



Mémoire de Master

Présenté par :

Amrouche Cylia

Benikhlef Ferial

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

*Caractérisation des poudres de ZnO pur et dopé
europium élaborées dans l'isopropanol
supercritique*

Soutenu le : 22 septembre 2020

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
HAMACHE LAID	Mine et Géologie	Président
CHELOUCHE AZZEDINE	Physique	Examineur
DJOUADI DJAMEL	Technologie	Encadreur

Remerciements

Nous remercions d'abord ALLAH, le tout puissant, qui nous a donné la force, la volonté et le courage pour accomplir ce modeste mémoire.

*Nous tenons, ensuite à remercier vivement notre encadreur **Mr D. DJOUADI** pour son soutien, ses conseils avisés pendant toute la durée de ce travail et pour tous ses efforts afin de nous orienter au mieux.*

Enfin, n'oublions pas tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour la réalisation de ce travail, en particuliers nos familles et nos amis qui nous ont accompagné et soutenus.

Merci à toutes et à tous.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents Md Ameziane et Noria,

Mes frères Lyes et Amine,

Ma sœur Douda et son mari Sofiane,

Ma sœur Meryem,

Ma meilleure amie Amina,

et tous mes amis.

Cyilia

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents qui m'ont tout donné. Qui ont

Toujours été là pour moi, et

A Mes adorables sœurs : Fazia ; Linda et Nawel

et mes frères : Riad, Yazide, Nassredin, Yassine, Atman et sa

femme Fatiha .

A tous mes amis(es), à tous ce qui m'aiment.

A tous les gens qui m'ont donné un adorable modèle de labeur

et de persévérance qui m'ont aidés pour accomplir ce travail.

Feriel

Table de matières

Liste de figures

Liste de tableaux.

Introduction générale.....1

Chapitre I oxyde de zinc: propriétés et applications

I.1. Introduction.....3

I.2. Propriétés générales de ZnO3

I.2.1 Propriétés cristallographiques de ZnO.....3

I.2.2 Propriétés électriques du ZnO.....5

I.2.3 Propriétés électroniques du ZnO5

I.2.4 Effet piézoélectrique de ZnO.....6

I.2.5 Propriétés chimiques de ZnO7

I.2.6 Propriétés catalytiques7

I.2.7 Propriétés morphologiques de ZnO7

I.2.8 Propriétés optiques de ZnO.....9

I.3 Dopage de ZnO9

I.3.1 Dopage de type n9

I.3.2 Dopage de type p10

I.4 Caractéristiques de l'Europium.....11

I.5 Les applications de ZnO.....12

I.6. Conclusion12

Chapitre II Méthodes d'élaborations de l'oxyde de zinc et techniques de caractérisations

II.1. Introduction14

II.2. Les Méthodes d'élaboration de ZnO..... 14

II.2.1. Méthodes chimiques14

II.2.2. Méthodes physique.....15

II.2. 3. <i>La méthode sol-gel</i>	15
II.2.3.1. Définition et Historique.....	15
II.2. 3.2. Description de la méthode sol-gel.....	15
II.2. 3.3 Etapes réactionnelles du sol-gel	16
II.2.3.4. Avantages et inconvénients du sol-gel.....	18
II.2. 3.5. Les applications du sol-gel	19
II.2.4. <i>Le séchage supercritique</i>	19
II.3. <i>Elaboration des aérogels de ZnO et ZnO:Eu</i>	21
II.3.1. Préparation d'oxyde de zinc pur	21
II.3.2. Préparation de ZnO dopé Europium dans l'isopropanol supercritique.....	23
II.3.1. Autoclave utilisé	24
II.4. <i>Techniques de caractérisation des aérogels de ZnO</i>	25
II.4.1. Caractérisation par DRX	25
II.4. 2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge IR	29
II.4.3. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible.....	30
II.4.4. Caractérisation par spectroscopie de Photoluminescence	31
II.5. <i>Conclusion</i>	32

Chapitre III Résultats et discussion

III.1. <i>Introduction</i>	33
III.2. Diffraction des rayons X.....	33
III.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR ou ATR).....	36
III.4. Spectroscopie UV-Visible (Absorption optique).....	37
III.5. Spectroscopie de photoluminescence	38
III.6. Conclusion	40

Conclusion générale.....41

Références Bibliographiques.....42

Résumé

LISTE DES FIGURES

FigureI.1 : Structure cristalline de ZnO en phase :a)NaCl ;b)Zinc blende et c) Wurtzite.....	4
FigureI.2 : Structure cristallographique du ZnOWurtzite.....	4
FigureI.3 : Structure de bande de ZnO.....	6
FigureI.4: Une collection de nanostructures de ZnO synthétisées dans des conditions contrôlées parévaporation thermique.....	8
FigureI.5 : Dopage de type n	10
FigureI.6 : Dopage de type p.....	10
FigureII.1 : Possibilités d'applications de la voie sol-gel.....	17
FigureII.2 : Illustration schématique des étapes du séchage supercritique.....	20
FigureII.3 : Préparation de la solution et agitation magnétique.....	22
FigureII.4 : Versement de l'isopropanol dans l'autoclave et aérogel obtenu.....	23
Figure II.5 : Préparation de la solution et agitation magnétique pour l'élaboration du ZnO:Eu	23
FigureII.6 : Image de l'autoclave utilisé.....	25
FigureII.7 Illustration de la diffraction des rayons X par des plans atomiques.....	26
FigureII.8 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.....	27

Figure II.9 : Calcul de la dimension des cristallites.....	28
Figure II.10 : Principe de fonctionnement du spectromètre a double faisceaux	31
Figure II.11 : Principe de fonctionnement de spectroscopie photoluminescence	32
Figure III.1 : .Diffractogrammes des rayons X des aérogels de ZnO et ZnO:Eu élaborés dans l'isopropanol supercritique.....	34
Figure III.2 : Les plus importants pics de diffraction des aérogels de ZnO et ZnO:Eu élaborés dans l'isopropanol supercritique: comparaison de l'intensité (a) et de la position (b).....	35
Figure III.3 : Spectres ATR des aérogels de ZnO et ZnO:Eu élaborés dans l'isopropanol supercritique En insertion un zoom sur la bande d'absorption de la liaison Zn-O.....	37
Figure III.4 : Spectres UV-Visible des aérogels de ZnO et ZnO:Eu élaborés dans l'isopropanol supercritique.....	38
Figure III.5 : Spectres de photoluminescence des aérogels de ZnO et ZnO:Eu élaborés dans l'isopropanol supercritique.....	40

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Caractéristiques de l'euporium	11
Tableau I.2 : Quelques applications du ZnO.....	12
Tableau II.1 : Température critique (Tc) et pression critique (Pc) de quelques solvants usuel.....	20
Tableau II.2 : Propriétés physico-chimique des différents précurseurs utilisés.....	21
Tableau III.1 : Paramètres structuraux des aérogels élaborés.....	35

Introduction générale

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc (ZnO) se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement, de nouvelles voies de recherche en optoélectronique suscitent un vif intérêt pour ce matériau du fait de ses multiples propriétés : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyennement forte. Il est important de noter que sous sa forme nano poudré, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets [1].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur, à l'état naturel il est de type n et présente plusieurs propriétés intéressantes telles qu'une large et directe bande interdite de 3,37 eV [2] et une grande énergie de liaison des excitons (60 meV) [3] à température ambiante, ainsi qu'un indice de réfraction important [4]. Il attire de plus en plus l'attention des chercheurs et ce en raison de ses plusieurs propriétés intéressantes telles que, la non-toxicité, les très bonnes propriétés électriques, optiques et piézoélectriques, la stabilité chimique ainsi que son faible coût de nombreuses applications dans différents domaines tel que les dispositifs optoélectroniques de production acousto-optiques, piézoélectriques et comme détecteur de gaz ainsi que catalyseur photochimique.

Toutes ces propriétés sont directement liées à la structure, la morphologie, la taille et les défauts dans les cristallites de ZnO lesquelles dépendent largement de la méthode de préparation. Le ZnO peut être obtenu par des méthodes physiques et chimiques sous forme massive, couches minces et poudres micro- ou nanocristalline.

L'influence de la nanostructuration sur les propriétés optiques et électroniques de ZnO nécessite des nanoparticules de très bonne qualité cristalline d'où le besoin de développer des méthodes d'élaboration plus adaptées pour l'obtention de nanoparticules de ZnO avec des propriétés spécifiques. Parmi les méthodes mises en œuvre jusqu'à présent, le procédé sol-gel associé à un séchage supercritique, représente une procédure émergente de synthèse de nanoparticules d'oxydes de zinc car elle est simple, rapide, économique et n'exige pas des hautes températures [5].

L'objectif de notre travail repose sur l'étude des propriétés structurales, morphologiques et optiques des poudres d'aérogel de ZnO pur et dopé avec des atomes d'euporium (3 at. %). Les deux aérogels de ZnO (pur et dopé) ont été élaboré par le procédé sol-gel associé à un séchage

dans les conditions supercritiques de l'isopropanol. Les poudres obtenues ont été caractérisées sans traitements (chimique ou thermique) par la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge (Attenuated total reflection), la spectroscopie UV-Visible (absorption optique) et la spectroscopie de photoluminescence (PL).

Ce mémoire est composé d'une introduction générale, trois chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique de ZnO (description des propriétés structurales, électroniques et optiques ainsi que ses applications dans différents domaines).

Le deuxième chapitre est réservé à la description de différentes méthodes d'élaboration des poudres de ZnO. En particulier, le procédé sol-gel associé au séchage supercritique.

On a décrit aussi la procédure expérimentale suivie pour la préparation des poudres d'aérogel de ZnO pur et dopé europium ainsi que les conditions expérimentales de préparation des échantillons. Les différentes techniques utilisées pour caractériser nos échantillons ont été décrites et leur principe de fonctionnement a été illustré.

Dans le troisième chapitre on a présenté, les différents résultats obtenus pour l'étude de L'effet du dopage europium sur les propriétés structurales et optiques ont été étudié.

Enfin, le mémoire se termine par une conclusion générale dans laquelle sont présentés tous les résultats obtenus.

Chapitre I :
Oxyde de zinc: Propriétés et applications

1.1 Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau qui existe sous forme naturelle sous le nom de «zincite», mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive. L'oxyde de zinc se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain.

A l'état nanométrique (le matériau est composé des quelques centaines d'atomes), ses propriétés sont beaucoup plus intéressantes que celles du matériau à l'état massif. En effet, lorsqu'on diminue la taille d'un objet pour atteindre une taille nanométrique, ses propriétés physiques s'en trouvent modifiées. La synthèse de micro et nano systèmes sont également un enjeu majeur au niveau industrie. Le ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé par la microélectronique à cause de difficultés dans la réalisation du ZnO de type p. L'étude de ce matériau est réapparue depuis une vingtaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives. Des progrès techniques ont été réalisés en matière de synthèse et d'épithaxie des films minces et les premiers résultats ont montré la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n au type p [6,7]. Nous montrerons dans la suite les propriétés mises en jeu et les principales applications possibles de cet oxyde semi-conducteur considéré comme l'un des rares matériaux multifonctionnel que l'on peut trouver aujourd'hui.

1.2 .Propriétés générales de ZnO

1.2.1 Propriétés cristallographiques de ZnO

L'oxyde de zinc appartient à la famille des semi-conducteurs binaires du groupe II-VI. On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc: la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rock Salt) comme le montre la Figure I.2. Dans les conditions normales de températures et de pressions, ZnO cristallise dans le groupe d'espace à symétrie hexagonale wurtzite $P6_3/mc$ [8]. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [10], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de ZnO liées aux phénomènes de la semi

conductivité, la photoconductivité, la luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques [11].

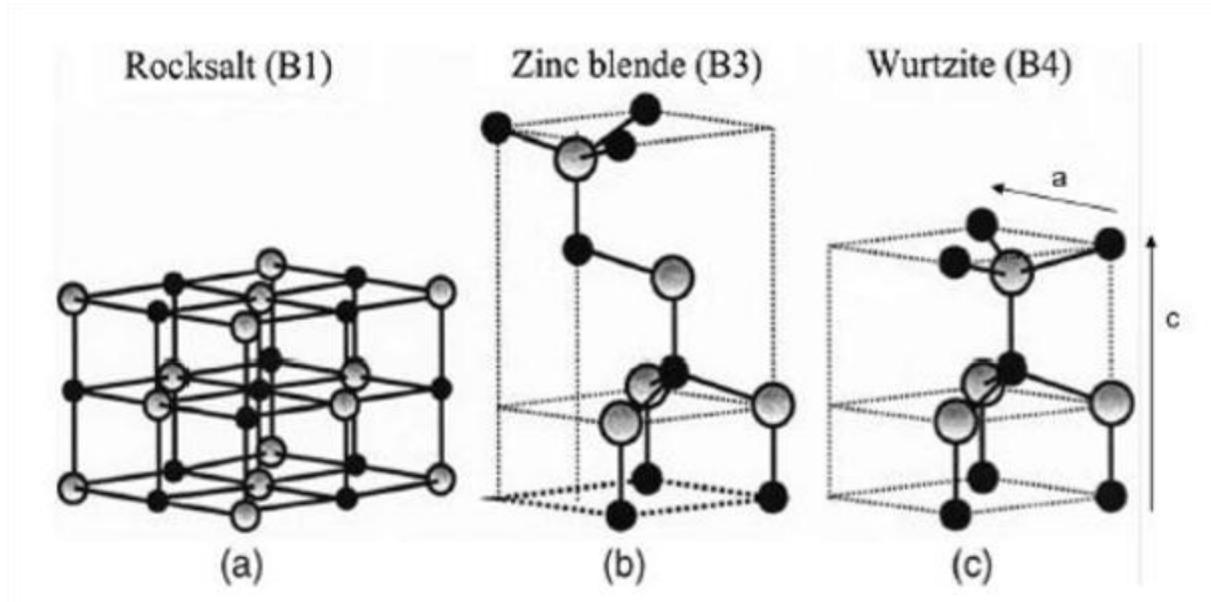


Figure I.2 : Structure cristalline de ZnO en phase : a) NaCl ; b) Zinc blende et c) Wurtzite [9]

La structure hexagonale de type wurtzite est thermodynamiquement la structure la plus stable [12-13]. Dans cette structure, les ions d'oxygène (O^{2-}) sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact où les ions de zinc (Zn^{2+}) occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (O^{2-}).

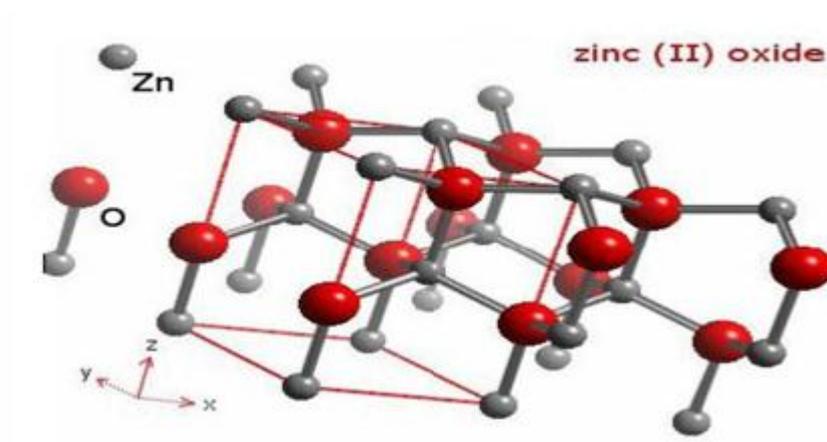


Figure I.3 : Structure cristallographique du ZnO Wurtzite [9]

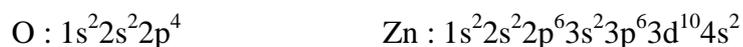
1.2.2 Propriétés électriques du ZnO

L'oxyde de zinc de type würtzite est un semi-conducteur du groupe A^{II}-B^{VI} qui présente une bande interdite d'environ 3,37 eV à la température ambiante, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [14,15]. Cette énergie, appelée également gap, correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). La valeur de la bande interdite peut varier, suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 et 3,39 eV [16,17]. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces derniers. Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [18]. 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_i) et lacune d'oxygène (V_O)) et la deuxième est intentionnelle (par le dopage) [19,20].

