



## Mémoire de Master

Présenté par :

- BENNACER AIMAD
- MEBARKOU RAMDHAN

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

*Spécialité : Chimie des matériaux*

**Thème :**

**Synthèse de nanostructures de ZnO : effet de codopage Al-Eu  
(Aluminium – europium) sur les propriétés structurales et optiques**

**Soutenu le :**

**Devant le jury composé de :**

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M <sup>r</sup> Sifaoui Hocine	Chimie	Président
M <sup>me</sup> Meddouri Malaaz	Chimie	Examinatrice
M <sup>r</sup> Djouadi Djamel	Technologie	Encadrant

**2022-2023**

# Remerciement

Le présent travail a été effectué à l'université de Bejaia, faculté des sciences exactes Département de Chimie.

Avant tout, nous remercions ALLAH qui a illuminé notre chemin et qui nous a armé de courage pour achever nos études, le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donnés durant toutes ces longues années.

On tient à exprimer notre profonde gratitude à toutes les personnes qui nous ont soutenues tout au long de la réalisation de ce mémoire. Leur contribution précieuse et leur soutien indéfectible ont été essentiels pour mener à bien ce travail de recherche.

Tout d'abord, on souhaite remercier notre directeur de mémoire, **Djouadi Djamel**, pour ses conseils éclairés, son expertise et sa disponibilité tout au long de ce projet. Sa guidance nous a permis d'approfondir notre réflexion et de développer nos compétences en recherche. Nous le remercions pour sa confiance, ses conseils et les efforts qu'il a déployés.

Nos remercions aussi PATC-CRAPC Tipaza, Bejaia pour nous avoir permis d'effectuer des analyses sur nous échantillons au sein de leur établissement.

On tient également à exprimer notre reconnaissance envers les membres du jury qui ont accepté de consacrer leur temps et leur expertise à évaluer ce travail.

Nous les remercions également pour leur confiance, leurs conseils et les efforts qu'ils ont déployés.

## Dédicaces

A ma mère

A celle qui m'a mis au monde, qui a été toujours là pour moi, qui a été ma consolatrice, mon réconfort, ma meilleure amie, tu es la seule personne au monde qui ne me laissera jamais tomber. Quoi que je dise ou que je fasse, je ne te remercierai jamais assez pour tout ce que tu m'as fait.

A mon père

A la personne qui m'a accordé toute sa confiance, son soutien, son réconfort, qui a été mon épaule solide .je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tout ce que tu m'as fait, pour tous les efforts que tu as fait pour nous voir grandir. Que DIEU te garde pour nous.

A Mon frère Massinissa **et** mes sœurs Nora, Siham et Kenza

A toute ma famille

A tout mes amis et à mes camarades de ma promo Chimie des matériaux et Chimie Analytique

A tout ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

***AIMAD***

## Dédicaces

A ma mère

A celle qui m'a mis au monde, qui a été toujours là pour moi, qui a été ma consolatrice, mon réconfort, ma meilleure amie, tu es la seule personne au monde qui ne me laissera jamais tomber. Quoi que je dise ou que je fasse, je ne te remercierai jamais assez pour tout ce que tu m'as fait.

A mon père

A la personne qui m'a accordé toute sa confiance, son soutien, son réconfort, qui a été mon épaule solide .je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tout ce que tu m'as fait, pour tous les efforts que tu as fait pour nous voir grandir. Que DIEU te garde pour nous.

A Mes frères abdel Aziz, el hadi, walid et làamri **et** mes sœurs djazia, nassima et tassaadit

A toute ma famille

A tous mes amis et à mes camarades de ma promo Chimie des matériaux et Chimie Analytique

A tout mes collègues de l'Epsp d'elkseur

A tout ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

***Ramdhan***

# Sommaire

## Liste des figures

## Liste des tableaux

## Liste des abréviations

Introduction générale .....1

### chapitre I L'oxyde de zinc et ses principales propriétés

I.1. Introduction .....3

I.2. Propriétés de l'oxyde de zinc .....3

I.2.1. Propriétés chimiques .....3

I.2.2. Propriétés physiques .....4

I.2.3. Propriétés cristallographiques .....5

I.2.4. Propriétés électriques .....7

I.2.5. Propriétés piézoélectriques .....8

I.2.6. Propriétés électroniques .....8

I.2.7. Propriétés optiques .....9

I.2.8. Propriétés photocatalytiques .....10

I.3. Nanostructures de ZnO .....11

I.4. Applications du ZnO .....12

I.5. Aluminium .....13

I.6. Europium .....15

### Références bibliographiques

### Chapitre II Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation

II.1. Introduction .....17

II.2. Méthode Sol-Gel .....17

II.2.1 Historique et domaines d'application .....17

II.2.2 Voies du procédé Sol-Gel .....18

II.2.3 La transition sol-gel .....20

II.2.4 Avantage et inconvénients de la technique sol-gel .....21

II.3. Élaboration des poudres ZnO dopé Al et co-dopé (Al : Eu) .....	21
II.4. Protocole expérimental suivi .....	24
II.4.1. Synthèse du ZnO dopé Al (3%) .....	24
II.4.2. Synthèse du ZnO dopé Al (3%) et co-dopé Eu (0,5 % at. et 1%at.) : .....	25
II.4.3 Variations de la température de chauffage du four et la pression .....	25
II.5 Techniques de caractérisation .....	27
II.5.1 Diffraction des rayons X (DRX) .....	27
II.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	29
II.5.3. Réflectance totale atténuée (ATR) .....	31
II.5.4 Spectroscopie UV-visible.....	31
II.5.5 Microscope électronique à balayage (MEB).....	33
II.5.6 La photoluminescence.....	34

#### Références bibliographiques

### **Chapitre III Résultats, discussions et interprétations**

III.1 Introduction.....	35
III.2 Propriétés structurales.....	35
III.3. Propriétés infrarouges .....	38
III.4. Propriétés morphologiques .....	40
III.5. Propriétés optiques.....	42
III.6. Propriétés de luminescence.....	44

#### Références bibliographiques

Conclusion générale.....	46
--------------------------	----

#### Résumé

# Liste des figures

<b>Figure I. 1 :</b> Représentation des 3 structures cristallines du ZnO : hexagonal wurtzite(a), cubique zinc blende (b) et cubique rock-Salt(c). Les grandes sphères grises représentent les atomes de zinc et les petites sphères noires représentent les atomes d'oxygène).....	5
<b>Figure I. 2 :</b> Structure hexagonale de ZnO .....	6
<b>Figure I. 3:</b> Structure de bandes du ZnO .....	9
<b>Figure I. 4 :</b> Différentes morphologies des nanostructures de ZnO obtenues par évaporation thermique de poudres . .....	12
<b>Figure I. 5 :</b> Europium sous forme de lingot pur à 99,998 % .....	15
<b>Figure II. 1 :</b> Les voies colloïdale et polymérique du procédé sol-gel .....	19
<b>Figure II. 2:</b> Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel (tg correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte) .....	21
<b>Figure II. 3 :</b> Balance analytique utilisée.....	23
<b>Figure II. 4 :</b> Agitateur magnétique utilisé.....	23
<b>Figure II. 5 :</b> Etuve utilisée .....	24
<b>Figure II. 6 :</b> Autoclave utilisé.....	24
<b>Figure II. 7 :</b> Variations des paramètres P et T dans l'autoclave : T=f(t), P= f(t) et P= f(T).....	26
<b>Figure II. 8 :</b> la Famille de plans cristallins en condition de Bragg.....	28
<b>Figure II. 9 :</b> Diffractomètre PANalytical Empyrean utilisé.....	28
<b>Figure II. 10 :</b> Spectromètre de type IRAffinity-1 SCHIMADZU. ....	30
<b>Figure II. 11 :</b> Spectromètre ATR utilisé.....	31
<b>Figure II. 12 :</b> Spectrophotomètre UV-visible utilisé.....	32
<b>Figure II. 13 :</b> MEB QUANTA 250 utilisé.....	33
<b>Figure II. 14 :</b> Spectromètre de photoluminescence. ....	34
<b>Figure III. 1:</b> Diffractogrammes bruts des nanostructures élaborées de ZnO.....	36
<b>Figure III. 2 :</b> Fiche standard JCPDS N° 36-1451 .....	36
<b>Figure III. 3 :</b> Diffractogrammes des pics les plus intenses des nanostructures élaborées .....	37
<b>Figure III. 4 :</b> Spectres FTIR des nanostructures élaborées.....	39
<b>Figure III. 5 :</b> Spectres ATR des nanostructures élaborées .....	40
<b>Figure III. 6 :</b> Images MEB des nanostructures élaborées. ....	41
<b>Figure III. 7 :</b> Spectres de réflectance diffuse (DRS) des nanostructures élaborées. ....	42
<b>Figure III.8:</b> Les tracés entiers des fonctions de $F(R) (hv)^2 = f(hv)$ (a) et estimation des gaps optiques (b).....	43
<b>Figure III. 9 :</b> Spectres de photoluminescence des nanostructures élaborées. ....	45

# Liste des tableaux

<b>Tableau I. 1</b> : Les propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale .....	4
<b>Tableau I. 2</b> : Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO .....	7
<b>Tableau I. 3</b> : Quelques propriétés électriques du ZnO .....	8
<b>Tableau I. 4</b> : quelques propriétés optiques de ZnO .....	10
<b>Tableau I. 5</b> : Propriétés de l'Aluminium .....	14
<b>Tableau I. 6</b> : Caractéristiques de l'euporium .....	16
<b>Tableau II. 1</b> : Propriétés physiques et chimiques des différents précurseurs chimiques utilisés .....	22
<b>Tableau II. 2</b> : Variation de T (°C) et P (Bars) en fonction de temps t (mn). .....	26
<b>Tableau III. 1</b> : Paramètres structuraux et taille des cristallites.....	37

## Abréviation

<b>Al</b>	Aluminium
<b>ATR</b>	La réflectance totale atténuée
<b>AZO</b>	oxyde de zinc dopé avec l'Aluminium
<b>D</b>	Taille des grains
<b>DRX</b>	Analyse par diffraction de rayons X
<b>DRS</b>	spectre de réflectance
<b><math>d_{hkl}</math></b>	La distance inter-réticulaire
<b>Eu</b>	Europium
<b>Eg</b>	Energie du gap
<b>FTIR</b>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<b>h</b>	constant de D
<b>L</b>	La longueur de liaison
<b>MEB</b>	Observations et analyses par microscopie électronique à balayage
<b>n</b>	L'ordre de diffraction
<b>PL</b>	la spectroscopie photos luminescence
<b>V</b>	Le volume de la maille
<b>UV</b>	La spectroscopie UV-visible
<b>ZnO</b>	Oxyde de Zinc
<b><math>\alpha</math></b>	Le coefficient d'absorption
<b><math>\beta</math></b>	La largeur à mi-hauteur exprimée en radians.
<b><math>\lambda</math></b>	La longueur d'onde

# **Introduction Générale**

## Introduction générale

Les nanocristallites sont des particules cristallisées de taille inférieure à 100 nm, qui peuvent être naturelles ou artificielles et possèdent généralement des propriétés spécifiques différentes du matériau massif. L'oxyde de zinc (ZnO) pur ou dopé avec d'autres atomes a attiré l'attention de beaucoup de chercheurs et d'industriels en raison de ses propriétés très intéressantes. Le ZnO est un semi-conducteur transparent de type II-VI avec une grande bande interdite directe à température ambiante de 3,37 eV et une conductivité naturelle de type n, ainsi qu'une énergie de liaison excitonique de 60 meV [1]. Ses propriétés notables incluent sa largeur, sa non-toxicité et son abondance sur Terre, ce qui en fait un candidat idéal pour être utilisé comme contact électrique transparent pour les cellules solaires [2]. Ce matériau est d'une grande importance dans le domaine de l'optoélectronique et de la photovoltaïque, et peut être utilisé dans différents domaines scientifiques et industriels tels que les transducteurs piézoélectriques, les guides d'onde, les détecteurs de gaz, les électrodes transparentes conductrices et les varistors [3].

Le dopage est une technique qui consiste à incorporer des impuretés dans la structure d'un semi-conducteur pour améliorer ses propriétés. Cette méthode permet de modifier la largeur de la bande interdite du semi-conducteur, ce qui rend plus facile l'excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Grâce au dopage, il est possible de moduler le gap des semi-conducteurs, ce qui peut ouvrir la voie à de nouvelles applications technologiques. Ces propriétés varient aussi en fonction de la méthode utilisée pour la synthèse et le dopage.

Notre travail a pour but de synthétiser et de doper des nanostructures de ZnO avec des atomes métalliques (Al) en utilisant le procédé sol-gel associé à un séchage dans des conditions supercritiques d'éthanol. De plus, nous avons ajouté une terre rare (Europium) pour voir l'effet du codopage sur les propriétés physico-chimiques des échantillons d'AZO (ZnO dopé Al) que nous avons élaborés.

Notre mémoire est composé d'une introduction générale, trois chapitres et une conclusion générale. Chaque chapitre se termine par une liste de références bibliographiques consultées.

Le premier chapitre traite des généralités sur l'oxyde de zinc, y compris une vue d'ensemble de ses propriétés cristallines, optiques, électriques, chimiques, piézoélectriques, électroniques,

physiques et photocatalytiques, ainsi que ses principales applications dans les domaines technologiques.

Le deuxième chapitre explique en détail la méthode de synthèse utilisée, à savoir la voie sol-gel, et décrit le protocole suivi pour élaborer des solutions métallo-organiques pour obtenir les nanostructures de ZnO :Al (3%), ZnO :Al(3%) :Eu(0,5%) et ZnO :Al(3%) :Eu(1%) . Nous présentons également les différentes techniques structurales et optiques utilisées pour caractériser nos échantillons.

Dans le troisième chapitre, nous regroupons, discutons et interprétons les résultats expérimentaux concernant l'influence du codopage europium sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques des nanostructures AZO élaborées.

Enfin, nous clôturons notre travail par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus par cette étude.

### Références bibliographiques

- [1] J. Theerthagiri, S. Salla, R. Senthil, P. Nithyadharseni, A. Madankumar, P. Arunachalam, T. Maiyalagan, and H.-S. Kim, "A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications," *Nanotechnology*, vol. 30, p. 392001, 2019.
- [2] S. Raha and M. Ahmaruzzaman, "ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives," *Nanoscale Advances*, vol. 4, pp. 1868-1925, 2022.
- [3] S. Shahzad, S. Javed, and M. Usman, "A review on synthesis and optoelectronic applications of nanostructured ZnO," *Frontiers in Materials*, vol. 8, p. 613825, 2021.

# **Chapitre I**

## **L'oxyde de zinc et ses principales propriétés**

# L'oxyde de zinc et ses principales propriétés

## I.1. Introduction

Le ZnO, également appelé zincite, est un composé inorganique qui se présente communément sous forme cristalline en tant que poudre blanche. Bien qu'il soit difficilement soluble dans l'eau, il est largement utilisé pour diverses applications industrielles.

La plupart des oxydes de zinc disponibles dans le commerce sont produits artificiellement. Ce composé a de nombreuses propriétés avantageuses, y compris une grande mobilité des électrons, une bonne transparence, une large bande interdite pour la semi-conductivité ainsi qu'une luminescence élevée à température ambiante. Ces caractéristiques en font un matériau très recherché pour diverses applications industrielles.

Le premier chapitre se concentre sur une présentation générale de l'oxyde de zinc, avec un examen attentif de ses propriétés fondamentales. Nous allons nous intéresser à différents aspects tels que sa structure cristallographique, ses caractéristiques physico-chimiques, électriques et optiques afin de mieux comprendre ce composé inorganique important.

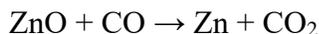
## I.2. Propriétés de l'oxyde de zinc

### I.2.1. Propriétés chimiques

- a) Le composé ZnO peut être obtenu à partir d'un minerai connu sous le nom de minerai de zinc ou bien sous forme de poudre blanche appelée blanc de zinc. En raison de la présence d'impuretés de manganèse, cette poudre peut généralement avoir une teinte orange ou rouge [1].
- b) Le ZnO cristallin présente une propriété thermochromique, ce qui signifie qu'il subit un changement de couleur lorsqu'il est chauffé. Il passe du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé et redevient blanc lorsqu'il refroidit. Cette variation de couleur est provoquée par une faible perte en oxygène à des températures élevées, bien que cette perte soit très minime [2].
- c) L'oxyde de zinc possède des propriétés amphotères, ce qui signifie qu'il peut réagir avec des acides et des alcalis. Si on le fait réagir avec un acide, il va former un

composé appelé sulfate de zinc. En revanche, s'il est mis en contact avec un alcali, il va plutôt réagir pour former un zincate.

