République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA - Bejaïa
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

- *Tebbal Ahlam*
- *Boutadjine Nihad*

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

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Effet du dopage Néodyme sur les propriétés des nanostructures de ZnO élaborées dans l'isopropanol supercritique

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	**Département d'affiliation**	**Qualité**
		Président
Mme TOUATI Djahida	Science Exacte	Examinateur
Mme AIT AHMED Nadia	Science Exacte	Examinateur
DJOUADI Djamel	Technologie	Encadreur

2020-2021

Remerciements

Au terme de ce travail, louange à l'unique Dieu le miséricordieux, la lumière des cieux et de la terre qui montré la voie du savoir et qui nous a donné la force nécessaire et la volonté pour finaliser ce modeste mémoire.

Avant tout nous tenons à remercier chaleureusement l'Université d'Abderrahmane. Mira de Bejaïa.

Nous tenons à remercier très vivement notre encadreur ***Mr D.DJOUADI*** *qui a voulu diriger ce travail. Nous le remercions pour toute la confiance qu'il a su nous apporter, et pour la patience et pour ses encouragements dont il a fait preuve à notre égard. Ses conseils et remarques constructives nous ont permis d'améliorer grandement la qualité de notre travail.*

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

Merci à toutes et à tous.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

Ames très chers parents qui m'ont tout donné.

Qui ont toujours été là pour moi, et

A mes adorables sœurs : Ilham ; Hanane;

Wassila ;

Mounira et Arem.

Et mes frères : Nassim ; Mounir, sa femme Amel

et son fils Mohamed.

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

A tous les gens qui nous ont qui m'ont donné un

adorable modèle de labeur et de persévérance

qui m'ont aidé pour accomplir ce travail.

Ahlam

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents qui ont toujours été présents lorsque j'en ai eu besoin. Vous m'avez toujours encouragé et soutenu dans mes choix, et c'est à vous que je dois ma réussite de ces années d'études.

A mes adorables frères : Ahmed ; Oussama.

A ma chère sœur Rania.

A ma belle-cousine Sameh.

A la personne la plus précieuse dans ma vie.

A tous mes amis.

A tous ces intervenants, je présente mes remerciements mon respect et ma gratitude.

Nihad

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale …… 1

Chapitre I : Oxyde de zin :Propriété et application

1.1. Introduction …… 4

I.2.Propriétés générales du ZnO …… 5

I.2.1.Propriétés cristallographique de ZnO …… 5

I.2.2 Propriétés électronique du ZnO. …… 7

I.2.3.Propriétés électriques du ZnO …… 8

I.2.4 Propriétés piézoélectriques du ZnO …… 9

I.2.5 Propriétés optiques et luminescence du ZnO …… 9

I.2.6 Propriétés catalytiques du ZnO …… 10

I.2.7 Propriétés mécaniques du ZnO …… 10

I.3 Dopage de ZnO …… 10

I.3.I Dopage de type n et p …… 11

I.4 Caractérisations de Néodyme …… 12

I.5 Les applications de ZnO …… 14

I.6-Conclusion …… 15

Référence …… 18

Chapitre II : Méthode d'élaboration de l'oxyde de zinc et techniques de caractérisations

II.1Introduction …… 20

II.2. Les méthodes d'élaboration de ZnO …… 20

II.2.1.Méthodes physiques …… 21

II.2.2.Méthodes chimiques …… 22

II.2.3. Procédé Sol-Gel …… 22

II.2.3.1. Etapes réactionnelles du sol-gel …… 22

II.2.3.2.Les Applications de sol-gel …… 24

II.2.3.3. Avantages de sol-gel …… 25

II.2.3.4. Inconvénients de la méthode sol-gel …… 25

II.2.4. Les changes supercritiques …… 25

II.3. Elaboration des aérogels de ZnO pur et ZnO : Nd …… 26

II.3.1 Préparation d'oxyde de Zinc pur …… 27

II.3.2. Préparation de ZnO dopé Néodyme dans l'isopropanol supercritique …… 28

III.3.3. Auto clave utilisé …… 30

II.4.Techniques de caractérisation des aérogels de ZnO …… 31

II.4.1 Caractérisation par DRX…… 31
II.4.2 Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence…… 35
II.4.3. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible…… 36
II.4.4. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge IR…… 37
II.5. Conclusion…… 40
Références……42

Chapitre III : Résultat et discussion
III.1 Introduction……44
III.2. Diffractométrie des rayons X ……44
III.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR ou ATR) ……46
III.4.Spectroscopie UV-Visible (Absorption optique)……47
III.5. Spectroscopie de photoluminescence……49
III.6.Conclusion……52
Références……53
Conclusion Générale…… 54
Résumé

LISTE DES FIGURES

Figure.I.1: Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) et synthétique (par la méthode hydrothermale) (c)..... *4*

Figure.I.2: Maille primitive de la phase würtzite du ZnO *6*

Figure.I.3: Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence). *8*

Figure.I.4: *Cristal de germanium dopé avec de l'arsenic* *11*

Figure.I.5:Cristal de germanium dopé à l'indium. *11*

Figure.II.1: Schéma général de la chaine d'élaboration d'un aérogel des silices……..*23*

Figure.II.2:Schématisation des étapes de formation Sol-gel…….....*24*

Figure.II.3:Illustration schématique des étapes du séchage supercritique……*26*

Figure.II.4:Préparation de la solution et agitation magnétique…….....*28*

Figure.II.5:Versement de l'isopropanol dans l'autoclave et aérogel obtenu…….*28*

Figure.II.6:Variation des paramètres Pet T dans l'autoclave T=f(t), P=f(T) et P=f(T)……*29*

Figure.II.7:préparation de la solution et agitation magnétique pour l'élaboration du ZnO : Nd… …….*30*

Figure.II.8:Figure.II.8: Image de l'autoclave utilisé…….….*31*

Figure.II.9:Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d…….....*32*

Figure.II.10:Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayon X…….*33*

Figure.II.11: Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction.....*34*

Figure.II.12: Principe de la spectroscopie de photoluminescence(PL). *36*

Figure.II.13: Principe de spectroscopie UV-Visible.....*37*

Figure.II.14: Schéma du principe du spectromètre Infrarouge. *38*

Figure.II.15: Les différentes zones du spectre infrarouge …….*39*

Figure.II.16:Image du spectrophotomètre infrarouge (ATR) utilisé…….*39*

Figure.III.1: Diffractogrammes des rayons X des aérogels de ZnO et ZnO : Nd élaborés dans l'isopropanol supercritique. *45*

Figure.III.2: Les plus importants pics de diffraction des aérogels de ZnO et ZnO :Nd élaborés dans l'isopropanol supercritique. *45*

Figure.III.3: Spectres ATR des aérogels de ZnO et ZnO : Nd élaborés dans l'isopropanol supercritique. En insertion un zoom sur la bande d'absorption de la liaison Zn-O. *47*

Figure.III.4:Spectre UV-Visible des aérogels de ZnO et ZnO : Nd élaborés dans l'isopropanol supercritique. *48*
Figure.III.5:Calcul du gap optique à partir des spectres UV-Visible. *49*
Figure.III.6: Spectre de photoluminescence des aérogels de ZnO et ZnO : Nd élaborés dans l'isopropanol supercritique. *50*
Figure.III.7: Déconvolution des spectres de photoluminescence dans la région UV. *51*

LISTE DES TABLEAUX

Tableau.I. 1 : *Les paramètres électriques du cristal de wurtzite ZnO.* 9
Tableau.I. 2 : *Propriétés générales de Néodyme.* 13
***Tableau I. 3* :** *Applications actuelles du matériau ZnO.* 14
Tableau.II. 1 : *Propriétés physico-chimique des différents produits utilisés.* 27
Tableau.II. 2 : *Evolutions de T et P en fonction du temps.* 29
Tableau.III. 1 : *Paramètres structuraux des aérogels élaborés.* 46

Introduction générale

Les oxydes transparents et conducteurs sont des matériaux qui trouvent des applications technologiques dans de nombreux domaines. L'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats idéaux pour des applications en optoélectronique [1].

L'oxyde de zinc (ZnO) présente des propriétés très intéressantes. A l'état naturel, il est de couleur rouge rubis et se trouve abondamment dans les minerais, tandis que celui préparé artificiellement est incolore ou blanc. Les propriétés de ZnO naturel sont connues depuis longtemps. Grâce à ces propriétés semi-conductrices, piézo-électriques et optiques, l'oxyde de zinc occupe une place importante dans l'industrie : il peut être utilisé comme détecteur de pression, dans la catalyse et la fabrication de produits pharmaceutiques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres et dans la fabrication des varistances. Il possède un gap très large (3,37 eV) et une grande énergie de liaison d'excitons ($60meV$) à température ambiante [2].

