



جامعة بجاية  
Tasdawit n'Bgayet  
Université de Béjaïa

**Université Abderrahmane Mira de Bejaia**  
**Faculté des sciences exacte**  
**Département de chimie**

**Mémoire Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master en chimie**  
**Option : Chimie des matériaux**

## **Caractérisation des aérogels ZnO :Er élaborés dans différents milieux supercritiques**

**Présenté par :**

*- LARBI Sara.*  
*- SANA EL Djida*

**Encadré par :**

*Mr. DJOUADI. Djamel*

**Promotion 2017-2018**

# SOMMAIRE

Introduction générale

## **Chapitre1 : propriétés de l'oxyde de zinc**

1- Introduction

2- Les propriétés de ZnO

2-1-Propriétés structurales

2-2- Propriétés électroniques

2-3- Propriétés chimiques

2-4-Propriétés électrique

2-5- Propriétés optiques

2-6- Propriétés thermiques

3- Quelques applications de poudre de ZnO

4- Méthodes d'élaboration

5- Méthode sol-gel

## **Chapitres2 : Méthodes et techniques de caractérisations**

1-Introduction

2-Préparation de l'oxyde de Zinc

3-Préparation de l'oxyde de Zinc dans divers solvants

4-Synthèse de ZnO dopé par l'Erbium dans divers solvants

5-Autoclave utilisé

6-Techniques de caractérisations

6-1-Diffraction des rayons X(DRX)

6-2-Spectroscopie infrarouge transformée de fourrier(FTIR)

6-3-La photoluminescence

6-4-Microscopie électronique à balayage(MEB)

## **Chapitre3 : résultats et discussion**

1-Introduction

2-Analyses par microscopie électronique à balayage(MEB)

3-Characterisation par la diffraction des rayons X(DRX)

4-Characterisation par spectroscopie infrarouge IF(FTIR)

5-Characterisation par la photoluminescence

## **Conclusion générale**

## **Référence bibliographique**

## Introduction générale

Depuis plusieurs années l'oxyde de zinc (ZnO) suscite un engouement important dans des domaines très variés comme l'industrie du pneu, la fabrication des céramiques et l'industrie des verres spéciaux. Il s'agit d'un composé biocompatible, non toxique, non polluant et abondant dans la nature. Aussi, grâce à ses très intéressantes propriétés optiques et électroniques, le ZnO est considéré comme un candidat très potentiel pour l'industrie de l'optoélectronique [1].

Sa bande interdite très large (3.37 eV) et son importante énergie de liaison excitonique (60 meV) font de lui un bon matériau pour des applications technologiques comme la réalisation d'électrodes transparentes, de détecteurs des rayons UV ou de gaz, de photocatalyseur, de diode laser émettant dans le bleu ou l'UV [2]. Le ZnO présente également des propriétés photovoltaïques pour la réalisation de cellules solaires ou de photopiles, des propriétés électro-chromes pour la fabrication de fenêtres intelligentes (modulation de la transmission de la lumière en fonction de rayonnement incident) [3]. Ses propriétés piézoélectriques peuvent être utilisées pour les détecteurs mécaniques dans des dispositifs à ondes acoustiques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres ou encore les résonateurs.

Le ZnO sous forme de poudre a été élaboré par plusieurs méthodes (physique ou/et chimique) et ses propriétés physiques et chimiques se trouvent dépendantes de la méthode de synthèse utilisée. De même, pour améliorer ses propriétés optiques et structurales, le dopage par des atomes étrangers est une voie très prometteuse qui est largement utilisée.

L'objectif de notre travail de mémoire repose sur l'étude des propriétés structurales et optiques des poudres d'aérogel de ZnO pur et dopé avec des atomes d'erbium (Er) élaborés dans trois (03) solvants supercritiques (acétone, éthanol et isopropanol). Ainsi, les effets du solvant supercritique et du dopage erbium sur les propriétés de l'aérogel ZnO seront étudiés et discutés.

Ce mémoire est composé d'une introduction générale, trois chapitres, une conclusion et une liste de références bibliographiques.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Nous rappelons les différentes propriétés de ZnO en particulier, les propriétés cristallines, électroniques, et optiques. Quelques applications des poudres de ZnO à l'échelle nanométrique sont

aussi exposées. Nous présentons ensuite quelques méthodes d'élaboration de ZnO, en particulier, le procédé sol-gel associé au séchage supercritique, qui est la méthode que nous avons utilisée dans le cadre de ce travail, sera développée.

Le deuxième chapitre décrit en détail la procédure expérimentale suivie pour la préparation des poudres de l'aérogel ZnO pur et dopé erbium. Les différentes techniques utilisées pour caractériser nos échantillons sont présentées aussi dans ce chapitre, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'absorption optique et la photoluminescence (PL).

Le dernier chapitre sera réservé à la discussion et les interprétations des différents résultats obtenus. Le mémoire se termine par une conclusion générale suivie de la liste des références bibliographiques consultées.

## Propriétés générales de l'oxyde de zinc (ZnO)

### 1. Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé inorganique qui existe dans l'écorce terrestre sous forme de minéraux (zincite). Il peut aussi être synthétisé artificiellement par des voies chimiques ou physiques sous différentes formes (couches minces, monolithes et poudres) et morphologies (bâtonnets, sphères, disques, fleurs, ...etc.). Les poudres de ZnO sont largement utilisées comme additif dans de nombreux matériaux et produits comme les plastiques, les céramiques, la peinture, les pneus et le ciment.

Le ZnO est un semi-conducteur binaire II-VI qui présente un gap énergétique de 3.37 eV à la température ambiante. Ceci le classe parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [4]. La bande interdite ou gap optique est l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Cette valeur varie pour le ZnO entre 3.30 et 3.37 eV [5]. Le ZnO est caractérisé par une conduction de type n. Sa masse volumique est de l'ordre de 5.605 g/cm<sup>3</sup>. Son indice de réfraction varie entre 1,7 et 2,2 pour les films minces et il est égal à 2 à l'état massif pour une longueur d'onde de 587 nm.

### 2. Propriétés structurales

Le ZnO peut exister, selon les conditions d'élaboration, sous formes de trois structures cristallographiques différentes. La première est la structure hexagonale de type wurtzite (figure 1.1 (c)) qui est stable dans les conditions normales de température et de pression. La seconde est la structure cubique qui est instable et qui apparaît à des pressions très élevées (Figure 1.1 (b)). La troisième structure cristallographique est la structure Rocksalt qui est stabilisée à très hautes pressions (figure 1.1 (a)).

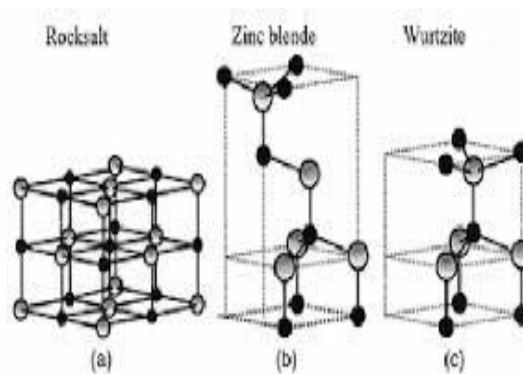


Figure 1.1 : Structures cristallines de ZnO [5]

Dans notre travail, on s'intéresse à la structure hexagonale de type wurtzite qui est thermodynamiquement la plus stable à la température ambiante. Le volume de la maille élémentaire est de l'ordre de  $47.58 \text{ \AA}^3$ . Dans une maille les ions d'oxygène ( $\text{O}^{2-}$ ) sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et les ions de zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène. La structure wurtzite contient quatre ions par maille dont les positions sont :

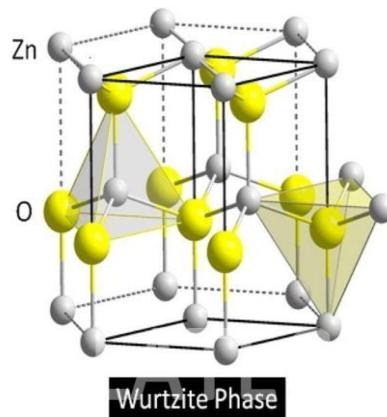
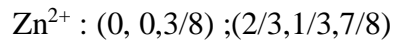
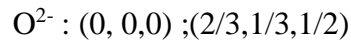


Figure 1.2 : Structure cristalline de type wurtzite de ZnO [5]

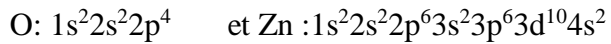
Chaque ion  $\text{Zn}^{2+}$  est entouré de 4 ions  $\text{O}^{2-}$  situés au sommet d'un tétraèdre et vis-versa. La coordination 4 est typique des liaisons covalentes de type  $sp_3$  cependant la liaison ZnO possède également un caractère fortement ionique en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène. Le tableau 1 regroupe les principales propriétés cristallographiques du ZnO.

Tableau 1. : Principales caractéristiques cristallographiques du ZnO [5]

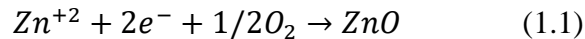
Réseau	Hexagonal wurtzite
Paramètres de maille	$a=3.2499 \text{ \AA}$ $c=5.2060 \text{ \AA}$ $c/a=1.6019$
Distance entre O et Zn	Suivant l'axe c $d=1.96 \text{ \AA}$ Pour les autres voisins $d=1.98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	$\text{Zn}^{2+}=0.60 \text{ \AA}$ $\text{O}^{2-}=1.38 \text{ \AA}$
Rayon atomique	$\text{Zn}=0.66 \text{ \AA}$ $\text{O}=1.31 \text{ \AA}$

### 3. Propriétés électroniques

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



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence (BV) et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction (BC) du ZnO. Donc, pour former une liaison ionique l'atome de Zinc doit céder ces 2 électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbitale 2p pleine. La réaction de formation de ZnO (stœchiométrique) est la suivante :



La figure 1.3 montre le calcul théorique du diagramme de bande de ZnO. Elle montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct car le minimum de BC et le maximum de BV sont situés sur une même verticale [6]. Le ZnO stœchiométrique est isolant de point de vue électrique mais il peut devenir dégénéré de type n par la présence de défauts comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en position interstitielle.

