $a = b$  séparés par un angle de  $120^\circ$ , l'axe  $c$  est perpendiculaire au plan formée par les axes  $a$  et  $b$ , les coordonnées du premier atome de la base sont  $(0;0;0)$ , et celles du deuxième atome sont  $(2/3 ; 1/3 ; 1/2)$ . Cela signifie que, selon l'axe  $c$ , les atomes s'empilent "tous les  $\frac{1}{2} c$ " (*tableau. I.1*). La structure Wurtzite contient deux atomes de zinc par maille [9,10].

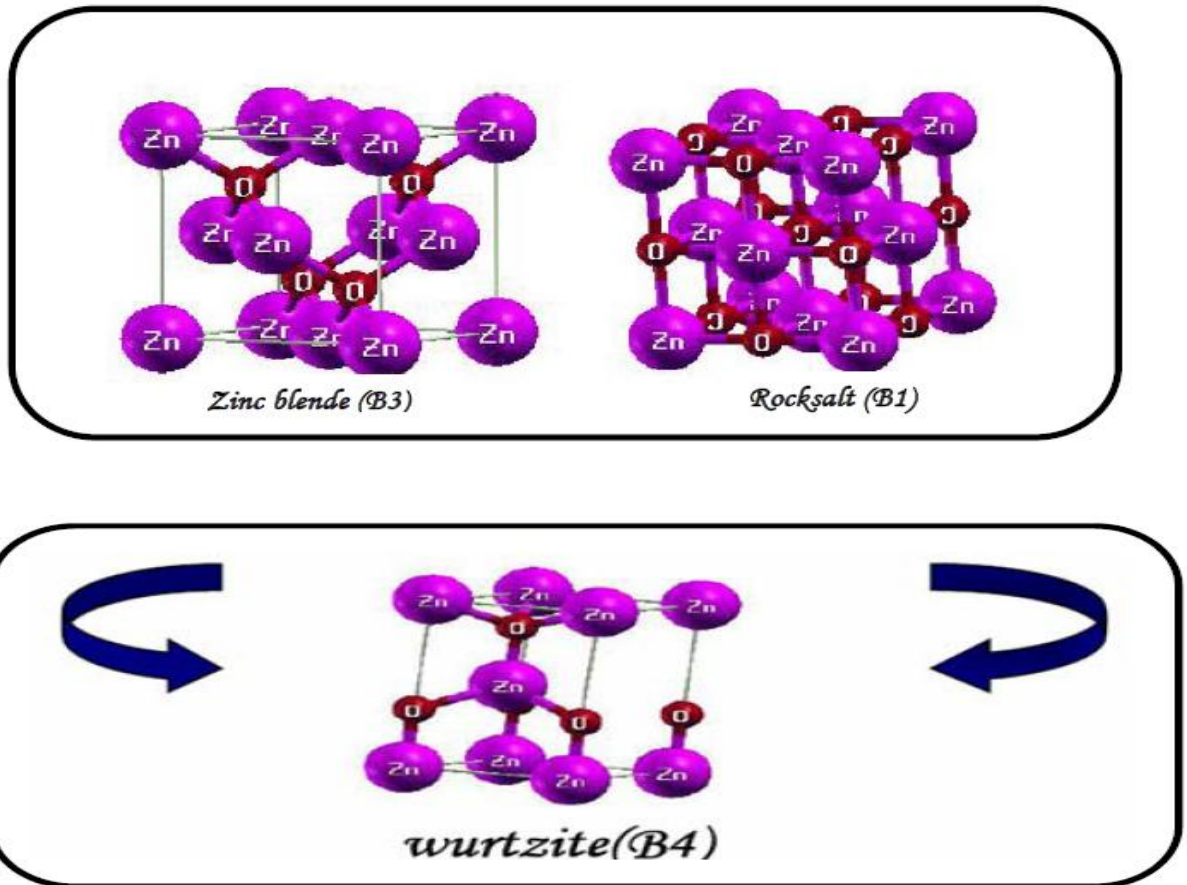


Figure. I.1 : Différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc [9]

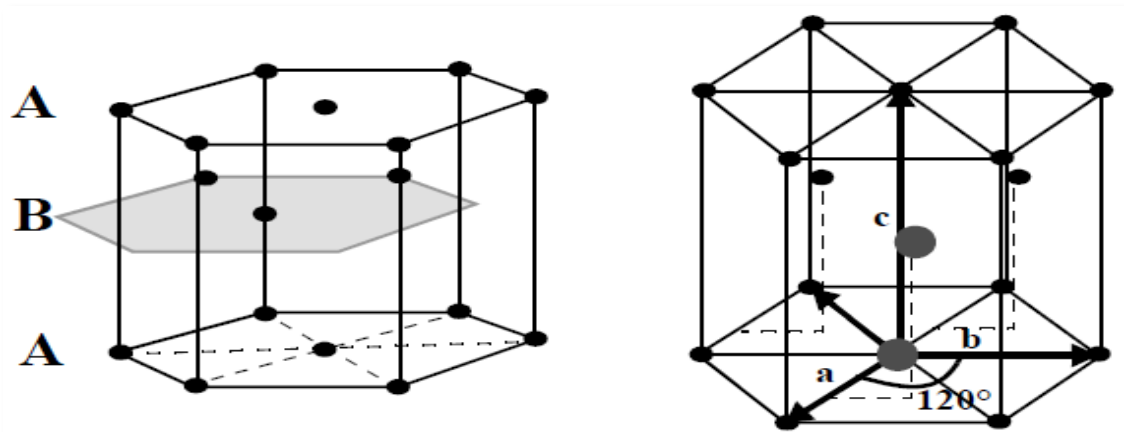


Figure. I.2 : Structure cristalline du ZnO (La structure Würtzite) [11]

**Tableau. I.1 : Caractéristiques principales de la structure cristalline du ZnO[12]**

Réseau		Hexagonal Würtzite
Paramètres de maille		a=3,2499 Å  c/a =1,6019  c=5,2060 Å
Distance entre O <sup>2-</sup> et Zn <sup>2+</sup> , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c : d=1,96 Å  Pour les autres : d=1,98 Å
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente  Liaison ionique	Zn neutre=1,31 Å, O neutre=0,66 Å  Zn <sup>2+</sup> =0,60 Å, O <sup>2-</sup> =1,38 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn <sup>2+</sup> =0,774 Å  O <sup>2-</sup> =1,24 Å

### I.1.2. Propriétés électriques

Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct [13,14]. La largeur de la bande interdite varie suivant le mode de préparation et le taux de dopage. Elle est située entre 3,3 eV et 3,4 eV. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces derniers [15].

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels. Dans l'oxyde de zinc, il existe deux types d'imperfection dans le réseau cristallin de ZnO, responsables de la conduction de type n observée dans le matériau. La première imperfection est intrinsèque (atome de Zn en position interstitielle Zn<sub>i</sub> et lacune d'oxygène), la deuxième est intentionnelle (dopage)[16].



#### **I.1.4. Propriétés optiques**

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. Lors de l'application de la théorie de dispersion dans un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Dans le cas contraire, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter-bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde contribution repère le front de montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction. Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de bande interdite[21].

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2[21]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,70 et 2,20 suivant les auteurs [22,23]. 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 (Transparent Conducteur Oxyde). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

#### **I.1.5. Propriétés de luminescence**

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3,4\text{eV}$ ) ou d'un bombardement d'électron, l'oxyde de zinc peut émettre des photons ; ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de luminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts

liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène[24].

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) et de plus, ZnO peut être préparée à une plus basse température que ces deux autres matériaux, ce qui confère à ce matériau un intérêt supplémentaire [24].

### **I.1.6. Propriétés chimiques et catalytiques**

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...). L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre. Des travaux plus récents étudient des nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de  $Zn(OH)_2$ . Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre  $NH_3$  et  $Zn(OH)_2$  par activation ultrasonique en milieu aqueux. L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications dans le domaine de la photonique et de l'optoélectronique [8,16]. Les propriétés générales de l'oxyde de zinc sont illustrées dans le tableau suivant.

**Tableau .I.2 : Propriétés générale de l'oxyde de zinc [16,25]**

Propriétés	Valeurs
Densité	5,606
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	0,6 ; 1-1,2W.cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Coefficient de dilatation linéaire	a <sub>0</sub> : 6,5.10 <sup>-6</sup> et c <sub>0</sub> : 3,0.10 <sup>-6</sup> (/°C)
Constante diélectrique statique	8,656
Indice de réfraction	2,008
Énergie de gap	3,37 eV (gap direct)
Concentration des porteurs intrinsèques	< 10 <sup>6</sup> cm <sup>-3</sup>
Énergie de liaison des excitons	60 meV
Largeur de la bande interdite à 300K	3,34 ±0,02
Type de conductivité	N
Masse effective des électrons	0,28
Masse effective des trous	0,6
Résistivité maximale	10 <sup>6</sup> Ω.cm

## I.2. Techniques d'élaboration de ZnO

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration du ZnO parmi lesquelles on citera le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt physique en phase vapeur (PVD), l'ablation laser et la pulvérisation cathodique. Ces méthodes permettent de faire des dépôts de bonne qualité mais elles nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien des infrastructures. Cependant d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées récemment : la méthode sol-gel, la méthode électrochimique, et enfin le procédé de spray pyrolyse [16].

### I.2.1. Méthodes physiques

#### I.2.1.1. Dépôt physique en phase vapeur (DPV)

Les procédés par DPV regroupent principalement l'évaporation, la pulvérisation sous toutes ses formes et l'ablation laser. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :



- La création de la plume ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules) ;
- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat ;
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

Ce type de dépôt présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt DCV. Les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas ou peu de pollution [26].

### I.2.1.2. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, en plasma luminescent, dans un gaz maintenu à pression réduite. Cette technique permet le dépôt de tous types de matériaux, simples ou composés, réfractaires, conducteurs ou diélectriques sur tous types de substrats qui acceptent une mise sous vide et un léger échauffement (60-70°C).

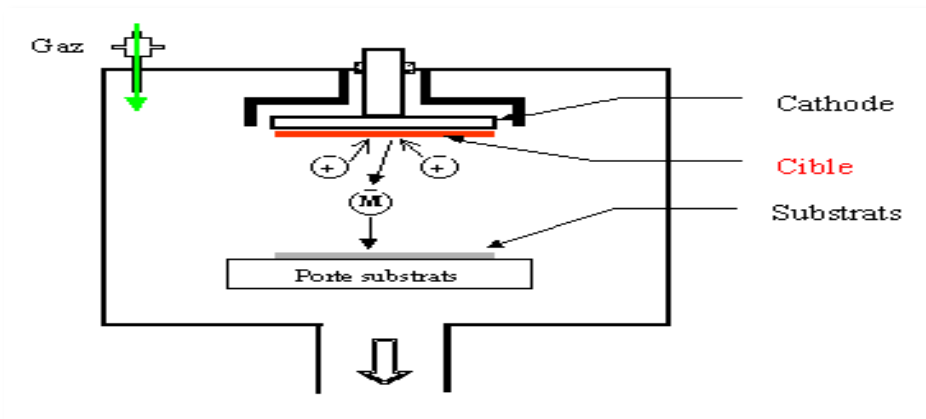
La pulvérisation cathodique est un phénomène qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible solide à cause de son bombardement par les atomes ionisés d'un gaz neutre. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique est présenté sur la *figure. I.4*. Le transfert de ces atomes éjectés jusqu'au substrat où ils vont se déposer permet l'obtention d'une couche mince. Ce processus se déroule dans une enceinte à vide où l'on place la cible et le substrat, sous une pression de  $10^{-3}$  à  $10^{-1}$  torr selon les cas. La cible est sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseurs et de dimensions sensiblement égale à celle de la pièce à recouvrir. Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode).

Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible à une distance de quelques millimètres dont l'une forme la porte cible et l'autre forme la porte substrat qui est généralement maintenue à la masse. L'application d'une tension électrique variant de 500 à 5000 volts sur la cible, produit une décharge électrique qui ionise un gaz rare (qui est généralement Ar). Il se crée autour de la cathode, à cause de la faible mobilité des ions dû à la différence d'inertie, un espace sombre appelé gaine cathodique, où règne un champ électrique important qui accélère les ions vers la cathode. Lorsque l'ion attiré par ce champ vient alors bombarder la cathode soit :

- Il peut être réfléchi (probablement il repart neutre) ;

- Il rencontre un électron et il devient neutre ;
- Il peut causer l'éjection d'un électron. Ce phénomène est connu sous le nom d'émission d'électrons secondaires ;
- Arracher un atome de la cible ;
- Implantation ionique dans le réseau si l'ion est suffisamment énergétique.

Ces électrons qui sont les plus énergétiques dans le plasma sont responsables de l'ionisation des neutres, ils sont par conséquent vitaux pour le maintien du plasma [10].



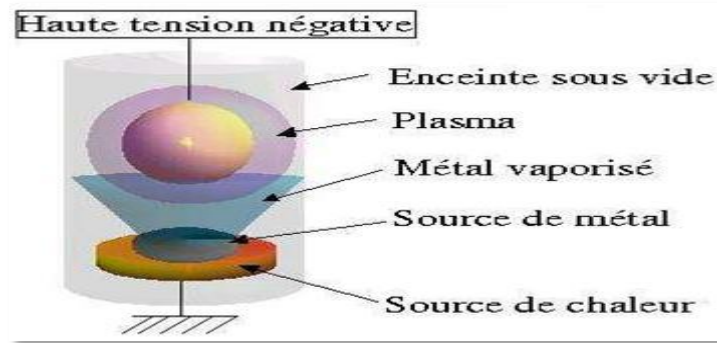
**Figure.I.4** : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique[11]

### I.2.1.3. Pulvérisation ionique

Le matériau d'apport est évaporé par chauffage sous vide. Le métal s'évapore puis vient se condenser sur le substrat dans un plasma de gaz neutre argon. Le plasma est obtenu en chargeant la pièce à un potentiel négatif en haute tension (*figure. I.5*).

Cette méthode permet l'évaporation du matériau dans une enceinte sous pression résiduelle ( $10^{-1}$  à  $10^{-2}$  torr) en introduisant de l'argon. La décharge pendant le dépôt sert à ioniser les vapeurs du matériau à déposer. Un nuage diffus se forme alors autour du substrat puis le dépôt s'effectue de façon uniforme [27].

L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'obtenir de très faibles vitesses de dépôt et de contrôler avec précision son épaisseur. De plus, l'environnement ultra vide minimise la contamination des couches contrairement à la pulvérisation cathodique où le film en croissance est soumis aux effets du plasma [28].



*Figure. I.5 : Schéma représentatif de la pulvérisation ionique [27]*

#### **I.2.1.4. Ablation laser**

L'ablation laser (*PLD pour Pulsed Laser Deposition*), dont le schéma conventionnel est représenté sur la *figure I.6*, consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts)[11].

Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [11].

*Tomasini et al.* ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent avec la pression partielle d'oxygène [29]. Ceci est dû à l'augmentation de la réactivité moléculaire du gaz oxygène incorporé dans les couches de ZnO. Les dépôts réalisés par cette technique ont une cristallinité et des propriétés structurales et optiques meilleures. Ceci est dû à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [30].

L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique que nous avons présentée ci-dessus[11].

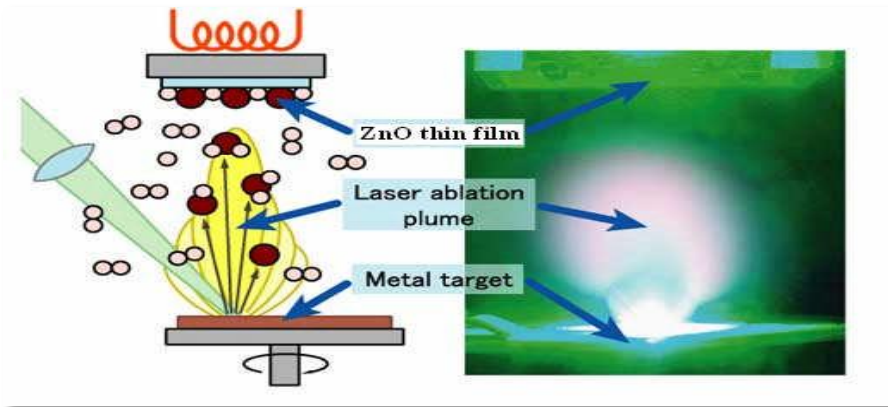


Figure. I.6 :Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [26]

## I.2.2. Méthodes chimiques

### I.2.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (DCV)

La technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *Chemical Vapor Deposition*) consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé. Elle s'effectue en général dans un four dans lequel on introduit les espèces réactants. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte ou sont placés les substrats chauffés. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat, réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser.

Dans cette technique, plusieurs paramètres entrent en jeu (température, pression, présence d'un plasma, nature des produits volatils, etc...). La température nécessaire pour provoquer les réactions chimiques dépend du type de réactants utilisés et du type de réactions désirées. Cette température est souvent très élevée, de l'ordre de 800 °C-1000 °C. Cependant, elle peut être considérablement réduite en abaissant la pression de travail (on parle alors de LPCVD pour *Low-Pressure Chemical Vapor Deposition*), qui permet des dépôts à basse pression ; l'augmentation de la pression fait appel à la technique HPCVD (*High Pressure Chemical Vapor Deposition*) et à la pression atmosphérique on trouve la technique APCVD (*Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*). Dans le cas de couches isolantes, pour améliorer l'efficacité de la réaction chimique dans le four, on peut activer les molécules mises en jeu par une source radiofréquence dont la fréquence est industriellement fixée à 13,56 MHz, valeur autorisée par l'Administration des

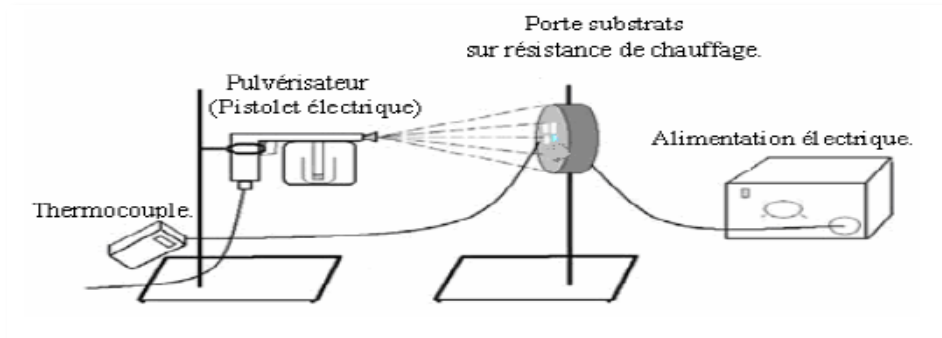
Télécommunications. On intitule cette technique PECVD (*Plasma enhanced CVD*). La présence d'un plasma fait appel à la technique PJCV ( *Plasma Jet CVD*) correspondant à un jet de plasma [28, 31,32].