Toutes ces caractéristiques sont liées à la structure, la taille, la morphologie et les défauts des cristallites qui sont largement déterminés par la méthode et le procédé de leur élaboration.

Les méthodes utilisées pour l'élaboration de ZnO sont très différentes et classées en deux grandes familles : les méthodes physiques (Pulvérisation cathodique, pulvérisation ionique, ablation laser) et les méthodes chimiques (Spray pyrolyse, chimie douce, sol-gel) [3]. Le ZnO peut être obtenu sous forme massive (monolithique), couches minces et poudres micro-ou nanocristallines.

Les propriétés optiques et électroniques des nanoparticules de ZnO possédant une bonne qualité cristalline sont directement liées à la qualité des nanostructures, qui sont, à leur tour, très dépendantes de la méthode de leur élaboration.

Parmi les méthodes mises en œuvre à ce jour, le procédé sol-gel associé au séchage supercritique, est une méthode particulièrement adaptée à la synthèse de nanostructures homogènes, de bonnes qualités cristallines et possédantes des performances spécifiques [4].

Le but de notre travail est de synthétiser des nanostructures d'aérogels de ZnO pur et dopé aux atomes de néodyme (Nd) par le procédé sol-gel suivi d'un séchage dans les conditions supercritiques de l'isopropanol. La teneur en Nd dans les poudres d'aérogel de ZnO est fixée à 0.5% et 1% (proportions atomiques). Ensuite, ces poudres obtenues seront caractérisées sans traitements ultérieurs (chimique ou thermique) par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (ATR), la spectroscopie UV-Visible (absorption optique) et la spectroscopie de photoluminescence (PL). Ce mémoire est composé d'une introduction générale, de trois chapitres et d'une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique sur le ZnO (description des propriétés structurelles, électroniques et optiques et leurs applications dans différents domaines).

Le deuxième chapitre est réservé à la description des différentes méthodes d'élaboration de poudres de ZnO , notamment le procédé sol-gel associé au séchage supercritique. Le protocole expérimental suivi pour préparer les poudres d'aérogel est également décrit. Aussi, on y trouve les différentes techniques utilisées pour caractériser nos échantillons comme la DRX, l'absorption optique, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie de luminescence.

Dans le troisième chapitre on présente les différents résultats obtenus avec des discussions et des interprétations.

Enfin, nous terminons nôtre mémoire par une conclusion générale dans laquelle sont présentés les résultats obtenus.

Références

[1] Mr. S. Benramache, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, thèse doctorat, Université Mohamed khidar-Biskra, 2 (2012).

[2] V. G. Solovyev, S. G. Romanov, C. M. S. Torrees, J. of appl. phys. 1205-1210 (2003).

[3] A. Taabouche, Etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique. Thèse de doctorat sciences en physique. Université Mentouri-Constantine, 1 (2015).

[4] S. Hamrit, Optimisation des dépôts sur des substrats flexibles d'oxydes transparents conducteurs nanostructurés à base de ZnO, Thèse doctorat, Université Mohamed Seddik Ben Yahia-Jijel, 3 (2017).

Chapitre I

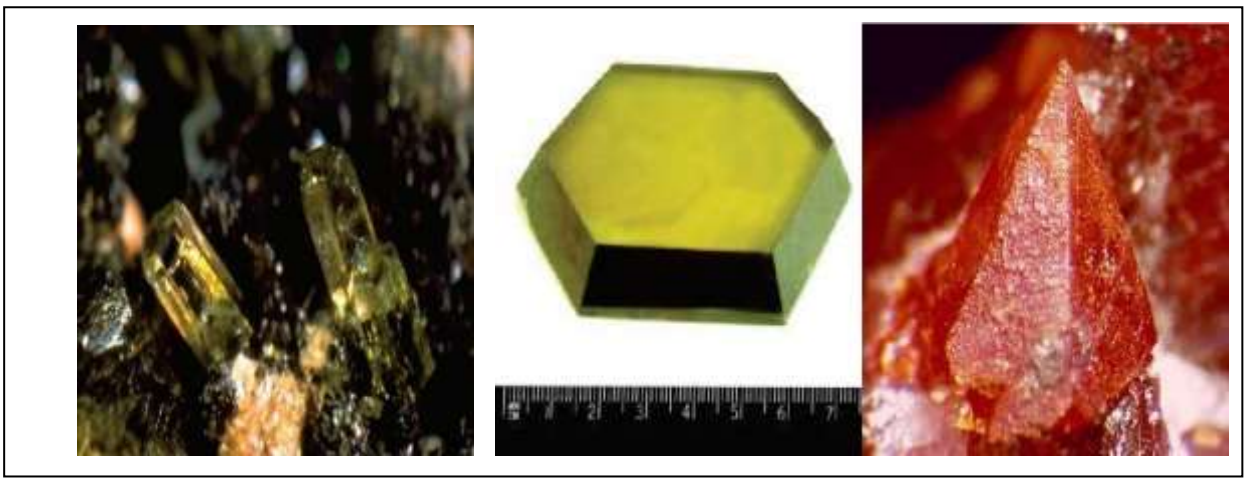
Oxyde de zinc : Propriétés et applications

I.1 Introduction

Durant ces dernières décennies, les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) ont suscité un grand intérêt, comme oxydes transparents conducteurs. Ceci est dû au compromis entre ses propriétés optiques et électriques, sa stabilités thermique et chimique très élevée, son non toxicité ainsi que son abondance dans la nature.

Le ZnO est un matériau semi-conducteur à gap direct et possède une large bande interdite (3,37 eV à 300K) et [1]. Il est actuellement l'un des matériaux les plus étudiés grâce à son vaste potentiel d'applications. Le ZnO est un matériau dont l'utilisation s'est accrue dans plusieurs domaines d'applications tels que les transducteurs piézo-électriques, les guides d'onde optique, l'optique acoustique, les diodes électroluminescentes (LEDs), les cellules photovoltaïques et les électrodes transparentes (cellules solaires), ainsi que dans le domaine médical (blocage des rayons UV dans les crèmes dermatologiques)[2]. Ceci justifie la diversité des méthodes d'élaboration utilisées pour l'obtention de ce matériau, ainsi que l'effort considérable déployé à l'étude de ce matériau tant sur le plan fondamental que sur le plan application technologique.

Le ZnO est aussi un semi-conducteur transparent dans le visible et dans le proche infrarouge [3]. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristalline possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Dans ce qui suit, nous détaillons l'ensemble des propriétés et des applications de cet oxyde qui est considéré comme l'un des rares matériaux multifonctionnels.



[a] [b] [c]

Figure I.1 : *Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a, b) etsynthétique (par la méthode hydrothermale) (c)* [4].

I.2. Propriétés générales du ZnO

I.2.1. Propriétés cristallographiques du ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de groupe II-VI qui cristallise dans une structure hexagonale compacte (HC) de type wurtzite (figure I.2) appartenant au groupe d'espace $P6_3$ mc [5]. Il est fortement ionique : un cation de zinc (Zn) est lié à quatre anions d'oxygène (O) dans une configuration tétragonale. Cette coordination tétraédrique est une liaison de type covalente sp^3. La stabilité de la structure würtzite dépend du rayon ionique de l'anion et de celui de cation. Elle est obtenue quand les anions sont tangents à la fois entre eux et à l'ion central (cation). Si le rayon de l'anion augmente au-delà de cette limite ou le rayon de cation est très petit, les anions se repoussent et ne sont plus en contact avec le cation central, l'énergie potentielle augmente et le système devient instable. L'origine de cette condition provient des considérations suivantes : pour la structure hexagonale compacte (H.C) on a :

$$R^+ + R^- = 3c/8$$

$$c = 2a\sqrt{2}/3$$

Et

$$2R^- \leq a$$

D'où

$$\sqrt{3}/2 - 1 \leq R^+/R^- \Longrightarrow 0.224 \leq R^+/R^-$$

Comme la structure H.C dérive de la structure cubique à faces centrées (CFC), on a :

$$\sqrt{2} - 1 \geq R^+/R^- \Rightarrow 0.414 \geq R^+/R^-$$

Alors le domaine de stabilité d'un site tétraédrique est donné par :

$$0.224 \leq R^+/R^- \leq 0.414$$

Où R^+ et R^- désignent respectivement le rayon de cation et celui de l'anion [6].