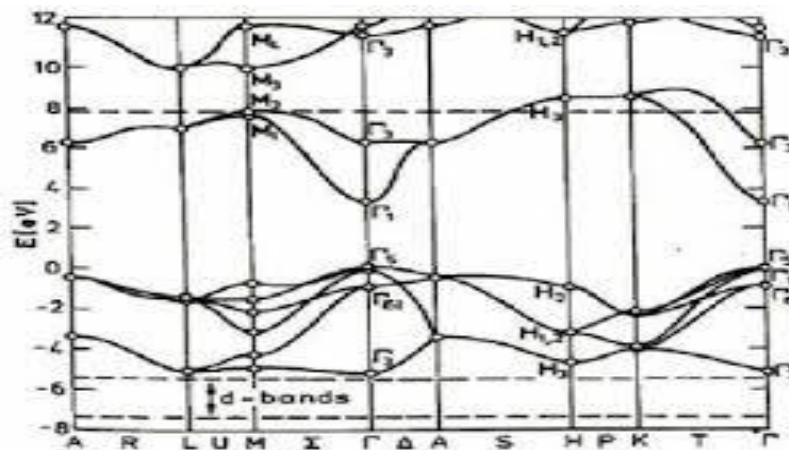


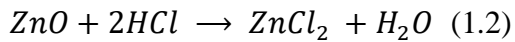
Figure 1.3 : Diagramme de bande de la structure ZnO de type wurtzite [5]

### 4. Propriétés chimiques

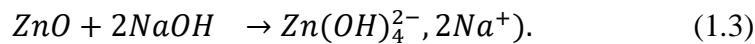
Le ZnO est un pigment blanc stable et quasi insoluble dans l'eau. Il n'absorbe pas le CO<sub>2</sub> atmosphérique. Le ZnO est amphotère, c'est-à-dire présente des propriétés à la fois acides et basiques : il est soluble dans les solutions acides (sous forme Zn<sup>2+</sup>) et basiques (sous forme d'anions zincates Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Il est aussi plus facilement attaqué en milieu acide fort qu'en milieu basique fort [6].

Le ZnO réagit avec les acides pour former un sel de zinc :





Et avec les bases fortes pour former des ions zincates :



## 5. Propriétés électriques

Le ZnO présente une conductivité intrinsèque de type n qui est due aux atomes de zinc en positions interstitielles. En faisant varier la concentration des dopants, on peut augmenter le gap de 3,30 à 3,39 eV [7,8]. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces derniers. Dans le tableau 2 sont résumées les principales propriétés électriques du ZnO [9].

**Tableau 2** : Quelques propriétés électriques du ZnO.

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite (eV)	3,4±0,02
Type de conductivité	nou p
Masse effective des électrons	0,28m <sub>0</sub>
Masse effective des trous	0,26m <sub>0</sub>
Densité d'états dans BC	3,71 10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>
Densité d'états dans BV	1,16 10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>
Résistivité maximale	10 <sup>6</sup> Ω.cm
Résistivité minimale	10 <sup>-1</sup> Ω.cm

## 6. Propriétés optiques de ZnO

L'interaction de la lumière (ondes électromagnétiques) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. Une onde électromagnétique d'énergie supérieure ou égale au gap d'un semi-conducteur est absorbée par le matériau. En raison de son large gap (3.37eV), le ZnO est transparent dans le domaine de visible. De ce fait il est classé parmi les oxydes transparents conducteurs OTC [6]. Il présente un grand potentiel pour son utilisation dans les dispositifs optoélectroniques comme les capteurs de gaz, les transducteurs piézoélectriques, les guides d'ondes optiques et les cellules solaires [10]. C'est aussi un matériau non toxique, moins cher, et largement utilisé dans l'industrie des crèmes solaires, des peintures blanches, des verres conducteurs et des réactifs antibactériens [11]. Le tableau 3 résume les propriétés optiques de ZnO [12].

**Tableau 2** : Quelques propriétés optiques de ZnO.

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

## 7. Propriétés thermiques de ZnO

Les paramètres thermiques d'un matériau sont très importants pour l'étude de son comportement vis-à-vis de la température. Parmi ces grandeurs, on peut citer le coefficient de dilatation thermique, la conductivité thermique et la chaleur spécifique.

Le coefficient de dilatation thermique est l'expansion en volume du matériau suite à une élévation de la température (réchauffement) à pression constante. Pour le ZnO de structure hexagonale wurtzite, la valeur de ce coefficient est différente d'une direction à une autre car il est un matériau isotrope [6,13].

La conductivité thermique est un paramètre cinétique. Il est déterminé par des contributions vibratoires, rotationnelles et électroniques des atomes. Les mesures de la conductivité thermique du ZnO donnent des valeurs de l'ordre de 1 W/cm.K.

La chaleur spécifique (ou capacité thermique massique) est la quantité d'énergie à apporter pour élever d'un degré (1 K ou 1°C) la température de l'unité de masse (1 kilogramme ou 1 mole) du corps. Pour le ZnO cette grandeur est de l'ordre de 40,3 J/Mol.K [14].

## 8. Quelques applications des poudres des ZnO

Les propriétés physiques de ZnO sous forme de poudre sont très intéressantes et font de lui un matériau très attractif pour son utilisation dans applications technologiques. On peut citer, comme exemples, les applications suivantes [15]:

- L'industrie de la peinture utilise beaucoup le ZnO car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons UV grâce à sa forte capacité d'absorber ces rayonnements.
- L'industrie de caoutchouc est la plus grosse consommatrice de ZnO (57% du marché). L'utilisation de cet oxyde, par exemple dans l'industrie pneumatique, influe positivement sur le procédé de vulcanisation du caoutchouc et son apport dans l'amélioration de la conductivité thermique des pneus.
- Le ZnO entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frites, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension.
- Le ZnO dopé peut être aussi utilisé dans la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités des éléments chimiques comme le bismuth ou le praséodyme, il présente d'excellentes propriétés de non-linéarités électriques. Ceci permet son large

utilisation dans la protection des dispositifs électroniques, notamment dans les stations électriques à haute tension.

La figure 1.4 montre quelques illustrations des industries utilisant l'oxyde de zinc.



Figure 1.5. Illustrations de quelques industries utilisant le ZnO.

## 9. Méthodes d'élaboration des poudres de ZnO

Les poudres nanométriques de l'oxyde de Zinc peuvent être élaborées par différentes méthodes qui sont de nature physique ou chimique.

### a. Méthodes physiques

Parmi ces méthodes de synthèse par voies physiques on peut citer :

- ✓ Les techniques de vaporisation de cibles métalliques ou d'oxydes métalliques par pulvérisation cathodique et par ablation laser pour la synthèse de cristallites de ZnO nanométriques utilisables comme couches sensibles pour la détection des gaz[8].

- ✓ Le dépôt en phase vapeur ou PVD (physical vapor deposition) est probablement la méthode la plus utilisée pour la synthèse de différentes structures de ZnO. Ceci est dû au fait qu'avec un mélange contenant des oxydes métalliques différents, il est possible de contrôler la forme des nanostructures de ZnO (nano-ponts et nano-aiguilles) [9].

### **b. Méthodes chimiques**

Les méthodes chimiques sont largement utilisées pour la synthèse de nanostructures d'oxydes métalliques. Les méthodes chimiques ont l'avantage d'être plus simple à mettre en œuvre, moins coûteuses et offrent un large éventail de paramètres permettant généralement un bon contrôle de la morphologie. On peut citer, par exemple :

- ✓ Le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD (Chemical vapor deposition) est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté. Ce procédé est souvent utilisé pour la fabrication des couches minces. Dans ce procédé, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Les procédés CVD sont largement utilisés pour déposer des matériaux sous des formes variées (monocristallins, polycristallins et amorphes) [5].
- ✓ La synthèse par voie hydrothermale est une méthode qui consiste à faire précipiter au moyen d'une base, une solution de sels métalliques, suivi de filtration séchage et calcination, pour obtenir les oxydes correspondants [4].
- ✓ Le procédé sol-gel ou « solution-gélification », s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère. Plus précisément, un réseau macromoléculaire d'oxyde sera créé lors de l'hydrolyse et de la condensation de précurseurs moléculaires. L'intérêt porté aux gels est non seulement associé à leurs propriétés physico-chimiques, mais aussi et surtout aux importantes possibilités qu'offre l'état colloïdal dans le domaine de l'élaboration des matériaux. On conçoit alors aisément que les solides de basse dimensionnalité, construits à partir d'un empilement de feuillets ou d'une juxtaposition de fibres soient des matériaux de choix pour les procédés sol-gel. En effet, la viscosité ajustable des sols et des gels permet d'élaborer facilement des films par trempage, pulvérisation ou spin-coating et ainsi augmenter considérablement l'anisotropie initiale du matériau, tout en améliorant très largement la réactivité chimique [16].

La méthode sol-gel est celle qu'on a utilisée dans le présent travail, par conséquent elle sera développée dans le paragraphe suivant.

## **10. Méthode sol-gel**

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation *solution-gélification*. Un sol est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce *sol*, par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé *gel*. Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (*hydrolyse et condensation*), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie *douce*.

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques très variés [17].

La synthèse d'un *sol* se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acide ou basique contenant des alcoolates (alcoxydes) de formule  $M(OR)_n$  ou  $Mest$  un metalloïde comme le silicium et Run alkyle ( $C_nH_{2n+1}$ ).

Par la suite, on peut faire évoluer ce *sol* par le biais de réactions chimiques d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé *gel*.

- Dans le cas d'un séchage cryogénique ou hypercritique, le gel donne un *aérogel*, de structure très ouverte avec une grande macroporosité.
- Dans le cas des revêtements, un séchage classique est opéré, et en s'évaporant les liquides résiduels provoquent de forces de capillarité importantes qui mènent à la destruction de la macroporosité et aboutissent finalement à l'obtention de structures vitreuses, on obtient de cette manière un *xérogel* [18].

La figure 1.6 [19] illustre les principales orientations du système sol-gel. Le premier état est celui de sols hydrolysés/ou condensés (a) : solution liquide d'alcoxydes métalliques partiellement dissous dans un solvant. L'adjonction d'eau (1) entraîne l'hydrolyse et les réactions de pLa viscosité de la solution (2) augmente jusqu'à obtention d'un gel ( $T_g$  = temps nécessaire à l'obtention du gel après l'ajout d'eau aux conditions considérés) (c). Puis le gel vieillit (3), par greffages successifs son maillage devient plus dense, les molécules et surtout les macromolécules diffusent beaucoup plus difficilement. Cette période peut durer plusieurs  $T_g$  (d). On peut parfois observer une synérèse (expulsion du solvant). Le gel peut être séché dans des conditions douces (4). Il durcit en se compactant : c'est un *xérogel* (e) (application ultérieure pour former des verres et céramiques denses). Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (5) (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel très peu compact : c'est un *aérogel* (f). Lorsque l'on n'en est encore qu'à l'étape du *sol*, il est possible de répandre le *sol* sur une surface (6 et 7) pour former des films de *xérogel* en couches minces (techniques de spin-coating et dip-coating) (h). Il se forme des oligomères et des polymères en solution (b) [20].