1.2.3 Propriétés électroniques du ZnO

L'oxyde de zinc de structure hexagonale compacte würtzite peut être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact constitués respectivement de Zn^{2+} et de O^{2-} décalés. Chaque cation (Zn^{2+}) est en configuration tétraédrique, entourés par quatre anions (O^{2-}) et vice versa. Cette coordination tétraédrique est une liaison de type covalente sp^3 .

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



où les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du ZnO. L'allure de la structure de bande de ZnO, ainsi que la séparation de ces deux bandes, est illustrée par la Figure I.4. Les courbes de cette figure permettent de montrer dans l'espace réciproque de la zone de Brillouin au point Γ ($k = 0$) que le matériau de ZnO est un semi-conducteur à gap direct, caractéristique de l'existence d'une énergie minimale dans la bande de conduction et une énergie maximale dans la bande de valence. La valeur de cette bande interdite est d'environ 3.37 eV à 300 K [21]. Cette bande interdite, qui correspond à l'énergie nécessaire qu'il faut fournir à un électron pour le faire passer de la bande de valence à la bande de conduction, est déterminante pour les propriétés optiques et électroniques de ZnO .

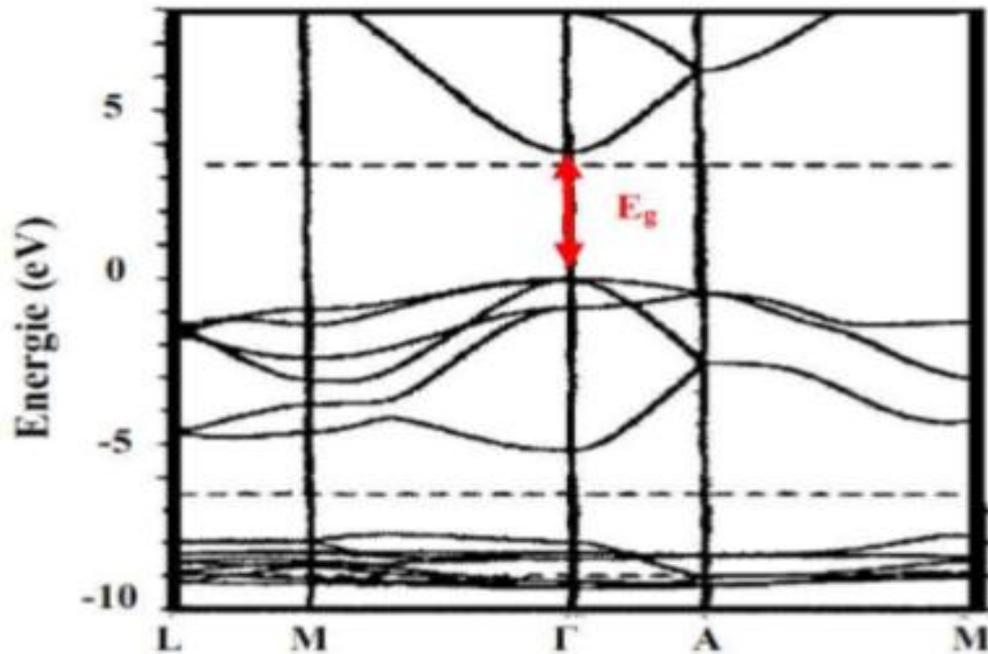


Figure I.4 : Structure de bande de ZnO [22]

I.2.4 Effet piézoélectrique de ZnO

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [23]). Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques, ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moments dipolaires. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité, créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité de ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'applications tels que les résonateurs d'ondes acoustiques. [24]

1.2.5 Propriétés chimiques de ZnO

L'oxyde de zinc pur se trouve sous forme de poudre blanche. Le ZnO cristallin est thermo chromique, changeant du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à l'air et redevenant blanc par le refroidissement. Ce changement de couleur est causé par une faible perte d'oxygène à des températures élevées [25]. Pour garder la transparence, et donc les bonnes propriétés optiques, il faut donc éviter son utilisation à très fortes températures. ZnO est un oxyde amphotère. Il est pratiquement insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans la plupart des acides, comme l'acide chlorhydrique.

L'oxyde de zinc pur est donc facile à obtenir et à faible coût ce qui est avantageux si l'on envisage une utilisation en industrie.

1.2.6 Propriétés 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 capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [26] en suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre des 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 [27], ou encore l'oxydation des phénols [28].

Ces propriétés catalytiques dépendent essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin qui agit sur son énergie de surface, et du dopage du semi-conducteur.

1.2.7 Propriétés morphologiques de ZnO

L'élaboration de particules de taille nanométrique de l'oxyde de zinc peut se faire par différentes méthodes. Les propriétés de ces nano-objets décalent considérablement de celles du massif. De nombreuses méthodes de synthèse ont été mises au point pour la fabrication des nanoparticules de ZnO. Ces processus de synthèse conduisent à l'obtention de matériaux de haute qualité et de manière très contrôlée, cependant elles nécessitent des investissements et des coûts d'entretien lourds pour les équipements.

Contrairement à ces méthodes, le procédé sol-gel [29], l'électrochimie [30, 31] ou encore la synthèse par spray pyrolyse [32] sont faciles à mettre en œuvre avec un équipement moins coûteux et conduisent à l'obtention de matériaux de bonne qualité structurale. Les propriétés morphologiques des matériaux résultants dépendent de la technique de préparation et peuvent différer considérablement. Ceci est associé à l'effet des conditions de préparation sur la structure, la composition et la densité des défauts dans le matériau. Les études sur la synthèse de nanostructures à base de ZnO sont très nombreuses et de différentes morphologies ont été obtenues pour ce matériau comme le montre la Figure I.5.

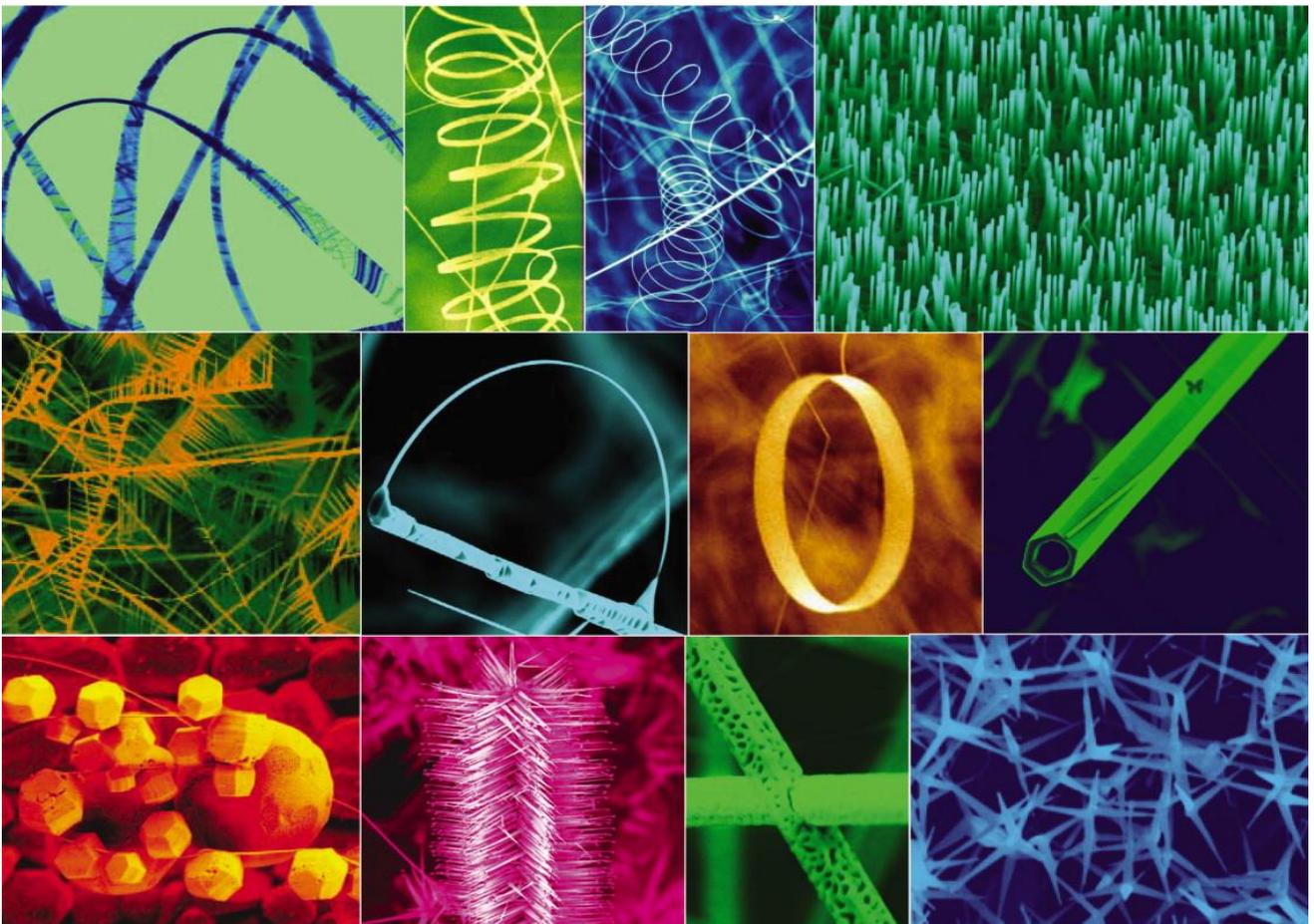


Figure I.5 : Une collection de nanostructures de ZnO synthétisées dans des conditions contrôlées par évaporation thermique de poudres solides. La plupart des structures présentées peuvent être produites avec une pureté de 100% [33].

1.2.8 Propriétés optiques et luminescence de ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le visible ayant un indice de réfraction égal à 2 [34]. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ($\lambda=350$ nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de $\lambda=550$ nm).

1.3 Dopage de ZnO

L'amélioration de la conductivité électrique du ZnO s'effectue couramment à travers un dopage. Cette opération permet, selon le type de dopant, d'augmenter le nombre de porteurs de charge libres. Selon l'état de valence du dopant et le dopage des sites substitutionnels ou interstitiels au sein de la matrice de ZnO, la conductivité de ce matériau peut être de type n ou p .

1.3.1 Dopage de type n

Un semi-conducteur type n est un semi-conducteur intrinsèque (ex: silicium Si) dans lequel on a introduit des impuretés de type donneurs (éléments de la colonne V). Ces derniers possèdent 5 électrons sur leur couche périphérique. On dit que le semi-conducteur est dopé. Le 5^{ème} électron étant facilement libérable, il suffit de lui fournir une très faible énergie pour le libérer. Il occupait donc, avant sa libération, un niveau d'énergie très proche de la liberté c'est-à-dire de la bande conduction. Le niveau qu'il occupait avant d'être libéré est donc situé dans la bande interdite (BI) et très proche de E_C (plus basse énergie de la bande de conduction). A la température ambiante, tous ces atomes étrangers sont pratiquement ionisés, c'est-à-dire, ont libéré leur 5^{ème} électron. Les matériaux ainsi formés sont appelés semi-conducteurs de type n parce qu'ils contiennent un excès d'électrons négativement chargés. Un exemple de semi-conducteur dopé de type n est illustré sur la Figure I.6.

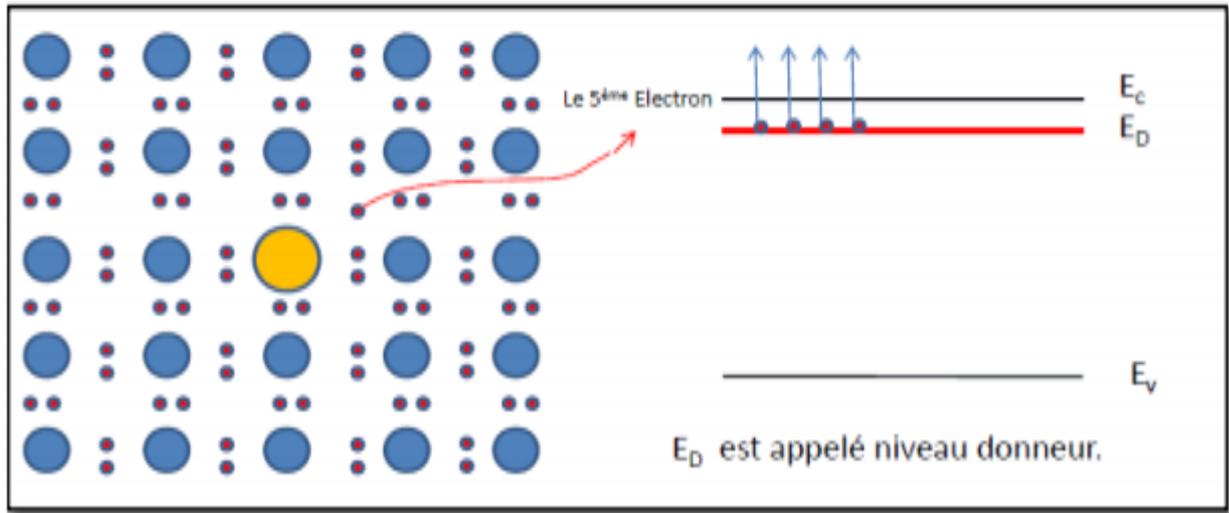


Figure I.6. Dopage de type n (en bleu : atomes du matériau, en jaune : atome étranger)

I.3.2. Dopage de type p

Ce sont les semi-conducteurs dans lesquels nous avons introduit volontairement des impuretés de la colonne III de la classification périodique. Ces derniers possèdent 3 électrons sur leur couche périphérique. On dit que le semi-conducteur est dopé p.

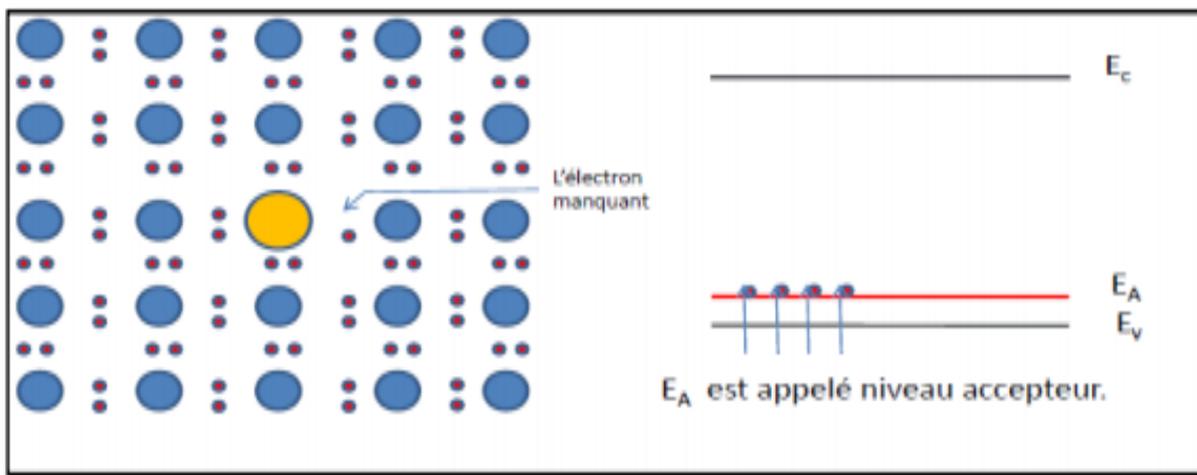


Figure I.7. Dopage de type p (en bleu : atomes du matériau, en jaune : atome étranger)

Ces impuretés peuvent facilement capter un électron pour saturer leurs couches externes. Le niveau occupé sera donc proche de E_V (Plus haute énergie dans la bande de valence). A la température ambiante, tous ces atomes étrangers sont pratiquement ionisés c'est-à-dire, ont capté un 4^{ème} électron. Dans les semi-conducteurs de type p, les trous (absence d'électrons) sont dits majoritaires et les électrons sont dits minoritaires.

Ainsi, selon la littérature [35-36], Il est généralement possible de doper la matrice de ZnO avec des éléments métalliques selon les propriétés physiques souhaitées. Nous pouvons citer par exemple:

- Pour améliorer les propriétés optoélectroniques de ZnO on le dope avec les éléments comme Al, In, Ga, Mo, Eu, Er, Yb,...
- Pour améliorer les propriétés magnétiques de ZnO on le dope avec les éléments comme Cu, Fe, Co, Mn, ...