D'après Shannon [7] le rayon ionique de Zn^{2+} dans un site tétraédrique est d'environ 0.60 Å, et celui de O^{2-} est d'environ 1.38 Å. Les paramètres de la maille de ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont : a = 3.249Å et c =5.2042Å, avec un rapport de c/a = 1.601 qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a = \sqrt{(8/3)} = 1.633$) [8].

Les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayons 0.95Å [10]. Le ZnO a différents types de structures cristallines, c'est-à-dire le sel gemme NaCl, la blende de zinc et la wurtzite [11]. L'atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux coins d'un tétraèdre, et vice versa. Dans le cristal de ZnO, les plans contenant les ions Zn^{2+} et O^{2-} se forment alternativement le long de l'axe c (la direction [0001]). La structure zinc-blende du ZnO est stabilisée par croissance sur substrats cubiques uniquement, alors que la structure sel gemme peut être obtenue à relativement hautes pressions. La structure cristalline de la wurtzite représente la phase la plus couramment observée dans les films minces et les nanostructures de ZnO. Une illustration schématique de la structure wurtzite ZnO est présentée sur la figure I.2.

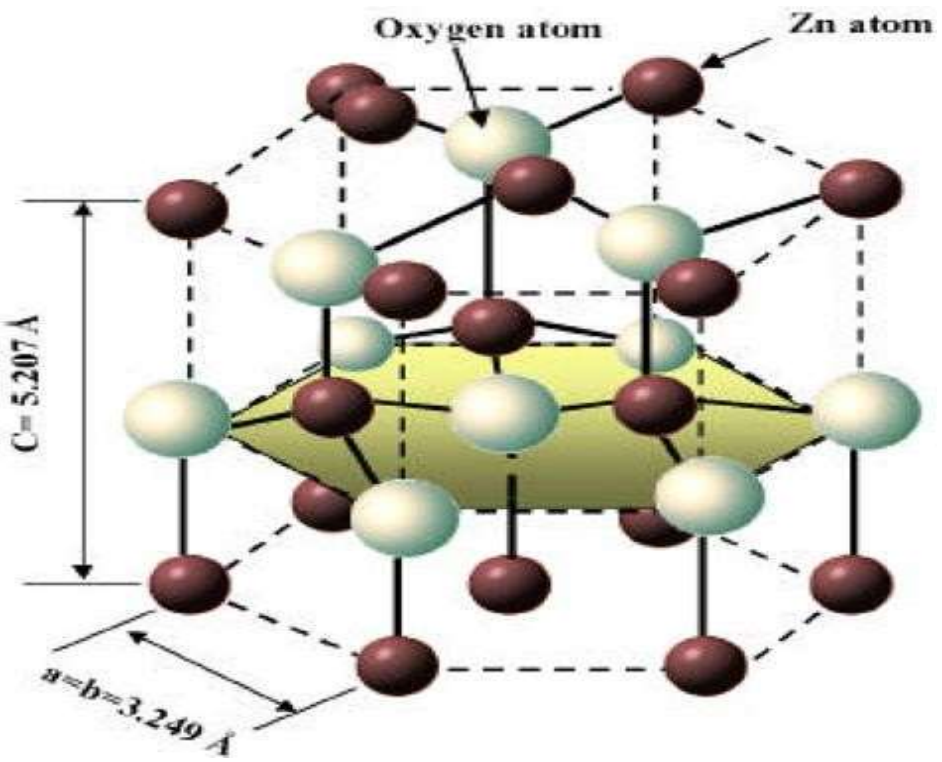


Figure I.2: *Maille primitive de la phase würtzite du ZnO [9].*

I.2.1 Propriétés électroniques du ZnO

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré de type n possédant une grande conductivité électrique lorsqu'il est en couches minces. L'importante conductivité des couches de ZnO pur est due à la forte concentration en porteurs de charge (électrons) étant donné que la mobilité des électrons est considérablement plus faible dans les couches minces (2D) que dans le volume (3D) du même matériau [12]. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (ou défauts dans la structure).

O : $1s^2 2s^2 2p^4$

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

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Donc, pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ses deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbitale 2p pleine à 6 électrons.

La réaction de formation de ZnO est la suivante :

$$Zn^{++} + 2e^{-} + 1/2O_2 \rightarrow ZnO$$

La figure I.3 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Dans cette structure il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et le plus bas de la bande de conduction a une forte contribution des états 4s du zinc.

Cette figure indique que c'est un semi-conducteur à gap direct vu que le minimum de la bande de conduction (BC) et le maximum de la bande de valence (BV) sont situés au même point Γ. Quant à ces propriétés de conduction, le ZnO stœchiométrique est isolant mais il devient dégénéré de type n suite à la présence de défauts systématiques comme les lacunes d'oxygène et les atomes de zinc en position interstitielle. Le gap à température ambiante du ZnO a une valeur de 3.37 eV [13].

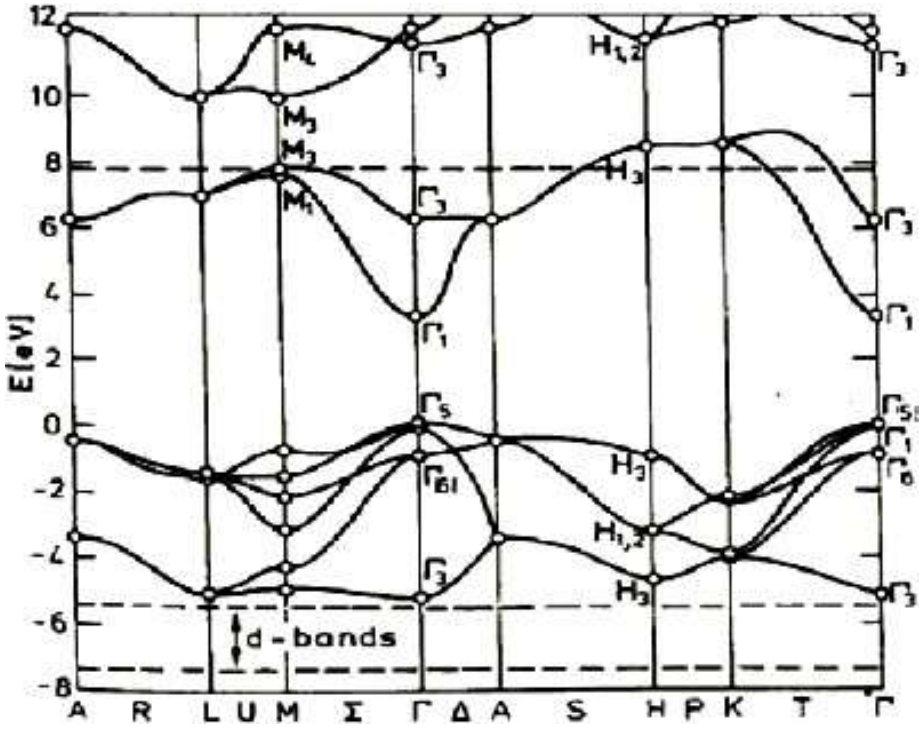


Figure I.3: *Structure de bande du ZnO (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence) [13].*

I.2.2 Propriétés électriques du ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe $A^{II}B^{II}$ qui présente un grand exciton Énergie 60 meV à température ambiante [14]. Avec une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [15]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [16,17]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage:

- soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [18] :
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F, Cl).

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm^3), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de$10^{-4}\ \Omega.cm$) [19].

Une conductivité élevée (> $5.10^3\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$) Est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [20].

Le tableau.I.1 : résume quelques propriétés électriques de ZnO :

Tableau.I.1: *Les paramètres électriques du cristal de wurtzite ZnO [21].*

Nature de la bande interdite	**directe**
Largeur de la bande interdite à 300K	3.4 ±0.02 (eV)
Type de conductivité	n ou p
Masse effective des électrons	0 .28m_0
Masse effective des trous	0.6m_0
Densité d'états dans BC	3.71 10^{18} cm^{-3}
Densité d'états dans BV	1.16 $10^{19}cm^{-3}$
Résistivité maximale	$10^{6}\Omega$.cm
Résistivité minimale	$10^{-1}\Omega$.cm

I.2.3 Propriétés piézoélectriques du ZnO

L'effet piézoélectrique d'un matériau est directement lié à la nature de sa structure cristalline. L'oxyde de zinc est composé d'atomes de zinc et d'atomes d'oxygène, formant un tétraèdre non centrosymétrique ; cela entraînera le déplacement du centre de charge pendant l'application d'une force extérieure, le début du moment dipolaire. Cette polarisation signifie l'existence d'une différence de potentiels entre les surfaces. Cette propriété permet la génération de matière par le transfert d'ions lors de l'application d'un champ électrique [22]. Le constant diélectrique relatif du ZnO est de 8.75, ce qui lui affère une piézoélectricité élevée [23].

