



Mémoire de Master

Présenté par :

-BOUCHEBBAH HAKIM

-RABIAI KHELAF

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

Spécialité : chimie des matériaux

Thème :

Caractérisations de nanostructures de ZnO
élaborées à différentes pressions et températures

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BELABBAS Imad	Chimie	Examinateur
Ait Ahmed Nadia	Chimie	Examinatrice
DJOUADI Djamel	Technologie	Encadreur

Remerciements

Tout d'abord nous tenons à remercier dieu le tout puissant pour nous avoir donné beaucoup de courage, de patience et de persévérance pour accomplir ce travail.

Nous adressons notre gratitude et nos sincères remerciements à notre encadrant, Monsieur DJOUADI Djamel, professeur à l'université de Bejaia, pour son suivi, sa patience, sa serviabilité, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont alimenté notre réflexion.

Nous adressons aussi nos vifs remerciements à tous nos enseignants, l'encadrement et le personnel du département chimie.

A tous ceux qui nous ont soutenus de près ou de loin, à tous ceux qui ont contribué à la réussite de notre travail, à tous ceux qui ont cru en nous et en nos capacités, tous nos sincères remerciements et respects vont vers vous.

Dédicaces

Je dédie ce travail avec ma profonde gratitude, A mes chers parents,

Bouchebbah Mohamed et Benkhodja

Ghania, qui ont été à mes côtés durant tout mon cursus, qui

ont veillé à me donner l'aide, à m'encourager et à me

protéger, que Dieu les garde et les protège.

A mes chers frères et sœurs, source de joie et de

bonheur.

A toute ma famille, source d'espoir et de motivation.

A mon cher binôme KHELAF pour son entente et

sa patience et à toute sa famille.

A toutes les personnes que j'aime et qui m'aiment.

HAKIM

Dédicaces

Je dédie ce travail avec ma profonde gratitude, A mes chers parents,

Rabiai Nourdine et Kheloufi

Karima, qui ont été à mes côtés durant tout mon cursus, qui

ont veillé à me donner l'aide, à m'encourager et à me

protéger, que Dieu les garde et les protège.

A mes chers frères et sœurs, source de joie et de

bonheur.

A toute ma famille, source d'espoir et de motivation.

A mon cher binôme Hakim pour son entente et

sa patience et à toute sa famille.

A toutes les personnes que j'aime et qui m'aiment.

KHELAF

Table des matières

Listes des figures

Listes des tableaux

Listes des abréviations

Introduction Générale..... 1

CHAPITRE I : Oxyde de zinc propriétés et applications

I.1 Propriétés de l'oxyde de zinc massif 3

I.2 Propriétés structurales d'oxyde de zinc (ZnO) 3

I.3 Propriétés optiques de ZnO 5

I.4 Propriétés électriques de ZnO 5

I.5 Propriétés électromécaniques de ZnO 6

I.6 Propriétés électroniques de ZnO 6

I.7 Propriétés morphologiques de ZnO 7

I.8 Quelques applications des poudres des ZnO 9

I.9 Méthodes d'élaboration des poudres de ZnO 10

 Méthodes physiques 10

 Méthodes chimiques..... 10

 Méthode sol-gel..... 11

I.10 Conclusion 15

Chapitre II : Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation

II.1. Introduction 16

II.2. Elaboration des poudres de ZnO..... 16

 II.2.1. Produits chimiques utilisés 16

 II.2.2. Protocole d'élaboration..... 17

 II.2.3 Vitesse de chauffage du four et pression atteinte 18

 II.2.4. Conditions d'élaborations 19

 II.2.5. Autoclave utilisé 20

II.3. Techniques de caractérisation..... 21

 II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX) 21

 II.3.2. Spectrophotométrie UV-Visible 23

II.3.3. Photoluminescence (PL).....	25
II.3.4. Caractérisation par Infrarouge (ATR)	26

Chapitre III : Résultats et Discussions

Introduction	28
III.1 Propriétés structurales	28
III.2 Propriétés infrarouges	31
III.3. Propriétés UV-Visibles	33
III.4. Propriétés de photoluminescence (PL).....	35
III.5. Conclusion.....	37
Conclusion générale	39
Références bibliographiques	40

LISTES DES FIGURES

Figure 1. (a) et (b) Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle et (c) ZnO massif obtenu par voie hydrothermale.....	3
Figure 2. Structure cristalline de ZnO en phase, a) NaCl; b) Zinc blende , et c) wurtzite [11,12]	4
Figure 6. Illustrations de quelques industries utilisant le ZnO.....	10
Figure 7. Les divers matériaux dérivés du procédé sol-gel [38].	12
Figure 8. Processus de condensation [45].	14
Figure 9. Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel [43]	14
Figure 10. Préparation de la solution et agitation magnétique	17
Figure 11. Versement de l'isopropanol dans l'autoclave et aérogel obtenu.....	18
Figure 12. Variations des paramètres P et T dans l'autoclave ($T= f(t)$, $P=f(t)$ et $P=f(T)$).....	19
Figure 13. Image illustrant l'autoclave utilisé.....	20
Figure 14. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl) [52].....	21
Figure 15. Détermination de la largeur à mi-hauteur (β) à partir d'un pic de diffraction des RX [53].....	23
Figure 16. Image de l'appareil DRX utilisé.	23
Figure 17. Schéma d'un dispositif UV-visible mono-faisceau [54].....	24
Figure 18. Transition électronique [55].....	24
Figure 19. Spectroscopie UV-visible utilisé.....	25
Figure 20. Détermination du gap optique à partir de l'absorbance.	25
Figure 21. Schéma représentatif de principe de la spectroscopie de photoluminescence [56]	26
Figure 22. Spectroscopie de photoluminescence utilisé.....	26
Figure 23. Schéma de principe [59]	27
Figure 24. Spectroscopie Infrarouge (ATR) utilisé.....	27
Figure 25 . Diffractogrammes DRX des nanostructures de ZnO élaborées dans les conditions paramétriques (90°C, 2bars), (120°C,6 bars), (160°C, 14 bars) et (200°C, 30 bars).	29
Figure 26. Diffractogrammes DRX des pics les plus importants de la figure 25.....	30
Figure 27. Spectres ATR des nanostructures de ZnO élaborées dans les conditions paramétriques (90°C, 2bars), (120°C,6 bars), (160°C, 14 bars) et (200°C, 30 bars).	32
Figure 28. Spectres ATR des nanostructures de ZnO dans la région 430-550 cm^{-1}	32
Figure 29. Spectres UV-Visible des nanostructures de ZnO élaborées dans les conditions paramétriques (90°C, 2bars), (120°C,6 bars), (160°C, 14 bars) et (200°C, 30 bars).	33
Figure 30. Détermination graphique des valeurs de λ_0 à partir des spectres d'absorption (les valeurs de λ_0 et de la température de synthèse sont écrites avec la même couleur)	34
Figure 31. Spectres PL des nanostructures de ZnO élaborées dans les conditions paramétriques (90°C, 2bars), (120°C,6 bars), (160°C, 14 bars) et (200°C, 30 bars).	36

LISTE DES TABLEUX

Tableau 1. Coefficient piézoélectrique de quelques matériaux [22]	6
Tableau 2. Propriétés générales de l'oxyde de zinc [22,28]	8
Tableau 3. Propriétés des produits chimiques utilisés.	16
Tableau 4. Evolutions de T et P en fonction du temps.....	18
Tableau 5. Conditions d'élaboration des poudres	20
Tableau 6. Relation entre les paramètres de maille, dhkl et (h,k,l) de quelques systèmes cristallins.	22
Tableau 7. Taille moyenne des cristallites et paramètres de maille (a et c) des nanostructures de ZnO élaborées dans différentes conditions.....	30
Tableau 8. Taille moyenne des cristallites et paramètres de maille (a et c) des nanostructures de ZnO élaborées dans différentes conditions.....	35

Listes des abréviations

ZnO : Oxyde de zinc

DRX : Diffraction des rayons x

FTIR : La spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier

PL : Photoluminescence

UV : Ultra-violet

TCO : Oxyde transparent conducteur

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

PVD : Dépôt physique en phase vapeur

IR : Infrarouge

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valence

E_g : Energie de gap

K : Le kelvin, unité de temp thermodynamique

T : Température

P : Pression

t : Temps

θ : L'angle de Bragg en degrés

d : La distance entre deux plans

n : L'ordre de la diffraction

λ : La longueur d'onde des rayons X

D : La dimension moyenne des cristallites (particules)

β : La largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (hkl) exprimée en radians

ε : La contrainte exprimée en (%)

a , b , c , α , β , γ : Les paramètres de la maille

Introduction
Générale

Introduction Générale

L'actuel intérêt de la communauté scientifique pour l'oxyde de zinc est basé sur les propriétés remarquables de ce matériau qui présente une large bande interdite (3,37 eV) et une forte liaison d'excitation (60 meV) à température ambiante [1,2]. S'ajoute à ces caractéristiques intrinsèques des aspects "pratiques" : l'oxyde de zinc est un composé abondant, non toxique et stable. Ainsi, il est aujourd'hui considéré comme attractif dans de nombreux domaines tels que l'électronique, et l'optoélectronique. Sous forme de couches minces, les applications visées sont typiquement des dispositifs de type électrodes transparentes semi-conductrices, transducteurs piézoélectriques, guides d'ondes optiques et détecteurs de gaz. Sous forme de nanofils, les espoirs d'industrialisation sont plutôt tournés vers la réalisation de cellules solaires [3,4], de lasers UV [5], de diodes électroluminescentes [6], de nano-générateurs piézoélectriques et de photoelectrocatalyseurs [7,8]. Cependant, malgré des avancées majeures portées par des résultats scientifiques de premier plan, les dispositifs à base d'oxyde de zinc restent actuellement peu compétitifs. Ce constat est intimement lié à la forte concurrence sur le marché.

L'objectif de notre travail consiste à synthétiser des poudres de ZnO élaborées à différentes températures et pressions, ensuite d'étudier leurs propriétés structurales, morphologiques et optiques, les effets des paramètres comme la pression et la température sur les caractéristiques des nanomatériaux obtenus seront aussi discutés.

Ce mémoire est composé d'une introduction générale, trois chapitres, une conclusion générale 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, électriques, morphologiques et optiques. Quelques applications des poudres de ZnO à l'échelle nanométrique sont aussi exposées. Nous présentons ensuite quelques méthodes d'élaboration de ZnO et, en particulier,

Le procédé sol-gel, qui est la méthode que nous avons utilisé dans le cadre de ce travail, sera développé.

Le deuxième chapitre décrit en détail la procédure expérimentale suivie pour la préparation des poudres de ZnO. Les différentes méthodes et 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.

Chapitre I :
Oxyde de zinc propriétés et applications

I.1 Propriétés de l'oxyde de zinc massif

Le matériau ZnO existe sous forme naturelle, sous le nom de « *zincite* », mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive. C'est un semi-conducteur binaire du groupe II-VI, de large bande interdite directe de 3,436 eV à $T = 0^\circ\text{K}$ et 3,37 eV à la température ambiante et une grande énergie de liaison des excitons (60 meV), dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stœchiométrie [9,10]. Le ZnO synthétique pur est incolore et transparent, en accord avec le gap dans le proche UV. La Figure 1 montre des images de ZnO massif naturel et synthétique.

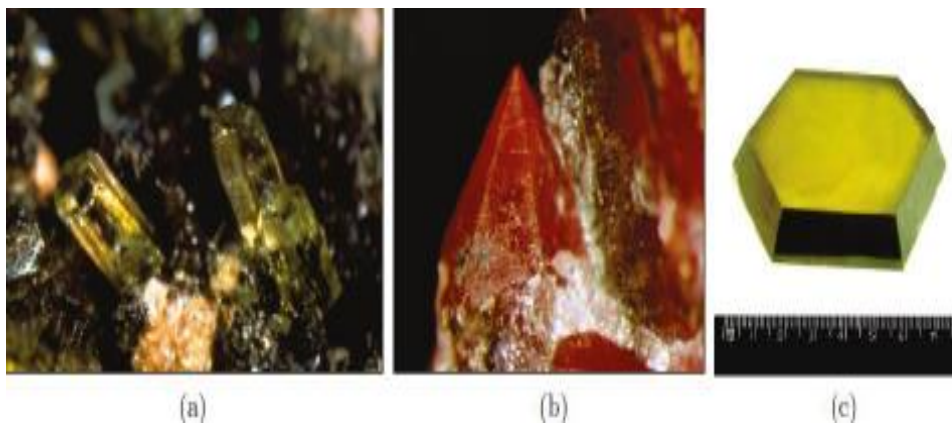


Figure 1. (a) et (b) Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle et (c) ZnO massif obtenu par voie hydrothermale [9,10].

I.2 Propriétés structurales d'oxyde de zinc (ZnO)

Sous les conditions usuelles de température et de pression, le ZnO cristallise selon une phase B4 (wurtzite) thermodynamiquement stable à température ambiante, ou selon une phase cubique B3 (Blende) lors de son dépôt sur des substrats de symétrie cubique [11,12].

Sous une haute pression hydrostatique (10-15 GPa), la structure wurtzite du ZnO se transforme en une structure B1 (Rocksalt) de type NaCl [13,14], avec une diminution de volume d'environ 17 % [15]. Il s'agit d'une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique [14]. Les trois structures sont représentées sur la figure 2.

