



Mémoire de Master

Présenté par :
M. ZERROUK AMINE

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

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

Étude des propriétés physico-chimiques de nanostructures de ZnO pur et dopé Yttrium élaborées dans des conditions supercritiques.

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M. Mahtout Sofiane	Sciences Exactes	Président
M ^{me} . Belaid Sabrina	Sciences Exactes	Examinatrice
M. Djouadi Djamel	Technologie	Encadrant

Remerciements

Dieu merci de m'avoir donné l'énergie, la patience et le courage
nécessaire à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens tout d'abord à remercier vivement **Monsieur Djouadi Djamel**

L'encadreur de mon travail, pour sa patience, pour ses précieux conseils et pour sa disponibilité durant la préparation de ce travail, et la motivation qu'il a su m'insuffler tout au long de la réalisation de la thèse.

Un grand merci **aux membres du jury** qui s'investissent dans la révision de mon mémoire.

Je remercie également tous mes camarades et mes amies et tout.

Ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

JE DEDIE CE MODESTE TRAVAIL A :

A Mon **père**, à Ma **mère**

A ma grande sœur **Siham**

A mon frère **Hamza**

A ma sœur **Amina** et son mari **Younes**

Et leur petit ange **Mayssa Arinas**

A tous mes chers Amis

A tous ceux qui m'ont aidé, encouragé et soutenu

Amine

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1 : Rayons atomiques et ioniques des atomes Zn et O dans le matériau ZnO	5
Tableau I. <u>2</u> : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale	7
Tableau I. 3 : Quelques propriétés optiques du ZnO	9

Chapitre II

Tableau II.1. Propriétés physiques et chimiques des différents précurseurs chimique utilisés	29
--	----

Chapitre III

Tableau III.1. Paramètres structuraux des aérogels élaborés	47
---	----

Listes des figures

Chapitre I

Figure I. 1 Tableau périodique de Mendeleïev	3
Figure I. 2 Oxyde de zinc (ZnO) sous forme naturelle	4
Figure I. 3 Structure cristalline (wurtzite) de l'oxyde de zinc	5
Figure I. 4 Les plans les plus utilisés en symétrie wurtzite.....	5
Figure I. 5 Processus qui composent les spectres de photoluminescence représentés dans un diagramme de bande.....	10
Figure I. 6 Différentes formes de nanostructures de ZnO	11
Figure I. 7 Classifications des nanofils	14
Figure I. 8 Images MEB (a) fibres d'acétate de PVA / composites de zinc, (b) fibres après calcination à 700°C.....	14
Figure I. 9 a) Image MEB de nanotubes de ZnO, (b) Image TEM de nanotube avec un cliché de diffraction électronique	15

Chapitre II

Figure II.1 Synthèse sol-gel.....	24
Figure II. 2. Les deux voies du procédé sol gel	25
Figure II.3. Les différents types de séchage	27
Figure II.4. Autoclave utilisé pour le séchage supercritique model Parr 4848	32

Figure II.5. Principe de la diffraction des rayons X.....	33
Figure II.6. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.....	34
Figure II.7. Image de diffractomètre utilisé	35
Figure II.8. Spectromètre de type IRAffinity-1 SCHIMADZU(a) et compresseur pour presser les pastilles (b)	37
Figure II.9. Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible.....	38
Figure II.10. Spectromètre UV-visible Specord II00 Plus utilisé	38
Figure II.11. Représentation schématique de principe de photoluminescence	39
Figure II.12. Spectromètre de photoluminescence de type RF-6000 Shimadzu utilisé	40

Chapitre III

Figure III.1. Diffractogrammes des aérogels de ZnO pur et dopé Y(0.5 et 1 at.%) élaborées dans l'isopropanol supercritique.....	45
Figure III.2. Pics DRX les plus importants des aérogels de ZnO pur et dopé Y(0.5 et 1 at.%)	45
Figure III.3: Spectres infrarouge (FTIR) des nanostructures de ZnO et ZnO:Y élaborées dans l'isopropanol supercritique	49
Figure III.4 Spectres UV-Visible des nanostructures de ZnO pur et dopé Y.....	50
Figure III.5. Spectres de photoluminescence des nanostructures de ZnO pur et dopé Y	52

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

Chapitre I

1.1. Introduction	3
1.2. Définition	3
1.2. Propriétés du ZnO	4
1.2.1. Propriétés cristallographiques du ZnO	4
1.2.2. Les propriétés chimiques du ZnO.....	6
1.2.3. Les propriétés physiques du ZnO	7
1.2.4. Les propriétés catalytiques du ZnO	7
1.2.5. Les propriétés électriques du ZnO.....	8
1.2.6. Les propriétés optiques du ZnO.....	8
1.2.7. Les Propriétés piézoélectriques du ZnO	9
1.2.8. Les propriétés luminescentes du ZnO.....	10
1.3. Les nanostructures de ZnO	11
1.3.1. Définition des nanostructures	11
1.3.2. Propriétés des nanostructures de ZnO	11
1.3.2.1 Propriétés optiques	12
1.3.2.2 Propriétés piézoélectriques	12
1.3.2.3 Propriétés de luminescence	12
1.3.2.4 Propriétés électriques.....	13
1.3.2.5 Quelques types de nanostructures.....	13
1.3.3. Applications des nanostructures ZnO	15
Références bibliographiques	20

Chapitre II

II.1. Introduction	23
II.2. Le procédé sol-gel	23
a) Historique de procédé de sol-gel	23
b) Principe de sol-gel.....	24
c) Explication de terme sol-gel	24
d) Réactions chimique mise en jeu dans le procédés sol-gel.....	25
e) Étude de temps de gélification	26
f) Séchage de gel.....	27
g) Les avantages et les inconvénients de procédés sol-gel.....	28
II.3. Élaboration des poudre ZnO pure et dopé Y	28
II.3.1. Produits utilisés.....	28
III.3.2. Protocole expérimental suivi	30
II.4. Techniques de caractérisation des nanoparticules élaborées.....	32
II.4.1 Caractérisation structurale	32
II.4.2 Caractérisation chimique	36
II.4.3. Caractérisation optique	37
II.4.4 Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence.....	38
II.5. Conclusion.....	40
Références bibliographiques	41

Chapitre III

III.1. Introduction	44
III.2. Caractérisations structurales par DRX	44
III.3. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge (FTIR)	47
III.4. Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible (absorbance)	49
III.5. Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence (PL)	50
III.6. Conclusion.....	52
Références bibliographiques	53
CONCLUSION GENERALE.....	55

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau avec d'excellentes propriétés telles qu'une large bande interdite (3,37 eV à température ambiante), grande énergie de liaison des excitons de 60 meV, haute stabilité chimique, grande constante piézoélectrique, faible constante diélectrique. Ainsi, ce matériau peut être utilisé dans les capteurs de gaz, émetteurs de lumière UV, photo-détecteurs, appareils piézoélectriques, cellules solaires et de nombreux autres domaines technologiques.

Les propriétés physiques, optiques et chimiques du ZnO peuvent être améliorées avec des éléments dopants comme les éléments de transition et les terres rares. De nombreuses études scientifiques sont orientées vers le ZnO dopé avec des terres rares et les résultats ont confirmé que les propriétés physico-chimiques et les performances de transmission du ZnO dans la région du visible sont améliorées avec des dopages terres rares. Ceci est expliqué par le transfert de l'énergie entre le ZnO et les ions dopants, car les transitions entre les niveaux 4f font de ces terres rares d'excellents centres de luminescence. Parmi les terres rares, Y est un bon élément pour être dopé dans le ZnO. Ceci est dû au fait que les rayons atomiques de Zn et Y sont proches, Y dans le ZnO peut ne pas provoquer de désordre dans la structure, mais change ses différentes propriétés physiques, optiques et chimiques.

De nombreuses méthodes comme la mécano-synthèse, hydrothermale, et sol-gel ont été employées pour la synthèse de nanostructures de ZnO. Dans notre travail, nous avons utilisé le procédé sol-gel légèrement modifié avec un séchage dans les conditions de l'isopropanol supercritique. C'est une méthode très simple, non toxique, peu coûteuse et ne nécessite pas d'équipement sophistiqué.

Dans notre travail, on a élaboré des nanoparticules de ZnO pur et dopé Y avec des teneurs atomiques de 0.5 et 1 % dans les conditions de séchage supercritique. Les produits obtenus ont été caractérisés sans traitements thermiques avec la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge (FTIR) et les spectroscopies UV-Visible et de photoluminescence.

Ce mémoire est composé d'une introduction, trois chapitres et une conclusion générale. Dans le premier chapitre, on présente les différentes propriétés (structurales, chimiques, physiques, optiques, catalytiques, chimiques et électriques) du ZnO nanostructuré ainsi que les différents domaines d'applications.

Le second chapitre traite des méthodes d'élaboration de ZnO en particulier le sol-gel en milieu supercritique, les protocoles expérimentaux suivis dans ce travail et la présentation

Introduction générale

des différentes techniques de caractérisation utilisées (DRX, FTIR, UV-visible et photoluminescence).

Le troisième chapitre est réservé à la présentation, interprétation scientifique et discussion des résultats obtenus avec différentes techniques de caractérisation.

Chapitre I

Matériau ZnO

Chapitre I

Matériau ZnO

I.1. Introduction

Parmi les composés chimiques, les plus utilisés de nos jours dans différents domaines est l'oxyde de zinc (ZnO) ou blanc de zinc. Ce matériau est utilisé dans la fabrication de verres, de céramiques, dans la composition d'aliments ainsi des produits cosmétiques. Dans ce chapitre, nous allons donner une légère étude bibliographique sur les différentes propriétés physico-chimiques de ce matériau.

I.2. Définition

L'oxyde de zinc est un composé chimique constitué de l'atome d'oxygène (O) situé dans la ligne 2 et la colonne 6 dans le tableau périodique (VI_A), et de l'atome de zinc (Zn) dans la ligne 4 et la colonne 10 du tableau périodique (II_B) (**Figure I.1**), de formule chimique (ZnO) [1]. Il peut se trouver à l'état naturel sous forme de « zincite » (**Figure I.2**) mais peut être également synthétisé par voie chimique. C'est un matériau binaire de type (II-VI), non-toxique, possédant à la température ambiante un grand gap direct (3,37 eV) et une énergie de liaison de excitons élevée (60 meV). Il est transparent dans le visible et le proche infrarouge. Il possède un ensemble de caractéristiques qui permettent son utilisation dans une grande variété d'applications. Par exemple, grâce à ses propriétés de photoluminescence [2] et cathodoluminescence très intéressantes [3-4], il est utilisé comme matériau piézoélectrique ainsi que d'autres utilisations variées [5].

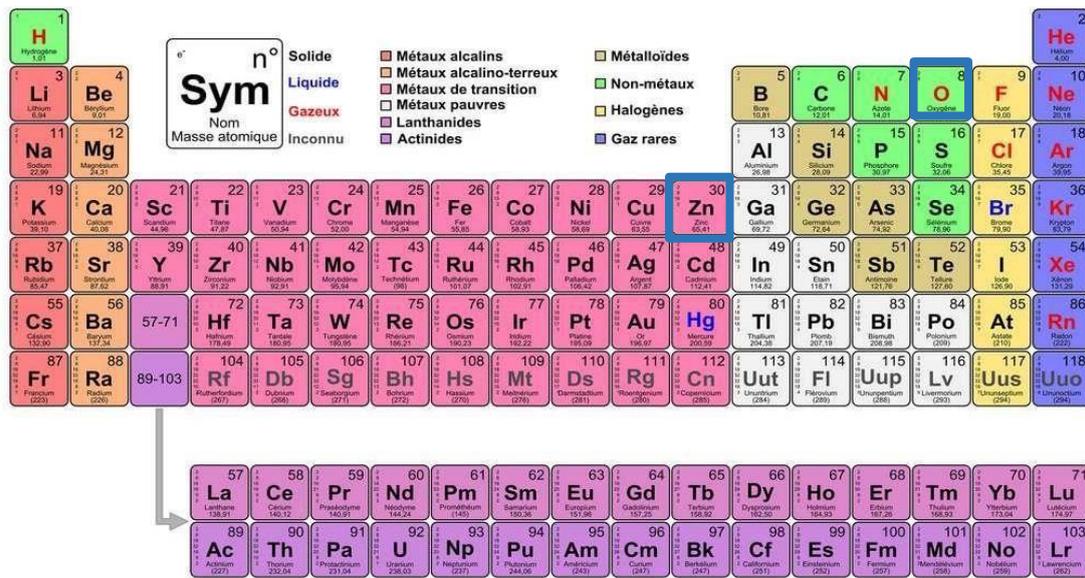


Figure I.1. Tableau périodique de Mendeleïev (1869) [1]



Figure I.2. Oxyde de zinc (ZnO) sous forme naturelle [6]

I.2. Propriétés du ZnO

L'oxyde de zinc possède une variété de caractéristiques qui peuvent être employées dans une variété d'applications électriques et optoélectroniques. Ci-dessous, nous citons ces différentes caractéristiques.

I.2.1. Propriétés cristallographiques du ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à structure wurtzite qui cristallise dans un réseau de symétrie hexagonale possédant les paramètres de maille :

$$a = b = 3,252 \text{ nm et } c = 5,219 \text{ nm}$$

La (**Figure I.3**) représente une illustration schématique de la structure wurtzite du ZnO. Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène qui sont positionnés aux sommets du tétraèdre. La structure wurtzite du ZnO est composée de deux sous-réseaux interpénétrés, chacun contenant un type d'atome (Zn ou O) qui est déplacé d'un certain nombre d'atomes. Dans le cas d'une structure wurtzite idéale le rapport c/a est égal à $\sqrt{8/3} = 1,633$.