I.2.4 Propriétés optiques et luminescence du ZnO

L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un indice de réfraction égal à 2. Il fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra-violets [24]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes conducteurs transparents (TCO). Lorsqu'il est dopé avec une très faible teneur en élément dopant, le ZnO peut être utilisé en luminescence [25]. Les propriétés optiques de ZnO ont été expliquées sur la base des interactions entres porteurs de charges libres et les phonons (vibration du réseau), entre excitons

et phonons et entre les différents excitons dans le ZnO [26]. Une autre propriété très importante du ZnO est sa forte liaison excitonique qui est de l'ordre de 60 MeV [27].

L'indice de réfraction de ZnO en couche mince varie entre 1,90 et 2,20 [28]. Sous l'action d'un faisceau à haute énergie ($E \geq 3,4$ eV) ou d'un bombardement des électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Les propriétés optiques du film dépendent en grande partie de la méthode de préparation, de la qualité de la couche, du traitement thermique appliqué, et du type et la concentration du dopant.

I.2.5 Propriétés catalytiques et chimiques de ZnO

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S, CO_2, H_2, CH_4) [29]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. Les couches minces de ZnO ont également été utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [30].

Des travaux récents ont étudié une nouvelle forme de ZnO qui peut être utilisée comme catalyseur ou capteur avec de bonnes propriétés chimiques [31]. Ces propriétés catalytiques dépendent de la qualité du réseau cristallin et de l'énergie de surface des cristallites (de la taille des cristallites).

I.2.6 Propriétés mécaniques du ZnO

Le ZnO est un matériau relativement mou avec une dureté Mohs d'environ 4,5. Son constant élastique est inférieur à celui du GaN et des autres semi-conducteurs III-V. La capacité calorifique, la conductivité thermique élevée, la faible dilatation thermique et la température de fusion élevée du ZnO sont bénéfiques pour la céramique.

Parmi les semi-conducteurs liés tétraédriques, le ZnO a le tenseur piézoélectrique le plus élevé comparable à GaN et AlN. Cette caractéristique en fait un matériau important pour de nombreuses applications piézoélectriques, qui nécessitent un couplage électromécanique important [32].

I.3 Dopage de ZnO

Le dopage de ZnO est nécessaire pour ses applications dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans d'affichages, les détecteurs de gaz et les cellules solaires

photovoltaïques. Le dopage peut être utilisé pour obtenir des propriétés électriques désirées (type n ou type p), des propriétés optiques bien définies (dopage avec les éléments terre rare comme Yb, Tm, Nd, etc.), ou des propriétés magnétiques (dopage avec Cu, Fe, Co, etc.)

I.3.I Dopage de type n et p

Le dopage est réalisé par l'introduction d'impuretés dans le cristal d'un semi-conducteur dans le but d'augmenter le nombre de porteurs libres. Cette insertion est réalisée par diffusion ou par transmutation. Il existe deux types de dopage :

- Le dopage de **type n** : qui consiste à insérer des atomes de type donneur d'électrons afin d'obtenir une plus forte densité d'électrons libres, qui sont négativement chargés [33]. Un exemple de semi- conducteur dopé de type n est illustré sur la figure I.4.

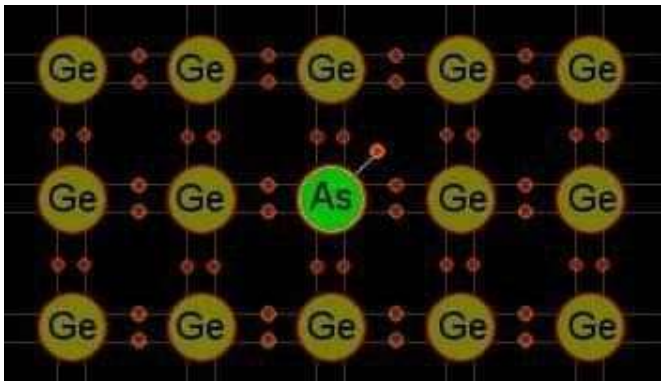


***Figure I.4*:** *cristal de germanium dopé avec de l'arsenic.*

Dans la figure I.4, un atome d'arsenic (As), qui nécessite cinq électrons de valence (pentavalents), remplace un atome de germanium (Ge) dans le cristal et forme des liens covalents avec les atomes adjacents. Puisque le germanium demande que quatre électrons de valence, il reste un électron non lié après avoir rempli les liens requis par le germanium. L'atome d'arsenic peut donc perdre facilement cet électron supplémentaire ce qui augmente la conductivité du cristal. L'arsenic est appelé un donneur. Comme les semi- conducteurs de type n ont un surplus d'électrons, ceux-ci sont considérés comme les porteurs de charge majoritaires [34].

- Le dopage de **type p** : qui consiste à insérer des atomes de type accepteur d'électrons afin d'obtenir une plus faible densité d'électrons libres, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés[33].

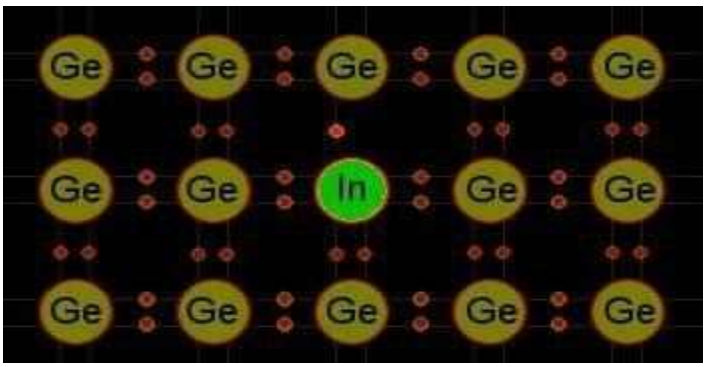


Figure I.5: *Cristal de germanium dopé à l'indium.*

Dans la figure I.5, on peut voir un atome d'indium dans un cristal de germanium. Un des quatre liens covalents est manquant avec un de ses voisins. Cela laisse un « trou » dans la structure. Ce trou ne provient pas de l'extraction d'un électron de la couche de covalence d'un atome neutre de germanium mais bien des caractéristiques de l'impureté. Comme ce trou peut être comblé par le déplacement d'un électron d'un atome de germanium adjacent, les porteurs de charges majoritaire sont les trous dans ce cas et les électrons sont les porteurs minoritaires. Les trous étant positifs, le courant dans un semi-conducteur de type p est donc dirigé vers la borne négative, l'anode.

Il est possible de réaliser les deux types de dopage qui peuvent alors se compenser partiellement ou totalement. Dans ce dernier cas, on obtient un semi-conducteur dit intrinsèque par compensation ou plus simplement un semi-conducteur compensé. L'intérêt est d'obtenir un semi-conducteur ayantune plus grande conductivité électrique.

I.4 Caractéristiques de Néodyme

Le Néodyme est un élément chimique de symbole Nd et de numéro atomique 60 [35] et sa masse atomique est de 144.242 g/mol. Le Néodyme constitue un métal de groupe des terres rares, comme la plupart des autres lanthanides, il est de couleur gris argent, malléable et ductile à température ambiante. Il s'oxyde rapidement dans l'air.