I.4Caractéristiques de l'Europium:

L'euporium est un élément de la famille des terres rares (lanthanides) utilisé principalement comme luminophore du fait de ses propriétés optiques exceptionnelles. Les terres rares ont été étudiées théoriquement et expérimentalement pendant presque deux siècles, montrant qu'elles possèdent des propriétés électriques, optiques et magnétiques particulières et intéressantes [37,38]. Nous nous concentrons dans cette étude sur l'euporium (Eu ; Z = 63) qui fait partie de cette famille d'éléments chimiques intéressants.

Sa structure électronique fondamentale est celle du xénon (Xe) avec un nombre (n) d'électrons sur la couche 4f et deux électrons sur la couche 6s.

Tableau I.1. Caractéristiques de l'euporium

<i>Numéro Atomique</i>	<i>Elément (symbole)</i>	<i>Configuration électronique des atomes</i>	<i>Configuration électronique des ions trivalents</i>
63	Eu	$[Xe] 4f^7 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^6$

L'ion libre possède une symétrie sphérique et chaque niveau d'énergie peut être caractérisé par son nombre quantique du moment angulaire total « J » et chaque niveau possède (2J+1) états dégénérés (c.-à-d. de même énergie). Cette dégénérescence dépend fortement de la symétrie du site occupé par l'ion de la terre rare [39, 40]. Les propriétés optiques d'un ion de terre rare sont gouvernées par la facilité avec laquelle ses états excités peuvent être peuplés et les chemins de désexcitations non radiatives sont minimisés [41]. Ceci est relié fortement au gap d'énergie entre l'état fondamental et les états excités : plus il est faible, plus la proportion de désexcitations non radiatives est importante [39].

1.5 Les applications de ZnO

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques et optiques, électroniques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications actuelles dans le domaine de l'électronique, photovoltaïque et de l'optoélectronique. Dans le tableau ci-après sont répertoriées quelques applications de l'oxyde de zinc dans ses états massif et nanostructuré.

Tableau I.2. Quelques applications du ZnO

<i>a- Applications de ZnO massif</i>	<i>b- Applications de nanoparticules ZnO</i>
<p>Fabrication de:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Peintures. - Diodes lasers UV. - Cellules photovoltaïques [42]. - Des traceurs biologiques. - L'alimentation du bétail. - L'industrie pharmaceutique. - L'industrie du caoutchouc et les plastiques. - Dispositifs à onde acoustique de surface - Capteurs à gaz conducteurs [43]. - Diodes électroluminescentes [44]. - Cellules solaires basés sur le Si-H [45]. - Sondes de gaz [44]. - Fenêtres optiques comme électrodes pour des piles solaires [44]. 	<p>Fabrication de:</p> <ul style="list-style-type: none"> - céramiques. - Produits alimentaires (additif) . - Fabrication du béton. (additif). - Protection contre les rayons ultraviolets. - La protection de dispositifs électroniques [45]. - Crèmes solaires. - Caoutchouc et des cigarettes. - Réacteurs photo catalytiques [46] . - Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote.

1.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'oxyde de zinc et ses différentes propriétés. C'est un semi-conducteur piézoélectrique, bon absorbant, catalyseur, non toxique et abondant sur Terre. Il possède une grande énergie de liaison de 60 meV et un large gap direct (3,37 eV, ce qui fait de lui un matériau et un candidat très utilisé dans différents domaines technologiques.

Chapitre II :
Méthodes d'élaboration de l'oxyde de zinc et
techniques de caractérisation

II.1.Introduction

Dans ce chapitre, on présente les différentes méthodes suivies pour l'élaboration des poudres de l'oxyde de zinc pur et dopé avec des atomes d'euporium par le procédé sol-gel associé au séchage dans les conditions supercritiques du solvant isopropanol.

Aussi, seront décrites les méthodes d'élaboration des aérogels de ZnO (Un aérogel peut être défini comme un matériau poreux issu d'un gel, dont le liquide a été remplacé par de l'air). Le terme d'aérogel est historiquement réservé à des matériaux obtenus à l'issue d'une extraction de la phase liquide en conditions supercritiques), ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail comme la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, la spectrophotométrie UV-Visible et la spectroscopie de photoluminescence.

II.2.Les méthodes d'élaboration de ZnO

Les poudres d'oxyde de zinc sont élaborées en utilisant une grande variété de méthodes. Aujourd'hui, l'enjeu scientifique et technique se situe au niveau de l'élaboration de nano-poudres où la diminution en taille des particules vient en priorité. Dans cette partie nous mentionnons quelques méthodes d'élaboration de poudres nanométriques. De notre part, nous développerons dans ce qui suit le procédé sol-gel modifié que nous avons utilisé pour la synthèse des poudres de ZnO pur et dopé avec des atomes d'euporium.

II.2.1. Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques les plus connues et les plus utilisées pour la synthèse de nanostructures d'oxydes métalliques, sont des procédés les plus simples à mettre en œuvre, et moins coûteux, parmi lesquels on cite :

- le procédé sol-gel.
- Méthode par précipitation à partir de solutions alcooliques de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ et de NaOH à 60°C.
- Synthèse hydrothermale à 90°C de microtubes de ZnO orientés sur un substrat par décomposition thermique du complexe amino-zinc formé à partir de nitrate de zinc et d'hexaméthylènetétramine [47] ont synthétisé des nano-poudres de ZnO par voie hydrothermale en utilisant du sulfate de zinc et l'hydroxyde de sodium.

II.2.2. Méthodes physique

Beaucoup de travaux sur la synthèse de nanoparticules de ZnO par les voies physiques ont été publiés. Par exemple, des techniques de vaporisation de cibles métalliques ou d'oxydes métalliques par pulvérisation cathodique [48,49] et par ablation laser sont citées dans la littérature pour préparer des grains de ZnO nanométriques utilisables comme couches sensibles de capteurs de gaz [50,51].

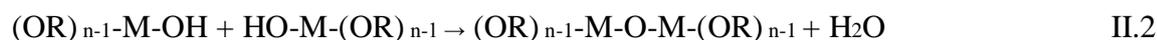
II.2. 3.La méthode de sol-gel

II.2.3.1.Définition et Historique

Décrit pour la première fois en 1845 par le chimiste français J.J. Ebelmen, puis par D.I. Mendeleïev en 1860, le procédé sol-gel permet l'obtention d'oxydes par chimie douce (basse 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 (SiO_2) est obtenue. Cependant, il a fallu 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 leurs verres. Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». 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 » [52]. La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (monolithes, films minces, fibre, poudre,...). Cette grande diversité tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans ces domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les détecteurs, 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 [52].

II.2. 3.2. Description de la méthode sol-gel

Du point de vue chimique, trois réactions sont généralement employées pour décrire le processus sol-gel: l'hydrolyse, la condensation d'alcool, et la condensation de l'eau. Les réactions décrivant ce processus sont :



L'hydrolyse (réaction II.1) se réalise en remplaçant les groupes d'alcoxydes (OR) par les groupes hydroxyles (OH). Les réactions suivantes de condensation (réactions II.2 et II.3) impliquent la formation des liaisons (M-O-M) et de l'eau ou d'alcool. Sous certaines conditions, la condensation débute avant que l'hydrolyse ne soit achevée. Cependant, un choix adéquat, basé sur la nature du catalyseur, de son pH et du rapport molaire eau/alcoxyde, permet de finir l'hydrolyse avant le commencement de la condensation. Le gel est obtenu lorsque les particules du sol s'interconnectent pour former un réseau de dimensions macroscopiques. Avec le séchage, les particules emprisonnées dans le gel tel que l'eau et l'alcool se volatilisent et le réseau se rétrécit. Les caractéristiques et les propriétés d'un réseau inorganique, obtenu par le processus sol-gel, sont particulièrement liées à un certain nombre de facteurs tels que le pH, la température et la durée de la réaction, les concentrations des réactifs, la nature et la concentration du catalyseur, le rapport molaire eau/alcoxyde ainsi que la température et la durée du séchage. Ainsi, en choisissant adéquatement ces paramètres, il est possible de changer la structure et les propriétés du matériau final [53].

II.2. 3.3 Etapes réactionnelles du sol-gel

a) Le sol

Lorsque le système est dans l'état liquide, il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que de différents monomères partiellement hydrolysés, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation. A partir du sol, il est possible :

- de former un gel, qui après séchage et stabilisation, se transformera en monolithe directement implantable [54],
- de déposer le gel sur un substrat quelconque qui, après le séchage, s'affinera en un film dense [55],
- de faire gélifier le sol à l'intérieur d'un substrat poreux qui, une fois sec, donnera un macroporeux si le substrat est éliminé ou bien un composite à porosité contrôlée si le substrat est conservé.

La figure II.1 résume les applications possibles de la voie sol-gel

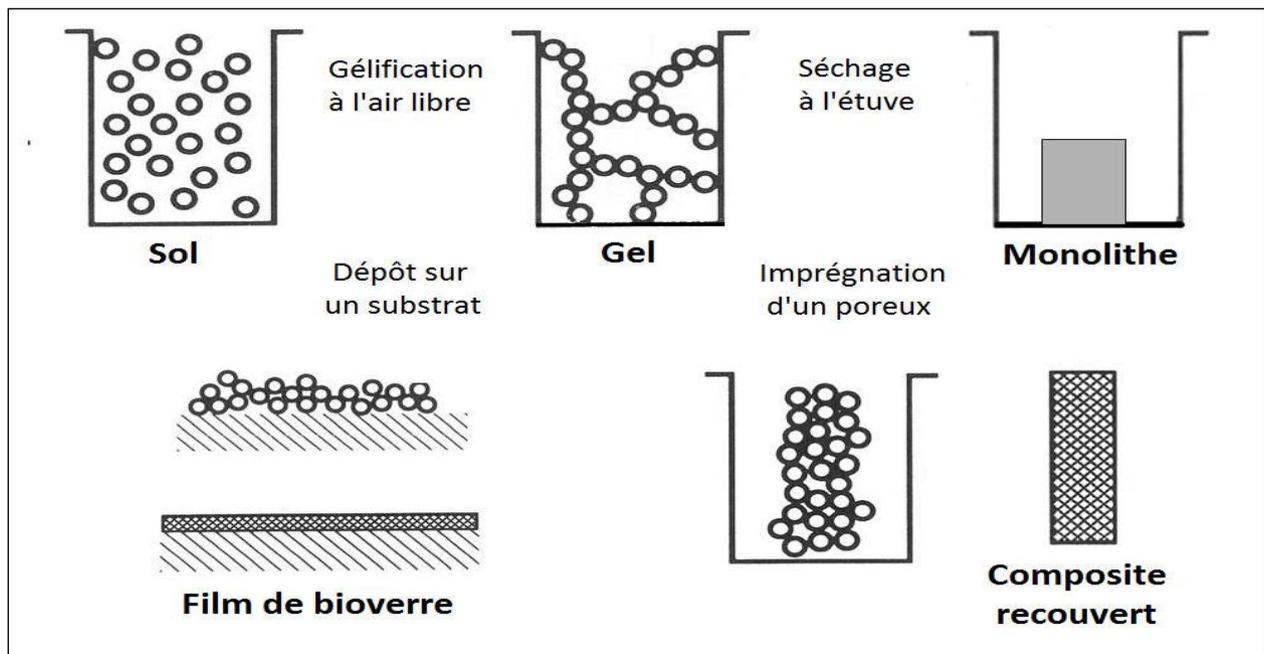


Figure II-1. Possibilités d'applications de la voie sol-gel.

b) Le gel

Un gel est constitué d'un réseau tridimensionnel d'oxydes gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable. Une fois les réactions d'hydrolyse et de condensation amorcées dans le sol, celui-ci vieillit progressivement. Ce vieillissement est dû à l'augmentation progressive de la taille des grains qui se traduit par une augmentation de la viscosité du sol. Le point de gel est atteint lorsque des macromolécules se forment et se touchent entre elles, ce qui donne un aspect solide au gel. Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gélification. Lorsque le gel vieillit, des réactions de condensation se produisent encore à l'intérieur de celui-ci. Elles conduisent à une contraction macroscopique du gel et à un rétrécissement de ses porosités. Celui-ci, nommé synérèse du gel, conduit alors à une expulsion du solvant.

c) Le séchage

Une fois sa synérèse achevée, le gel peut être séché. L'eau ainsi que les solvants organiques sont évaporés. Pour effectuer rapidement cette opération, le gel peut être placé dans une étuve, à 130°C [56]. Il est intéressant de noter que la vitesse de séchage ainsi que les différentes conditions environnementales, comme le taux de vapeurs saturantes des solvants utilisés, influencent grandement la stabilité mécanique des gels secs obtenus. Un séchage rapide impliquera un grand flux de matière passant au travers des pores déjà rétrécis par la synérèse,

d'où une dégradation de ceux-ci impliquant de nombreuses fractures. La présence d'eau est à minimiser car elle dégrade beaucoup plus la structure des pores du gel que des solvants comme le méthanol. Le risque d'un séchage rapide à l'étuve est d'obtenir une poudre une fois le gel sec. Au contraire, un séchage à l'air ambiant, lent, limitera la dégradation des porosités et donnera un monolithe dense connu sous le nom de xérogel. Des conditions environnementales hypercritiques, où le solvant liquide est progressivement remplacé par un solvant plus facilement éliminable, donneront un aérogel, beaucoup plus poreux que le xérogel.

d) La thermolyse

En chauffant le gel à des températures moyennes, entre 500 et 1000°C suivant les auteurs, il subit d'autres modifications qui conduisent à une stabilisation du gel. Avec l'augmentation de la température, la diffusion des ions est accrue et les derniers dépôts gazeux se produisent. La dilatation du matériau augmente, elle aussi, avec la température. Lors du refroidissement, le caractère amorphe du matériau n'est plus conservé et un nouvel arrangement cristallisé des atomes peut être observé par diffraction des rayons X. Le rétrécissement des porosités lors des étapes de séchage et de thermolyse peut être limité par des additifs.

II.2.3.4. Avantages et Inconvénients du sol-gel

Les principaux avantages sont :

- ✓ Cette technique permet de contrôler efficacement la taille des particules et l'homogénéité de la distribution des particules.
- ✓ Ce procédé est réalisé à des températures plus basses que celles des autres procédés.
- ✓ 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.
- ✓ Les nombreuses textures réalisables (poudres, fibres, monolithes et couches minces)
- ✓ La porosité du matériau obtenu permet un dopage en phase gel.
- ✓ Pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé.

Les principaux inconvénients sont :

- ✓ Coût élevé des matériaux de base.
- ✓ Faible rendement et produits de faible densité.
- ✓ Certains composés organiques étant dangereux pour la santé.

II.2. 3.5. Les applications de sol-gel :

Les matériaux issus de la technologie sol-gel se retrouvent dans quatre principales activités industrielles à savoir :

- ❖ Les applications chimiques qui reprennent les synthèses de poudres, de catalyseurs, de membranes,
- ❖ Les applications optiques qui incluent des revêtements ophtalmiques, des synthèses de fibres optiques,
- ❖ Les applications biochimiques qui comprennent la formulation de médicaments, le développement de nouveaux traitements, des formulations cosmétiques, des tissus osseux artificiels, la dentisterie. Ces applications, bien que peu nombreuses sur le marché, sont promises à un développement important. Elles nécessiteront cependant les contraintes de productions les plus sévères.
- ❖ Les applications de « structure » pour fabrication de verres, de céramiques, d'isolants, de matériaux réfractaires ou composites, de fibres, d'abrasifs et de revêtements représentent la majorité des applications dans le monde

II.2.4.4. Le séchage supercritique

Initialement, ce mode de séchage était opéré dans les conditions supercritiques du solvant contenu dans les pores (milieu réactionnel et produits réactifs). Le gel humide est alors introduit dans un autoclave (enceinte permettant de travailler à pressions et températures élevées) où il est immergé dans un excès de solvant de synthèse afin d'éviter tout phénomène d'évaporation lors du remplissage [47]. Après la fermeture de l'autoclave, le système est chauffé et pressurisé pour atteindre le domaine supercritique (étape 1 - Figure II-2). Le chauffage doit être effectué lentement. Des vitesses de chauffage élevées peuvent induire des contraintes significatives qui s'exercent sur le réseau solide et risquent donc d'engendrer des fissures. Ces contraintes résultent de la dilatation thermique différentielle entre le réseau solide et la phase liquide contenue dans les pores et de la faible perméabilité du gel qui entrave l'écoulement du liquide vers l'extérieur [48]. Après une étape de stabilisation thermique, le système est dépressurisé afin d'évacuer le fluide interstitiel. La dépressurisation doit être isotherme pour éviter l'apparition d'une phase liquide par recondensation (étape 2 - Figure II-2). A cause de la faible perméabilité des gels, la dépressurisation doit également être menée lentement pour éviter tout risque de fissuration [49-50]. Quand la pression atmosphérique est atteinte, le système est refroidi jusqu'à la température ambiante (étape 3 -

Figure II-2). Pour éviter la condensation des vapeurs résiduelles lors de cette phase de refroidissement, elle est généralement précédée par un balayage de l'autoclave par un gaz neutre (azote, argon, ...) [57]. Ces gaz peuvent également être utilisés pour pré-pressuriser l'autoclave avant le chauffage [61 ,62].