- d) À une température d'environ 1975°C, le ZnO se désintègre en produisant de la vapeur de zinc et de l'oxygène, ce qui démontre sa grande stabilité.
- e) La réaction suivante est très importante en pyrométallurgie du zinc :



- f) L'oxyde de zinc commercialisé présente une faible hydrosolubilité mesurée à 0,005 g/L. Par ailleurs, il a la capacité d'absorber la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone de l'air. Cette propriété conduit à la formation d'un carbonate de zinc basique.

### I.2.2. Propriétés physiques

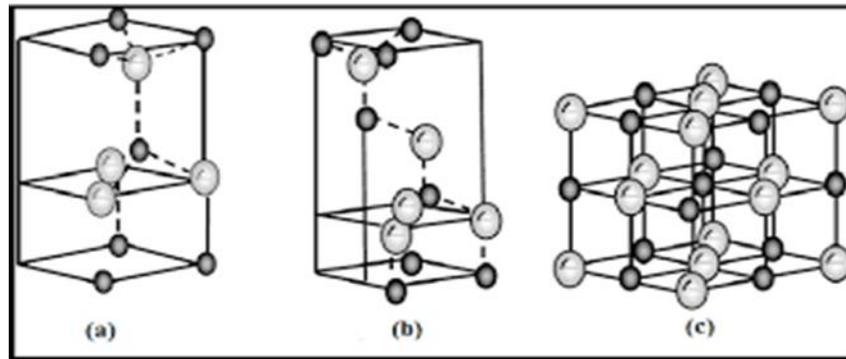
Les propriétés physiques générales de l'oxyde de zinc à structure hexagonale sont regroupées dans le tableau I.1.

**Tableau I. 1** : Les propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale [3].

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K	
$a_0$	0,325 nm
$c_0$	0,521 nm
$c_0/a_0$	1,602(1,633 pour la structure hexagonale idéale)
Masse volumique	5,606 g.cm <sup>-3</sup>
Phase stable à 300 K	Wurtzite
Point de fusion	1975° C
Conductivité thermique	1-1,2 W. m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Coefficient d'expansion linéaire (/°C)	$a_0 : 6,5 \cdot 10^{-6}$ , $c_0 : 3,0 \cdot 10^{-6}$
Constante diélectrique statique	8,656
Indice de réfraction	2,008-2,029
Énergie de la bande interdite (gap)	3,37 eV
Concentration de porteurs intrinsèques	$< 10^{16}$ cm <sup>-3</sup>
Énergie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0,24 $m_0$
Mobilité Hall des électrons à 300 K pour une conductivité de type n faible	200 cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
Masse effective du trou	0,59 $m_0$
Mobilité de Hall des trous à 300 K pour une conductivité de type p faible	5-50 cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>

### I.2.3. Propriétés cristallographiques

A des températures et pressions normales, le ZnO se cristallise en trois structures cristallographiques différentes : Würtzite (structure hexagonale), Blende (structure cubique) et Rock Salt (structure NaCl). La structure Würtzite est la plus stable thermodynamiquement à température ambiante, tandis que la structure Blende apparaît lorsque le ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. La structure Rock Salt peut être obtenue lorsqu'une pression hydrostatique de 10-15 GPa est appliquée à la structure Würtzite et est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique. Pour notre travail, seul l'intérêt porte sur la structure de type Würtzite [4,5]. Une illustration schématique des trois structures est fournie dans la Figure I.1.

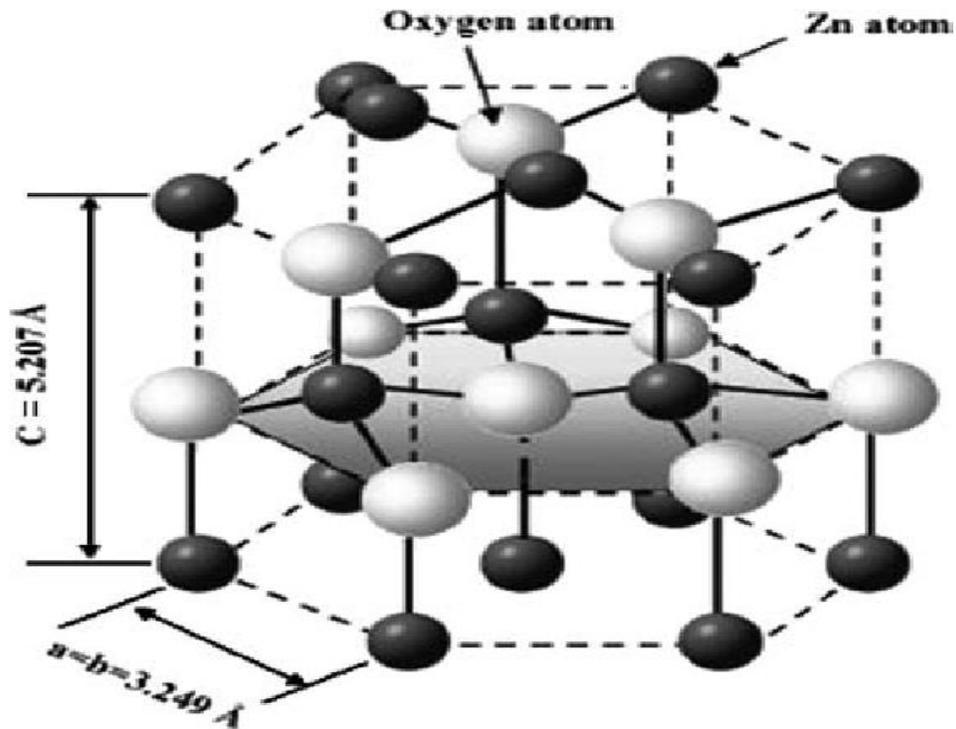


**Figure I. 1** : Représentation des 3 structures cristallines du ZnO [3] : hexagonal wurtzite(a), cubique zinc blende (b) et cubique rock-Salt(c). Les grandes sphères grises représentent les atomes de zinc et les petites sphères noires représentent les atomes d'oxygène).

La structure Wurtzite est considérée comme la plus stable parmi les structures cristallines et elle appartient à la classe P63mc, avec un réseau hexagonal. Chaque maille de la structure Wurtzite contient quatre atomes disposés aux positions suivantes [6] :

- Ions  $O^{2-}$  :  $(0, 0, 0)$  ;  $(2/3, 1/3, 1/2)$
- Ions  $Zn^{2+}$  :  $(0, 0, 3/8)$  ;  $(2/3, 1/3 ; 7/8)$
- Les paramètres de la maille sont :  $a = b = 3,2499 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,2060 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$  [7].
- Le volume de la maille élémentaire est de  $47,58 \text{ \AA}^3$ . Dans cette structure, les ions  $O^{2-}$  sont arrangés selon un réseau hexagonal compact, tandis que les ions  $Zn^{2+}$

occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques, présentant le même arrangement que les ions oxygène (figure 1.2).



**Figure I. 2 :** Structure hexagonale de ZnO [8].

Le tableau I.2 résume les caractéristiques cristallographiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques, on peut dire que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes Zn et O n'occupent que 40 % du volume du cristal [9], laissant des espaces vides ayant un rayon de 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes Zn en excès puissent occuper ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de ZnO, telles que sa semi-conductivité, sa photoconductivité, sa luminescence, ainsi que ses propriétés catalytiques et chimiques [10].

**Tableau I. 2:** Tableau récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [11].

Réseau	Hexagonal wurtzite
Paramètres de maille	$a=b=3.2499\text{Å}$ ; $c=5.2060\text{Å}$ ; $c/a=1.6019$
Distance entre $O^{2-}$ et $Zn^{2+}$	Suivant l'axe c $d=1.96\text{Å}$ Pour les autres voisins $d=1.98\text{Å}$
Rayon ionique pour une coordination Tétraédrique	$Zn^{2+}=0.60\text{Å}$ $O^{2-}=1.38\text{Å}$
Rayon atomique	$Zn=0.74\text{Å}$ $O=1.38\text{Å}$

#### I.2.4. Propriétés électriques

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type n avec une énergie d'excitation de 60 meV [12], possédant une conductivité électrique élevée ( $> 5 \cdot 10^3 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) en raison des défauts intrinsèques, extrinsèques ou d'une combinaison des deux.

En dopant le matériau avec des atomes de zinc en excès en position interstitielle ou en créant des lacunes d'oxygène, on peut modifier sa résistivité électrique. Les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène fonctionnent comme des donneurs d'électrons, ce qui entraîne une diminution de la résistivité électrique de ZnO en couche mince [13]. On observe des valeurs de résistivité électrique pour ZnO en couche mince allant de  $10^{-4}$  à  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  [14,15]. La résistivité électrique diminue lorsque la température et l'épaisseur augmentent car cela entraîne une augmentation de la taille des cristallites. Ces modifications peuvent ainsi être utilisées pour adapter les propriétés électriques du matériau à des applications spécifiques.

**Tableau I. 3 :** Quelques propriétés électriques du ZnO [16].

Nature de la bande interdite	Direct
Largeur de la bande interdite à 300°K	$3,4 \pm 0,02$ eV
Type de conductivité	n ou p
Masse effective des électrons	$0,28m_0$
Masse effective des trous	$0,6m_0$
Densité d'état dans BC	$3,71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'état dans BV	$1,16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Résistivité maximale	$10^6 \Omega \text{ cm}$
Résistivité minimale	$10^{-1} \Omega \text{ cm}$

### I.2.5. Propriétés piézoélectriques

Le ZnO est un matériau piézoélectrique. Il présente le plus haut effet piézoélectrique parmi tous les semi-conducteurs avec un constant diélectrique relatif de 8,75 [17]. Cette caractéristique est étroitement liée à sa structure cristalline. Comme mentionné précédemment, les atomes O et Zn forment des tétraèdres non centro-symétriques, ce qui entraîne un déplacement du centre de charge lorsqu'il est soumis à des forces externes, telles que la pression. Ce déséquilibre entraîne l'apparition d'un moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal en raison de sa périodicité, créant ainsi une différence de potentiel entre les faces du matériau. De manière inverse, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires se déplacent en réponse aux forces électrostatiques, ce qui provoque une déformation mécanique du cristal.

### I.2.6. Propriétés électroniques

La configuration électronique en bande de l'oxygène et du zinc est respectivement de  $1s^2 2s^2 2p^6$  et  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ . Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence tandis que les états 4s du zinc forment la bande de conduction. La figure I.3 présente la forme de la structure de bande du ZnO [18]. Bien qu'il y ait en réalité six bandes résultant des états 2p de l'oxygène, les plus basses bandes de conduction ont une contribution significative des états 4s du zinc.

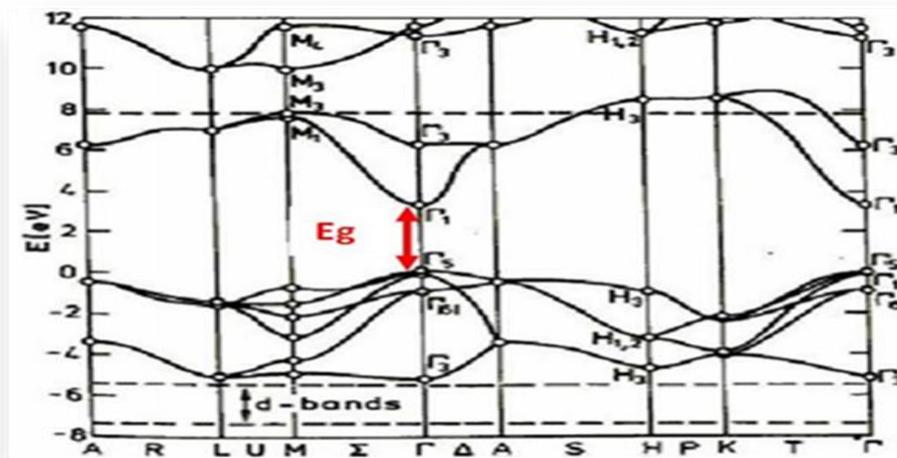


Figure I. 3: Structure de bandes du ZnO [18].

Lorsque des atomes étrangers sont introduits dans le réseau de ZnO, ils peuvent prendre la place de Zn ou de O, ou se positionner entre deux atomes du réseau en tant qu'interstitiels. De plus, sans dopage, les atomes excédentaires de Zn peuvent également occuper des positions interstitielles ( $Zn_i$ ), tandis que des places vacantes de O existent également dans le réseau. Ces défauts de structure sont considérés comme des imperfections et leur énergie est généralement située dans la bande interdite.

Le dopage et les défauts intrinsèques jouent un rôle crucial dans les propriétés électroniques des semi-conducteurs, pouvant affecter considérablement leurs caractéristiques. En ajustant simplement les paramètres du dopant tels que son type, sa nature, sa température, sa concentration ou sa technique de dopage, il est possible d'obtenir des matériaux avec des propriétés adaptées pour des applications spécifiques.

### I.2.7. Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique ou OEM) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. Une OEM qui interagit avec un semi-conducteur dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie du gap du matériau, se voit absorbée entièrement par ce dernier, donnant ainsi de l'énergie cinétique aux électrons de la bande de valence pour se déplacer vers la bande de conduction [19].

L'indice de réfraction du ZnO massif est constant et égal à 2 [20]. En revanche, cet indice ainsi que le coefficient d'absorption varient selon les conditions d'élaboration des couches minces. Selon divers auteurs, l'indice peut avoir une valeur comprise entre 1,7 et 2,2 [21, 22]. Lorsque la stœchiométrie du ZnO est améliorée, le coefficient d'absorption diminue et l'énergie de la bande interdite augmente [23, 24].

Lorsque le ZnO est soumis à un champ électromagnétique intense dont l'énergie est supérieure à celle de sa bande interdite (soit plus de 3,37 eV dans le cas présent), il émet des photons, ce qui est appelé photoluminescence. Les différentes bandes de luminescence observées dépendent des méthodes utilisées pour l'élaboration. En général, l'émission UV est due aux transitions bande-à-bande et la luminescence visible est attribuée aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds, comme les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [25]. Les principales propriétés optiques du ZnO sont résumées dans le tableau I.4.

**Tableau I. 4 :** quelques propriétés optiques de ZnO [26].

Coefficient d'absorption	$10^4 \text{ cm}^{-1}$
Indice de réfraction à 560 nm	1,8-1,9
Indice de réfraction à 590 nm	2,013-2,029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90%

### I.2.8. Propriétés photocatalytiques

Le ZnO est un matériau photocatalytique largement étudié en raison de ses excellentes propriétés optiques et électroniques. Les principales propriétés photocatalytiques du ZnO sont :

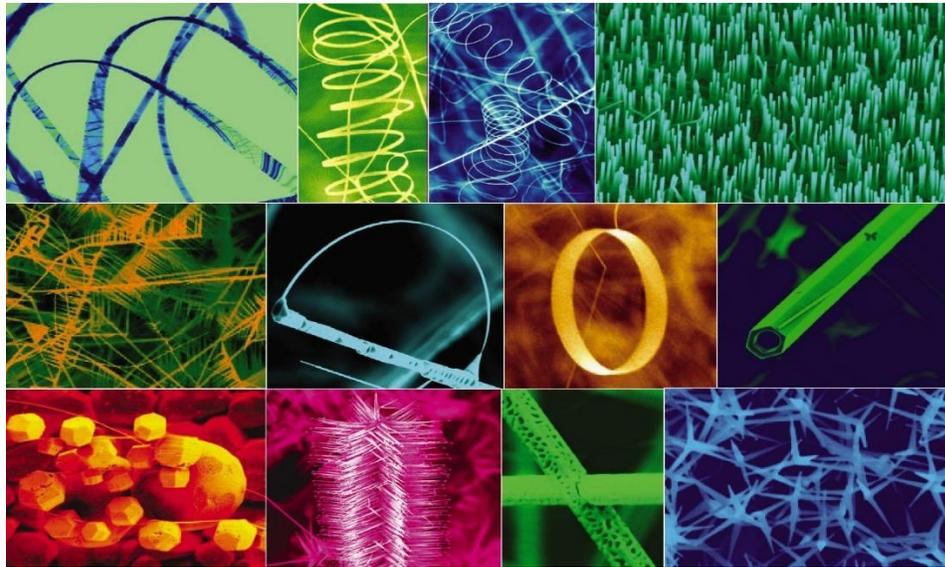
1. Bande interdite large : le ZnO possède une bande interdite large d'environ 3,37 eV, ce qui lui confère une forte capacité d'absorption de la lumière UV.
2. Haute mobilité des électrons : le ZnO a une haute mobilité des électrons, ce qui permet une efficacité élevée dans la séparation des paires électron-trou.