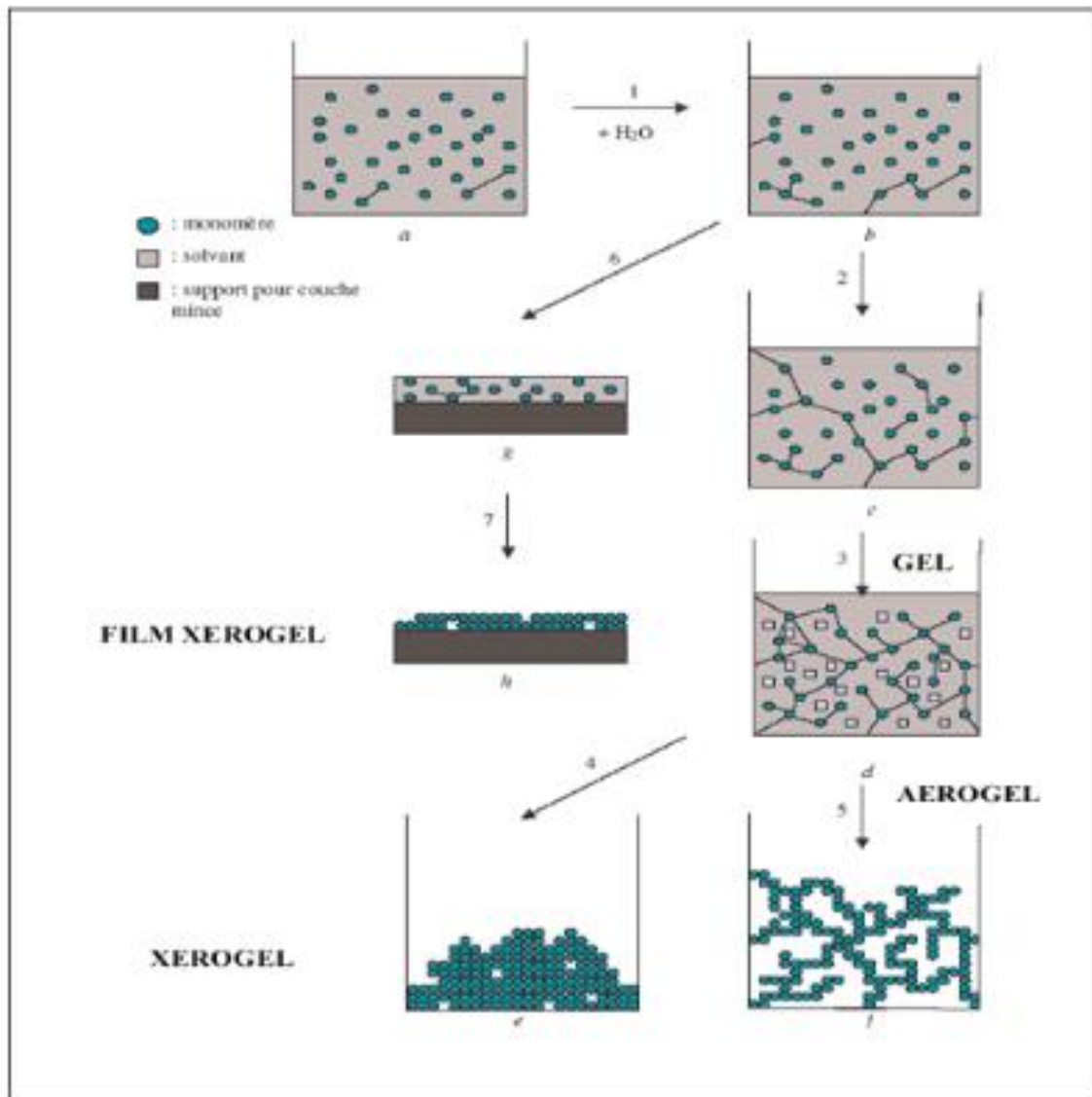


Figure 1.6: Principales évolutions du système sol-gel [20].

### 11. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel [21-23]

- ✓ Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur.
- ✓ Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithiques avec des propriétés spécifiques.
- ✓ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- ✓ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.
- ✓ Coût des précurseurs alcoxydes élevé.

- ✓ Maitrise délicate du procédé et temps de processus longs.

## 12. Le dopage des matériaux

Un semi-conducteur est un matériau dont les propriétés électriques sont déterminées par deux bandes particulières d'énergie : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; et d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer librement.

Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon possédant une énergie supérieure à cet écart. La bande interdite correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur caractérise la nature du semi-conducteur [6].

Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction de type n. Les trous présents dans la bande de valence permettent la conduction de type p. La valeur de cette bande pour le ZnO massif est de 3.37 eV à la température ambiante. Il est possible de modifier considérablement les propriétés d'oxyde de zinc par l'introduction d'atomes étrangers dans le réseau du semi-conducteur. Cette procédure s'appelle le dopage.

Pour le ZnO, ses changements dans les propriétés physiques sont dues à [7] :

- ✓ L'écart de la stœchiométrie de ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons).
- ✓ La substitution des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente.

Dans notre travail nous avons dopé le ZnO avec des atomes de l'erbium (Er). On va donner quelques caractéristiques de cet élément chimique dans le paragraphe suivant.

## 13. Erbium

L'erbium est un élément chimique de symbole Er, c'est un métal du groupe des terres rares il est de couleur gris argent, malléable et ductile à température ambiante. Il s'oxyde peu dans l'air sec. Sa configuration électronique est :  $Xe 6s^2 4f^{12}$ . L'ion erbium est trivalent de rayon

0.89 Å. L'erbium est solide, de densité 9 et de structure cristalline hexagonale compacte. La figure 1.7 illustre l'erbium monolithique [24].

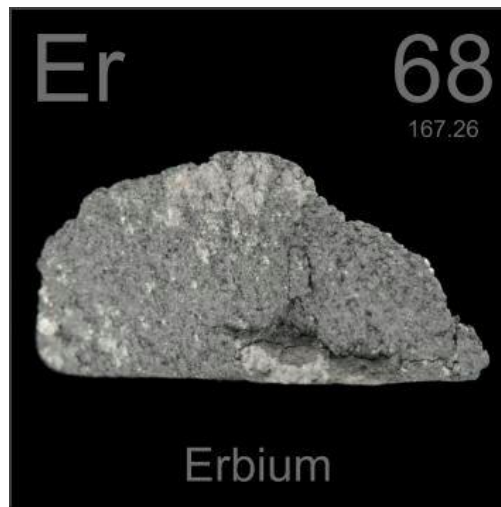


Figure 1.7. Image de l'erbium monolithique

#### 14. Le séchage supercritique

Le séchage supercritique est un procédé utilisé pour sécher un échantillon (éliminer les phases liquides) d'une manière précise, contrôlée et surtout sans endommager l'échantillon. Il est utile dans la production de systèmes micro électromécaniques, le séchage d'épices, la production d'aérogel, la décaféinassions du café et la préparation d'échantillons biologiques pour la microscopie électronique à balayage [6-9].

Ce procédé consiste à faire subir au liquide une variation de température et de pression l'amenant dans le domaine du fluide supercritique et ensuite à contourner le point critique pour transformer le fluide supercritique en vapeur. La phase de séchage est exécutée dans un autoclave qui permet de surpasser le point critique ( $P_c$ ,  $T_c$ ) du solvant présent dans les pores où il n'y a plus de distinction entre la phase liquide et la phase gazeuse, par conséquent il n'y aura plus de tension superficielle et la structure poreuse du gel pourra être conservée pratiquement intacte. Le matériau sec issu du séchage supercritique est appelé aérogel. Ce dernier occupe à peu près le même volume que le gel humide et a une structure extrêmement poreuse. Les points triple et critique d'un fluide sont représentés sur la figure 1.8.



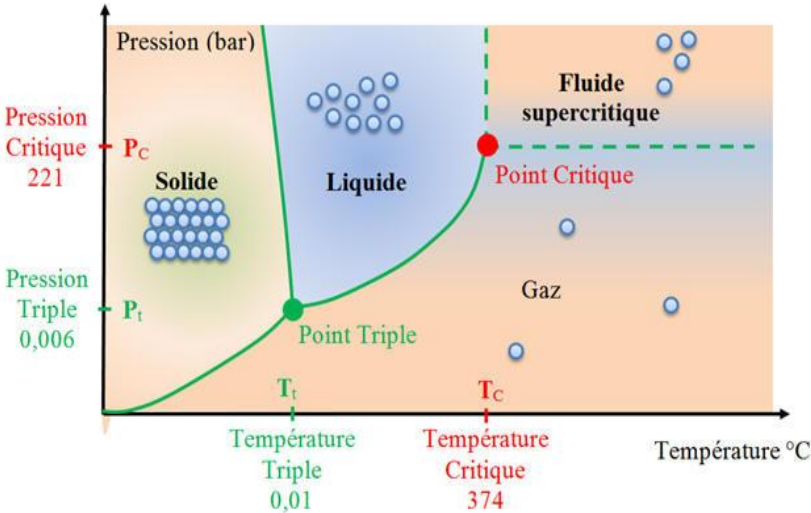


Figure 1.8. Conditions supercritiques[25]

## Elaboration et techniques de caractérisation

### 1. Introduction

La technologie des poudres représente un secteur très important dans l'industrie ; et aujourd'hui l'enjeu scientifique et technique se situe au niveau de l'élaboration de nano poudres ou la diminution en taille des particules vient en priorité. Dans ce chapitre nous décrivons la méthode suivie pour l'élaboration des poudres d'aérogels de ZnO ainsi que la description des différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude. Il s'agit de la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), L'absorption optique ou absorbance et la spectroscopie de photoluminescence (PL).

### 2. Elaboration des aérogels

#### 2.1. Elaboration des aérogels de ZnO pur

Pour la synthèse de ZnO pur, nous avons utilisé l'acétate de zinc di-hydraté, le méthanol et un co-solvant (acétone, éthanol, isopropanol) respectivement comme précurseurs, solvant et fluide supercritique. 16 g d'acétate de zinc sont dissouts dans 112 ml de méthanol par agitation magnétique à la température ambiante pendant une dizaine de minutes. Une fois la solution devienne homogène, on la verse dans un autoclave de capacité 1L. Ce volume est le volume minimal nécessaire pour atteindre les conditions supercritiques avec un tel autoclave. Les valeurs des volumes des solvants utilisés sont regroupées dans le tableau 2.1. Lorsque les conditions supercritiques sont atteintes, on évacue les solvants présents dans l'autoclave et on le laisse se refroidir spontanément jusqu'à la température ambiante pendant 24 heures. Une poudre très fine est évidemment récupérée puis analysée sans aucun traitement thermique ou chimique. Les températures et les pressions critiques des solvants utilisés sont regroupées dans le tableau ci-après.

*Tableau 2.1. Conditions critiques des solvants utilisés*

Solvant	Tc (°C)	Pc (Bars)	Volume ajouté (mL)
Acétone	435	64.4	280
Ethanol	243	63	270
Isopropanol	235	53.7	290

### 2.1 Elaboration des aérogels de ZnO dopé Er

Pour la synthèse des aérogels de ZnO dopé avec des atomes d'erbium, nous avons utilisé l'acétate de zinc di-hydraté, les nitrates d'erbium, le méthanol et un co-solvant (acétone, éthanol, isopropanol) respectivement comme précurseurs, source de dopant, solvant et fluide supercritique. 16 g d'acétate de zinc et 1.15 g de nitrates d'erbium sont dissouts dans 112 ml de méthanol sous agitation magnétique à la température ambiante pendant 20 minutes. Ces quantités donnent une teneur en Er dans la solution de 3.5%, c'est-à-dire le rapport des concentrations atomiques est de 0.035 ( $[Er]/[Zn]=0.035$ ). Une fois la solution devienne homogène, on la verse dans un autoclave de capacité 1L. La synthèse des aérogels de ZnO dopé erbium se fait dans les mêmes conditions que pour la synthèse du ZnO pur.