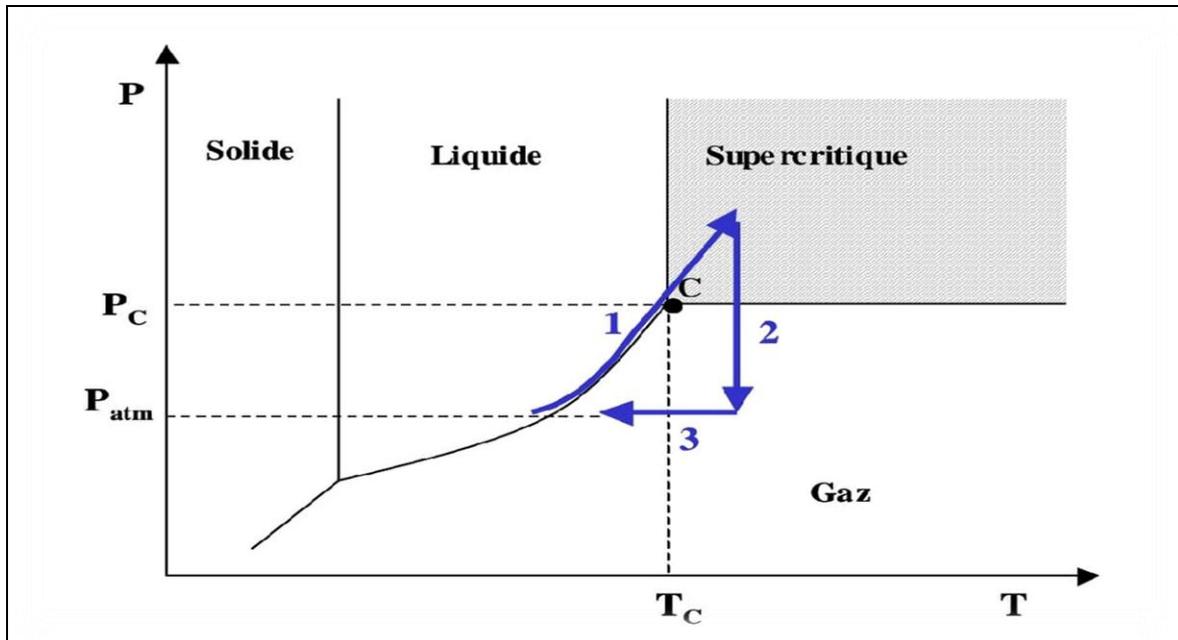


Figure II-2 Illustration schématique des étapes du séchage supercritique

Bien que le séchage dans les conditions supercritiques du solvant permette de s'affranchir des contraintes capillaires, il peut tout de même engendrer des modifications structurales importantes. Les solvants utilisés pendant la phase de séchage sont généralement des solvants organiques et le plus souvent des alcools. Ils présentent des conditions critiques élevées, notamment en termes de température (Tableau II-1). D'ailleurs, ce mode de séchage est généralement appelé séchage supercritique à haute température

Tableau II-1: Température critique (T_c) et pression critique (P_c) de quelques solvants usuels [63].

Le solvant	T _c (°C)	P _c (bar)
Isopropanol	235	54
Acetone	235	46
Ethanol	241	61

II.3. Elaboration des aérogels de ZnO et ZnO:Eu

Dans ce travail deux aérogels de ZnO ont été élaborés: le ZnO pur et le ZnO dopé avec des atomes d'euporium (Eu).

Pour la synthèse des poudres d'oxyde de zinc pur et dopé avec des atomes d'euporium, le procédé sol-gel a été suivi. Les produits chimiques utilisés dans l'élaboration sont : l'acétate de zinc (alkoxyde) comme source d'atomes de zinc, le méthanol, l'isopropanol comme solvant et /ou co-solvant et le nitrate d'euporium comme source de l'élément de dopage.

Les différentes caractéristiques de ces produits chimiques sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau II-2. Propriétés physico-chimique des différents précurseurs utilisés.

Produit chimique	Masse molaire (g/mol)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Densité (g/cm ³)	Apparence	Formule chimique
Acétate de zinc (dihydrate)	219.51	237°	/	1.735	Solide Blanc	[Zn(COOCH ₃) ₂ 2H ₂ O]
Isopropanol	60.095	-89°	82.5°	0.785	Liquide incolore	CH ₃ -CH(OH)-CH ₃
Nitrate d'euporium(III) (hexahydrate)	446.066	85°	/	/	Incolore	Eu(NO ₃) ₃ 6H ₂ O (EuH ₁₂ N ₃ O ₁₅)
Méthanol	32	-94	64.7	0.814	Liquide incolore	H-CH ₂ OH

II.3.1. Préparation d'oxyde de zinc pur

D'une manière générale, pour la synthèse de l'aérogel de ZnO pur, nous avons procédé de la manière suivante : 16 g d'acétate de zinc dihydraté [Zn(COOCH₃)₂. 2H₂O] : 95%] sont dissouts dans 112 ml méthanol (CH₃-OH). Le mélange est maintenu sous agitation magnétique continue pendant 20 minutes à la température ambiante. Ce temps est suffisant pour l'homogénéisation de la solution.

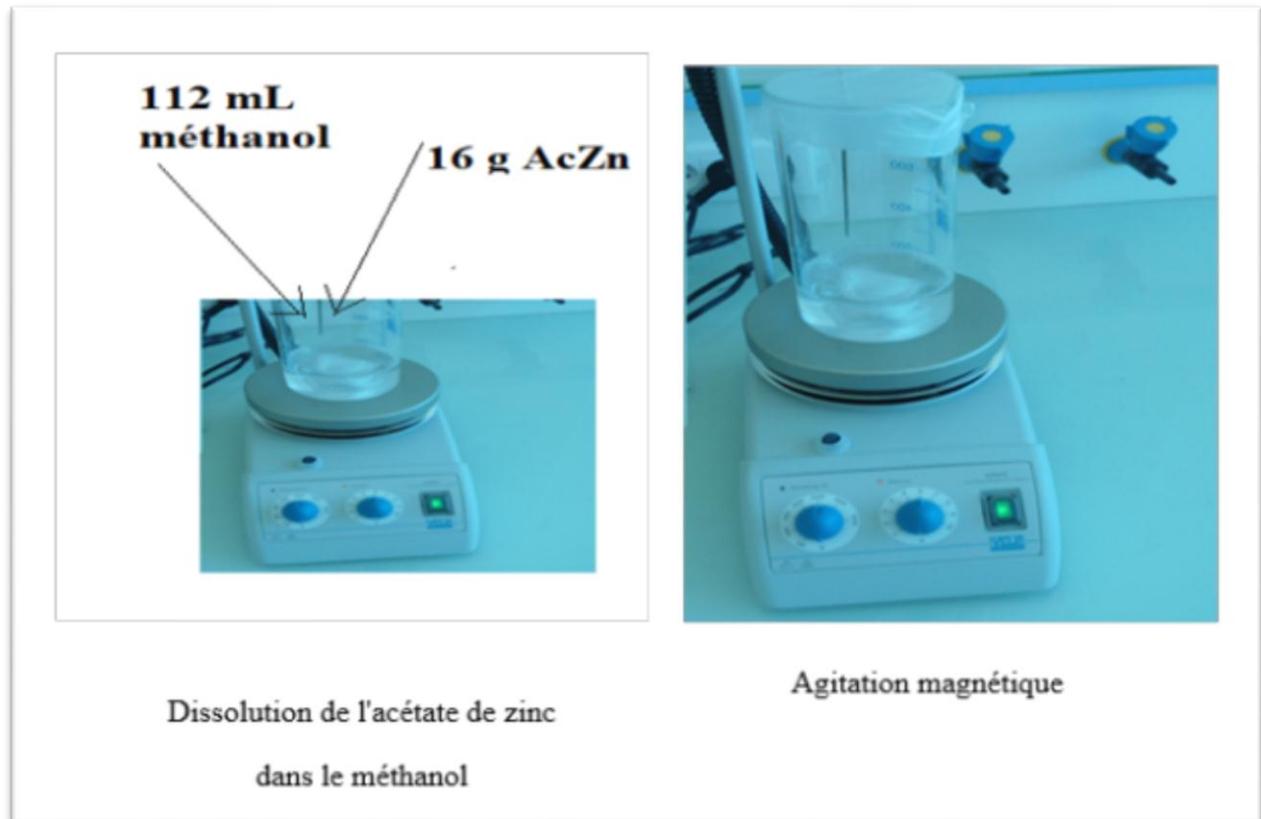


Figure II-3. Préparation de la solution et agitation magnétique

On verse ensuite la solution homogène dans l'autoclave. On ajoute ensuite un certain volume d'isopropanol (dilution) nécessaire pour atteindre les conditions supercritiques (235 °C, 54 bars) dans l'autoclave utilisé. Comme le volume de l'autoclave est de 1 L, la quantité de l'isopropanol nécessaire pour atteindre les conditions supercritiques (CSC) est de 290 ml.

Le mélange final va subir un séchage dans les CSC de l'isopropanol (On laisse l'autoclave se chauffer avec une vitesse constante). La température et la pression augmentent simultanément dans l'autoclave. Une fois les CSC sont atteintes, on maintient l'autoclave dans ces conditions pendant au moins 10 minutes. On éteint le four électrique puis on fait évacuer le solvant (qui est sous forme de vapeur). On laisse l'autoclave se refroidir spontanément jusqu'à la température ambiante (environ 24 h). On ouvre l'autoclave et on récupère l'échantillon sous forme de poudre.

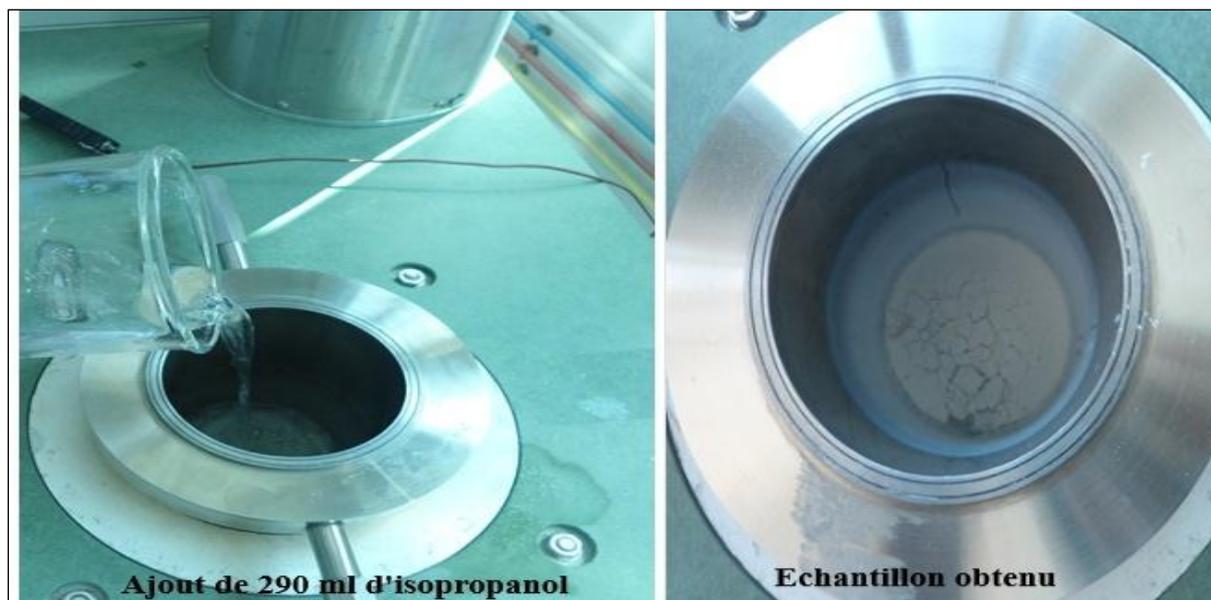


Figure II-4. Versement de l'isopropanol dans l'autoclave et aérogel obtenu

II.3.2. Préparation de ZnO dopé Europium dans l'isopropanol supercritique:

On refait la même expérience que celle suivie pour l'élaboration du ZnO pur, en ajoutant seulement une quantité de nitrate d'euprium ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) comme sources des ions Eu^{3+} . Le pourcentage atomique Eu/Zn est fixé à 3 %, soit une masse de 0.97 g de nitrate d'euprium avec 16 g d'acétate de zinc.

Les 2 expériences sont réalisées dans les mêmes conditions

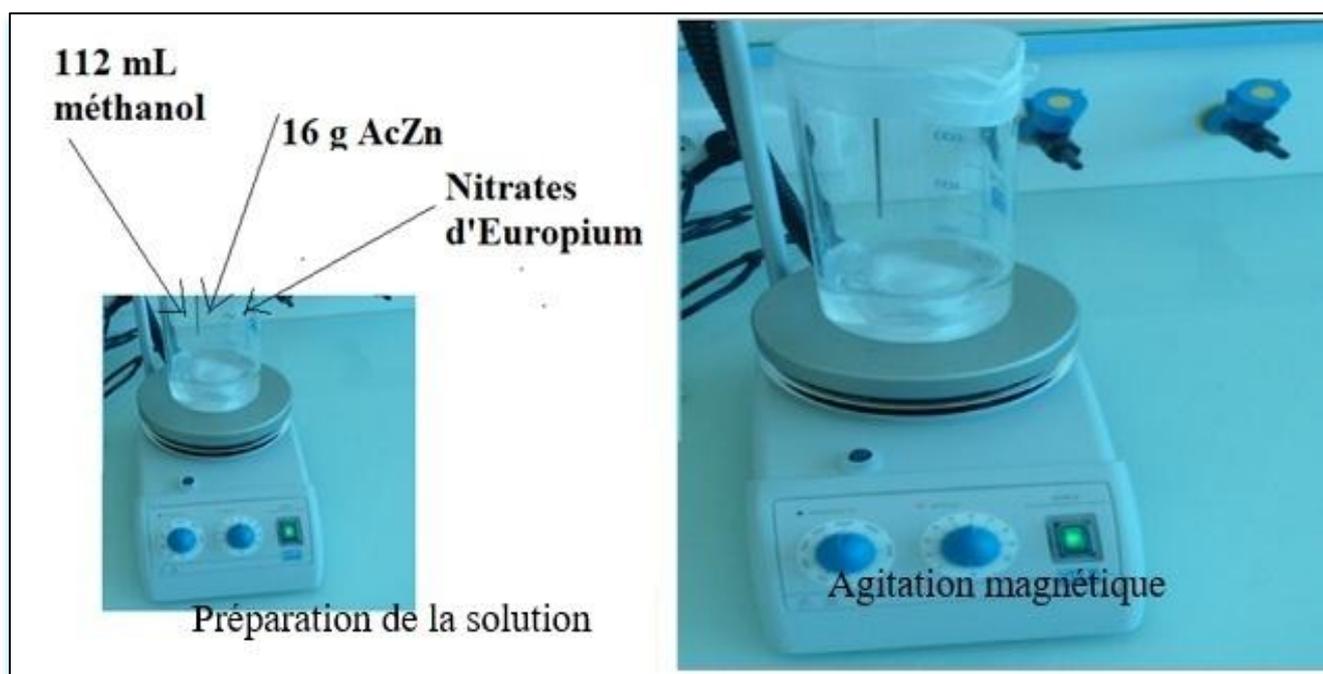


Figure II-5. Préparation de la solution et agitation magnétique pour l'élaboration du ZnO:Eu

Les 2 poudres obtenues (ZnO et ZnO:Eu) sont ensuite caractérisées par 4 techniques :

1. Diffraction des rayons X: avec un diffractomètre de type PanAnalytical où les RX sont produits par une cathode en Cu ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) sous 40 kV et 30 mA.
2. Infrarouge : avec un spectromètre de type Agilent 630-IR
3. Absorption optique: avec spectrophotomètre UV-visible de type thermo-scientific 201.
4. Photoluminescence : avec un spectrophotomètre de type LabSolutions RF 6000 utilisant une longueur d'onde d'excitation de 340 nm.