3. Réactivité de surface élevée : le ZnO a une réactivité de surface élevée en raison de sa structure cristalline unique, qui favorise l'exposition de nombreux sites actifs sur la surface.
4. Potentiel redox favorable : le potentiel redox du ZnO est favorable pour la réaction photochimique, ce qui facilite la génération de radicaux OH\* et la dégradation des polluants organiques [27].
5. Résistance à la corrosion : le ZnO est un matériau stable et résistant à la corrosion, ce qui lui permet de maintenir ses propriétés photocatalytiques à long terme.

Ces propriétés font du ZnO un candidat prometteur pour une large gamme d'applications photocatalytiques, telles que la dégradation des polluants organiques, la production d'hydrogène à partir de l'eau et la synthèse de produits organiques.

### I.3. Nanostructures de ZnO

Le terme "nanostructures" se réfère à des structures extrêmement petites, de l'ordre d'un milliardième de mètre ( $10^{-9}$  m). Les nanostructures sont composées d'un nombre limité d'atomes, généralement pas plus de  $10^6$  atomes, et ont des propriétés différentes de celles des matériaux massifs. Elles sont souvent définies comme des ensembles d'atomes ou de molécules liés avec un rayon inférieur à 100 nm, ce qui leur confère des propriétés uniques en termes d'optique, de magnétisme, d'électronique ou de chimie qui diffèrent de celles des matériaux macroscopiques. Les nanostructures de ZnO offrent une grande diversité parmi tous les matériaux, avec différentes formes de nanoparticules telles que les nano-fils [28], les nano-fleurs [29], les nanotubes [30], les nano-hélices, les nano-anneaux, les nano-étoiles [31], les nano-disques [32], etc. Ces structures peuvent être obtenues à partir de la poudre de ZnO par évaporation thermique en contrôlant la cinétique, la température de croissance et la composition chimique de la source. La Figure I.4 illustre ces différentes nanostructures obtenues à partir de la poudre de ZnO [33].



**Figure I. 4 :** Différentes morphologies des nanostructures de ZnO obtenues par évaporation thermique de poudres [33].

#### I.4. Applications du ZnO [34] :

- ❖ Les couches minces de ZnO sont très sensibles en tant que capteurs chimiques dans les détecteurs de gaz et les capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. En raison de ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couche mince est utilisé dans de nombreuses applications et joue un rôle important dans l'industrie électronique. Les films de ZnO peuvent également être utilisés comme détecteurs mécaniques ou dans des dispositifs en raison de leurs propriétés piézo-électriques. Électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio, les traitements d'image et les détecteurs nucléaires.
- ❖ La plus grande consommatrice d'oxyde de zinc est l'industrie du caoutchouc, représentant 57% du marché. L'ajout d'une petite quantité, soit 3 à 5%, permet de catalyser le processus de vulcanisation. Une quantité plus importante, soit 20 à 30%, améliore la conductivité thermique, la résistance à l'usure et ralentit le vieillissement du caoutchouc.
- ❖ L'industrie de la peinture utilise fréquemment le ZnO car il offre plusieurs avantages tels qu'un pouvoir couvrant élevé, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité

accrue et une protection contre les rayons ultraviolets grâce à sa capacité d'absorption de ces rayonnements.

- ❖ Le ZnO est également utilisé dans l'industrie des céramiques pour contribuer à la production de verre, de porcelaine et de frittés

### **I.5. Aluminium**

L'aluminium est l'un des métaux les plus fréquemment rencontrés sur Terre, représentant environ 8% de la croûte terrestre. Il se présente sous forme d'oxydes liés tels que la bauxite, qui est le minerai prédominant et contient principalement de l'alumine hydratée.

L'aluminium est un métal thermodynamiquement très réactif qui cherche constamment à revenir à son état d'oxydation normal par des processus d'oxydation [35]. Les alliages d'aluminium sont couramment utilisés dans diverses applications telles que les transports, la construction, l'électrotechnique, l'électronique, les conteneurs et l'aérospatiale, en raison de leur faible densité, faible coût, bonne conductivité thermique, résistance à la corrosion, bel aspect et ductilité élevée [36,37].

L'aluminium a une apparence argent-gris mat en raison de la formation rapide d'une mince couche d'oxydation d'environ 5-10 nm lorsqu'il est exposé à l'air, principalement composée d'alumine, qui empêche la corrosion de se développer dans des conditions normales d'exposition chimique.

Il est aussi utilisé comme élément de dopage pour améliorer les propriétés électriques et optiques des semi-conducteurs. Les principales propriétés de l'élément Al sont répertoriées dans le tableau I.5.

Tableau I. 5 : Propriétés de l'Aluminium [38]

Aluminium		
	Symbole	Al
	Série chimique	Métal pauvre
	Groupe, période	13(IIIA), 3
	Numéro atomique	13
	Masse volumique	2,6989 g/cm <sup>3</sup>
	Dureté	1,5
	Masse atomique	26,981 uma
	Rayon atomique	1,25Å
	Rayon de covalence	1,21Å
	Configuration électrique	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
	Etat d'oxydation	3
	Structure cristalline	Cubique à face centrées
	Etat ordinaire	Solide
	Point de fusion	660,323°C
	Point d'ébullition	2519°C
	Energie de fusion	10,79K.J/mol
	Energie de vaporisation	294K.J/mol
	Electronégativité	1,61
	Chaleur massique	897J/Kg.K
	Conductivité électrique	37,7x106S/m
Conductivité thermique	237 W/m.K	
Energies d'ionisation	1ère 5,98 eV      2ème 18,82 eV 3ème 28,44 eV      4ème 119,99 eV 5ème 153,82 eV      6ème 190,49 eV 7ème 241,76 eV      8ème 284,66 eV 9ème 330,13 eV      10ème 398,75 eV 11ème 442,00 eV      12ème 2085,98 eV 13ème 2304,14 eV	

## I.6. Europium

L'euporium est un élément appartenant aux terres rares, caractérisé par le symbole Eu et le numéro atomique 63. Il se présente sous deux formes d'oxydation différentes, ce qui lui confère une plus grande flexibilité que la plupart des autres éléments de cette catégorie. Bien qu'il soit argenté et brillant, l'euporium est en réalité très réactif et s'oxyde au contact de l'air, perdant ainsi sa brillance initiale. De plus, il peut facilement s'enflammer lorsqu'il est gratté avec un couteau, produisant des flammes rouges dont la fumée est toxique. En dépit de sa faible densité, l'euporium est classé comme un métal lourd et est considéré comme étant le plus léger de cette catégorie. Il est souvent comparé au néodyme (Nd) pour sa capacité à produire de la lumière. Lorsqu'il est plongé dans l'eau, il réagit de manière similaire au calcium et se dissout aisément dans l'acide sulfurique. Sa dureté est comparable à celle du plomb, mais il reste suffisamment ductile. Enfin, l'euporium devient supraconducteur lorsqu'il est refroidi à  $-271,35\text{ °C}$  et soumis à une pression de 80 GPa. Il est également utilisé comme élément de dopage ou de co-dopage pour améliorer les propriétés physicochimiques des semi-conducteurs. Un lingot d'euporium est illustré sur la figure 1.6 et ses principales propriétés sont agencées dans le tableau I.6.



**Figure I. 5 :** Europium sous forme de lingot pur à 99,998 % [39].

**Tableau I. 6** : Caractéristiques de l'euporium [39].

Elément		Eu
N° atomique		63
Masse atomique		151,9641
Densité (métal à 25°C)		5,243
Configuration électronique développée des éléments non ionisés (degré d'oxydation)		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^7$
Degrés d'oxydation communs		+2, +3
Rayon atomique		185 pm
Rayon de covalence		198 pm
Rayon du cation nonacoordonné	dication	130,0 pm
	Trication	112,0 pm
	quadrication	–
Point de fusion		822 °C
Point d'ébullition		1 596 °C

## Références bibliographiques

- [1] KHANTOUL, Ahmed Reda et SEBAIS, Miloud. Elaboration des couches minces du semiconducteur ZnO dopées au Cobalt et étude de leurs propriétés structurales, optiques et électriques. 2018. Thèse de doctorat. Université Frères Mentouri-Constantine 1.
- [2] YADAV, Mahendra Singh, SINGH, Narendra, et KUMAR, Anuj. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles and activated charcoal based nanocomposite for supercapacitor electrode application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, vol. 29, p. 6853-6869.
- [3] PAUपोर्टÉ, Thierry. Design of solution-grown ZnO nanostructures. *Toward Functional Nanomaterials*, 2009, p. 77-125.
- [4] KIM, Nam Ho et KIM, Hyoun Woo. Room temperature growth of zinc oxide films on Si substrates by the RF magnetron sputtering. *Materials Letters*, 2004, vol. 58, no 6, p. 938-943.
- [5] BOUAICHI, Fouad. Deposition and analysis of Zinc Oxide thin films elaborated using spray pyrolysis for photovoltaic applications. 2019. Thèse de doctorat. University Mohamed Khider of Biskra.
- [6] RIVATON, A., MAILHOT, B., SOULESTIN, J., *et al.* Influence of the chemical structure of polycarbonates on the contribution of crosslinking and chain scissions to the photothermal ageing. *European Polymer Journal*, 2002, vol. 38, no 7, p. 1349-1363.
- [7] SIVAGANESH, D., SARAVANAKUMAR, S., SIVAKUMAR, V., *et al.* Structural, optical and charge density analysis of Al doped ZnO Materials. *Journal of materials science: materials in electronics*, 2019, vol. 30, no 3, p. 2966-2974.
- [8] VASEEM, Mohammad, UMAR, Ahmad, et HAHN, Yoon-Bong. ZnO nanoparticles: growth, properties, and applications. *Metal oxide nanostructures and their applications*, 2010, vol. 5, no 1, p. 1-36.
- [9] Protas Jean. Nouveau Traité de Chimie minérale, publié sous la direction de Paul Pascal. In: *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*, volume 85, 2, 1962. p. 196.
- [10] KOHAN, A. F., CEDER, Gerbrand, MORGAN, Dane, *et al.* First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B*, 2000, vol. 61, no 22, p. 15019.
- [11] SOFIANI, Zouhair. *Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO*. 2007. Thèse de doctorat. Université d'Angers.

- [12] JIU, Tonggang, LIU, Huibiao, GAN, Haiyang, *et al.* A new class of approach for hybrid inorganic/organic materials containing semiconductor ZnO. *Synthetic metals*, 2005, vol. 148, no 3, p. 313-319.
- [13] MOUSTAGHFIR, Abdellah. *Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate*. 2004. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
- [14] XU, X. L., LAU, Shu Ping, CHEN, J. S., *et al.* Dependence of electrical and optical properties of ZnO films on substrate temperature. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2001, vol. 4, no 6, p. 617-620.
- [15] AL ASMAR, Roy, FERBLANTIER, Gérard, MAILLY, Fredrick, *et al.* Effect of annealing on the electrical and optical properties of electron beam evaporated ZnO thin films. *Thin Solid Films*, 2005, vol. 473, no 1, p. 49-53.
- [16] AIDA, Mohamed Salah et LEKIKET, Hichem. Elaboration et caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS. Thèse de magister, Université Frères Mentouri-Constantine 1, 2008.
- [17] ZHOUR, Khaled. *Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel*. Thèse de doctorat, Université Med Khider Biskra, 2013-2014.
- [18] VOGEL, Dirk, KRÜGER, Peter, et POLLMANN, Johannes. Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials. *Physical Review B*, 1995, vol. 52, no 20, p. R14316.
- [19] BOUDJOUAN, F. Étude de l'effet du stabilisant et du dopage Argent sur les propriétés des couches minces de ZnO préparées par sol-gel, mémoire master Université A. Mira de Bejaia, 2013.
- [20] DERBALI, AMMAR. *'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO)*. 2011. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra.
- [21] BACHARI, E. M., BAUD, G., AMOR, S. Ben, *et al.* Structural and optical properties of sputtered ZnO films. *Thin solid films*, 1999, vol. 348, no 1-2, p. 165-172.
- [22] SUBRAMANYAM, T. K., SRINIVASULU NAIDU, B., et UTHANNA, S. Physical properties of zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different sputtering

pressures. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 2000, vol. 35, no 10, p. 1193-1202.

[23] REBIEN, M., HENRION, W., BÄR, M., *et al.* Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition. *Applied Physics Letters*, 2002, vol. 80, no 19, p. 3518-3520.

[24] NG-CHENG-CHIN, F., ROSLIN, M., GU, Z. H., *et al.* On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1998, vol. 31, no 19, p. L71.

[25] LI, Wei, MAO, Dongsheng, ZHANG, Fumin, *et al.* Characteristics of ZnO: Zn phosphor thin films by post-deposition annealing. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2000, vol. 169, no 1-4, p. 59-63.

[26] BACHA IKRAM, Lbab Laila. L'effet de la température de recuit sur les propriétés des couches minces ZnO: Sn élaboré par spray ultrasonique. MÉMOIRE DE MASTER, Université Mohamed Khider de Biskra 2021 p 21-22.

[27] BROURI, Tayeb. *Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO*. 2011. Thèse de doctorat. Université Paris-Est.

[28] HUANG, Michael H., MAO, Samuel, FEICK, Henning, *et al.* Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *science*, 2001, vol. 292, no 5523, p. 1897-1899.

[29] SUN, Ye, NDIFOR-ANGWAFOR, N. George, RILEY, D. Jason, *et al.* Synthesis and photoluminescence of ultra-thin ZnO nanowire/nanotube arrays formed by hydrothermal growth. *Chemical Physics Letters*, 2006, vol. 431, no 4-6, p. 352-357.

[30] WANG, Z. L. Novel nanostructures of ZnO for nanoscale photonics, optoelectronics, piezoelectricity, and sensing. *Applied Physics A*, 2007, vol. 88, p. 7-15.

[31] JANG, Jae-Min, KIM, Sung-Dai, CHOE, Heeman, *et al.* Morphology change of self-assembled ZnO 3D nanostructures with different pH in the simple hydrothermal process. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, vol. 113, no 1, p. 389-394.

[32] CHO, Seungho, JUNG, Seung-Ho, et LEE, Kun-Hong. Morphology-controlled growth of ZnO nanostructures using microwave irradiation: from basic to complex structures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, vol. 112, no 33, p. 12769-12776.

- [33] BENYAHIA, El-Hachmi et HALIMI, O. Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO. université Mentouri-Constantine 2008.
- [34] PEARTON, S. J., NORTON, D. P., IP, K., *et al.* Recent progress in processing and properties of ZnO. *Superlattices and Microstructures*, 2003, vol. 34, no 1-2, p. 3-32.
- [35] SCHWEITZER, Philip A., *et al.* *Metallic materials: physical, mechanical, and corrosion properties*. CRC press, 2003.
- [36] SHERIF, El-Sayed M. Electrochemical investigations on the corrosion inhibition of aluminum by 3-amino-1, 2, 4-triazole-5-thiol in naturally aerated stagnant seawater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, vol. 19, no 6, p. 1884-1889.
- [37] KATARIYA, Mayuri N., JANA, Arun K., et PARIKH, Parimal A. Corrosion inhibition effectiveness of zeolite ZSM-5 coating on mild steel against various organic acids and its antimicrobial activity. *Journal of industrial and Engineering Chemistry*, 2013, vol. 19, no 1, p. 286-291.
- [38] GHOMRI, Rim. Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé. *Univ. Badji Mokhtar Annaba*, 2017.
- [39] K. Bru, P. Christmann, J.F. Labbé, and G. Lefebvre, "Panorama mondial 2014 du marché des Terres Rares," Rapport public, BRGM/RP-65330-FR, 2015, pp. 194, 58 fig, 32 tab.

## **Chapitre II**

# **Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation**

## Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation

### II.1. Introduction

La première partie de ce chapitre traite de la préparation de nanoparticules de ZnO, notamment le ZnO dopé à l'aluminium ainsi que le ZnO dopé à l'aluminium et co-dopé à l'euporium à différents pourcentages. La méthode de synthèse utilisée est connue sous le nom de méthode sol-gel associée à un séchage dans des conditions supercritiques.

Dans la seconde partie, nous présenterons les équipements utilisés pour la caractérisation des échantillons élaborés par les techniques suivantes :

1. Analyse par diffraction de rayons X (DRX).
2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
3. La réflectance totale atténuée (ATR).
4. Observations et analyses par microscopie électronique à balayage (MEB).
5. La spectroscopie UV-visible (UV).
6. La spectroscopie photos luminescence (PL).