### 2.3 Autoclave utilisé

Le séchage supercritique des solutions pour l'obtention d'aérogels de ZnO pur et dopé Er 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. L'image de l'autoclave est montrée sur la figure 2.1.

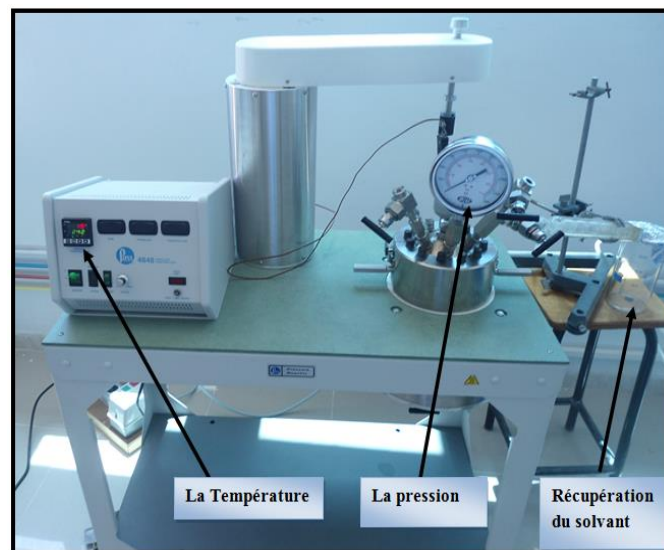


Figure 2.1 : Image illustrant l'autoclave utilisé

### 3. Techniques de caractérisation

Nous décrivons dans ce qui suit les techniques que nous avons utilisées pour caractériser les aérogels de ZnO pur et dopé avec des atomes d'erbium élaborés dans divers solvants supercritiques. Nous donnons la description de la diffraction des rayons X (DRX), de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), de l'absorption optique ou absorbance et de la spectroscopie de photoluminescence (PL).

#### 3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

##### 3.1.1 Principe

C'est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la nature des phases cristallisées présentes dans le matériau étudié. Cette caractérisation a pour but de préciser la structure des poudres des échantillons élaborés et d'étudier leurs propriétés structurales (paramètres de maille, volume de la maille, longueur des liaisons, taille des cristallites). L'appareil utilisé en cristallographie est le diffractomètre. Le principe de la DRX repose sur la relation de Bragg :

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Où  $d$  est la distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins),  $\theta$  est l'angle de diffraction,  $\lambda$  est la longueur du faisceau de rayons X et  $n$  représente l'ordre de la diffraction. Le principe de la DRX est illustré sur la figure 2.3 [26].

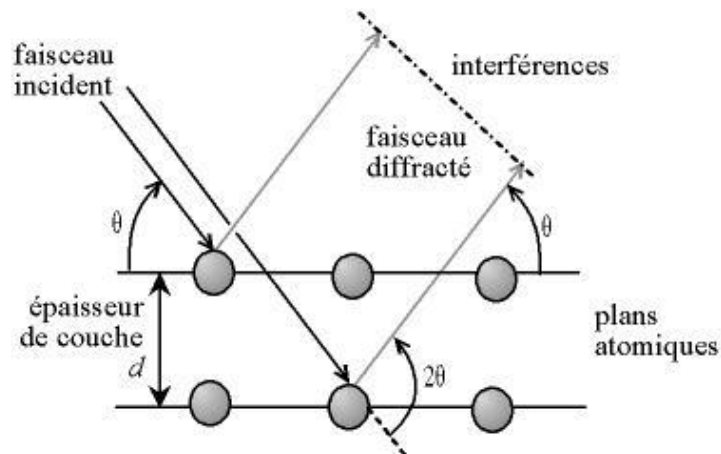


Figure 2.2 : Principe de la DRX

Dans notre étude nous avons utilisé un diffractomètre de type PanAnalytical dont les rayons X ont une longueur d'onde égale à 1.54 Å et dont l'image est représentée sur la figure 2.3.



Figure 2.3 :Le diffractomètre utilisé

### 3.1.2 Détermination des différentes caractéristiques

#### ✓ Les paramètres $a$ et $c$

La structure cristalline du ZnO est la structure hexagonale wurtzite. La distance inter-planaire  $d$  est reliée aux indices  $(hkl)$  des plans par la relation [27]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2+hk+k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.2)$$

Cette distance entre les plans  $d$  est reliée à l'angle de diffraction  $\theta$  par la relation de Bragg (2.1).

Ainsi, à partir du pic (100) on calcule le paramètre  $a = b$  et à partir de la position du pic (002) on calcule le paramètre de maille  $c$ .

$$a = b = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta} \quad (2.3)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (2.4)$$

La structure wurtzite est aussi caractérisée par un rapport  $c/a \cong 1.60$

#### ✓ Le volume de la maille

Le volume de la maille élémentaire est égal à :

$$V = a^2c \sin\theta = 0.866 a^2c \quad (2.5)$$

### ✓ Longueur de la liaison Zn-O

La connaissance des paramètres  $a$  et  $c$  va nous permettre aussi de déterminer la longueur de la liaison ionique Zn-O. Cette longueur  $L$  est donnée pour la structure hexagonale de type wurtzite de ZnO par la formule [6]:

$$L = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2} \quad (2.6)$$

$$\text{Avec} \quad u = \frac{a^2}{3c^2} + \frac{1}{4} \quad (2.7)$$

### ✓ Degré de cristallinité

On peut aussi calculer le degré de cristallinité des aérogels élaborés en utilisant la formule suivante [28]:

$$X_c = \left(\frac{0.24}{\beta_{002}}\right)^3 \quad (2.8)$$

Où  $\beta_{002}$  est la largeur à mi-hauteur du pic (002) exprimé en degrés ( $^\circ$ )

### ✓ La surface spécifique (SS)

Les états de surface jouent un rôle très important dans les nanoparticules, en raison de leur grand rapport (surface / volume). La SS est une propriété matérielle. C'est une valeur scientifique dérivée qui peut être utilisée pour déterminer les propriétés d'un matériau. Il a été montré que la SS et le rapport (surface / volume) augmentent de façon spectaculaire lorsque la taille des cristallites diminue. Mathématiquement, la SS peut être calculée, dans le cas des particules sphériques ou quasi-sphériques, en utilisant les formules suivantes [29]:

$$SS = \frac{\text{Surface de la particule}}{\text{volume de la particule} \times \text{la masse volumique}} = \frac{S_p}{V_p \cdot \rho} = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho} = \frac{3}{R\rho} = \frac{6}{D_p \rho} \quad (2.9)$$

Où  $D_p$  est la taille des cristallites calculée à partir des résultats de la DRX et  $\rho$  est la masse volumique du matériau. Pour le ZnO,  $\rho = 5.61 \text{ g/cm}^3$

### Calcul de la taille des cristallites

Les dimensions des cristallites, supposées être sphériques, ont été calculées en utilisant la formule dite de Scherrer. Cette valeur est déterminée à partir des résultats de mesures DRX. La formule de Scherrer est exprimée par [6]:

$$D = \frac{0.89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.10)$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X utilisés (  $1.54 \text{ \AA}$  ),  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction exprimée en radians, et  $\theta$  est l'angle de diffraction du plan (hkl) correspondant.

### 3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et qui peut être employée pour l'identification des composés inconnus. En effet cette technique sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire produit des spectres constitués de bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons moléculaires mises en jeu [10].

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge à travers l'échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise [11].

L'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cette absorption n'est pas systématique ; elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. Les modes de vibrations actifs en infrarouge peuvent être déterminés pour une géométrie donnée en utilisant les relations décrites par la théorie des groupes. La position des bandes d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes (force de la liaison) et de leur masse. Par conséquent, un matériau donné présentera un ensemble de bandes d'absorption caractéristique permettant de l'identifier. Le spectroscope utilisé dans notre étude est de type Agilent 630-IR spectrometer dont l'image est illustrée sur la figure 2.4.

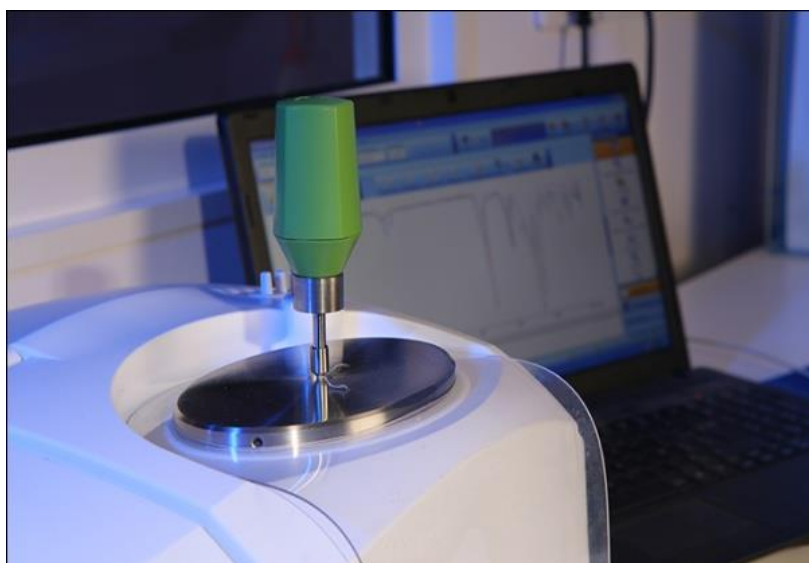


Figure 2.4 :Le spectroscope IR utilisé

### 3.3 Absorption optique (absorbance)

L'absorbance est l'intensité d'absorption d'une lumière monochromatique par une substance. Le principe de la spectroscopie UV-visible est la transition d'un électron d'une molécule à l'état fondamental vers état excité. Cette transition nécessite l'absorption d'une énergie sous forme d'un photon. Le spectrophotomètre UV-visible comprend :

- Une source ou des sources de lumière : lumière blanche pour la mesure dans le spectre visible (lumière polychromatique) et/ou lumière UV.
- Une lampe UV est généralement de type deutérium (domaine de 195 à 380 nm, durée de vie de la lampe de 1 000 h, par exemple).
- La lampe visible est généralement de type halogène (domaine de 320 à 1 000 nm, durée de vie de 500 h, par exemple).
- Un monochromateur formé d'un réseau diffractant la lumière de la source. Il permet de sélectionner la longueur d'onde de la lumière qui traversera la solution à doser ;
- Une fente de largeur fixe ou variable pour régler la bande passante ;
- Une cuvette transparente dans laquelle on place la solution à étudier. Suivant la qualité et la quantité d'échantillon, il existe différentes cuvettes, généralement en plastique ou en quartz.