III.3.1. Autoclave utilisé

L'autoclave est équipé d'un manomètre et d'un thermocouple permettant un suivi en temps réel de la pression et de la température du gel. Le chauffage de l'autoclave est assuré par un four électrique extérieur commandé par un programmeur de température à 2 vitesses de chauffage. La pression dans l'autoclave est mesurée par un manomètre. L'autoclave utilisé dans notre travail est de type Parr 4848 Reactor, de capacité 1L et qui peut supporter une pression de 140 bars à une température voisine de 300°C. Pour chaque solvant utilisé on fixe la température à une valeur légèrement supérieure à la température critique du solvant utilisé et on lance le processus de chauffage. Ce processus est commandé par un programmeur de températures et lorsque la température augmente, la pression dans l'autoclave augmente aussi suivant une loi sublinéaire. En général, lorsque la valeur de la température critique est atteinte, celle de la pression critique l'est aussi. Pour cela, le volume du solvant à mettre dans l'autoclave est calculé sur la base de son volume molaire. Dans notre cas, le volume d'isopropanol ajouté dans l'autoclave de capacité 1L est de 290 ml. Le gel sec est récupéré de l'autoclave après évacuation du solvant supercritique à l'état gazeux. L'image de l'autoclave utilisé est montrée sur la figure II.6.

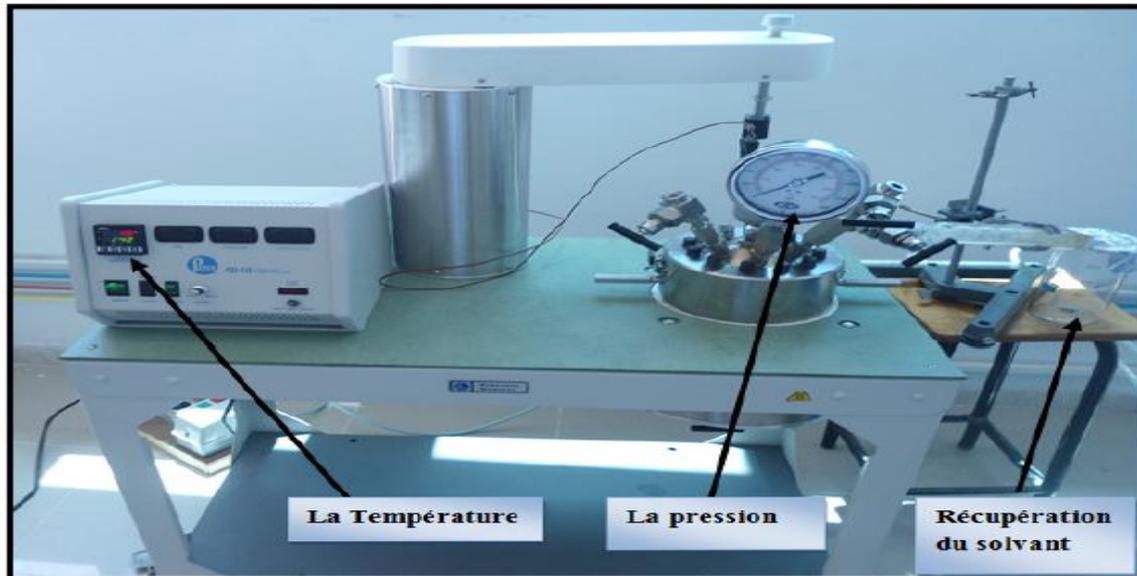


Figure II.6. Image de l'autoclave utilisé.

II.4. Techniques de caractérisation des aérogels de ZnO

II.4.1. Caractérisation par DRX

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de mesure qui permet l'identification et la détermination des structures cristallines présentes dans un matériau. En effet, lorsque la matière présente un ordre à grande distance (structure cristallisée et non amorphe), les rayons X peuvent interagir avec le cristal par un phénomène de diffraction. La diffraction des rayons X par un cristal est soumise à conditions. La loi générale décrivant à la fois le cristal, le rayonnement incident et la réflexion de ce rayonnement par une famille de plans réticulaires, est donnée par la loi de Bragg [64]

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II-4})$$

Où θ est l'angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié, d_{hkl} est la distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices de Miller (hkl)) et n est l'ordre de diffraction égale à 1 et λ est la longueur d'irradiation ; elle est égale à 1,5406 Å dans notre cas (du cuivre). L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son diagramme DRX (positions et intensités des raies diffractées) avec des diagrammes de phases connues.

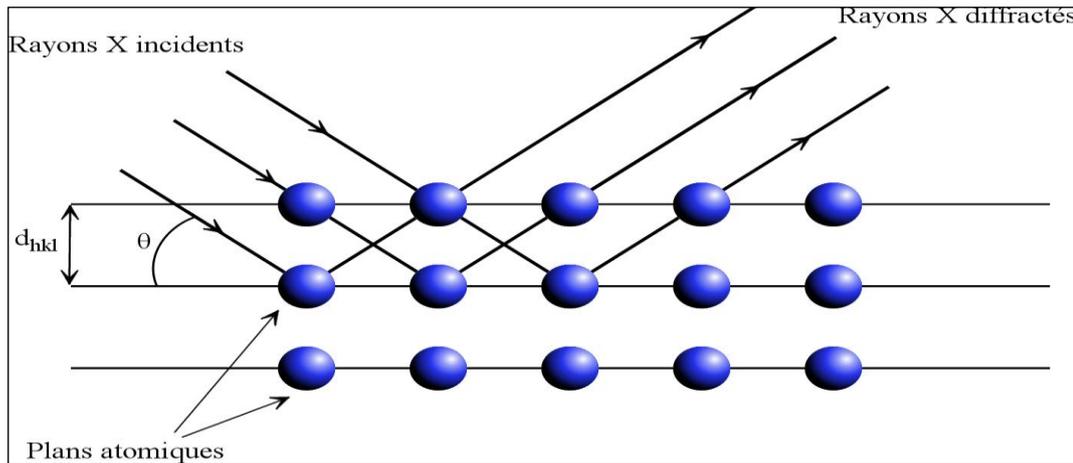


Figure II.7. Illustration de la diffraction des rayons X par des plans atomiques.

La distance inter réticulaire d_{hkl} dans le cas d'une maille hexagonale (structure du ZnO) suit la Relation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(4/3)(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{II.5})$$

Fonctionnement :

Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser (l'échantillon est en autour de l'axe du diffractomètre permet de faire varier l'angle d'incidence θ entre la surface et la source fixe), et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et en enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme (Figure II.8) Ce type d'appareillage permet, de par son principe de fonctionnement, de ne sonder que les grains dont les plans sont parallèles à la surface de l'échantillon.

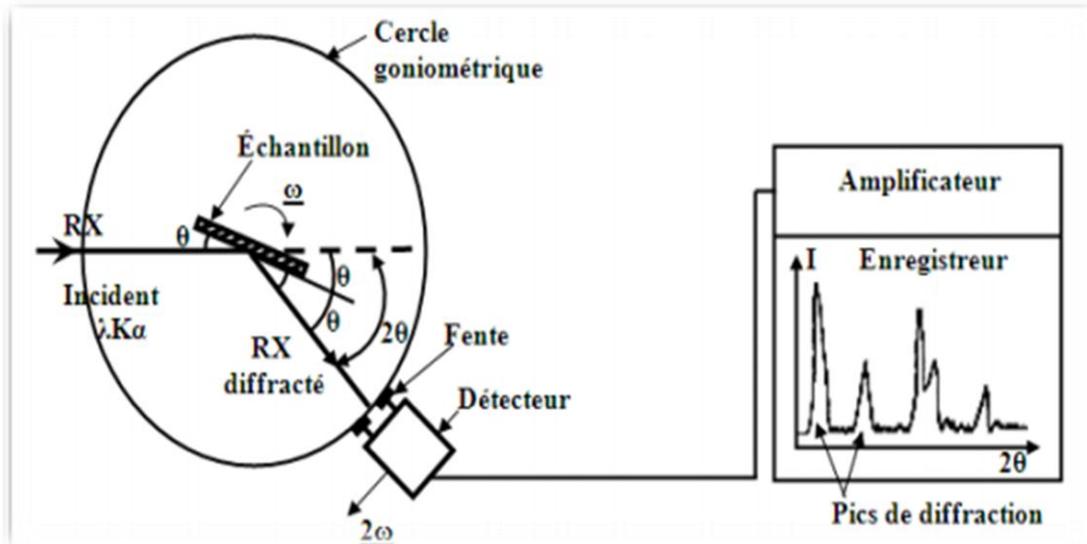


Figure II.8. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X

Détermination des paramètres de maille

En combinant les relations II. 4 et II.5 pour les pics (100) et (002) on obtient les relations entre les paramètres de la maille et les indices de Miller (hkl).

Calcul de a et c

A partir de la position du pic (100) où h=1, k=0 et l=0, on obtient :

$$a = \frac{\lambda}{\sin \theta \sqrt{3}} \quad (\text{II.6})$$

A partir de la position du pic (002) où h=0, k=0 et l=2, on obtient :

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (\text{II.7})$$

La comparaison de la valeur obtenue pour les paramètres a et c avec la valeur standard nous donne des informations sur l'état des contraintes présentes dans le matériau élaboré.

Détermination de la taille des cristallites

La largeur à mi-hauteur des pics dans un diffractogramme (Figure (II.9) permet de calculer la taille moyenne des cristallites D, supposées être sphériques, en utilisant la formule de Scherrer [65,66].

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.8})$$

Où

D: désigne la taille moyenne des cristallites.

θ: l'angle de diffraction.

λ: la longueur d'onde de la raie K_α du cuivre (λ= 1.54 Å) des rayons X.

β: est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction exprimée en radians.

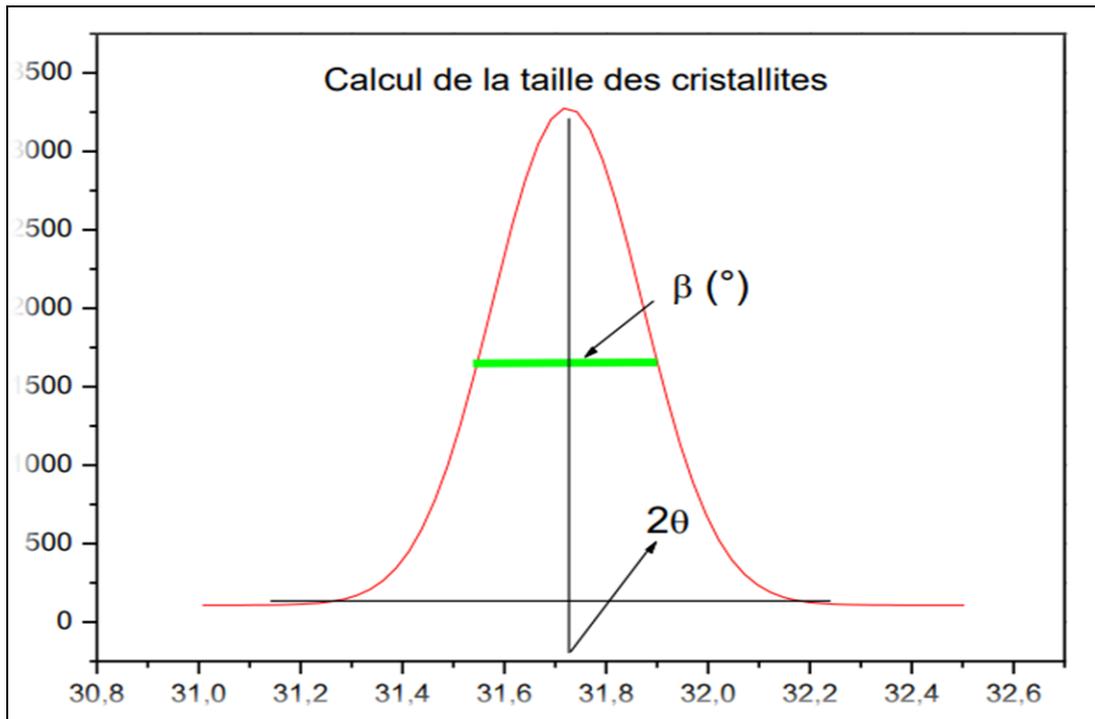


Figure II. 9. Calcul de la dimension des cristallites

Détermination du volume de la maille

Le volume de la maille élémentaire du ZnO est donné par la relation :

$$V = 0.866 a^2 c \quad (\text{II.9})$$

Détermination de la longueur de la liaison Zn-O

La longueur (L) de la liaison Zn-O est calculée à partir de la formule ci-dessus

[Barret1980][67]

$$L = \sqrt{\frac{a^2}{3} + (0.5 - u)^2 c^2} \quad (\text{II.10})$$

Où le paramètre u est une grandeur qui dépend de la structure cristalline. Pour la structure de type hexagonale wurtzite, le paramètre u est donné par la formule suivante [Barret 1980] [71]

$$u = \frac{a^2}{3c^2} + 0.25 \quad (\text{II.11})$$

Qualité cristalline

La qualité cristalline est estimée à partir de la valeur du degré de cristallinité (X_C). Ce paramètre (sans unité) est calculé à partir du pic (002) en utilisant l'équation suivante [Rem 2009]:

$$X_C = (0.24/\beta_{002})^3 \quad (\text{II.12})$$

Où β_{002} est la largeur à mi-hauteur (en degrés) du pic (0 0 2) du ZnO.

II.4. 2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge IR

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie d'absorption liée aux vibrations des molécules [68]. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à une comparaison aux tableaux des fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées, ces tableaux permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

L'infrarouge est un spectre invisible à l'œil humain entre la lumière et les micro-ondes, seule sa zone centrale dont les longueurs d'ondes s'étendent de 2,5 μm à 16 μm , est habituellement explorée par la chimie organique. Les radiations infrarouges sont caractérisées par leur fréquence en nombre d'onde ($\nu = 1/\lambda$). En cm^{-1} , le domaine de l'infrarouge s'étend entre 4000 cm^{-1} et 625 cm^{-1} . Le rayonnement infrarouge est d'une longueur d'onde plus grande que l'ultraviolet (UV). Donc il ne peut pas provoquer des modifications dans l'état énergétique des électrons mais peut causer des mouvements de vibration et de rotation des molécules. On observe principalement des bandes en rapport avec deux modes de vibration :

- *Vibration d'élongation* (onde valence) : oscillation de deux atomes liés dans l'axe de leur liaison, produisant une variation périodique de leur distance.

- *Vibration de déformation* : oscillation de deux atomes liés à un troisième, produisant une variation périodique de l'angle des deux liaisons.

A chacun des deux modes de vibration sont associés des bandes d'absorption caractéristiques de groupement d'atomes particuliers. Un spectre IR se divise approximativement en deux parties :

1. Région comprise entre 4000 et 1500 cm^{-1} qui est facile à interpréter et représente le domaine des vibrations de valence caractéristiques des fonctions principales.

2. Région située entre 1500 et 600 cm^{-1} qui est complexe et appelée zone des empreintes digitales utilisées le plus souvent pour les comparaisons des spectres des produits avec des témoins. Cependant, cette région peut être utilisée avec profit dans certains cas, par exemple, les composés aromatiques, éther,...etc.

II.4.3. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

La spectrométrie d'absorption optique sonde les niveaux d'énergie excités des matériaux. Cette technique permet, entre autre, de vérifier la formation des nanocristaux dans un matériau composite puisque ces derniers possèdent des niveaux d'énergie discrets, ce qui se traduit par la présence sur le spectre de pics d'absorption qui les caractérisent. La position des pics d'absorption donne l'énergie des niveaux excités. Le premier pic d'absorption (faible énergie) qui correspond au premier niveau excité possède généralement un caractère excitonique. La position de son maximum donne la valeur moyenne du gap sur l'ensemble des nanocristaux, ce qui permet de calculer, grâce à une courbe expérimentale liant les deux paramètres, la valeur moyenne de la taille des particules. Les spectres d'absorbance des nanocristaux sont caractérisés par la présence de pics excitoniques (énergies proche de celle du gap) et d'une absorption très importante pour les longueurs d'onde plus courtes qui correspondent à des énergies supérieures à celle du gap des cristallites.