### II.2. Méthode Sol-Gel

#### II.2.1 Historique et domaines d'application

Différentes techniques existent actuellement pour élaborer des nanomatériaux parmi lesquelles la méthode dite sol-gel. La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebermen en 1846 qui décrit la transformation de la silice en verre solide à l'air humide [1]. L'ingénierie sol-gel est un procédé de développement de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés organominéraux hybrides à partir de précurseurs en solution. Cela permet de réaliser des couches minces à partir d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques dans des conditions dites de chimie douce. Ce processus est effectué à des températures nettement inférieures aux méthodes traditionnelles. Cette méthode peut être utilisée dans divers domaines tels que l'encapsulation et le développement de matériaux super poreux, mais son application principale est la réalisation de dépôts en couches minces.

- **Principe**

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement [2].

- **Description**

Le nom sol-gel est une combinaison des termes « *gélification et solution* ». Avant d'atteindre l'état de gel, le système est à l'état liquide. C'est-à-dire qu'il consiste en un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules. Une telle dispersion stable de particules colloïdales dans un liquide s'appelle un sol. Les gels sont constitués d'un réseau d'oxydes gonflé de solvant dont la liaison chimique assure la cohésion mécanique du matériau, lui conférant une propriété rigide et indéformable [3,4]. Le temps nécessaire pour qu'un sol se transforme en gel est appelé temps de gel (ou point de gel).

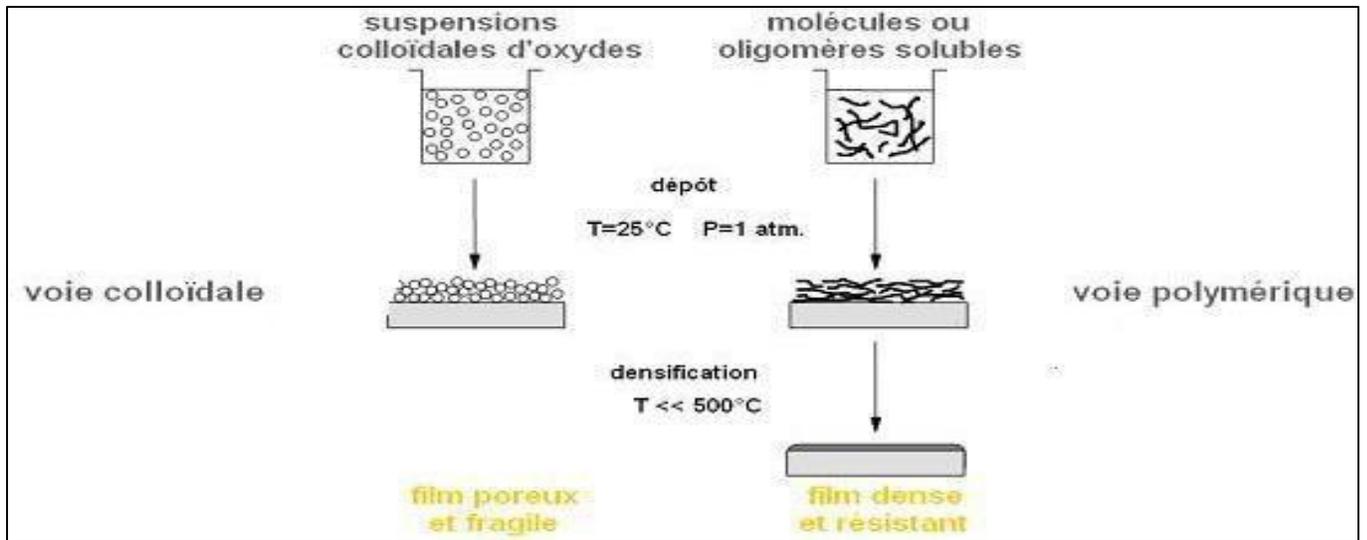
### II.2.2 Voies du procédé Sol-Gel

Suivant la nature des précurseurs moléculaires utilisés dans la préparation du sol, c.-à-d. des sels métalliques dans des solutions aqueuses ou des alcoolates métalliques dans des solvants organiques, on peut distinguer deux voies du procédé Sol-Gel : voie colloïdale (ou inorganique) et voie polymérique (ou métallo-organique) [4,5].

- **Voie inorganique ou colloïdale** : C'est la voie qui implique l'utilisation de sels métalliques, tels que les chlorures, nitrates et oxychlorures, dans une solution aqueuse. Bien que cette voie soit peu coûteuse, elle est difficile à contrôler, ce qui explique pourquoi elle est encore peu utilisée. Cependant, elle reste la méthode préférée pour produire des matériaux céramiques.

Le procédé utilisé pour créer ces sols est appelé « déstabilisation de solution colloïdale » (DCS) [5, 6]. Ce procédé repose sur la peptisation de sels inorganiques ou d'oxydes hydratés avec un électrolyte, ce qui permet d'obtenir une dispersion de grains dans le liquide dont le diamètre est inférieur à 1000 Å.

- **Voie métallo-organique ou polymérique :** C'est un processus de polymérisation des molécules qui résulte de réactions d'hydrolyse et de condensation, conduisant à la formation de gels chimiques irréversibles. Ces gels sont synthétisés en utilisant généralement des alcoxydes métalliques tels que  $M(OR)_z$ , où M représente un atome métallique de valence Z (comme Si, Ti, Zr, Zn, Co...) et R représente un groupement organique alkyle ( $-C_nH_{2n+1}$ ). Les alcoxydes métalliques sont dissous dans un solvant alcoolique (R-OH) pour produire une solution homogène. Ce mécanisme de polycondensation conduit à la formation d'un gel homogène et transparent. La figure II.1 illustre les deux voies de synthèse possibles.



**Figure II. 1 :** Les voies colloïdale et polymérique du procédé sol-gel [7].

### II.2.3 Réactions chimiques

Les réactions qui contrôlent la voie polymérique sont les suivantes [3,8] :

- **Réaction d'hydrolyse :**

Hydrolyse des groupements alkoxy du précurseur avec création de groupement alcool (M-OH). La réaction d'hydrolyse peut être catalysée aussi bien par un acide qu'une base.



- **Réaction de condensation**

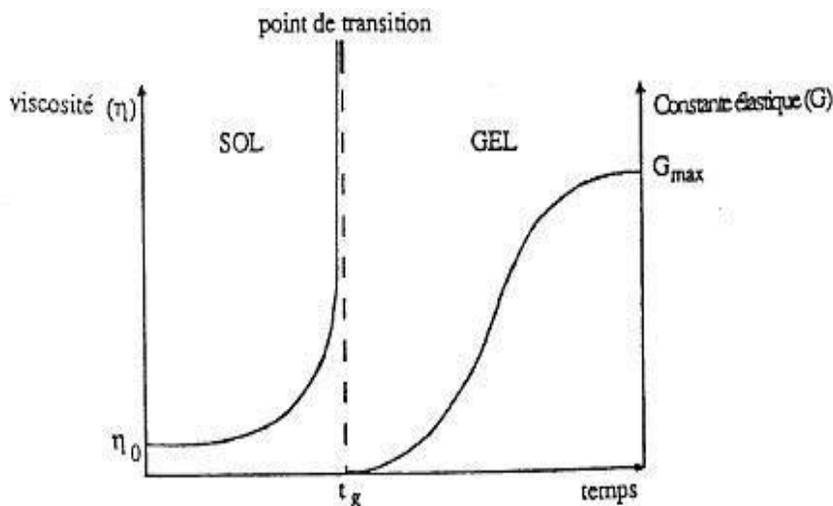
Les groupements –OH générés au cours de l'hydrolyse (partielle ou totale) sont de bons nucléophiles, ils vont se lier entre eux par une réaction de condensation, cette réaction produit alors de l'eau ou de l'alcool et entraînera la création des ponts M-O-M :



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

#### II.2.4 La transition sol-gel

Au cours des réactions d'hydrolyse et de condensation, des polymères se regroupent en amas de taille croissante. Lorsqu'un de ces clusters atteint la taille maximale (correspondant à celle du conteneur), la viscosité devient infinie, définissant le point de transition sol-gel. À ce stade, d'autres fractions de gel continuent de se former, incorporant des groupes polymères plus petits. Le processus se poursuit jusqu'à ce que toutes les liaisons soient consommées pour former un gel qui modifie la viscosité de la solution et augmente la constant élastique G. La figure II.2 illustre l'évolution de la viscosité et du constant élastique du sol au fil du temps [9]. Une fois le gel complètement formé, la viscosité devient infinie mais le constant élastique converge vers une valeur maximale. Cette structure contient des masses liquides piégées qui peuvent être éliminées par évaporation via le séchage [10].



**Figure II. 1:** Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel ( $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte) [11].

### II.2.5 Avantage et inconvénients de la technique sol-gel

#### ➤ Les avantages [12]

- Dopage relativement facile
- Pureté et homogénéité de la solution initiale réalisée à base de précurseurs pouvant être de grande pureté.
- Simplicité technologique de l'élaboration de la phase sol et du dépôt du film.
- Des températures de préparation plus basses qu'avec les techniques classiques.
- Facilité d'obtention de dépôts multicouches.

#### ➤ Les inconvénients [12]

- Haute porosité - faible densité, ce qui rend les propriétés mécaniques (résistance, module et dureté du gel) diminuent.
- Temps de procédé souvent long.
- Retrait / fissuration lors du séchage.
- Apparition de craquelures et de fissures Toxicité de certains précurseurs.

### II.3. Élaboration des poudres ZnO dopé Al et co-dopé (Al : Eu) :

L'objectif de notre travail est l'élaboration des poudres d'oxyde de zinc dopé Al (3% d'atomes) et co-dopé avec de l'euprium(Eu) avec des pourcentages atomiques 0,5% et 1%, en utilisant la méthode sol-gel associé au séchage supercritique.

Pour cela, les produits chimiques, les matériels et la verrerie suivants ont été utilisés.

❖ **Produits chimiques utilisés**

- Acétate de zinc di-hydraté ( $\text{Zn} [\text{OOCCH}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) : c'est un alcoxyde utilisé comme source des ions  $\text{Zn}^{2+}$ .
- Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) : utilisé comme solvant et comme fluide supercritique.
- Nitrate d'Europium (III) ( $(\text{Eu} (\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ) : utilisé comme source des ions  $\text{Eu}^{3+}$
- Nitrate de l'aluminium nonahydraté ( $(\text{Al N}_3 \text{O}_9, 9\text{H}_2\text{O})$ ) : utilisé comme source d'ions  $\text{Al}^{3+}$ .

Dans le tableau II.1 on représente les propriétés physiques et chimiques de différents produits utilisés dans la synthèse de nanostructures de ZnO.

**Tableau II. 1** : Propriétés physiques et chimiques des différents précurseurs chimiques utilisés.

Produit Chimique	Acétate de zinc Dihydraté [13]	Ethanol [13]	Nitrate de l'aluminium nonahydraté [14]	Nitrate d'Europium(III) hexahydraté [15]
Masse Molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	183,47 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	46,0684 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	375,13 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	446,081 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Formule Chimique	$\text{Zn}[\text{OOCCH}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$	$(\text{Al N}_3 \text{O}_9, 9\text{H}_2\text{O})$	$(\text{Eu} (\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$
T (fusion) ( $^\circ\text{C}$ )	237 $^\circ\text{C}$	-114 $^\circ\text{C}$	73 $^\circ\text{C}$	85 $^\circ\text{C}$
Masse volumique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1,735 $\text{g}/\text{cm}^3$	0,789 $\text{g}/\text{cm}^3$	1,72 $\text{g}/\text{cm}^3$	-
Apparence	Solide cristallisé blanc à faible odeur acétique	liquide incolore d'odeur caractéristique	Solide inodore sous forme de cristaux blanc	Cristaux Incolore ou poudre

❖ **Matériels et Verreries utilisées :**

- Pipette de 2 (ml), 10 (ml)
- Becher de 50 (ml), 10 (ml)

- Eprouvette gradué de 500 (ml)

❖ **Matériel utilisé**

- Balance analytique de modèle KERN ABJ 320-4NM pour les pesées (Figure II.3)
- Agitateur magnétique B BUNSEN (Figure II.4).
- Etuve pour le séchage (après nettoyage de notre verrerie) de modèle Memmert UN55 (Figure II.5).
- Autoclave de la marque « Parr », modèle de système de réacteur sous pression série 4571 en configuration chariot couplet à un contrôleur modèle 4848 (Figure II.6).



**Figure II. 2 :** Balance analytique utilisée.

**Figure II. 3 :** Agitateur magnétique utilisé.



Figure II. 4 : Etuve utilisée .



Figure II. 5 : Autoclave utilisé.

#### ❖ Autoclave utilisé pour séchage supercritique

Le séchage supercritique des aérogels de ZnO élaborés par le procédé sol-gel modifié est réalisé dans un autoclave de type Parr 4848 Reactor ayant une capacité de 1L. Le chauffage de l'autoclave est assuré par un four électrique commandé par un programmeur de température à 2 vitesses de chauffage. La pression dans l'autoclave est mesurée par un manomètre. Le gel sec (aérogel) est récupéré de l'autoclave après évacuation du solvant supercritique à l'état gazeux (Figure II.6).

### II.4. Protocole expérimental suivi

Tout d'abord, avant de commencer notre expérimentation, le nettoyage de notre verrerie est une étape indispensable, à fin d'éliminer toutes les impuretés qui peuvent en exister. Le nettoyage s'est fait par un lavage avec de l'acide acétique, et un rinçage à l'eau distillée, ensuite un séchage et une conservation à l'abri de toute sorte d'impuretés ou de poussière à l'intérieur de l'étuve.

#### II.4.1. Synthèse du ZnO dopé Al (3%)

Pour la synthèse des nanoparticules de ZnO dopé avec Al (3% atomique) par la méthode sol-gel, on prend 16 g d'acétate de zinc dihydraté et 816,3 mg de nitrate d'aluminium que l'on dissout dans 112 ml d'éthanol sous agitation magnétique constante à température ambiante pendant une durée de 40 mn jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Ensuite, on rajoute à la solution précédente 280 ml d'éthanol puis on verse le tout

dans l'autoclave pour subir un séchage dans les conditions supercritiques (243°C, 63 bars). Le volume 280 ml est le volume minimum nécessaire qu'il faut ajouter pour pouvoir atteindre les conditions supercritiques avec l'autoclave utilisé. Les valeurs de la température et de la pression augmentent simultanément avec le temps. Une fois les conditions supercritiques atteintes, on laisse l'autoclave dans ces conditions pendant 10 mn pour que les différentes réactions chimiques s'achèvent. On éteint l'autoclave et on évacue de façon brusque les solvants (gaz sous haute pression) et on laisse l'autoclave se refroidir spontanément jusqu'à la température ambiante. Une poudre blanche est récupérée à la fin.

#### **II.4.2. Synthèse du ZnO dopé Al (3%) et co-dopé Eu (0,5 % at. et 1%at.) :**

Pour la synthèse des nanostructures de ZnO dopé Al (3%) et co-dopé Eu (0,5 % et 1%) on a ajouté à la solution précédente (16 g d'acétate de zinc et 816,3 mg de nitrate d'aluminium dans 112 ml de l'éthanol), 160 mg d'euporium (pour le dopage avec 0,5 %) et (320 mg pour le dopage à 1%).Le reste du protocole reste inchangé.