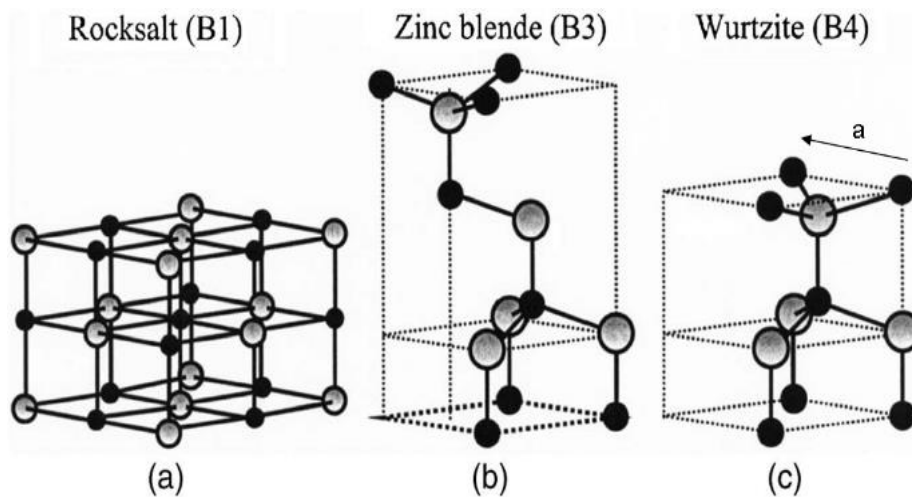


Figure 2. Structure cristalline de ZnO en phase, a) NaCl; b) Zinc blende, et c) wurtzite [11,12]

La structure wurtzite est représentée par un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, arrangés selon le système hexagonal, selon l'axe $[0001]$ appelé également axe c [16,17]. Cette structure contient deux atomes de zinc par maille dont les paramètres de la maille primitive du ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par ; $a = 0,3249$ nm, $c = 0,5206$ nm dont le rapport $c/a = 1,633$ et la distance entre les cations (O^{2-}) est de 0.190 nm [15]. La maille élémentaire de la structure wurtzite du ZnO est représentée sur la figure 3.

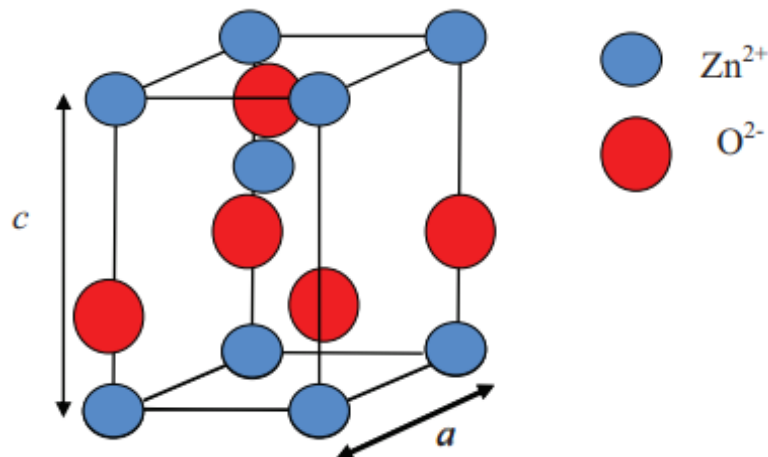


Figure 3. Maille primitive de la phase wurtzite du ZnO [15].

Le ZnO cristallisé sous cette forme a la propriété d'être un matériau polaire suivant son axe c [16]. On remarque que chaque atome de zinc (Zn) est entouré par quatre atomes d'oxygène

situés aux coins d'un tétraèdre. Cette coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type sp^3 . Cependant la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique ou purement covalent. Il s'agit d'une structure non centrosymétrique qui appartient au groupe d'espace $P63mc$ [11,17,18].

I.3 Propriétés optiques de ZnO

Pour l'études des propriétés optiques d'un semi-conducteur, il suffit d'étudier la réponse de ce dernier à une excitation extérieure (source d'énergie), afin de remonter à son gap. Le ZnO possède un large gap modifiable avec la méthode de son élaboration, ce qui le classe parmi les oxydes transparents conducteurs (TCO). La structure hexagonale anisotrope de ZnO est à l'origine de sa biréfringence optique.

Une excitation avec une lumière dont l'énergie est supérieure à son gap ($E > 3,4$ eV) l'oxyde de zinc peut émettre des photons (photoluminescence). Cette émission est due à la recombinaison des électrons du bas de la bande de conduction avec les trous du haut de la bande de valence.

L'émission dépend des défauts et de la morphologie des particules du ZnO. En général, un spectre de photoluminescence de ZnO contient trois bandes : UV centrée à 380 nm, verte centrée à 520 nm et rouge centrée à 620 nm. L'intensité et la position de ces émissions dépendent de la qualité du matériau. L'exploitation de ces propriétés permettrait la fabrication de sources de lumière blanche [19].

I.4 Propriétés électriques de ZnO

Les propriétés électriques de ZnO sont très difficiles à quantifier en raison de leurs fortes dépendances de la qualité cristalline des échantillons. La concentration des porteurs de charge est habituellement de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} . La plus grande concentration d'électrons rapportée dans le ZnO de type n est de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} . Cependant, la plus grande concentration des trous rapportée dans le cas de ZnO de type p est de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} . Néanmoins, une telle concentration en trous est douteuse et n'est pas vérifiée expérimentalement [20]. La mobilité des électrons à 300 K pour une faible conductivité (type n) est de l'ordre de $200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ et celle des trous pour une faible conductivité (type p) est de l'ordre de $5-50 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [21].

I.5 Propriétés électromécaniques de ZnO

La structure cristalline de ZnO permet de le classer parmi les matériaux piézoélectriques. Il suffit juste d'appliquer une tension de quelques volts pour le déformer de quelques dizaines de nanomètres. Ce type de matériaux est utilisé dans les microscopes à effet tunnel. Quelques coefficients piézoélectriques de certains matériaux sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 1. Coefficient piézoélectrique de quelques matériaux [22]

Matériaux	ZnO	BaTiO ₃	PZT	LiNbO ₃	PbTiO ₃	Quartz
Coefficient piézoélectrique d_{33} (10^{-12}m/V)	12,4	190	140	6	120	2,3

I.6 Propriétés électroniques de ZnO

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

O: $1s^2 2s^2 2p^4$ et Zn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$.

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur 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 à 6 électrons. La figure 4 montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct (le minimum de la bande de conduction (états s de Zn) et le maximum de la bande de valence (états p de O) coïncide avec le point Γ de la zone de Brillouin (qui correspond au point $k=0$ dans l'espace réciproque). Les transitions électroniques dans le ZnO sont alors directes. [22]

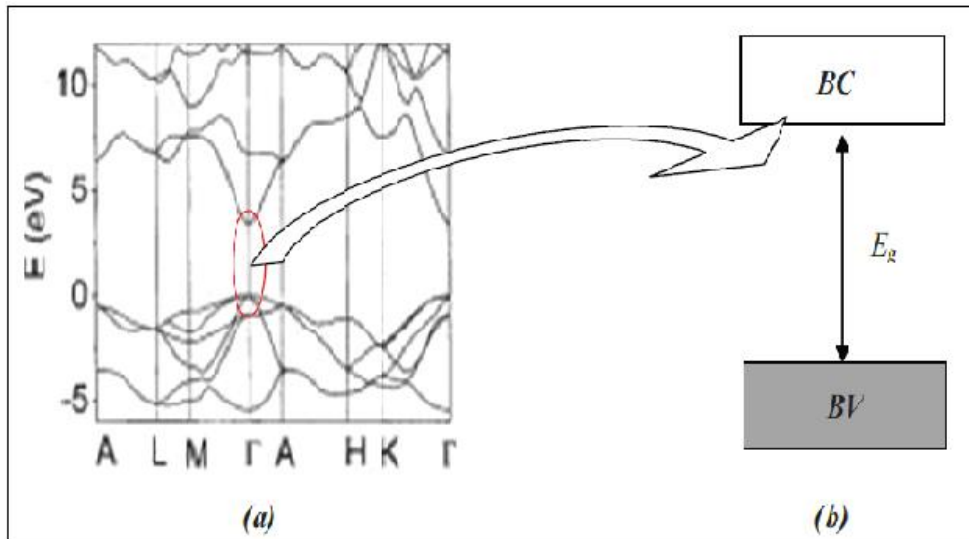


Figure 4. Structure électronique de ZnO [22]

I.7 Propriétés morphologiques de ZnO

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

Contrairement à ces méthodes, le procédé sol-gel [23], l'électrochimie [24,25] ou encore la synthèse par spray pyrolyse [26] sont faciles à mettre en œuvre avec un équipement moins coûteux et conduisent à l'obtention de matériaux de bonne qualité structurale. Les propriétés morphologiques des matériaux résultants dépendent de la technique de préparation et peuvent différer considérablement. Ceci est associé à l'effet des conditions de préparation sur la structure, la composition et la densité des défauts dans le matériau. Les études sur la synthèse de nanostructures à base de ZnO sont très nombreuses et de différentes morphologies ont été obtenues pour ce matériau comme le montre la figure 5.

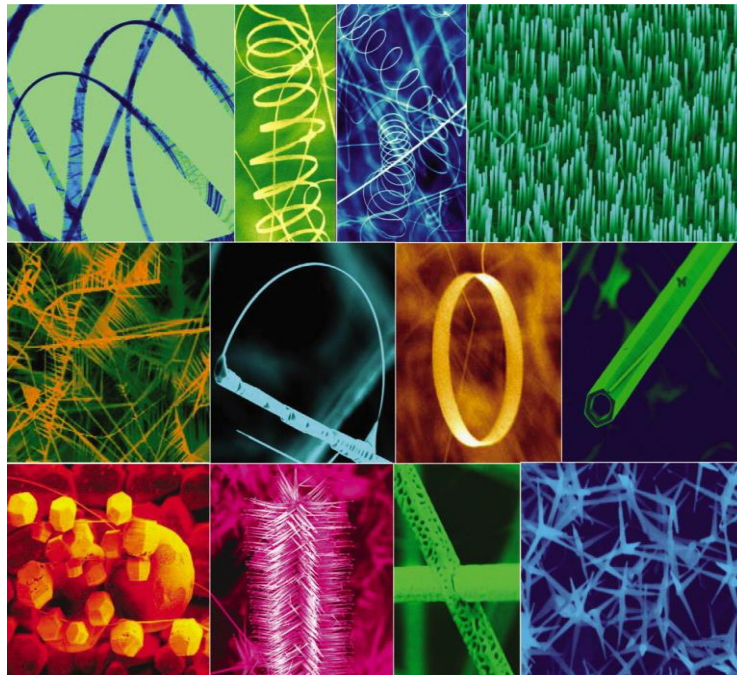


Figure 5. Une collection de nanostructures de ZnO synthétisées dans des conditions contrôlées par évaporation thermique de poudres solides. La plupart des structures présentées peuvent être produites avec une pureté de 100% [27].

Le tableau suivant montre les différentes propriétés générales de l'oxyde de zinc.

Tableau 2. Propriétés générales de l'oxyde de zinc [22,28]

Propriétés	Valeurs
Densité	5,606
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	0,6 ; 1-1,2 W.cm ⁻¹ .K ⁻¹
Coefficient de dilatation linéaire	$a_0 : 6,5 \cdot 10^{-6}$ et $c_0 : 3,0 \cdot 10^{-6}$ (/°C)
Constante diélectrique statique	8,656
Indice de réfraction	2,008
Énergie de gap	3,37 eV (gap direct)
Concentration des porteurs intrinsèques	$< 10^6$ cm ⁻³
Énergie de liaison des excitons	60 meV
Largeur de la bande interdite à 300K	3,34 eV
Type de conductivité	n
Masse effective des électrons	0,28 m_0
Masse effective des trous	0,6 m_0
Résistivité maximale	10^6 Ω.cm

I.8 Quelques applications des poudres de ZnO

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques et chimiques qui peuvent conduire à de nombreuses applications. C'est un élément clé dans la fabrication industrielle de nombreux procédés dont la peinture et les cosmétiques. Le ZnO a été largement utilisé dans les produits pharmaceutiques, les plastiques, les batteries, les appareils électriques, le caoutchouc, le savon, les textiles, les revêtements de sol, etc. Avec l'amélioration et le développement de la technologie de croissance des nanostructures de ZnO, des couches épitaxiales, des monocristaux et des nanoparticules, nous entrons dans une ère où les dispositifs à base de ZnO deviendront plus pratiques et particuliers.

Dans ce qui suit nous verrons plus en détail les applications de ce dernier :

- 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.

- b. 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, 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 sa large utilisation dans la protection des dispositifs électroniques, notamment dans les stations électriques à haute tension [29,30].

La figure 6 montre quelques illustrations des industries utilisant l'oxyde de zinc.

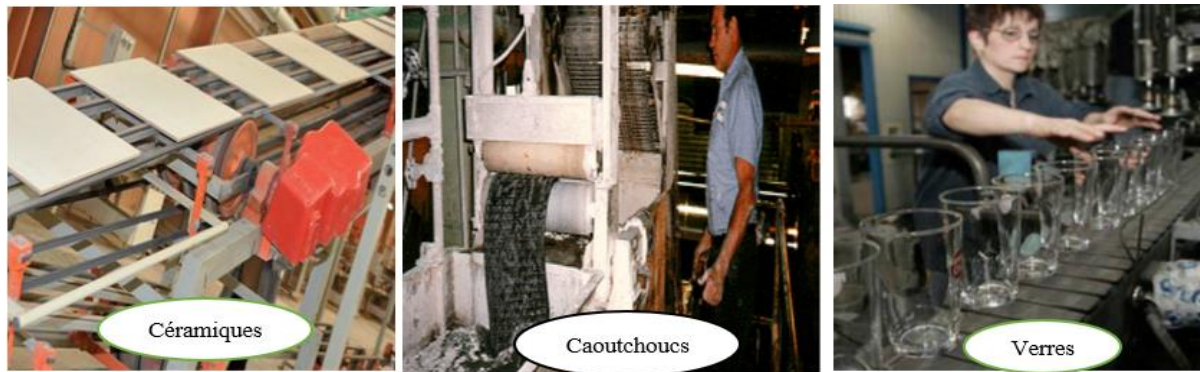


Figure 6. Illustrations de quelques industries utilisant le ZnO.