La (**Figure 1.4**) représente les différents plans de symétrie dans la structure wurtzite. On distingue les plans polaires ($c - (0001)$) et les plans non polaires (sont les plans perpendiculaires au plan polaire ($m - (11\ 00)$ et $a - (112\ 0)$)).

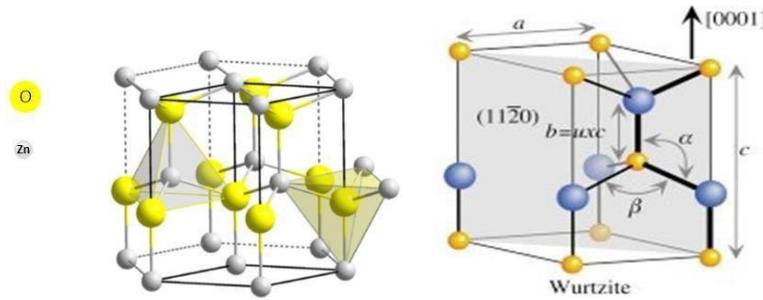


Figure I.3. Structure cristalline (wurtzite) de l'oxyde de zinc [7]

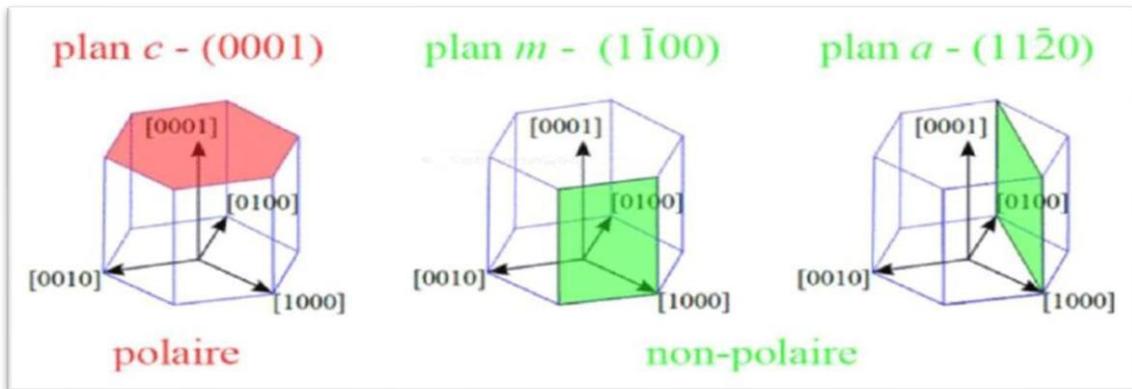


Figure I.4 : Les plans les plus utilisés en symétrie wurtzite. Le plan ($c - (0001)$) est un plan polaire. Les plans ($m - (1100)$ et $a - (1120)$) sont orthogonaux au plan c , ce sont des plans non-polaires [7].

Les atomes de zinc et d'oxygène peuvent être disposés de deux manières, établissant la polarité de la structure. Si la liaison Zn-O est orientée vers la surface, les surfaces sont de polarité Zn et si la liaison Zn-O est orientée loin de la surface, les surfaces sont de polarité O. Le **tableau 1.1** représente les différents rayons atomiques et ioniques de Zn et de O.

Tableau I.1 : Rayons atomiques et ioniques des atomes Zn et O dans le matériau ZnO[8]

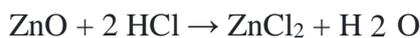
Liaison covalente	Zn neutre : 1,31 Å	O neutre : 0,66 Å
Liaison ionique	Zn ²⁺ : 0,70 Å	O ²⁻ : 1,32 Å (Pauling)
	Zn ²⁺ : 0,78 Å	O ²⁻ : 1,24 Å (Goldsmith)
	Zn ²⁺ : 0,60 Å	O ²⁻ : 1,38 Å (Shannon)

I.2.2. Les propriétés chimiques du ZnO

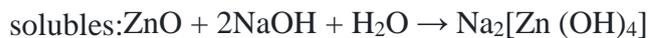
Le ZnO pur est une poudre blanche, mais dans la nature, il se présente sous forme de zincite (minéral rare), qui contient généralement du manganèse et d'autres impuretés qui confèrent une couleur jaune à rouge [9].

L'oxyde de zinc cristallin est thermo-chromique, passant du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à l'air et revenant au blanc lors du refroidissement [10]. Ce changement de couleur est causé par une petite perte d'oxygène dans l'environnement à des températures élevées pour former le $Zn_{1+x}O$ non stœchiométrique.

L'oxyde de zinc est un oxyde amphotère. Il est presque insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans la plupart des acides, comme l'acide chlorhydrique [11]:



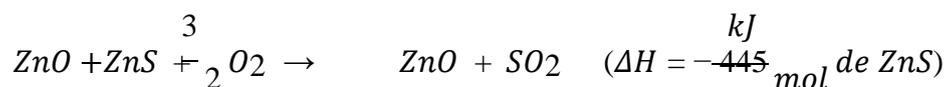
L'oxyde de zinc solide se dissout également dans les alcalins pour donner des zincates



Le ZnO réagit lentement avec les acides gras dans les huiles pour produire les carboxylates correspondants, tels que l'oléate ou le stéarate. Le ZnO forme des produits de type ciment lorsqu'il est mélangé avec une solution aqueuse forte de chlorure de zinc et ceux-ci sont mieux décrits comme des chlorures d'hydroxydes de zinc [12]. Ce ciment était utilisé en dentisterie.

Le ZnO forme également un matériau semblable au ciment lorsqu'il est traité avec de l'acide phosphorique ; des matériaux connexes sont utilisés en dentisterie. Un composant majeur du ciment au phosphate de zinc produit par cette réaction est l'esprit, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

L'oxyde de zinc s'obtient par transformation du sulfure de zinc. Cette transformation se fait par une réaction exothermique, si bien qu'une fois amorcée, l'opération se poursuit sans apport extérieur de chaleur entre 800 et 1000 °C :



I.2.3. Les propriétés physiques du ZnO

Les propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : Les propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale [12]

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K	
a_0	0,325 nm
c_0	0,521 nm
c_0/a_0	1,602(1,633 pour la structure hexagonale idéale)
Masse volumique	5.606 g. cm ⁻³
Phase stable à 300 K	wurtzite
Point de fusion	1975° C
Conductivité thermique	1-1,2 W. m ⁻¹ .K ⁻¹
Coefficient d'expansion linéaire (/°C)	a_0 : 6,5 10 ⁻⁶ , c_0 : 3,0 10 ⁻⁶
Constante diélectrique statique	8,656
Indice de réfraction	2,008-2,029
Énergie de la bande interdite (gap)	3,37 eV
Concentration de porteurs intrinsèques	< 106 cm ⁻³
Énergie de liaison des excitons	60meV
Masse effective de l'électron	0,24 m_0
Mobilité Hall de l'électron à 300 K pour une conductivité de type n faible	200 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
Masse effective du trou	0,59 m_0
Mobilité de Hall des trous à 300 K pour une conductivité de type p faible	5-50 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹

I.2.4. Les propriétés catalytiques du ZnO

La composition et les caractéristiques de surface d'une substance déterminent sa capacité à agir comme un catalyseur dans un certain système. L'efficacité de l'oxyde de zinc est déterminée par son procédé de fabrication. Elle est principalement liée au degré de perfection

du réseau cristallin et aux caractéristiques semi-conductrices (lacunes, atomes en position interstitielle,...). L'oxyde de zinc est employé comme piège à gaz ainsi que comme capteur chimique (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [13]. Il peut fonctionner comme un catalyseur photochimique pour une variété de réactions lorsqu'il est en suspension dans l'eau, notamment la conversion de l'oxygène en ozone, la conversion de l'ammoniac en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la création de peroxyde d'hydrogène et l'oxydation des phénols.

I.2.5. Les propriétés électriques du ZnO

À la température ambiante, l'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe $\text{A}_{\text{II}}\text{-B}_{\text{VI}}$ avec une énergie d'exciton de 60 meV [14]. Le ZnO est également un semi-conducteur dégénéré de type n, possédant une conductivité électrique élevée ($> 5.103. \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) en raison des défauts intrinsèques, de dopants (Al, In, Ga, B, F et autres) ou d'une combinaison des deux. Les mobilités électroniques dans les films minces de ZnO ont été rapportées comme étant de l'ordre de 20 à 30 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [15]. De plus, dans les monocristaux de ZnO, la mobilité la plus élevée est à l'échelle de 200 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

En s'écartant de la stœchiométrie du ZnO, soit en introduisant des atomes de zinc supplémentaires à l'emplacement interstitiel, soit en produisant des lacunes d'oxygène, il est possible de modifier sensiblement les caractéristiques de l'oxyde de zinc (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons). Il est également possible de substituer des atomes étrangers de valence différente aux atomes de zinc ou d'oxygène dans le réseau (élément du groupe III, F⁻, Cl⁻).

I.2.6. Les propriétés optiques du ZnO

Les qualités optiques s'expliquent par l'interaction de la lumière avec la matière (électrons dans la substance). Les caractéristiques optiques du ZnO sont représentées dans le tableau (**Tableau I.3**).

L'oxyde de zinc est un matériau transparent avec un indice de réfraction proche de 2 [16]. Cependant, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption changent en fonction des conditions de traitement. Selon les auteurs [17,18], l'indice de réfraction a une valeur qui varie de 1,90 à 2,20. Le coefficient d'absorption du ZnO diminue lorsque la stœchiométrie du matériau s'améliore, mais l'énergie de la bande interdite augmente [19].

Tableau I.3 : Quelques propriétés optiques du ZnO [20]

Constante diélectrique	$\epsilon_{\parallel}=8.7$ $\epsilon_{\perp}=7.8$
Coefficient d'absorption	104 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1.8-1.9
Indice de réfraction à 590 nm	2.013-2.029
Largeur de la bande excitonique	60 meV
Transmittance	> 90%

Du proche UV (350 nm) au domaine visible, le spectre de photoluminescence (PL) de ZnO montre de nombreuses branches d'émission (400-700 nm). Le premier et le second exciton ont des énergies élevées de 60 et 15 meV, respectivement, qui sont comparables à l'énergie d'agitation thermique ambiante de 26 meV. Le ZnO possède une énergie initiale d'exciton considérablement plus élevée que d'autres matériaux semi-conducteurs, tels que le ZnS (20meV), le GaN (21meV), le Si (14,7meV) et le GaAs (4,2meV), ce qui le rend particulièrement intéressant pour les applications laser.

I.2.7. Les Propriétés piézoélectriques du ZnO

L'absence de centre de symétrie et la polarité des surfaces sont deux avantages de la structure wurtzite. Le long de l'axe (c), la surface du ZnO peut être caractérisée par une alternance de plans constitués d'ions O^{2-} et Zn^{2+} . Des surfaces polaires chargées positivement (0001) avec Zn et négativement ($\bar{0}001$) avec O résultent de l'opposition des charges ioniques. Le long de l'axe (c), il en résulte la formation d'un moment dipolaire et une polarisation spontanée. L'effet piézoélectrique a lieu presque dans tous les semi-conducteurs, mais dans le ZnO il est le plus important (constante diélectrique relative égale à 8,75) [21]. Comme les atomes d'oxygène et de zinc créent des tétraèdres non Centro-symétriques, le centre du cristal est légèrement déplacé à cause de sa structure cristalline. Les forces externes, telles que les pressions, provoquent des déformations qui sont induites par la charge. En raison de sa périodicité, cette polarisation se propage dans tout le cristal, ce qui entraîne une différence de potentiel entre les faces. Lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les forces électrostatiques provoquent le déplacement des ions des mailles élémentaires, ce qui entraîne une déformation mécanique du cristal. On a découvert que le ZnO possède le plus grand tenseur

Piézoélectrique parmi les semi-conducteurs à liaison tétraédrique, ou du moins un tenseur comparable à celui du GaN et de l'AlN [21].

I.2.8. Les propriétés luminescentes du ZnO

La luminescence est le terme qui désigne la lumière produite par un processus autre que le rayonnement du corps noir et qui nécessite une excitation externe, car il s'agit d'un processus hors équilibre. La photoluminescence (PL) (produite par absorption de photons), l'électroluminescence (EL) (induite par un courant électrique), la cathodoluminescence (CL) (provoquée par un faisceau d'électrons), la chimioluminescence (provoquée par des réactions chimiques) et la thermoluminescence (provoquée par la chaleur) sont autant de termes utilisés pour décrire la luminescence. Les concepts de base de la PL sont donnés ci-dessous, ainsi que les lignes d'émission probables dans le ZnO.

L'effet direct des transitions électroniques entre les niveaux d'énergie supérieurs et inférieurs provoque la luminescence dans les semi-conducteurs [22]. La figure I .5 illustre la structure de bande simplifiée d'un semi-conducteur près du centre de la première zone de Brillouin. Un matériau dont l'énergie de la bande interdite est E_g est irradié par un laser d'énergie $h\nu > E_g$, ce qui provoque l'excitation d'un électron dans la bande de conduction (flèche 1) et la naissance d'un trou dans la bande de valence. Il en résulte la formation d'une paire électron-trou (e-h).