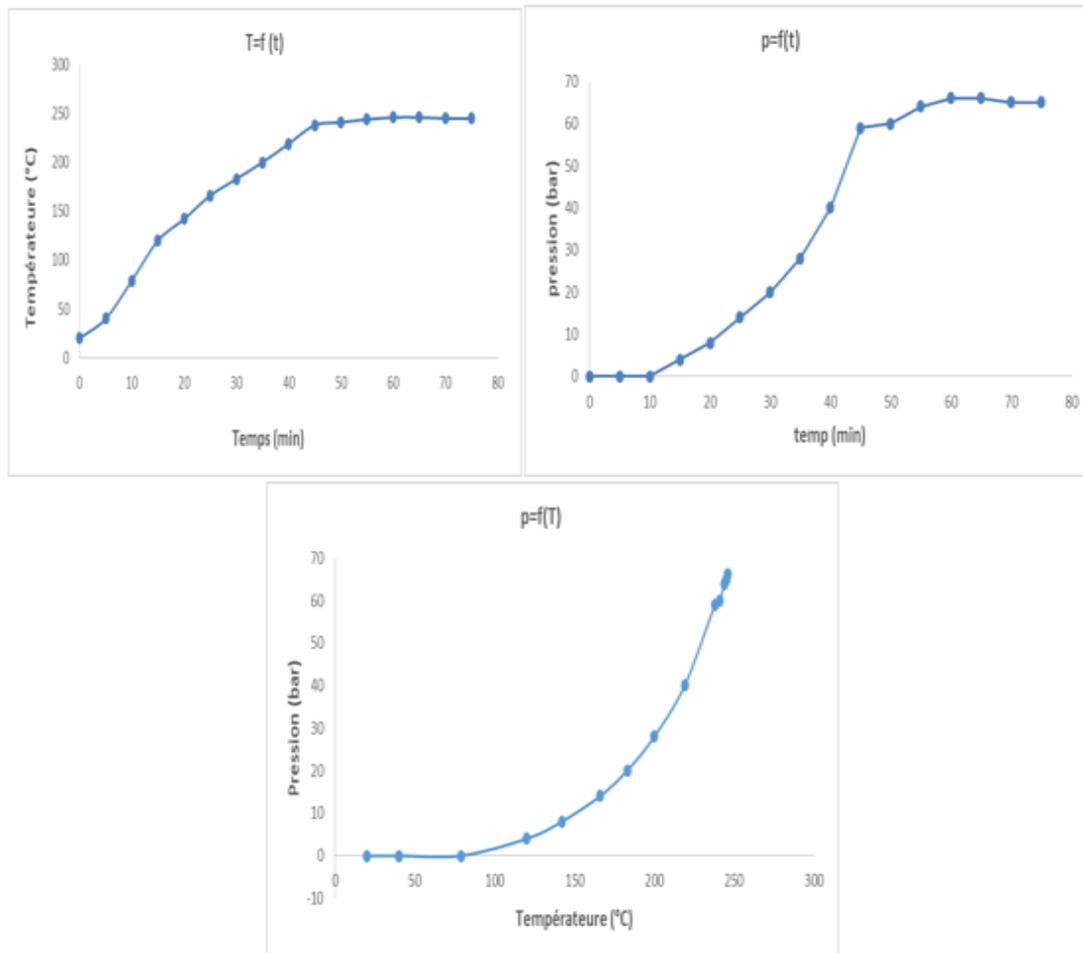
Les nanostructures de ZnO dopé Al (3%) et co-dopé Eu (0,5 % et 1%) sont élaborées dans les mêmes conditions que celles du ZnO dopé Al (3%).

#### **II.4.3 Variations de la température de chauffage du four et la pression**

Pour avoir une idée comment évoluent la température et la pression dans l'autoclave en fonction du temps, nous avons tracé les graphes  $T=f(t)$ ,  $P=f(t)$  et  $P=f(T)$  pour l'échantillon de ZnO dopé Al (3%). Les valeurs sont présentées dans le tableau II.2 et la figure II.7 illustre les variations des paramètres P et T dans l'autoclave.

**Tableau II. 2 :** Variation de T (°C) et P (Bars) en fonction de temps t (mn).

t (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
T (°C)	20	40	79	120	142	166	183	200	219	238	241	244	246	246	245	245
P (bars)	1	1	1	4	8	14	20	28	40	59	60	64	66	66	65	65



**Figure II. 6 :** Variations des paramètres P et T dans l'autoclave :  $T=f(t)$ ,  $P=f(t)$  et  $P=f(T)$

## II.5 Techniques de caractérisation

Différentes techniques de caractérisation sont utilisées dans ce travail. A travers quelques indices théoriques, nous explorerons l'intérêt qu'ils suscitent et les informations qu'ils peuvent apporter pour la caractérisation des échantillons. L'équipement et les principes de mesure sont également expliqués.

### II.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)

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

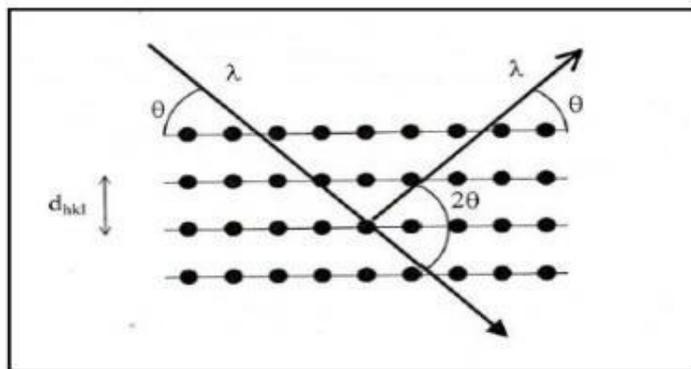
#### ➤ Principe d'analyse

L'interaction des rayons X avec la matière permet de mettre l'accent sur des propriétés structurales spécifiques de l'échelle atomique. Sous certaines conditions géométriques et physiques [16], appelées condition de diffraction et résumées par la loi de Bragg, les plans cristallins du réseau (groupe de plans d'indice de Miller (hkl) avec un pas de maille  $d_{hkl}$ ) fléchissent dans la direction  $2\theta$  par rapport au rayon incident, selon la loi :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II.4})$$

Où  $d_{hkl}$  est la distance entre les plans définis par les indices de Miller (h, k, l),  $\theta_{hkl}$  est l'angle d'incidence, et donc de réflexion, sur ces plans, et n est un entier représentant l'ordre de réflexion, et enfin  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X.

Dans cette technique, l'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X sous un angle  $\theta$  et l'intensité de diffraction est mesurée en fonction de l'angle  $2\theta$ . la figure II.8 illustre la famille de plans cristallins en condition de bragg.



**Figure II. 7 :** la Famille de plans cristallins en condition de Bragg [17]

Dans le cadre de notre étude, le diffractomètre utilisé est de type PANalytical Empyrean du TAPC-CRAPC de Bejaia dont l'image est illustrée sur la figure II.9.



**Figure II. 8 :** Diffractomètre PANalytical Empyrean utilisé.

#### ❖ Détermination des paramètres de maille

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S. et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle

de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance  $d_{(hkl)}$  définie par la formule de Bragg.

Pour chaque type de structure cristalline (cc, cfc, hcp ...), la connaissance de la position de chaque pic et des indices (h, k, l) des plans diffractant associés permet de calculer les paramètres de maille. Dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale du ZnO dont l'expression est donnée sous la forme suivante [18] :

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

Où  $a$  et  $c$  sont les paramètres de la maille hexagonale.

#### ❖ Détermination de la taille des cristallites

Les domaines de diffraction cohérents sont des domaines de matière où le solide est structurellement continu. Ces domaines peuvent être restreints par la présence de défauts linéaires ou plans. Ces domaines sont appelés microcristaux. Les rayons X sont sensibles à ces cristallites. Pour des dimensions cristallines inférieures à environ 1000 Å, on observe un élargissement de la raie de diffraction inversement proportionnel à la taille des cristallites. En fait, la relation de Scherrer nous permet de déterminer la taille des cristallites à partir de la caractéristique de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction. Il existe encore de nombreuses études utilisant la méthode de Scherrer pour déterminer la taille des particules à partir des profils de raies de diffraction [19] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{II.6})$$

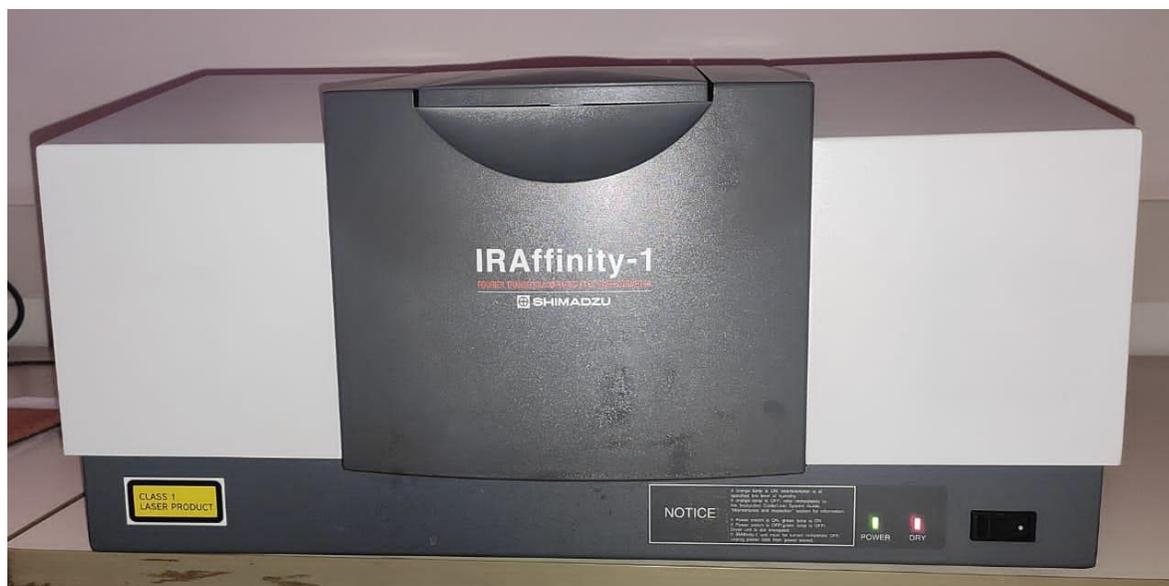
Où  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur exprimée en radians.

### II.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par l'échantillon. Lorsqu'ils sont exposés au rayonnement infrarouge, les matériaux absorbent une partie de l'énergie lumineuse qu'ils reçoivent.

Cette absorption se produit lorsque l'énergie fournie par le faisceau lumineux est proche de l'énergie vibratoire.

Les molécules provoquent des vibrations ou des rotations forcées de certaines liaisons covalentes présentes dans le matériau. La fréquence de vibration moléculaire à laquelle l'énergie lumineuse est absorbée dépend de l'environnement chimique, de la nature des liaisons et de la masse des atomes impliqués, c'est-à-dire de la structure chimique du matériau. Le but de cette spectroscopie est d'analyser la fonctionnalité chimique présente dans les matériaux en détectant les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Cette technique non destructive est facile à mettre en œuvre. Les matériaux organiques et inorganiques peuvent être analysés. Il existe un grand nombre de montages expérimentaux pertinents, permettant la caractérisation de pratiquement n'importe quel type d'échantillon, quelles que soient les conditions physiques ou de surface [20]. Pour notre travail nous avons utilisé la technique des pastilles KBr et un spectromètre de type Shimadzu IRAffinity-1 dont les images sont illustrées sur la figure II.10.



**Figure II. 9 :** Spectromètre de type IRAffinity-1 SCHIMADZU.

### II.5.3. Réflectance totale atténuée (ATR)

L'ATR est une méthode d'échantillonnage qui tire profit des propriétés physiques de la lumière pour obtenir des informations sur la composition et la structure de l'échantillon à analyser. L'ATR est l'une des technologies d'échantillonnage le plus couramment utilisées en spectroscopie FTIR. Cet usage généralisé s'explique par sa capacité à analyser des échantillons solides et liquides sans aucune préparation (sans l'introduction des échantillons dans la matrice de KBr). Le spectromètre ATR utilisé dans notre travail est de type marque Scientific Nicolle iS50 situé au niveau du CRAPC de Bejaia (figure II.11).



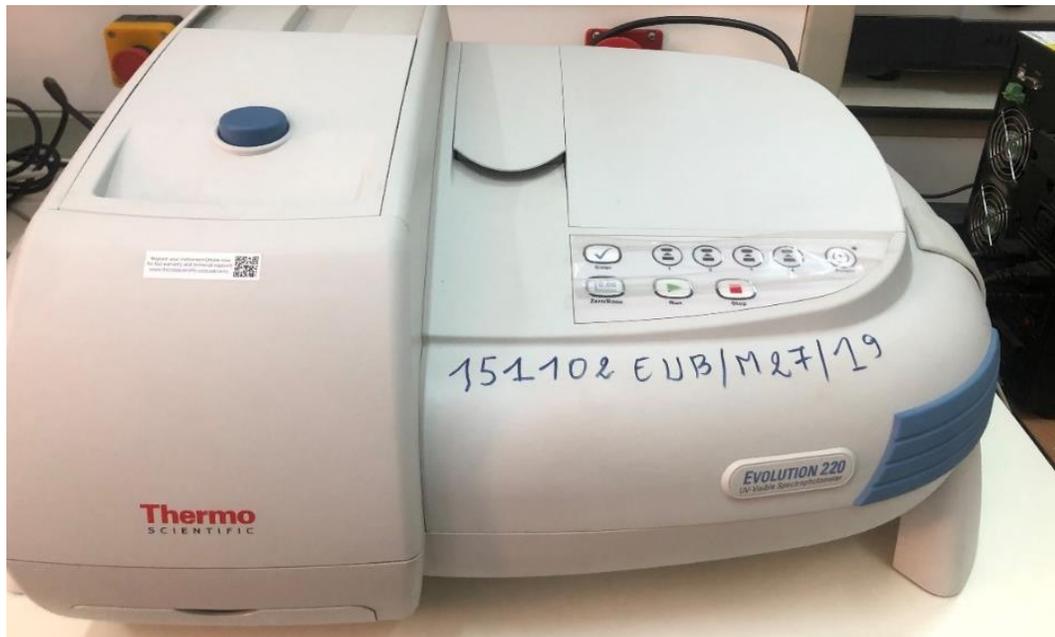
Figure II. 10 : Spectromètre ATR utilisé

### II.5.4 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une méthode qui ne cause pas de dommages aux échantillons. Elle repose sur la transition des électrons dans les atomes ou les molécules lorsqu'ils sont excités par des ondes électromagnétiques. Le spectrophotomètre utilise une source lumineuse composée de deux lampes pour émettre en continu sur toute la gamme de longueurs d'onde UV-visible. La sélection des longueurs d'onde se fait à l'aide d'un monochromateur, qui peut être déplacé pour balayer n'importe quelle zone. Un faisceau de photons d'une longueur d'onde choisie passe à travers un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur. Le faisceau traverse ensuite l'échantillon et la référence, et l'intensité de sortie est comparée à l'intensité d'émission à l'aide d'un amplificateur [21].

Les valeurs de largeur de bande interdite (gap) et d'indice optique peuvent être déterminées à partir du spectre UV-visible.

L'appareil utilisé pour mesurer la réflectance optique de nos échantillons est un spectrophotomètre UV-Visible-IR, de type Evolution 220 au niveau de PATPC-CRAPC de Bejaia et dont l'image est illustrée sur la figure II.12.



**Figure II. 11** : Spectrophotomètre UV-visible utilisé

### II.5.5 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un instrument qui utilise un faisceau concentré d'électrons à haute énergie pour produire divers signaux à la surface des échantillons solides. Ces signaux fournissent des informations sur la texture, la composition chimique, la structure cristalline et l'orientation des matériaux constituant l'échantillon. Les données sont collectées à partir d'une zone spécifique de la surface de l'échantillon et utilisées pour produire une image bidimensionnelle montrant les variations spatiales des propriétés. Les techniques conventionnelles du MEB permettent de visualiser des zones allant d'environ 1 cm à 5 microns, avec un grossissement allant de 20X à environ 30 000X et une résolution spatiale de 50 à 100 nm. Le MEB peut également être utilisé pour effectuer des analyses ponctuelles sur des emplacements spécifiques de l'échantillon afin de déterminer qualitativement ou semi-quantitativement les compositions chimiques. Le modèle QUANTA 250 est le microscope utilisé dans notre étude (Figure II.13).

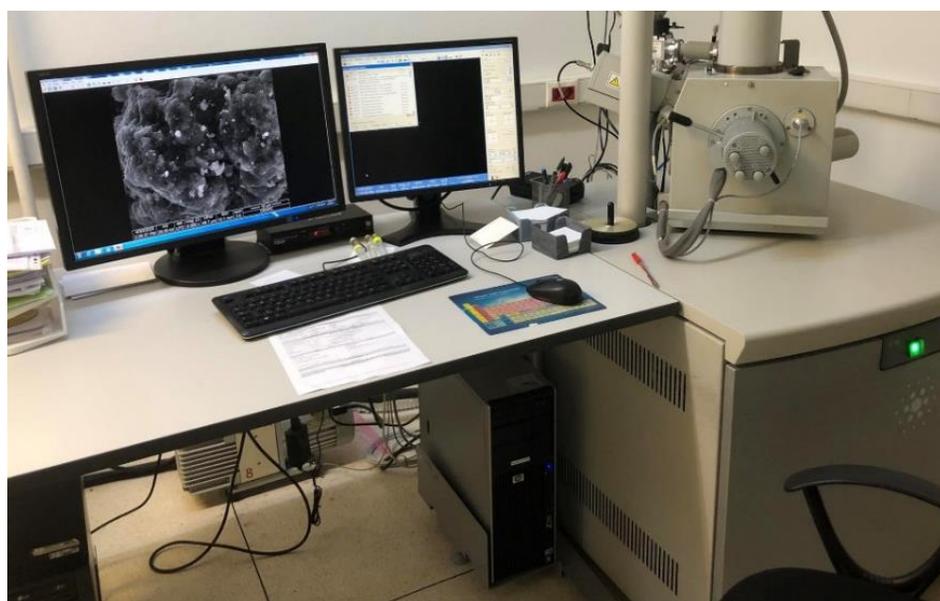


Figure II. 12 : MEB QUANTA 250 utilisé.