Lorsqu'un photon rencontre un semi-conducteur, il peut transférer un électron de la bande de valence à la bande de conduction en créant une paire électron-trou. Le nombre de ces paires est fonction du nombre de photons reçus par le semi-conducteur qui peut donc être utilisé comme détecteur optique. Le principe d'un spectrophotomètre UV-Visible est représenté sur la figure II.10.

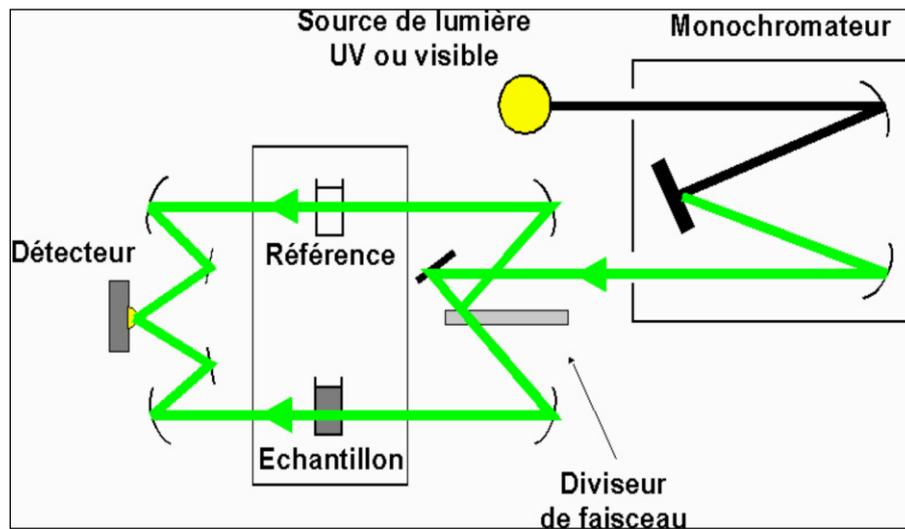


Figure II.10. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceau

II.4.4. Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence est une technique non destructive qui permet d'étudier la structure électronique des matériaux (détermination du gap, des défauts, etc.). La spectroscopie d'émission est basée sur le principe de l'émission spontanée. On excite un matériau avec une source émettant une longueur d'onde d'énergie soit égale à un niveau d'absorption dans le cas d'un ion de terre rare par exemple, soit supérieure à l'énergie de la bande interdite (gap) dans le cas de l'étude d'un semi-conducteur. Les électrons situés dans des niveaux excités vont alors se désexciter en émettant de la lumière dont l'énergie correspond à la transition optique relative aux niveaux électroniques impliqués. La PL s'intéresse au cas d'un photon émis. Dans les matériaux semi-conducteurs, l'apport d'énergie sous forme lumineuse a pour conséquence d'arracher les électrons présents dans la bande de valence pour les faire passer dans un état de plus haute énergie dans la bande de conduction. Cet état étant instable, l'électron retourne rapidement dans son état fondamental, émettant ainsi un rayonnement dont l'énergie sera caractéristique de la transition considérée. Dans le cas d'une structure parfaite, seule la transition bande de conduction/bande de valence (transition bande-à-bande) est observée et le spectre de photoluminescence obtenu est extrêmement localisé. Dans le cas réel, la présence de défauts se traduit par l'apparition de niveaux d'énergie accessibles au sein de la bande interdite et le spectre de photoluminescence obtenu est étendu. Typiquement, la luminescence de l'oxyde de zinc couvre l'ensemble du visible et s'étend jusque dans le proche UV. Un montage de la spectroscopie de photoluminescence est présenté dans la figure II.11.

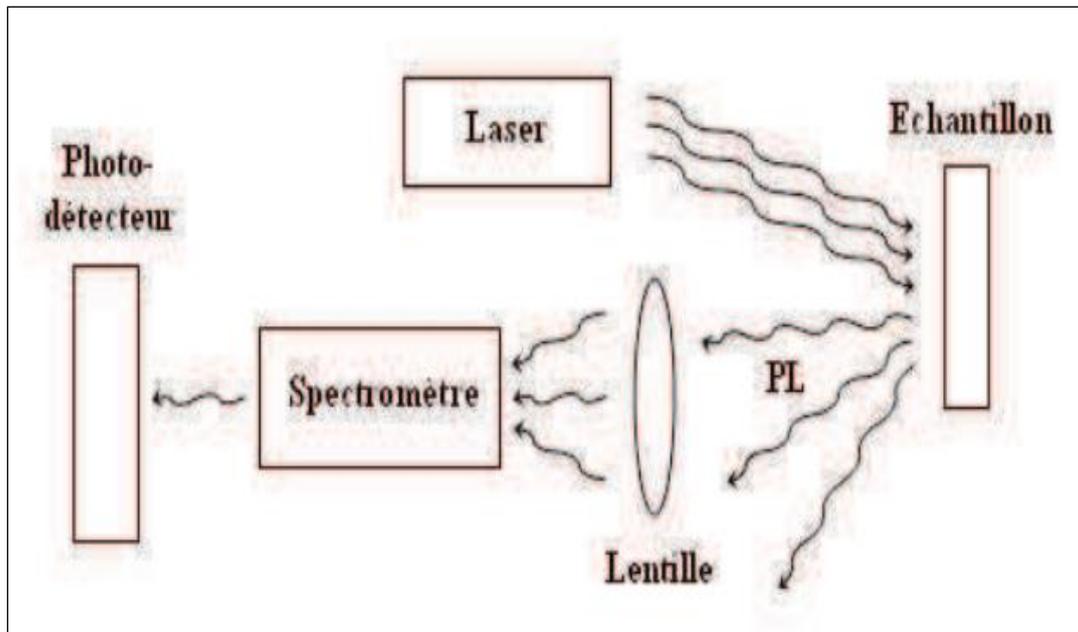


Figure II.11.Principe de fonctionnement de la spectroscopie de photoluminescence

II.5.Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté quelques méthodes les plus importantes et les plus utilisées pour l'élaboration des nano poudres, nous avons ensuite décrit la méthode utilisée dans ce travail. Nous avons donné le protocole d'élaboration des aérogels de ZnO et ZnO:Eu par le procédé sol-gel suivi d'un séchage dans les conditions supercritiques de l'isopropanol. Ensuite, on a décrit les quatre techniques de caractérisation utilisées pour analyser des différentes propriétés des produits élaborés.

Chapitre III :
Résultats et discussion

III.1. Introduction

Ce chapitre est réservé à la discussion et à l'interprétation des résultats obtenus. On va d'abord discuter les résultats de la diffractométrie des rayons X réalisée sur les aérogels de ZnO et ZnO:Eu (3 at. %) élaborés dans l'isopropanol supercritique. Ensuite, on traitera les résultats obtenus par la spectroscopie infrarouge, spectrophotométrie UV-Visible et de la photoluminescence (PL).

III.2. Diffractométrie des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X des aérogels de ZnO pur et de ZnO dopé europium (ZnO:Eu) sont représentés sur la figure III.1. On remarque que tous les pics de diffraction observés, à savoir (100), (002), (101), (102), (103), (200), (112), (201) et (004) sont ceux de la structure hexagonale wurtzite de ZnO correspondant à la fiche standard JCPDS N° 79-2205 ($a = 3.250 \text{ \AA}$ et $c = 5.207 \text{ \AA}$). Les pics de diffraction de ZnO pur ou ZnO:Eu sont intenses, fins et nets, ce qui indique que les poudres élaborées possèdent une structure polycristalline (la croissance se fait dans plusieurs directions) de très bonne qualité (cristallinité élevée). En général, aucune réflexion liée à l'euporium (Eu) métallique ou à ses différents oxydes n'a été détectée par le diffractomètre. Cela montre que les aérogels élaborés sont purs et les résultats confirment que les ions Eu^{3+} occupent uniformément les sites réservés aux ions Zn^{2+} dans le réseau du ZnO. D'autre part, on constate une très légère variation de l'intensité des pics de diffraction de l'aérogel ZnO:Eu après l'introduction des atomes de l'euporium. Ceci peut être dû à la diminution du nombre de cristallites qui diffractent dans ces directions. Cette diminution peut aussi être provoquée par la dégradation de la qualité cristallographique des particules de ZnO:Eu.

D'autre part, pour déterminer les paramètres structuraux des aérogels élaborés, on présente sur la figure III.2 les pics les plus importants de la figure III.1 qui sont (100), (002) et (101). A travers ces pics, on va visualiser et déterminer l'effet du dopant Eu sur les propriétés structurales du ZnO. Comme on peut le voir sur la figure III.2, les pics correspondant à l'aérogel ZnO sont plus intenses dans les directions (002) et (101) et moins intenses dans la direction (100) comparés à ceux du ZnO dopé Eu. Ceci s'explique par le nombre de cristallites qui diffractent dans les différentes directions. Ce résultat montre que le dopage Eu améliore la croissance cristalline des cristallites du ZnO dans la direction (100) et

la détériore dans les 2 autres. Les pics sont larges et témoignent de la taille nanométrique des cristallites élaborées.

La qualité cristalline n'est pas uniquement provoquée par l'intensité des pics mais aussi par leur élargissement. En plus, on constate un léger décalage de la position des pics vers le côté des petits angles de diffraction conduisant à une augmentation des paramètres de la maille élémentaire. Ce décalage peut être expliqué par la substitution des ions Eu^{3+} (dont le rayon ionique Eu^{3+} (0.95 Å) est plus grand que celui des ions Zn^{2+} (0.74 Å)) des sites Zn^{2+} .

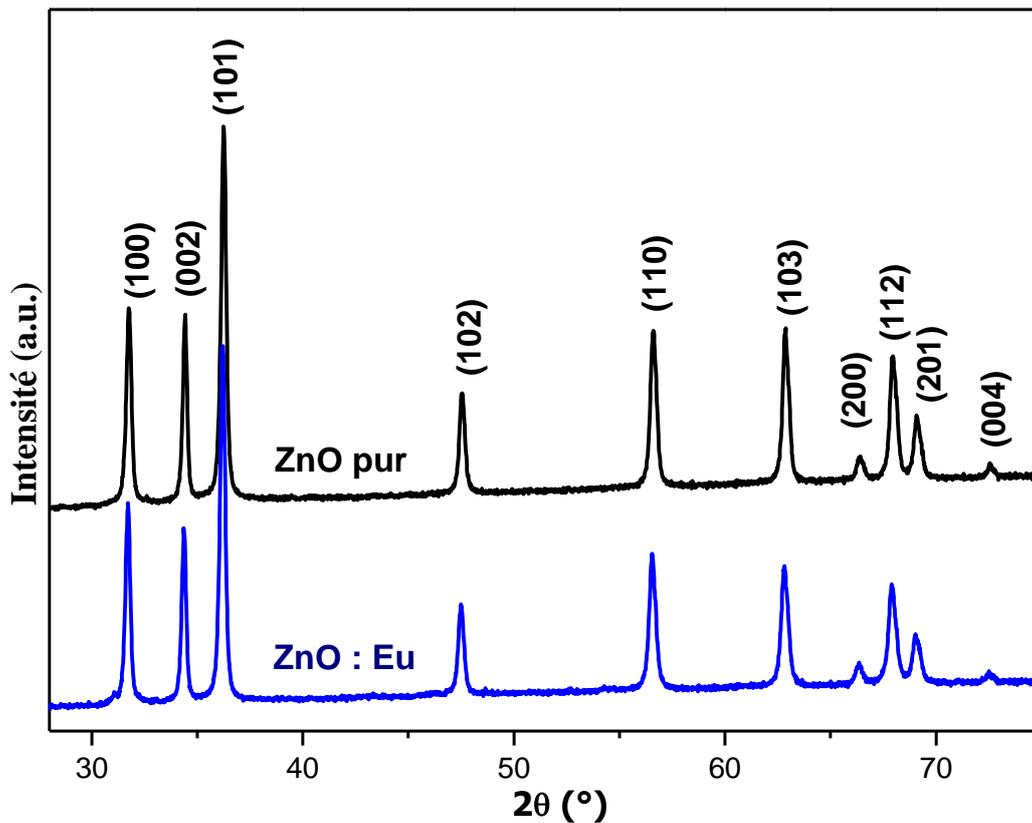


Figure III.1. *Diffraction des rayons X des aérogels de ZnO et ZnO:Eu élaborés dans l'isopropanol supercritique.*

Ce résultat montre que les ions Eu^{3+} ont été incorporés avec succès dans le réseau de ZnO et se sont substitués aux sites des ions Zn^{2+} . La diminution de l'intensité des pics et l'élargissement de la largeur à mi-hauteur des pics (en anglais : Full Width at Half Maximum (FWHM)) indiquent une légère diminution de la qualité des cristaux de l'aérogel ZnO après le dopage.

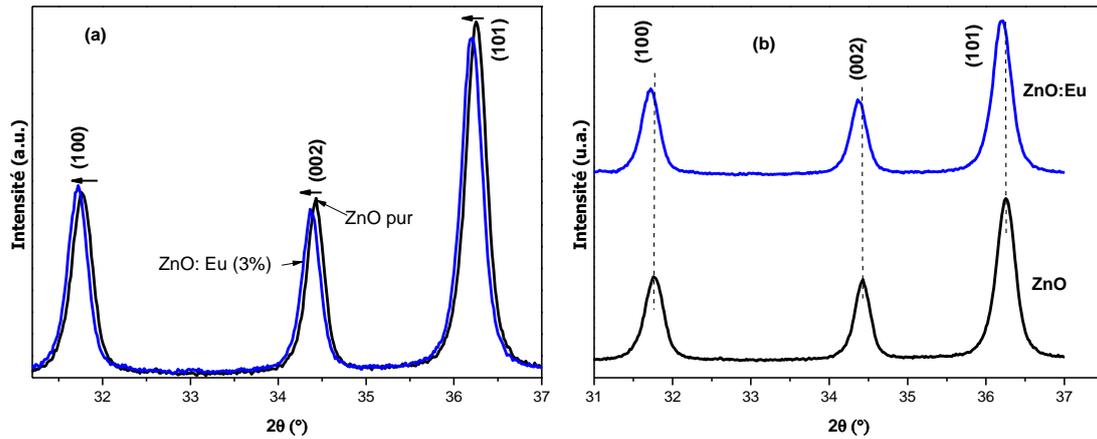


Figure III.2. Les plus importants pics de diffraction des aérogels de ZnO et ZnO:Eu élaborés dans l'isopropanol supercritique: comparaison de l'intensité (a) et de la position (b).

Le décalage dans la position des pics de diffraction entraîne une variation dans les paramètres de maille du ZnO. Les valeurs des paramètres de la maille élémentaire a et c du ZnO et ZnO:Eu, des volumes de la maille, des tailles des cristallites, des longueurs (L) de la liaison Zn-O ou Eu-O sont calculées selon les formules établies dans le chapitre II et sont regroupées dans le tableau III.1. Les dimensions des cristallites D_1 , D_2 et D_3 sont calculées respectivement à partir des pics (100), (002) et (101). La valeur D_m représente la taille moyenne.

Tableau III.1. Paramètres structuraux des aérogels élaborés.

Paramètre	a (Å)	c (Å)	D_1	D_2	D_3	D_m (nm)	L (Å)	V (Å ³)	X_c
ZnO	3.2489	5.2044	35	35	29	33	1.8795	47.5643	1.11
ZnO :Eu	3.2531	5.2107	35	38	28	33	1.9626	47.7539	1.36

D'après ce tableau, on constate que les paramètres de maille du ZnO augmentent après l'introduction des atomes d'euprium (pour a et b , il augmente de 3.2489 Å à 3.2531 Å, et pour c , il passe de 5.2044 Å à 5.2107 Å). Ceci est dû à l'occupation des sites des ions Zn^{2+} par les ions Eu^{3+} car le rayon ionique de Eu^{3+} (0.95 Å) est supérieure à celui de Zn^{2+} (0.74 Å). Ceci a pour conséquence, l'augmentation aussi du volume de la maille élémentaire (qui passe de 47.5643 Å³ à 47.7539 Å³) et de la longueur de la liaison Zn-O (qui passe de 1.8795 Å à 1.9626 Å). On constate aussi que la taille moyenne des cristallites après le dopage par des atomes d'euprium reste inchangée (33 nm). Cette invariabilité dans la taille des cristallites indique que le dopage par des ions Eu^{3+} avec la méthode utilisée n'a pas d'effet sur les dimensions des particules. Comme la cristallinité des poudres est sévèrement liée à la largeur à mi-hauteur du pic (002), on remarque que l'introduction des atomes d'euprium dans la maille du ZnO améliore la cristallinité des aérogels élaborés (le degré de cristallinité passe

de 1.11 à 1.36). La cristallinité est bonne lorsque $X_c > 1$ et médiocre lorsque $X_c < 1$. Ceci montre que, même sans dopage, l'aérogel ZnO possède une bonne cristallinité. On peut expliquer cette amélioration par l'occupation des sites vacants du Zn^{2+} (défauts intrinsèques) par les ions Eu^{3+} . Ainsi, le nombre de sites Zn^{2+} vacant diminue et la qualité cristalline augmente.