Par émission de phonons (illustrée par les flèches ondulées rouges), les électrons et les trous se thermalisent jusqu'à l'état d'énergie le plus bas de leurs bandes respectives avant de se recombiner (flèche 2) à travers la bande interdite fondamentale ou les niveaux de défaut dans la bande interdite et d'émettre des photons des énergies pertinentes selon deux mécanismes de base.

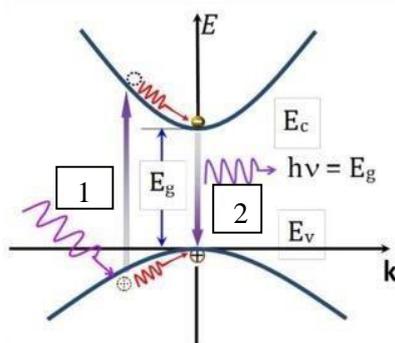


Figure I.5. Processus qui composent les spectres de photoluminescence représentés dans un diagramme de bande[22]

I.3. Les nanostructures de ZnO

I.3.1. Définition des nanostructures

En raison de la divergence par rapport à la stœchiométrie et de la présence de défauts intrinsèques tels que des lacunes d'oxygène (V_O), des interstitiels de zinc (Zn_i) et des lacunes de zinc (V_{Zn}), le ZnO est un semi-conducteur de type n (V_{Zn}) inné. Le dopage du ZnO permet de manipuler sa structure, ainsi que ses propriétés optiques, électriques et magnétiques, ce qui entraîne une variété d'altérations telles que la valeur de la bande interdite, la transparence, le ferromagnétisme à température ambiante, la piézoélectricité et les propriétés magnéto-optiques.

I.3.2. Propriétés des nanostructures de ZnO

Lorsqu'un matériau se réduit à des dimensions nanométriques, l'effet de confinement quantique provoqué par la réduction de la taille entraîne des modifications importantes des caractéristiques physiques de la substance.

De tous les matériaux, le ZnO possède sans doute la famille de nanostructures la plus diversifiée. Les différentes formes de nanoparticules qui ont été produites à partir de la poudre de ZnO sont les nanocoms, les nanorings, les nanosprings, les nanobows, les nanobelts et les nanofils. Ces nanostructures sont illustrées à la Figure 1.6.

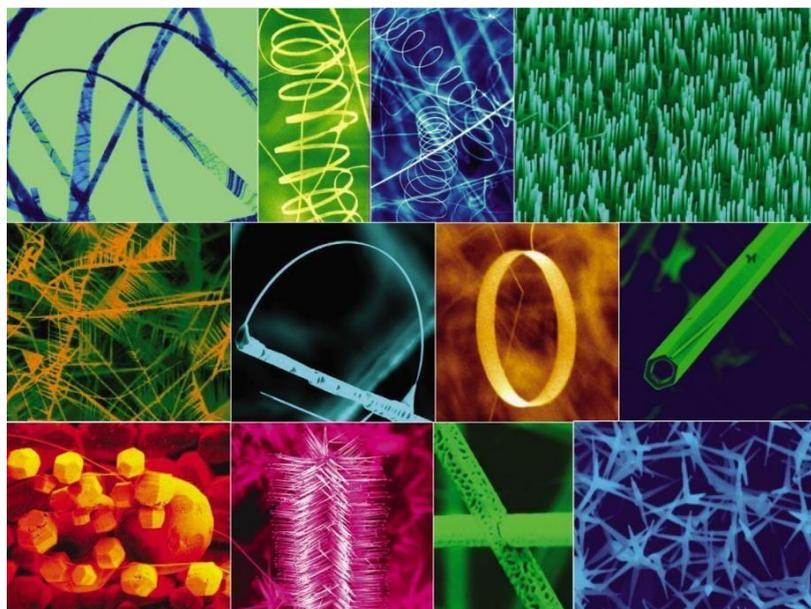


Figure I.6. Différentes formes de nanostructures de ZnO [23]

I.3.2.1 Propriétés optiques

Les propriétés optiques peuvent être largement modifiées par la nano-structuration. Cependant, compte tenu de la faible extension spatiale de l'exciton, les modifications dues aux effets quantiques de tailles ne sont accessibles qu'à des tailles inférieures à 10 nm.

Les propriétés d'émission des nanostructures de ZnO dépendent fortement de la méthode de synthèse employée, car ces propriétés sont associées à des défauts de surface. Récemment, on a mis au point une nouvelle méthode de synthèse par voie organométallique pour la préparation, à température ambiante, de nanoparticules de ZnO cristallines de taille et de forme contrôlées [24].

I.3.2.2 Propriétés piézoélectriques

L'absence d'un centre de symétrie et la polarité des surfaces sont les principaux avantages de la structure wurtzite. Par conséquent, une alternance de plans constitués d'ions O^{2-} et Zn^{2+} le long de l'axe C peut être utilisée pour caractériser la surface du ZnO. Cela crée des surfaces polaires, Zn ayant une charge positive (0001) et O une charge négative ($00\bar{0}1$). Il en résulte une polarisation spontanée le long de l'axe C et la génération d'un moment dipolaire [24].

La propriété piézoélectrique des nanocristaux de ZnO a été également étudiée pour leurs applications potentielles dans les systèmes nano électromécaniques. Le coefficient piézoélectrique de nanocristaux de ZnO a été mesuré par MFA (Microscope à Force Atomique). Le coefficient piézoélectrique de la surface (0001) des nanocristaux est beaucoup plus grand que celui de la surface (0001) à l'état massif.

I.3.2.3 Propriétés de luminescence

Les effets de la nano-structuration commencent à se faire sentir sur la luminescence excitonique pour des nanostructures de l'ordre d'une cinquantaine de nm. Ces effets concernent tout d'abord la surface.

En effet, certains auteurs ont attribué une bande de 3,31eV à la surface des nanostructures d'une taille de 50 nm [25]

L'étude des propriétés d'émission de nanoparticules et nanobatonnets cristallins de ZnO préparés par la méthode de synthèse par voie organométallique ont montré une forte influence

du ligand employé et de la forme des particules sur les qualités de luminescence dans le domaine visible. A 580 et 440 nm, deux émissions distinctes ont été observées, liées aux défauts de surface des nanoparticules. L'émission jaune, qui a une durée de vie de 1850 ns pour des particules de 4,0 nm, correspond à la première émission à 580 nm. Ce n'est qu'en présence de ligands aminés que l'on peut observer la seconde à 440 nm [25].

I.3.2.4 Propriétés électriques

Les propriétés électriques du ZnO commencent à devenir intéressantes. Lorsqu'on passe de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique, en général, la taille, la forme et l'état de surface des nanomatériaux ont un impact significatif sur les modifications des propriétés électroniques des nanoparticules. Les nanoparticules de ZnO ont des applications dans divers domaines, comme la création de capteurs ultraviolets, des capteurs chimiques et d'émetteurs de lasers ultraviolets.

I.3.2.5 Quelques types de nanostructures

Il existe actuellement une grande variété de nanostructures de ZnO, chacune ayant une application très spécifique. Elles peuvent avoir une origine naturelle résultant de nombreux phénomènes tels que les éruptions volcaniques, la condensation de gaz et les glissements de terrain, entre autres. En outre, l'oxyde de zinc peut être fabriqué artificiellement à l'aide de divers procédés physiques ou chimiques.

Nous pouvons créer une grande variété de nanostructures de ZnO aux diverses morphologies en utilisant les processus de croissance appropriés et en contrôlant la cinétique de croissance, la température de croissance locale et la composition chimique des matériaux de départ, en définissant les différents types des nanostructures.

a- Nanofils

Les dimensions des nanofils, qui sont des nanostructures longues dont le diamètre est nettement inférieur à leur longueur, peuvent aller de quelques nanomètres à des centaines de nanomètres pour leur diamètre et de centaines de nanomètres à plusieurs micromètres pour leur longueur. En raison de leur géométrie distinctive et de l'avantage d'avoir une structure unidimensionnelle qui leur confère une grande surface spécifique par rapport au volume du matériau, ces structures font aujourd'hui l'objet de recherches intenses. Différentes formes de section transversale sont présentes dans les nanoparticules de faible dimension, notamment

Rondes, carrées, triangulaires et hexagonales (**Figure I. 7**). En plus de posséder d'excellentes caractéristiques structurales, le ZnO présente également des propriétés optiques très intrigantes.

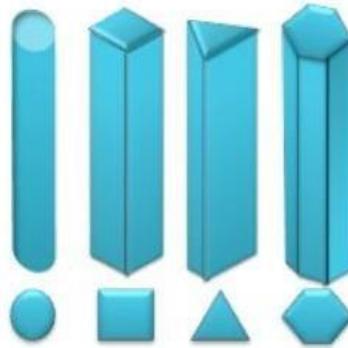


Figure I.7. Classifications des nanofils [26]

b-Nanofibres

Les nanofibres sont des fibres ultrafines de très petits diamètres, allant de quelques nanomètres à plus de cent nanomètres, et sont utilisées dans une large gamme d'applications (**Figure 1.8**). En raison de leur longueur importante et de leur rapport axial élevé, qui a un effet direct sur les propriétés physico-chimiques du matériau, ces structures sont particulièrement intrigantes. Les nanofibres de ZnO possèdent plusieurs propriétés. La méthode la plus courante pour produire des nanofibres est l'électrospinning, qui est également une méthode simple et polyvalente pour produire des nanomatériaux 1-D [27,28]. L'avantage de ce procédé est qu'elle peut produire de nombreux types de fibres (fibres individuelles, films multicouches, etc...).

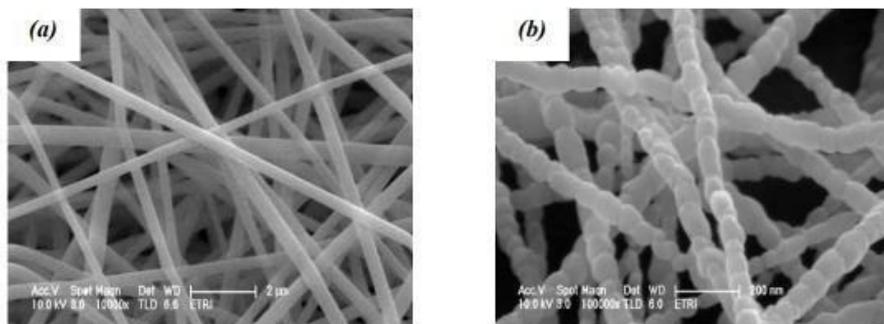


Figure I.8. Images MEB (a) fibres d'acétate de PVA / composites de zinc, (b) fibres après calcination à 700°C [29].

c- Nanotubes

Depuis quelques années, les nanotubes présentent un intérêt certain en raison de leur structure tubulaire, ainsi que de leurs propriétés optoélectroniques intéressantes similaires à celle des nanofils. L'intérêt de leur utilisation augmente dans certaines applications [30] à cause des rapports de surface-sur-volume et le facteur de rugosité (FR) de nanotubes qui sont plus élevés que ceux des nanofils. La rugosité est un paramètre lié aux défauts micro-géométriques de la surface réelle.

Il existe différents procédés pour créer des nanotubes de ZnO (Figure 1.9). Li. et Kumar [30] ont discuté de la méthode hydrothermale de croissance des nanotubes de ZnO, expliquant que la formation du creux du nanotube résulte de la dissolution des composés organométalliques à base de zinc au centre des nanofils. Cela signifie que la dissolution se produit au niveau des surfaces polaires (0001) et des centres des nanofils (0001). Leur utilisation industrielle est limitée par la nécessité de maintenir l'échantillon dans la solution pendant au moins 24 heures afin de dissoudre le cœur du nanofils.

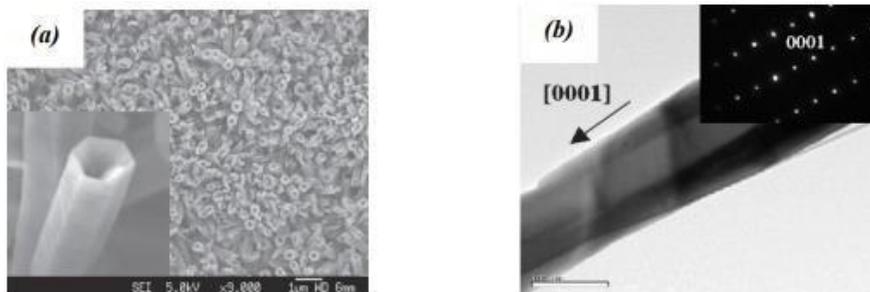


Figure I.9. (a) Image MEB de nanotubes de ZnO, (b) Image TEM de nanotube avec un cliché de diffraction électronique [31].

I.3.3. Applications des nanostructures 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. Quelques applications sont citées dans [32].

- ✓ 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, 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.

Références bibliographiques

- [1] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-tableau-mendeleiev-4425/>
- [2] T. Monteiro, C. Boemare, M.J. Soares, E. Rita, E. Alves, Photoluminescence and Damage Recovery Studies in Fe-implanted ZnO Single Crystals, *Journal. Appl. Phys.*, 93, pp. 8995–9000, 2003
- [3] N. Boulares, K. Ggouri, N. Tabet, A. Lusson, F. Sibieude, Claude. J.A. Monty, XRD and Photoluminescence Studies of Pure and In₂O₃ Doped ZnO Nanophases, *Materials science forum*, 480-481, pp. 393-398, 005.
- [4] C.J.Lee, T.J.Lee, S.C.Lyu, Y.Zhang, H.Ruh, H.Lee, Field Emission From Well-aligned Zinc Oxide Nanowires Grown at Low Temperature, *Applied Physics Letters*, 81, pp.3648–3650, 2002.
- [5] V.E. Wood, A.E. Austin, *Magneto electric Interaction Phenomena in Crystals*, Gordon and Breach, London, 1975.
- [6] <http://physique.unice.fr/sem6/2013-2014/PagesWeb/PT/Heterostructure/page5.html>
- [7] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris, (1962).
- [8] A.F. Kohn, G.Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, First principles Study of Native Point Defects in ZnO, *Phys.Rev.B*, 61, 15019–15024, 2000.
- [9] C.K. Jingshirn, ZnO: Matériel physique et applications. *Chem Phys* . 8 (6):782–803. 17429819, 2007.
- [10] E. Wiberg, A.F. Holleman, *Chimie inorganique*, Elsevier 2001.
- [11] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chimie des éléments (2e éd.)*. Butterworth-Heinemann 1997.