### II.5.6 La photoluminescence

La photoluminescence est la production de rayonnement suite à une excitation par un photon. La fluorescence est un type particulier de photoluminescence qui se produit rapidement, avec une émission se produisant peu de temps après l'excitation (dans environ 10<sup>-8</sup> secondes) [22]. Les propriétés luminescentes d'un matériau peuvent être étudiées en fonction de différentes concentrations d'espèces (analyse quantitative) et/ou de l'environnement chimique de l'échantillon (analyse qualitative), notamment grâce à la spectroscopie d'émission et la spectroscopie d'excitation. Le premier permet d'obtenir le spectre de fluorescence (d'émission) d'une substance donnée en mesurant l'intensité du rayonnement émis à une longueur d'onde d'excitation donnée en fonction de la longueur d'onde. Le second permet d'obtenir les spectres d'excitation, en mesurant l'intensité de la luminescence à une longueur d'onde fixée tout en faisant varier la longueur d'onde d'excitation. La fluorescence dépend de divers facteurs tels que la température, le solvant, le pH et la concentration dans l'environnement chimique. A partir des spectres de la photoluminescence, on peut estimer le gap optique des échantillons et les différents types de défauts qu'ils peuvent contenir.

Les spectres de photoluminescence de nos échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un photomètre de luminescence de type Shimadzu RF-6000 du Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et Catalyse (LPCMC), Université de Béjaia (Figure II.14).



**Figure II. 13** : Spectromètre de photoluminescence.

### Références bibliographiques

- [1] EBELMEN. Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1846, vol. 57, no 3, p. 319-355.
- [2] ZHOUR, Khaled. *Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel..* Thèse de doctorat , Université Med Khider Biskra, 2014.
- [3] LAKEMAN, Charles DE et PAYNE, David A. Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 1994, vol. 38, no 4, p. 305-324.
- [4] LIVAGE, J. et GANGULI, Dibyendu. Sol-gel electrochromic coatings and devices: a review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001, vol. 68, no 3-4, p. 365-381.
- [5] LARBOT, A., FABRE, J. P., GUIZARD, C., *et al.* Inorganic membranes obtained by sol-gel techniques. *Journal of membrane science*, 1988, vol. 39, no 3, p. 203-212.
- [6] AGOUDJIL, N., KERMADI, S., et LARBOT, A. Synthesis of inorganic membrane by sol-gel process. *Desalination*, 2008, vol. 223, no 1-3, p. 417-424.
- [7] ZHOUR, Khaled. *Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel..* Thèse de master Université Med Khider Biskra ,2014.
- [8] KABIR, Abuzar, FURTON, Kenneth G., et MALIK, Abdul. Innovations in sol-gel microextraction phases for solvent-free sample preparation in analytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2013, vol. 45, p. 197-218.
- [9] RABASTE, Sebastien. *Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel: applications aux ions terre rare d'Eu<sup>3+</sup> et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe.* 2003. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard-Lyon I.
- [10] GACOIN, Thierry, MALIER, Laurent, et BOILOT, Jean-Pierre. Sol-gel transition in CdS colloids. *Journal of Materials Chemistry*, 1997, vol. 7, no 6, p. 859-860.
- [11] A. Wayilors, "Elaboration et caractérisation de matériaux nano-composites SiO<sub>2</sub>-ZnS par la méthode sol-gel," Université de Bejaïa, Algérie, 2012.
- [12] ZERZOUR, Kenza, MERROUCHE, Aïcha, et BENKARA, Salima. Elaboration et étude des propriétés des couches minces à base d'oxyde d'étain dopées par le fer. " Mémoire de master, Université d'Oum El Bouaghi, 2015.

- [13] SOMIA, Louaar, ABIR, Outtar, et SALIMA, Benkara. Synthèse des nanocouches minces de ZnO dopé par l'aluminium par la voie sol gel. . " Mémoire de master Université Oum el Bouaghi 2021.
- [14] ROUABAH, Aldjia et OUMAIMA, Cheraitia. *Synthèse et caractérisation des couches minces de ZnO: Al élaborée par spray pyrolyse*. 2022. Thèse de doctorat. Université Larbi Tébessi-Tébessa.
- [15] D. Djamel, "Synthèse et caractérisations structurales et optiques des aérogels de TiO<sub>2</sub> pur et dopé avec l'euporium (0.5% et 1%)," Mémoire de master Université Bejaia 2021.
- [16] KIM, Ki-Chul, KIM, Eung-kwon, et KIM, Young-Sung. Growth and physical properties of sol-gel derived Co doped ZnO thin film. *Superlattices and Microstructures*, 2007, vol. 42, no 1-6, p. 246-250.
- [17] RAOUFI, Davood et RAOUFI, Taha. The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films. *Applied surface science*, 2009, vol. 255, no 11, p. 5812-5817.
- [18] VENKATACHALAM, S. et KANNO, Yoshinori. Preparation and characterization of nano and microcrystalline ZnO thin films by PLD. *Current Applied Physics*, 2009, vol. 9, no 6, p. 1232-1236.
- [19] GUINIER, A. Théorie et technique de la radiocristallographie; Dunod, Paris, 3. 1964.
- [20] BOUBEKKA, Ouahida et OUILI, Z. Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides, Organique-inorganique » université Mentouri-Constantine 2011.
- [21] S. MENAKH, "Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO," Thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, 2011.
- [22] BROURI, Tayeb. Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO. 2011. Thèse de doctorat. Université Paris-Est.

**Chapitre III**  
**Résultats, discussions et**  
**interprétations**

## Résultats, discussions et interprétations

### III.1 Introduction

Ce chapitre présentera et discutera les résultats de la caractérisation structurale, morphologique et optique des nanostructures de ZnO. Ces nanostructures ont été élaborées par la méthode sol-gel en utilisant des conditions de séchage supercritiques d'éthanol. Les nanostructures de ZnO sont dopées à l'aluminium avec une teneur atomique de 3 %, ainsi que co-dopées avec des atomes d'euporium à des concentrations de 0,5 % et 1 % d'atomes. Les produits obtenus ont été directement caractérisés (sans traitement thermique) par diverses techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR ; ATR), la spectrophotométrie UV-Visible (réflectance) et la photoluminescence (PL).

### III.2 Propriétés structurales

Des nanostructures de ZnO dopées avec de l'aluminium à hauteur de 3% ainsi qu'avec de l'aluminium à hauteur de 3% et de l'euporium à des taux de 0,5 et 1at.% ont été élaborées en utilisant des conditions supercritiques d'éthanol. Ces structures ont été caractérisées par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre de type PANalytical Empyrean qui utilise une source de rayonnement  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$  nm), avec une tension d'accélération de 45 kV et un courant de 40 mA. La figure III.1 représente les diffractogrammes bruts obtenus lors de cette étude. Les pics de diffraction observés dans la plage d'angles 20-80° correspondent aux plans cristallins (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) et (202) du ZnO de structure hexagonale wurtzite telle que spécifiée dans la fiche standard JCPDS N° 36-1451 ( $a = b = 3,249$  Å et  $c = 5,206$  Å comme le montre la figure III.2) . Ces pics sont nets, fins et bien définis, indiquant la bonne qualité cristalline des nanostructures élaborées[1]. Les intensités des pics suggèrent que les cristaux se sont développés dans toutes les directions, confirmant ainsi la nature polycristalline des nanostructures[2] . L'absence de pics propres aux métaux Al ou Eu ou à leurs oxydes suggère que ces atomes ont été parfaitement incorporés dans le réseau du ZnO [3].

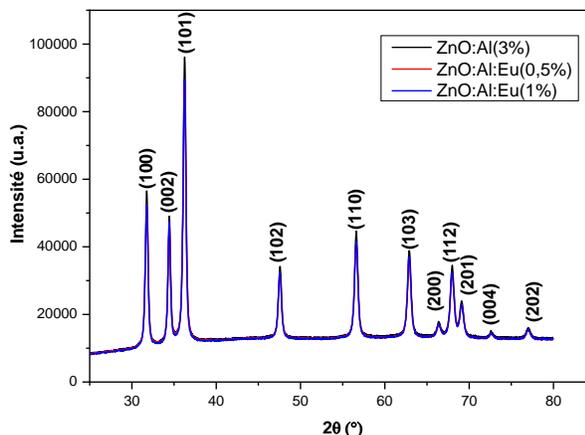


Figure III. 1: Diffractogrammes bruts des nanostructures élaborées de ZnO

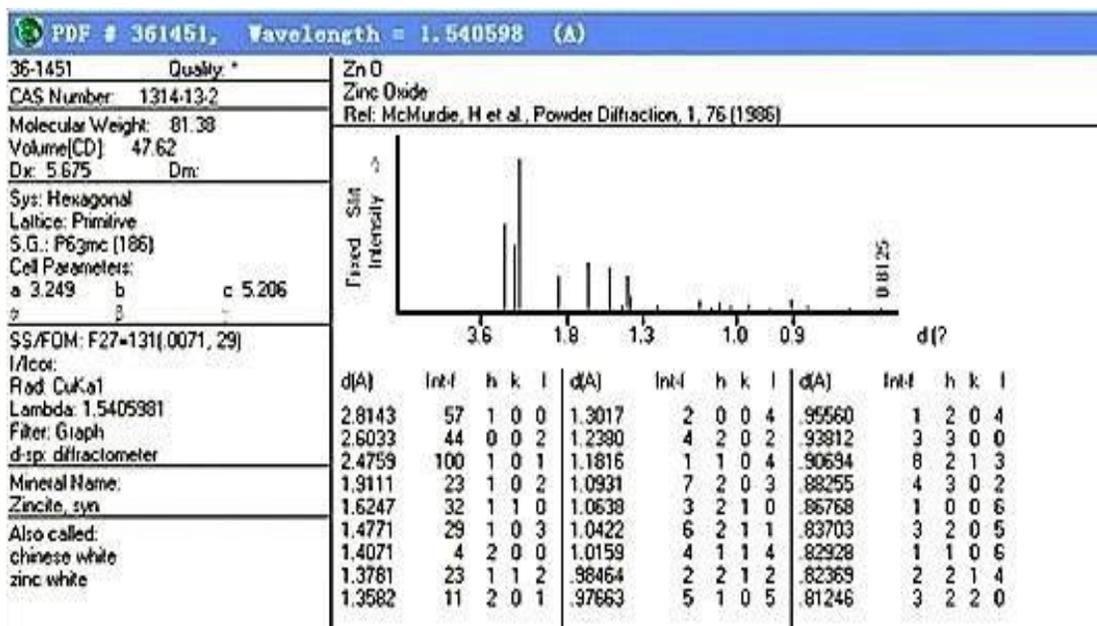


Figure III. 2 : Fiche standard JCPDS N° 36-1451

La figure III.3 montre les trois principaux pics de diffraction (100), (002) et (101) utilisés pour déterminer les paramètres structuraux et étudier les effets du dopage Al et Al:Eu sur les propriétés principales des nanostructures de ZnO. En comparant les pics du ZnO dopé Al (3%) avec ceux du ZnO codopé Al :Eu, on constate que les pics de ce dernier présentent une intensité plus faible, ce qui indique une possible détérioration de la qualité cristalline due à la présence d'atomes Eu dans la matrice de ZnO:Al. Les paramètres de maille sont obtenus à partir des pics (100) en utilisant  $a = b = \lambda/\sqrt{3} \sin\theta$  et à partir du pic (002) en utilisant  $c = \lambda/\sin\theta$  [4, 5].

La taille des cristallites  $D$  est évaluée en prenant en compte les trois pics les plus intenses en utilisant la formule de Scherrer :

$$D = 0.89 \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.1})$$

où  $D$  est la taille des cristallites (en nm) ;  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur du pic (en radians) ;  $\theta$  est la position angulaire du pic de diffraction considéré et  $\lambda$  représente la longueur d'onde des rayons X utilisés (0.15406 nm). Le volume de la maille est calculé avec la formule ( $V = 0.866 a^2 c$ ). Les valeurs de ces paramètres sont calculées et répertoriés dans le tableau III.1.

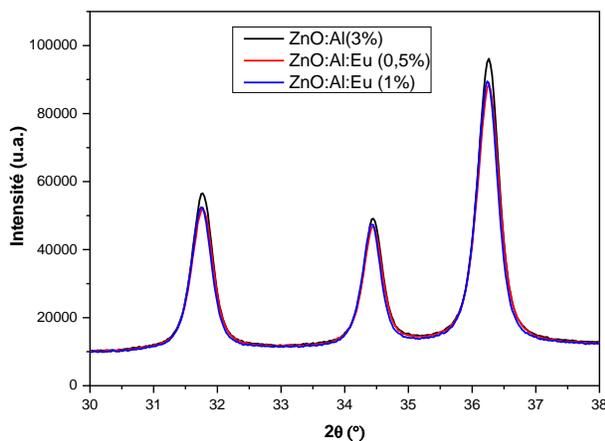


Figure III. 3 : Diffractogrammes des pics les plus intenses des nanostructures élaborées

Tableau III. 1 : Paramètres structuraux et taille des cristallites.

Echantillon	$D_1$ (nm)	$D_2$ (nm)	$D_3$ (nm)	$D_m$ (nm)	$a=b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$c/a$
ZnO Standard (N° 36-1451)	/	/	/	/	3,249	5,206	47,5906	1,602
ZnO : Al (3%)	20,06	22,82	20,33	21,07	3,250	5,203	47,5924	1,601
ZnO : Al (3%) : Eu (0,5%)	19,27	22,33	19,48	20,36	3,250	5,203	47,5924	1,601
ZnO : Al (3%) : Eu (1%)	20,05	23,22	19,48	20,91	3,252	5,206	47,6785	1,601

L'ajout d'atomes d'aluminium et d'euporium dans la maille du ZnO n'affecte guère la taille des cristallites, indiquant que le dopage ou le codopage n'encourage pas la ségrégation des cristallites du ZnO. Les atomes d'euporium sont introduits dans la maille élémentaire et remplacent les ions  $Zn^{2+}$  ou  $Al^{3+}$ . Par rapport au ZnO standard, les paramètres de maille diminuent en raison de l'occupation des sites vacants de  $Zn^{2+}$  par les ions  $Al^{3+}$ . Cette diminution des paramètres de maille est due au fait que le rayon ionique de  $Al^{3+}$  (0,054 nm) est inférieur à celui de l'ion  $Zn^{2+}$  (0,074 nm) [6]. L'ajout d'atomes d'euporium entraîne une augmentation des paramètres de maille en raison du grand rayon ionique  $Eu^{3+}$  (0,107 nm) qui est nettement supérieur à ceux de  $Al^{3+}$  et  $Zn^{2+}$ . La substitution des sites Zn par les ions d'euporium augmente également le volume de la maille élémentaire. Malgré le dopage Al et Eu, la structure hexagonale wurtzite du ZnO reste inchangée, comme en témoigne la valeur du paramètre  $c/a$  (1,60) [7].