I.9 Méthodes d'élaboration des poudres de ZnO

Les poudres nanométriques de ZnO peuvent être élaborées par différentes méthodes parmi lesquelles on citera le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt physique en phase vapeur (PVD), l'ablation laser et la pulvérisation cathodique. Ces méthodes permettent de faire des dépôts de bonne qualité mais elles nécessitent un équipement très sophistiqué et coûteux. Cependant, d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuse et facile à mettre en œuvre ont été développées récemment : la méthode sol gel, la méthode électrochimique et la méthode spray pyrolyse [22].

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 [31,22].
- Le dépôt en phase vapeur ou PVD (Physical Vapor Deposition) est 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) [32].

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) [33].
- La méthode sol-gel est celle qu'on a utilisé dans le présent travail, par conséquent elle sera développée dans le paragraphe suivant.

Méthode sol-gel

Historique

Le processus sol-gel est connu depuis plus de 150 ans grâce aux travaux d'Ebelmen, qui a été le premier à décrire la synthèse de la silice à partir d'un alkoxyde de silicium [34]. La technique sol-gel (correspondant à l'abréviation de « solution-gélification ») est une méthode idéale pour fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des films minces, et il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que des couches minces d'oxydes [35]. Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ « le sol » polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes « le gel ». Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former un oxyde inorganique [36]. Le procédé sol-gel est basé sur la transformation en phase solide en utilisant des précurseurs en phase liquide [37]. Elle permet de réaliser un grand nombre de matériaux sous diverses formes comme le montre la figure 7 [38].

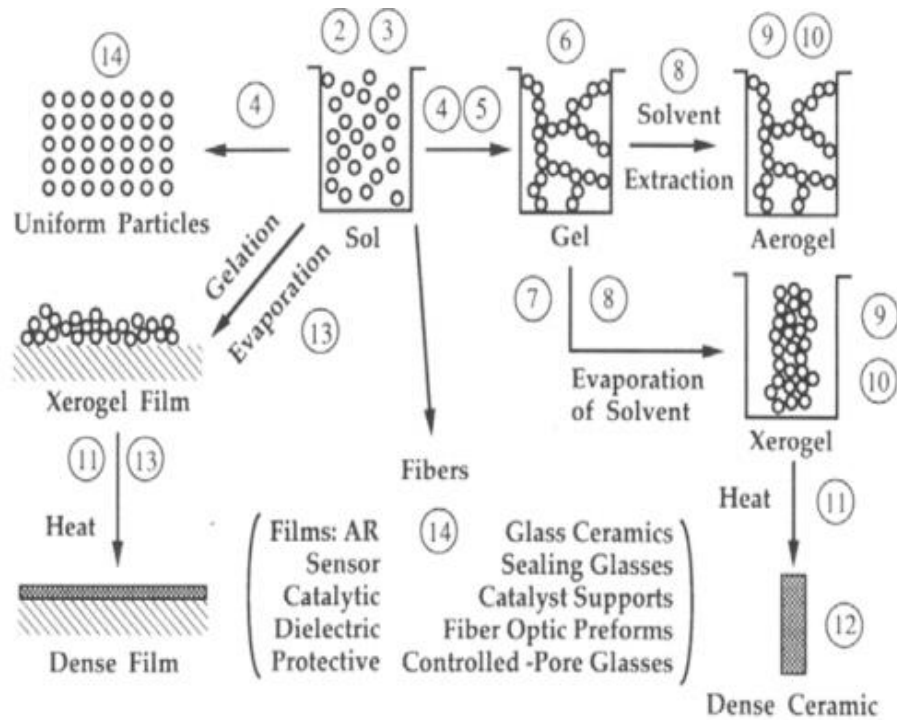


Figure 7. Les divers matériaux dérivés du procédé sol-gel [38].

Principe de la méthode

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution gélification ». La technique sol-gel est une méthode d'élaboration de la chimie douce, elle permet de synthétiser des céramiques, des verres organiques ou inorganiques, des couches minces, et aussi des composés organo-minéraux à partir des précurseurs en solution [39].

Le principe de sol-gel est basé sur la réalisation d'une solution stable, qui contient les précurseurs, et ensuite d'initier les réactions d'hydrolyse puis de condensation, afin d'obtenir un réseau tridimensionnel [40].

Plusieurs paramètres peuvent influencer le processus sol gel :

- ✓ Température (influence sur la vitesse d'hydrolyse).
- ✓ pH (l'acidité du milieu accélère la réaction d'hydrolyse).
- ✓ Effet du catalyseur.
- ✓ Nature des précurseurs et leurs concentrations

Mécanisme réactionnel sol-gel [41,42] :

La réaction sol-gel se fait en deux étapes :

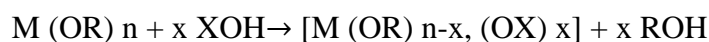
- La synthèse du « sol » puis la formation du « gel »

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs.

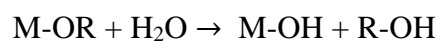
- La réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel »
- La formation du « gel » : un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alco-gel.

Réactions chimiques dans le procédé sol-gel

L'élaboration des réseaux d'oxydes par procédé sol-gel se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir des précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques : $M(OR)_n$ où M est un métal de degré d'oxydation n et OR est un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotoné [43]. Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette propriété de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques. La polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. Et en remplaçant le nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydrolysées XOH . L'équation suivante est la réaction générale pour l'hydrolyse et la condensation ou la gélification :



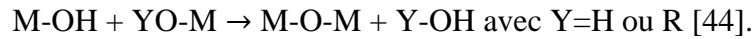
- **Réaction l'hydrolyse** : cas où $X=H$, $n=1$ et $x=1$



Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives $M-OH$. Il s'agit de la conversion de fonctions alcoxy en fonctions hydroxy. La solution ainsi obtenue est appelée sol [44].

- **Réaction de condensation** : cas où $X=M$ et $n=1$ et $x=1$

Elle consiste à la conversion des fonctions hydroxy $M-OH$ en espèce $M-O-M$. Cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation (formation des ponts oxo par réactions d'oxalation) avec élimination d'eau ou d'alcool :



La figure 8 nous m'entre le processus de condensations.

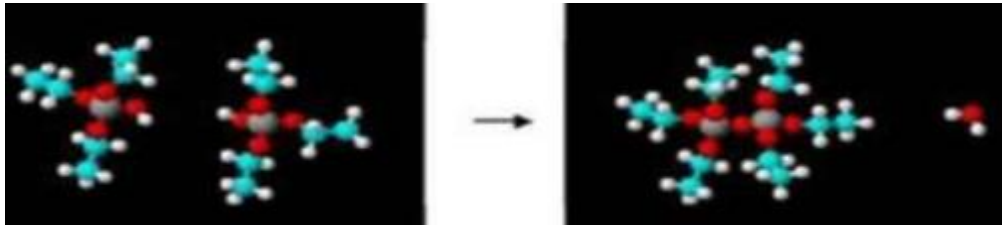


Figure 8. Processus de condensation [45].

La transition sol-gel

Au cours de la polymérisation il y a création d'amas polymériques dont la taille croît avec le temps, lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie c'est-à-dire la taille du récipient la viscosité devient également infinie c'est le point de transition sol gel. Ce point est illustré sur la figure 9. A partir de ce point l'amas continue à évoluer en incorporant les groupements polymériques plus petits. Une fois que toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

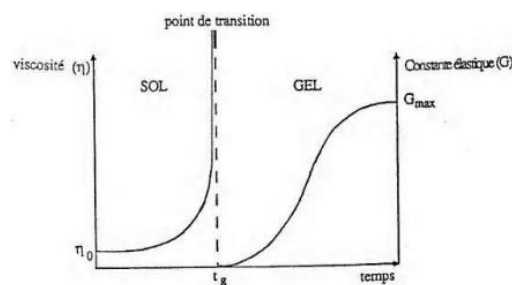


Figure 9. Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel [43]

Recuit thermique

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'ils soient massifs, en couches minces ou en poudre. Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir une opération d'évacuation du solvant. Souvent le chauffage se fait en présence d'un gaz réactif (air, oxygène ou hydrogène) afin d'éliminer les produits organiques résiduels ou oxyder (ou réduire) l'échantillon. Le recuit thermique a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau. Les recuits sont généralement réalisés aux températures comprises entre 300 °C et 700°C [46]

Avantages du sol-gel [47,48]

- Possibilité de réaliser des couches minces à basse température.
- Dépôt de couche mince sur les deux faces du support.
- Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux.
- Pureté du produit synthétisé.

Inconvénients du sol-gel [47,48]

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé.
- Temps du processus long.
- Faible épaisseur des dépôts.

I.10 Conclusion

L'oxyde de zinc a des propriétés très intéressantes, il est piézoélectrique, bon conducteur, absorbant, catalyseur, non toxique et abondant sur terre. Il trouve des applications dans d'innombrables domaines allant du photovoltaïque aux systèmes de détection. Son importance ne cesse de croître rivalisant ainsi avec les matériaux en course, pour l'amélioration des nouvelles technologies. Il constitue donc un matériau clé pour le développement technologique.

Chapitre II :
Méthode d'élaboration et techniques de
caractérisation

II.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 nanopoudres ou la diminution en taille des particules vient en priorité. L'objectif de notre travail est l'élaboration de nanostructures de l'oxyde de zinc pur suivant une méthode de chimie douce (sol-gel à différentes températures et pressions). Nous avons choisi comme températures 90, 120, 160 et 200°C). Les échantillons élaborés vont subir, avant les caractérisations, un recuit thermique à l'air ambiant à T=500 °C pendant 2 heures.

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).

II.2. Elaboration des poudres de ZnO

II.2.1. Produits chimiques utilisés

Pour réaliser ce travail nous avons utilisé comme produits chimiques : l'acétate de zinc dihydraté, le méthanol et l'isopropanol dont les principales caractéristiques sont répertoriées dans le tableau 3.

Tableau 3. Propriétés des produits chimiques utilisés.

Produit chimique	Masse molaire (g/mol)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Densité (g/cm ³)	Apparence	Formule chimique
Acétate de zinc (dihydraté)	219.51	237°	/	1.735	Solide Blanc	[Zn(COOCH ₃) ₂ 2H ₂ O]
Méthanol	32	-94	64.7	0.814	Liquide incolore	H-CH ₂ OH
Isopropanol	60.095	-89°	82.5°	0.785	Liquide incolore	CH ₃ -CH(OH)-CH ₃

II.2.2. Protocole d'élaboration

Pour la synthèse de ZnO pur, nous avons utilisé l'acétate de zinc di-hydraté, le méthanol et un Co-solvant (isopropanol) respectivement comme précurseurs, solvant et fluide supercritique. Tous les échantillons ont été élaborés comme suit : on dissout 16 g d'acétate de zinc dans 112 ml de méthanol sous agitation magnétique constante à la température ambiante pendant une dizaine de minutes (jusqu'à ce que la solution soit homogène et blanchâtre).

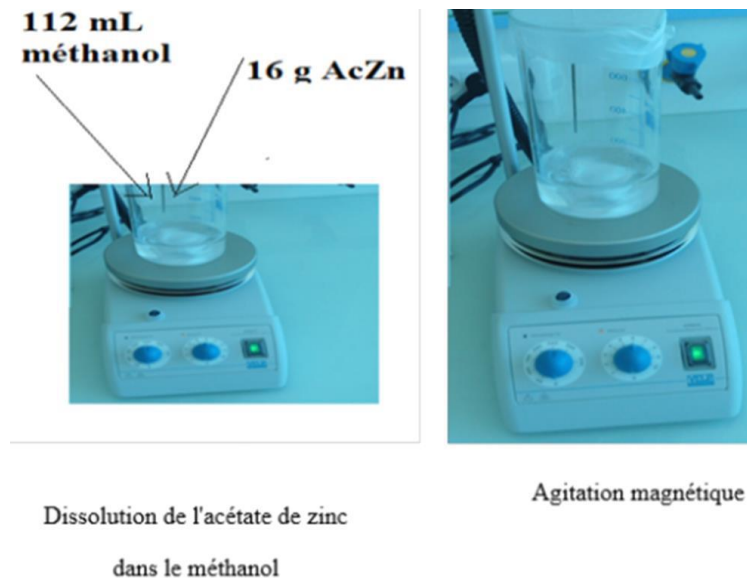


Figure 10. Préparation de la solution et agitation magnétique

Une fois que la solution devient homogène, on la verse dans un autoclave de capacité 1L. Ensuite on ajoute 290 ml d'isopropanol (dilution) nécessaire pour subir un chauffage et atteindre les températures souhaitées. Lorsque ces conditions sont atteintes (T et P), on évacue les solvants présents dans l'autoclave (sous forme de vapeur) et on le laisse refroidir spontanément jusqu'à la température ambiante pendant 24 heures. Une poudre très fine est récupérée puis analysée après un recuit thermique (500°C, 2heures).

La figure 12 représente la pression dans l'autoclave en fonction de température et du temps. On remarque que la pression augmente avec l'augmentation de la température, particulièrement lorsque le solvant commence à se vaporiser. De même, la température croît de façon monotone avec le temps.