- [12] Design of solution-grown ZnO nanostructures. Chapter book in Lecture Notes on Nanoscale Science and Technology volume. 7, Towards Functional Nanostructures, Z.M. Wang (Ed.), Springer books, 2009.
- [13] J.M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. Kinetics of The Absorption of Hydrogen Sulfide by High Purity and Doped High Surface Area Zinc Oxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 1995.
- [14] T. Jiu, H. Liu, H. Gan, Y. Li et al. A New Class of Approach For Hybrid Inorganic-Organic Materials Containing Semi-conductor ZnO, *Synthetic Metals*, 148, 313–319, 2005.
- [15] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, First-principles study of native point defects in ZnO *Phys. Rev. B*, 61, 15019–15024, 2000.
- [16] Y. Jiang, *Pulvérisation Cathodique Assistée Par Ordinateur*, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, 1992.
- [17] C. Guillien, J. Herrero, Optical, Electrical and Structural Characteristics of Al:ZnO Thin Films With Various Thicknesses Deposited by DC Sputtering At Room Temperature And Annealed in Air or Vacuum, *V. 84*, 924-929, 2010.
- [18] S. Uthanna, T.K. Subramanyam, B.S. Naidu, G.M. Rao, Structure-Composition-Property Dependence in Reactive Magnetron Sputtered ZnO Thin Films, *Optical Materials*, V. 19, 461-469, 2002.
- [19] S. Bensmaine, *Dépôt De Couches Minces D'oxyde De Zinc Avec Axe C Incliné Par La Pulvérisation Magnétron Et La Réalisation Des Dispositifs A Ondes Acoustiques De Surface SAW*, Thèse de Doctorat, Université Tlemcen, 2008.
- [20] T. Brouri, *Élaboration Et Etude Des Propriétés Electriques De Couches Minces Et De Nano-Fils De ZnO*, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2011.
- [21] C. Guillen, J. Herrero, Optical, electrical and structural characteristics of Al:ZnO thin films with various thicknesses deposited by DC sputtering at room temperature and annealed in air, *Vacuum* 84, 924-929, 2010.
- [22] S. J. Chen, Y. C. Liu, H. Jiang, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan. Raman and photoluminescence studies on nanocrystalline ZnO grown on GaInPA substrates, *Journal of Crystal Growth*. Vol. 285, 2005.
- [23] Z.L. Wong, *Nanostructures of Zinc Oxide*, *Materialstoday*, V. 7, 26-33, 2004.

- [24] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, and H. Kalt, Excitonic Ultraviolet Lasing in ZnO-based Light Emitting Devices, *Appl. Phys. Lett.* 91, 126101 2007.
- [25] Y. Ghozlane. Habba, Étude des Nanostructures de ZnO Pour Leur Application Dans L'environnement : Détection de Gaz et Dépollution de L'eau ». *Matériaux*, Thèse de doctorat Université Paris-Est, 2017.
- [26] J. Park, J. Moon, S. Lee, S. Lim, T. Zyung, Fabrication And Characterization of ZnO Nanofibers by Electrospinning, *Curr. Appl. Phys.*, 9S210–S212, 2009.
- [27] Z.M.Huanga, Y.Z. Zhangb, M. Kotakic, S. Ramakrishnab. A. Review on Polymer Nanofibers by Electro-Spinning And Their Applications in Nano-composites, *Compos.Sci.Technol*, 63, 2223–2253, 2003.
- [28] J.Elias, Réseaux de Nanofils et de Nanotubes D'oxyde de Zinc de Dimensions Contrôlées Obtenus par Voie Electrochimique. Application aux Cellules Solaires Nanostructurées, Thèse de Doctorat, Université Paris XII, 2008.
- [29] J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, C.M.L. Wu, N–P Transition Sensing Behaviours of ZnO Nanotubes Exposed to NO₂ gas, *Nanotechnology*, 20 465501–495504 2009.
- [30] Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T.J. Marks, and R.P. H. Chang, Fabrication of ZnO Nanorods and Nanotubes in Aqueous Solutions, *Chem. Mater*, 17, 1001-1006, 2005.
- [31] A.M. Mandong, Design and Simulation of Single, Double and Multi-Layer Antireflection Coating for Crystalline Silicon Solar Cell, Master's thesis, université Trabzon 2019.
- [32] H. Bouchebah, K. Rabiai, Caractérisations de nanostructures de ZnO élaborées à différentes pressions et températures, Mémoire de master, Université de Bejaia, 2021.

Chapitre II

Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation

Chapitre II

Méthode d'élaboration et techniques de caractérisation

II.1. Introduction

Nous proposons différentes méthodologies expérimentales pour la fabrication de nanoparticules dans la première moitié de ce chapitre. De notre côté, nous affinerons la procédure sol-gel que nous avons employée pour préparer des poudres de ZnO pures et dopées yttrium pour notre étude.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la description des techniques de caractérisations utilisées. Notamment la DRX, FTIR, spectroscopies UV- visible et de photoluminescence.

II.2. Le procédé sol-gel

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [1], le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [2], l'ablation laser [3] et la pulvérisation [4] sont quelques-uns des procédés utilisés pour synthétiser le ZnO. Ces procédés permettent la création de dépôts de haute qualité, mais ils nécessitent un investissement financier important pour l'installation et l'entretien de l'infrastructure. D'autres voies d'élaboration, qui sont en revanche disponibles comme le sol-gel [5], la méthode électrochimique [6], et le procédé de pyrolyse par pulvérisation [7], ont été récemment développées et sont moins coûteuses et simples à mettre en œuvre.

Dans ce qui suit, on se concentre sur la méthode sol-gel, qui est la méthode adoptée pour synthétiser les nanoparticules de ZnO pur et dopé yttrium.

a) Historique de procédé de sol-gel

M. Ebelmen [8, 9] a observé pour la première fois la polymérisation sol-gel en 1845, lorsqu'il a exposé de l'acide silicique à l'air humide et l'a transformé en verre solide. Ce n'est qu'en 1939, lorsque la firme allemande Schott Glaswerke décide d'utiliser la polymérisation sol-gel pour revêtir des récipients en verre par trempage, que le procédé sera utilisé commercialement. L'industrie est intéressée par l'utilisation du procédé sol-gel pour créer des couches minces car il permet d'éviter le problème de fissuration qui se produit lorsque des gels plus denses sont séchés.

b) Principe de sol-gel

Ce procédé est utilisé typiquement pour préparer des oxydes métalliques via l'hydrolyse des précurseurs métalliques utilisés comme réactifs en aboutissant à l'hydroxyde correspondant.

La condensation de ces hydroxydes par élimination de l'eau produit un réseau d'hydroxyde métallique. Lorsque l'ensemble des fonctions hydroxydes est lié, la gélification est achevée et un gel poreux est obtenu. L'élimination des molécules de solvants et un séchage approprié du gel permet l'obtention d'une poudre ultrafine de l'hydroxyde métallique. Des traitements thermiques ultérieurs de cet hydroxyde métallique donne une poudre ultrafine correspondant à l'oxyde métallique souhaité [10].

c) Explication de terme sol-gel

L'appellation sol-gel est une contraction des termes solution-*gélification*. Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « *sol* ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation (figure II.1).

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable (un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique). Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals. Le temps nécessaire au « *sol* » pour se transformer en « *gel* » est appelé temps de gel (ou point de gel).

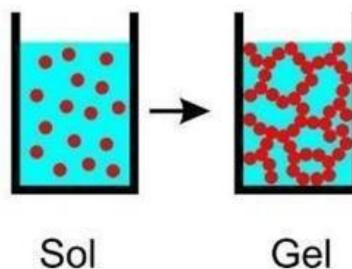


Figure II.1 Synthèse sol-gel [11]

Il existe deux voies de synthèse sol-gel

- **Voie colloïdale ou inorganique:** C'est une voie qui utilise des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures...) en solution aqueuse. Bien que cette méthode est moins chère mais elle est difficile à contrôler. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- **Voie métallo-organique ou polymérique:** C'est une voie coûteuse, obtenue à partir d'alkoxydes métallique dans des solutions organiques, elle permet de contrôler facilement la granulométrie.

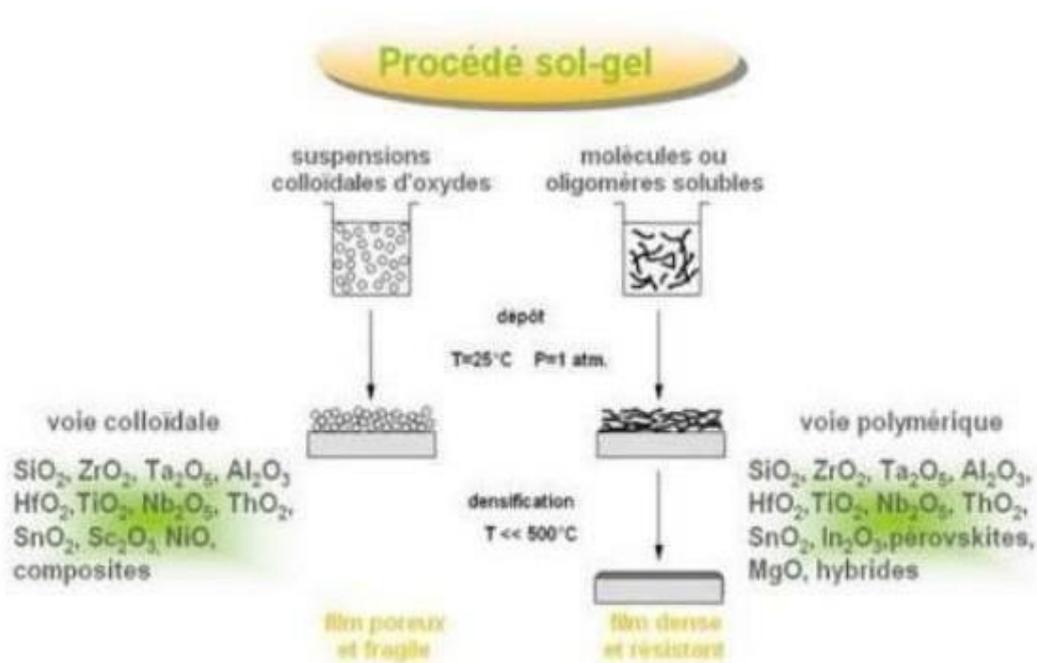


Figure II. 2. Les deux voies du procédé sol gel [11]

d) Réactions chimiques mise en jeu dans le procédés 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 : $\text{M}(\text{OR})_n$ où M est un métal de degré d'oxydation n et OR est un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotonné [12]

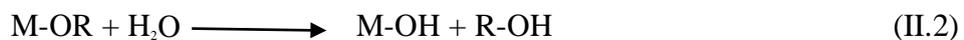
Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présenter une large gamme de solubilité dans les solvants. La capacité à se dissoudre dans une large gamme de solvants. Une solubilité élevée est une qualité qui ne peut être atteinte que dans les solvants organiques [13].

La polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation (gélification). On remplaçant le nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydrolysé XOH.

Réaction générale d'hydrolyse et gélification :



❖ **Réaction d'hydrolyse** : Cas où X=H, n=1 et x=1



La solution obtenue est appelée *sol*. Son but est de créer des fonctionnalités réactives MOH. C'est la transformation des fonctionnalités alcoxy en hydroxy.

❖ **Réaction de condensation (gélification)** : cas où X=M et n=1 et x=1

Elle consiste à la conversion de la fonction hydroxy M-OH en espèce M-O-M. Les réaction de polycondensation (formation des ponts oxo par réaction d'oxalation) nous permet de former un réseau macromoléculaire minéral.



e) Étude de temps de gélification

En fonction de la composition d'origine, le temps de gélification (t_g) peut varier fortement. La viscosité du sol peut être évaluée expérimentalement en l'observant optiquement. A 70°C, le temps de gélification t_g est très variable d'un échantillon à l'autre, allant de quelques heures à plusieurs dizaines d'heures, il diminue avec la dilution de l'échantillon.

Comme on peut s'y attendre, le temps de gélification est influencé par la température d'incubation. Lorsque la température augmente, il diminue, et vice versa. L'énergie apparente d'activation du processus de percolation ou de gélification des agrégats peut être calculée en étudiant la t_g à différentes températures si la gélification est régulée cinétiquement.

f) Séchage de gel

Une fois la solution est gélifiée, le matériau subit un séchage. Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents (figure II.3).

Xérogel : L'évaporation du solvant entraîne la création d'un xérogel, qui peut ensuite subir un traitement thermique à une température modérée pour densifier le matériau. La température à laquelle un matériau est densifié dépend fortement du type de matériau. Le séchage du gel est un processus difficile. Pour éviter la fragmentation du xérogel, il est essentiel que le solvant s'évapore lentement. Les pressions internes qui apparaissent au cours du processus de séchage peuvent provoquer la fissuration du matériau, ce qui rend plus difficile la création d'une substance solide [11].