Le schéma de principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible est représenté sur la figure 2.5. Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé est de type Specord 200 Plus de la firme Analytik jena et son image est présentée sur la figure 2.6.[6]

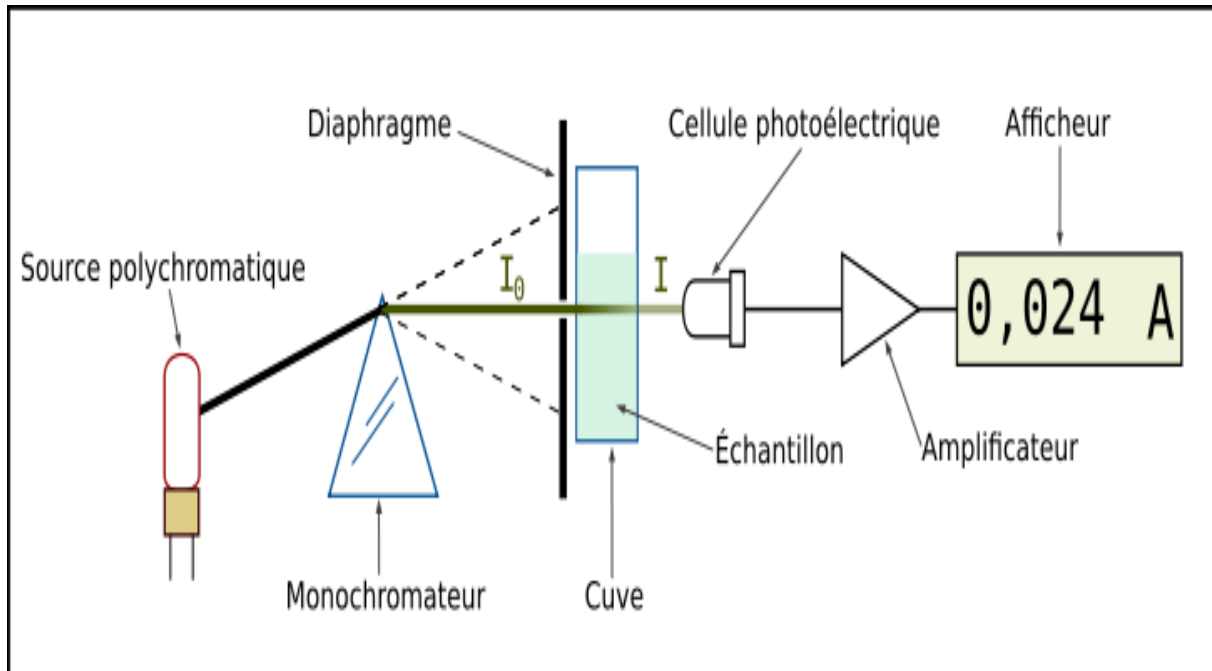


Figure 2.5 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible [19]





Figure 2.6 :Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé

### 3.4 Spectroscopie de photoluminescence (PL)

La photoluminescence (PL) est un processus par lequel une substance absorbe des photons puis réémet des photons. C'est une puissante technique de spectroscopie optique permettant la caractérisation des matériaux semi-conducteurs. Elle sert à étudier la configuration des bandes d'énergies des solides et même leurs niveaux d'impuretés. Le principe de la photoluminescence est très simple : on excite les électrons du milieu à étudier à l'aide d'un rayonnement et on détecte la lumière émise par ce milieu. L'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique l'intensité émise par le solide est souvent très faible, il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant. Le principe de fonctionnement d'un spectroscope de photoluminescence est représenté sur la figure 2.7.

On considère un matériau semi-conducteur. On excite les électrons présents dans la bande de valence en leur apportant de l'énergie, avec un photon de longueur d'onde  $\lambda$  d'énergie supérieur à  $E_g$  ( $E_g = E_2 - E_1 =$  gap d'énergie qui sépare la bande de valence de la bande de

conduction). Les électrons passent donc dans un niveau d'énergie supérieur, ils sont dits «excités». Cet état n'est pas stable et par conséquent on tend à revenir vers un état d'équilibre, dit « fondamental ». Ce retour à l'équilibre se fait par l'émission d'un photon de longueur d'onde  $\lambda$  et la recombinaison de l'électron avec la bande de valence comme le montre la figure 2.9 [22]

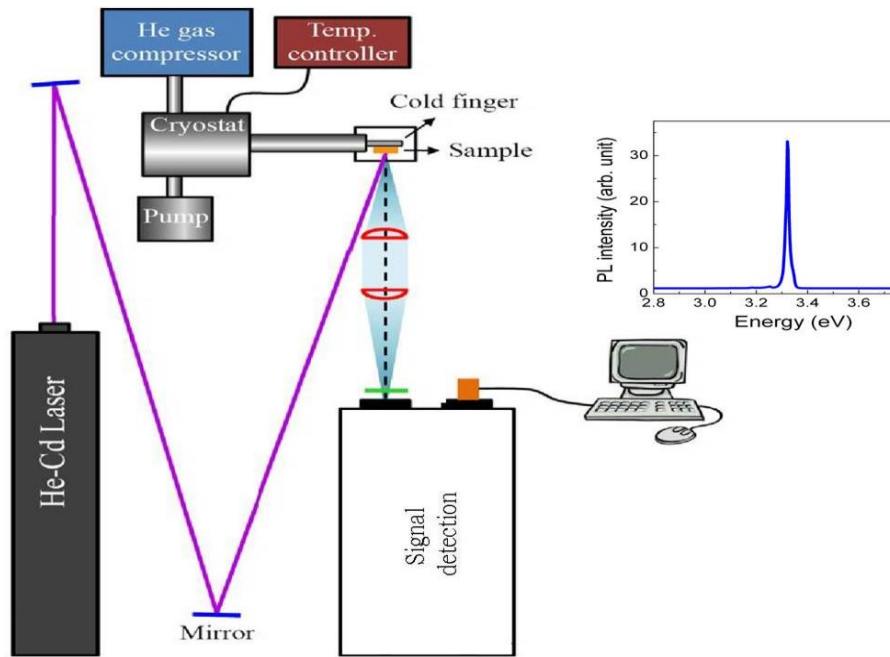


Figure 2.7 :Principe de fonctionnement d'un spectroscope de photoluminescence [23]

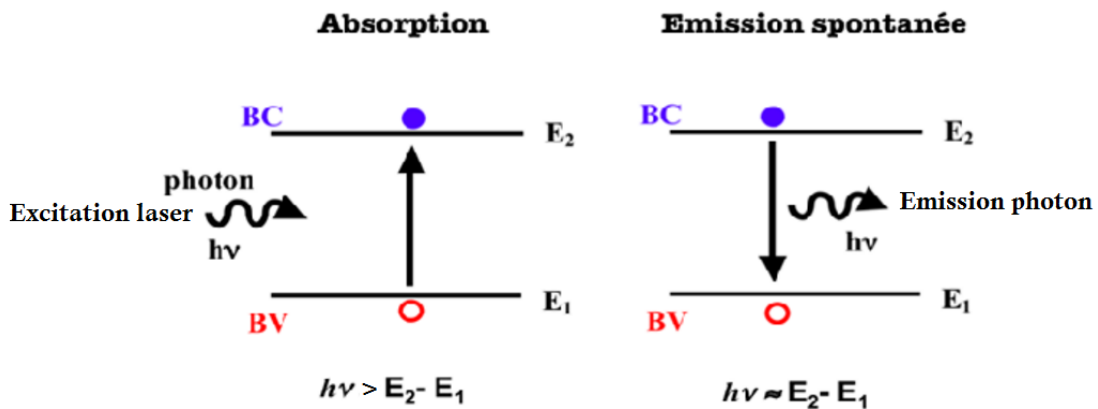
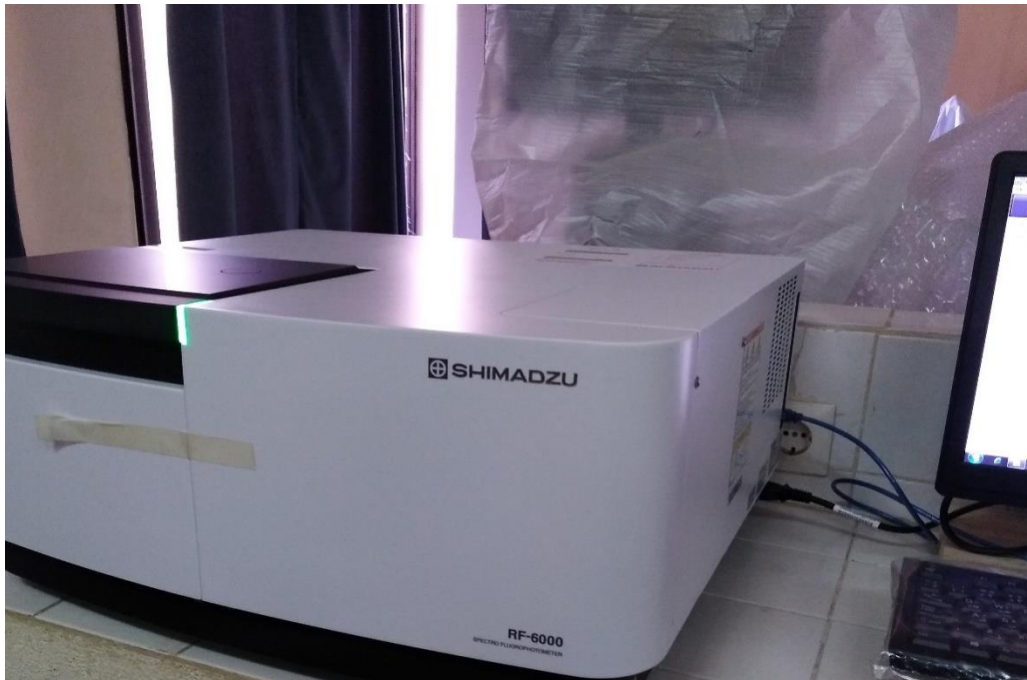


Figure 2.8 :Principe d'absorption et d'émission spontanée [23]

Dans notre travail nous avons utilisé un spectroscope de photoluminescence de type Shimadzu RF-6000 dont l'image est illustrée sur la figure 2.9.



*Figure 2.9 :Image du spectroscope de photoluminescence utilisé*

## Caractérisations structurales et optiques des aérogels ZnO et ZnO : Er

### 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons caractériser les différents aérogels de ZnO pur et dopé erbium (Er) élaborés dans différents solvants supercritiques (acétone, éthanol et isopropanol). Les techniques de caractérisations utilisées pour étudier les échantillons sont la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fermi (FTIR), l'absorption optique (AO) et la spectroscopie de photoluminescence (PL). Nous allons étudier les effets du solvant supercritique ainsi que le dopage erbium sur les différentes propriétés structurales et optiques des aérogels de ZnO pur et dopé.