En plus, la nature des produits volatilisés a donné lieu au procédé MOCVD (*MetalOrganicChemicalVaporDeposition*) qui utilise des précurseurs organométalliques permettant d'abaisser considérablement les températures de dépôts.

La technique CVD comprend donc une grande variété de procédé de dépôt, elle présente quelques avantages tel que : vitesses de dépôt élevées, forme du support peut être complexe et des dépôts possibles sur des réfractaires. Or elle présente beaucoup d'inconvénients : température élevée du substrat, revêtement de basse densité, dépôts impurs, équipement cher et dangerosité des gaz[33].

#### I.2.2.2. Spray pyrolyse

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat (*figure.I.7*) [32].



**Figure. I.7 :** Dépôt par Spray-Pyrolyse : Pulvérisation par un système pneumatique classique [34]

### **I.2.2.3. Sol-gel**

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état (GEL). Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel)[26].

### **I.3. Applications de ZnO**

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques et chimiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications.

Il est un élément clé dans la fabrication industrielle de nombreux processus, y compris les peintures, les cosmétiques. Le ZnO est déjà largement utilisé dans le domaine pharmaceutique, les plastiques, les piles, les appareils électriques, le caoutchouc, le savon, les textiles, les revêtements de sol pour n'en nommer que quelques-uns. Avec l'amélioration et le développement des techniques de croissance des nanostructures, des couches épitaxiales, des monocristaux et des nanoparticules de ZnO, on entre dans une ère où les dispositifs à base de ZnO seront de plus en plus fonctionnels et exotiques[35,36].

L'industrie de caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et au ralentissement au vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frites, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence

de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection des dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension[37, 38].

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couche mince a de multiples applications, il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont récemment été faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface ; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz. Montrent que des couches minces de ZnO, dopées l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz de type diéthylamide et triméthylamine[37, 38].

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettent de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles[37, 38].

#### **I.4. Les principaux avantages de ZnO**

Les avantages principaux de ZnO sont [15, 26,39]:

- 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 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550K);
- La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés que ceux de GaN (attractant pour les dispositifs à haute fréquence);

- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm;
- Module de cisaillement très grand ~ 45,5 Gpa (indique la stabilité de cristal), par exemple : 18,35 pour ZnSe, 32,60 pour la GaAs et 51,37 pour le silicium;
- Les composant du ZnO sont non toxiques (contrairement par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production.

### **I.5. Les différents types de défauts dans le ZnO**

Les défauts présents dans le ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants :

- Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers) ;
- Défauts linéaires (dislocations et sous joint de grains) ;
- Défauts plans (macles et joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons,...) [25].

### **I.6. Dopage de ZnO**

Les propriétés de certains matériaux oxydes peuvent être modifiées de façon importante en fonction de la présence ou non d'une petite quantité d'éléments dopants.

Le dopage d'un élément de base dans un système sol-gel est une situation extrêmement classique et c'est en pratique très facile à réaliser. Le dopant pouvant être apporté soit via un précurseur alcoxyde, soit par un sel métallique (par exemple un chlorure ou un nitrate) [40].

Le dopage de ZnO est nécessaire pour ses applications dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans d'affichages, les détecteurs de gaz et les cellules solaires photovoltaïques. Le dopage peut être utilisé pour obtenir des propriétés électriques désirées (type *n* ou type *p*), des propriétés optiques bien définies (dopage avec les éléments terre rare comme Yb, Tm, Nd, etc...), ou des propriétés magnétiques (dopage avec Al, Ag, Cu, Fe, Co, etc...)[41].

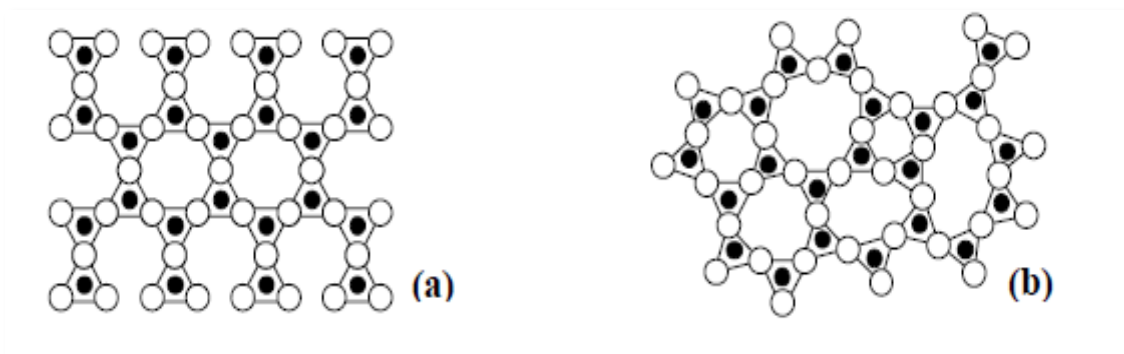


Il est possible de modifier largement les propriétés de ZnO par dopage soit :

- En écartant de la stœchiométrie de ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacune d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons);
- En substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente [42].

## I.7. La silice ou dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ )

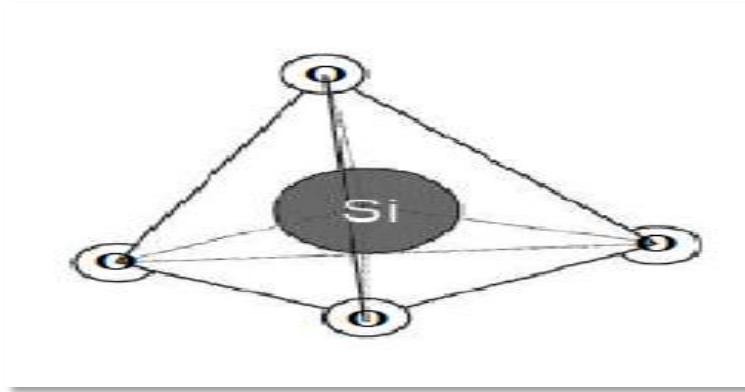
La silice ou dioxyde de silicium est un solide minéral de formule brute  $\text{SiO}_2$ , constitué de tétraèdres ( $\text{SiO}_4$ ) liés par les sommets. Elle peut être naturelle ou synthétique, cristalline (quartz, tridymite, cristobalite) ou amorphe (*figure. I.8*). C'est un matériau très largement répandu à l'état naturel dans les minéraux (ex : quartz-sable) et dans les plantes (ex : bambou). Mais pour son usage industriel, la silice à une origine synthétique est amorphe [43].



**Figure.I.8** : Représentation plane du réseau de la silice (a) cristalline et (b) amorphe [43]

- **Structure du  $\text{SiO}_2$  :**

La silice peut se trouver sous trois formes allotropiques (même composition chimique, mais arrangements atomiques différents) : cristalline (ordre cristallographique à longue distance), vitreuse (ordre à courte distance) et amorphe (absence d'ordre). La structure obtenue par oxydation thermique est la silice vitreuse. Elle est amorphe dans le cas d'un mauvais contrôle de la croissance de l'oxyde. L'unité structurale de base de la silice est un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène constituant les sommets d'un tétraèdre (*figure. I.9*).



*Figure.I.9 :Motif de base de la silice [43]*

La silice est constituée d'un arrangement de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  reliés entre eux par l'intermédiaire des sommets oxygènes. Ces tétraèdres sont caractérisés par la distance atomique Si-O (de 1,6 à 1,63 Å), et par la valeur de l'angle  $\theta$  entre les liaisons O-Si-O ( $\theta$  varie de  $110^\circ$  à  $180^\circ$ , avec une valeur moyenne de  $144^\circ$  pour la silice amorphe) [43].

## **I.8. L'Aluminium**

L'aluminium est un élément chimique, de symbole Al et de numéro atomique 13. C'est un métal malléable, de couleur argent, qui est remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. C'est le métal le plus abondant de l'écorce terrestre et le troisième élément le plus abondant après l'oxygène et le silicium ; il représente en moyenne 8 % de la masse des matériaux de la surface solide de notre planète. L'aluminium est trop réactif pour exister à l'état natif dans le milieu naturel : on le trouve au contraire sous forme combinée dans plus de 270 minéraux différents, son minerai principal étant la bauxite, où il est présent sous forme d'oxyde hydraté dont on extrait l'alumine. Il peut aussi être extrait de la néphéline, de la leucite, de la sillimanite, de l'andalousite et de la muscovite.

L'aluminium métallique est très oxydable, mais est immédiatement passivé par une fine couche d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  imperméable de quelques micromètres d'épaisseur qui protège la masse métallique de la corrosion. On parle de protection cinétique, par opposition à une protection thermodynamique, car l'aluminium reste en tout état de cause très sensible à l'oxydation. Cette résistance à la corrosion et sa remarquable légèreté en ont fait un matériau très utilisé industriellement [44].

- **Propriétés physico-chimiques de l'aluminium**

L'aluminium est un métal blanc ; il peut apparaître sous différentes couleurs en particulier brunâtre ou bleu. Ses caractéristiques sont les suivantes [45, 46] :

- Numéro atomique :  $Z= 13$ ;
- Masse atomique :  $M= 26,9815$ ;
- Mode du réseau : Cubique à face centrée;
- Paramètre de maille :  $a = 2,7015 \pm 0,00002 \text{Å}$ ;
- Température de fusion :  $T_f = 660,37^\circ\text{C}$ ;
- Température d'ébullition :  $T_{\text{ebu}}=2467^\circ\text{C}$ ;
- Densité :  $d= 2,702$ ;
- Rayon ionique  $\text{Al}^{3+}$  :  $0,51 \text{Å}$ .

# *Chapitre II*

## Le procédé sol-gel

### II.1. Historique et définition

Décrit pour la première fois en 1845 par le chimiste français *J.J. Ebelmen*, puis par *D.I. Mendeleiev* en 1860, le procédé sol-gel permet l'obtention d'oxydes par chimie douce (faible température), il a été remarqué à l'époque, qu'en faisant réagir un éther silicique ou alcoxyde de silicium avec de l'eau, de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) est obtenue. Cependant, il fallut attendre près d'un siècle, jusqu'à 1939, pour qu'une entreprise allemande réalisant des rétroviseurs dépose un premier brevet utilisant la voie sol-gel pour la réalisation de leur verre. Après quoi, le procédé sol-gel a été utilisé dans l'industrie pour diverses applications, souvent tournées vers l'optique, comme les revêtements antireflets pour les vitrages ou des revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques. Durant toutes ces années, quelques rares scientifiques ont travaillé sur le sujet, comme *L. Landau* et *B. Levich* en U.R.S.S. dans les années 40 ou encore *R. Aelion*, en 1950, avec leurs travaux sur l'hydrolyse de l'éthyle silicate. Mais, il fallut attendre les années 80 pour que la communauté scientifique s'intéresse à nouveau à ce procédé à la suite d'un congrès international (Glasses and Glass Ceramics from gels) organisé par *V. Gottardi*, *H. Scholze* et *J. Zarzycki* en 1981. Après cela, le procédé sol-gel a fait l'objet de très nombreuses publications dans un grand nombre de domaines d'applications [47].

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation «solution-gélification». Brièvement, un «sol» est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce «sol», par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé «gel»[33].

Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie douce[33].

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, 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), les supports de séparation (chromatographie). 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 [33].

Dans cette partie, nous présentons le procédé sol-gel, les réactions chimiques, les paramètres influents sur la cinétique des réactions, les avantages et les inconvénients de ce procédé.

## II.2. Les étapes de la préparation sol-gel

Le principe de base des procédés sol-gel repose sur le processus solution- gélification ; cela consiste à réaliser une solution stable contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions au sein de laquelle réside le solvant initial [48] (*figure. II.1*). Les étapes principales dans une synthèse sol- gel sont :

- L'étape physico-chimique où prédominent les paramètres chimiques, c'est en fait l'étape de préparation de la solution de dépôt;
- L'étape de dépôt où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. C'est à cette étape que se forme le gel;
- L'étape de séchage où la température joue un rôle fondamental. A ce stade se forme les monolithes d'aérogel;
- L'étape de densification par traitements thermiques où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances de monolithe finale. Dans cette étape, se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales [9].

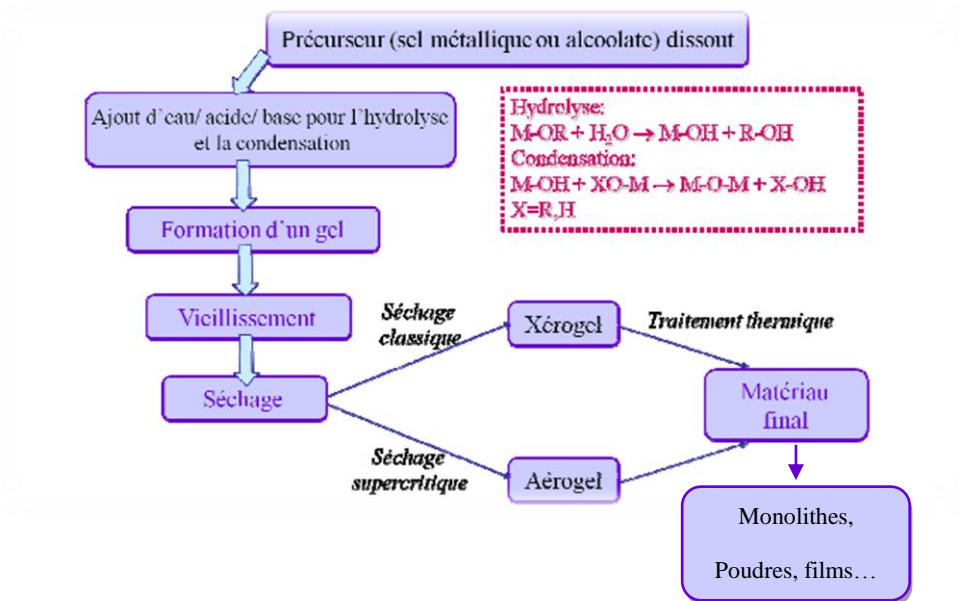


Figure. II.1 : Schéma général de la synthèse sol-gel [48]

La diversité de la méthode sol-gel se situe dans le nombre de paramètres qui peuvent être modifiés dans chaque étape du processus, afin d'obtenir un matériau spécifique avec des meilleures caractéristiques catalytiques.

### II.2.1.Préparation du sol

Cette phase consiste à mélanger et homogénéiser tous les précurseurs. Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

- Voie inorganique ou colloïdale : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques;
- Voie métalo-organique ou polymérique : obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement couteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

Les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure. II.2 [49].

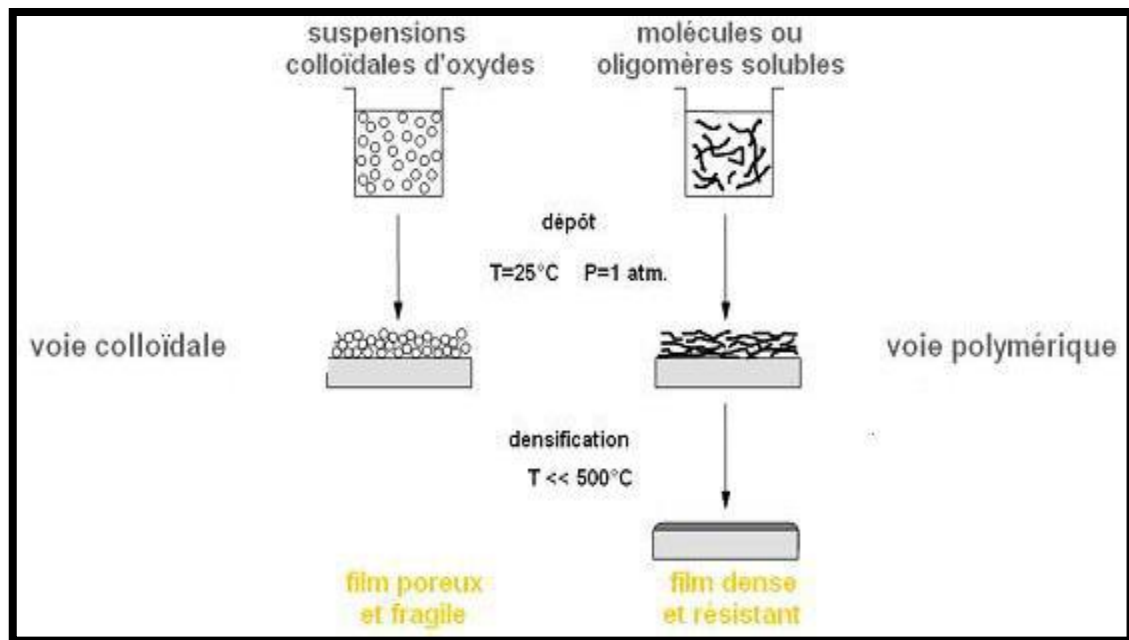


Figure. II.2 : Procédé sol-gel [50]

### II.2.2. Préparation du gel

La synthèse des gels conditionne d'une manière générale les propriétés structurales du réseau solide. Le processus de formation des gels peut se décomposer en trois phases (Figure. II.3):

- Obtention du sol;
- Transition sol-gel;
- Vieillissement.