Aérogel : Il est obtenu lors d'un séchage en conditions supercritiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. L'évaporation du solvant dans des conditions supercritiques entraîne le développement d'un aérogel sans densification. On obtient ainsi un matériau poreux aux propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage du "sol" au "gel", dont la viscosité peut être contrôlée, permet la création de fibres et de films sur divers supports par trempage ou vaporisation [11].

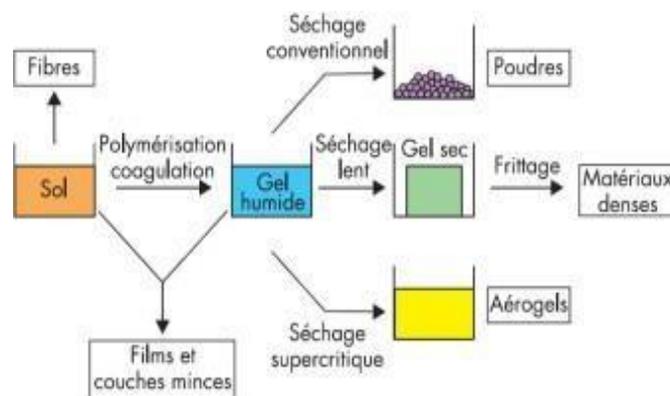


Figure II.3. Les différents types de séchage [11]

g) Les avantages et les inconvénients de procédés sol-gel

➤ Avantages

- 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 nano-composites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique 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.
 - ✓ Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.

➤ Inconvénients

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- Faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court-circuit lors des tests électriques [14, 15].

II.3. Élaboration des poudres ZnO pur et dopé Y

L'objectif de notre travail est l'élaboration des poudres d'oxyde de zinc pur et dopé avec des pourcentages atomiques de 0.5% et 1% respectivement avec de l'yttrium, en utilisant la méthode chimique sol-gel.

II.3.1. Produits utilisés

- ❖ Isopropanol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$).
- ❖ Méthanol (CH_3OH).
- ❖ Acétate de zinc dihydraté ($\text{Zn} [\text{OOCCH}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : c'est un alcoxyde, sa décomposition conduit à des particules d'oxyde de zinc.

- ❖ Yttrium solide Y (source de dopant).
- ❖ Acide acétique

Verreries et matériels utilisés

- ❖ Bêchers 2 ml, 100 ml, 250 ml.
- ❖ Plaque chauffante.
- ❖ Agitateur magnétique.
- ❖ Beurette 100 ml.
- ❖ Boite de pétri.
- ❖ Verre de montre.
- ❖ Balance.
- ❖ Autoclave

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

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

Produit chimique	Acétate de zinc dihydraté	Méthanol	Isopropanol	Yttrium	Acide acétique
Masse molaire	183.47 g.mol ⁻¹	32.04 g.mol ⁻¹	60.10 g.mol ⁻¹	88.90 g.mol ⁻¹	60.05 g.mol ⁻¹
Formule chimique	Zn [OOCCH ₃] ₂ ·2H ₂ O	CH ₄ O	C ₃ H ₈ O	Y	C ₂ H ₄ O ₂
T fusion	237 °C	-98 °C	-89.5 °C	1522 °C	16.64 °C
Masse volumique	1.735 g/cm ³	0.79 g/cm ³	0.785 g/cm ³	4.46 g/cm ³	1.049 g/cm ³
Apparence	Solide cristallisé blanc à faible odeur acétique	liquide incolore d'odeur caractéristique	Liquide incolore	Métal argenté et brillant	Liquide incolore, d'odeur âcre et fortement vinaigrée

III.3.2. Protocole expérimental suivi

- **Pour la synthèse du ZnO pur**

Nous avons préparé les nanoparticules de ZnO pur par la méthode sol-gel. 16 g d'acétate de zinc dihydraté sont dissouts dans 112 ml de méthanol sous agitation magnétique constante à la température ambiante pendant une durée de 30 mn jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. On ajoute à la solution précédente 270 ml d'isopropanol puis on verse le tout dans l'autoclave pour subir un séchage dans les conditions supercritiques (237°C, 60 bars). Le volume 270 ml est le volume nécessaire qu'il faut ajouter pour pouvoir atteindre ces conditions dans un autoclave de capacité 1L. Les valeurs de la température et de la pression augmentent avec le temps. Une fois les conditions supercritiques atteintes, on laisse l'autoclave dans ces conditions pendant 10 mn pour que différentes réactions chimiques soient complètes. On éteint le four et on évacue de façon brusque les solvants de l'autoclave (gaz sous haute pression) et on laisse l'autoclave se refroidir spontanément jusqu'à la température ambiante. Une poudre blanche est récupérée puis analysée sans traitements thermiques.

- **Pour la synthèse du ZnO dopé Y (0.5 % et 1%)**

Pour élaborer des nanostructures de ZnO dopé avec des atomes d'yttrium on a ajouté à la solution précédente (16 g d'acétate de zinc dans 112 ml de méthanol), 0.032g d'yttrium (pour le dopage avec 0.5 % et 0.064 g (pour le dopage à 1%). Pour faciliter la dissolution de Y, nous avons dissous ces masses dans l'acide acétique (4 ml pour 0.5 %) et 8 ml pour 1%). Puis nous avons versé ses solution à la solution de départ .Le reste du protocole reste inchangé. Les nanostructures de ZnO dopé Y sont élaborées dans les mêmes conditions que celles du ZnO pur

L'image de l'autoclave utilisé dans ce travail est illustrée sur la figure II.4



Figure II.4. Autoclave utilisé pour le séchage supercritique model Parr 4848

II.4. Techniques de caractérisation des nanoparticules élaborées

Dans cette section, nous allons passer en revue les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail à savoir :

- La diffraction des rayons X (DRX) pour d'étudier la structure cristalline et des poudres élaborées et de déterminer les paramètres de maille.
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour identifier les différentes liaisons chimiques de la substance.
- La spectroscopie UV-visible pour étudier les paramètres optiques de l'oxyde de zinc
- La spectroscopie de photoluminescence pour caractériser les propriétés optoélectronique

II.4.1 Caractérisation structurale

Nous avons principalement utilisé la diffraction RX pour caractériser la structure des nanoparticules de ZnO, qui est une méthode d'analyse de structure basée sur la diffusion élastique du RX par les structures cristallisées.

✓ La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale non destructive, elle permet d'obtenir de nombreuses informations sur l'échantillon : cristallisation (ou non), orientation et taille des grains (inversement proportionnelle au largeur à mi-hauteur des raies de diffraction), importance des contraintes dues aux substrats (décalage et forme de ces raies). Le principe de cette technique est basé sur la loi de Bragg, c'est la loi régissant la diffraction des rayons X sur un cristal. Elle fut découverte par Sir William Henry Bragg et William Lawrence Bragg vers 1915. Cette loi établit un lien entre la distance séparant les atomes d'un cristal et les angles sous lesquels sont dispersés des rayons X frappant le cristal [16].

❖ Principe

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0.01 et 10 Å, mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est [0.1-10] Å. La surface de l'échantillon est irradiée avec un faisceau de rayons X qui a un angle de 2θ avec le faisceau incident, un détecteur de RX reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son intensité qui doit être envoyée à un ordinateur qui va traiter les données et nous donne un diffractogramme, seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffractent en certaines directions suivant la loi de Bragg (figure II.4) [16].

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

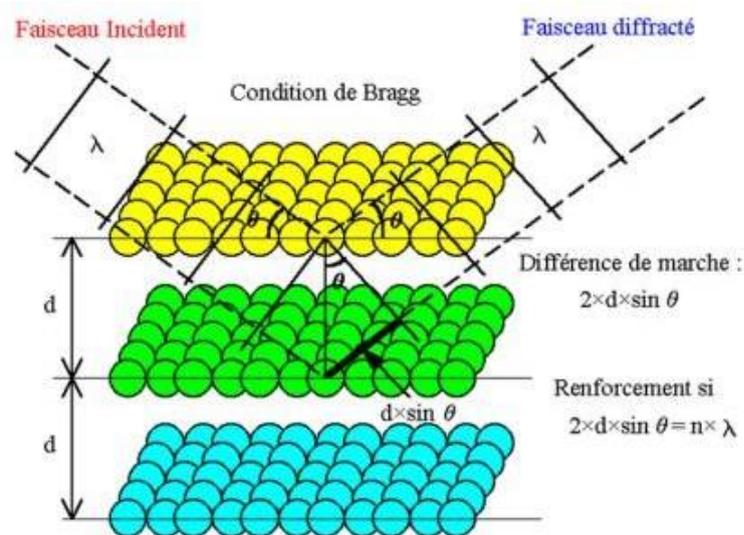


Figure II.5. Principe de la diffraction des rayons X.

Avec:

- d_{hkl} représente la distance inter-réticulaire des plans cristallins.
- λ est la longueur d'onde du faisceau incident.
- n est un nombre entier qui représente l'ordre de la diffraction.
- θ_{hkl} représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

La loi de Bragg dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille des plans de distance inter-réticulaire d_{hkl} est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence θ_{hkl} [17].

Un diffractomètre est composé de quatre grands éléments (figure II.6)

- **Source** : Elle est constituée d'un tube à anticathode de cuivre standard présentant un foyer ponctuel. La puissance du tube est de 2.2 kW. Possibilité de passage en foyer linéaire vertical.
- **Goniomètre** : L'échantillon, ajustable dans les trois directions de l'espace, est posé verticalement sur une surface plane solidaire d'une platine disposant de mouvements de rotation
- **Détecteur** : Le détecteur est constitué d'un compteur à scintillation disposé symétriquement à la source X par rapport à l'échantillon.

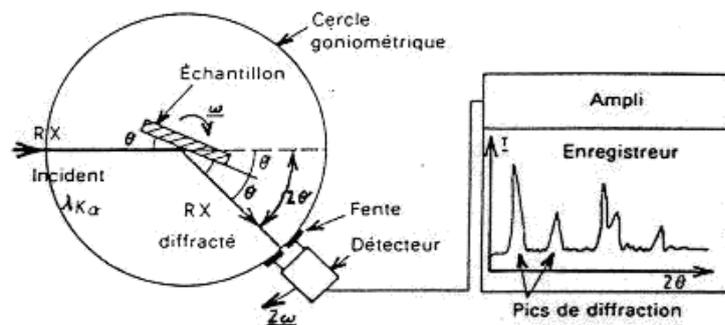


Figure II. 6. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X[17]

Nos mesures de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées avec un diffractomètre de type PANalytical Empyrean dont l'image est illustrée sur la figure II.7.



Figure II.7. Image de diffractomètre utilisé

❖ **Détermination des propriétés structurale**

- **Détermination de la taille de cristallites**

Les diffractogrammes ont été utilisés pour déterminer la taille des cristallites des différents échantillons. Nous avons utilisé la relation de Scherrer [18] :

$$\frac{0.9\lambda(\text{nm})}{\beta(\text{rad})\cos\theta} \quad (\text{II.4})$$

Ou :

- D = taille des grains.
- λ =longueur d'onde de diffraction
- β = la largeur à mi-hauteur exprime en radians
- θ_{hkl} = angle de diffraction.

- **Détermination des paramètres structuraux ($a = b$ etc)**

L'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de mailles. En effet à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance réticulaire d donnée par la formule de Bragg ci-dessous, dans notre cas il s'agit de la maille hexagonale de ZnO dont son expression est donné par la formule suivant [18].

$$d = \frac{a^2}{\sqrt[3]{(h^2+k^2+hk)+l^2} \frac{a}{c}}$$

a et c étant les paramètres de la maille élémentaire. Les formules des calculs des paramètres de mailles a et c , de son volume et de la longueur de la liaison Zn-O seront données dans le chapitre III.

II.4.2 Caractérisation chimique

❖ La spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier

Le spectre IR, extrêmement riche en informations. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les bandes d'absorption aux différentes liaisons rencontrées dans les composés.

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement infrarouge par le matériau est mesurée en fonction de l'énergie (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de 4000 à 400 cm^{-1}) [19].

Le résultat est un spectre qui donne des vibrations moléculaires distinctives qui peut être utilisée pour visualiser et identifier des échantillons organiques et inorganiques.

✓ Conditions de mesure

Cela dépend de l'échantillon à analyser. Classiquement, un échantillon solide et broyé avec du bromure de potassium (KBr), qui est transparent dans l'IR, et pressé sous forme de pastille, tandis que les liquides sont mesurés directement ou dilué avec un solvant transparent dans l'IR. L'image du spectromètre utilisé dans notre étude est présentée sur la figure II.8.



Figure II.8. Spectromètre de type IRAffinity-1 SCHIMADZU(a) et compresseur pour presser les pastilles (b).

II.4.3. Caractérisation optique

✓ La spectroscopie UV-Visible

Nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à un seul faisceau, dont le mode de fonctionnement est illustré sur la figure II.9, et nous avons tracé des courbes pour illustrer la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine UV-Visible (200-800 nm). Ces courbes peuvent être utilisées pour calculer la largeur de la bande interdite en fonction de spectre d'absorption en utilisant des méthodes simples et efficaces.

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-Visible est illustré sur la figure II.9. Pour l'analyse UV-visible nous avons utilisé un spectromètre de type Specrod Plus dont l'image est présentée sur la figure II.10.