### 2. Caractérisations structurales et optiques des aérogels de ZnO pur

#### 2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogramme des rayons X (DRX) des aérogels de ZnO pur élaborés dans les 3 solvants supercritiques (acétone, éthanol et isopropanol) sont représentés sur la figure 3.1. Tous les pics de diffraction observés entre 25 et 70° sont ceux de ZnO de structure hexagonale de type wurtzite. De point de vue intensité, qui est la grandeur physique qui caractérise la qualité cristalline des aérogels, on constate que les pics sont plus intenses pour le ZnO élaboré dans l'éthanol (EZO) et les moins intenses sont observés dans le diffractogramme de l'aérogel ZnO élaboré dans l'acétone supercritique (AZO). Donc, la qualité cristalline des aérogels dépend du fluide supercritique utilisé pour le séchage. Ceci est dû, peut-être, aux différents paramètres supercritiques ( $T_c$  et  $P_c$ ) de chaque solvant et, aussi, aux propriétés physico-chimiques des solvants utilisés.

Pour mieux voir l'effet des différents paramètres sur les propriétés structurales des aérogels, on représente sur la figure 3.2, les pics les plus importants des diffractogramme DRX, c'est-à-dire les pics (100), (002) et (101). A partir de ces pics, on calcule les paramètres de la maille élémentaire de ZnO, la taille des cristallites, le volume de la maille, la longueur de la liaison Zn-O, le degré de cristallinité et la surface spécifique des aérogels élaborés. Les valeurs de ces paramètres sont calculées et regroupées dans le tableau 3.1. Les dimensions des cristallites  $D_1$ ,  $D_2$  et  $D_3$  sont calculées respectivement à partir des pics (100), (002) et (101) et  $D_m$  représente la moyenne.

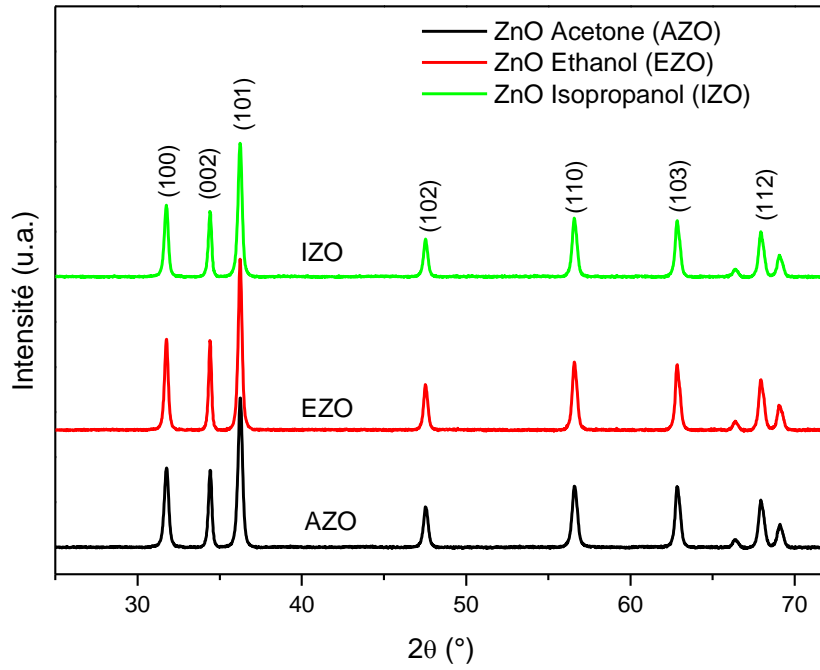


Figure 3.1 : Diffractogramme des aérogels de ZnO pur élaborés dans différents solvants supercritiques

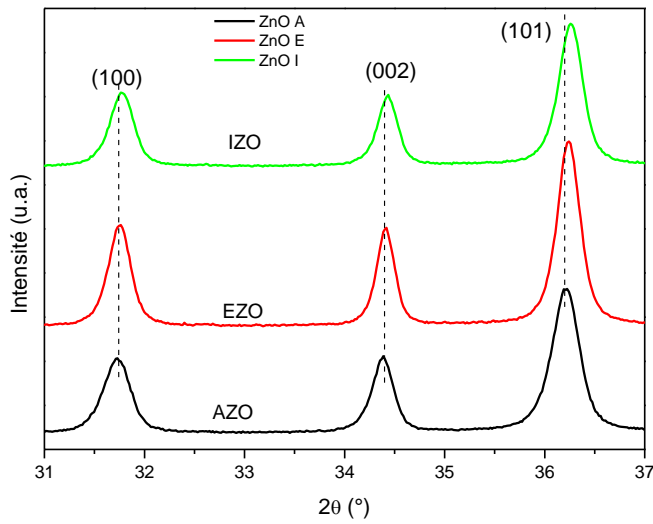


Figure 3.2: Diffractogramme des pics les plus intenses des aérogels de ZnO pur élaborés dans différents solvants supercritiques

Tableau 3.1 : Paramètres ( $a$  et  $c$ ), volume ( $V$ ) de la maille, taille des cristallites ( $D$ ), la longueur de la liaison Zn – O ( $L$ ), le degré de cristallinité  $X_c$  et la surface spécifique ( $SS$ ) calculés.

	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$D_1$ (nm)	$D_2$ (nm)	$D_3$ (nm)	$D_m$ (nm)	$X_c$	$SS$ (m <sup>2</sup> /g)	$L$ (Å)
<i>AZO</i>	3.2493	5.2052	1.6019	47.5921	30	38	29	30	1.36	35.6	1.9774
<i>EZO</i>	3.2500	5.2060	1.6018	47.6199	34	44	34	37	2.13	28.90	1.9778
<i>IZO</i>	3.2504	5.2065	1.6018	47.6362	32	39	31	34	1.44	31.45	1.9780

D'après les résultats du tableau 3.1, on constate que la maille la plus petite est obtenue avec l'acétone ( $a, c, V$  et  $L$ ), par contre la plus grande est observée dans l'aérogel élaboré dans l'isopropanol. Ces petites variations dans les paramètres de maille sont probablement dues aux différentes propriétés physiques et chimiques des solvants utilisés et aux conditions de séchage supercritique (température et pression). La meilleure cristallinité est observée dans l'aérogel élaboré dans l'éthanol ( $X_c = 2.13$ ), ce qui confirme les résultats de la DRX. La plus petite taille des cristallites est obtenue avec l'acétone et la plus grande avec l'éthanol. La surface spécifique des aérogels élaborés est directement liée à la taille des cristallites : plus la taille est petite et plus la surface spécifique est importante. La surface spécifique la plus importante (35.6 m<sup>2</sup>/g) est obtenue dans l'acétone qui possède les plus petites cristallites (30 nm). Les solvants supercritiques peuvent exercer des contraintes (pressions) qui peuvent être de compression (diminution des paramètres de maille) ou de détente (augmentation des paramètres de maille) pendant les processus de croissance des cristallites.

### 2.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les aérogels de ZnO pur élaborés dans les 3 solvants supercritiques ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier dans la gamme spectrale 400-4000 cm<sup>-1</sup>. Les spectres IR des aérogels de ZnO pur élaborés dans les 3 solvants supercritiques sont représentés sur la figure 3.3. On remarque la présence de mêmes bandes d'absorption dans tout le spectre. La bande située à 3400 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison O-H [30-31] due à la présence de quelques traces d'eau (humidité). La vibration d'élongation symétrique de la liaison C=O est observée à 1443 cm<sup>-1</sup> dans les aérogels AZO et IZO [32]. Par contre cette bande est observée à 1413 cm<sup>-1</sup> pour l'aérogel EZO. La bande observée dans tous les spectres au voisinage de 1585 cm<sup>-1</sup> est assignée à la vibration d'élongation de la liaison C=C [33]. Cette bande est due à la présence dans la solution de différents groupements carbonyles. Tous les spectres IR montrent aussi la présence d'une très intense bande d'absorption entre 400 et 600 cm<sup>-1</sup> due à la vibration de la liaison Zn-O [34-35-36]. La faible intensité des bandes observées montre que les aérogels élaborés sont très purs.

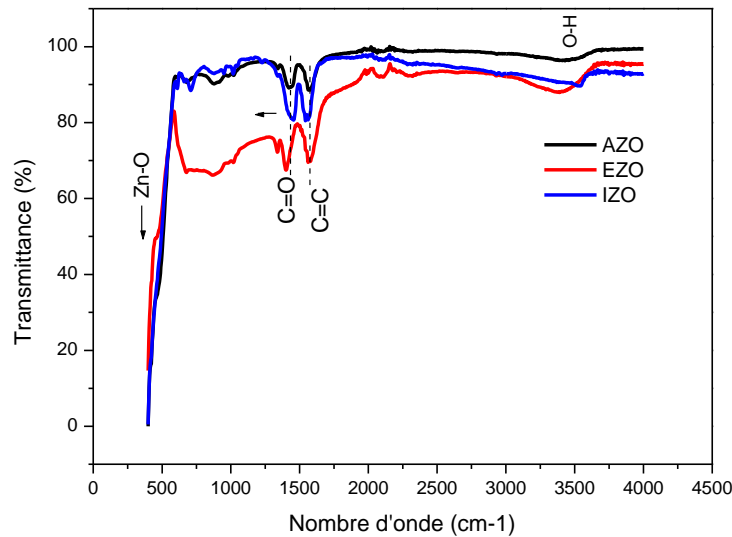


Figure 3.3 : Spectres FTIR des aérogels de ZnO pur élaborés dans différents solvants supercritiques

### 2.3 Caractérisation par spectrophotométrie UV-visible (absorbance)

Les aérogels de ZnO pur élaborés dans les 3 solvants supercritiques ont été caractérisés par la spectrophotométrie UV-Visible dans la plage des longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm. Les spectres d'absorption optique sont représentés sur la figure 3.4. Une bande d'absorption est observée au voisinage de 360 nm qui est due à l'absorption du ZnO. Dans la partie visible du spectre les aérogels élaborés n'absorbent pas les rayonnements électromagnétiques. L'intensité de cette bande diffère d'un aérogel à un autre. Cette différence est probablement due au nombre de cristallites traversées par le faisceau incident. Les différentes pentes du spectre entre 360 et 400 nm sont dues à l'intensité de la bande d'absorption.

Pour déterminer la largeur du gap optique (bande interdite), on trace les graphes de la seconde dérivée en fonction de la longueur d'onde qu'on représente sur la figure 3.5. Les valeurs du gap optique  $E_g$  trouvées sont 3,39 eV (IZO), 3,33 eV (EZO) et 3,37 eV (EZO). On constate que le fluide supercritique influe légèrement sur le gap optique des aérogels élaborés.