Tableau I.2 *: Propriétés générales de Néodyme [36]*

Néodyme		
	Symbole	Nd
	Série chimique	Lanthanides
	Numéro atomique	60
	Masse volumique	7.008 g/cm^3
	Masse atomique	144.242 g/mol
	Rayon atomique	2.64 Å
	Rayon de covalence	1.64 Å
	Configuration électrique	[Xe] 4f^4 6s^2
	Etat d'oxydation	3
	Structure cristalline	Hexagonale
	Etat ordinaire	solide
	Point de fusion	1016 °C
	Point d'ébullition	3074 °C
	Energie de fusion	7.14 kJ/mol
	Energie de vaporisation	273 kJ/mol
	Electronégativité	1.14
	Chaleur massique	190 J/kg .K
	Conductivité électrique	1.57×10^6 S/m
	Conductivité thermique	16.5 w/m/k
	Energie d'ionisation	1ere :5.5250 eV 2eme : 10.72 eV 3eme : 22.1 eV 4eme : 40.4 eV

I.5 Applications du ZnO

En raison des diverses propriétés, à la fois chimiques et physiques, l'oxyde de zinc est largement utilisé dans de nombreux domaines. Il joue un rôle important dans une très large gamme d'applications, allant des pneus à la céramique, des produits pharmaceutiques à l'agriculture, et des peintures aux produits chimiques. Dans le tableau ci-après sont répertoriées quelques applications de l'oxyde de zinc.

Tableau I.3 *: Applications actuelles du matériau ZnO.*

1*-Application de nanoparticules ZnO*	***2****-Application de ZnO massif*
Fabrication de : -Protection contre les rayons ultraviolets. -Céramiques. -Fabrication du béton (additif). -Produits alimentaires (additif). -Réacteurs photo catalytiques. -Crème solaires. -La protection de dispositifs électroniques [37]. -Caoutchouc et des cigarettes. -Couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote.	Fabrication de : -Cellules photovoltaïques [38]. -Diodes lasers UV [39]. -L'industrie pharmaceutique. -Dispositifs à onde acoustique de surface -capteurs de gaz conducteurs [40]. -Diodes électroluminescentes [41]. -Fenêtres optiques comme électrodes pour des piles solaires [41]. -Cellules solaires basées sur le Si-H [41]. -L'industrie du caoutchouc et les plastiques. -Sondes de gaz [41]. - Peintures.

I.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons revu les propriétés générales de l'oxyde de zinc ainsi que ses différentes applications. Nous avons aussi décrit les propriétés les plus intéressantes comme les propriétés structurales, optiques, électriques et photocatalytiques de ce matériau.

Références

[1] S. Angappane, N.R. Selvi, G.U. Kulkarni, ZnO (101) films by pulsed reactive crossed-beam laser ablation, Bulletin of Materials Science, p 253 (2009).

[2] B. D. Ahn, H. S. Kang, J. H Kim, G. H. Kim, H. W. Chang, S. Y. Lee, Synthesis and analysis of Ag-doped ZnO, Journal of applied physics, p 1 (2006).

[3] N. C. S. Selvam, J. J Vijaya, Comparative studies on influence of morphology and La doping on structural, optical, and photocatalytic properties of zinc oxide nanostructures. Journal of colloid and interface science, p 215 (2013).

[4] A. Benaboud, Etude des propriétés optique, morphologique et photocatalytique des couches minces de l'oxyde « ZnO» dopé au fer, Université Larbi Ben Mhidi-Oum El Bouaghi, p 5 (2018).

[5] K .Konan, B. Hartiti, B .Aka, A. Ridah, K.dakhsi, Y. Arba, L'effet du solvant sur l'orientation cristalline preferentielle (002) würtzite de l'oxyde de zinc (ZnO) élaboré par voie sol-gel, p 88 (2009).

[6] R. Ghomri, Etude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar- Annaba, p 4 (2017).

[7]] R. Yoo, S. Cho, M.J. Song, W. Lee, Effective ionic radian in oxides and fluorides, Acta Crystalographica Section B, Structural Crystalligraphy and Chemistry, p 925 (2015).

[8] Z .R .Tian, J .A .Voigt, B. Mckenzie, M .J .Rodriquez, Complex and oriented ZnO nanostructures, Articles nature materials, p 823 (2003).

[9] Y. B. Hahn, Zinc oxide nanostructures and their applications, Korean Journal of Chemical Engineering, p 1797 (2011).

[10] L. Arab, Elaboration par différentes methodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO PUR pur et dope par différents oxydes, Thèse de doctorat, Université Mmentouri-Constantine, p 5 (2012).

[11] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin,
S. J .Cho, H .Morkoc, A comprehensive review of ZnO materials and devices, Journal of Applied Physics, p 5 (2005).

[12] Q. Hou, C .Zhao, Z .Xu, Effect of Zr doping on the Electrical and Optical Properties of ZnO, Chemical physics letters, p 2 (2016).

[13] D. Vogel, P. Kruger, J. Pollmann, Ab initio electronic-structure calculation for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials, Physical Review B, p14316 (1995).

[14] S. Azizi, M. Ahmad, M. Mahdavi, Preparation, Characterization, and Antimicrobial

Activities of ZnO nanoparticules/cellulose nanocrystal nanocomposites, p 1841 (2013).

[15] N.Clament sagaya selvam, J. Judith vijaya, L. John Kennedy, Comparative studies on influence of Morfologiy and la doping on Structucal, Optical, and Photocatalytic Properties of Zinc oxide nanostructures, Journal of colloid and interface science, p 216 (2013).

[16] V. Srikant and D. R. Clarke, On the optical band gap of Zinc oxide, Journal of Applied physics, p 5447 (1998).

[17] M. Ohtsu. Progress in Nano-Electro Optics III, Industrial Application and dynamics of the Nano-Optical System, Spring Science and Business Media, p 73 (2002).

[18] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, First- Principales study of native point defects in ZnO Physical Review B, p 15019 (2000).

[19] T. L. Chu, S. S. Chu, Thin film II-VI photovoltaics, Solid-State Electronics, p 533 (1995).

[20] Y. Igasaki, H. Saito, Substrate temperature dependence of electrical properties of ZnO:Al epiaxia films on sapphire(1210), Journal of Applied Physics, p 2190 (1991).

[21] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, Y. Steiner, Recent progress in proceccing and properties of ZnO, Progress in Materials Science, p 296 (2005).

[22] M. Catti, Y. Noel, R. Dovesi, Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations, Journal of Physics and Chemistry of Solids, p 2183 (2003).

[23] A. Dal Corso, M. Posternak, R. Resta, A. Baldereschi, Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO, Physical Review, p 1715- 1717 (1994).

[24] Y. Igasaki, H. Saito, The effects of zinc diffusion on the electrical and optical properties of ZnO: Al films prepared by reactive sputtering. Thin Solid Films, p 223 (1991).

[25] D. C. Look, Recent advances in ZnO materials and devices, Materials Science and Engineering, p 384 (2001).

[26] Z. Y. Huang, P. Luo, M. Chen, S. R. Pan, D. H. Chen, Microstructure and hemocompatibility of neodymium doped zinc oxide thin films, Materials Letters, p 2345 (2011).

[27] S. Muthukumaran, R. Gopalakrishnan, Structural, FTR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method, Optical Materials, p 1946 (2012).

[28] H. Slim, Elaboration et caractérisation de couches mines Co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques, Thèse de doctorat, Université de Sfax, Français, p 12 (2019).

[29] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, K.Sohail, Kinetics of the absorption of hydrogen sulfide by high purity and doped high surface area zinc oxide, Industrial & Engineering Chemistry Research, p 2981(1995).

[30] J. R. Harbour, J. Tromp, M. L. Hair, Photogeneration of hydrogen peroxide in aqueous

TiO_2 dispersions, Canadian journal of chemistry, p 204 (1985).

[31] T. Brouri, Elaboration et Etude des propriétés Electriques de couche minces et de nano-fils de ZnO, Université Paris-Est, p 16 (2011).

[32] E. H. Benyahia, Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO, thèse de magister, université de Constantine, p10 (2012).

[33] P. Lorenzini, physique des semi-conducteurs, Polytech'Nice Sophia Département électronique, p 240 (2013).

[34] S. Laval, Physique des semiconducteurs III-V. In Collection de la Société Française d'Optique EDP Sciences, p 39 (1990).

[35] R. Taillet, L. Villain, P. Febvre, Dictionnaire de physique, De Boek supérieur, p 503 (2018).

[36] R. David, Lide, CRC handbook of chemistry and physics, CRC press, p 420 (2004).

[37] Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas, S. Alaya, Effet of the annealing temperature on transparency and conductivity of ZnO: Al Thin Solid Films, p 6305(2009).

[38] S. Karamat, R. S. Rawat, P. Lee, T. L. Tan, R. V. Ramanujan, Structural, elemental, Optical and magnetic study of Fe doped ZnO and impurity phase formation, Article in Natural Science Materials International, p 1 (2013).