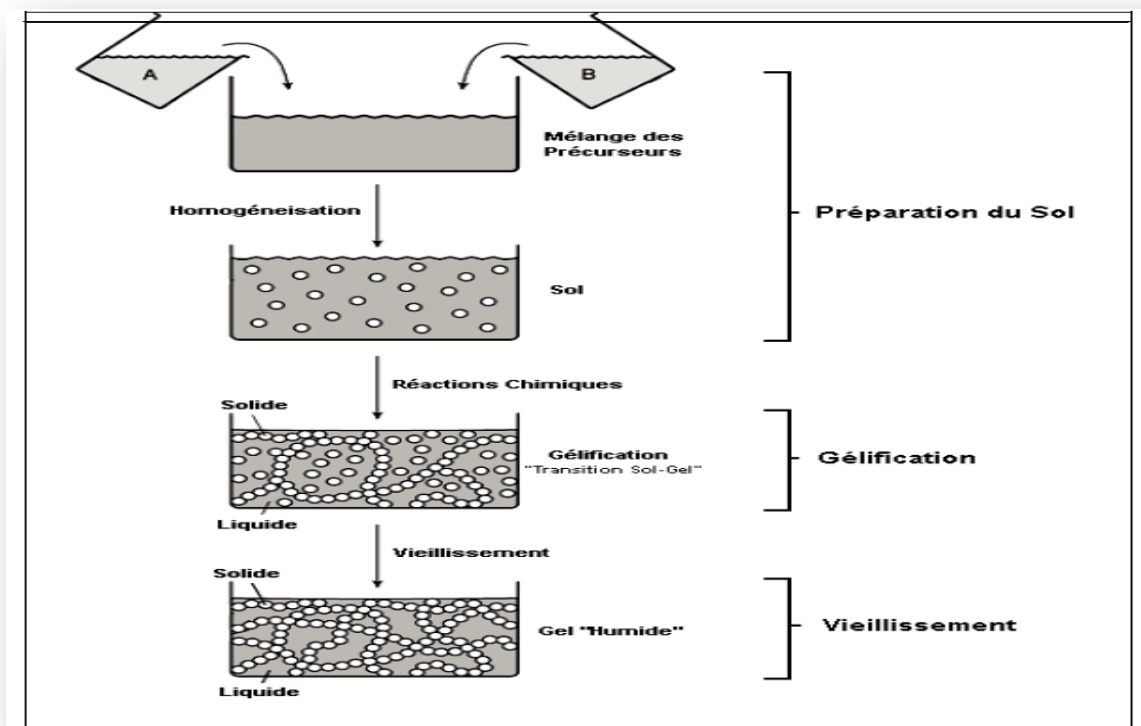


Figure. II.3: Etapes de formation dugel [51]

### II.3.Réactions chimiques

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation;
- La condensation - polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

Afin d'obtenir une vitesse de réaction appropriée, on ajoute à la formulation un catalyseur ou, au contraire, un inhibiteur de réaction [52].

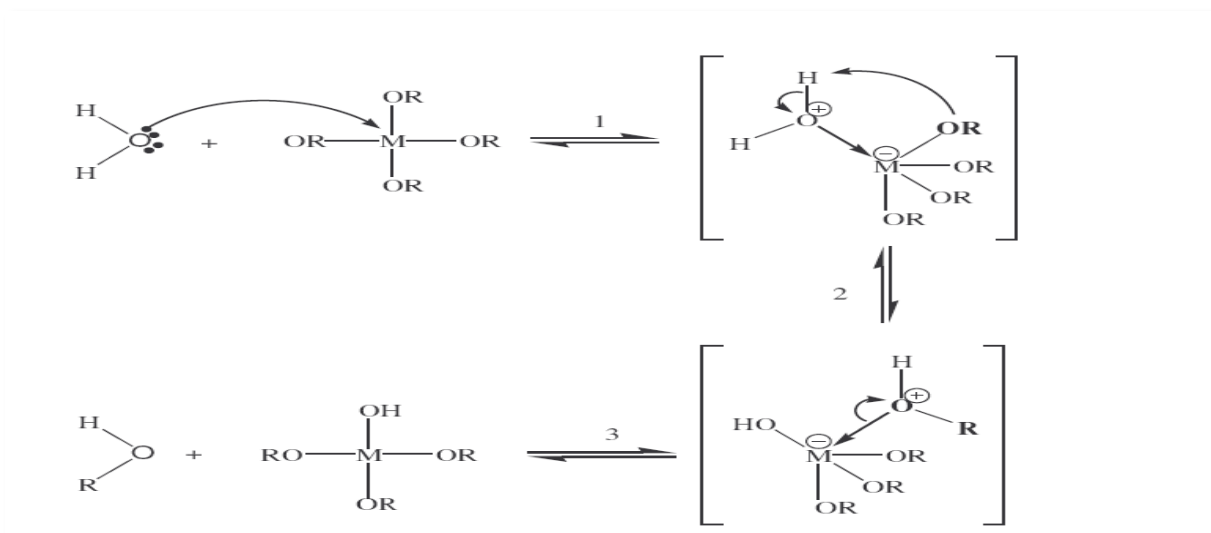
#### II.3.1. L'hydrolyse

Il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool. Pour que les alcoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupes OR s'effectue par un processus réactionnel équilibré, en condition neutre. Pour que les alcoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements (-OR) est une étape d'activation nécessaire pour générer des groupements hydroxyles (-OH). La réaction d'hydrolyse est présentée sur la figure. II.4.

Elle débute dès l'ajout d'eau ou d'un mélange eau/alcool dans la solution, par une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome M avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (étape 3).

La vitesse de la substitution nucléophile dépend de :

- L'insaturation de coordination du centre M dans l'alkoxyde, qui est la différence entre le nombre maximum de coordination N de l'atome M 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 ;
- 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 [53].



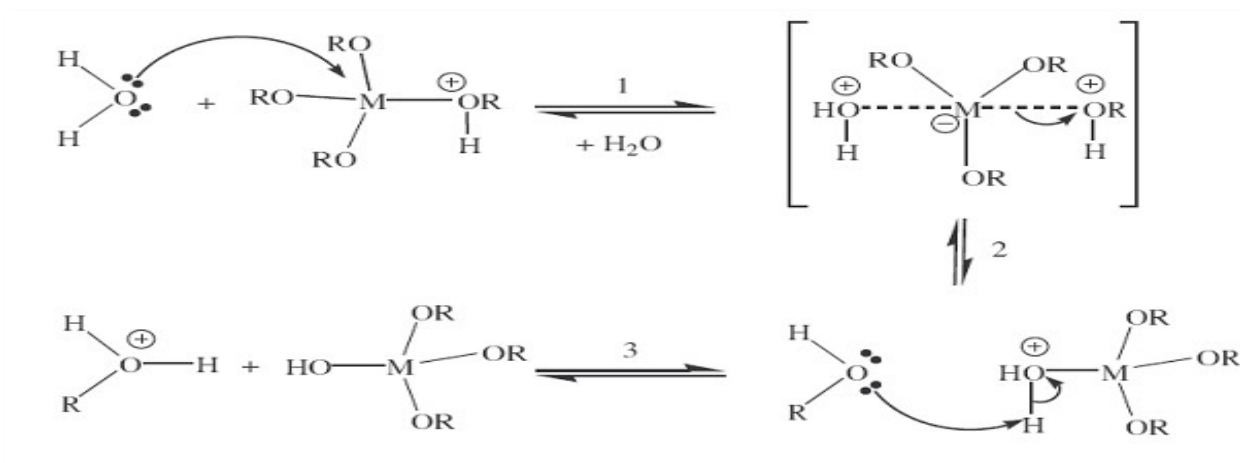
**Figure. II.4:** Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$  (milieu neutre, sans catalyseur)[54]

Les réactions sont généralement effectuées en présence d'un catalyseur (acide ou basique) qui, combine aux conditions chimiques (teneur en eau, concentration,...), permet le contrôle des réactions de formation du réseau inorganique. Le milieu réactionnel étant une solution, l'homogénéité du futur produit est assurée au niveau moléculaire dès les premières étapes de la synthèse.

- **Effet du catalyseur**

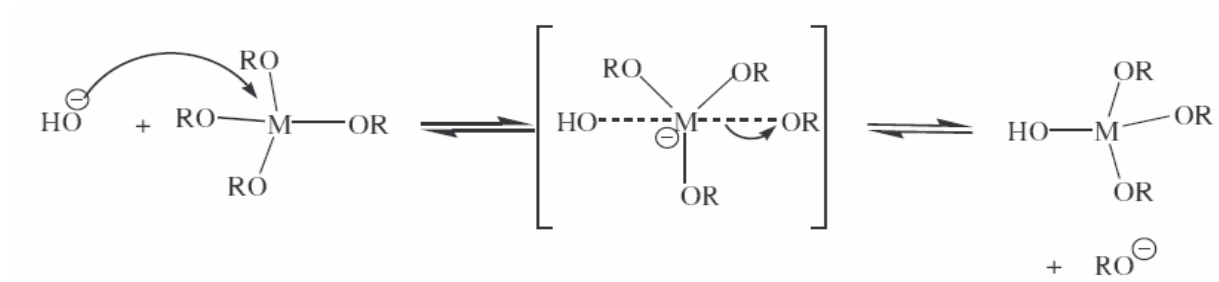
Les réactions d'hydrolyse et de polymérisation sont fortement influencées par l'ajout d'un catalyseur acide ou basique, ainsi que de sa nature organique ou inorganique.

Dans le cas de la catalyse acide, l'effet électronique donneur du métal rend le doublet électronique du groupement alcoxyde plus nucléophile. Ce dernier est facilement protoné par les cations hydroniums d'acide, donnant une charge positive sur l'oxygène, l'alcoxy devient alors un bon nucléofuge. Ceci favorise autant l'attaque nucléophile de l'eau pour la réaction d'hydrolyse que l'attaque nucléophile des ligands hydroxyles pour la réaction dépolymérisation (*figure. II.5*).

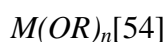


**Figure. II.5:** Mécanisme d'hydrolyse par catalyse acide des alcoxydes métalliques [54]

Dans le cas de la catalyse basique, l'anion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile car c'est clair qu'il est plus réactif, alors la cinétique d'hydrolyse va être accélérée. D'autre part, les alcoxydes  $\text{M(OR)}_n$  forment des anions  $\text{MO}^-$  après hydrolyse par déprotonation en milieu basique, ces derniers sont des nucléophiles très forts, et par conséquent la réaction de polymérisation est accélérée (*figure. II.6*)[54].



**Figure. II.6:** Mécanisme d'hydrolyse par catalyse basique des alcoxydes métalliques



Le principal impact des catalyseurs acido-basiques pour les hydrolyses successives des tétra-alcoxysilanes porte sur les effets électroniques :

- Dans le cas des catalyses acides, l'intermédiaire réactionnel étant chargé positivement, plus les groupements alcoxydes sont remplacés par des groupes hydroxyles, 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 hydroxyles, plus l'intermédiaire réactionnel est stable et plus les réactions d'hydrolyses successives seront rapides.

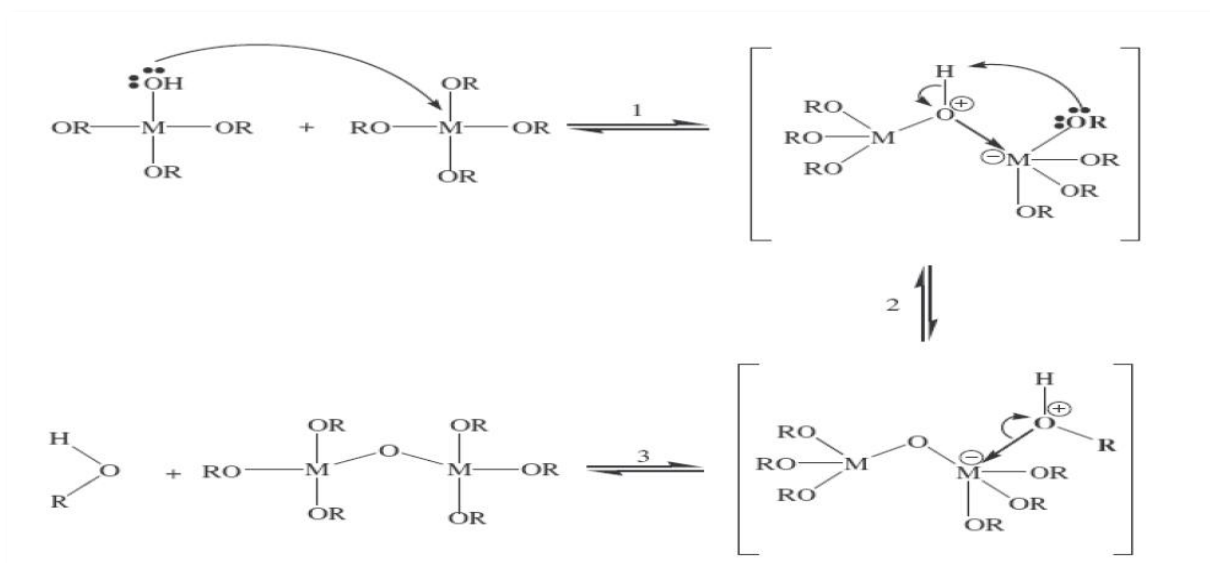
Pour les matériaux sol-gel à base de silice, le temps de gélification est le plus long au point isoélectrique du précurseur hydroxyle ( $\text{pH} = 2,2$ ) [55].

### II.3.2. La condensation

Une condition à la condensation est généralement l'hydrolyse au moins partielle des précurseurs. Cette hydrolyse génère un groupe hydroxyle bien meilleur 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 [28,51].

### II.3.2.1. L'alcoxolation

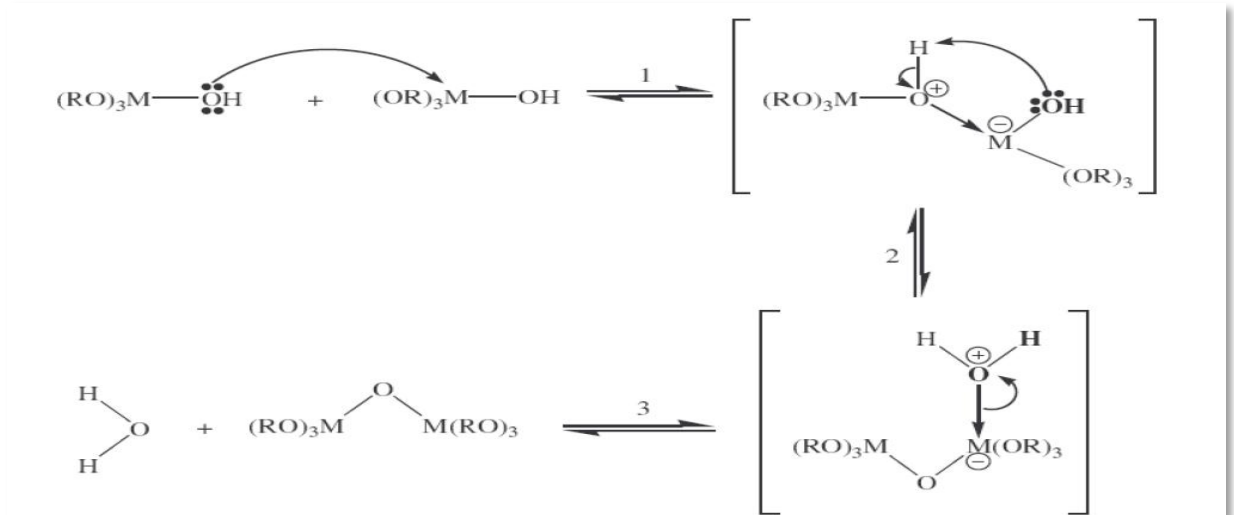
Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé. Cette réaction est favorisée lorsque le rapport molaire  $H_2O$ /alcoxyde de la formulation de départ est inférieur à l'unité. Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse (*figure. II.7*) [33].



**Figure. II.7:** Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$  [54]

### II.3.2.2. L'oxolation

Le mécanisme reste le même si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau (*figure.II.8*). Tout comme l'hydrolyse, les réactions de polycondensation n'augmentent pas la coordination des centres M. Dans le cas du silicium, cette réaction met en jeu des silanols protonés qui font l'objet d'une attaque nucléophile [55].



**Figure. II.8:** Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$  [56]

Suite à la condensation, le sol évolue vers la formation d'un système de plus grande complexité moléculaire, c'est à dire un gel.

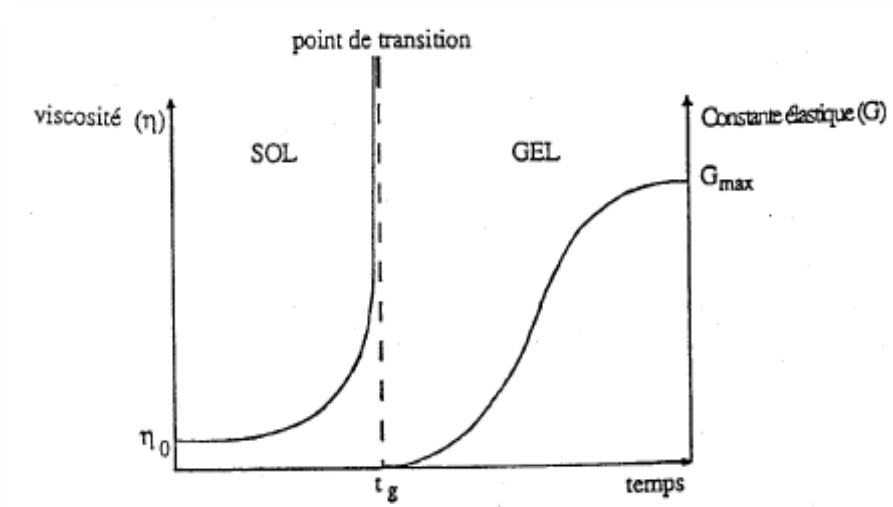
Tout comme dans le cas de l'hydrolyse, les mécanismes et les cinétiques des réactions de condensation sont fortement influencés par la nature acide ou basique du milieu réactionnel. Mais globalement, la vitesse des réactions de condensation, qui est fonction du degré de substitution de l'alcoxyde, sera intimement liée à la cinétique d'hydrolyse.

Les trois réactions vues précédemment (hydrolyse, alcoxylation et oxolation) amènent à la transformation des précurseurs alcoxydes en un réseau d'oxydes. La structure et la morphologie de l'oxyde résultant dépendent fortement de l'importance relative des contributions de chaque réaction. Ces contributions peuvent être optimisées par un ajustement des conditions expérimentales qui sont reliées aux paramètres internes du réseau obtenu (nature de l'atome M et des groupements alkyles, structure des précurseurs moléculaires) et externes (taux d'hydrolyse et de complexation, nature du catalyseur, concentration de l'alcoxyde, solvant, température) [54].

## II.4. Transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas, la

viscosité du sol augmente avec leur croissance. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini, appelé fraction gel, continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons sont utilisées, le gel est formé. Le point de transition se traduit par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel (ou module de Coulomb). L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi représentées schématiquement sur la *figure. II.9*, en fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées. Leurs éliminations se font par évaporation [57].



**Figure. II.9:** Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ;  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [57]

## II.5. Vieillessement des gels

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement.

Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. Trois processus peuvent se produire :

- La polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons);
- Le mûrissement (processus de dissolution et de reprecipitation);
- La transformation de phase ou synérèse.

Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant : on parle alors de synérèse. Indépendamment de la synérèse, il est possible de sécher le gel, soit en conditions atmosphériques, soit en conditions supercritiques. Dans les deux cas, on obtient un réseau plus ou moins dense sans solvant [58].