Figure 11. Versement de l'isopropanol dans l'autoclave et aérogel obtenu

II.2.3 Vitesse de chauffage du four et pression atteinte

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 élaboré à $T=200^{\circ}\text{C}$ (Les valeurs sont présentées dans le tableau 4 et sur la figure 12)

Tableau 4. Evolutions de T et P en fonction du temps.

Temps (mn)	0	5	10	15	20	25	30	35
Température ($^{\circ}\text{C}$)	22	28	62	112	140	164	182	200
Pression (Bar)	1	1	1	4	10	16	22	30

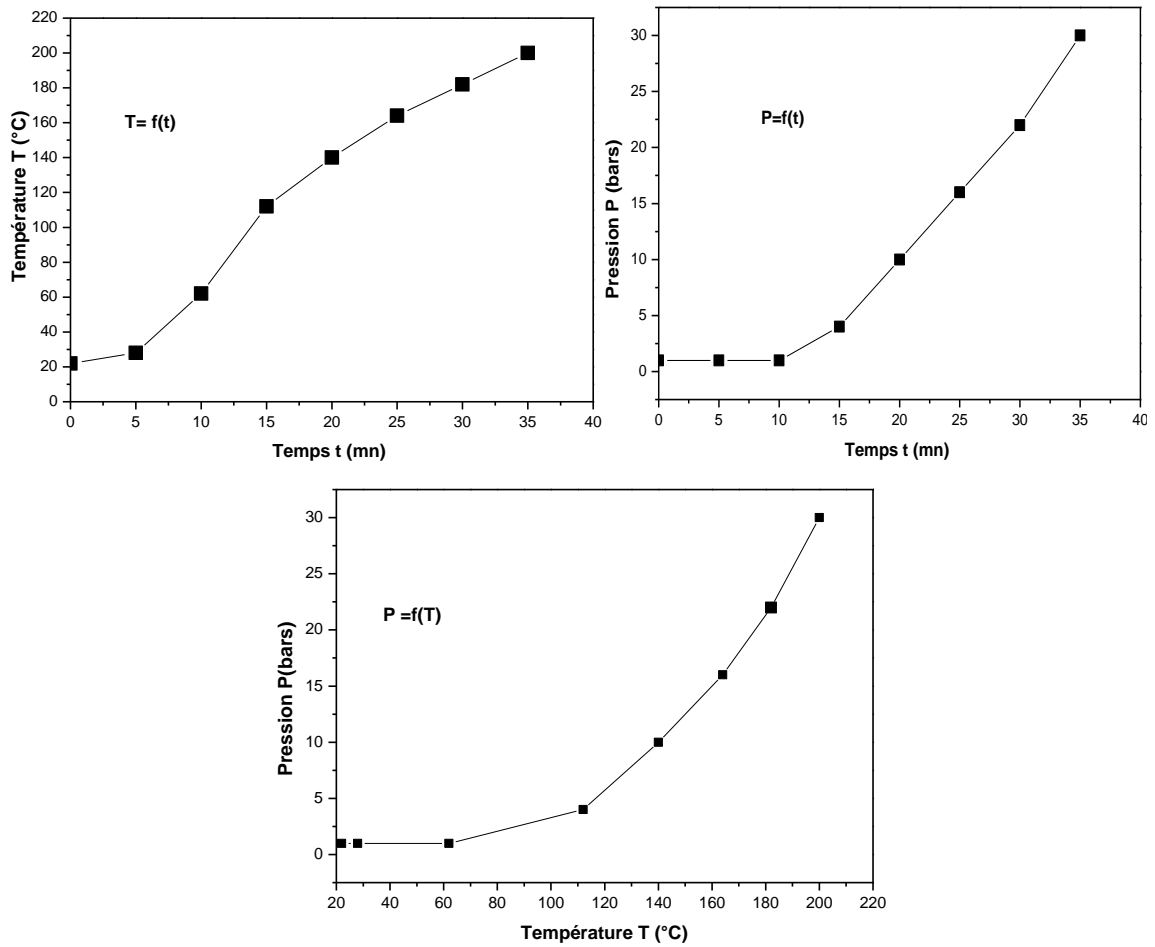


Figure 12. Variations des paramètres P et T dans l'autoclave ($T=f(t)$, $P=f(t)$ et $P=f(T)$)

II.2.4. Conditions d'élaborations

Tous les échantillons étaient élaborés dans les mêmes conditions, à part, les températures et les pressions finales. Les volumes d'isopropanol ajoutés, les températures et les pressions finales sont données dans le tableau 5.

Tableau 5. Conditions d'élaboration des poudres

	Température (°C)	Pression (Bars)	Volume de l'isopropanol ajouté en (mL)
Echantillon 1	90	2	290
Echantillon 2	120	6	290
Echantillon 3	160	14	290
Echantillon 4	200	30	290

II.2.5. Autoclave utilisé

Le chauffage des solutions pour l'élaboration de nanostructures de ZnO 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 (poudre ou pâte) est récupéré de l'autoclave après évacuation du solvant qui s'y trouve à l'état gazeux. L'image de l'autoclave est montrée sur la figure 13.

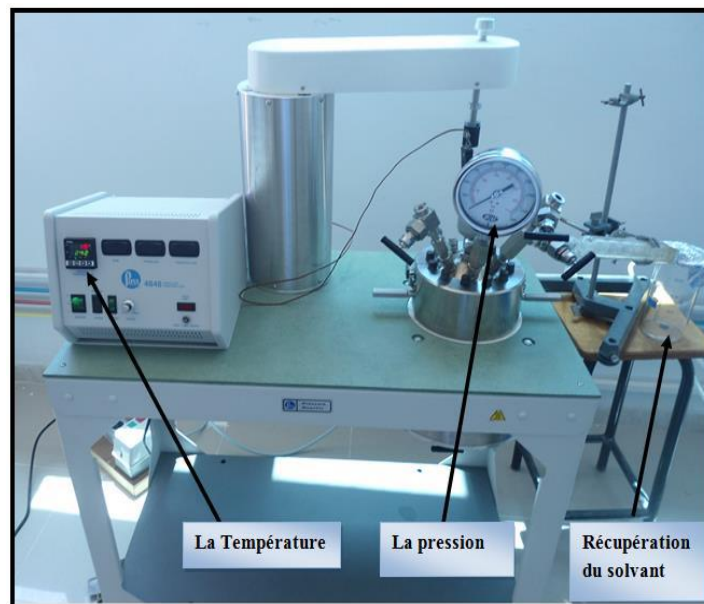


Figure 13. Image illustrant l'autoclave utilisé.

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (un arrangement périodique, et ordonné) qu'il soit sous forme de poudre, de monocristaux ou de dépôt (couche, cristaux minéraux, argile ...etc.) [49,50].

Principe

Le principe de cette méthode est basé sur la loi de Bragg, qui est définie par la relation [51]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

θ : L'angle de Bragg en degrés.

d : La distance entre deux plans.

n : L'ordre de la diffraction.

λ : La longueur d'onde des rayons X.

Considérant un faisceau de rayons X (onde électromagnétique) arrivant sur un plan cristallin composé de plans réticulaires parallèles caractérisés par les indices de Miller (hkl), séparés d'une distance d , et faisant un angle de diffraction avec les plans qui sont présentés sur la figure 14.

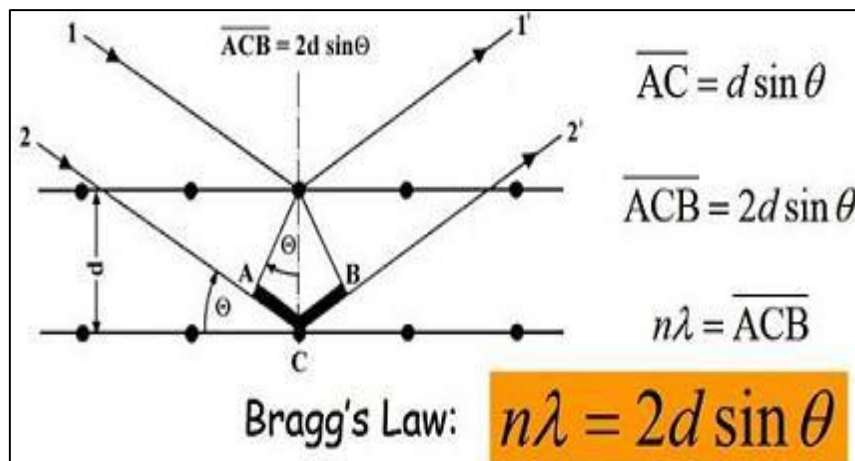


Figure 14. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl) [52].

Calcul du paramètre de maille

Les paramètres de maille sont reliés directement aux indices de Miller (h,k,l) et à la distance inter réticulaire d_{hkl} . Des valeurs d_{hkl} de quelques systèmes cristallins sont données dans le tableau 6.

Tableau 6. Relation entre les paramètres de maille, d_{hkl} et (h,k,l) de quelques systèmes cristallins.

Réseau	Paramètres	d_{hkl}
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$
Tétragonal (Quadratique)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}$
Cubique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
Hexagonal (wurtzite)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{4/3(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}$

Taille des cristallites et la contrainte

La dimension moyenne des cristallites est calculée en utilisant la relation de Scherrer :

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \quad (\text{II.2})$$

et la contrainte est donnée par la relation :

$$\varepsilon = \beta / 4 \tan\theta \quad (\text{II.3})$$

Où :

D : La dimension moyenne des cristallites (particules).

λ : La longueur d'onde des RX.

θ : L'angle de Bragg en degrés.

β : La largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (hkl) exprimée en radians (comme montré sur la figure 15).

ε : La contrainte exprimée en (%).

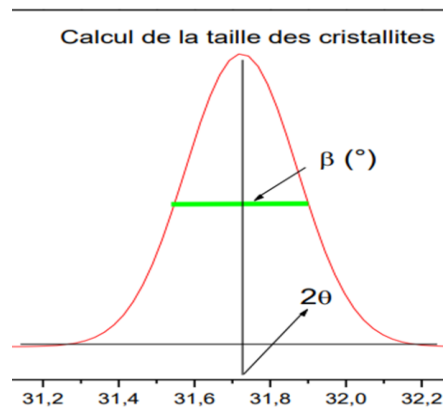


Figure 15. Détermination de la largeur à mi-hauteur (β) à partir d'un pic de diffraction des RX [53].

Dans notre cas le diffractomètre utilisé est de type Rigaku (MiniFlex) dont les rayons X sont produits par une cathode de cuivre (radiation $\text{CuK}\alpha$ de longueur d'onde $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ dont l'image est donnée sur la figure 16.



Figure 16. Image de l'appareil DRX utilisé.

II.3.2. Spectrophotométrie UV-Visible

C'est une technique d'analyse optique, non destructive qui repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière dans le domaine 200-800 nm (Figure 17).

L'appareil est composé essentiellement de :

- Une source de lumière (UV ou visible).
- Un monochromateur.
- Un détecteur.

Cette technique nous permet de déterminer :

- a. Le seuil d'absorption optique.
- b. Le coefficient d'absorption.
- c. L'énergie du gap (la largeur de la bande interdite).
- d. L'indice de réfraction.
- e. L'épaisseur (pour les couches minces)

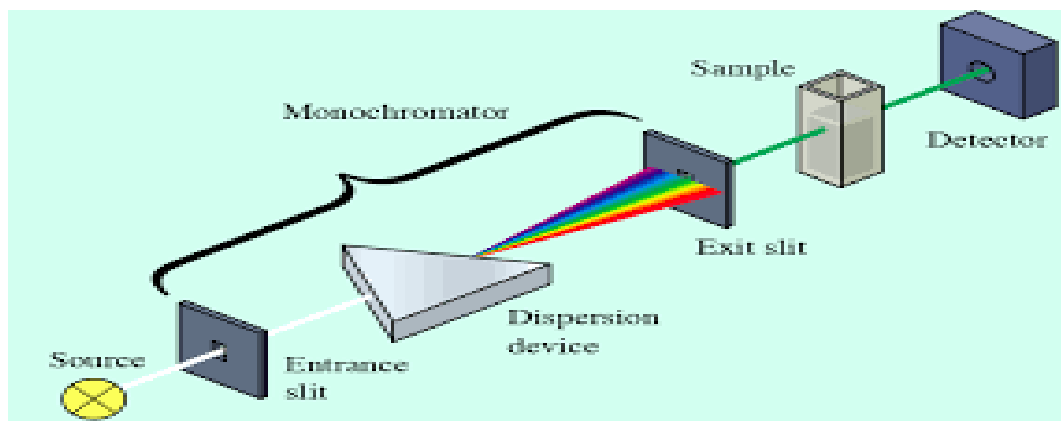


Figure 17. Schéma d'un dispositif UV-visible mono-faisceau [54].

Une transition électronique correspond au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée vers une orbitale moléculaire excitée vacante, par absorption d'un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité (Figure 18)

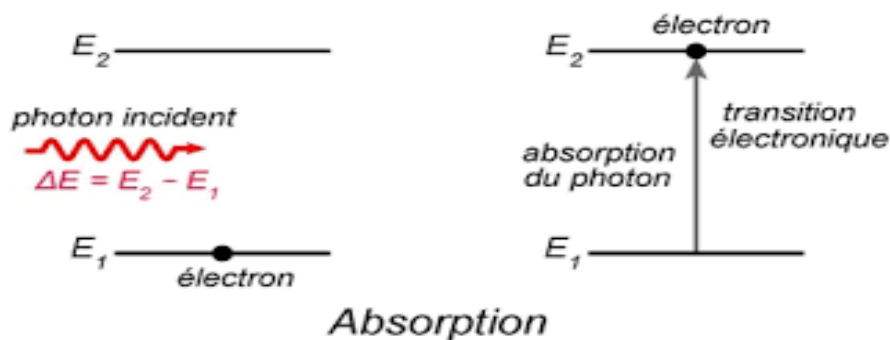


Figure 18. Transition électronique [55].