[39] H. Kavak, E. S. Tuzemen, L.N. Ozbayraktar, R. Esen, Optical and photoconductivity of ZnO thin films grown by plused filtered cathodic vacuum arc deposition, p 540 (2009).

[40] S. Rani, P. Suri, P.K. Shishodia , R.M. Mehra , Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route of dye-sensitized solar cells, Solar Energy Materials et Solar Cells, p 1639 (2008).

[41] H. Mahdhi 1, Z. Ben Ayadi 1, J. L. Gauffier 2, K. Djessas 3 and S.Alaya1, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopée au Gallium pour une application photovo-ltaïque, 16èmes Journées Internationales de Thermique, Marrakech (Maroc), p 1 (2013).

Chapitre II

Méthodes d'élaboration de l'oxyde de zinc et techniques de caractérisation

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différentes méthodes étapes suivies pour l'élaboration des poudres de l'oxyde de zinc (ZnO) pur et dopé avec des atomes de néodyme (Nd) par le procédé sol-gel modifié suivi d'un séchage dans les conditions supercritiques de l'isopropanol.

Dans ce type de procédé de synthèse, le produit final est un aérogel défini comme un matériau poreux produit par un gel, dont le liquide a été remplacé par de l'air. Le terme aérogel est lié traditionnellement à un matériau obtenu dans les conditions de séchage supercritique dans le but d'extraire la phase liquide du matériau.

Nous allons aussi décrire les différentes techniques de caractérisation des aérogels obtenus utilisées dans ce travail. On cite la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (ATR ou FTIR), la spectrophotométrie UV-Visible et la spectroscopie de photoluminescence (PL).

II.2. Les méthodes d'élaboration de ZnO

L'oxyde de zinc sous forme de poudres très variées est élaboré par plusieurs méthodes et processus. Actuellement, les progrès scientifiques et technologiques sont mis en jeu dans l'élaboration de matériaux nanométriques dont l'objectif est de réduire au maximum la taille des cristallites. Dans cette partie nous citons quelques méthodes de fabrication de poudres de taille nanométrique car, dans notre travail, on s'intéresse à l'élaboration d'aérogels de ZnO pur et dopé avec des atomes de Néodyme (Nd) dans les conditions de séchage supercritique de l'isopropanol.

Les méthodes d'élaborations de matériaux nanométriques peuvent être scindées en 3 grandes familles.

La première famille rassemble les procédés où la poudre, obtenue à partir d'un solide préexistant, est amenée dans l'état de dispersion souhaité par un broyage mécanique. De manière générale, les procédés en phase solide sont bien adaptés pour la production d'importants tonnages, mais la taille des particules peut être augmentée par agglomération aux granulations et les problèmes de contamination, limitent leur utilisation dans la fabrication de matériaux ultra purs à granulométrie contrôlée.

La deuxième famille concerne les procédés où les matériaux finement divisés sont générés au cours d'un changement d'états physiques :

1. Cristallisation, atomisation, pulvérisation, à partir d'une solution liquide.
2. Granulation-solidification, cristallisation, pulvérisation à partir d'un milieu fondu.
3. Evaporation-condensation à partir d'un matériau sublimé.

La troisième famille rassemble les procédés d'élaboration mettant en œuvre une réaction chimique :

1. Une première voie consiste à mélanger deux fluides miscibles, ce qui conduit à la formation du matériau désiré qui précipite dans le milieu.

Dans ce cas, si la réaction chimique a lieu en phase liquide, une suspension est obtenue, en revanche un aérosol de particules solides est élaboré en phase gazeuse. Mais cette précipitation peut se faire, également, en milieu bi phasique avec production de micelles ou au cours de la réaction de type sol-gel.

2. Une deuxième voie, plus récente, consiste à élaborer les poudres par réaction dans un plasma.
3. Une troisième voie concerne l'élaboration de poudres par polymérisation en suspension ou en émulsion.

II.2.1. Méthodes physiques

Evaporation /condensation : Cette méthode consiste à évaporer un métal par chauffage puis à condenser la vapeur métallique afin d'obtenir des nano poudres formées de particules nanométriques dispersées. Le type de chauffage dépend de la tension de vapeur du métal, c'est-à-dire de sa capacité à s'évaporer, fonction de la force de la liaison chimique mais également de l'état de surface (oxydation) [1].

Pyrolyse Laser : La pyrolyse laser est une méthode souple et efficace de synthèse de poudres nanométriques [2].

Irradiation ionique/électronique : En utilisant les irradiations, il est possible de synthétiser des nanostructures de façon originale. Parmi ces méthodes, citons celles basées sur:

- Les caractéristiques particulières du dépôt d'énergie par des ions lourds rapides d'accélérateurs.
- Le contrôle par irradiation de la mobilité ionique qui permet d'obtenir des agrégats métalliques insérés dans des matrices vitreuses, avec des distributions de taille beaucoup plus étroites que ne le

permettent des méthodes thermodynamiques classiques [3].

II.2.1. II.2.2. Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques de synthèse les plus connues et les plus utilisées pour la synthèse de nanostructures d'oxydes métalliques sont :

- **Techniques sol-gel** : Elles permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales et permettent de contrôler la taille et l'homogénéité de la distribution des particules [4].
- **Fluide supercritique avec réaction chimique** : L'un des intérêts majeurs de réaliser une transformation chimique en milieu fluide [5].
- **Précipitation à partir de solutions** alcooliques ou aqueuses (solvothermale ou hydrothermale).

II.2.2. Procédé Sol-Gel

La méthode sol-gel permet de produire des oxydes métalliques de différentes formes (monolithes, films, fibres, poudres). Cette grande diversité de matériaux et de moulages rend le procédé très attractif dans les domaines techniques tels que l'optique, l'électronique et les matériaux biologiques. Il a également l'avantage d'utiliser une chimie douce, et peut produire des matériaux très purs et stœchiométriques [6]. Le traitement sol-gel comprend généralement quatre étapes clés, des procédures supplémentaires sont souvent incorporées dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques et les caractéristiques du gel [7]. Toutes les étapes impliquées dans la synthèse contribuent à la structure du gel et influencent ses propriétés et donc les applications correspondantes [8].

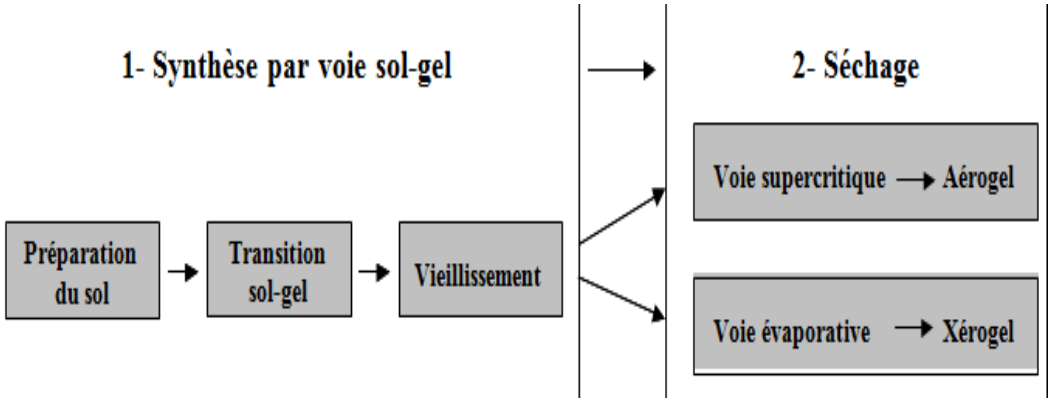
II.2.2.1. Etapes réactionnelles du sol-gel

1. **Préparation du sol** : Une suspension colloïdale est formée à la suite de la dispersion de particules solides nanométriques, dérivées d'un matériau précurseur, dans un solvant.
2. **Transition sol-gel (gélation)** : la réticulation et la ramification des particules se produisent en raison de l'ajout d'un acide ou d'un catalyseur basique, qui initie la polymérisation en formant une structure en chaîne inter connectée**.**
3. **Vieillissement du gel**: Le gel est vieilli dans sa solution mère afin d'augmenter le squelette et la résistance mécanique du gel.
4. **Séchage du gel**: Le solvant est éliminé des pores du gel de manière à dissuader la rupture du

gel [9].