## II. 6. Séchage

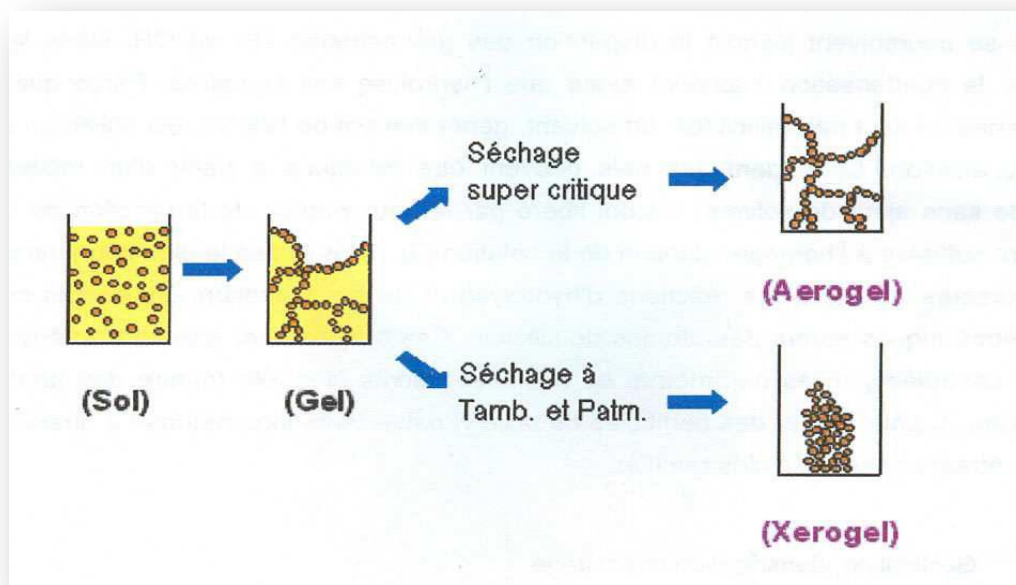
L'opération de séchage consiste à extraire le solvant contenu dans les pores du gel afin de le remplacer par de l'air, en tentant de conserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau solide formé. L'extraction totale du solvant est envisageable. Lors du séchage des gels il y a deux facteurs qui rendent cette étape délicate :

- La présence de pores de dimensions nanométriques;
- La faible quantité de matière solide rend les propriétés mécaniques des gels très faibles.

L'essentiel lors du séchage d'un gel est de réduire du minimum les modifications dimensionnelles afin de ne pas altérer le réseau solide, différents modes de séchage sont possibles, les deux principaux sont présentés dans la *figure.II.10* [59] :

- Séchage évaporatif qui donne un xérogel;
- Séchage supercritique qui donne un aérogel.



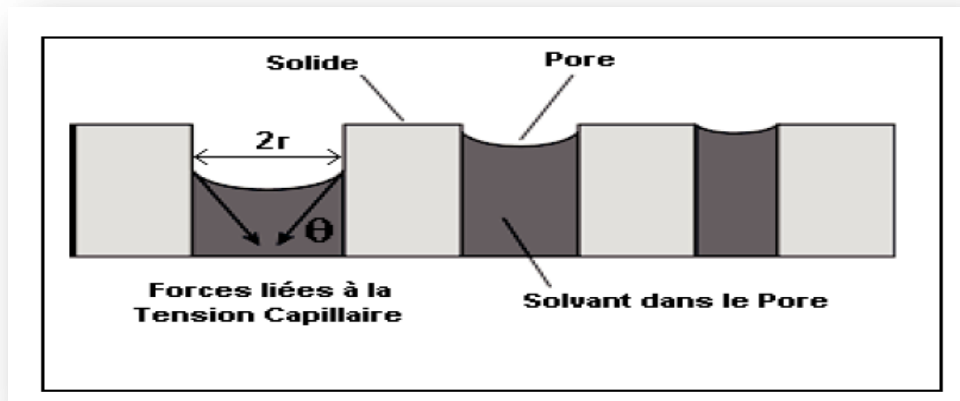


**Figure. II.10:** Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage [58]

### II.6.1. Séchage évaporatif

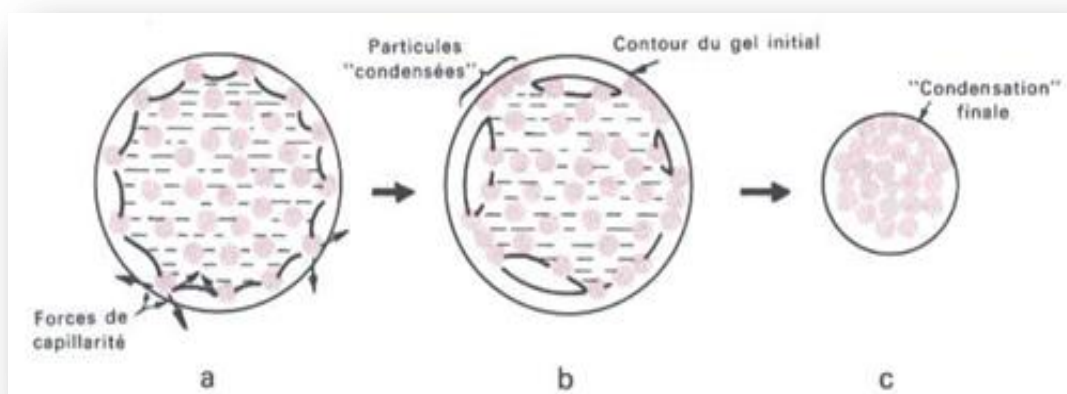
- Principe:** Au cours de ce séchage, le solvant s'évapore du gel à partir de la surface. Rapidement, le liquide recouvrant les pores disparaît et à son tour celui contenu dans les pores commence à s'évaporer. En effet, lors de l'évaporation du solvant interstitiel, une interface liquide-vapeur apparaît au niveau de la surface d'évaporation, on peut illustrer cette interface pour un pore idéal de géométrie cylindrique où le ménisque devient hémisphérique (*figure. II.11*) [60]. Cette interface génère des tensions capillaires qui s'exercent sur le réseau solide. Le résultat des tensions capillaires qui s'exercent sur le gel au cours de ce séchage est la densification et la fracturation du réseau solide [61]. Le séchage s'accompagne d'une contraction de la charpente du gel.

Le gel obtenu dans ces conditions est appelé xérogel (*figure. II.12*). Le moyen employé pour diminuer les forces capillaires consiste à abaisser l'énergie interfaciale du ménisque [62].



*Figure. II.11: Interface liquide – vapeur pour un pore cylindrique [61]*

- Obtention d'un xérogel:** Une fois tous les composants introduits, et après un temps d'agitation suffisamment long pour bien homogénéiser le sol, celui-ci est versé dans des récipients clos que l'on stocke à l'abri de toutes vibrations. On le laisse alors vieillir et sécher à température constante. Le gel sec (xérogel) obtenu, est ensuite recuit pour le stabiliser et éliminer les résidus organiques. Les monolithes ainsi formés sont sensibles aux fissures lors du séchage, mais il est possible d'obtenir des échantillons de taille conséquente (plusieurs centimètres) et de formes variées [55].



*Figure. II.12: Formation d'un xérogel [63]*

## II.6.2. Séchage supercritique

- **Principe:** Le principe de séchage supercritique a été exposé initialement par *Kistler*. Il consiste à annuler les tensions capillaires résultant de l'apparition du ménisque liquidevapeuren opérant le séchage dans un milieu monophasique aux conditions supercritiquesdu solvant en effet, lors de l'augmentation de la température et pression, latension superficielle décroît et s'annule lorsqu'il y a apparition du milieu monophasiquetypique de l'état supercritique.

En fonction des fluides, les conditions supercritiques sont plus au moins difficiles àatteindre. Les solvants ont des températures critiques élevées (généralement supérieures à200°C), une alternative à ce procédé a été développée, elle consiste à réaliser un séchagesupercritique dit indirect, à l'aide d'un solvant différent de celui utilisé pour la synthèdes gels et qui possède une température critique plus modérée.

Lors de ce type de séchage la charpente solide ne subit que très peu des modifications. Le produit obtenu, très poreux, très aéré, est appelé aérogel (*figure.II.13*).



**Figure.II.13:** Formation d'un aérogel [63]

- **Obtention d'un aérogel:** Leséchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très

poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage d'un sol au gel, dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films divers supports par trempage ou vaporisation. Les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels (*figure. II.14*) [33].

Si le sol-gel permet d'obtenir des matériaux de grande pureté et homogénéité à compositions variées, voire exotiques, la voie liquide d'élaboration autorise également une mise en forme très diversifiée. À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux denses 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 [50].



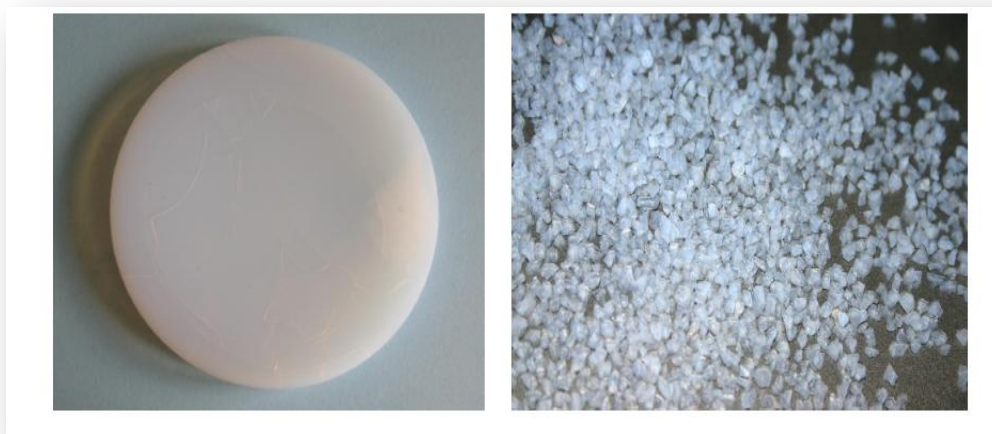
*Figure. II.14: Structure d'un aérogel* [33]

- **Exemples d'aérogels de silice:** Plusieurs catégories d'aérogels ont déjà été synthétisées. A ce jour, il existe : les aérogels d'oxyde simple qui sont les plus communs, les aérogels d'oxyde mixte ou d'ordre supérieur, les aérogels organiques, les aérogels hybrides organiques/minéraux ou à base de métalloïdes, les aérogels dopés, essentiellement par des atomes métalliques, les aérogels densifiés et les composites [64]. Tous proviennent d'un même procédé de fabrication mais ont des propriétés physiques différentes.

L'aérogel de silice fait partie des aérogels d'oxyde simple et présente des propriétés physiques intéressantes pour une application dans le domaine de l'isolation thermique des bâtiments [4].

Suivant les applications envisagées des aérogels, les formes requises peuvent être très différentes. La mise en forme des aérogels monolithiques (*figure. II.15*) est réalisée soit par moulage, soit par usinage. Ce dernier, suivant la finesse de la découpe, engendre une surface de diffusion plus ou moins prononcée qui peut altérer les propriétés de transparence des aérogels. Une solution pour y remédier consiste à procéder par moulage directement réalisé à partir de la solution avant gélification. La solution liquide est versée dans un moule dont la forme et les dimensions sont calculées préalablement en tenant compte du retrait que subira le gel pendant les opérations conduisant à l'aérogel. Les moules sont souvent réalisés dans des récipients de laboratoire en verre.

Pour des applications thermiques ne nécessitant pas une qualité de transparence, les granules (*figure. II.15*) sont préférés aux monolithes. En effet, ils présentent non seulement un coût de production plus faible que celui des monolithes mais également une plus grande facilité de mise en œuvre. Par exemple, ils peuvent directement être insérés entre les parois de l'objet à isoler thermiquement. Ils ont l'aspect de sphères plus ou moins régulières de quelques millimètres de diamètre. Les granules sont formés à partir d'une solution de silicate de soude (produit peu coûteux). Cette solution est pulvérisée avec une solution acide. Les gouttelettes se transforment instantanément en gels. Les granules sont ensuite rincés à l'eau pour enlever les sels alcalins. Ils sont ensuite séchés dans des conditions supercritiques en utilisant le dioxyde de carbone. Il est aussi possible de fabriquer des granules à partir du broyage de monolithes. Les grains sont alors plus anguleux qu'avec une fabrication directe [4].



*Figure. II.15: Aérigel de silice monolithique et granulaire [4]*

## **II.7. Recuit**

Le traitement thermique opéré après l'élaboration des aérogels monolithiques permet d'éliminer les résidus des précurseurs utilisés dans le sol. Le traitement thermique permet également de densifier le matériau et éventuellement de le cristalliser dans la phase désirée. Dans notre cas, le traitement thermique est réalisé dans un four à atmosphère naturelle. Pour éviter un chauffage rapide qui pourrait modifier les processus de cristallisation du composé, le four est réglé de sorte que la température désirée (700°C ou 1200°C) soit atteinte après une durée de 2h. Une fois la température du four est atteinte, les échantillons y sont restés pendant 2h. Après le recuit, les échantillons ont subi un refroidissement conventionnel.

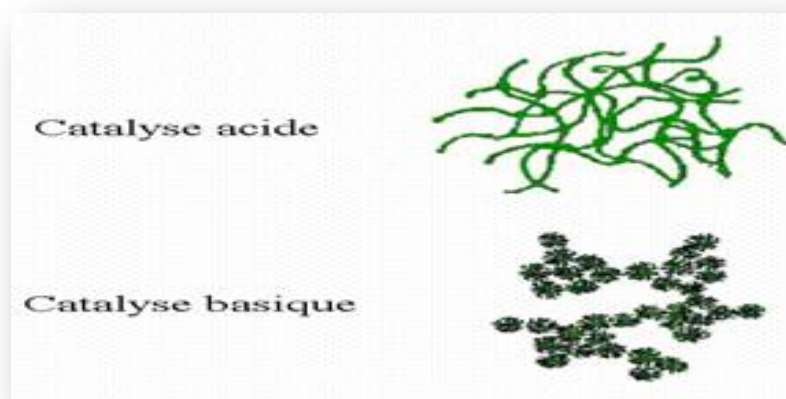
## **II.8. Paramètres influents sur la cinétique des réactions**

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 propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, 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 :

- **La température:** C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides [8].
- **L'influence du pH:** Etant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet, 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 par -OH-(hydrolyse), tandis que l'anion  $OH^-$ , attiré par le métal (M) électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation) (figure.II.16) [65].

En résumé, un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé gel polymérique : on obtient après gélification une structure ouverte.

Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé gel colloïdal et possède une structure à larges pores (clusters) [50].



**Figure. II.16:** Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse [66]



La figure II.16 montre les différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse. Une catalyse acide, favorisant l'hydrolyse, conduit à la formation d'amas longitudinaux ; au contraire, une augmentation de la condensation générée par une catalyse basique, mène à des amas caractérisés par une forme sphérique.

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 [66].

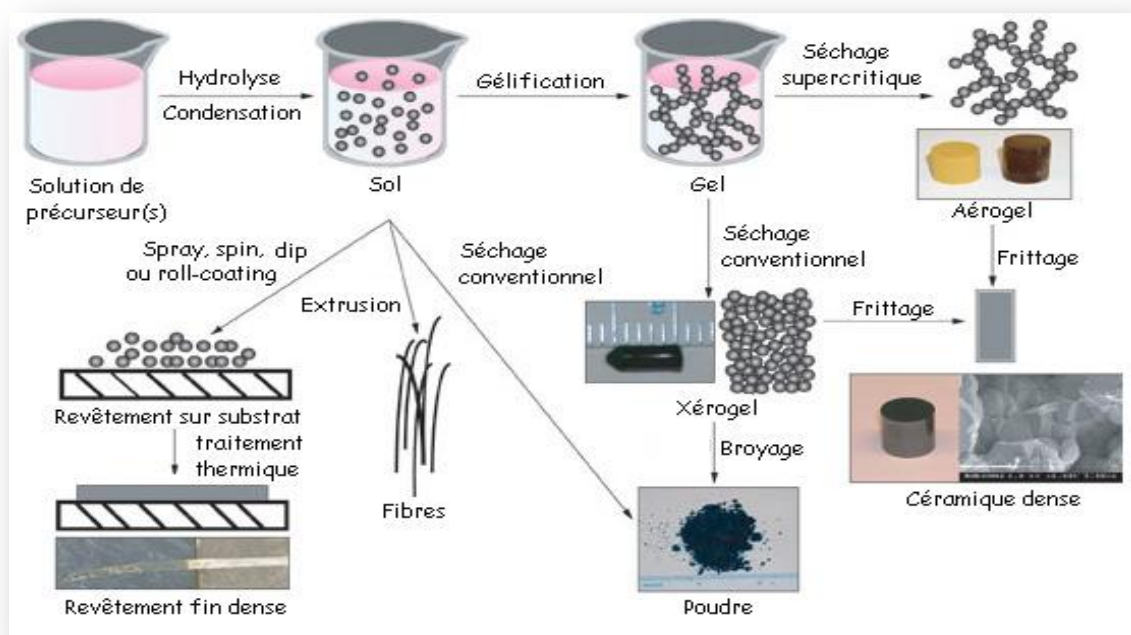
- **Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration:** Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Le contrôle de la réaction d'hydrolyse pose plus de problèmes, notamment avec les alcoxydes de métaux de transition avec lesquels on peut aller jusqu'à la précipitation de l'hydroxyde si on ne prend pas des précautions particulières. Lorsqu'on veut hydrolyser plusieurs alcoxydes de réactivité différente vis-à-vis de l'eau, on commencera par hydrolyser le moins réactif et on introduira ensuite les autres alcoxydes dans l'ordre de réactivité croissante. Ce mode opératoire ne suffit pas toujours pour aboutir à un contrôle efficace de la réaction et à la production d'un gel homogène. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation ; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [67].
- **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 [68].
- **La quantité d'eau:** La proportion d'eau ajoutée au sol exerce une grande influence sur la vitesse de gélification et les caractéristiques du gel. Avec un faible nombre de molécules d'eau, le gel reste élastique à basse température et le temps de gélification est long. Dans le cas inverse, la gélification est rapide et la totalité des liaisons M-OR sont hydrolysées et se polycondensent. On obtient alors un gel dur à forte



connectivité. Le frittage à haute température entraîne un retrait important de ce gel [66].

## II.9. Matériaux final

Le procédé sol-gel permet de réaliser soit des films, soit des matériaux monolithiques, soit enfin, le sol peut réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lesquels le réseau solide du gel est maintenu après le séchage par des séchages en milieu supercritique par exemple. Dans ce cas un aérogel est obtenu. Enfin, des matériaux massifs poreux après séchage sous conditions atmosphériques peuvent être obtenus, ils sont appelés xérogels. Selon les conditions de mise en œuvre et de traitement des matériaux, des formes et des structures très variées peuvent être préparées comme le présente la *figure.II.17* [55].