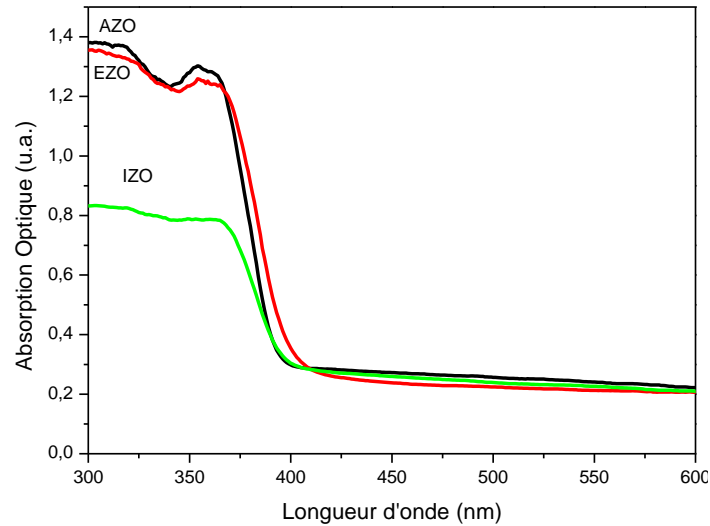


Figure 3.4 : Spectres de l'absorption optique des aérogels de ZnO pur élaborés dans différents solvants supercritiques

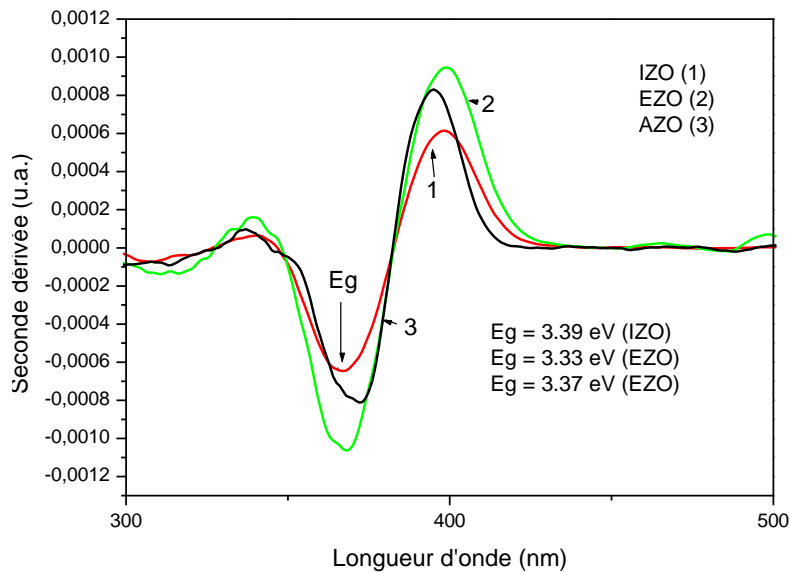


Figure 3.5 : Secondes dérivées de l'absorbance des aérogels élaborés

#### 2.4 Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence (PL)

Les aérogels élaborés ont été caractérisés par la spectroscopie de photoluminescence (PL) à la température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation de 350 nm. Les spectres enregistrés sont représentés sur la figure 3.6. Les spectres sont formés de 2 bandes d'émission : une dans la région UV et l'autre dans le visible. L'émission UV est due la



transition bande-à-bande (gap) et les excitons (la bande excitonique) par contre, l'émission visible est due aux impuretés. La bande UV est composée de 2 émissions situées à 378 nm et 386 nm. La première (378 nm ou 3.27 eV) est attribuée à la transition bande à bande (bande interdite) et la seconde (386 nm ou 3.21 eV) elle est attribuée à la bande excitonique (recombinaison des excitons libres). On constate que cette différence d'énergie entre la première et la seconde (0.06 eV ou 60 meV) est égale exactement à l'énergie excitonique du ZnO. De point de vue intensité, la bande excitonique est plus grande que celle du gap pour EZO et IZO. Le cas inverse est observé dans AZO. En général, l'intensité des émissions UV est plus importante pour l'aérogel AZO et la plus petite est observée dans l'aérogel EZO. La bande de l'émission visible est très large et elle composée de 3 bandes situées aux voisinages de 466 nm (émission bleue), 517 nm (émission verte) et 630 nm (émission rouge). L'émission bleue est plus importante dans le spectre AZO et presque inexistante pour IZO et EZO. Même constat pour la bande verte. Par contre pour l'émission rouge, son intensité est plus grande pour AZO et plus petite pour EZO.

L'émission bleue est due aux défauts de surface des cristallites de ZnO [37] et l'émission verte est due aux lacunes d'oxygène [38]. L'émission rouge est attribuée xxxss[ ]. D'après ces observations, on peut déduire que le ZnO élaboré dans l'acétone est très riche en défauts intrinsèques (défauts de surface et lacunes d'oxygène) et possède plus d'excitons libres (l'intensité). Les aérogels EZO et IZO sont presque dépourvus de ces défauts.

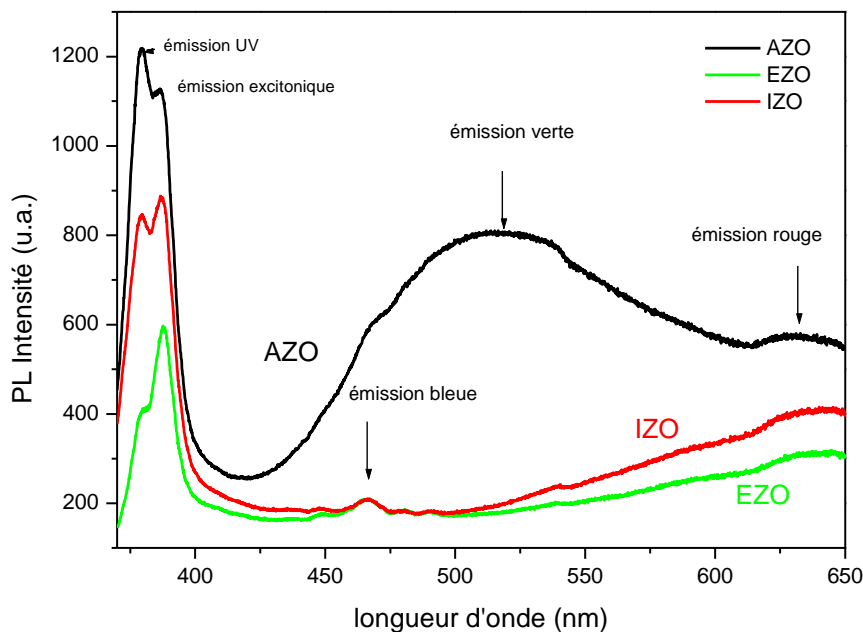


Figure 3.6 : Spectres de PL des aérogels ZnO pur élaborés dans divers solvants

### 3.Caractérisations structurales et optiques des aérogels de ZnO :Er

#### 3.1caractérisation par la diffraction des rayons X(DRX)

Les diffractogramme des rayons X (DRX) des aérogels de ZnO :Er élaborés dans les 3 solvants supercritiques (acétone, éthanol et isopropanol) sont représentés sur la figure 3.7. De point de vue intensité, on constate que les pics sont plus intenses pour le ZnO :Er élaboré dans l'éthanol (EZO :Er) et les moins intenses sont observés dans le diffractogramme de l'aérogel ZnO/Er élaboré dans l'acétone supercritique (AZO :Er). Donc, la qualité cristalline des aérogels dépend du fluide supercritique utilisé. Ceci est dû, peut-être, aux différents paramètres supercritiques ( $T_c$  et  $P_c$ ) de chaque solvant et, aussi, aux propriétés physico-chimiques des solvants utilisés.

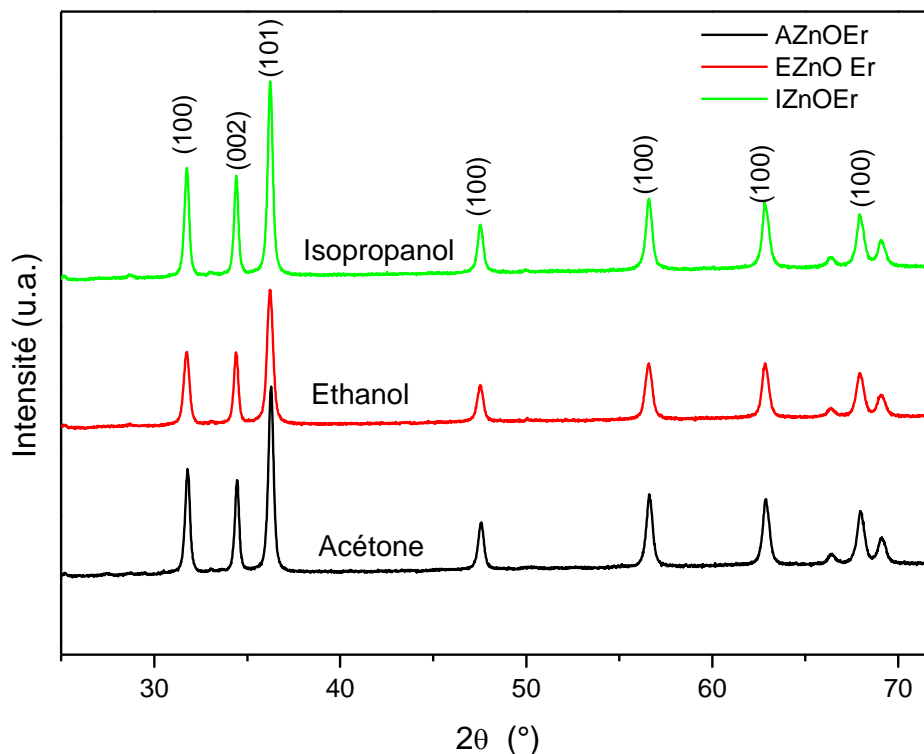


Figure3.7 :Diffractogrammes des aérogels de ZnO :Er élaborés dans divers solvants.

	a	b	c/a	V	D1	D2	D3	Dm	Xc	SS	L
AZOER	3.2464	5.2009	1.6020	47.4679	30	35	28	31	1.08	34.5	1.9757
EZOER	3.2515	5.2079	1.6017	47.6813	26	34	25	28	0.94	38.20	1.9786
IZOER	3.2505	5.2068	1.6018	47.6433	31	35	29	32	1.04	33.42	1.9781

Tableau 3.2 : Paramètres ( $a$  et  $c$ ), volume ( $V$ ) de la maille, taille des cristallites ( $D$ ), la longueur de la liaison Zn – O ( $L$ ), le degré de cristallinité  $Xc$  et la surface spécifique ( $SS$ ) calculés pour ZnO :Er

D'après les résultats du tableau 3.2, on constate que la maille la plus petite est obtenue avec l'acétone ( $a, c, V$  et  $L$ ), par contre la plus grande est observée dans l'aérogel élaboré dans l'éthanol. Ces petites variations dans les paramètres de maille sont probablement dues aux différentes propriétés physiques et chimiques des solvants utilisés et aux conditions de séchage supercritique. La meilleure cristallinité est observée dans l'aérogel de ZnO :Er élaboré dans l'acétone ( $X_c = 1.08$ ). plus la taille des cristallites est petite plus le degré de cristallinité est grand. La plus petite taille des cristallites est obtenue avec l'acétone et la plus grande avec l'éthanol.