Le spectrophotomètre utilisé est de type Thermo-Scientific Evolution 201 dont l'image est représentée sur la figure19.



Figure 19. Spectroscopie UV-visible utilisé

Détermination du gap

L'énergie de gap est déterminée à partir des courbes donnant l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (λ). L'intersection de la tangente à la partie linéaire de la courbe avec l'absorbance du visible (partie horizontale) nous donne la longueur d'onde à partir de laquelle les cristallites commencent à absorber (figure20).

Le gap optique est alors donné par la relation :

$$E_g \text{ (eV)} = 1240/\lambda_0 \text{ (nm)} \quad (\text{II.4})$$

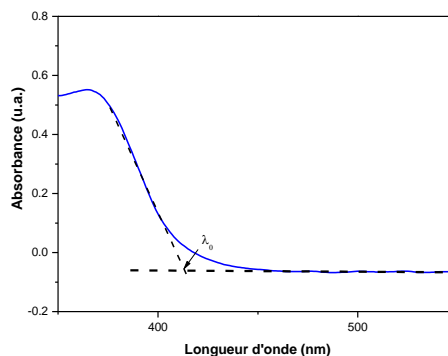


Figure 20. Détermination du gap optique à partir de l'absorbance.

II.3.3. Photoluminescence (PL)

La photoluminescence est une technique optique, qui permet de caractériser les matériaux semi-conducteurs et isolants. Cette analyse sert à détecter la présence des défauts dans le matériau cristallin et à déterminer leur nature [56]. On excite les électrons de la substance, à l'aide d'un rayonnement monochromatique et on détecte la lumière émise par cette dernière. En

général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation, ainsi que celle émise par (les solides est souvent très faible, il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant (figure 21).

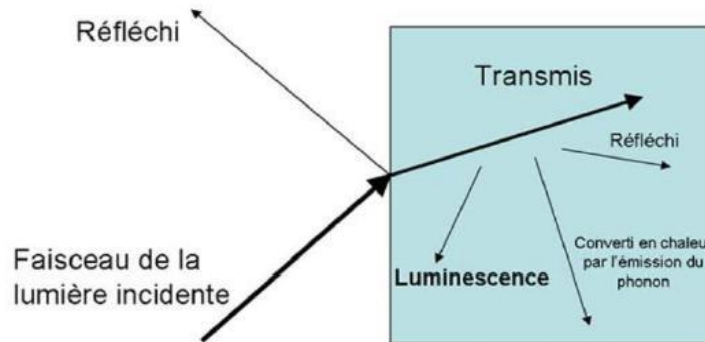


Figure 21. Schéma représentatif de principe de la spectroscopie de photoluminescence [56]

Le spectrophotomètre utilisé dans notre travail est de type Shimadzu RF-6000 dont l'image est illustrée sur la figure 22.



Figure 22. Spectroscopie de photoluminescence utilisée.

II.3.4. Caractérisation par Infrarouge (ATR)

L'infrarouge est une spectroscopie qui utilise un rayonnement IR [0,7 - 1000 μm] du spectre électromagnétique afin d'obtenir le spectre d'absorption de l'échantillon ou du matériau à analyser, et de déterminer sa composition [57].

Lorsqu'un matériau est soumis à une radiation IR proche de son énergie de vibration, ce dernier absorbe cette énergie. Ce qui fait que l'énergie transmise est diminuée. Ceci conduit à

l'apparition de bandes d'absorptions à différentes longueurs d'ondes, qui sont directement liées à des groupements fonctionnels qui sont présents dans la molécule [58] (Figure 23).

L'appareil est composé de :

- Une source de lumière.
- Un interféromètre de Michelson sert à générer les interférences.
- Un détecteur.
- Un microordinateur (logiciel IR résolution).

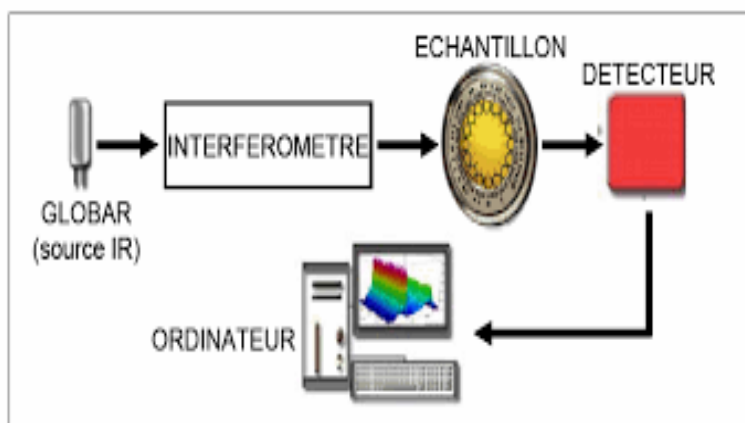


Figure 23. Schéma de principe [59]

Le spectromètre infrarouge utilisé dans notre travail Agilent Technologies Cary 630 FTIR dont l'image est illustrée sur la figure 24.

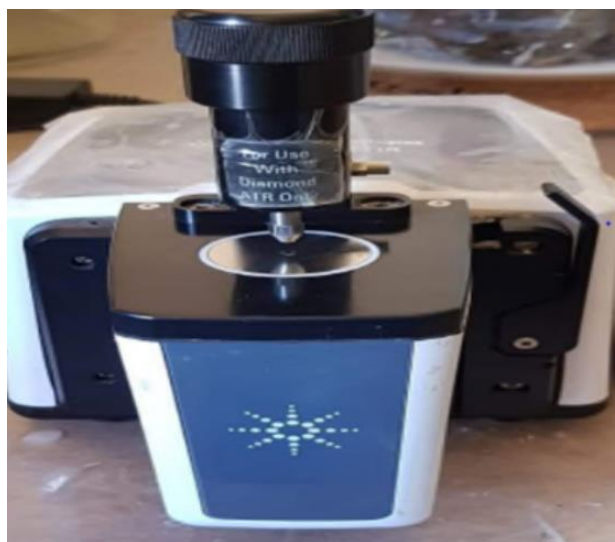


Figure 24. Spectroscopie Infrarouge (ATR) utilisé

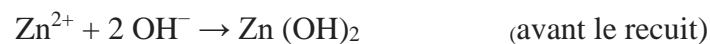
Chapitre III :
Résultats et discussion

Introduction

Dans ce chapitre on va présenter les différents résultats obtenus durant ce travail. L'objectif de cette étude est d'étudier l'effet des paramètres d'élaboration des structures de ZnO (Température et pression) par voie de chimie douce (sol-gel). Pour ce faire on a élaboré 4 échantillons à différentes températures de synthèse (90, 120, 160 et 200°C). Les pressions de gaz dans l'autoclave après atteintes de ces températures sont respectivement 2, 6, 14 et 30 bars. Une fois élaborés, les échantillons ont ensuite subi un recuit thermique à l'air libre à 500 °C pendant 2 heures. Les échantillons élaborés ont été ensuite caractérisés par la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, UV-Visible et la photoluminescence (PL).

III.1 Diffractométrie des rayons X (DRX)

Les spectres de diffraction des rayons X (DRX) des quatre échantillons élaborés à différentes températures sont représentés sur la figure 25. Entre 25° et 75 °, tous les pics de diffraction observés ((100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (210) et (004)) correspondent à ceux de ZnO de structure hexagonale wurtzite (JCPDS 36-1451). Tous les pics sont intenses, nets et fins, affirmant la bonne cristallinité des nanostructures élaborées et leur nature polycristalline. On constate qu'après le recuit (500 °C, 2h), tous les spectres sont presque identiques, à part de très petites fluctuations dans l'intensité et la position de ces pics. Ceci montre que les réactions chimiques, qui étaient inachevées avant le recuit (c'est-à-dire à la température de synthèse (90, 120, 160 et 200 °C), ont été complétées par la formation de ZnO à partir de l'hydroxyde de zinc Zn(OH)₂ [60-62].



La variation de l'intensité des pics implique une variation dans le nombre d'atomes qui réfractent dans chacune des directions et la variation dans la position des pics implique une variation dans les paramètres structuraux (paramètres de maille, volume de la maille ...etc.) suite aux dopages ou aux différentes contraintes (stress) de nature compressive ou de tension [63,64]. D'autre part, comme les pics les plus prononcés sont (100), (002) et (101), on peut dire que la croissance de la majorité des cristallites de ZnO se fait dans ces 3 directions cristallographiques. L'absence d'une orientation préférentielle témoigne de la nature

polycristalline des nanostructures élaborées [65]. La pureté des échantillons élaborés se voit dans l'absence de pics étrangers (d'autres phases cristallines).

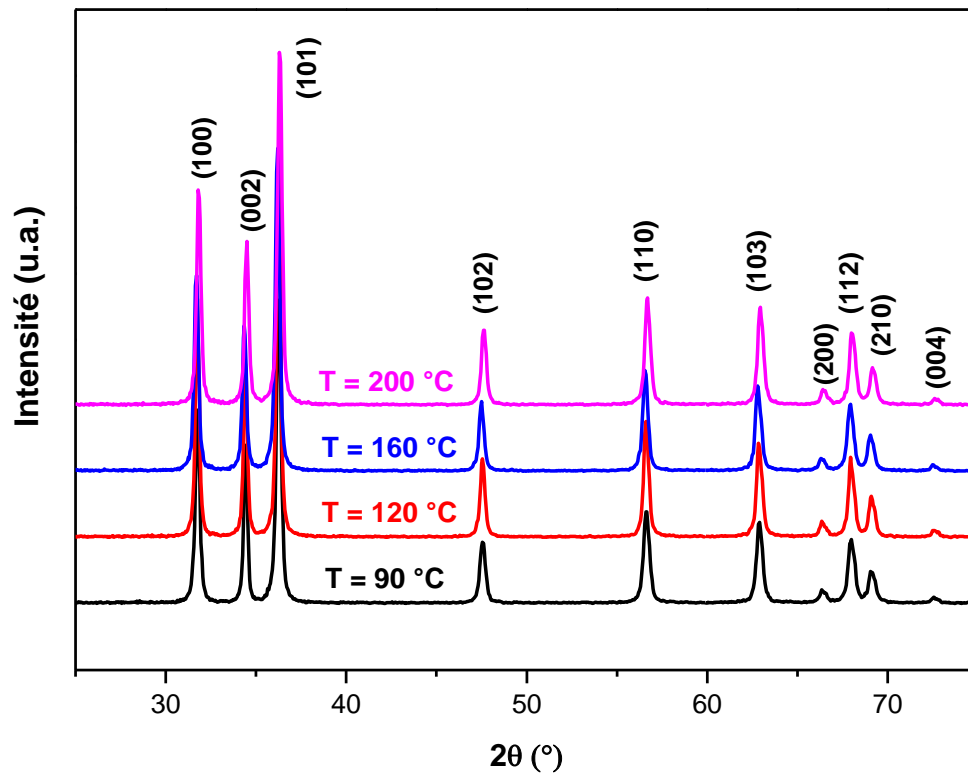


Figure 25 . Diffractogrammes DRX des nanostructures de ZnO élaborées dans les conditions paramétriques (90°C, 2bars), (120°C, 6 bars), (160°C, 14 bars) et (200°C, 30 bars).

Sur la figure 26 on présente les diffractogrammes DRX des pics les plus prononcés des nanostructures de ZnO. On constate que les positions des pics sont pratiquement les mêmes et ne varient presque pas avec la variation des conditions d'élaboration. La taille des cristallites D calculées à partir de la formule de Scherrer, ainsi que les paramètres de maille ($a=b=\lambda\sqrt{3}\sin\theta_{100}$ et $c=\lambda/\sin\theta_{002}$) calculés à partir des positions de pics (101) et (002), sont regroupés dans le tableau III.1. D_m représente la moyenne des tailles de cristallites calculées à partir des trois pics (100), (002) et (101). Les contraintes dans les cristallites de ZnO sont calculées à partir des résultats de la DRX (pic le plus important (101)) selon la formule ($\varepsilon=\beta/4\text{tg}\theta$) [56] sont aussi présentées dans le tableau 7.

Tableau 7. Taille moyenne des cristallites et paramètres de maille (a et c) des nanostructures de ZnO élaborées dans différentes conditions.