III.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR ou ATR)

Afin de confirmer la composition chimique des aérogels du ZnO pur et dopé Eu, les poudres élaborées sont caractérisées par spectroscopie infrarouge (FTIR ou ATR) à la température ambiante. Les spectres ATR obtenus des 2 échantillons sont montrés sur la figure III.3. Ils sont caractérisés par de très faibles bandes d'absorption, indiquant que les aérogels sont dotés d'une pureté extrême. Entre 1400 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} , deux bandes d'absorption de faible intensité sont observées aux voisinages de 1460 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} pour ZnO et aux voisinages de 1440 cm^{-1} et 1543 cm^{-1} pour ZnO:Eu. La première bande d'absorption (1580 cm^{-1}) est attribuée à la vibration asymétrique de la liaison $\mu\text{-C=O}$ du zinc monoacétate [69], la seconde (1460 cm^{-1}) est due à la vibration symétrique de la liaison -CH_3 [70]. Ces bandes d'absorption sont décalées après le dopage, respectivement, vers 1440 cm^{-1} et 1543 cm^{-1} avec une légère augmentation de l'intensité. Cependant, la bande large et intense centrée autour de 388 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la liaison Zn-O [71]. On constate une légère augmentation de l'intensité de cette bande et un léger décalage vers les plus grands nombres d'onde après l'introduction des ions Eu^{3+} dans la matrice du ZnO. Les intensités très insignifiantes des signaux observés (à part celui de la liaison Zn-O) confirment que les aérogels élaborés sont d'une grande pureté.

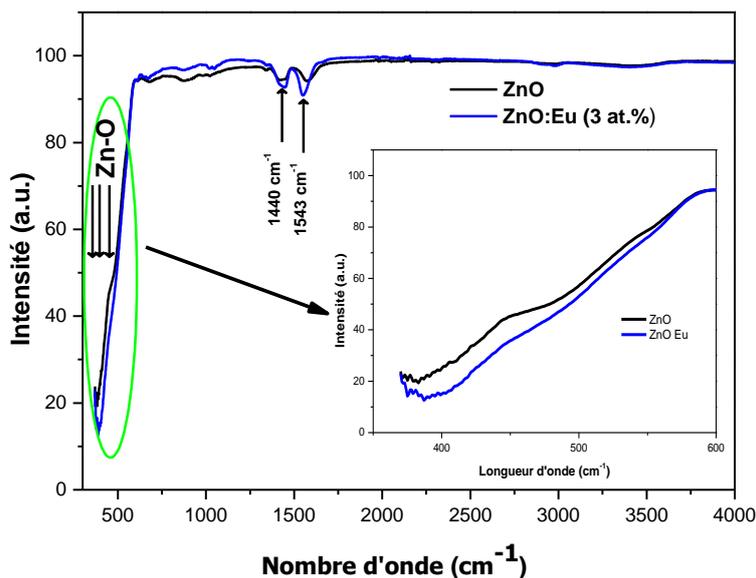


Figure III.3. Spectres ATR des aérogels de ZnO et ZnO:Eu élaborés dans l'isopropanol supercritique. En insertion un zoom sur la bande d'absorption de la liaison Zn-O.

III.4. Spectroscopie UV-Visible (Absorption optique)

Les spectres de l'absorption optique des aérogels de ZnO et ZnO:Eu élaborés dans l'isopropanol supercritique sont présentés sur la figure III.4. Après l'introduction des ions de la terre rare dans la matrice du ZnO, l'intensité de la bande d'absorption augmente, indiquant l'amélioration de la qualité des cristallites comme a été confirmé par les mesures de diffractométrie (DRX). Le seuil d'absorption des cristallites est aussi décalé vers le côté des grandes longueurs d'onde montrant une augmentation de la pente des courbes d'absorption. Le gap optique (E_g), défini comme la différence entre les niveaux d'énergie HOMO (plus haute orbitale moléculaire occupée) et LUMO (plus basse orbitale moléculaire non occupée), correspond à l'énergie minimale de la première transition optique absorbée par le matériau $E_g = (1240/\lambda_0)$; où λ_0 est la valeur de la longueur d'onde obtenue par l'intersection entre la ligne de l'absorption constante dans le visible et la partie linéaire du spectre d'absorption dans la partie UV comme il est montré sur la figure III.4 [72, 73]. Les valeurs du gap optique, estimée par cette méthode, sont 3.11 eV pour ZnO et 3.14 eV pour ZnO:Eu. Ce résultat montre que les ions Eu^{3+} introduits dans le ZnO augmentent le gap optique du semi-conducteur ZnO. Les ions Eu^{3+} libèrent un électron de plus que Zn^{2+} . Ces électrons supplémentaires sont localisés dans la partie inférieure de la bande de conduction. Une fois excité, l'électron dans la bande de valence a besoin d'une énergie plus grande que la largeur de la bande interdite E_g pour passer dans la bande de conduction. C'est ce qu'on appelle l'effet Moss-Burstein[74]. On constate

aussi que le dopage Eu décale la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, ce qui indique une possible utilisation de ces matériaux dans des applications photocatalytiques sous la lumière visible.

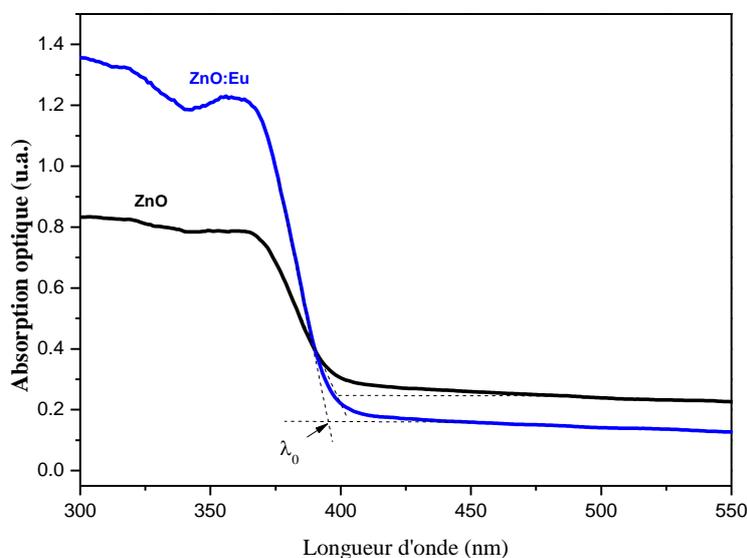


Figure III.4. Spectres UV-Visible des aérogels de ZnO et ZnO:Eu élaborés dans l'isopropanol supercritique.

III.5. Spectroscopie de photoluminescence

Les spectres de photoluminescence enregistrés à la température ambiante des aérogels de ZnO pur et de ZnO dopé Eu élaborés dans les conditions supercritiques de l'isopropanol sont présentés sur la figure III.5. Les spectres des deux échantillons présentent deux larges bandes distinctes dans les parties UV et visible. Pour le ZnO pur, l'émission UV du spectre PL est composée de 2 émissions (bandes) autour de 380nm (3.26 eV) et 387 nm (3.20 eV). La bande centrée à 380 nm est la bande du seuil d'absorption (NBE) du ZnO. L'émission centrée à 387 nm est celle des excitons. Pour le ZnO dopé Eu, les deux bandes précédentes sont devenues moins intenses et l'émission excitonique semble être plus dominante. Aussi, l'émission à 387 nm est décalée vers 388 nm après le dopage. On constate que la différence d'énergie entre la première et la seconde (0.06 eV ou 60 meV) est exactement égale à l'énergie excitonique du ZnO. De point de vue intensité, la bande excitonique est plus intense que celle du gap. L'intensité de l'émission visible du ZnO pur est très faible comparée à celle du ZnO:Eu. Ceci montre que les ions Eu^{3+} intensifient l'émission visible du ZnO élaboré dans l'isopropanol supercritique par la création de nouveaux défauts intrinsèques lorsque les ions Eu^{3+} sont

incorporés dans la matrice du ZnO. Cette large visible émission a pour origine la superposition de plusieurs bandes d'émission liées aux défauts et aux impuretés comme les défauts de surface, défauts interstitiels et les impuretés adsorbées à la surface des particules de ZnO (lacunes d'oxygène (V_O), lacune de zinc (V_{Zn}), oxygène interstitiel (O_i), zinc interstitiel (Zn_i) et oxygène en position anti-site (O_{Zn}))[75]. Ceci veut dire que la concentration en défauts dans l'aérogel dopé est plus importante que celle du pur. Chaque spectre visible est composé de 3 larges bandes centrées aux voisinages de 466 nm (émission bleue), 522 nm (émission verte) et 634 nm (émission rouge). L'émission bleue à 466 nm est due à la transition des électrons du niveau d'énergie de Zn_i vers celui de V_{Zn} et aux défauts de surface des cristallites du ZnO . L'émission verte à 522 nm est habituellement attribuée à la présence de niveaux énergétique liés aux défauts dans la bande interdite comme les lacunes d'oxygène, les lacunes de zinc et lacune du zinc interstitiel [76-78]. Dans notre cas, l'amplification de l'émission verte est due à l'augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène suite à l'introduction des ions Eu^{3+} dans la matrice du ZnO [79]. La large émission rouge à 634 nm est généralement assignée aux lacunes de zinc V_{Zn} [80]. D'après ces observations, on peut déduire que le ZnO pur élaboré dans l'isopropanol est très pauvre en défauts intrinsèque et possède plus d'excitons libres. Par contre, pour l'aérogel dopé, on constate que le dopage europium favorise la création de nouveaux défauts intrinsèques comme les lacunes d'oxygène (émission verte), de défauts surfaciques (émission bleue) et de lacunes de zinc (émission rouge) et, en plus il diminue l'émission excitonique.

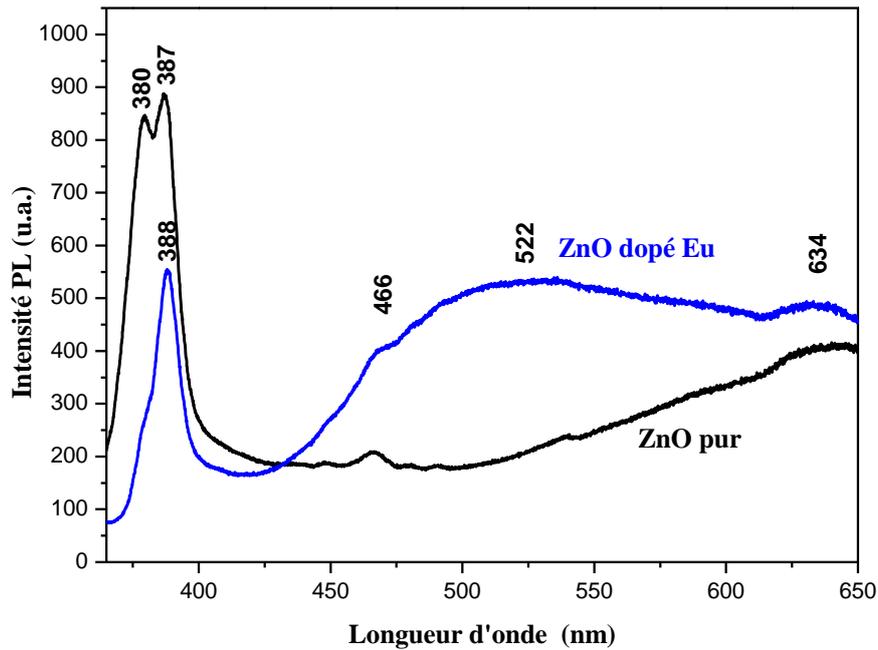


Figure III.5. Spectres de photoluminescence des aérogels de ZnO et ZnO:Eu élaborés dans l'isopropanol supercritique

III.6. Conclusion

Des aérogels de ZnO pur et dopé Eu ont été synthétisés avec succès par la méthode sol-gel associée au séchage dans les conditions supercritiques de l'isopropanol. Les mesures DRX ont révélé que les aérogels obtenus ont une structure polycristalline de type hexagonale wurtzite. Le dopage Eu a amélioré la qualité du cristal et amplifié la maille élémentaire du ZnO après occupation des sites de Zn^{2+} par les ions Eu^{3+} . Les spectres ATR-IR ont montré la grande pureté des aérogels élaborés et que l'intensité de la bande d'absorption liée à la liaison de vibration Zn-O est décalée vers le côté des grands nombres d'onde après le dopage avec la terre rare. Les spectres UV-visible ont montré une forte bande d'absorption, un décalage vers les grandes longueurs d'onde et une augmentation du gap optique du ZnO après le dopage Eu. Les mesures PL ont démontré que le dopage avec les ions Eu^{3+} diminue l'émission UV et augmente celle du visible, indiquant une augmentation de la concentration des défauts intrinsèques comme les lacunes d'oxygène (émission verte), de défauts surfaciques (émission bleue) et de lacunes de zinc (émission rouge) et, en plus il diminue l'émission excitonique.

Conclusion Générale

Le présent travail porte sur l'élaboration et les caractérisations structurale et optique des aérogels du ZnO pur et dopé europium. L'acétate de zinc dihydraté, le méthanol et le nitrate d'euporium ont été utilisés respectivement comme source de métal (Zn), solvant et source de l'élément dopant (Eu). Les aérogels ont été élaborés par le procédé sol-gel suivi d'un séchage dans les conditions supercritiques de l'isopropanol (235 °C, 54 Bars). Le rapport [Eu]/ [Zn] a été fixé à 0.03 pour l'échantillon dopé. Les aérogels ont été ensuite caractérisés sans aucun traitement ultérieur par la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, l'absorption optique et la photoluminescence

Les mesures DRX ont révélé que les aérogels obtenus ont une structure polycristalline de type hexagonale wurtzite. Aucune phase secondaire n'a été détectée dans les diffractogrammes. Ceci montre que les aérogels élaborés sont purs et que les atomes d'euporium sont bien introduit dans la matrice du ZnO. Le dopage Eu a amélioré la qualité du cristal et a augmenté la taille de la maille élémentaire du ZnO après occupation des sites de Zn^{2+} par les ions Eu^{3+} .

Les spectres ATR-IR ont montré la grande pureté des aérogels élaborés et que l'intensité de la bande d'absorption liée à la liaison de vibration Zn-O est décalée vers le côté des grands nombres d'onde après le dopage avec la terre rare.

Les spectres UV-visible ont montré une forte bande d'absorption, un décalage vers les grandes longueurs d'onde et une augmentation du gap optique des cristallites du ZnO après le dopage Eu.

Les mesures PL ont démontré que le dopage avec les ions Eu^{3+} diminue l'émission UV et augmente celle du visible, indiquant une augmentation de la concentration des défauts intrinsèques comme les lacunes d'oxygène (émission verte), de défauts surfaciques (émission bleue) et de lacunes de zinc (émission rouge) et, en plus il diminue l'émission excitonique.