La préparation commence par la formation d'une suspension colloïdale où des nanoparticules solides ou des matériaux précurseurs sont dispersés dans une solution de réactifs et de solvants. L'ajout d'un catalyseur favorise la polymérisation, qui comprend des réactions d'hydrolyse et de condensation. La réticulation et la ramification entre des espèces polymères se produisent, entraînant le développement d'un réseau poreux 3D au sein d'une structure humide semblable à un gel [10]. Les matériaux dérivés du sol-gel peuvent être produits à partir de divers matériaux tels que les oxydes, comme la silice, les oxydes métalliques, les matériaux organiques, tels que les polymères (cellulose) et les matériaux carbonés (graphène) et les nanotubes de carbone. Les matériaux composites sont également devenus importants en raison de leur capacité à améliorer la résistance du gel et d'autres propriétés des matériaux. Cependant, les gels de silice sont les plus l utilisés et les plus étudiés [11].

La dernière étape impliquée dans le traitement des gels est le séchage (Figure II.1) et implique l'évaporation du solvant, l'extraction du solvant ou la sublimation pendant la synthèse du xérogel, de l'aérogel et du Lyogel (cryogel), respectivement [12].

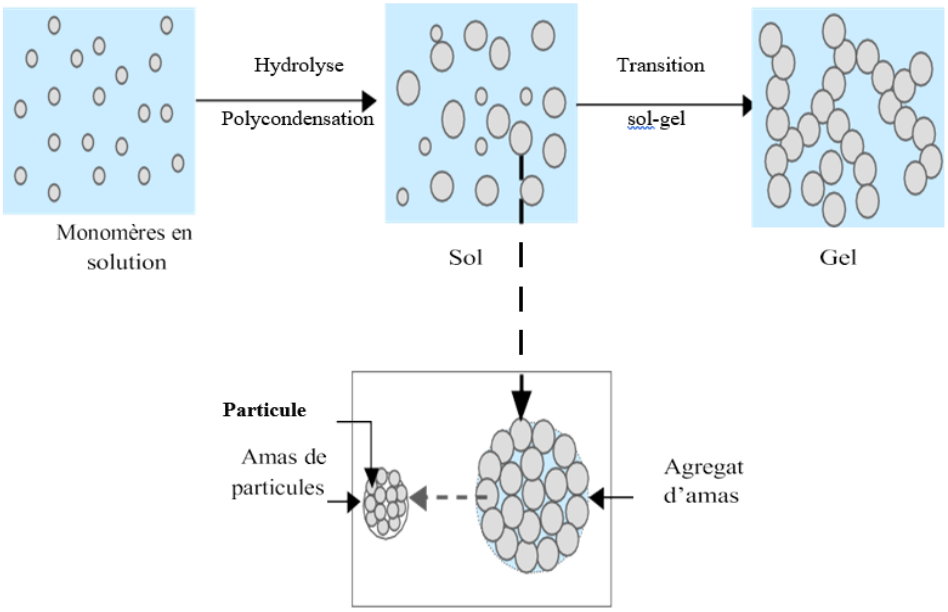


FigureII.1 : *Schéma général de la chaîne d'élaboration d'un aérogel des silices.*

Les aérogels

Les aérogels sont les matériaux solides de plus faible densité produits avec des pores à l'échelle nanométrique. Ils sont constitués de billes microscopiques qui forment un réseau continu possédant entre 90 et 99%de porosité, leur conférant des qualités très recherchées telles que des surfaces spécifiques élevées, des densités faibles, des valeurs d'isolation thermique élevées, constante diélectrique ultra-faible et indices de réfraction faibles [13].

Ces propriétés uniques ont ouvert la voie à de nombreuses applications telles que l'aérospatial, l'électronique, capteur de gaz, détecteurs nucléaires, gestion de déchets, optique, catalyse et isolation thermique et acoustique.



FigureII.2: *Schématisation des étapes de formation Sol-gel*

II.2.3.3. Les Applications de sol-gel

Il existe de nombreuses applications des matériaux élaborés par le procédé sol-gel, car la chimie sol-gel constitue une méthode "douce" de fabrication de différents matériaux nanométrique comme les nanostructures de matériaux nanométriques sous forme de poudres, couches minces ou monolithes. Cette technique conduit à l'élaboration de matériaux de bonne homogénéité et de meilleures qualités structurales optiques et électriques.

Il est couramment utilisé dans la synthèse de :

Fibres : Une application ancienne mais importante du procédé sol-gel est la fabrication et le revêtement de fibres de verre. Par exemple, dans la fabrication de fibres optiques, du gel sec peut être étiré sur les fibres sous forme de dépôts [14].

Couches minces : Le procédé sol-gel a un grand potentiel dans la production de films minces. Il a donc trouvé sa principale application dans ce domaine et concurrence le procédé de dépôt sous vide. Ces principaux avantages sont un revêtement simple, rapide et simultané sur les deux faces et la possibilité de former plusieurs couches.

Il est aussi utilisé dans les revêtements, monolithes, composites, membranes poreuses et les poudres [15].

II.2.3.4. Avantages de sol-gel

Les principaux avantages sont :

- Polyvalent : meilleur contrôle de la structure, notamment de la porosité et de la granulométrie.
- Possibilité d'incorporer des nanoparticules et des matériaux organiques dans des oxydes dérivés sol-gel.
- Des gammes de composition étendues : il permet la fabrication de toute composition d'oxyde, mais aussi de certains non-oxydes, ainsi que la production de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques, qui n'existent pas à l'état naturel.
- Meilleure homogénéité : grâce au mélange au niveau moléculaire ; haute pureté.
- Moins de consommation d'énergie : il n'est pas nécessaire d'atteindre la température de fusion, puisque la structure du réseau peut être réalisée à des températures relativement basses proches de la température de transition sol-gel (Tg).
- Revêtements et films minces, monolithes, composites, membranes poreuses, poudres et fibres.
- Pas besoin d'équipement spécial ou coûteux.

II.2.3.5. Inconvénients de la méthode sol-gel

Les principaux inconvénients sont :

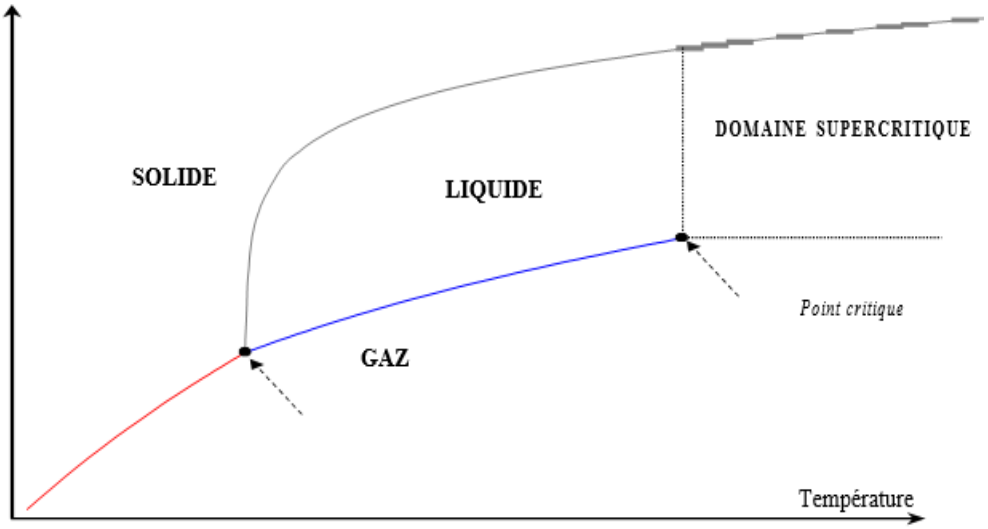
- Coût des précurseurs.
- Rétrécissement d'un gel humide lors du séchage, ce qui conduit souvent à une fracture due à la génération de contraintes capillaires importantes et, par conséquent, rend difficile la réalisation de grandes pièces monolithiques.
- Précipitation préférentielle d'un oxyde particulier lors de la formation du sol (dans les verres à plusieurs composants) en raison de la réactivité différente des précurseurs alcoxydes.
- Difficile d'éviter la porosité résiduelle et les groupes OH.

II.2.3. Le séchage supercritique

Le séchage supercritique est un processus par lequel le liquide d'une substance est transformé en gaz en l'absence de tension superficielle et de contrainte capillaire et est le processus le plus couramment utilisé pour transformer des gels en aérogels. Le séchage supercritique est effectué pour remplacer le liquide dans un matériau par un gaz isolé sans le réseau de pores [16].