*Figure. II.17: Différentes mises en forme des matériaux issues du procédé sol-gel [69]*

### II.9.1. 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.

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 [70].

### **II.9.2. Les films minces**

On appelle couche, ou film, mince un matériau dont l'une des dimensions, en général l'épaisseur, est très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physiques selon cette dimension.

L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physico-chimiques acquise par le matériau selon cette direction. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie. Pour ne rien gâcher, elles représentent un enjeu économique et cela est dû au fait de la relative simplicité des techniques de leur mise en œuvre, donc du faible coût de leur élaboration. De nos jours, une grande variété de matériaux est utilisée pour produire des couches minces. A titre d'exemples, nous pouvons citer : les métaux, les alliages métalliques, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures, ...), les composés inter-métalliques et les polymères. Les applications des couches minces connaissent un développement de plus en plus accéléré, et notamment ces deux dernières décennies [69].

### **II.9.3. Les fibres et les composites**

Les fibres de gel tirées de la solution peuvent être facilement converties en xérogels, qui sont encore dans le verre fritté, ou en fibre de céramique.

Les applications dans l'aéronautique est la préoccupation des technologies des fibres de gel et des matrices. Une aide à la pression est souvent nécessaire pour atteindre un

matériau entièrement dense qui peut être ensuite soumis à une nucléation (traitement thermique de cristallisation qui se traduit par une amélioration des propriétés mécaniques) [39].

#### II.9.4. Les poudres, les grains et les sphères

Les poudres sont le point de départ pour la plupart des régimes de traitement de céramique polycristalline. Les poudres de céramique et des grains sont également utilisés comme catalyseurs, pigments et abrasifs, et ils sont employés dans des dispositifs optiques et électromagnétiques. Les sphères d'uranyle sont utilisées comme combustibles nucléaires, les perles poreuses sont utilisées en chromatographie, et des sphères creuses sont utilisées comme cibles dans la fusion par confinement initial. En tant que tel, les applications potentielles pour les poudres dérivées de la haute technologie, à forte valeur ajoutée sont nombreuses.

Les avantages potentiels des poudres obtenus par sol-gel sur les poudres classiques (souvent des mélanges physiques des minéraux et produits chimiques) sont le contrôle de taille et de forme, l'homogénéité à l'échelle moléculaire, et la réactivité accrue. Pour des applications commerciales, les avantages de ces poudres, grains ou sphères, doivent l'emporter sur les inconvénients inhérents tels que le coût, les délais de traitement qui est long, et le faible rendement [70].

#### II.10. Avantages du sol-gel

Les principaux avantages de la méthode sol-gel sont [11,48] :

- L'élaboration du matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication;
- Les nombreux paramètres de synthèse sur lesquels il est possible d'agir pour contrôler la structure et la composition, permettent par exemple d'obtenir des matériaux très poreux (jusqu'à 90% de porosité);
- La voie sol-gel appartient à la chimie moléculaire basse sur la connaissance des chemins réactionnels. Elle rend possible la réaction de précurseurs métalliques entre eux pour générer des matériaux nouveaux multi-composants de grande pureté et homogénéité inaccessibles par d'autres voies;

- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs ...
- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée;
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau élaboré;
- Le procédé sol-gel permet d'élaborer des verres de plusieurs variétés qui peuvent ainsi s'adapter aux domaines d'applications envisagés. Ces verres ont les mêmes propriétés que ceux fabriqués par les méthodes traditionnelles.

### II.11. Les limites du procédé sol-gel

L'énumération des avantages du procédé sol-gel conduit également à lister ses inconvénients [17, 28, 48] :

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé;
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus long;
- Manipulation d'une quantité importante de solvants;
- Faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court-circuit lors des tests électriques;
- Difficulté de reproduire le mode opératoire tant le nombre de paramètres à contrôler est important : humidité et température ambiante, vieillissement des précurseurs, pureté des précurseurs, etc. Par exemple, les alcoxydes de métaux de transition réagissent violemment à l'humidité et ont tendance à précipiter en surface des flacons au bout de plusieurs utilisations.

# *Chapitre III*

## Elaboration des échantillons et techniques de caractérisation

Le procédé sol-gel s'effectue dans des conditions de chimie douce à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse, d'où son originalité. Il peut être utilisé dans différents domaines tels que l'élaboration de matériaux hyper poreux, la synthèse du verre, de céramique et de composés hybrides organométalliques, etc ...

L'une des principales applications de ce procédé est la réalisation des aérogels monolithiques, sujet essentiel de notre travail.

L'idée de base de cette technique qui est l'abréviation de solution-gélification consiste à aboutir à un matériau solide à partir d'une solution liquide, par des réactions chimiques ayant lieu à température proche de l'ambiante.

Dans ce chapitre, sont présentées les différentes étapes suivies pour l'élaboration des aérogels et des monolithes à base de ZnO et de ZnO dopé Aluminium par le procédé sol-gel et sont décrites les techniques utilisées pour les caractérisations.

### III.1. Procédés expérimentaux

Pour l'élaboration de nos monolithes et aérogels, en s'appuyant sur le procédé sol-gel, nous avons suivi le protocole solvo-thermal qui consiste à préparer les solutions adéquates puis effectuer un séchage dans les conditions supercritiques d'un solvant et enfin, des calcinations ont été réalisées.

Les précurseurs utilisés dans ce travail sont l'acétate de zinc hydraté [Zn ((OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O) :99%] et le nitrate d'Aluminium (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O) ; les solvants sont l'éthanol et le méthanol.

#### III.1.1. Préparation des solutions

Les produits chimiques utilisés au cours de notre travail sont :

- Acétate de zinc [Zn ((OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O)]: source de Zn et précurseur de ZnO ;
- Méthanol (CH<sub>4</sub>O): solvant utilisé pour assurer la miscibilité des précurseurs avec l'eau;
- Ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O): solvant utilisé dans l'autoclave;

- Nitrate d'aluminium  $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ : source de dopage ; est utilisé comme source des éléments de dopage;
- Tétraéthoxysilane ou TEOS  $(Si(OCH_2CH_3)_4)$ : précurseur de la matrice d'accueil de silice;
- Tétraméthoxysilane ou TMOS  $(Si(OCH_3)_4)$ : précurseur de la matrice d'accueil de silice.

- **Préparation de l'aérogel de ZnO**

Pour obtenir l'aérogel de ZnO, nous avons mélangé 10g d'acétate de zinc hydraté  $[Zn((OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O)]$  dans 70ml de méthanol  $(CH_4O)$ , sous agitation magnétique pendant 10mn. Le mélange est agité d'une façon continue jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Pendant l'agitation, le bécher est couvert, par un parafilm, pour éviter toute sorte de contamination et l'évaporation de méthanol (*figure. III. 1*). La solution obtenue a subi un séchage dans un autoclave pour avoir un aérogel de ZnO [70].



*Figure. III.1 : Préparation de la solution menant à obtenir l'aérogel de ZnO*

- **Préparation de l'aérogel de ZnO:Al**

Nous avons dissous dans un bécher de 100 ml, 10g d'acétate de zinc  $[Zn((OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O)]$  dans 70ml de méthanol  $(CH_4O)$ , le mélange est posé sur une plaque chauffante réglée à une vitesse d'agitation de 300 tr/min pendant 10 minutes. Le mélange est agité d'une façon continue jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Ensuite, on a ajouté au mélange précédent des nitrates d'aluminium  $(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ , source choisit pour le dopage, de sorte que le dopage molaire soit de 5%. Le nouveau mélange est alors

laissé sous agitation magnétique continue jusqu'à l'obtention d'une solution stable, homogène et transparente. Pendant l'agitation, le bécher est couvert pour éviter toute sorte de contamination et l'évaporation du solvant. La solution obtenue est introduite dans un autoclave pour subir un séchage dans les conditions supercritiques de l'éthanol [70].

- **Préparation du monolithe de SiO<sub>2</sub>**

Le choix du procureur, pour la préparation des aérogels et des xérogels monolithiques de silice de bonne qualité, est important. Pour faire, deux précurseurs ont été testés lors de notre travail. A rappeler que la nature des contenants des xérogels a été variée aussi.

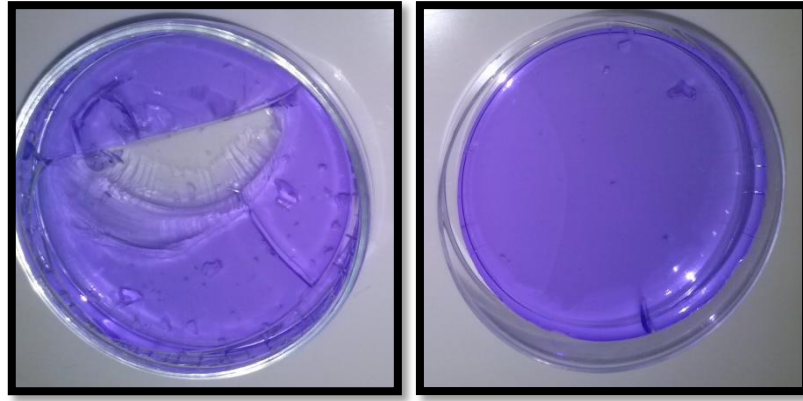
**Préparation du monolithe de la silice (SiO<sub>2</sub>) avec le TEOS:** On a mélangé d'abord, dans un bécher, 2ml de tétraéthoxysilane(TEOS) et 2,8ml d'éthanol. Le mélange est posé sur agitateur réglé à une vitesse d'agitation de 300 tr/min pendant 10 minutes. 1,76ml d'eau distillée a été ajouté toujours sous agitation continue jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Pendant l'agitation, le bécher est couvert pour éviter toute sorte de contamination et l'évaporation de l'éthanol. Pour accélérer la gélification, 0,4 ml d'acide fluorhydrique(HF) a été rajouté dans la solution. Rapidement, la solution finale est versée dans deux boîtes cellophane, l'une est en verre et l'autre est en plastique, et laissée sécher à la température ambiante [70].

**Préparation du monolithe de la silice(SiO<sub>2</sub>) avec le TMOS:** Même procédure pour la préparation du xérogel de silice à base de TEOS mais cette fois-ci le précurseur organométallique a été remplacé par un autre, soit le tétraméthoxysilane (TMOS).

Après une journée de séchage à la température ambiante, on a constaté que le xérogel préparé à base du TEOS est gélifié complètement par contre celui préparé à base du TMOS est gélifié partiellement, juste sur les bords de la boîte. Par conséquent, on a opté pour le TEOS dans notre travail comme précurseur de la silice.

Le gel obtenu à partir de la boîte en verre est fissuré et a présenté plusieurs craquelures et difficile à récupérer (*figure. III.2.a*) tandis que celui obtenu à partir de la boîte en plastique est nettement meilleur (*figure. III.2.b*).





**Figure. III. 2 :** Xérogels de silice a) Boite en verre b) Boite en plastique

- **Préparation du monolithe de ZnO/SiO<sub>2</sub>**

La préparation du monolithe de ZnO introduit dans la silice (SiO<sub>2</sub>) s'est effectuée comme suit :

- Préparation l'aérogel de ZnO;
- Préparation de la solution de silice SiO<sub>2</sub>;
- Avant la gélification de la solution de silice, 30 mg de l'aérogel de ZnO a été ajoutée. Après la dissolution totale des nanoparticules de l'aérogel, 0,2 ml de l'acide fluoridrique (HF) a été ajouté [70].

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

- **Préparation du monolithe de ZnO:Al/SiO<sub>2</sub>**

La préparation du monolithe de ZnO dopé Al introduit dans la silice (SiO<sub>2</sub>) s'est effectuée comme suit :

- Préparation l'aérogel de ZnO dopé Al;
- Préparation de la solution de silice SiO<sub>2</sub>;
- Avant la gélification de la solution de silice, 30 mg de l'aérogel de ZnO:Al a été ajoutée. Après la dissolution totale des nanoparticules de l'aérogel, 0,2 ml de l'acide fluoridrique (HF) a été ajouté [70].

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

### III.1.2. Séchage

Les différents aérogels à base d'oxyde de zinc et monolithes élaborés par le procédé sol-gel ont subi un séchage dans les conditions supercritiques de l'éthanol avec une température de 243 °C et une pression de 63,9 bars. Cette étape est réalisée dans un autoclave de capacité 1 litre. Le chauffage de l'enceinte est assuré par un four électrique extérieur commandé par un programmateur de température à vitesses variables. Le système expérimental est présenté sur la *figure. III.3*.



*Figure. III.3 : Autoclave*

### III.1.3. Recuit

Le traitement thermique opéré après l'élaboration des aérogels et des monolithes permet d'éliminer les résidus des précurseurs utilisés, par exemple les espèces hydroxy - carbonnées provenant des précurseurs alkoxy, dans les sols en les pyrolysants. Le traitement thermique permet également de densifier le matériau final et le cristalliser dans la phase désirée.

Dans notre cas, le traitement thermique a été fait dans un four à atmosphère naturelle (*figure. III.4*). Deux températures ont été suggérées 700°C et 1200°C avec la même vitesse de chauffage et le même temps de stabilisation.



*Figure. III.4 : Four utilisé pour le traitement thermique*

## **III.2. Techniques de caractérisation**

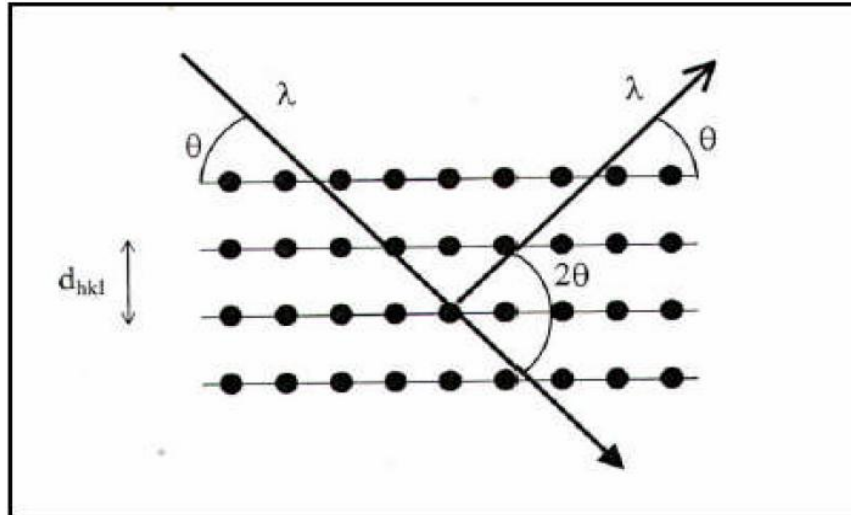
Différentes techniques de caractérisation sont utilisées au cours de ce travail. Nous verrons pour chacune d'elles, à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation de nos échantillons, en nous intéressant plus spécialement aux qualités texturales et liaisons atomiques et moléculaires présentes dans nos échantillons. Nous ferons également une description des appareillages et des principes de mesure.

### **III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)**

La technique de la diffraction des rayons X permet de déterminer principalement la cristallinité des échantillons élaborés, la taille des cristallites et les contraintes internes.

- **Principe d'analyse**

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par certains plans atomiques cristallins (*figure. III.5*).



**Figure. III.5 :** Famille de plans cristallins en condition de Bragg

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

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

Où :

$d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h,k,l).

$\theta$  est l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans.

$\lambda$  est la longueur d'onde des photons X incidents.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau incident. Le dépouillement du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que la structure cristalline, la taille des cristallites, les contraintes et la texture [71].

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin, ce qui permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Les positions angulaires et les intensités des raies de diffraction X de la plupart des matériaux connus ont été étudiés et répertoriés dans des

bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de définir la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans le cadre de notre étude, le diffractomètre utilisé, à l'université A. Mira de Bejaia, est de marque BRUKER -AXS type D8. Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$ , ayant une longueur d'onde égale à 1,542 Å, en appliquant sur la cathode une tension d'accélération de 40kV et un courant de 40 mA (*figure. III.6*).



*Figure. III.6 : Appareil DRX utilisé*

- **Détermination de la taille des grains et des contraintes**

La taille des grains des différents échantillons a été déduite en premier lieu à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer [72,73] :

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

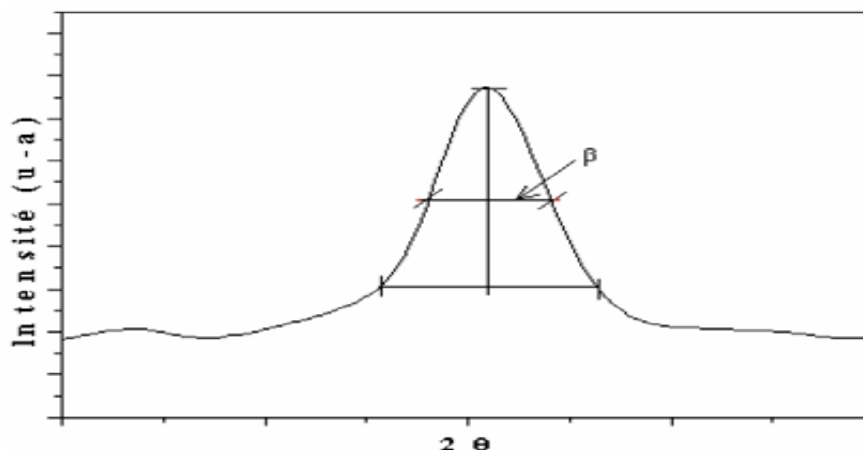
Où :

D est la taille des grains.

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

$\theta$  est l'angle de diffraction.

$\beta$  est la largeur à mi-hauteur (figure. III.7).



**Figure. III.7 :** Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir du pic de diffraction des rayons X

- **Détermination des contraintes**

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S. et l'enregistrement expérimental des spectres dans les échantillons permet de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond des plans atomiques (h, k, l) de distance inter-réticulaire donnée (d) par la formule de Bragg. Dans le cas du composé ZnO de structure hexagonale, la distance  $d_{hkl}$  qui correspond aux indices h, k et l est reliée aux paramètres de la maille par la formule suivante [74] :

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

a et c étant les paramètres de la maille hexagonale.