Références bibliographiques

- [1]- Z. Sofiani, thèse de doctorat, Université d'Angers - Université d'Ibn Tofail (2007).
- [2] A. Maldonado, S. Tirado-Guerra, J.M. Cázares, et al. *Thin Solid Films*, 518, 1815, (2010).
- [3] E. Fortunato, A. Goncalves, A. Marques, et al. *Surface and Coatings Technology*, 180, 20, (2004).
- [4] M. Dehimi, T. Touam, A. Chelouche, et al. *Advances in Condensed Matter Physics*, vol. 2015, Article ID 740208, 10 pages, (2015).
- [5] A. Aksas, *Elaboration des nanocristaux semiconducteurs et étude de leurs propriétés Structurales et optiques*, Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, (2011)
- [6]Z. Fan et al., *Appl. Phys. Lett.* 85, 5923 (2004)
- [7] Y. Zhang et al. *Appl. Surf. Sci.* 242, 212 (2005)
- [8] F-G. Kuang, Xiao-Yu Kuang, Shu-Ying Kang, Ming-Min Zhong, Xiao-Wei Sun, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31 (2015) 700-708
- [9]Ozgur, U and all; A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics*, 98(4), pp.041301–103, (2005).
- [10] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université, Montpellier II, France, (2002).
- [11] J. L. Deschanvres, B. Bochu et J. C. Joubert, *J. Phy. I. III France* 4, 1243-1251(1994).
- [12] Z.Li, X. Huang, J. Liu, Y. Li, G. Li. "Morphology control and transition of ZnO nanorod arrays by a simple hydrothermal method." *Materials Letters* 62 (10-11) (2008)1503-1506.
- [13] J-Y. Kim, J. W. Cho, S. H. Kim. "The characteristic of the ZnO nanowire morphology grown by the hydrothermal method on various surface-treated seed layers." *Materials Letters* 65 (8) (2011) 1161-1164.
- [14] X.Chen, Z. Zhou, K. Wang, X. Fan, S. Hu, Y. Wang, Y. Huang. "Ferromagnetism in Fe-doped tetra-needle like ZnO whiskers." *Materials Research Bulletin* 44 (4) (2009) 799-802.
- [15] D. Djouadi, A. Aksas, A. Chelouche. "Élaboration et Caractérisations structurale et optique des Nanocristallites toriques de ZnO." *Annales de Chimie - Science des Matériaux* 35 (5) (2010) 255–260.

- [16] N.G.N. Angwafor, D.J. Riler. "Synthesis of ZnO nanorod/nanotube arrays formed by hydrothermal growth at a constant zinc ion concentration." *Physical Status Solidi A* 205 (2008) 2351–2354
- [17] Chih-Hsin Cheng, Johannes Lehmann, Janice E. Thies, Sarah D. Burton, Mark H. Engelhard. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Organic Geochemistry* 37 (2006) 1477–1488
- [18] S. Muthukumaran, R. Gopalakrishnan. "Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method." *Optical Materials* 34 (11) (2012) 1946-1953.
- [19] K. L. Foo, M. Kashif, U. Hashim, W.W. Liu. "Effect of different solvents on the structural and optical properties of zinc oxide thin films for optoelectronic applications." *Ceramics International* 40 (1) (2014) 753-761.
- [20] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D.R. Tallant, *Applied of Physics Letters* 68 (1996) 403.
- [21] H. Morkoç, and Ü. Özgür, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2009).
- [22] D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, *Physical Review B* 52 (1995) 14316.
- [23] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press(1975).
- [24] N. W. Emanetoglu, C. Gorla, Y. Liu, S. Liang and Y. Lu, *Mater. Sci. Semicond. Process* (1999) 2 p.247
- [25] J. Kumar Behera, *Synthesis and Characterization of ZnO nano-particles*, National institute of technology India, 2010.
- [26] B. Cao, W. Cai, H. Zeng, G.Duan. "Morphology evolution and photoluminescence properties of ZnO films electrochemically deposited on conductive glass substrates." *Journal of Applied Physics* 99 (7) (2006).
- [27] Barret C.S., Massalski T.B." *Structures of Metals: Crystallographic Methods.*" Principles and Data; Pergamon Press: Oxford, UK, 1980.
- [28] M. Rezapour, N. Talebian."Comparison of structural, optical properties and photocatalytic activity of ZnO with different morphologies: Effect of synthesis methods and reaction media." *Materials Chemistry and Physics* 129 (1-2) (2011) 249-255.

- [29] D.I. Rusu, G.G. Rusu, D. Luca. "Structural characteristics and optical properties of thermally oxidized zinc films." *Acta Physica Polonica A* 119 (2011) 850–856.
- [30] M. Birkholz . "Thin Film Analysis by X-ray Scattering" Wiley-VCH VerlagGmb H and Co , 2006.
- [31] S. Muthukumaran, R. Gopalakrishnan. "Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method." *Optical Materials* 34 (11) (2012) 1946
- [32] K.S. Babu, A. R. Reddy, C. Sujatha, K. V. Reddy, A. N. Mallika . "Synthesis and optical characterization of porous ZnO." *Journal of Advanced Ceramics* 2 (3) (2013) 260-265.
- [33] Wang, Zhong Lin. "Nanostructures of zinc oxide." *Materials today* 7.6 (2004): 26-33.
- [34] Djuricic et Leung, Y. H., Optical properties of ZnO nanostructures, *Small*, 2(8-9), pp. 944–961, (2006).
- [35]. Fouad Kermiche, Adel Taabouche, Faouzi Hanini, Sarah Menakh, Abderrahmane Bouabellou, Yacine Bouachiba, TaharKerdja, Chawki Benazzouz, Chawki Benazzouz, Mohamed Bouafia and Saad Amara, *International Journal of Nanoparticles*, 6, 93 – 102, 2013
- [36] W. Blanc, Luminescence properties of rare earth ions doped in insulating nanoparticles embedded in glassy hosts, in *from glass to crystal: Nucleation, growth and phase separation: from research to applications*, D. R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, and L. Montagne, Editors, EDP Sciences: France, p. 433-449, 2017.
- [37] J. H. Van Vleck, The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids. *Journal of Physical Chemistry*. 41(1):p. 67-80, 1937. DOI:10.1021/j150379a006.
- [38] B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, ed. B. G. Wybourne. Interscience Publishers. New York, 236, 1965.
- [39] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, ed. G. Blasse and B. C. Grabmaier. Springer. Verlag, 242, 1994.
- [40] B. G. Wybourne and L. Smentek, *Optical Spectroscopy of Lanthanides: Magnetic and Hyperfine Interactions*, ed. B. G. Wybourne and L. Smentek. CRC Press 356, 2007.

- [41] J-C. G. Bünzli and C. Piguet, Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chemical Society Reviews*. 34(12): p. 1048-1077 2005. DOI:10.1039/B406082M.
- [42] S. Karamat, R.S. Rawat, P. Lee, T.L. Tan, R.V. Ramanujan, *Progress in Natural Science: Materials International*, 24 (2014) 142-149
- [43] S. Wei, J. Lian, H. Wu, *Materials Characterization* 61 ,1239 – 1244 ,2010.
- [44] S. Rani, P. Suri, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, *Solar Energy Materials et Solar Cells* 92 ,1639–1645,2008.
- [45] H. Mahdhi 1, Z. Ben Ayadi 1, J. L. Gauffier 2, K. Djessas 3 and S. Alaya , Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopée au Gallium pour une application photovoltaïque, 16^{èmes} Journées Internationales de Thermique, Marrakech (Maroc), du 13 au 15 Novembre, 2013.
- [46] Z. BenAyadi, L. El Mir, K. Djessas , S. Alaya , *Thin Solid Films* 517 6305– 6309, 2009.
- [47] Djouadi, D., M. Meddouri, A. Chelouche, L. Hammiche and A. Aksas. "Structural and morphological characterizations of ZnO nanopowder synthesized by hydrothermal route using inorganic reactants." *Journal of Semiconductors* 35 (12) (2014).
- [48] B. Cao, W. Cai, G. Duan, Y. Li, Q. Zhao, Dapeng Yu. "A template-free electrochemical deposition route to ZnO nanoneedle arrays and their optical and field emission properties." *Nanotechnology* 16 (2005) 2567
- [49] M. Kumar, J. P. Kar, I-S. Kim, S-Y. Choi, J-M. Myoung. "Growth of P-type ZnO thin film on n-type silicon substrate and its application as hybrid homojunction." *Current Applied Physics* 11 (2011) 65-69.
- [50] J. H. Choi, H. Tabata, T. Kawai. "Initial preferred growth in zinc oxide thin films on Si and amorphous substrates by a pulsed laser deposition." *Journal of Crystal Growth* 226 (2001) 493-500.
- [51] S. Lemlikchi, S. Abdelli -Messaci, S. Lafane, T. Kerdja, A. Guittoum, M. Saad . "Study of structural and optical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition." *Applied Surface Science* 256 (2010) 5650-5655.
- [52] T. Sato, K. Miura, N. Ishino, Y. Ohteram, T. Tamamura et S. Kawakami. Photonic crystals for the visible range fabricated by autocloning technique and their application. *Optical and Quantum Electronics*, 34(1-3) (2002), 63-70
- [53] S. Sakka, K. Kamiya, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 48 (1982) 31-46

- [54] Y. Sugawara, M. Takeuchi, A simple and rapid method for determining cell survival in the cryopreserved shoot apex using luciferin–luciferase ATP assay, *Plant Sci.*, vol. 130, issue 1, p. 107-112, 1997.
- [55] J.C. Stockert, A. Blázquez-Castro, M. Cañete, R.W. Horobin, Á. Villanueva, MTT assay for cell viability: Intracellular localization of the formazan product is in lipid droplets, *Acta Histochem.*, vol. 114, issue 8, p. 785-796, 2012.
- [56] A. Balamurugan, G. Balossier, S. Kannan, J. Michel, A.H.S. Rebelo, J.M.F. Ferreira, Development and in vitro characterization of sol–gel derived CaO–P₂O₅–SiO₂–ZnO bioglass, *Acta Biomaterialia*, vol 3, issue 2, p. 255-262, 2007.
- [57] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The properties of gases and liquids*, Fourth edition, McGraw-Hill, 1987, 656-732.
- [58] J. Phalippou, T. Woignier, M. Prassas, Glasses from aerogels- Part1: The synthesis of monolithic silica aerogels. *Journal of Materials Science*, 1990, 25, 3111-3117.
- [59] G.W. Scherer, Stress development during supercritical drying, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, 145, 33-40.
- [60] G.W. Scherer, Stress in aerogel during depressurization of autoclave: I. Theory, *J. of Sol-Gel Science and Technology*, 3, 1994, 127-139.
- [61] T. Woignier, G.W. Scherer, Stress in aerogel during depressurization of autoclave : II. Silica gels, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 3, 1994, 141-150.
- [62] T. Woignier, Contribution à l'obtention de verres par la voie des gels, Thèse de fin D'étude, université des Sciences et Technologique du Languedoc, Montpellier, France, 1984.
- [63] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The properties of gases and liquids*, Fourth edition, McGraw-Hill, 1987, 656-732.
- [64] W. H. Bragg and W. L. Bragg, The Reflection of X-rays by Crystals, *Proc. R. Soc. Lond.* A88(1913) (605), pp. 428–438 using PEG template." *Materials Letters* 59 (28) (2005).
- [65] P. Scherrer, *Göttinger Nachr* 2 (1918) 98.
- [66] C. M. Lampert. "Heat mirror coatings for energy conserving windows." *Solar Energy Material* 6 (1981)1-41.
- [67] Barrett C, Massalski T (1980) *Structure of Metals: Crystallographic Methods. Principles And Data*
- [68] Browning. D. R. *Méthodes spectroscopiques*, Edition Masson et Cie, Paris, (1974).

- [69] Y. Wang, C. Wöll, IR spectroscopic investigations of chemical and photochemical reactions on metal oxides: bridging the materials gap, *Chemical Society Reviews* 46(7) (2017) 1875-1932.
- [70] X.-F. Wen, K. Wang, P.-H. Pi, J.-X. Yang, Z.-Q. Cai, L.-j. Zhang, Y. Qian, Z.-R. Yang, D.-f. Zheng, J. Cheng, Organic–inorganic hybrid superhydrophobic surfaces using methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane sol–gel derived materials in emulsion, *Applied surface science* 258(3) (2011) 991-998.
- [71] G. Srinet, R. Kumar, V. Sajal, Effects of Ni doping on structural, optical and dielectric properties of ZnO, *Ceramics International* 39(7) (2013) 7557-7561.
- [72] R.N. Aljawfi, M.J. Alam, F. Rahman, S. Ahmad, A. Shahee, S. Kumar, Impact of annealing on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles and tracing the formation of clusters via DFT calculation, *Arabian Journal of Chemistry* 13(1) (2020) 2207-2218.
- [73] Y.-C. Hung, J.-C. Jiang, C.-Y. Chao, W.-F. Su, S.-T. Lin, Theoretical Study on the Correlation between Band Gap, Bandwidth, and Oscillator Strength in Fluorene-Based Donor– Acceptor Conjugated Copolymers, *The Journal of Physical Chemistry B* 113(24) (2009) 8268-8277.
- [74] S. Al Rifai, B. Kulnitskiy, Microstructural and optical properties of europium-doped zinc oxide nanowires, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74(12) (2013) 1733-1738.
- [75] V. Singh, D. Das, C. Rath, Studies on intrinsic defects related to Zn vacancy in ZnO nanoparticles, *Materials Research Bulletin* 48(2) (2013) 682-686.
- [76] N. Sinha, G. Ray, S. Bhandari, S. Godara, B. Kumar, Synthesis and enhanced properties of cerium doped ZnO nanorods, *Ceramics International* 40(8) (2014) 12337-12342.
- [77] Y.-I. Jung, B.-Y. Noh, Y.-S. Lee, S.-H. Baek, J.H. Kim, I.-K. Park, Visible emission from Ce-doped ZnO nanorods grown by hydrothermal method without a post thermal annealing process, *Nanoscale research letters* 7(1) (2012) 1-5.
- [78] S.-Y. Kuo, W.-C. Chen, F.-I. Lai, C.-P. Cheng, H.-C. Kuo, S.-C. Wang, W.-F. Hsieh, Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films, *Journal of Crystal Growth* 287(1) (2006) 78-84.
- [79] J. Lang, Q. Han, J. Yang, C. Li, X. Li, L. Yang, Y. Zhang, M. Gao, D. Wang, J. Cao, Fabrication and optical properties of Ce-doped ZnO nanorods, *Journal of applied physics* 107(7) (2010) 074302.

[80] M. Willander, O. Nur, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano, I. Hussain, Zinc oxide nanorods/polymer hybrid heterojunctions for white light emitting diodes, *Journal of Physics D: Applied Physics* 44(22) (2011) 224017.

Résumé

Ce travail porte sur les caractérisations structurale et optique des aérogels du ZnO pur et dopé europium élaborés dans l'isopropanol supercritique (235 °C, 54 bars) à partir de l'acétate de zinc dihydraté, le méthanol et les nitrates d'europium hexahydratés. La concentration atomique en europium est de 3%. Les aérogels ont été caractérisés par la DRX, la spectroscopie infrarouge, l'absorption optique et la photoluminescence. La diffractométrie a révélé une structure polycristalline de type hexagonale wurtzite. L'introduction des atomes d'europium dans la matrice du ZnO a amélioré la qualité des cristallites et a augmenté les paramètres structuraux après l'occupation des sites de Zn^{2+} par les ions Eu^{3+} . Les spectres ATR-IR ont montré une grande pureté des aérogels élaborés et un décalage de la bande d'absorption liée à la liaison Zn-O vers le côté des grands nombres d'onde après le dopage. Les spectres UV-visible ont montré une forte bande d'absorption et une augmentation du gap optique après le dopage Eu. Les spectres PL ont montré que les ions Eu^{3+} introduits dans la matrice du ZnO diminuent l'émission UV et augmentent celle du visible, indiquant une augmentation de la concentration des défauts intrinsèques comme les lacunes d'oxygène (émission verte), de défauts surfaciques (émission bleue) et de lacunes de zinc (émission rouge) et, en plus ils diminuent l'émission excitonique.

Abstract

This work focuses on the structural and optical characterizations of pure and europium-doped ZnO aerogels elaborated in supercritical isopropanol (235 °C, 54 bars) from zinc acetate dihydrate, methanol and europium nitrates hexahydrates. The atomic concentration of europium is 3%. The aerogels were characterized by XRD, infrared spectroscopy, optical absorption and photoluminescence. XRD measurements revealed a polycrystalline structure type hexagonal wurtzite. The introduction of europium atoms into ZnO cell improved the quality of the crystallites and increased the structural parameters after the occupation of Zn^{2+} sites by Eu^{3+} ions. ATR-IR spectra showed high purity of elaborated the aerogels and a shift of the absorption band assigned to the Zn-O bond towards the large wavenumbers side after doping. UV-visible spectra showed a strong absorption band and an increase in the optical gap after Eu doping. PL spectra showed that the Eu^{3+} ions introduced into the ZnO matrix decrease UV emission and increase the visible one, indicating an increase in the concentration of intrinsic defects such as oxygen vacancies (green emission), surface defects (blue emission) and zinc vacancies (red emission) and, in addition, they decrease the exciton emission.