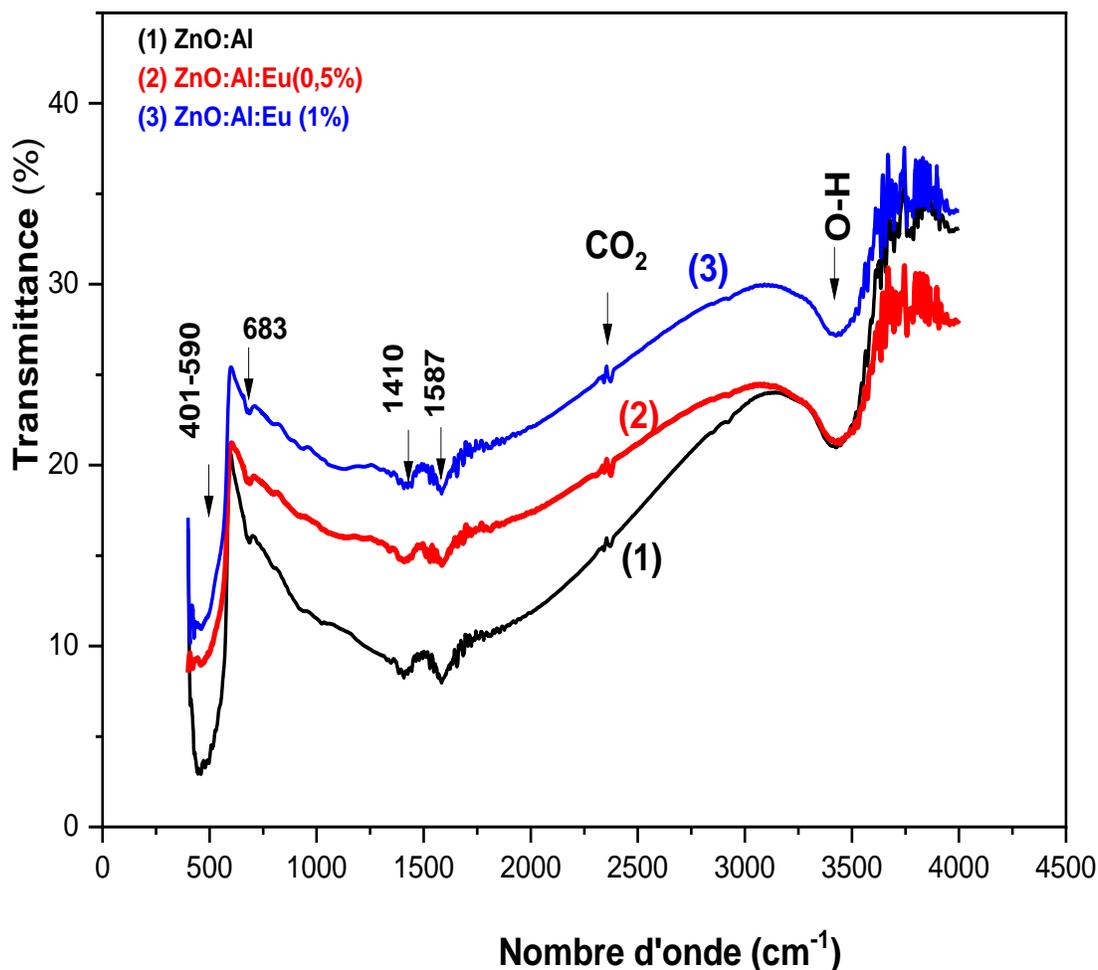
### III.3. Propriétés infrarouges

Pour l'étude des propriétés vibrationnelles dans le domaine infrarouge on a utilisé deux techniques de caractérisation : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie infrarouge ATR.

On a utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, en utilisant la méthode de palettes de KBr (100 mg de ZnO et 400 mg de KBr (bromure de potassium)) dans la gamme de fréquences 4000-400  $cm^{-1}$  pour caractériser les échantillons élaborés.

La figure III.4 illustre les spectres obtenus, qui présentent toutes les bandes d'absorption observées. Ces bandes sont attribuées à différentes vibrations moléculaires, telles que la vibration d'élongation de la liaison O-H près de 3440  $cm^{-1}$ , qui indique la présence de l'ion hydroxyle (OH<sup>-</sup>) dans les nanostructures de ZnO [8]. La vibration de la molécule CO<sub>2</sub> atmosphérique a été notée à 2370  $cm^{-1}$  [9], tandis que la bande observée à 1587  $cm^{-1}$  a été assignée à la vibration de flexion H-O-H[10]. La bande à 1410  $cm^{-1}$  est attribuée à la vibration de la liaison C=O [11]. La bande observée autour de 683  $cm^{-1}$  et qui est présente dans tous les spectres est, à notre avis, due à la vibration de la liaison Al-O[12]. La bande la plus intense, qui est assignée à la vibration de la liaison Zn-O, est observée sur une large plage de fréquences (410-590  $cm^{-1}$ ) [2, 13]. Le co-dopage Eu/Al a entraîné une diminution de l'intensité de cette bande d'absorption, probablement due à la diminution du

nombre de cette liaison après le dopage. De même, cette bande a été décalée vers le côté des petits nombres d'onde en raison de l'occupation des sites  $Zn^{2+}$  par les ions  $Eu^{3+}$ .



**Figure III. 4 :** Spectres FTIR des nanostructures élaborées.

Les spectres ATR enregistrés entre  $650\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  sont représentés sur la figure III.5. On observe les mêmes bandes d'absorption que celles données par les résultats FTIR. Ceci confirme que les deux méthodes sont presque identiques mise à part la plage de fréquences utilisées pour l'enregistrement.

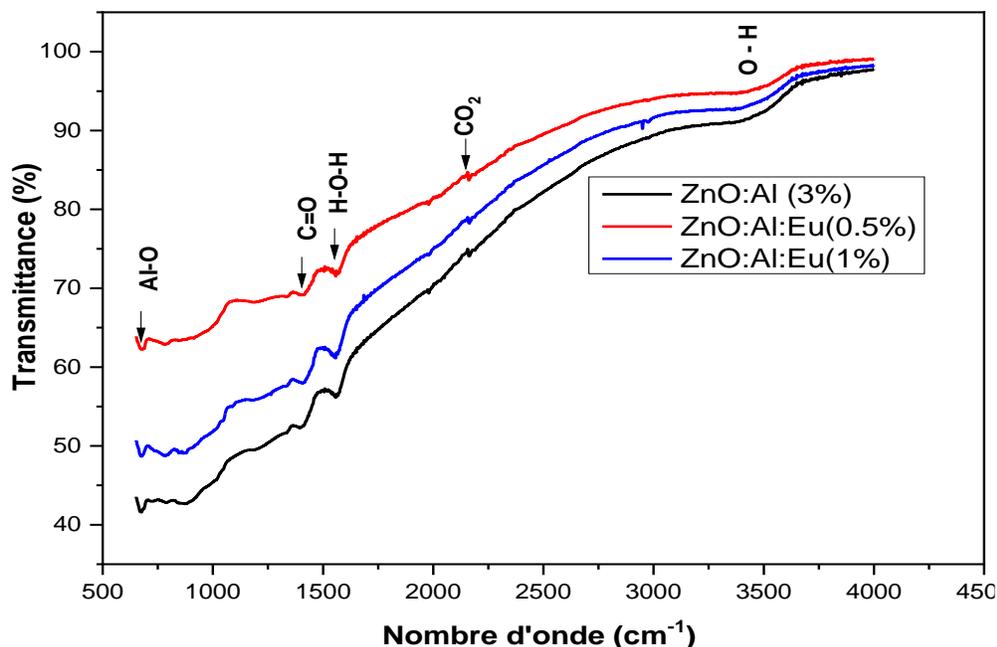


Figure III. 5 : Spectres ATR des nanostructures élaborées

### III.3. Propriétés morphologiques

La morphologie des nanostructures élaborées dans ce travail a été étudiée avec un microscope électronique de type Quanta 250 au CRAPC de Tipaza. Les images obtenues sont présentées sur la figure III.6. On constate que les nanostructures de ZnO:Al ont une morphologie torique (comme des pneus) avec des centres pleins en majorité. Les nanocristallites de ZnO s'agglomèrent lors du processus d'élaboration dans l'éthanol supercritique pour former des micro-tores de 1 à 2  $\mu\text{m}$  de diamètre extérieur. Cette morphologie est connue avec ce type de séchage dans l'éthanol[14]. L'introduction des atomes d'euporium dans la matrice de ZnO :Al conduit à une forte agglomération des microtores. Ce taux de ségrégation augmente aussi avec la teneur en co-dopant Eu (l'agglomération pour un dopage à 1% est plus forte que celle à (0, 5%). On constate aussi que la taille a légèrement augmenté. Ceci montre que les petites cristallites s'agglomèrent plus que les grandes comme l'ont indiqué les résultats DRX. En plus, en introduisant les ions  $\text{Eu}^{3+}$ , on constate que les centres des microtores ont tendance à se vider (centres vides). Ce type de morphologie est probablement dû à la manière avec laquelle les cristallites s'agglomèrent au cours du processus d'élaboration dans les conditions de températures et de pression[15, 16].

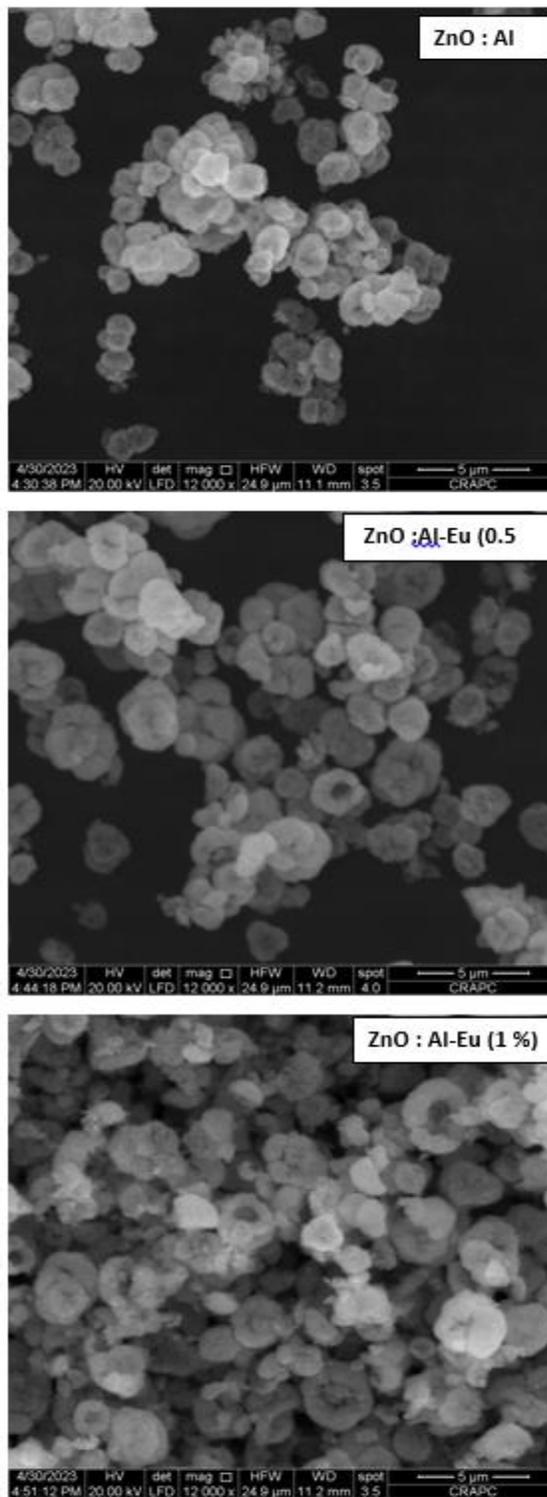
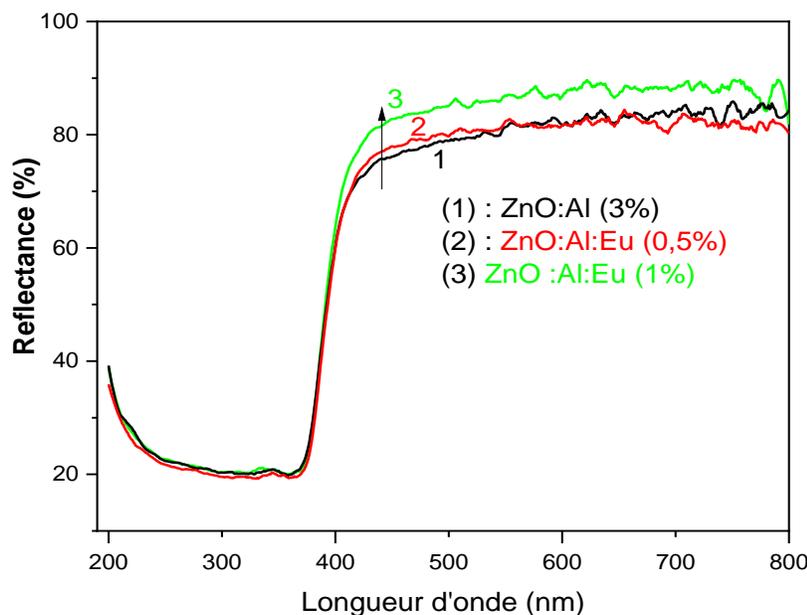


Figure III. 6 : Images MEB des nanostructures élaborées.

### III.4. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des nanostructures de ZnO élaborées ont été étudiées par spectrophotométrie UV-visible en mode réflectance diffuse (DRS). Cette technique de caractérisation a pour objectif de collecter le flux lumineux après l'interaction avec un matériau ciblé. Ensuite, le flux réfléchi provenant de l'échantillon est comparé à celui de l'échantillon de réflectance standard. La figure III.7 montre les spectres de réflectance diffuse (DRS) des échantillons élaborés. L'effet du co-dopage Eu sur les spectres de réflectance diffuse (DRS) des nanostructures de ZnO : Al, enregistrés dans la plage 200-800 nm à température ambiante, a été mis en évidence. Il est observé qu'après l'introduction des ions  $\text{Eu}^{3+}$  dans la matrice de ZnO : Al, les spectres DRS ont tendance à se décaler légèrement vers des longueurs d'onde plus courtes. Ceci peut être attribué à la légère détérioration de la qualité cristalline des nanostructures après le co-dopage Eu comme l'ont confirmé les résultats DRX. La figure III.7 montre que la réflectance diffuse commence à partir de la longueur d'onde 364 nm jusqu'à 440 nm. Le co-dopage Eu augmente la réflectance des échantillons ZnO : Al dans le domaine du visible. Pour rappel, la DRS se comporte inversement à l'absorbance.



**Figure III. 7 :** Spectres de réflectance diffuse (DRS) des nanostructures élaborées.

A partir des données obtenues de la DRS, on peut déterminer le coefficient d'absorption en utilisant la fonction Kubelka-Munk (KM) qui est définie par[17] :

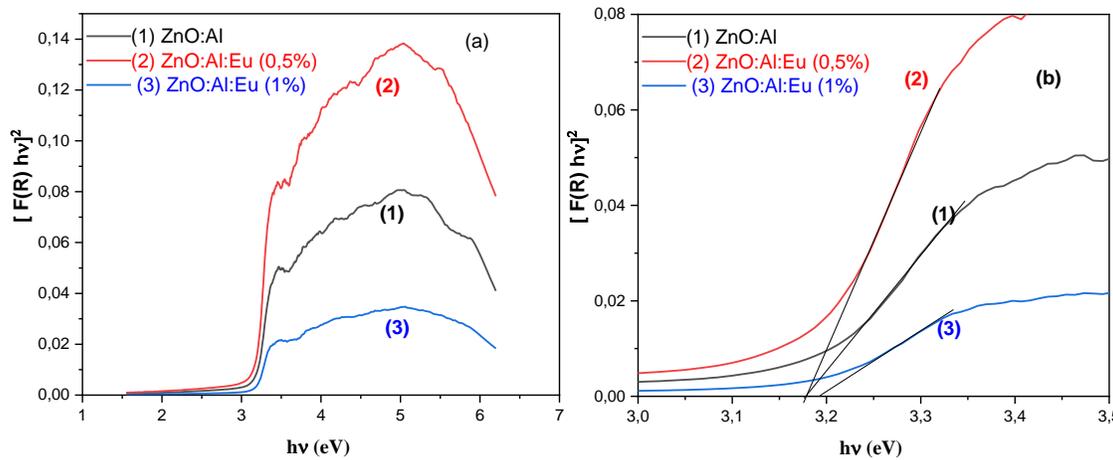
$$F(R) = (1 - R_\infty)^2 / 2R = \alpha / s \quad (\text{III.2})$$

Où  $\alpha$  est le coefficient de d'absorption,  $s$  et le coefficient de diffusion,  $F(R)$  est la fonction de Kubelka –Munk. Pour les spectres DRS, la fonction KM peut être utilisée à la place du coefficient d'absorption pour déterminer l'énergie du bord d'absorption (gap optique) en traçant le graphe de la fonction [17]:

$$F(R)E = A(E - E_g)^n \quad (\text{III.3})$$

Où  $E = hv$  est l'énergie des photons,  $A$  est une constante positive,  $E_g$  est l'énergie du gap et  $F(R)$  est la fonction KM. Comme le ZnO a un gap direct, le  $n$  est égal à  $\frac{1}{2}$ .

Le tracé de  $[F(R)hv]^2 = f(hv)$  est linéaire près du bord d'absorption pour une transition permise directe ( $n = \frac{1}{2}$ ). L'intersection de cette ligne avec l'axe des énergies ( $hv$ ) nous donne la valeur de l'énergie de la bande interdite optique. Les graphes des fonctions  $[F(R)hv]^2 = f(hv)$  Sont représentés sur la figure III.8.



**Figure III.8:** Les tracés entiers des fonctions de  $F(R) hv)^2 = f(hv)$  (a) et estimation des gaps optiques (b).

Selon les graphes, il a été déterminé que les gaps optiques sont de 3,17 eV pour les échantillons ZnO:Al et ZnO:Al:Eu (0,5%), et de 3,19 eV pour l'échantillon ZnO:Al:Eu (1%). L'effet du co-dopage ne semble avoir d'influence sur le gap qu'à une concentration supérieure à 0,5% car, au-delà de cette concentration, les électrons des ions  $Eu^{3+}$  commencent à occuper

les états libres situés en bas de la bande de conduction ; par conséquent, les électrons photogénérés doivent parcourir une distance énergétique plus importante pour être éjectés de la bande de valence vers la bande de conduction. Cette situation est connue sous le nom d'effet Burstein-Moss [7, 18].