Echantillon	a=b (nm)	c (nm)	D ₁ (nm) (100)	D ₂ (nm) (002)	D ₃ (nm) (101)	D _m (nm)	ε (%)
(90°C,2bars)	0.3248	0.5204	31.4	37.5	29.6	32.8	3.75
(120°C,4bars)	0.3249	0.5206	37.5	36.4	34.2	36	3.54
(160°C,14 bars)	0.3255	0.5214	33	34.6	31.4	33	3.24
(200°C, 30 bars)	0.3242	0.5194	32.4	33.5	30.6	32.1	3.62

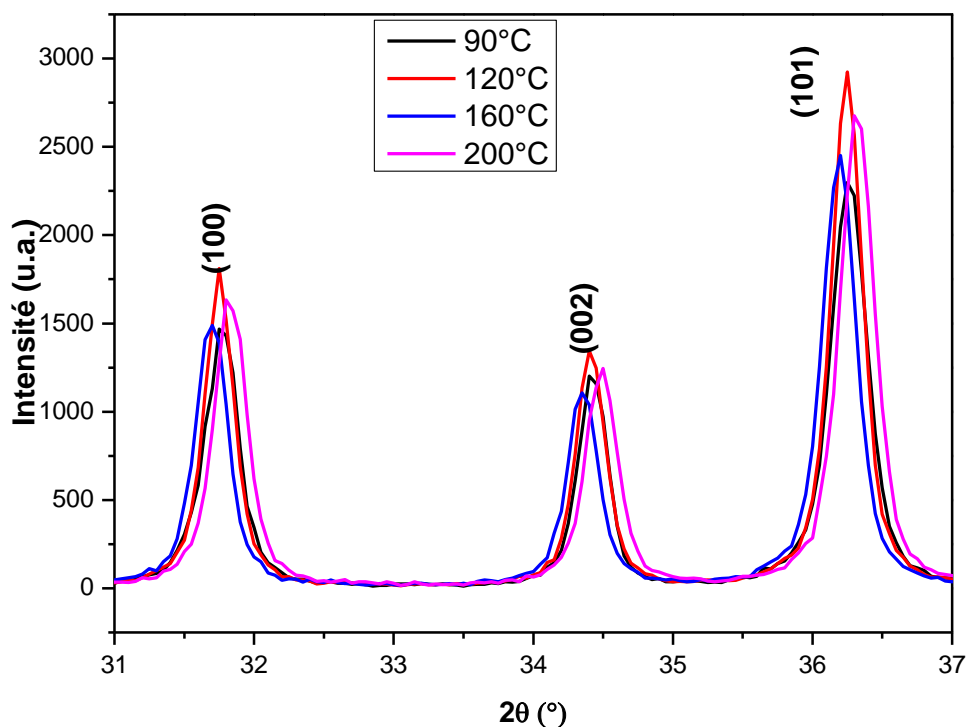


Figure 26. Diffractogrammes DRX des pics les plus importants de la figure 25

D'après les résultats du tableau 7 on constate que les paramètres de maille augmentent lorsque la température et la pression augmentent dans l'autoclave (jusqu'à 160°C et 14 bars), puis ils diminuent pour l'échantillon élaboré à 200°C (30 bars). De l'autre côté, on constate que la contrainte exercée sur les cristallites diminue lorsque les paramètres de maille diminuent et elle augmente lorsqu'ils augmentent. Ceci montre que la petite variation des paramètres structuraux est provoquée par les contraintes résiduelles exercées sur les cristallites pendant le processus

d'élaboration. De l'autre côté, on remarque que les conditions d'élaboration de nos nanostructures n'ont pas des effets considérables sur la taille moyenne des cristallites.

III.2 Spectroscopie infrarouge (ATR)

L'analyse par spectroscopie infrarouge (ATR) est réalisée dans le but de déterminer les différentes vibrations du réseau des substances présentes dans les échantillons élaborés. Les spectres ATR des 4 échantillons sont présentés sur la figure 27. On constate que les spectres sont presque horizontaux dans la plage de nombre d'onde ($650-400\text{ cm}^{-1}$), ce qui indique une grande pureté des échantillons élaborés (absence d'éléments chimiques liés aux différentes impuretés qui peuvent être présentes dans les produits élaborés). Ceci montre aussi que les réactions chimiques des produits de synthèse utilisés dans le processus d'élaboration sont achevées et aucun résidu n'est resté. Dans la région de nombres d'onde inférieurs à 500 cm^{-1} , on observe une très importante bande d'absorption qui n'est autre que celle de la vibration de la liaison Zn-O du ZnO [67,68]. Dans la région $430-550\text{ cm}^{-1}$, on constate que cette bande se décale vers la région des petits nombres d'onde lorsque la température et la pression augmentent comme le montre la figure 28. Les analyses par ATR confirment l'élaboration des nanostructures de ZnO avec une très grande pureté et dont les caractéristiques sont presque indépendantes des conditions de synthèse

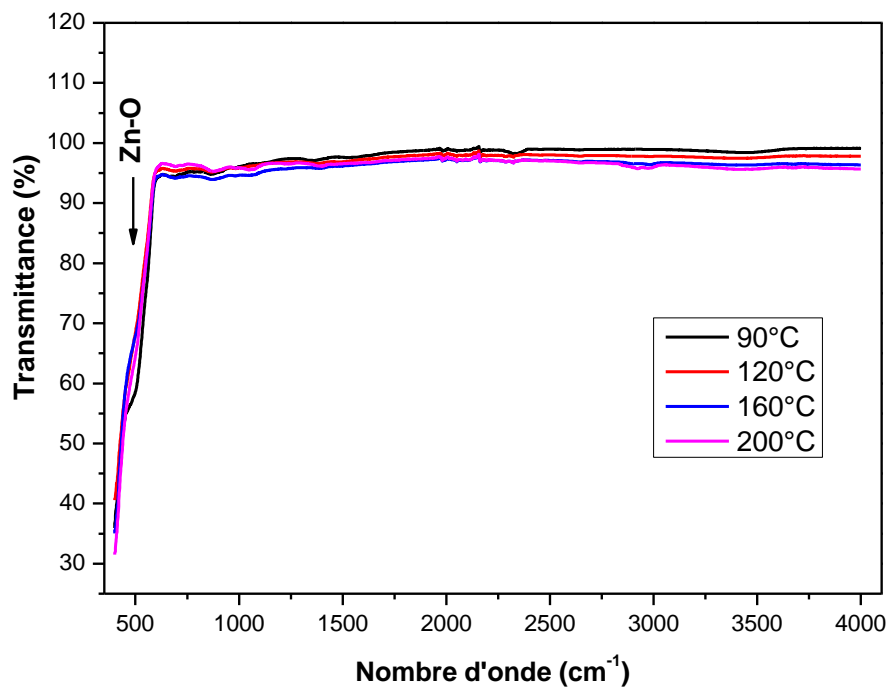


Figure 27. Spectres ATR des nanostructures de ZnO élaborées dans les conditions paramétriques (90°C, 2bars), (120°C, 6 bars), (160°C, 14 bars) et (200°C, 30 bars).

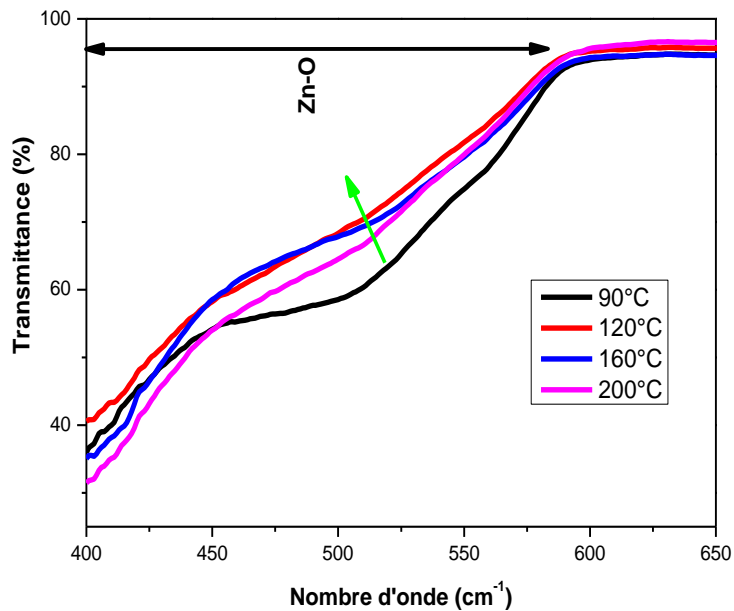


Figure 28. Spectres ATR des nanostructures de ZnO dans la région 430-550 cm⁻¹.

III.3. Spectroscopie UV-Visible (Absorption optique)

Les spectres de l'absorption optique (UV-Visible) des nanostructures de ZnO élaborées dans l'isopropanol supercritique dans différentes conditions de température et de pression [(90°C, 2bars), (120°C, 6 bars), (160°C, 14 bars) et (200°C, 30 bars)] sont présentés sur la figure 29. On constate pour tous les spectres l'existence d'une forte bande d'absorption au voisinage de 365 nm (3.39 eV) qui est due à l'absorption fondamentale (transition bande à bande (bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC)). Lorsque la température d'élaboration augmente, cette bande s'intensifie (intensité augmente) et se décale légèrement vers le côté des petites longueurs d'onde. L'augmentation en intensité signifie qu'il y a plus de cristallites de ZnO qui absorbent (une meilleure qualité cristalline) lorsque la température et la pression augmentent. L'absorption dans la région du visible est presque quasi-nulle et ces nanostructures n'absorbent que dans la partie UV du spectre. En plus, l'absorption dans la partie visible diminue avec l'augmentation de la température et de la pression dans l'autoclave lors de la synthèse. D'autre part, on constate une augmentation de la pente des spectres dans la région d'absorption avec l'augmentation de la température de synthèse.

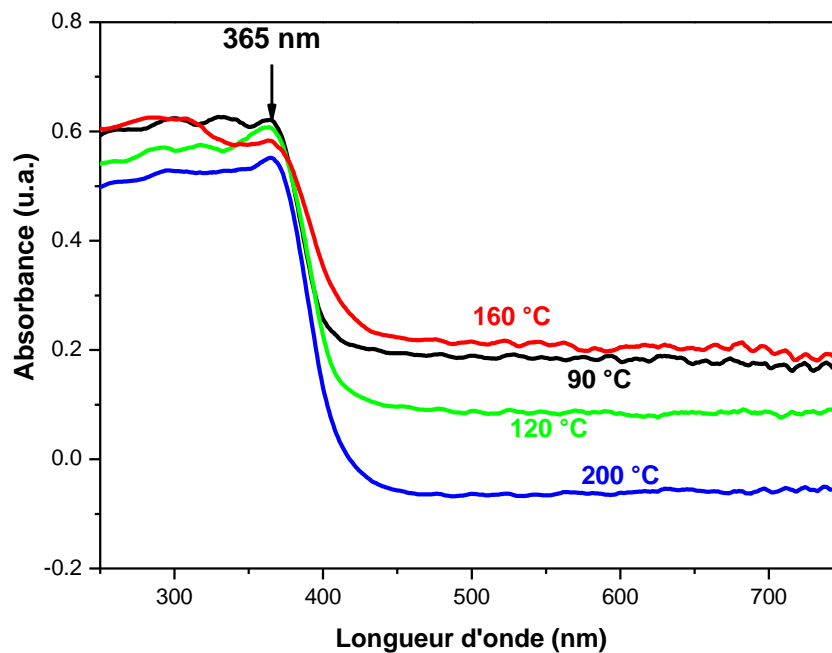


Figure 29. Spectres UV-Visible des nanostructures de ZnO élaborées dans les conditions paramétriques (90°C, 2bars), (120°C, 6 bars), (160°C, 14 bars) et (200°C, 30 bars).

Le gap optique E_g peut être déterminé par la relation :

$$E_g(eV) = 1240/\lambda_0(nm)$$

Où λ_0 est définie comme étant la longueur d'onde à partir de laquelle les cristallites du ZnO commencent à absorber [69]. Cette valeur λ_0 est géométriquement définie comme étant l'intersection de l'absorption dans le visible (ligne horizontale) et la partie linéaire (pente) de l'absorption dans l'UV (ligne oblique) comme montré sur la figure 30. Les valeurs de la longueur d'onde λ_0 , estimées par cette méthode, représente la longueur d'onde à partir de laquelle les nanoparticules de ZnO commencent à absorber les photons (c'est-à-dire les énergies avec lesquelles les électrons de la bande de valence commencent à transiter vers la bande de conduction). Les valeurs de λ_0 estimées pour les nanostructures ZnO élaborées dans les conditions paramétriques (90°C, 2bars), (120°C, 6 bars), (160°C, 14 bars) et (200°C, 30 bars) sont respectivement de 404, 410, 419 et 413 nm. Les valeurs du gap optique des nanostructures élaborées sont calculées et répertoriées dans le tableau 8.

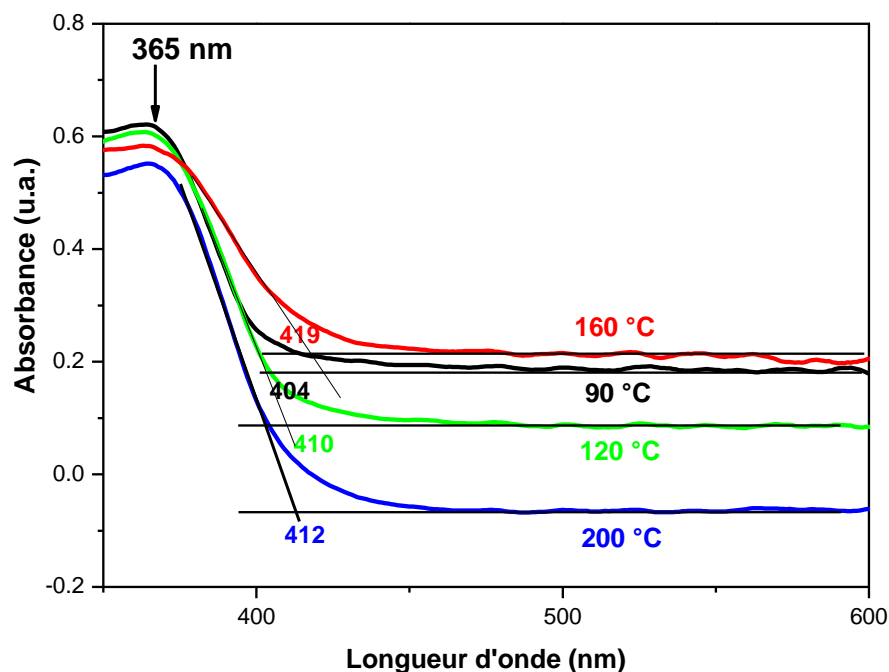


Figure 30. Figure III.6. Détermination graphique des valeurs de λ_0 à partir des spectres d'absorption (les valeurs de λ_0 et de la température de synthèse sont écrites avec la même couleur)

Tableau 8. Taille moyenne des cristallites et paramètres de maille (a et c) des nanostructures de ZnO élaborées dans différentes conditions.