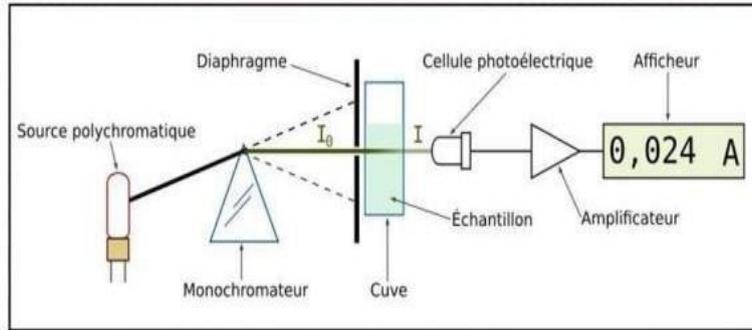


Figure II.9. Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible [20]



Figure II.10. Spectromètre UV-visible Specord 200 Plus utilisé.

II.4.4 Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Son principe de fonctionnement est simple: on excite les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'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. En pratique, l'intensité 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.

La photoluminescence peut servir à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impuretés. Dans notre travail de mémoire, nous utiliserons la photoluminescence pour mettre en évidence les niveaux quantiques provenant de l'empilement des nanostructures de ZnO pur et dopé avec Y ayant des gaps d'énergie différents.

❖ Principe de fonctionnement

La spectroscopie de photoluminescence (PL), se produit lorsque des photons émetteurs de lumière, ou photons, stimulent l'émission d'un photon à partir d'un matériau quelconque représenté sur la figure II.11 [21]. Il s'agit d'une méthode de détection des matériaux, sans contact et non destructive. La lumière est réellement focalisée sur un échantillon, où elle est absorbée et où un processus connu sous le nom de photo-excitation peut se produire. La photo-excitation fait passer un électron à un état électronique supérieur et, lorsqu'il se détend et revient à un niveau d'énergie inférieur, des photons sont libérés. L'émission de lumière ou de luminescence provoquée par ce processus est connue sous le nom de photoluminescence.

Pour l'analyse de nos échantillons nous avons utilisé un spectromètre de photoluminescence de type RF-6000 Shimadzu dont l'image est illustrée sur la figure II.12.

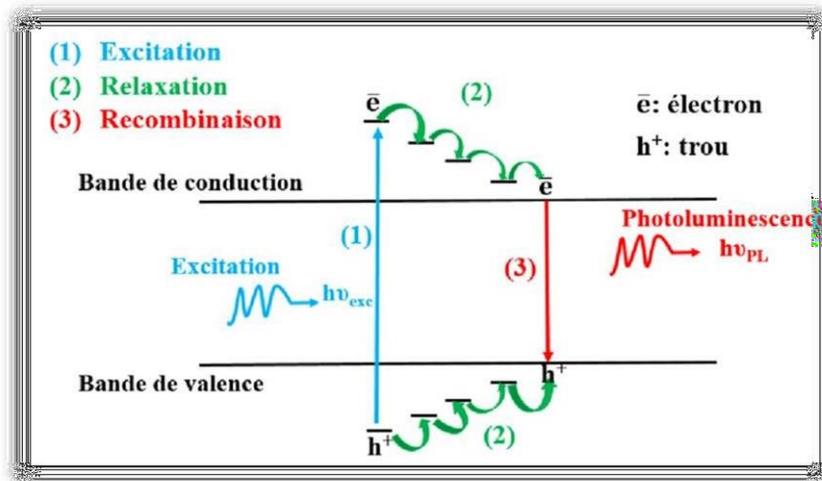


Figure II.11. Représentation schématique de principe de photoluminescence [21].



Figure II.12. Spectromètre de photoluminescence de type RF-6000 Shimadzu utilisé.

Références bibliographiques :

- [1] M. Purcia, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, R. Gavrilă, Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD), *Thin Solid Films*, 403 485, 2002.
- [2] B. P. Zhang, K. Wakatsuki, N. T. Binh, N. Usami, Y. Segawa, Optical Properties of ZnO Rods Formed by Metalorganic Chemical Vapor Deposition, *Thin Solid Films*, 449 12, 2004.
- [3] E. M Bachari, G. Baud, S. ben Amor et M. Jacquet, Structural and Optical Properties of Sputtered ZnO films, *Thin Solid Films*, V(165), page 348, 1999.
- [4] Q. P. Wang, D. H. Zhang, Z. Y. Xue, X. J. Zhang, Mechanisms of Green Emission From ZnO Films Prepared by Magnetron Sputtering, *Optical Materials*, 23-26, 2004.
- [5] S. Peulon, D. Lincot, Mechanistic Study of Cathodic Electrode Position of Zinc Oxide and Zinc Hydroxy-Chloride Films From Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solution, *Journal of The Electrochemical Society*, 145-864, 1998.
- [6] B. J. Lokhande, P. S. Patil, M. D. Uplane, Deposition of Highly Oriented ZnO Films by Spray Pyrolysis and Their Structural, Optical and Electrical Characterization, *Materials Letters*, 57- 573, 2002.
- [7] Y. Natsume, H. Sakata, Zinc Oxide Films Prepared by Sol-Gel Spin-Coating, *Materials Chemistry et Physics*, 78-170, 2002.
- [8] M. Ebelmen, Chimie sur Les Ethers Siliciques, *Compt. Rendus Acad. Sci.*, vol. 19, p. 398-400, (1844).
- [9] M. Ebelmen, Chimie sur Une Production Artificielle de Silice Diaphane, *Compt Rendus Acad. Sci.*, vol. 21, p. 502-505, 1845.
- [10] A. Bellifa, Synthèses, Caractérisations et Etude de L'acido-Basicité D'oxydes Mixtes MO_x/TiO_2 et MO_x/Al_2O_3 (M=Cr, V), Essais de Tests Catalytiques, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (Algérie), 2009.
- [11] dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf

- [12] K. Mouhli, K.Taraft, Elaboration Des Couches Minces de ZnO et de ZnO:Al par le Procédé Sol-Gel , Mémoire DEUA, Université de Bejaia (Algérie), 2010.
- [13] M. Attallah, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces D'oxyde de Silicium, Obtenues Par Voie Sol-Gel, Mémoire de Magister, Constantine (Algérie), 2010.
- [14] H. Benelmadjat, Elaboration et Caractérisation des Composites Dopés Par des Agrégats Nanométriques de Semi-Conducteurs, Mémoire de Magister, Constantine (Algérie), 2007.
- [15] K. Zhou, Elaboration et Caractérisation des Nano Poudres de ZnO par Voie Chimique Sol-Gel, Thèse de doctorat Université Med Khider Biskra (Algérie), 2014.
- [16] Pierre. Gravereau. Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres. 3rd cycle. Diffraction des rayons X par les poudres, Université Bordeaux 1, France. 2011
- [17] J.J. Rousseau, A. Gibaud Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie, 3ème éd, Dunod, Paris, 2000.
- [18] P. Scherrer, Göttinger Nachr, Determination of the Size and Internal Structure of Colloidal Particles Using X-rays, 2-98, 1918.
- [19] <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>
- [20] El-H. Benyahia, Caractérisation Structurale et Optique de Couches Minces Formées Par des Agrégats des Nanocristaux de ZnO, Université Mentouri Constantine (Algérie), 2012.
- [21] A, Yanguì, Etude des propriétés Optiques et Structurales des Matériaux Hybrides Organiques-inorganiques `à base de Plomb : Émission de Lumière Blanche, Thèse de doctorat, Université Paris Saclay, 2016.

Chapitre III

Résultats et discussions

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus des différentes caractérisations structurales et optiques des aérogels de ZnO pur et dopé avec des atomes d'yttrium (Y) avec des concentrations atomiques de 0.5 et 1% ($[Y]/[Zn]=0.005$ et 0.01). Ces aérogels sont élaborés par voie sol-gel suivie d'un séchage dans les conditions supercritiques de l'isopropanol (240 °C, 60 bars). Les produits obtenus sont alors caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie UV-Visible (absorption optique) et la spectroscopie de photoluminescence (PL). Les différentes interprétations de ces résultats sont exposées et comparées à d'autres travaux réalisés dans le domaine.

III.2. Caractérisations structurales par DRX

Cette analyse a été réalisée afin d'étudier la structure et les différentes phases cristallines des produits élaborés et de déterminer les principaux paramètres liés à la maille élémentaire des aérogels avant et après le dopage par des atomes d'yttrium (Y). Les diffractogrammes des aérogels de ZnO pur et dopé avec des atomes Y, obtenus dans la plage 2θ allant de 20 à 80 °, sont représentés sur la figure III.1. Les pics de diffraction observés sont au nombre de 11 (à savoir (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) et (202)).

Les positions angulaires de ces pics sont celles de l'oxyde de zinc (ZnO) de structure hexagonale wurtzite correspondant à la fiche standard JCPDS N° 36-1451. Les pics sont bien définis, nets et fins, ce qui témoigne de la bonne qualité cristalline des nanostructures élaborées [1]. De même, d'après les intensités de ces pics, on peut dire que la croissance des cristallites pendant leur élaboration se faisait dans toutes les directions, ce qui confirme la nature polycristalline de nos aérogels [2]. L'absence d'autres pics de diffraction propres à l'atome Y et à ses oxydes est un signe de l'incorporation des atomes Y dans le réseau du ZnO. Les diffractogrammes obtenus sont

caractérisés par 3 pics de diffraction plus importants [(100), (002) et (101)]. Ces pics sont représentés sur la figure III.2 et à travers lesquels on déterminera tous les paramètres liés à

structure de nos échantillons et étudiera aussi l'effet du dopage Y sur les principales propriétés du ZnO.

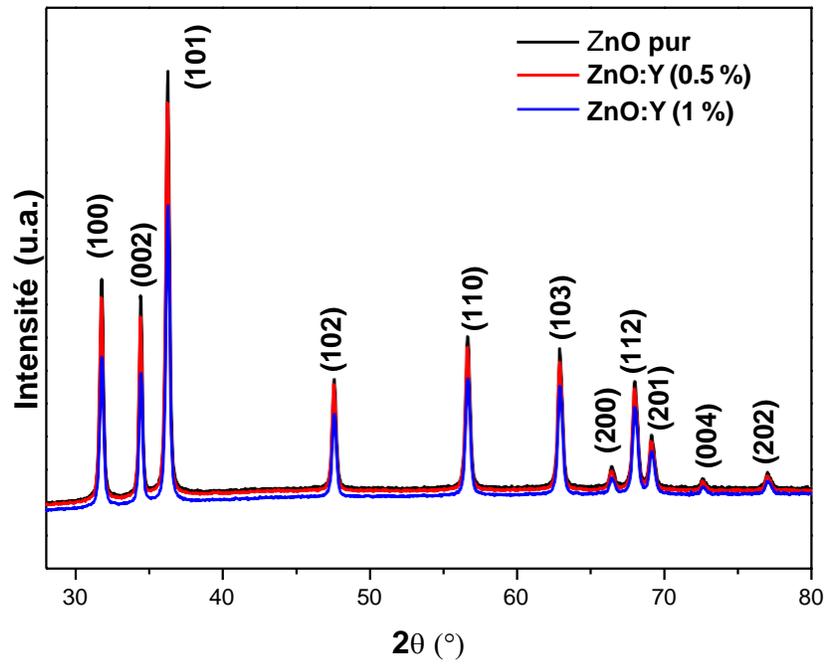


Figure III.1. Diffractogrammes des aérogels de ZnO pur et dopé Y(0.5 et 1 at.%) élaborées dans l'isopropanol supercritique

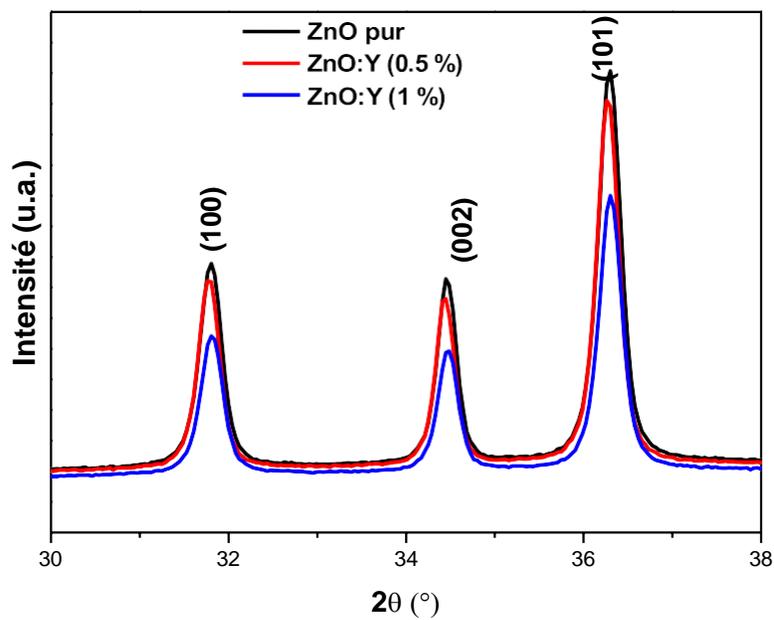


Figure III.2. Pics DRX les plus importants des aérogels de ZnO pur et dopé Y(0.5 et 1 at.%)

Sur la figure III.2 on peut constater que les pics du ZnO pur sont plus intenses que ceux du ZnO dopé Y, montrant que la qualité cristalline est détériorée après l'introduction des atomes Y dans la matrice du ZnO.