### III.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Le principe de base de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Sous l'effet d'un rayonnement IR, le matériau absorbe une partie de l'énergie lumineuse qu'il reçoit. Cette absorption, qui a lieu lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de

la molécule, se traduit par une vibration ou une rotation forcée de certaines liaisons covalentes présentes dans le matériau. La fréquence de vibration moléculaire à laquelle l'énergie lumineuse est absorbée est fonction de l'environnement chimique, de la nature des liaisons et de la masse des atomes mis en jeu, c'est-à-dire de la structure chimique du matériau. Le but de cette spectroscopie est d'analyser les fonctions chimiques présentes dans le matériau via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Cette technique non destructive est simple à mettre en œuvre. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. Les montages expérimentaux associés sont nombreux pour permettre la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon et ce, quel que soit leur état physique ou de surface[75].

Dans le cadre de notre étude, le spectromètre utilisé, à l'université A. Mira de Bejaia, est de marque IR Affinity-1 SHIMADZU. Pour les analyses IR, 2% (poids%) des échantillons ont été soigneusement mélangés avec 98% de KBr et pastillés sous vide. Ensuite, les pastilles ont été analysées dans la plage de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  à la vitesse de balayage de 40 coups/min pour 4  $\text{cm}^{-1}$  de résolution (*figure. III.8*).



**Figure. III.8 :** Appareil FT-IR utilisé

# *Chapitre IV*



## Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous allons présenter et commenter les résultats obtenus après analyse des aérogels d'oxyde de zinc pur et dopé aluminium et les aérogels monolithiques de ZnO et ZnO:Al introduits dans la matrice hôte de silice élaborés par la méthode de chimie douce sol-gel.

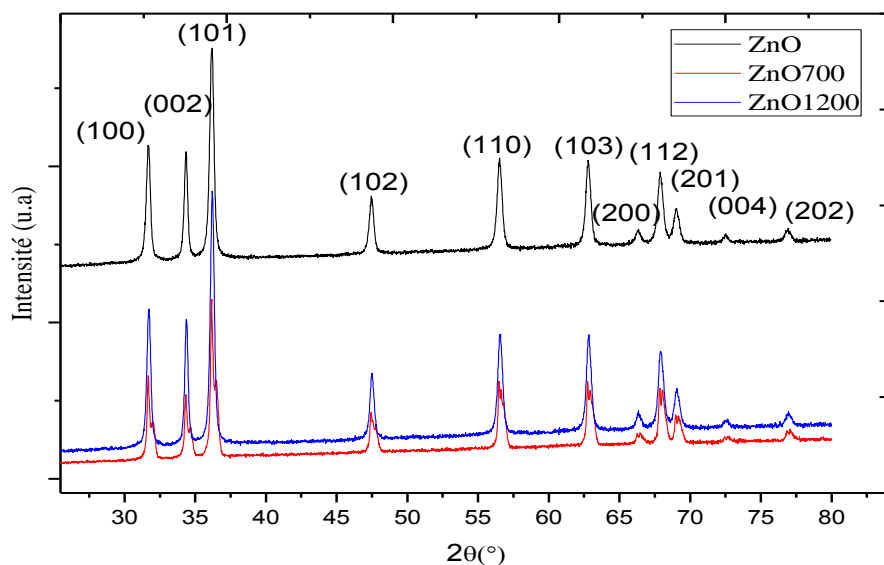
Les résultats de cette étude sont obtenus par deux méthodes de caractérisation : la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude des propriétés structurales et pour avoir une idée sur l'effet des contraintes dues au dopage et autres éléments intervenant lors de la préparation, l'infrarouge à transformation de Fourier (FT-IR) pour déterminer la nature des différentes liaisons présentes dans les aérogels monolithiques.

### IV.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Dans le but d'étudier l'effet de la température du recuit, le dopage et l'influence de la matrice hôte de silice sur la structure cristalline des aérogels élaborés, nous avons procédé à l'enregistrement des diagrammes de diffraction de rayons X (DRX) sur les échantillons.

#### IV.1.1. Effet du traitement thermique

La *figure. IV.1* montre l'évolution des spectres de DRX des aérogels de ZnO non dopé, obtenus à différentes températures.



**Figure. IV.1:** Diagrammes de DRX des aérogels de ZnO

On remarque que les pics de spectre ZnO recuit à 1200°C est plus intense par rapport aux pics de spectre ZnO non recuit et recuit à 700°C.

On constate, sur les trois spectres, la présence des pics caractéristiques de ZnO à ( $31,74^\circ$  ;  $34,40^\circ$  ;  $36,22^\circ$  ;  $47,53^\circ$  ;  $56,57^\circ$  ;  $62,84^\circ$  ;  $67,94^\circ$  et  $69,09^\circ$ ) correspondant aux plans ((100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) et (201)) respectivement de la structure hexagonale type wurtzite de ZnO d'après la fiche ASTM (00-036-1451) dont les paramètres de maille sont :  $a=3,2498 \text{ \AA}$  et  $c= 5,2066 \text{ \AA}$ .

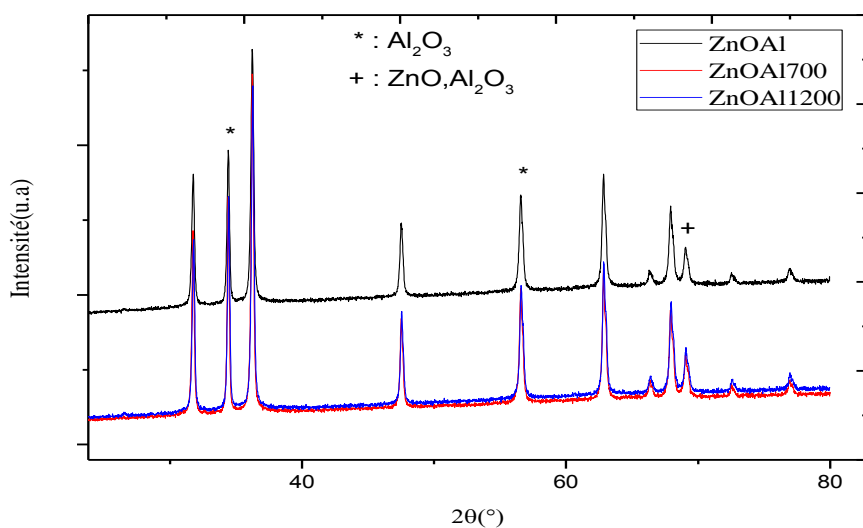
Le calcul des paramètres de maille  $a$  et  $c$  de l'aérogel de l'oxyde de zinc selon la formule (III.1 et III.3), à partir des pics de diffraction (100) et (002) et la taille des cristallites est estimée à partir de la formule de Scherrer (III.2). Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau. IV.1.

**Tableau. IV.1:** Paramètres de maille et tailles des cristallites des aérogels de ZnO

	$a$ (Å)	$c$ (Å)	D (nm)
ZnO non recuit	3,2589	5,2265	24,43
ZnO recuit 700°C	3,2602	5,2260	26,79
ZnO recuit 1200°C	3,2555	5,2216	37,60

Les valeurs des paramètres de mailles calculés sont supérieures à ceux de la fiche ASTM. On peut conclure que la maille est décontractée. Cette décontraction est plus importante pour les aérogels traités à 700 °C. La taille des cristallites croît avec la température.

La *figure. IV.2* présente les spectres de ZnO dopé aluminium non recuit et ayant subi un traitement thermique à 700°C et 1200°C.



**Figure. IV.2:** Diagrammes de DRX des aérogels de ZnO:Al

Sur les spectres, on constate la présence des pics aux alentours des positions 31,77° ; 34,45° ; 36,27° ; 47,57° ; 56,61° ; 62,89° et 67,97° qui correspondent aux plans ((100), (002), (101),(102),(110),(103)et (112)) de la structure hexagonale de type wurtzite de ZnO selon la fiche ASTM (00-036-1451) présentant des paramètres de maille  $a=3,2498 \text{ \AA}$  et  $c=5,2066 \text{ \AA}$ .

A noter aussi la présence des phases d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (00-011-0661) à 34,45° et 47,57° ainsi que la phase  $\text{ZnOAl}_2\text{O}_3$  (00-005-0669) à 69,06°.

Les paramètres de maille  $a$  et  $c$  de l'aérogel de l'oxyde de zinc dopé d'Al calculés à partir du pic de diffraction (100) et (002) suivant les formules (III.1 et III.3) tandis que la taille des grains est évaluée par la formule de Scherrer (III.2). Les valeurs obtenues sont regroupées dans le *tableau. IV.2*.

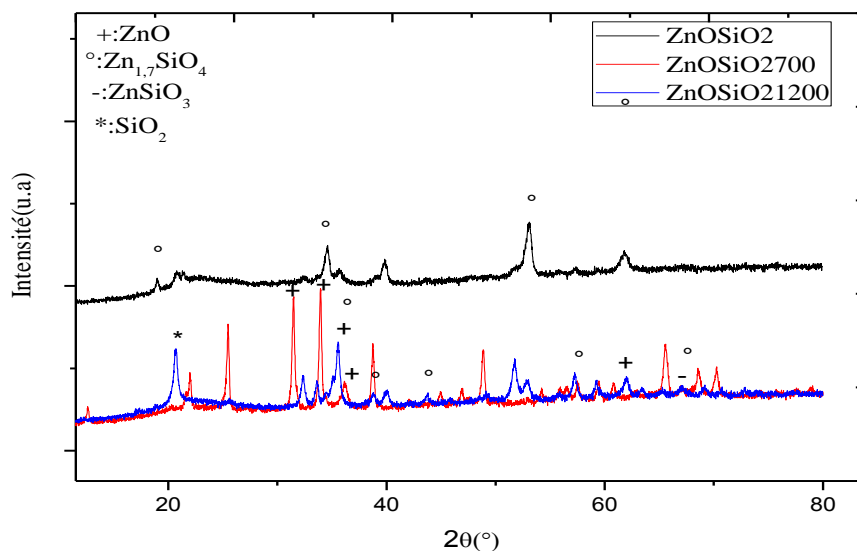
**Tableau. IV.2:** Paramètres de maille et tailles des cristallites des aérogels de ZnO:Al

	a (Å)	c (Å)	D (nm)
ZnO:Al non recuit	3,2522	5,2142	29,27
ZnO:Al recuit 700°C	3,2535	5,2161	30,85
ZnO:Al recuit 1200°C	3,2489	5,2117	30,04

Ces valeurs sont proches à celles mentionnées sur la fiche ASTM, ce qui indique que l'introduction d'aluminium n'affecte pas sur les paramètres de la maille hexagonale et que l'aluminium est introduit en substituant les ions de zinc sachant que les rayons atomiques sont proches, soit 1,22 Å pour le Zn et 1,21 Å pour l'Al.

La tailles des grains des aérogels de ZnO:Al est presque la même pour les différentes températures de calcination.

Les diagrammes des aérogels monolithiques de ZnO /SiO<sub>2</sub> non traité et traité à 700°C et à 1200°C obtenus par le DRX sont représentés sur la *figure.IV.3*.

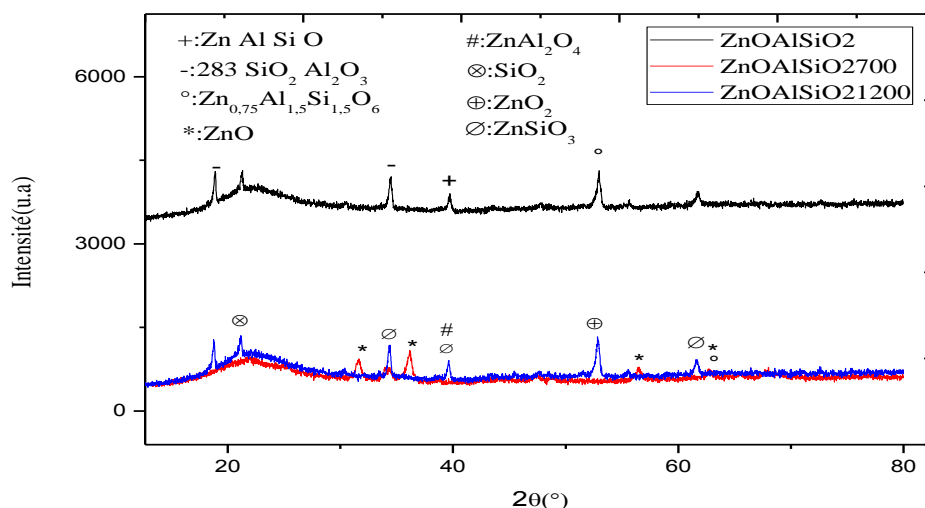
**Figure. IV.3:** Diagrammes de DRX des aérogels monolithiques de ZnO /SiO<sub>2</sub>

La *figure. IV.3* montre que l'intensité des pics de spectre de ZnO dans la silice à 700°C est importante par rapport aux pics de ZnO dans la silice non recuit et recuit à 1200°C, cette augmentation d'intensité est due probablement à la formation de nouvelles

phases avec des concentrations importantes soit à la superposition des phases déjà existantes. On remarque également que le nombre de pics de spectre ZnO dans la silice traité est important à cause de l'augmentation de la température. Donc la calcination influe sur la cristallinité de ZnO.

La présence des pics de ZnO (00-036-1451) est observée comparativement à la fiche ASTM (00-036-1451). Des nouvelles phases à base de zinc sont apparues, soient  $Zn_2SiO_4$  (00-008-0492) et  $ZnSiO_3$  (00-018-1488). à noter aussi, la formation de la silice cristallisée selon les fiches ASTM (00-027-0605) et (00-001-0378).

L'analyse DRX des monolithiques de ZnO : Al :  $SiO_2$  non recuit et recuit à  $700^\circ C$  et à  $1200^\circ C$ , présentée sur la *figure. IV.4*.

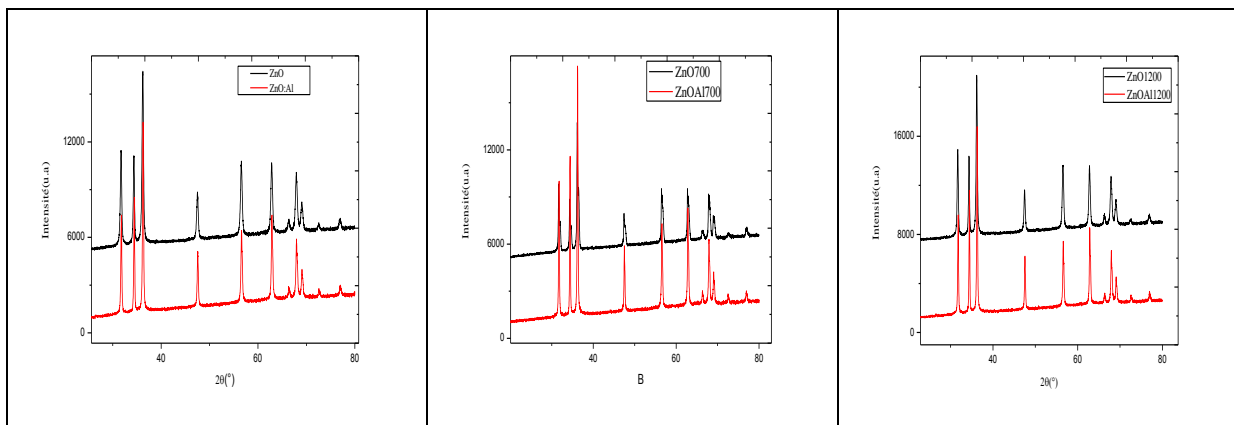


**Figure. IV.4:** Diagrammes DRX des aérogels monolithiques de Zn :Al / $SiO_2$

On observe une faible intensité pour les trois spectres par rapport à l'aérogel de ZnO, ainsi qu'une disparition de certains pics, due à l'effet de dopage et l'introduction de la silice et la diminution de concentration de l'oxyde de zinc. Le pic caractéristique de l'oxyde de zinc (00-036-1451) est observable. La phase  $Zn_{0.75}Al_{1.5}Si_{1.5}O_6$  (00-032-1455) est remarquable caractéristique du dopage. On détecte aussi dans les aérogels, quatre autres phases:  $ZnAlSiO$  (00-030-1469),  $283SiO_2Al_2O_3$  (00-045-0406),  $Al_2Si_4O_{10}$  (00-025-0021) et  $ZnAl_2O_4$  (00-001-1146). La silice cristobalite s'est formée aussi (00-027-0605). On remarque également un élargissement de deux pics dans l'aérogel recuit à  $700^\circ C$  dû au chevauchement entre les pics des différentes phases formées.

### IV.2.2. Effet de dopage par Al

La figure IV.5 montre les spectres des aérogels de ZnO et ZnO: Al non recuit et subi un traitement thermique à 700°C et 1200°C.

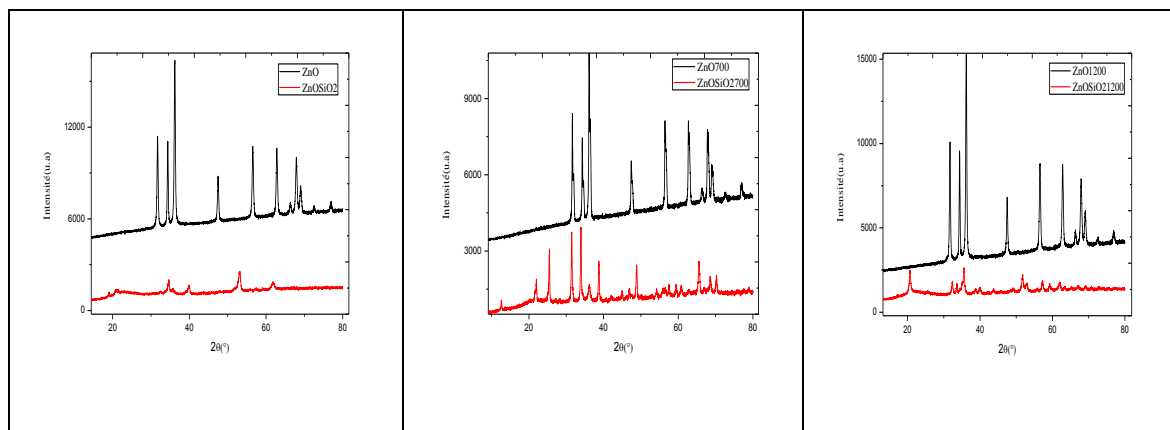


**Figure. IV.5:** Diagrammes DRX des aérogels de ZnO et ZnO : Al

Le caractère commun à tous les spectres est l'augmentation de l'intensité des pics avec le dopage et la présence des pics de ZnO et ceux d' $Al_2O_3$  prouve le dopage. Cette augmentation de l'intensité de certains pics est due à la superposition des pics des phases formées.