Conditions (échantillon)	Eg (eV)
90°C, 2bars	3.07
120°C, 6 bars	3.02
160°C, 16 bars	2.96
200°C,30 bars	3.00

D'après les résultats du tableau précédent on constate que le gap optique diminue avec la température de synthèse de 3.07 eV pour l'échantillon (90°C,2 bars) jusqu'à 2.96 eV pour l'échantillon (160 °C,16 bars), ensuite il commence à augmenter pour des températures supérieures (200°C,30 bars). On constate que le comportement du gap optique est le même que celui de la contrainte et des paramètres de maille, c'est-à-dire que lorsque les valeurs des paramètres de maille diminuent, la contrainte exercée dans les cristallites et le gap optique diminuent aussi, et inversement. Ceci montre que le gap optique, les paramètres structuraux et les contraintes résiduelles suivent le même comportement vis-à-vis des conditions de synthèse avec l'isopropanol (température et pression).

III.4. Spectroscopie de photoluminescence (PL)

Les spectres de photoluminescence (PL) des nanostructures de ZnO élaborées par procédé sol-gel dans les conditions sous critique de l'isopropanol [(90°C, 2bars), (120°C,6 bars), (160°C, 14 bars) et (200°C, 30 bars)] sont présentés sur la figure 31. Les spectres sont enregistrés à la température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation de 350 nm. Tous les spectres présentent une bande d'absorption très importante aux voisinages de 388 nm et un épaulement aux alentours de 377 nm. Cet épaulement s'est métamorphosé en bande pour l'échantillon élaboré à 120°C. Ces deux émissions sont les émissions excitoniques situées à 388 nm (transitions à partir des états excitoniques vers la bande de valence) et les émissions bande à bande situées à 377 nm (transitions à partir de la bande de conduction vers la bande de valence) [70,71].

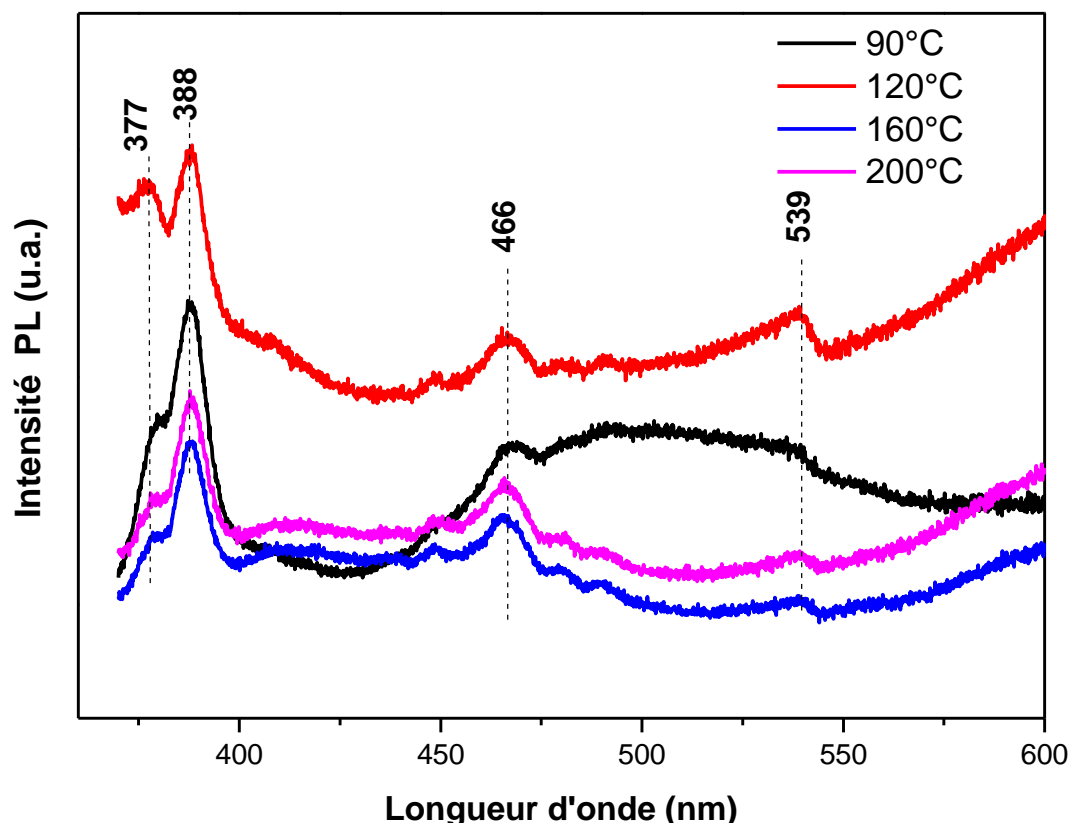


Figure 31. Spectres PL des nanostructures de ZnO élaborées dans les conditions paramétriques (90°C, 2bars), (120°C, 6 bars), (160°C, 14 bars) et (200°C, 30 bars).

Dans le visible les émissions PL sont généralement dues aux défauts de structures (lacunes d'oxygène, lacune de zinc, interstitiels, antisites, ...etc.). On constate que le spectre de l'échantillon élaboré à 90 °C présente une large bande dans le visible qui disparaît presque complètement pour les autres échantillons (courbe en noir). Pour tous les spectres on remarque la présence de 2 très petites bandes d'émission à 466 nm (émission bleue) et 539 nm (émission verte), qui sont probablement dues aux défauts de structure dans les cristallites [72,73].

Pour mieux voir les évolutions des émissions UV des nanostructures de ZnO en fonction des paramètres d'élaboration, on a représenté sur la figure 32 les courbes de déconvolution des spectres PL. On constate que, à part l'échantillon élaboré à 120 °C, la position de ces bandes (388 nm et 377 nm) est presque la même. De plus, leur intensité et leur largeur semblent indépendantes des conditions d'élaboration (sauf pour l'échantillon élaboré à 120 °C).

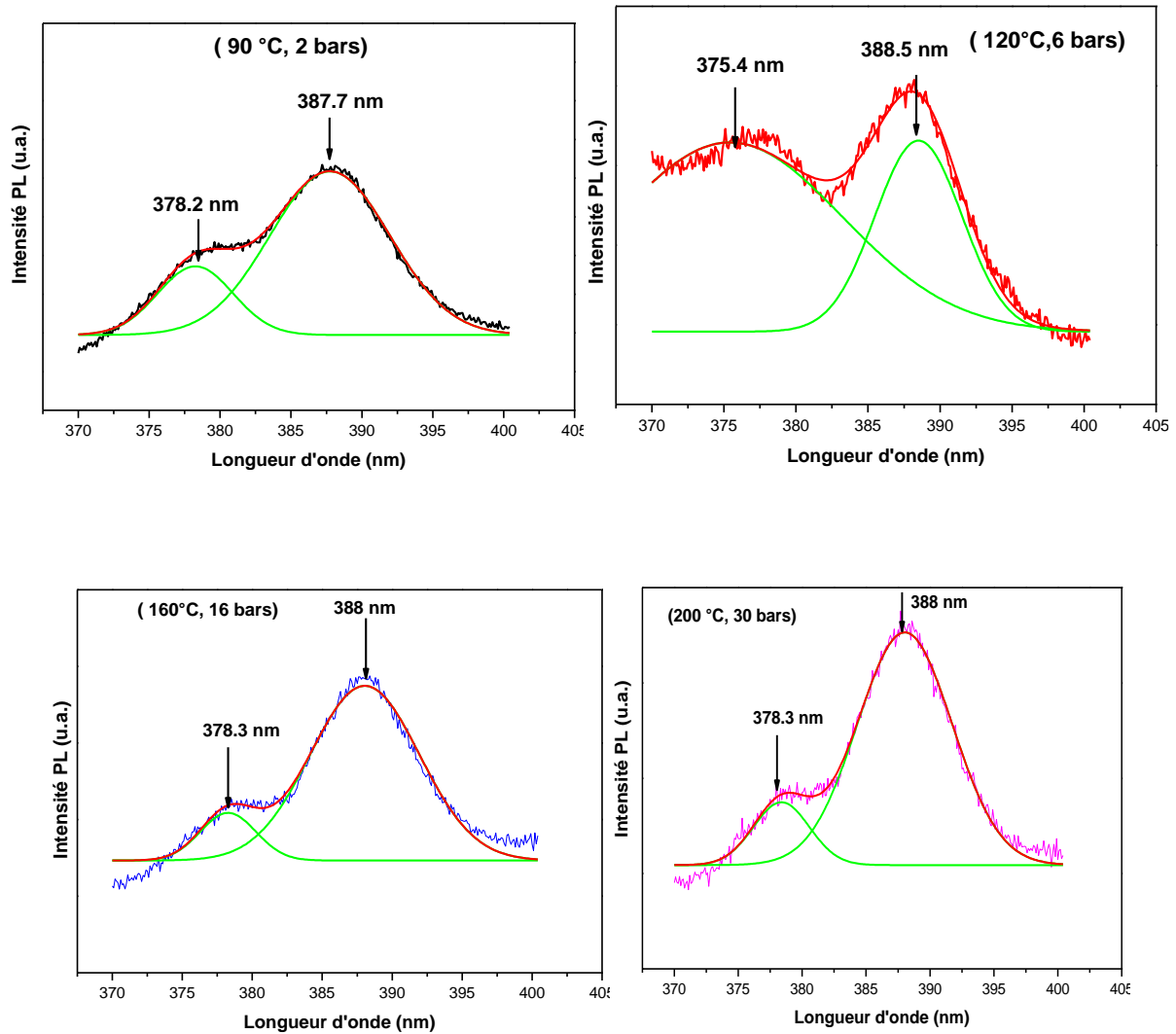


Figure 32. Déconvolution des spectres de photoluminescence dans la région UV

III.5. Conclusion

Des nanostructures de ZnO pur sont élaborées avec succès par le procédé sol-gel dans différentes conditions de température et de pression de l'isopropanol sous critique [(90°C, 2bars), (120°C, 6 bars), (160°C, 14 bars) et (200°C, 30 bars)]. Les poudres ou produits obtenus ont fait objet de recuit thermique à 500 °C pendant 2h, puis caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopies infrarouge (ATR), UV-Visible et de photoluminescence (PL). Les mesures DRX ont révélé que les nanostructures obtenues de ZnO ont une structure polycristalline de type hexagonale wurtzite. Les paramètres de maille et les contraintes exercées au sein des cristallites ont été trouvés, contrairement à la taille des particules, dépendantes des conditions d'élaboration (T, P). Les spectres ATR ont montré une grande

pureté des nanostructures élaborées et que la position de la bande d'absorption liée à la liaison de vibration Zn-O du ZnO est décalée vers le côté des petits nombres d'onde avec l'augmentation de la température. Les spectres UV-Visible ont montré que la bande d'absorption se déplace vers le côté des petites longueurs d'onde lorsque la température et la pression augmentent. Le gap optique suit le comportement des paramètres du réseau et de la contrainte exercée au sein des nanoparticules. Les mesures PL ont démontré que la température et la pression d'élaboration augmentent l'émission UV et diminuent celle du visible et que, les positions des bandes d'émission UV ne dépendent pas des paramètres de synthèse.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail de mémoire a été consacré essentiellement à la synthèse et les caractérisations structurales et optiques des poudres de ZnO élaborées par voie sol-gel dans différentes conditions de température et de pression [(90°C, 2bars), (120°C, 6 bars), (160°C, 14 bars) et (200°C, 30 bars)]. Les produits chimiques de synthèse utilisés sont l'acétate de zinc (précurseur), le méthanol (solvant) et l'isopropanol (co-solvant). Les poudres de ZnO ont été obtenues en dissolvant l'acétate de zinc di-hydraté dans le méthanol sous agitation magnétique constante à la température ambiante. Ensuite, on ajoute à la solution un certain volume d'isopropanol pour atteindre facilement les conditions d'élaboration fixées au préalable. Les produits obtenus ont ensuite subi un traitement thermique à l'air ambiant pendant 2h à 500°C. Tous les échantillons obtenus ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la Spectroscopie infrarouge (ATR), la spectrophotométrie UV-visible (absorption optique) et la photoluminescence (PL).

Les résultats DRX ont montré que toutes les cristallites de ZnO élaborées sont de structure polycristalline de type hexagonale wurtzite. Les paramètres de maille et les contraintes exercées au sein des cristallites ont été trouvés, contrairement à la taille des particules, dépendantes des conditions d'élaboration (T, P).

Les spectres ATR ont montré une grande pureté des nanostructures élaborées et la position de la bande d'absorption liée à la liaison de vibration Zn-O du ZnO est décalée vers le côté des petits nombres d'onde avec l'augmentation de la température.

Les spectres UV-Visible ont montré que la bande d'absorption se déplace vers le côté des petites longueurs d'onde lorsque la température et la pression augmentent. Le gap optique suit le comportement des paramètres du réseau et de la contrainte exercée au sein des nanoparticules. Les mesures PL ont démontré que la température et la pression d'élaboration augmentent l'émission UV et diminuent celle du visible et que, les positions des bandes d'émission UV ne dépendent pas des paramètres de synthèse.