Les paramètres de la maille élémentaire de la structure anatase sont calculés à partir des pics (100) et (002)[3, 4] .

$$a = b = \lambda/\sqrt{3}\sin\theta \quad (100) \quad (III.1)$$

$$c = \lambda/\sin\theta \quad (002) \quad (III.2)$$

La taille des cristallites D est évaluée à partir des 3 pics le plus intenses [(100), (002), (101)] en utilisant la formule de Scherrer décrit dans le chapitre II:

$$D = 0.89 \frac{\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Le volume de la maille est calculé à partir de la formule [5] :

$$V = 0.866 a^2c \quad (III.3)$$

La longueur de la liaison L du Zn-O est calculée avec la formule [4]:

$$L = \sqrt{\frac{a^2}{3} + (0.5 - u)^2c^2},$$

Où, le paramètre u est égal, pour la structure wurtzite à :

$$u = \frac{c^2}{3} + 0.25 \frac{a^2}{c^2} \quad (III.4)$$

Les valeurs de ces paramètres sont calculées et répertoriés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Paramètres structuraux des aérogels élaborés.

Paramètre	a (nm)	c (nm)	D_1 (nm)	D_2 (nm)	D_3 (nm)	D_m (nm)	L (nm)	V (nm ³)
ZnO pur	0.3245	0.5186	31.6	35.6	29.8	32.3	0.2068	0.0472
ZnO:Y (0.5%)	0.3247	0.5202	32.8	35.0	30.9	32.9	0.1975	0.0475
ZnO:Y (1 %)	0.3244	0.5197	31.7	33.9	29.7	31.7	0.1974	0.0473

On constate que la taille des cristallites reste presque inchangée après l'introduction des atomes d'yttrium. Le paramètre de maille a reste presque constant par contre le paramètre c augmente puis diminue (pour le dopage 1%) en restant toujours supérieur à celui du ZnO pur. Ceci montre que les ions Y^{3+} occupent les sites de Zn^{2+} puisque le rayon ionique de l'yttrium (1.04 Å) est supérieur à celui du zinc (0.74 Å) [6]. Le volume de la maille élémentaire ainsi que la longueur de la liaison Zn-O suivent le même comportement que les paramètres de maille.

III.3. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge (FTIR)

Pour étudier les propriétés vibrationnelles de nos échantillons on utilise un spectrophotomètre infrarouge de type spectromètre de type Shimadzu IRAffinity-1. Dans la gamme de 400 à 4000 cm^{-1} . Les échantillons doivent se présenter sous forme de pastilles. Pour cela, les aérogels élaborés sont mélangés avec du KBr (bromure de potassium), qui est transparent dans le domaine IR et dont le rôle est de servir de matrice. Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. On a effectué des analyses à l'aide d'un spectromètre de type Shimadzu IRAffinity-1. Il est piloté par un micro-ordinateur et sa gamme de travail est de 4000 à 400 cm^{-1} . Les échantillons doivent se présenter sous forme de pastilles. Pour cela, les aérogels élaborés sont mélangés avec du KBr (bromure de potassium), qui est transparent dans le domaine IR et dont le rôle est de servir de matrice. Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice.

Les spectres infrarouges obtenus pour les nanostructures de ZnO pur et de ZnO dopé avec des atomes d'yttrium (Y) avec des teneurs atomiques de 0.5 et 1 % sont représentés sur la figure 3.3 et ont été réalisés dans le but de déterminer les différentes liaisons moléculaires intervenant pendant le processus d'élaboration et les effets du dopage Y sur les propriétés physico-chimiques des nanostructures synthétisées.

Toutes les bandes d'absorption observées se retrouvent dans tous les spectres enregistrés. Pour tous les échantillons, les bandes près de 3440 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation de la liaison O-H, qui indique la présence de l'ion hydroxyle (OH) dans les nanostructures de ZnO élaborées [7]. La bande à 2370 cm^{-1} est due à la vibration de la molécule CO_2 atmosphérique [2]. La très large bande observée à 1585-1656 cm^{-1} est assignée à la vibration de flexion H-O-H [8]. La bande à 1417 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation symétrique de la liaison C=O [9]. La petite bande d'absorption observée à 891 cm^{-1} est assignée à la vibration de la déformation de la liaison C-H dans le plan [10]. La vibration de la liaison C-OH est observée à 1011 cm^{-1} [8]. Toutes ces bandes sont observées pour tous les échantillons. La plus intense bande due à la vibration de la liaison Zn-O est observée à 473 cm^{-1} pour le ZnO pur et à 437 cm^{-1} pour le ZnO dopé Y [3]. On constate que le dopage diminue l'intensité de la bande d'absorption relative à la vibration de la liaison Zn-O suite probablement à la diminution du nombre de cette liaison après le dopage yttrium. De même, cette bande est décalée vers le côté des petits nombres d'onde (de 473 cm^{-1} pour le ZnO pur vers 437 cm^{-1} pour le ZnO dopé Y) suite à l'occupation des sites Zn^{2+} par les ions Y^{3+} .

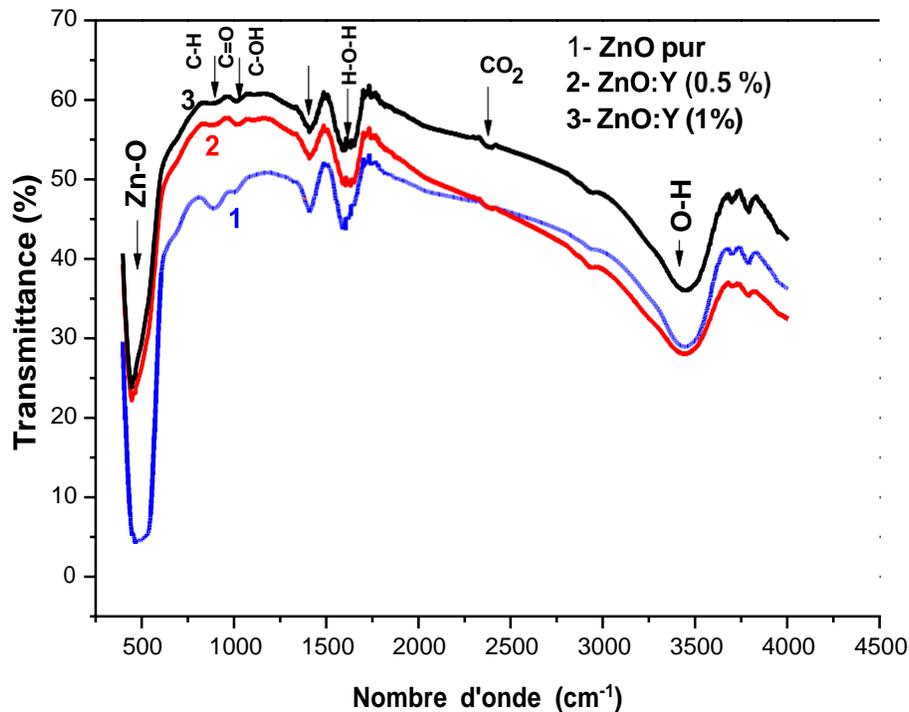


Figure III.3: Spectres infrarouge (FTIR) des nanostructures de ZnO et ZnO:Y élaborées dans l'isopropanol supercritique.

III.4. Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible (absorbance)

Les propriétés optiques des produits sont étudiées à l'aide d'un spectrophotomètre de type Specord 200 Plus. Les spectres de l'absorbance obtenus par la spectroscopie de réflexion diffuse (DRS : Diffuse reflectance spectroscopy) des nanostructures de ZnO pur et dopé Y (avec 0.5 et 1% d'atomes) élaborées dans l'isopropanol supercritique sont représentés sur la figure 3.4. Les spectres des 3 échantillons présentent une forte absorption dans le domaine UV (inférieur à 380 nm). Ce bord d'absorption (380 nm ou 3.26 eV) correspond à l'absorption fondamentale (transition bande à bande) du semi-conducteur. Après l'introduction des ions Y^{3+} dans la matrice du ZnO, on constate que la pente de l'absorbance des cristallites est légèrement décalée vers le côté des grandes longueurs d'ondes, indiquant ainsi une légère diminution du gap optique après le dopage. D'autre part, on observe une augmentation de l'absorbance après le dopage dans la région UV comme

Indiqué sur la figure III.4. Le gap optique est déterminé par la méthode indiquée dans sur la figure III.4 à partir des spectres de l'absorbance avec la formule [11] :

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

Où λ_0 est déterminée par l'intersection de la partie de l'absorbance linéaire et la constante absorbance dans le visible (horizontale). Les valeurs estimées du gap sont 3.15 eV(ZnO pur), 3.14 eV(0.5%) et 3.12 eV(1%). Cette diminution est due à la formation de niveaux énergétiques par les défauts d'impuretés (atomes Y) en dessous de la bande de conduction, ce qui fait que les électrons photogénérés tombent au niveau de ces centres donneurs que dans la bande de conduction elle-même[10].

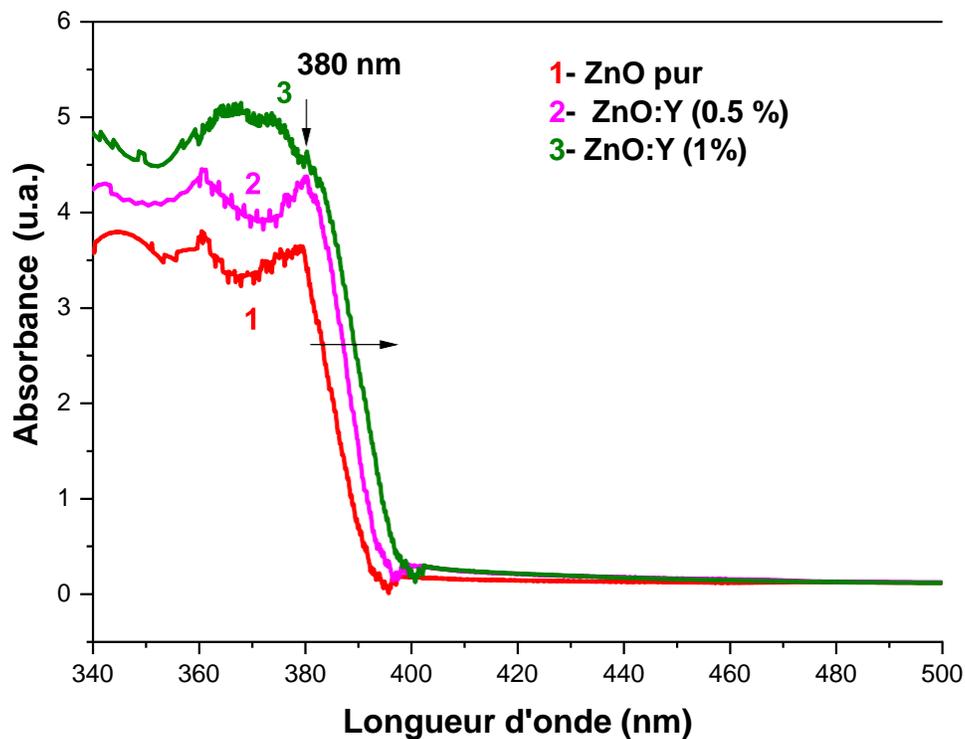


Figure III.4. Spectres UV-Visible des nanostructures de ZnO pur et dopé Y.

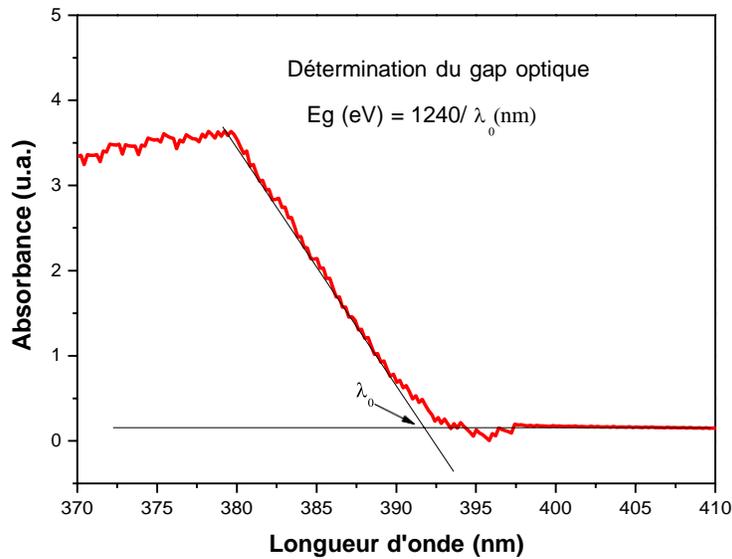


Figure III.5. Détermination de la gap optique

III.5. Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence (PL)

Les propriétés de photoluminescence ont été étudiées à l'aide d'un spectrophotomètre de type Shimadzu RF-6000 dans la gamme 360-700 nm. Les spectres d'émission des poudres élaborées ont été enregistrés à la température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation de 350 nm et sont représentés sur la figure 3.5. Tous les spectres sont caractérisés par 2 bandes d'émission: une dans

l'ultraviolet liée à l'émission bande à bande et aux excitons, et une autre, dans le visible, liée aux défauts intrinsèques et aux impuretés [12].