### 3.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les spectres IR des aérogels de ZnO :Er élaborés dans les 3 solvants supercritiques sont représentés sur la figure 3.8. On remarque la présence de mêmes bandes d'absorption dans tout le spectre. La bande située à  $3542\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison O-H [30-31] due à la présence de quelques traces d'eau (humidité). La vibration d'élongation symétrique de la liaison C=O est observée à  $1546\text{cm}^{-1}$  [32]. La bande observée dans tous les spectres au voisinage de  $1436\text{cm}^{-1}$  est assignée à la vibration d'élongation de la liaison C=C [33]. Cette bande est due à la présence dans la solution de différents groupements carbonyles. Tous les spectres IR montrent aussi la présence d'une très intense bande d'absorption entre  $400$  et  $600\text{cm}^{-1}$  due à la vibration de la liaison Zn-O [34-35-36].

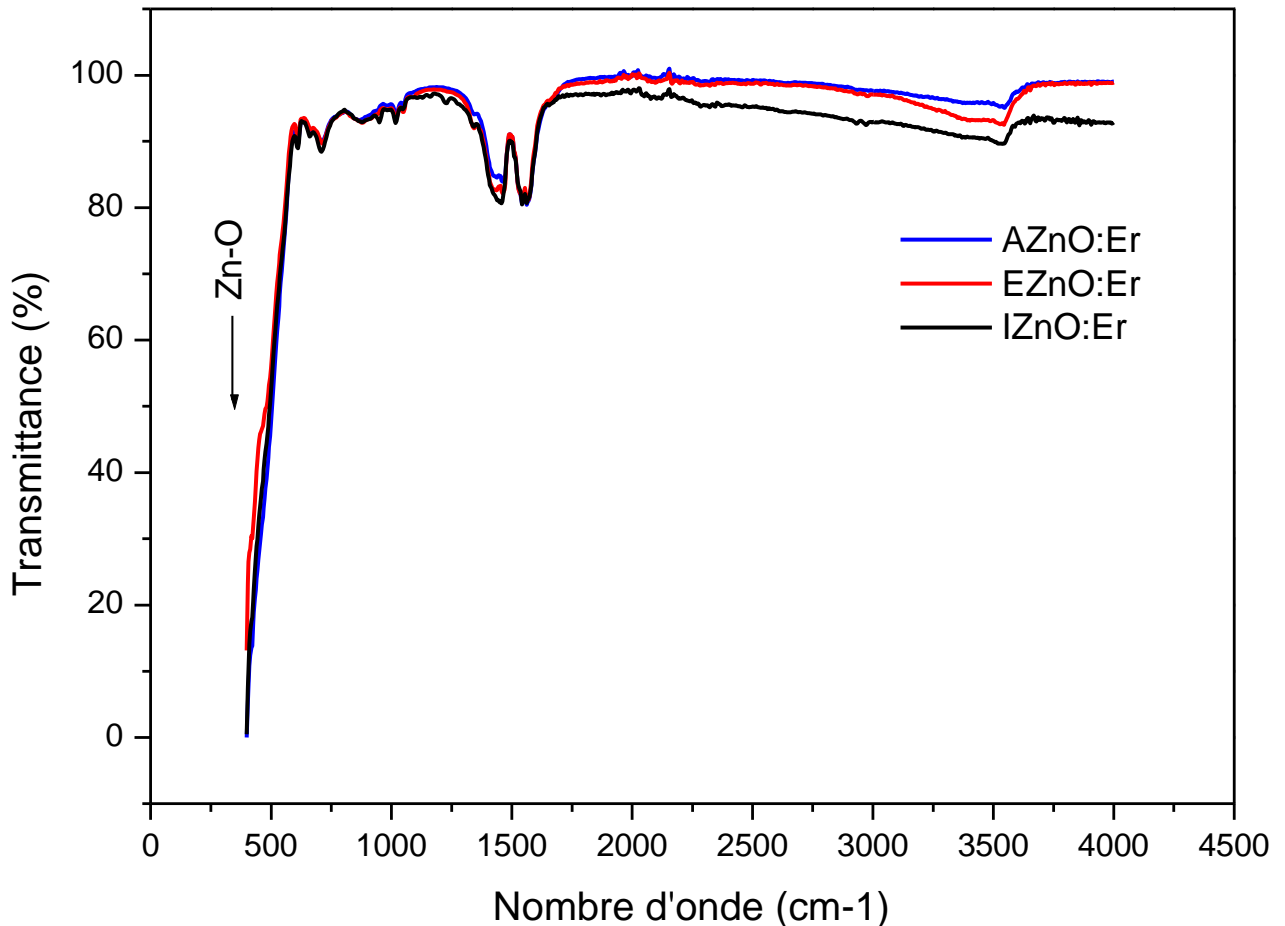


Figure 3.8 : Spectres FTIR des aérogels de ZnO :Er élaborés dans différents solvants supercritiques

### 3.8 Caractérisation par spectrophotométrie UV-visible (absorbance)

Les aérogels de ZnO dopé par l'erbium élaborés dans les 3 solvants supercritiques ont été caractérisés par la spectrophotométrie UV-Visible à une certaine longueur d'onde qui est de 200 à 800 nm. Les spectres d'absorption optique sont représentés sur la figure 3.4. Une bande d'absorption est observée au voisinage de 360 nm qui est due à l'absorption du ZnO. Et une autre bande observée au voisinage de 297 nm qui est due à l'absorption de l'erbium. Dans la partie visible du spectre les aérogels élaborés n'absorbent pas les rayonnements électromagnétiques.

Et on constate que la bande la plus intense est celle de ZnO-éthanol dopé erbium.

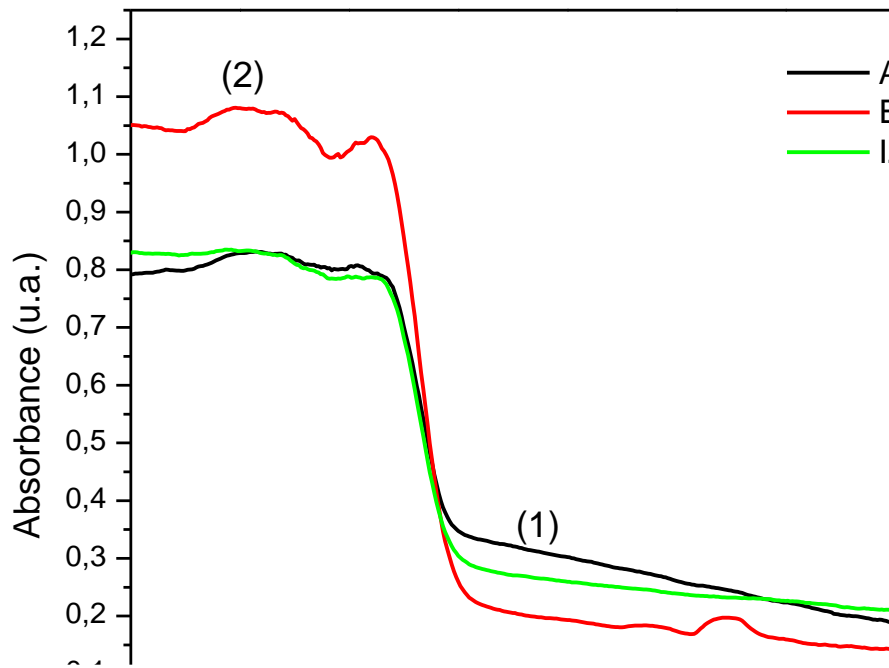


Figure 3.9 : Spectres de l'absorption optique des aérogels de ZnO:Er élaborés dans différents solvants supercritiques

### 3.4 Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence (PL)

Les aérogels élaborés ont été caractérisés par la spectroscopie de photoluminescence (PL) à la température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation de 350 nm. Les spectres enregistrés sont représentés sur la figure 3.6. Les spectres sont formés de 2 bandes d'émission : une dans la région UV et l'autre dans le visible. L'émission UV est due la transition bande-à-bande (gap) et les excitons (la bande excitonique)

On observe dans le visible 3 bandes : la 1<sup>er</sup> bande au voisinage de 466 nm la 2<sup>ème</sup> au voisinage de 537nm et la 3<sup>ème</sup> au voisinage de 637

L'intensité des émissions UV est plus importante pour l'aérogel IZO:Er et la plus petite est observée dans l'aérogel IAZO:Er

La bande de l'émission visible est très large et elle composée de 3 bandes situées aux voisinages de 466nm (émission bleue), 537 nm (émission verte) et 637 nm (émission rouge). L'émission bleue est plus importante dans le spectre IZO et presque inexistante pour AZO et EZO. Même constat pour la bande verte. Même cas pour l'émission rouge, son intensité est plus grande pour IZO et plus petite pour AZO.

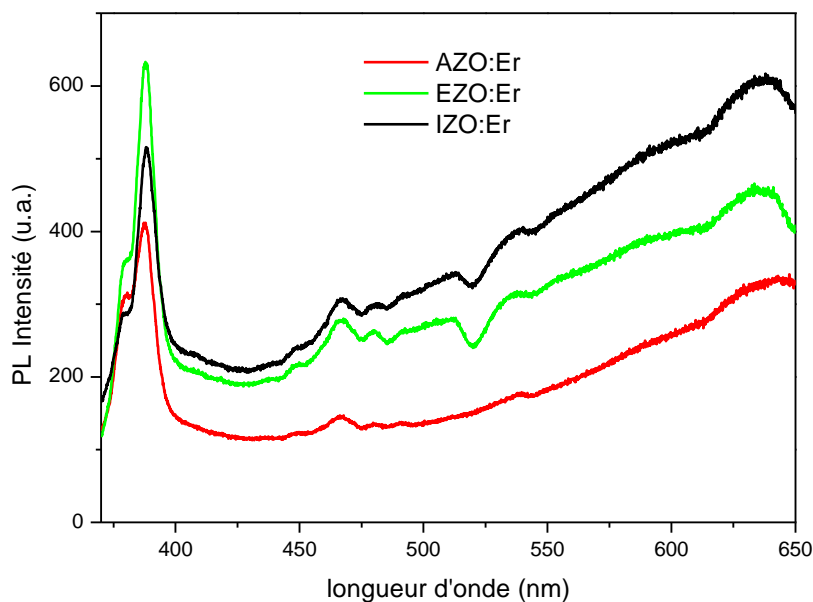


Figure 3.10 : Spectres de PL des aérogels ZnO pur élaborés dans divers solvants



## Conclusion

La caractérisation de nos aérogels par les différentes techniques ,nous ont permis d'obtenir les résultats suivants:

-Les résultats DRX ont montré que le solvant supercritique influe légèrement sur les grandeurs structurales.

-Les spectres infrarouges des aérogels de ZnO dopé Er sont presque indépendants du solvant utilisé par contre, une grande influence est observée pour les aérogels purs.

- Les spectres d'absorption optique montrent que les cristallites de ZnO élaborées dans divers fluides supercritiques n'absorbent pas de la même manière suite aux différentes variations de concentration des défauts intrinsèques créés pendant le processus d'élaboration.

- Les spectres de la PL montrent que la concentration des excitons libres varie d'un solvant à un autre, et la plus importante est mise en évidence dans l'aérogel élaboré dans l'isopropanol (pur et dopé) .Les atomes d'erbium ont augmenté les émissions non radiatives dans le ZnO élaboré dans l'isopropanol et l'acétone .