#### III.4. Propriétés de luminescence

Les propriétés de photoluminescence des nanocritallites élaborées dans ce travail ont été étudiées pour déterminer les différents types de défauts cristallographiques qui peuvent se trouver au niveau des structures. Les spectres de photoluminescence ont été enregistrés à la température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation de 350 nm et sont représentés sur la figure III.9. Les spectres PL des nanostructures possèdent la même forme : une intense bande UV et quelques petites bandes dans le visible [19]. La bande dans l'UV est liée à l'émission bande-à-bande et aux excitons, par contre celles dans le visible, elles sont due aux défauts intrinsèques et aux impuretés. Les échantillons élaborés présentent une forte émission UV à 389 nm suivies d'un épaulement au voisinage de 378 nm [20]. L'épaulement est dû à l'émission bande à bande (transition des électrons de la bande de conduction vers la bande de valence). L'intense émission (389 nm) est due à la transition des électrons des niveaux excitoniques (qui se trouvent juste en dessous de la bande de conduction) vers la bande de valence [21, 22]. Dans tout le spectre, l'intensité des bandes d'émission a d'abord diminué avec le codopage Eu à 0.5 at.%, puis elle a augmenté pour une concentration atomique 1%. La diminution de l'intensité des bandes UV est due à la diminution des recombinaisons radiatives ou bien à l'augmentation des radiations non radiatives (phonons). Dans ces dernières, l'électron retourne vers la bande de valence sans émission de photon mais de phonon (son énergie excédentaire est cédée au réseau sous forme de chaleur). Le décalage des bandes d'émission est presque inexistant. Un épaulement dans la gamme UV-bleu centré autour de 420 nm, apparaît dans tous les spectres du ZnO :Al et il est dû probablement au zinc interstitiel (associé à une transition électronique d'un niveau donneur peu profond de ZnO au niveau supérieur de la bande de valence)[23].

Outre la forte émission ultraviolette, il existe également dans la partie visible du spectre des petites raies d'émission situées à 466 nm (bleu), 538 nm (vert) et une large bande centrée sur 640 nm (rouge). Ces émissions sont causées par les défauts de structure tels que les lacunes d'oxygène, les impuretés extrinsèques ( $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ ), les lacunes de Zn, les anti-sites, les positions interstitielles, et autres [24]. L'émission bleue est due aux zinc interstitiel [25] et l'émission verte aux lacune d'oxygène [26]. L'émission rouge est assignée soit à l'excès en oxygène, soit aux ions  $\text{OH}^-$  à la surface des particules [27].

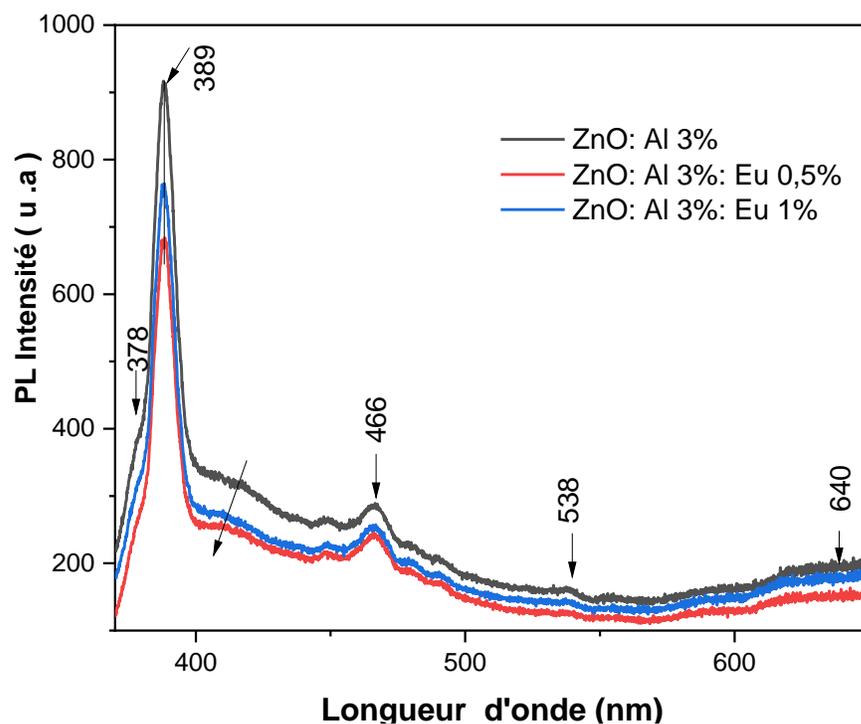


Figure III. 9 : Spectres de photoluminescence des nanostructures élaborées.

## Références bibliographiques

- [1] F. Ajala, A. Hamrouni, A. Houas, H. Lachheb, B. Megna, L. Palmisano, and F. Parrino, "The influence of Al doping on the photocatalytic activity of nanostructured ZnO: The role of adsorbed water," *Applied Surface Science*, vol. 445, pp. 376-382, 2018.
- [2] D. Djouadi, M. Meddouri, and A. Chelouche, "Structural and optical characterizations of ZnO aerogel nanopowder synthesized from zinc acetate ethanolic solution," *Optical Materials*, vol. 37, pp. 567-571, 2014.
- [3] G. Kaur, A. Mitra, and K. Yadav, "Pulsed laser deposited Al-doped ZnO thin films for optical applications," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 25, pp. 12-21, 2015.
- [4] C. S. Barrett, B. CS, and M. TB, "Structure of metals. Crystallographic methods, principles and data," 1980.
- [5] M. Meddouri, L. Hammiche, O. Slimi, D. Djouadi, and A. Chelouche, "Effect of cerium on structural and optical properties of ZnO aerogel synthesized in supercritical methanol," *Materials Science-Poland*, vol. 34, pp. 659-664, 2016.
- [6] A. R. Bhapkar, M. Geetha, D. Jaspal, K. Gheisari, M. Laad, J.-J. Cabibihan, K. K. Sadasivuni, and S. Bhame, "Aluminium doped ZnO nanostructures for efficient photodegradation of indigo carmine and azo carmine G in solar irradiation," *Applied Nanoscience*, pp. 1-17, 2023.
- [7] B. Himabindu, N. Latha Devi, P. Nagaraju, and B. Rajini Kanth, "A nanostructured Al-doped ZnO as an ultra-sensitive room-temperature ammonia gas sensor," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 34, p. 1014, 2023.
- [8] B. Shivaraj, M. Prabhakara, H. B. Naik, E. I. Naik, R. Viswanath, and M. Shashank, "Fabrication of Tb doped ZnO nanoparticle via co-precipitation technique for multifunctional applications," *Chemical Physics Letters*, vol. 818, p. 140421, 2023.
- [9] T. Rungsawang, S. Sujinnapram, S. Nilphai, and S. Wongrerkdee, "Influence of yttrium doping on ZnO nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of methylene blue," *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, vol. 16, 2021.

- [10] I. Ben Elkamel, N. Hamdaoui, A. Mezni, R. Ajjel, and L. Beji, "Synthesis and characterization of Cu doped ZnO nanoparticles for stable and fast response UV photodetector at low noise current," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, pp. 9444-9454, 2019.
- [11] M. Ahmad, E. Ahmed, Z. Hong, N. Khalid, W. Ahmed, and A. Elhissi, "Graphene–Ag/ZnO nanocomposites as high performance photocatalysts under visible light irradiation," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 577, pp. 717-727, 2013.
- [12] J. Saniger, "Al-O infrared vibrational frequencies of  $\gamma$ -alumina," *Materials Letters*, vol. 22, pp. 109-113, 1995.
- [13] A. Mallika, A. RamachandraReddy, K. SowriBabu, and K. V. Reddy, "Synthesis and optical characterization of aluminum doped ZnO nanoparticles," *Ceramics International*, vol. 40, pp. 12171-12177, 2014.
- [14] M. Meddouri, D. Djouadi, A. Chelouche, T. Touam, and A. Chergui, "Effect of co-solvent on structural and morphological properties of ZnO aerogel prepared by a modified sol-gel process," *The European Physical Journal-Applied Physics*, vol. 66, 2014.
- [15] G.-R. Li, X.-H. Lu, W.-X. Zhao, C.-Y. Su, and Y.-X. Tong, "Controllable electrochemical synthesis of Ce<sup>4+</sup>-doped ZnO nanostructures from nanotubes to nanorods and nanocages," *Crystal Growth and Design*, vol. 8, pp. 1276-1281, 2008.
- [16] D. Djouadi, A. Aksas, and A. Chelouche, "Elaboration et Caracterisations structurales et optique de Nanocristallites toriques de ZnO," in *Annales de Chimie-Science des Matériaux*, 2010, p. 255.
- [17] I. M. Alibe, A. K. Matori, E. Saion, A. M. Ali, and M. H. M. Zaid, "The influence of calcination temperature on structural and optical properties of ZnO nanoparticles via simple polymer synthesis route," *Science of Sintering*, vol. 49, pp. 263-275, 2017.
- [18] S. Gahlawat, J. Singh, A. K. Yadav, and P. P. Ingole, "Exploring Burstein–Moss type effects in nickel doped hematite dendrite nanostructures for enhanced photo-electrochemical water splitting," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, pp. 20463-20477, 2019.

- [19] P. Sagar, P. Shishodia, R. Mehra, H. Okada, A. Wakahara, and A. Yoshida, "Photoluminescence and absorption in sol-gel-derived ZnO films," *Journal of Luminescence*, vol. 126, pp. 800-806, 2007.
- [20] L. Ma, S. Ma, H. Chen, X. Ai, and X. Huang, "Microstructures and optical properties of Cu-doped ZnO films prepared by radio frequency reactive magnetron sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 10036-10041, 2011.
- [21] S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H.-J. Lee, H.-W. Shim, E.-K. Suh, and C. J. Lee, "Low temperature growth and photoluminescence of well-aligned zinc oxide nanowires," *Chemical Physics Letters*, vol. 363, pp. 134-138, 2002.
- [22] Y. Kong, D. Yu, B. Zhang, W. Fang, and S. Feng, "Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach," *Applied physics letters*, vol. 78, pp. 407-409, 2001.
- [23] L. Duan, X. Zhao, Z. Zheng, Y. Wang, W. Geng, and F. Zhang, "Structural, optical and photocatalytic properties of (Mg, Al)-codoped ZnO powders prepared by sol-gel method," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 76, pp. 88-93, 2015.
- [24] M. Shatalov, A. Musin, M. Zinigrad, S. Rubtsov, A. Kosenko, and V. Danchuk, "Impact of ultralow yttrium concentration on formation, morphology and optical properties of DC magnetron co-sputtered yttrium-doped ZnO films," *Applied Surface Science Advances*, vol. 6, p. 100127, 2021.
- [25] X. Ma and Z. Wang, "The optical properties of rare earth Gd doped ZnO nanocrystals," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 15, pp. 227-231, 2012.
- [26] S. Chattopadhyay, S. Neogi, P. Pandit, S. Dutta, T. Rakshit, D. Jana, A. Sarkar, and S. Ray, "Disorder driven optical processes in nanocrystalline ZnO," *Journal of Luminescence*, vol. 132, pp. 6-11, 2012.
- [27] M. Wang, X. Cheng, and J. Yang, "Controlled visible photoluminescence of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering," *Applied Physics A*, vol. 96, pp. 783-787, 2009.

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'abord la synthèse de nanostructures d'oxyde de zinc dopé avec des atomes d'aluminium (AZO) par le procédé sol-gel suivi d'un séchage dans les conditions supercritiques d'éthanol de même, sont aussi élaborées des poudres AZO codopées avec des atomes de la terre rare europium (Eu) avec 2 teneurs atomiques différentes (0,5 % et 1%). Les échantillons élaborés ont été caractérisés par la DRX, MEB, FTIR, ATR et par les spectroscopies UV-Visible et de photoluminescence (PL). Les effets du codopage Eu sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des nanostructures AZO ont été étudiés.

Les résultats DRX ont montré que les nanostructures AZO et AZO:Eu sont de structure hexagonale wurtzite. Le codopage Eu a légèrement détérioré la qualité cristalline et n'a vraiment pas d'effets remarquables sur la taille des cristallites. Les paramètres de maille ont légèrement augmenté suite à la substitutions des ions  $Zn^{2+}$  par les ions  $Eu^{3+}$ .

L'analyse par la spectrophotométrie UV-visible (spectre de réflectance diffuse (DRS)) a montré que la réflectance diffuse augmente à partir de 364 nm jusqu'à 440 nm. Le codopage Eu augmente la réflectance des échantillons AZO dans la partie visible du spectre. Le gap optique reste inchangé pour un codopage de 0,5% Eu mais augmente pour une augmentation ultérieure de la teneur en dopant.

Les spectroscopies infrarouges (ATR et FTIR) ont montré la présence de mêmes bandes d'absorption dans tous les spectres des nanostructures AZO. Le codopage Eu a diminué l'intensité de la bande d'absorption liée à la vibration de la liaison Zn-O suite à la diminution du nombre de ces liaisons après le remplacement de Zn par Eu dans les matrices AZO.

La microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que les cristallites AZO (sphériques ou quasi-sphériques) s'agglomèrent pour former des grains de morphologie torique avec des centres pleins. Le codopage europium a augmenté le taux de ségrégation de ces grains (plus denses), augmenté leur taille et a conduit à des morphologies toriques mais, en majorité, avec des centres vides.

Enfin, les spectres de la photoluminescence ont montré la présence de mêmes bandes d'émission dans la gamme 360 nm-700 nm. Une forte émission UV due aux transitions

bande-à-bande (378 nm) et excitoniques(389 nm) dans la partie UV et , dans la partie visible, trois petites raies à 366 nm (émission blue), 538 nm( émission verte) et 640 nm( émission rouge) dues aux défauts de structures et aux impuretés. Un épaulement à 420 nm dû aux zincs interstiels est aussi observé dans tous les spectres et dont l'intensité a diminué après le codopage Eu.

## Résumé

Les propriétés structurales, morphologiques et optiques des nanostructures de ZnO dopé Al (AZO) et codopé Eu (0,5 et 1 at. %) élaborées dans l'éthanol supercritique via un procédé sol-gel. Les produits obtenus ont été étudiés par la DRX, FTIR, ATR, MEB, RDS et photoluminescence. Les résultats DRX ont montré que les nanostructures AZO et AZO : Eu sont de structure hexagonale wurtzite. Le codopage Eu a légèrement augmenté les paramètres de maille suite à la substitution des  $Zn^{2+}$  par  $Eu^{3+}$ . Les spectroscopies infrarouges (ATR et FTIR) ont montré la présence de mêmes bandes et que les ions  $Eu^{3+}$  ont diminué l'intensité de la bande assignée à la vibration de la liaison Zn-O. Les spectres DRS a montré que la réflectance augmente à partir de 364 nm jusqu'à 440 nm et que l'effet du co-dopage Eu est observé à partir d'une teneur de 1%. Les images meb montrés que les nanostructures sont de morphologie torique avec les centres pleins pour AZO et vides pour AZO :Eu. Les spectres PL ont montré la présence de mêmes bandes d'émission dans la gamme 360 nm-700 nm. Une forte émission UV et trois petites bandes à 366 nm (émission bleue), 538 nm (émission verte) et 640 nm (émission rouge) dues aux défauts de structures et aux impuretés.

## Abstract

The structural, morphological, and optical properties of Al-doped ZnO (AZO) nanostructures and Eu co-doped AZO (with 0.5 and 1 at. %) synthesized via a sol-gel process in supercritical ethanol. The obtained products were studied using XRD, FTIR, ATR, SEM, RDS, and photoluminescence. The XRD results showed that both AZO and AZO:Eu nanostructures have a hexagonal wurtzite structure. Eu co-doping slightly increased the lattice parameters due to the substitution of  $Zn^{2+}$  by  $Eu^{3+}$ . FTIR spectroscopies (ATR and FTIR) showed the presence of similar bands, and the  $Eu^{3+}$  ions reduced the intensity of the band assigned to the vibration of the Zn-O bond. The DRS spectra showed an increase in reflectance from 364 nm to 440 nm, and the effect of Eu co-doping was observed beyond a concentration of 1%. SEM images revealed toroidal morphology, with solid centers for AZO and hollow centers for AZO:Eu. The PL spectra showed the presence of similar emission bands in the range of 360 nm to 700 nm, including strong UV emission and three small emission bands at 366 nm (blue), 538 nm (green), and 640 nm (red) attributed to structural defects and impurities.