Les échantillons élaborés présentent une forte émission UV avec 2 importantes bandes aux voisinages de 388 nm (3.19 eV) et de 379 nm (3.27 eV). La bande à 379 nm est due à la transition des électrons de la bande de conduction vers la bande de valence et celle à 388 nm, elle est due à la transition des électrons des niveaux excitonique (qui se trouvent juste en dessous de la bande de conduction) vers la bande de valence. Les excitons forment alors dans nos échantillons une bande d'énergie excitonique de 80 meV. On constate que le dopage Y diminue l'émission UV. Ceci montre que le taux de recombinaison des paires électron-trou devient plus faible après l'introduction des atomes de Y, c'est à dire que les électrons photogénérés sont piégés aux niveaux des niveaux énergétiques créés par les défauts dans la bande interdite. D'autre part, la diminution de l'émission UV peut aussi être expliquée par des recombinaisons non radiatives, c'est à dire que l'électron retourne vers la bande de valence sans émission de photon mais de phonon (son énergie excédentaire est cédée au réseau) [13]. On constate aussi un léger décalage vers les grandes longueurs d'onde de la transition bande-à bande (légère diminution du gap optique) ce qui confirme les résultats obtenus par la spectroscopie UV-Visible. On constate aussi que le dopage avec 0.5 % donne une émission UV maximale.

En plus de cette importante émission UV, il y a dans la partie visible du spectre, la présence de petites raies d'émission à 468 nm (émission bleue) et 540 nm (émission verte) et une large bande aux alentours de 625 nm (émission rouge) [14]. Ces émissions sont dues aux défauts de structures (lacune d'oxygène, impuretés extrinsèques (Y), lacune de Zn, anti-site, position interstitielle, ...etc.). Les spectres des nanostructures dopées sont plus intenses que celui du ZnO pur dû à l'augmentation de la concentration des défauts après l'introduction d'atome Y dans le réseau du ZnO.

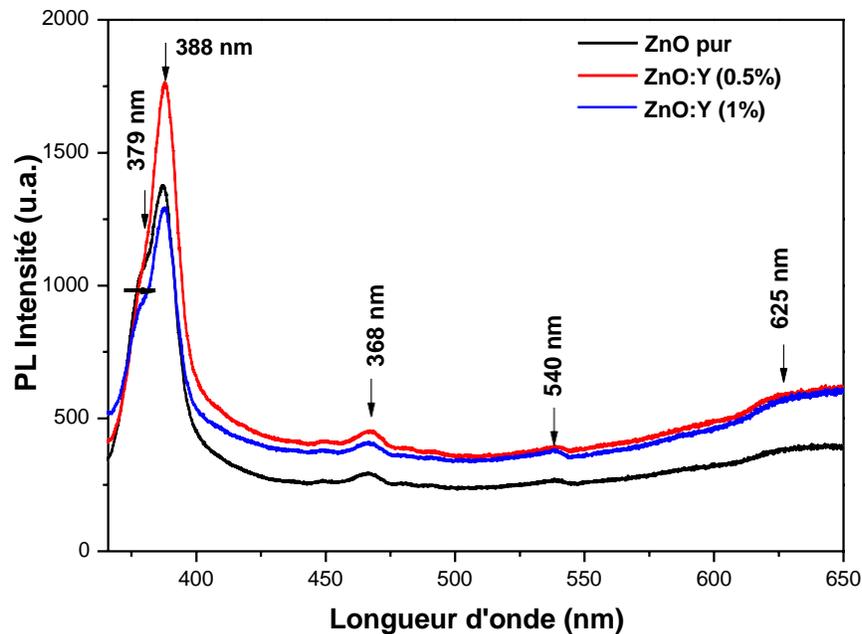


Figure. III.6. Spectres de photoluminescence des nanostructures de ZnO pur et dopé Y.

III.6. Conclusion

Des nanoparticules de ZnO pur et dopé Y (0.5 et 1 at. %) sont élaborées avec succès dans l'isopropanol supercritique. Les poudres obtenues sont caractérisées sans traitement chimique ou thermique par la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie d'absorption par réflexion diffuse (DRS) et par la spectroscopie de photoluminescence (PL). L'analyse par DRX a montré que les nanoparticules élaborées sont polycristalline de structure hexagonale wurtzite. Les paramètres de maille augmentent puis diminuent avec le dopage mais restent toujours supérieurs à ceux du ZnO pur. Le dopage Y n'a pas d'effet sur la taille des cristallites. L'analyse par DRS a montré qu'après le dopage, il y a augmentation de la capacité d'absorption des nanoparticules de ZnO et un décalage vers la région des grandes longueurs d'onde avec diminution du gap optique. Les spectres FTIR ont montré que le dopage Y diminue l'intensité des bandes liées aux vibrations de liaison Zn-O.

Les spectres de photoluminescence ont montré que le ZnO pur possède une émission maximale dans tout le domaine spectral étudié. Avec le dopage, l'intensité des émissions UV (émissions bande-à-bande et excitonique) due à la diminution du taux de recombinaison des paires photogénérés d'électron-trou. L'émission bande-à-bande est légèrement décalée vers les grandes

longueurs d'onde en présence d'ions Y^{3+} , ce qui justifie les résultats obtenus par les analyses d'absorption optique.

Références bibliographiques:

- [1] S. K. Sharma, D. S. Pamidimarri, D. Y. Kim, and J.-G. Na, "Y-doped zinc oxide (YZO) nanoflowers, microstructural analysis and test their antibacterial activity," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 53, pp. 104-110, 2015.
- [2] T. Rungsawang, S. Sujinnapram, S. Nilphai, and S. Wongrerkdee, "Influence of yttrium doping on ZnO nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of methylene blue," *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, vol. 16, 2021.
- [3] M. Meddouri, L. Hammiche, O. Slimi, D. Djouadi, and A. Chelouche, "Effect of cerium on structural and optical properties of ZnO aerogel synthesized in supercritical methanol," *Materials Science-Poland*, vol. 34, pp. 659-664, 2016.
- [4] C. S. Barrett, B. CS, and M. TB, "Structure of metals. Crystallographic methods, principles and data," 1980.
- [5] D. Djouadi, M. Meddouri, and A. Chelouche, "Structural and optical characterizations of ZnO aerogel nanopowder synthesized from zinc acetate ethanolic solution," *Optical Materials*, vol. 37, pp. 567-571, 2014.
- [6] V. Adimule, M. Revaigh, and H. Adarsha, "Synthesis and fabrication of y-doped ZnO nanoparticles and their application as a gas sensor for the detection of ammonia," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 29, pp. 4586-4596, 2020.
- [7] O. Bazta, A. Urbieta, J. Piqueras, P. Fernández, M. Addou, J. Calvino, and A. Hungría, "Influence of yttrium doping on the structural, morphological and optical properties of nanostructured ZnO thin films grown by spray pyrolysis," *Ceramics International*, vol. 45, pp. 6842-6852, 2019.
- [8] I. Ben Elkamel, N. Hamdaoui, A. Mezni, R. Ajjel, and L. Beji, "Synthesis and characterization of Cu doped ZnO nanoparticles for stable and fast response UV photodetector at low noise current," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, pp. 9444-9454, 2019.
- [9] F. Berrekhis, Y. Roques, L. Aries, and M. Hajjaji, "Electrodeposition of casein coatings on zinc alloy," *Progress in organic coatings*, vol. 31, pp. 341-345, 1997.
- [10] S. Johnkennadyvethanathan, R. Aboorvakani, and K. Madhu, "Yttrium doped ZnO nanoparticles towards corrosion protection epoxy nanocomposite coatings in neutral and acidic medium," 2022.

- [11] F. Mouzaia, D. Djouadi, A. Chelouche, L. Hammiche, and T. Touam, "Particularities of pure and Al-doped ZnO nanostructures aerogels elaborated in supercritical isopropanol," *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, vol. 27, pp. 423-430, 2020.
- [12] C.-Y. Kung, S.-L. Young, H.-Z. Chen, M.-C. Kao, L. Horng, Y.-T. Shih, C.-C. Lin, T.-T. Lin, and C.-J. Ou, "Influence of Y-doped induced defects on the optical and magnetic properties of ZnO nanorod arrays prepared by low-temperature hydrothermal process," *Nanoscale research letters*, vol. 7, pp. 1-6, 2012.
- [13] T. M. Hammad, J. K. Salem, and R. G. Harrison, "Synthesis, characterization, and optical properties of Y-doped ZnO nanoparticles," *Nano*, vol. 4, pp. 225-232, 2009.
- [14] M. Shatalov, A. Musin, M. Zinigrad, S. Rubtsov, A. Kosenko, and V. Danchuk, "Impact of ultralow yttrium concentration on formation, morphology and optical properties of DC magnetron co-sputtered yttrium-doped ZnO films," *Applied Surface Science Advances*, vol. 6, p. 100127, 2021.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce mémoire est une contribution à l'amélioration des propriétés structurales et optiques des nanostructures de ZnO élaboré par sol-gel suivi d'un séchage dans les conditions supercritiques de l'isopropanol en introduisant par la méthode de dopage des ions de la terre rare yttrium dans le réseau du ce semi-conducteur. Les nanostructures de ZnO ont été élaborées avec l'acétate de zinc dihydraté (source d'ions Zn^{2+}), méthanol et acide acétique (solvants), yttrium solide (source d'ions Y^{3+}) et l'isopropanol (comme solvant supercritique). Les nanopoudres élaborées ont été caractérisées sans traitement thermique par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et les spectroscopies UV-Visible (absorption par réflexion diffuse) et de photoluminescence (PL).

Les résultats DRX ont montré que les produits élaborés sont du ZnO polycristalline de structure hexagonale de type wurtzite sans aucune phase secondaire associée aux atomes d'yttrium ou à ses oxydes. Le dopage Y détériore légèrement la qualité des cristaux et les ions Y^{3+} substituent Zn^{2+} au sein de la matrice du ZnO. La taille moyenne des cristallites est indépendante de la teneur en élément dopant.

La caractérisation spectroscopique par IR a confirmé la formation du semi-conducteur ZnO et a montré que le dopage Y diminue l'intensité de la bande d'absorption liée à la vibration de la liaison Zn-O et la décale vers le côté des petits nombres d'onde suite à l'occupation des sites Zn^{2+} par Y^{3+} .

Les spectres de l'absorbance ont montré que le dopage Y amplifie l'intensité des bandes et les décale vers le rouge, indiquant une petite diminution du gap optique suite à la formation en dessous de la bande de conduction de niveaux énergétiques liés à l'élément dopant Y.

Les spectres de photoluminescence ont montré que le ZnO pur possède une émission maximale dans tout le domaine spectral étudié. Avec le dopage, l'intensité des émissions UV (émissions bande-à-bande et excitonique) due à la diminution du taux de recombinaison des paires photogénérés d'électron-trou. L'émission bande-à-bande est légèrement décalée vers les grandes longueurs d'onde en présence d'ions Y^{3+} , ce qui justifie les résultats obtenus par les analyses d'absorption optique. De même le dopage Y augmente la concentration en défauts intrinsèques (lacunes d'oxygène, zinc interstitiel, anti-sites, etc), extrinsèques (élément Y) dans les structures du ZnO qui est justifiée par l'amplification des spectres PL dans le visible.

Résumé

Dans cette étude, des nanostructures d'aérogel de ZnO pur et dopé à l'yttrium (Y) avec deux différentes concentrations de dopant Y (0.5 et 1 at.%) ont été synthétisées avec succès par la méthode sol-gel modifiée associée à un séchage dans les conditions supercritiques de l'isopropanol. Les caractérisations des échantillons obtenus ont été examinées par diffraction des rayons X (DRX), FTIR, les spectroscopies UV-Visible et de photoluminescence. Les résultats DRX montrent que tous les échantillons élaborés ont une structure hexagonale wurtzite de ZnO polycristalline de phase unique et dans laquelle les ions Y^{3+} occupent les sites Zn^{2+} . Les spectres FTIR ont confirmé la formation du ZnO dont la bande d'absorption liée à la liaison Zn-O est décalée vers les petits nombres d'onde après l'introduction des ions Y^{3+} . L'analyse UV-Vis montre que le dopage Y amplifie l'absorbance des nanostructures de ZnO et la décale vers le rouge (diminution du gap). Les spectres PL ont montré que le ZnO : Y (0.5%) possède une émission maximale dans tout le domaine spectral étudié. L'émission UV augmente pour le dopage de 0.5% suite à l'augmentation du taux de recombinaison des paires photogénérées d'électron-trou. Le dopage Y génère des défauts supplémentaires et fait augmenter l'émission visible.

Mots clés : nanostructures, aérogel, dopage, ZnO, Yttrium

Abstract

In this study, pure and Y-doped ZnO aerogel nanostructures with different Y concentrations (0.5 and 1 at. %) were successfully synthesized by a modified sol-gel method associated with drying under supercritical conditions of isopropanol. The characterizations of the elaborated products were examined by X-ray diffraction (XRD), FTIR, UV-Visible and photoluminescence spectroscopy. The XRD results show that all the elaborated samples have a single-phase polycrystalline ZnO with hexagonal wurtzite structure in which Y^{3+} ions occupy Zn^{2+} sites. FTIR spectra confirmed the formation of ZnO whose absorption band assigned to Zn-O bond is shifted towards small wavenumbers after the introduction of Y^{3+} ions. The UV-Vis analysis shows that Y doping amplifies the absorbance of ZnO nanostructures with a little red-shift (reduction of the gap). The PL spectra showed that the ZnO: Y (0.5%) has a maximum emission in the entire studied spectral range. The UV emission increases for the 0.5% doping due to the increase in the recombination rate of the photogenerated electron-hole pairs. Y doping generates additional defects and increases the visible emission.

Key words: nanostructures, aerogel, doping, ZnO, Yttrium