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] S. Baruah, J. Dutta, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10**, 18 (2009).
- [2] S. Benramache, O. Belahssen, A. Arif, A. Guettaf, *Optik.* **125**, 1303 (2014).
- [3] J. Fang, H. Fan, H. Tian, G. Dong, *Mater. Charact.* **108**, 51 (2015).
- [4] H. N. Kim, J. H. Moon, *Curr. Appl. Phys.* **13**, 841 (2013).
- [5] J. Kim, J. H. Ji, S. W. Min, G. H. Jo, M. W. Jung, M. J. Park, S. K. Lee, J. H. Koh, *Ceram. Int.* **43**, 3900 (2017).
- [6] C-Y. Lee, J-S. Huang, S-H. Hsu, W-F. Su, C-F. Lin. *Thin Solid Films.* **518**, 6066 (2010).
- [7] M. Grätzel, *Nature.* **414**,338 (2001).
- [8] R. T. Sapkal, S. S. Shinde, T. R. Waghmode, S. P. Govindwar, K. Y. Rajpure, C. H. Bhosale, *J. Photochem. Photobiol. B.* **110**, 15 (2012).
- [9] A. Ohtomo, Structure and optical properties of ZnO/Mg_{0.2}Zn_{0.8}O superlattices. *Applied Physics Letters*, 75(7): p. 980-982, **1999**.
- [10] S. Brochen, Electrical properties of ZnO single crystal Propriétés électriques du ZnO monocristallin, Université de Grenoble, **2012**.
- [11] U. Özgür, A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 4: p. 98, **2005**.
- [12] C. Jagadish and S.J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications.* **2006**.
- [13] C. Bates, B. White, and R. Roy, New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide. *Science*, 137: p. 993, **1962**.
- [14] A. Ashrafi, and C. Jagadish, Review of zinc blende ZnO: Stability of metastable ZnO phases. *Journal of Applied Physics*, 102(7): p. 071101, 2007.
- [15] B. Montassar Billeh, Effects of silicon porosity on physical properties of ZnO films. *Materials Chemistry and Physics*, 175, **2016**.
- [16] A. Dal Corso, Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO. *Physical Review B*, 50(15): p. 10715-10721, **1994**.
- [17] V. Coleman and C. Jagadish. Chapter 1 Basic Properties and Applications of ZnO. **2006**.
- [18] J. Phillips, Ionicity of the Chemical Bond in Crystals. *Reviews of Modern Physics*, 42(3): p. 317-356, **1970**.

- [19] Abdellah MOUSTAGHFIR, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc, Application à la photoprotection du polycarbonate, chimie, sciences des matériaux, BLAISE PASCAL, D.U.1540, Novembre **2004**.
- [20] D.C. Look, B. Clarfin, Y.I. Alivov, and S.J. Park, *phys. Stat. Sol.* 201, P. 2203, **2004**.
- [21] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Hea, T. Steiner, *Prog. Mater. Sci.* 50, p. 293, **2005**.
- [22] Tayeb BROURI, Science des Matériaux, Elaboration et étude des propriétés électriques de couche minces et de nano fils de ZnO, univ paris-Est, thèse de doctorat, Mai **2011**.
- [23] D.I. Rusu, G.G. Rusu, D. Luca. "Structural characteristics and optical properties of thermally oxidized zinc films." *Acta Physica Polonica A* 119 p. 850–856, **2011**.
- [24] M. Birkholz. "Thin Film Analysis by X-ray Scattering" Wiley-VCH Verlag Gmb H and Co, **2006**.
- [25] S. Muthukumaran, R. Gopalakrishnan. "Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method." *Optical Materials* 34 (11), **2012**.
- [26] K.S. Babu, A. R. Reddy, C. Sujatha, K. V. Reddy, A. N. Mallika. "Synthesis and Optical characterization of porous ZnO." *Journal of Advanced Ceramics* 2 (3) p.260-265, **2013**.
- [27] Wang, Zhong Lin. "Nanostructures of zinc oxide." *Materials today* 7.6, p. 26-33, **2004**.
- [28] N. Bouhsira -Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc par Evaporation, thèse magister, université de Constantine, Algérie, **2005**.
- [29] L. Liao, J. C. Li, D. F. Wang, C. Liu, C. S. Liu, Q. Fu and L. X. Fan, « Field ... carbonitride films, *Nanotechnology* », (16), p. 985-989, **2005**.
- [30] D. J. Sirbuly, M. Law, H. Yan and P. Yang, « The chemistry and physics of semiconductor nanowires for sub wavelength, *Journal Physical Chemistry* », (109), p. 15190- 15213, **2005**.
- [31] S. Benramache -Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, thèse doctorat, université de Biskra, Algérie, **2012**.
- [32] H. Abdelkader -Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique, thèse magister, Université de Constantine, Algérie, **2007**.
- [33] F. Collignon -cahier-techno-sol-gel, centre de ressources technologiques en Chimie, **2008**.
- [34] W. Hamd, Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches

minces de SnO₂, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, p.7, **2009**.

[35] A. Mahroug, Etude des couches minces d'oxyde de zinc dopé aluminium et cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant, Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri-Constantine, p.19, **2015**.

[36] M. Amara Saâd, Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, p.34, **2015**.

[37] S. Hamdelou, Préparation et étude électrique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, p.39, **2017**.

[38] H. Belkacemi, Dépôt et caractérisations des couches minces de ZnO avec différentes sources de Zinc, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, p.8, **2011**.

[39] A. Bouzidi, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Boudiaf, M'sila, **2016**.

[40] F.J-M. Haussonne, Les matériaux sol-gel et organométallique pour couche minces, Ed SEPTIMA, Paris, **1993**.

[41] R. Hay, Sol-gel : un procédé issu de la chimie douce, Institut Marocain de l'information Scientifique et Technique – IMIST, **2013**.

[42] K. Zanoune, Synthèse, caractérisation et mise en œuvre de membranes composites à base d'oxyde de titane, Thèse de Magister, Université Hassiba Ben Bouali – Chlef, **2011**.

[43] K. Mouhli, K.Taraft, « élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel », mémoire DEA, université de Bejaia (Algérie), **2010**.

[44] M. Attallah, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel », thèse magister, Constantine (Algérie), **2010**.

[45] K. Zhou, Élaboration et caractérisation des nanopoudres de ZnO par voie chimique sol-gel, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, p.18-19, **2014**.

[46] G. Samira et D. Sara, Étude photocatalytique des poudres nanométriques de TiO₂ pures et dopées par Ag préparées par sol-gel, Mémoire de Master, Université Larbi ben Mhidi Oum El Bouaghi, p.30, **2018**.

[47] H. Benelmadjat, Thèse de Magister, Constantine, **2007**.

[48] Dossier technique le procédé sol gel [<https://rescoll.fr/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1>].

[49] J. L. Martin, A. George, Caractérisation expérimentale des matériaux, (2). PPUR presses polytechniques, **1998**.

- [50] C. A. Jouenne, *Traité de céramiques et matériaux minéraux*, Société de l'industrie minérale-Paris-réimpression, **2010**.
- [51] J. J. Rousseau, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie : avec exercices corrigés*, Masson, **1995**.
- [52] http://www.mathouriste.eu/Fourier/Fourier_cristallo_opt.html
- [53] F. Dris, *Mémoire de Master*, Université A. MIRA – Bejaia, **2018**.
- [54] F. Denat, *spectroscopie UV-Visible*.
- [55] <https://www.maxicours.com/se/cours/emission-et-absorption-quantiques/>
- [56] A. Djelloul, *Thèse de Doctorat*, Université d'Oran, **2017**.
- [57] S. F. Johnston, *Fourier transform infrared: a constantly evolving technology*, Ellis Horwood, **1991**.
- [58] R. Cherrak, *Thèse de Doctorat*, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, **2018**.
- [59] S. Merazga, *Thèse de Doctorat*, Université de Constantine, **2015**.
- [60] O. Marin, V. González, N. Budini · M. Tirado, D. Comedi, The influence of methanol and NH₄Cl on solvothermal ZnO synthesis and properties, *Applied Physics A* (**2020**) 126:466
- [61] R Shi., P Yang., X Dong., MaQ., ZhangA., Growth of flower-like ZnO on ZnO nanorod arrays created on zinc substrate through low-temperature hydrothermal synthesis, *Applied Surface Science* 264 162–170 (**2013**).
- [62] W Tang .,J Wang ., Mechanism for toluene detection of flower-like ZnO sensors prepared by hydrothermal approach: Charge transfer Sensors and Actuators B 207 66–73 (**2015**).
- [63] G. Vijayaprasath , R. Murugan, T. Mahalingam , Y. Hayakawa and G. Ravi, Enhancement of Ferromagnetic Property in Rare Earth Neodymium Doped ZnO Nanoparticles, *Ceramics International*, 41(9 A),10607-10615(**2015**).
- [64] A. S. Haja Hameed, C.Karthikeyan, A. Parveez Ahamed, N.Thajuddin, N. S.Alharbi S.Ali Alharbi & G. Ravi, In vitro antibacterial activity of ZnO and Nd doped ZnO nanoparticles against ESBL producing Escherichia coli and Klebsiella pneumonia, *Scientific Reports* 6:24312 (**2016**).
- [65] S. Kumar, P.D. Sahar, Nd-doped ZnO as a multifunctional nanomaterial, *Journal of rare earths*, Vol. 30, N° 8, 761 (**2012**).
- [66] A.B. Anandhi, G.A. Shankar, R. Thangarasu, R. Sakthivel, R. Kannusamy and R.K. Tamilselvan, Structural, Morphological and Optical Properties of Aluminium Doped ZnO Thin Film by Dip-Coating Method. *Orient Journal of Chemistry*, 34, 1619-1624 (**2018**).
- [67] Y. Zong, Z. Li, X. Wang, J. Ma, Y. Men, Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped ZnO nanoparticles, . Zong et al. / *Ceramics International* 40 ,10375–10382(**2014**).

- [68] Y. Liu, W. Luo, R. Li, G. Liu, M. R. Antonio, and X. Chen, Optical Spectroscopy of Eu³⁺ Doped ZnO Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*, 112, 686-694 (2008).
- [69] J. Yang, X. Li, J. Lang, L. Yang, M. Wei, M. Gao, X. Liu, H. Zhai, R. Wang, Y. Liu, J. Cao Synthesis and optical properties of Eu-doped ZnO nanosheets by hydrothermal method, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 14 (3-4), 247-252 (2011).
- [70] M. Wang, C. Huang, Z. Huang, W. Guo, J. Huang, H. He, H. Wang, Y. Cao, Q. Liu, J. Liang, Synthesis and photoluminescence of Eu-doped ZnO microrods prepared by hydrothermal method, *Optical Materials* 31, 1502–150 (2009).
- [71] A. Singh, P. Arya, D. Choudhary, S. Kumar, A. K. Srivastava, I. B. Singh, Cost-effective ZnO–Eu³⁺ films with efficient energy transfer between host and dopant, *SN Applied Sciences* 2:870 (2020).
- [72] A. Ishizumi, Y. Kanemitsu, Structural and luminescence properties of Eu-doped ZnO nanorods fabricated by a microemulsion method, *Applied Physics Letters* 86, 253106 (2005).
- [73] 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, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 66: 10402 (2014).

Résumé

Des nanostructures de ZnO pur sont élaborées avec succès par le procédé sol-gel dans différentes conditions de température et de pression de l'isopropanol sous critique [(90°C, 2bars), (120°C, 6 bars), (160°C, 14 bars) et (200°C, 30 bars)]. Après recuit (500°C, 2h), les produits obtenus ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopies infrarouge (ATR), UV-Visible et de photoluminescence (PL). Les mesures DRX ont révélé que les nanostructures obtenues de ZnO ont une structure polycristalline de type hexagonale wurtzite. Les paramètres de maille et les contraintes exercées au sein des cristallites ont été trouvés, contrairement à la taille des particules, dépendantes des conditions d'élaboration (T, P). Les spectres ATR ont montré une grande pureté des nanostructures élaborées et que la position de la bande d'absorption liée à la liaison de vibration Zn-O du ZnO est décalée vers le côté des petits nombres d'onde avec l'augmentation de la température. Les spectres UV-Visible ont montré que la bande d'absorption se déplace vers le côté des petites longueurs d'onde lorsque la température et la pression augmentent. Le gap optique suit le comportement des paramètres du réseau et de la contrainte exercée au sein des nanoparticules. Les mesures PL ont démontré que la température et la pression d'élaboration augmentent l'émission UV et diminuent celle du visible et que, les positions des bandes d'émission UV ne dépendent pas des paramètres de synthèse.

Abstract

Nanostructures of pure ZnO are successfully elaborated by sol-gel process under different temperature and pressure conditions of subcritical isopropanol [(90 °C, 2 bars), (120 °C, 6 bars), (160 °C, 14 bar) and (200 °C, 30 bar)]. After thermal annealing (500 °C, 2h), the obtained products were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared (ATR), UV-Visible and photoluminescence (PL) spectroscopies. XRD measurements revealed that the obtained ZnO nanostructures are polycrystalline hexagonal wurtzite structure. The lattice parameters and the stresses exerted within the crystallites were found, contrary to the size of the particles, dependent on the processing conditions (T, P). ATR spectra showed high purity of the elaborate nanostructures and that the position of the absorption band related to the Zn-O vibration bond of ZnO is shifted to the small wavenumber side with increasing temperature. UV-Visible spectra have shown that the absorption band shifts to the short wavelength side as temperature and pressure increase. The optical gap follows the behavior of the lattice parameters and the stress exerted within the nanoparticles. The PL measurements have shown that the temperature and pressure parameters increase the UV emission and decrease the visible one; and the positions of the UV emission bands do not depend on the synthesis parameters.