### IV.2.3. Effet de la matrice hôte de la silice ( $SiO_2$ )

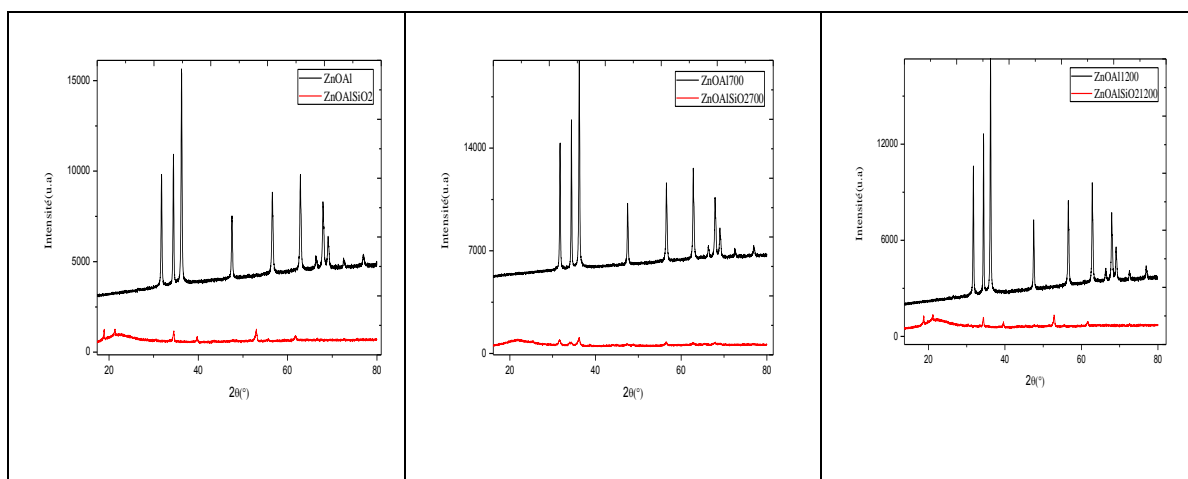
Les diagrammes DRX suivants présentent les spectres d'aérogels de ZnO et l'aérogel monolithique de ZnO introduit dans la matrice hôte de la silice à différentes températures (figure IV.7).



**Figure. IV.7:** Diagrammes de DRX des aérogels de ZnO et ZnO/ $SiO_2$

L'intensité des pics est relativement diminuée ce qui témoigne l'influence de la matrice hôte de la silice. Aussi, on constate un léger décalage dans les positions des pics de diffraction par rapport au spectre de ZnO. Après la calcination des nouveaux pics sont apparus ce qui résulte l'influence de la température sur l'aérogel d'oxyde de zinc.

Le résultat de la diffraction des rayons X de l'aérogel ZnO dopé aluminium et l'aérogel monolithique ZnO : Al introduit dans une matrice de silice non traité et traité à une température de 700°C et 1200°C est présenté dans la *figure. VI.8*.



**Figure. IV.8 :** Diagrammes DRX des aérogels monolithique de ZnO: Al et ZnO:Al / SiO<sub>2</sub>.

On remarque dans la *figure. IV.8* la diminution de l'intensité des pics dans le spectre de ZnO : Al / SiO<sub>2</sub> ainsi que la disparition de certains pics qui est due à l'introduction de l'aérogel de ZnO:Al dans la matrice monolithique de silice.

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 (Aluminium) constaté par la formation de diverses phases.

D'après l'analyse des diagrammes DRX de ZnO, ZnO : Al, ZnO/SiO<sub>2</sub> et ZnO : Al /SiO<sub>2</sub>, on constate que :

- ✓ La présence des pics de ZnO de structure hexagonale type wurtzite dans tous les diagrammes;

- ✓ La calcination permet l'apparition des nouveaux pics dus à la présence et la formation d'autres phases;
- ✓ La température, le dopage par l'aluminium et l'introduction des aérogels à base de zinc dans les matrices de silice influent sur la structure de l'aérogel de ZnO;
- ✓ L'augmentation de l'intensité des pics est due à la superposition des pics, et à l'augmentation de concentration de l'oxyde de zinc;
- ✓ L'élargissement du pic dû la petitesse des cristallites dans le cas de aérogels sous formes de poudres ou aux chevauchements des pics entre les différentes phases formées dans les cas des monolithes.

### IV.3. Spectroscopie Infrarouge (FT-IR)

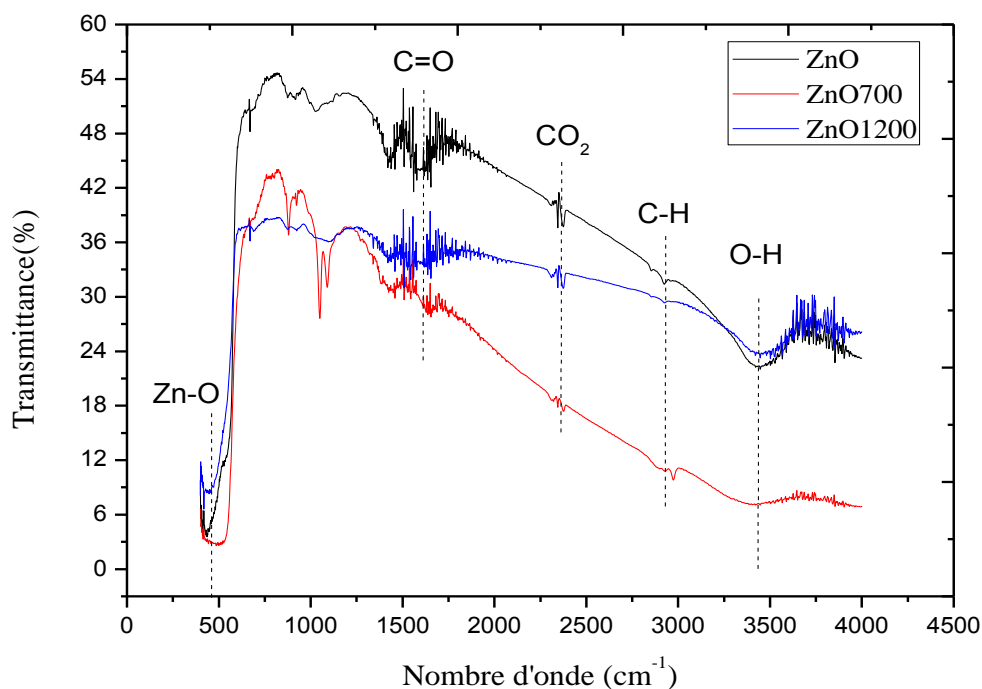
La plus part des fréquences de vibration des liaisons chimiques se trouvent dans le domaine Infrarouge (IR) du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura une absorption de l'énergie incidente à chaque fois que la fréquence de celle-ci sera égale à une des fréquences de vibration de la liaison.

Les spectres de transmission pour l'IR sont obtenus par un balayage systématique, et chaque fréquence absorbée caractérise un mode de vibration d'un type de liaison.

Une étude par spectroscopie infrarouge est très importante afin de confirmer la présence des groupements fonctionnels des défauts luminescents.

Les spectres de la *figure. IV.9* présentent les bandes observées en infrarouge des poudres de ZnO non recuit, subi préalablement des traitements thermiques à 700°C et 1200°C.



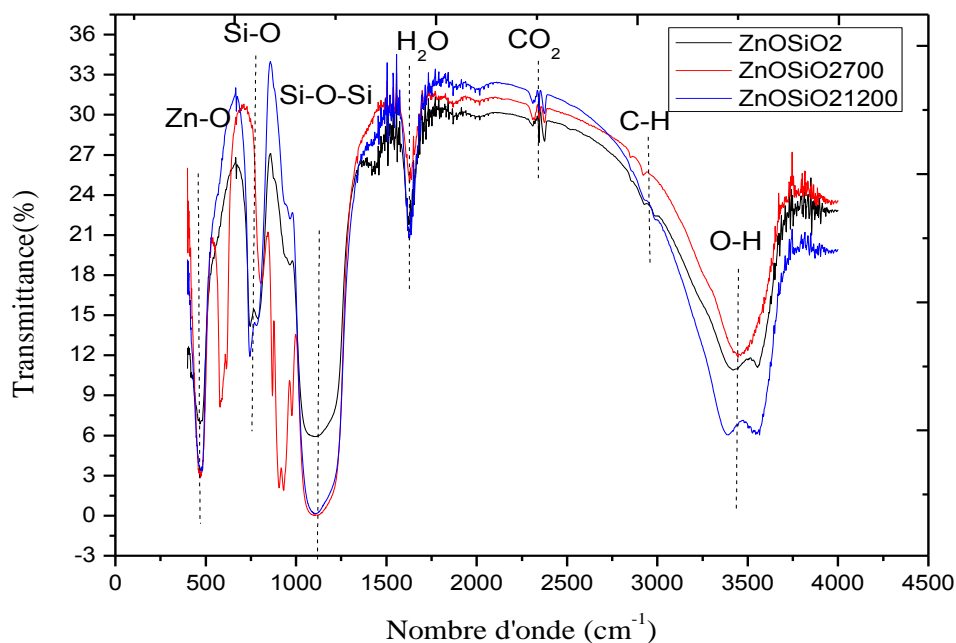


**Figure. IV.9:** Spectres FTIR des aérogels de ZnO

On observe dans les trois spectres la présence d'une bande aux environs de  $3421,72 \text{ cm}^{-1}$  attribuée à la liaison O-H du mode de vibration stretching OH ou à des molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbée à la surface du matériau [69, 70, 71]. Une bande centrée à  $2922,15 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration de la liaison C-H [72]. Il y a également des traces de  $\text{CO}_2$  ( $2345,44 \text{ cm}^{-1}$ ) [74]. Les vibrations d'élongation asymétrique, d'élongation symétrique et la vibration de déformation de la liaison C=O sont observées respectivement en  $1591,27 \text{ cm}^{-1}$  et  $1436,96 \text{ cm}^{-1}$  et  $1049,54 \text{ cm}^{-1}$  [68]. Les bandes citées ci-dessus sont dues au fait que l'élaboration est réalisée à l'air ambiant. Une liaison métallique Zn-O localisée au nombre d'onde  $437,84 \text{ cm}^{-1}$  [74, 75].

On remarque que la bande de la liaison O-H est crevasse pour le spectre non recuit et recuit à  $1200^\circ\text{C}$ , contrairement au spectre de  $700^\circ\text{C}$  ainsi qu'une meilleure transmittance est observée dans l'aérogel de ZnO.

La figure IV.10 représente les spectres IR des aérogels monolithiques de ZnO /  $\text{SiO}_2$  non recuit, subi préalablement des traitements thermiques à  $700^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$ .

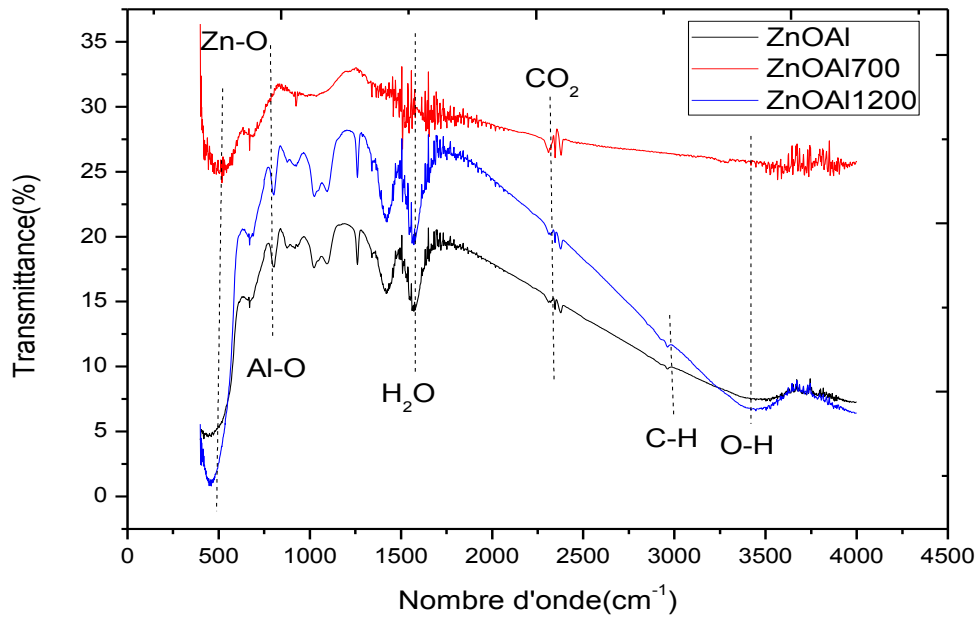


**Figure. IV.10:** Spectres FTIR des aérogels monolithiques de ZnO /SiO<sub>2</sub>

Une bande de vibration des groupements hydroxyles (O-H) vers 3500 cm<sup>-1</sup> due au mode de vibration stretching OH ou à des molécules de H<sub>2</sub>O adsorbée à la surface du matériau [69,70, 73]. Dans ce travail, la présence des groupements OH peut être attribuée à des molécules de H<sub>2</sub>O adsorbée à la surface du matériau. Une bande centrée à 2922,15 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la vibration de la liaison C-H [72]. Le pic à 2376,30 cm<sup>-1</sup> assigné à la présence des traces de CO<sub>2</sub> [74]. Une bande vers 1700 cm<sup>-1</sup> qui correspond à la déformation de H<sub>2</sub>O [76]. La bande intense aux voisinages de 1100 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si - O - Si de tétraèdres SiO<sub>4</sub> [76]. La vibration d'élongation de la liaison Si-O correspond à un nombre d'onde égal à 742,59 cm<sup>-1</sup> [77,78]. Enfin, la bande centrée à 468,70 cm<sup>-1</sup> correspond à la présence de liaison de Zn-O [74,75].

On observe que la transmittance est presque la même pour les trois aérogels avec une légère régression par rapport aux aérogels de ZnO. On note aussi l'apparition de la liaison de Si-O-Si et Si-O qui indique la présence de la silice dans notre échantillon, ainsi que la disparition de la liaison caractéristique de C=O.

La figure. IV.11 montre les spectres des échantillons ZnO : Al non recuit et traités à des températures allant de 700°C à 1200°C.

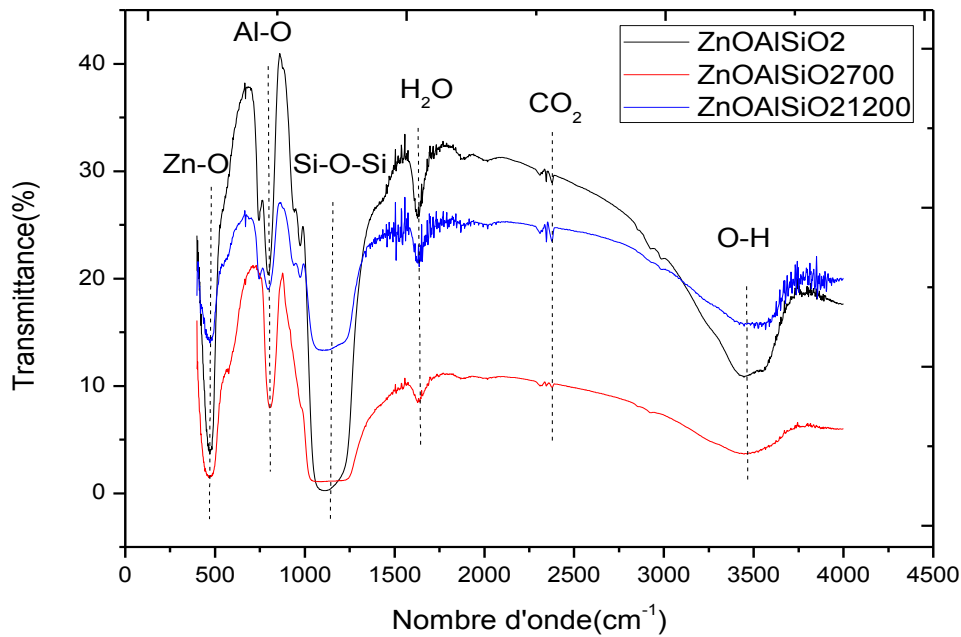


**Figure. IV.11:** Spectres FTIR des aérogels de ZnO: Al.

La large bande observée autour de  $3500\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration stretching OH ou à des molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbée à la surface du matériau [69, 70, 71]. Une bande centrée à  $2958,8\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration de la liaison C-H [72]. Le pic à  $2368,58\text{ cm}^{-1}$  est assigné à la présence des traces de  $\text{CO}_2$  [74]. La liaison localisée au nombre d'onde égal  $1560\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la molécule d'eau [76]. Le pic à la position  $804,32\text{ cm}^{-1}$  est assigné à la vibration de déformation de la liaison métal Al-O [79]. Le pic caractéristique de ZnO est sans doute celui de la liaison métallique Zn-O localisé au nombre d'onde  $449,41\text{ cm}^{-1}$  [74, 75].

On constate que la température a un effet sur la transmittance telle qu'une meilleure transmittance est obtenue pour une calcination à  $700^\circ\text{C}$ . A noter aussi que la disparition des liaisons caractéristiques de (O-H, C-H) probablement due à la présence d'un élément de dopage qui est l'aluminium.

Sur la *figure. IV.12* sont reportés les spectres IR à des températures différentes des monolithes de l'oxyde de zinc dopé d'aluminium introduit dans la silice. Nous notons les liaisons spécifiques relatives aux différents constituants chimiques utilisés dans la préparation de nos échantillons.



**Figure. IV.12:** Spectres FT-IR des aérogels monolithiques de ZnO : Al / SiO<sub>2</sub>

La première liaison est localisée au nombre d'onde égal à  $3502,73\text{cm}^{-1}$  et attribuée à des groupements hydroxyles (O-H) du mode de vibration stretching ou à des molécules de H<sub>2</sub>O adsorbées à la surface du matériau [8, 69, 70]. Le pic à  $2368,58\text{cm}^{-1}$  assigné la présence des traces de CO<sub>2</sub> [74]. Une liaison à la position  $1633,70\text{cm}^{-1}$  attribuée à la molécule d'eau [76]. Ces dernières bandes sont le résultat des conditions expérimentales dans lesquelles a eu lieu la préparation des échantillons. La bande intense centrée à  $1103,31\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si - O - Si de tétraèdres SiO<sub>4</sub> [76]. La liaison à mettre en évidence est celle observée à un nombre d'onde égal à  $804,31\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation de la liaison métal Al-O [79]. La liaison métallique Zn-O est localisée au nombre d'onde  $470,63\text{cm}^{-1}$  [74, 75], ce pic apparaît pour toutes les températures.

On constate une augmentation de la transmittance (40 %) par rapport aux aérogels monolithiques de ZnO introduit dans la matrice hôte de la silice. On observe également apparition de deux liaisons (Si-O-Si ; Al-O) indiquant la présence de la matrice hôte de silice et l'élément de dopage à savoir l'aluminium.

D'après l'analyse des spectres de FTIR de ZnO, ZnO : Al, ZnO/SiO<sub>2</sub> et ZnO : Al /SiO<sub>2</sub>, on constate que :

- ✓ Présence de la liaison caractéristique de Zn-O dans tous les spectres de nos échantillons;
- ✓ Apparition des nouvelles liaisons après l'ajout de la matrice hôte de silice et de l'aluminium dans l'oxyde de zinc (Si-O-Si, Si-O, Al-O);
- ✓ Dopage et l'introduction de la silice diminue la transmittance et conduit à la disparition de liaison caractéristique de C=O;
- ✓ Traitement thermique influe la transmittance de l'aérogel de ZnO;
- ✓ Introduction de la silice dans l'oxyde de zinc influe sur la transmittance et la température n'affecte pas sur la transmittance de l'échantillon.

*Conclusion*

---

## Conclusion

Les aérogels de ZnO et de ZnO dopé Al (5%) et des monolithes de silice ont été élaborés par la technique sol-gel. Une technique qui s'est distinguée par ces différents avantages par rapport aux techniques connues et utilisées jusqu'à présent. La préparation de nos échantillons a consisté d'abord à élaborer les différents xérogels de ZnO, ZnO dopé Al, ZnO/SiO<sub>2</sub> et ZnO: Al/SiO<sub>2</sub> puis un séchage dans les conditions supercritiques de l'éthanol a été suggéré dans le but d'avoir des aérogels et des monolithes objectif principal de ce travail. Enfin, nos échantillons ont subi des calcinations à 700 °C et à 1200 °C dans le but d'éliminer les différents résidus de l'élaboration ainsi former de nouvelles phases.

L'analyse par diffraction des rayons X de l'aérogel de ZnO a montré que la structure est cristalline hexagonale type wurtzite ( $a = 3,2498 \text{ \AA}$  et  $c = 5,2066 \text{ \AA}$ ) et de taille nanométrique. Alors que, pour l'aérogel de ZnO:Al des phases de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été détectés. Pour les monolithes de ZnO/SiO<sub>2</sub> et Zn: Al /SiO<sub>2</sub>, des phases caractéristiques dues au dopage par l'aluminium et la matrice de silice ont été apparues. A noter aussi, que l'introduction des aérogels à base de ZnO dans la silice a réduit considérablement l'intensité des pics.

La présence de liaison caractéristique de Zn-O dans tous les spectres de nos échantillons et Al-O dans les aérogels dopés, Si-O-Si et Si-O dans les monolithes témoigne de la formation de ZnO, dopage par l'aluminium et formation de la silice dans nos aérogels et monolithes élaborés.

Comme perspectives à notre travail, la variabilité des concentrations du dopant ainsi que les températures de calcination nous permettra d'avoir plus de détails sur la formation des phases en vu des applications technologiques et industrielles. Il est recommandé aussi de compléter par d'autres types de caractérisations afin de vérifier l'effet du séchage, dopage et recuit sur les différentes propriétés surtout optiques et magnétiques.

*Références*  
*Bibliographiques*



## Références bibliographiques

- [1]: S.C. Ko, Y.C. Kim, S.S. Lee, S.H. Choi et S.R. Kim - Micromachined piezoelectric membrane acoustic device, *Sensors Actuators A*, volume (103), pages 130-134 (2003).
- [2]: M.C. Carotta, A. Cervi, V. di Natale, S. Gherardi, A. Giberti, V. Guidi, D. Puzzovio, B. Vendemiati, G. Martinelli, M. Sacerdoti, D. Calestani, A. Zappettini, M. Zha et L. Zanotti - ZnO gas sensors: A comparison between nanoparticles and nanotetrapods-based thick films, *Sensors and Actuators B: Chemical*, volume (137), Issue 1, pages 164-169 (2009).
- [3]: M. Krunk, A. Katerski, T. Dedova, I. OjaAcik et A. Mere - Nanostructured solar cell based on spray pyrolysis deposited ZnO nanorod array, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, volume (92), Issue 9, pages 1016-1019 (2008).
- [4]: S. Spagnol - Transferts conductifs dans des aérogels de silice, du milieu nanoporeux auto-similaire aux empilements granulaires, thèse doctorat, Université de Toulouse, France (2007).
- [5]: Kobayashi, A. Nishikata et T. Tanase - Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials: synthesis, characterizations and applications, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, volume (29), pages 49-55 (2004).
- [6]: Lisa C. Klein - Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes, *center for ceramics research*, New Jersey, USA (1986).
- [7]: D. Tainoff - Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO, thèse doctorat, université de Lyon, France (2009).
- [8]: L. Arab - Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, thèse doctorat, université de Constantine, Algérie (2012).
- [9]: S. Menakh - Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO, thèse magister, université de Constantine, Algérie (2010).
- [10]: L. Baghriche - Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique, thèse magister, université de Constantine, Algérie (2006).
- [11]: S. Benramache - Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, thèse doctorat, université de Biskra, Algérie (2012).

- [12] :J. JoussotDubien -Nouveau Traité de Chimie Minérale, *Masson & Cie*, volume (5), page 304-309, Paris (1978).
- [13]: S. Mandal, M.L.N. Goswami, K. Das, A. Dhar et S.K. Ray –Temperature dependent photoluminescence characteristics of nanocrystalline ZnO films grown by sol–gel technique, *Thin Solid Films* , volume (516),Pages 8702–8706 (2008).
- [14]: E. Bacaksiz, S. Aksu, S. Yılmaz, M. Parlak et M. Altunbas -Structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnOmicrorods prepared by Spray pyrolysis, *Thin Solid Films*,volume (518), pages 4076–4080 (2010).
- [15] :H. Lekiket -Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS, thèse de magister, université de Constantine, Algérie (2008).
- [16] :T. Brouri -élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et de nanofils de ZnO, thèse de doctorat, université de Paris-Est, France (2011).
- [17] : H. Jie Jin, M. Jong Song et C. BaePark -A novel phénomène : p-Type ZnO : Al films deposited on n-Si substrate, *Physica B*, volume (404), pages1097–1101(2009).
- [18]: Y. Li, X. Liu, Y. Zou et Y. Guo -The growth morphology of ZnO hexangular tubes synthesized by the solvothermal method, *Materials Science-Poland*, volume (27), page 767-772 (2009).
- [19]: S. Tuzemen, S. Dogan, A. Ates, M. Yildirim, Gang Xiong, J. Wilkinson et R. T. Williams -Convertibility of conductivity type in reactively sputtered ZnO thin films ,*Physica Status Solidi*, volume(195), pages 165-170 (2003).
- [20] : A. Janotti et C. G. Van de Walle - Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Reports on Progress in Physics*, volume(12), pages 25-111 (2009).
- [21]: D. Charles, M.S. Hodgman, E.Cornelius et M.A. Senseman - The Handbook of Chemistry and Physics, *compiled from the recent authoritative sources* (1975).
- [22]: E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor et M. Jacquet-Structural and optical properties of sputtered ZnO films, *Thin Solid Films*, volume(165), page 348 (1999).
- [23]: T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu et S. Uthanna -Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures, *Crystal ReseachTechnoogical*,volume (35), page 1193 (2000).
- [24]:B. Lin, Z. Fu et Y. Jia - Observation of negative differential resistance and electrical bi-stability in chemically synthesized ZnOnanorods, *Applied Physics Letter*, volume(79), page 943 (2001).
- [25] :N. Bouhsira -Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation, thèse magister, université de Constantine, Algérie (2005).

- [26] : H. Abdelkader -Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique, thèse magister, Université de Constantine, Algérie (2007).
- [27] : S. Chelouche - Propriétés des fenêtres optiques ZnO: Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, thèse magister, universiteferhatabbas – setif,Algérie(2012).
- [28] :H. Benelmadjat -élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs, thèse magister, université de Constantine, Algérie (2007).
- [29] : L. Tomasini -Les traitements de surface sous vide,*La Revue de Métallurgie-CIT* (2001).
- [30] :F.Ynineb - Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO), thèse magister, université de Constantine, Algérie (2010).
- [31] :I.H. Choi et P.Y. Yu -Preparation of CuInSe<sub>2</sub>/CuGaSe<sub>2</sub>,*CurrentAppliedPhysics*, volume (9), page 151(2009).
- [32] : A. Bouraiou - Elaboration et caractérisation des couches minces de CuInSe<sub>2</sub> par électrodéposition, thèse de doctorat, Constantine Algérie (2009).
- [33] : F. Collignon -cahier-techno-sol-gel, *centre de ressources technologiques en chimie*(2008).
- [34]:G. Ferblantier, A. Foucaran - Electrical properties of zinc oxide sputtered thin films. Université Montpellier II, France (2002).
- [35] :L. Liao, J. C. Li, D. F. Wang, C. Liu, C. S. Liu, Q. Fu et L. X. Fan - Field ... carbonitride films, *Nanotechnology*, volume (16), pages 985-989 (2005).
- [36]: D. J. Sirbully, M. Law, H. Yan et P. Yang - The chemistry and physics of semiconductor nanowires forsub wavelength, *Journal Physical Chemistry*, volume (109), pages 15190-15213 (2005).
- [37]: F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H.Koinuma et M. Kawasaki - Modeling and simulation of polycrystalline ZnO thin-film transistors, *Journalof Applied Physics*, volume(94),page 7768 (2003).
- [38]: J.F. Guillemoles, A. Lusson, P. Cowache et S. Massaccesi, - Recrystallization of electrode posited copper indium diselenide thin films in an atmosphere of element alselenium, J. Vedel et D. Lincot, *Advanced Material*, volume(6), page 379 (1994).
- [39] : S. Faÿ -L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeurcomme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires, thèse doctorat, Lausanne, (2003).
- [40] :A. Gaudon -Matériaux composites nanostructures par séparation de phases dans le système silice – zircone, thèse doctorat, université de limoges (2005).

- [41] : 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 doctorat, université Mohammed v- agdal rabat (2013).
- [42] : F. Boudjouane -Etude de l'effet du stabilisant et du dopage argent sur les propriétés des couche mince de ZnO préparées par sol-gel, mémoire master, université de Bejaia, Algérie (2013).
- [43] :B. Blland et G. Barbottin –Defectsinsilica films, theirnature.theirproperties tire d'instabilitiesinsilicondevices, G.Barbottin et A.Vapaille, *Elsevier editions*, volume(1), pages 104-149 (1986).
- [44]:B. Nagler et al –Turning solid aluminium transparent by intense soft X-ray photoionization, *NaturePhysics*, volume (5), pages 693-696 (2009).
- [45] :P. Pascal - Nouveau traité de chimie minérale, *Tome VI. Masson et Cie*, volume (19), pages 631-633 (2011).
- [46]: Robert C. Weast-Handbook of chemistry and physics,*Doctor of Philosophy. Hardcover.58th* (1977-1978).
- [47]:J. Brinker et G. W. Scherer -Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing, *Academic Press*, volume(70), pages 1-18(1990).
- [48] :N. Tchenar -Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes  $MxOy-Al_2O_3$  (M = Cr, Cu, V) et de 5%  $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ .Application à l'oxydation du cyclohexane, thèse doctorat, université de Tlemcen, Algérie (2013).
- [49] :M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah et M. Mollar -Etude des propriétés physiques des couches minces de ZnO dopées Al, préparées par la méthode de « sol-gel » associée au « spin coating, *Afrique science*, volume(3), pages 245-254 (2006).
- [50] : F. Collignon - dossier technique : le procédé sol gel,*centre des ressources technologique en chimie*, pages 12-18 (2008).
- [51] :H. Hallal et D. Bouhadouz -Préparation des couches minces de ZnO dopé au Fer par la méthode sol-gel, mémoire DEUA, université de Bejaia, Algérie (2010).
- [52] : J. Livage, P. Barboux, M. Navabi et P. Judeinstein -Ionicconductivity in fibrous  $Ce(HPO_4)_2(3+x)H_2O$ ,*Solid State Ionics*, volume (13),pages 131-135 (1989).
- [53] :J. Soulié -Synthèse par voie sol-gel et réactivité in vitrode verres bioactifs dopés, mésostructurés et macrostructurés. Caractérisation par micro-faisceaux d'ions, université Clermont II, France (2010).
- [54] : I. Khaldi -Époxydation catalytique du cyclohexène par le 2 %  $TiO_2-SiO_2$ , mémoire magistere, université Abou BekrBelkaid – Tlemcen, Algérie (2008).

- [55] :K. Raulin-Woznica, -Etude du dopage par des ions actifs et des nanoparticules semi-conductrices de matériaux sol-gel pour l'optique. Interaction dopant- matrice et croissance localisée de nanoparticules par irradiation laser, thèse doctorat, université des sciences et technologies de Lille, France (2008).
- [56]:J. N. Hay, D. Porter, H. M. Raval: J. Mater - Non-hydrolytic sol-gel routes based on alkyl halide elimination: toward better mixed oxide catalysts and new supports: Application to the preparation of a SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> epoxidation catalyst, *Journal of Materials Chemistry*, volume (8), pages 1811-1818 (2000).
- [57] :A.Wayilors -Elaboration et caractérisation de matériaux nano-composites SiO<sub>2</sub>-ZnS par la méthode sol-gel, université de Bejaïa, Algérie (2012).
- [58] :K. Mouhli et K. Taraft -Elaboration des couches minces de ZnO et de ZnO : Al par le procédé sol-gel, mémoire DEUA, université de Bejaia, Algérie (2010).
- [59] :F. Aoudjit -Synthèse et caractérisation des catalyseurs xérogels et aérogels à base de molybdène et de tungstène et leur application dans l'isomérisation des paraffines C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, thèse magister, université de Boumerdes, Algérie (2008).
- [60]:R. Caps, U. Hienemann, M. Ehrmantraut et J. Fricke -Evacuated insulation panels filled with pyrogenic silica powders: properties and applications, *High Temperatures-High Pressures*, volume (32), page 151 (2001).
- [61]: D.M. Smith, G.W. Scherer et J.M Anderson -Shrinkage during drying of silica gel, *Journal of Non-Crystalline Solids*, pages188-191(1995).
- [62]: A. Bisson, A. Rigacci, D. Lecomte, E. Rodier et P. Achard -Drying of silica gels to obtain aérogels: phenomenology and basic techniques, *Drying Technology* ,volume(21),pages 593 (2003).
- [63] :P. Leprince - Procédés de transformation, *Technip*, Paris (1998).
- [64] :L. Kocon et J. Phalippou -Aérogels : aspect matériau, *Techniques de l'ingénieur, AF3610* (2005).
- [65] :Z. Daas -Contribution à l'étude des propriétés de films TiO<sub>2</sub>, mémoire de magister, université de Constantin, Algérie (2010).
- [66] :N. Bettahar -Synthèse par voie Sol-Gel et caractérisation physique de BaTiO<sub>3</sub>, thèse magistère, université ibn khaldoun de Tيارet, Algérie (2006).
- [67] :C. Sanchez, J. Livage, M. Henry et F. Babonneau -sol-gel chemistry of transition métal oxides,*Journal of Non-Cristalline Solids*, page 100 (1988).
- [68]: D. Gallagher et T. A. Ring -Sol-gel processing of ceramic films, *Chimia*, volume(43), page 298 (1989).

- [69] :V. Meiffren - Développement de nouveaux revêtements anti-corrosion sur alliages de zinc par des voies sol-gel en milieu aqueux ou faiblement solvanté, thèse doctorat, université Paul Sabatier – Toulouse III, France (2011).
- [70] :A. Aksas -Elaboration des nano cristaux semi-conducteurs et étude de leurs propriétés structurales et optiques, thèse doctorat, université de Bejaia, Algérie (2011).
- [71] :T. kodom -Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructures dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux, Thèse doctorat, l'université de lomé, Togo (2011).
- [72]: F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu et T. Z. Fahidy –Novel in dependent and synergistic regulation of gonadotropin- $\alpha$ subunit gene by luteinizing hormone/human chorio gonadotropin and gonadotropin releasing hormone in the  $\alpha$ T3-1 gonadotrope cells, *Journal of Physics*, page 31 (1998).
- [73]: L. A. Goodman -Disruption to the development of maternal responsiveness, The impact of prenatal de pression on mother–infant interactions,*RCA Review*, volume (35), page 613 (1974).
- [74]:C. M. Lampert -Chemically vapor-deposited black molybdenum films of high IR reflectance and significant solar absorptance,*Solar Energy Mater*, pages 6-11(1981).
- [75]: K. T. Ramakrishna Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes et R.W. Miles -In vitro mechanistic differences in benzopyrene–DNA adduct formation using fishliver and mussel digestive gland microsomal activating systems,*Surface and Coatings Technology*, pages 110-152 (2002).
- [76] : O. Trabelsi -Etude des matériaux hybrides organiques-inorganiques élaborés par le procédé sol-gel, thèse doctorat, université de Reims Champagne-Ardenne, France (2011).
- [77]:S. Singhal, J. derKaur, T. Namgyal et R. Sharma -Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, *structural and electrical properties*, (2012).
- [78]:K.Y. Jung et S.B. Park –Enhanced photoactivity of silica-embedded titania particles prepared by sol-gel process for the decomposition of trichloroethylene,*Applied Catalysis B Environmental*, volume(25), pages 249-256 (2000).
- [79] :A. Aksas, A. Chelouche, D. Djouadi, S. Saoudi, J. Elghoul et L. Elmir -Etude de la structure et de la photoluminescence des nanocristaux de ZnO dopés au cérium, *Algerian Journal of Advanced Materials*, volume (4), page 149-152 (2008).



## Résumé

Les semi-conducteurs *III-IV* continuent à susciter une attention considérable du point de vue fondamental et application, principalement en raison de leurs propriétés très exploitées. Une considération particulière a été portée sur l'oxyde de zinc qui est un semi-conducteur possédant d'excellentes propriétés électriques, catalytiques et optiques, qui lui confèrent la possibilité d'être exploité dans de nombreux domaines. Dans cette perspective, nous avons utilisé la méthode sol-gel, une méthode peu coûteuse et facile à mettre en œuvre, pour élaborer des aérogels de ZnO, des aérogels de ZnO dopé Aluminium (5%), monolithes de ZnO/SiO<sub>2</sub> et ZnO : Al/SiO<sub>2</sub>. Des traitements thermiques à 700°C et 1200°C ont été réalisés. L'analyse par DRX a montrée la structure hexagonale de ZnO de taille nanométrique ainsi la formation des différentes phases caractéristiques d'Al et Si. La spectroscopie FT-IR a mis en évidence les différentes liaisons de Zn-O, Al-O, Si-O-Si.