Ce mode de séchage a été réalisé dans des conditions supercritiques du solvant (milieu réactionnel et produit de réaction) contenu dans les pores. Le gel humide est ensuite introduit dans un autoclave (une coque qui permet de travailler sous haute pression et haute température) et plongé dans un excès de solvant synthétique pour éviter toute évaporation lors du remplissage

[17]. Après fermeture de l'autoclave, le système est chauffé et mis sous pression pour atteindre la plage supercritique (étape 1-figureII.3).Le chauffage doit se faire lentement. Des vitesses de chauffage élevées peuvent provoquer des contraintes importantes sur le réseau solide, ce qui peut entraîner des risques de fissures. Ces contraintes sont dues à la dilatation thermique différente entre le réseau solide et la phase liquide contenue dans les pores et la faible perméabilité du gel, qui gêne l'écoulement du liquide [18].



FigureII.3 : *Illustrations schématique des étapes du séchage supercritique.*

II.3. Elaboration des aérogels de ZnO pur et ZnO: Nd

Dans ce travail deux aérogels de ZnO ont été élaborés : le ZnO pur et le ZnO dopé avec des atomes de néodymes(Nd).

Pour la synthèse des poudres d'oxyde de zinc pur et dopé avec des atomes néodymes, le procédé sol-gel a été suivi. Les produits chimiques utilisés dans l'élaboration sont: l'acétate de zinc comme source d'atomes de zinc, le méthanol comme solvant et l'isopropanol comme fluide supercritique L'oxyde de néodymium est utilisé comme source de l'élément de dopage (Nd^{3+}).

Les différentes caractéristiques de ces produits chimiques sont présentées dans le tableau ci-après.

***TableauII.1 : Propriétés** physico-chimique des différents produits utilisés.*

Produit chimique	Masse molaire (g/mol)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Densité (g/c)	Apparence	Formule chimique
Acétate de zinc	219.51	237	/	1.735	Solide Blanc	$[Zn(COOH_3)_{2,,}$ $2H_2O]$
Isopropanol	60.095	-89	82.5	0.785	Liquide incolore	CH_3-CH(OH)-CH_3
Oxyde de néodymium (III)	336.48	1016	/	0.724	solide blanc argenté	Nd_2O_3
Méthanol	32	-94	64.7	0.814	Liquide incolore	H-CH_2OH

II.3.1. Préparation d'oxyde de zinc pur

D'une manière générale, pour la synthèse d'aérogel de ZnO pur, on procède comme suit :

1. 16 grammes d'acétate de zinc dihydraté $[Zn(COOCH_3)_2.2H_2O]$: 95 %] qu'on dissout dans 112 ml de méthanol (CH_3 -OH).

2. Gardez le mélange sous agitation magnétique à la température ambiante pendant 20 minutes (jusqu'à ce que la solution soit homogène) (Figure II.4).

3. La solution homogène a ensuite été versée dans l'autoclave.

4. On ajoute ensuite un certain volume d'isopropanol pour atteindre des conditions supercritiques (235 °C, 54 Bar) dans l'autoclave utilisé. Le volume de l'autoclave étant de 1 L, le volume de l'isopropanol nécessaire pour atteindre des conditions supercritiques (SCC) est de 270 ml.

5. Le mélange final sera séché dans les conditions supercritiques de l'isopropanol après un chauffage à vitesse constante à partir de la température ambiante.

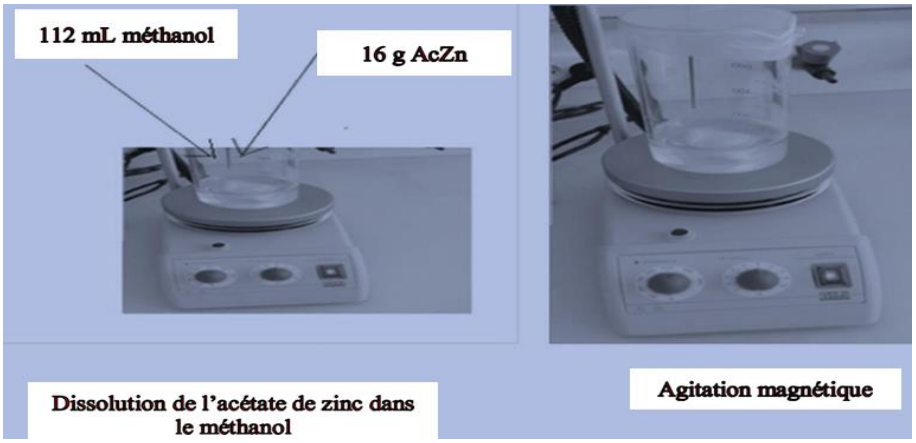
6. La pression dans l'autoclave augmente avec la température pendant le chauffage.

7. On maintient le séchage pendant 10 minutes dans les conditions supercritiques.

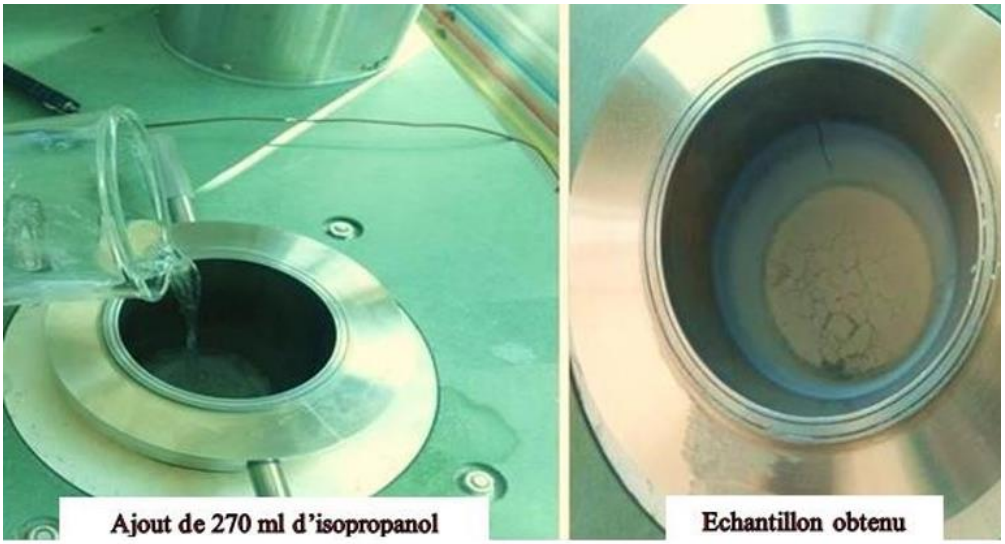
8. On éteint ensuite le four électrique et on évacue le solvant sous forme de vapeur à l'extérieur.

9. On laisse se refroidir à l'air libre jusqu'à la température ambiante (24 heures).

10. On ouvre l'autoclave et on récupère le produit sous forme de poudre (Figure II.5).



FigureII.4.*Préparation de la solution et agitation magnétique.*



FigureII.5.*Versement de l'isopropanol dans l'autoclave et aérogel obtenu.*

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

On refait la même expérience que celle suivie pour l'élaboration du ZnO pur. La seule différence est l'ajout d'une quantité de l'oxyde de néodyme (Nd_2O_3) dans l'étape 1.

On refait la même expérience que celle suivie pour l'élaboration du ZnO pur. La seule différence est l'ajout d'une quantité de l'oxyde de néodyme (Nd_2O_3) dans l'étape 1.

Un premier aérogel a été élaboré avec un dopage du rapport atomique [Nd] / [Zn] égal à 0.005(0.5%), soit une masse 60 mg de Nd_2O_3 (qu'on ajoute dans l'étape 1 comme illustré sur la figure II.7).

Un second aérogel a été élaboré avec un dopage du rapport atomique [Nd] / [Zn] égal à 0.01 (1%),

soit une masse120 mg de Nd_2O_3 (qu'on ajoute aussi dans l'étape 1).

Les 3 expériences sont réalisées dans les mêmes conditions.

Pour avoir une idée comment évoluent la température et la pression dans l'autoclave en fonction de temps, nous avons tracé les graphes T=f(t), P= f(t) et P= ((T) pour l'échantillon de ZnO dopé 1% Nd (Les valeurs sont présentées dans le tableau :

Tableau II.2. *Evolutions de T et P en fonction du temps.*

Temps(s)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
Température (°C)	23	32	63	110	137	163	185	198	219	235	237	240	242	242
Pression (bar)	-	-	-	2	18	15	23	32	48	58	60	64	64	64

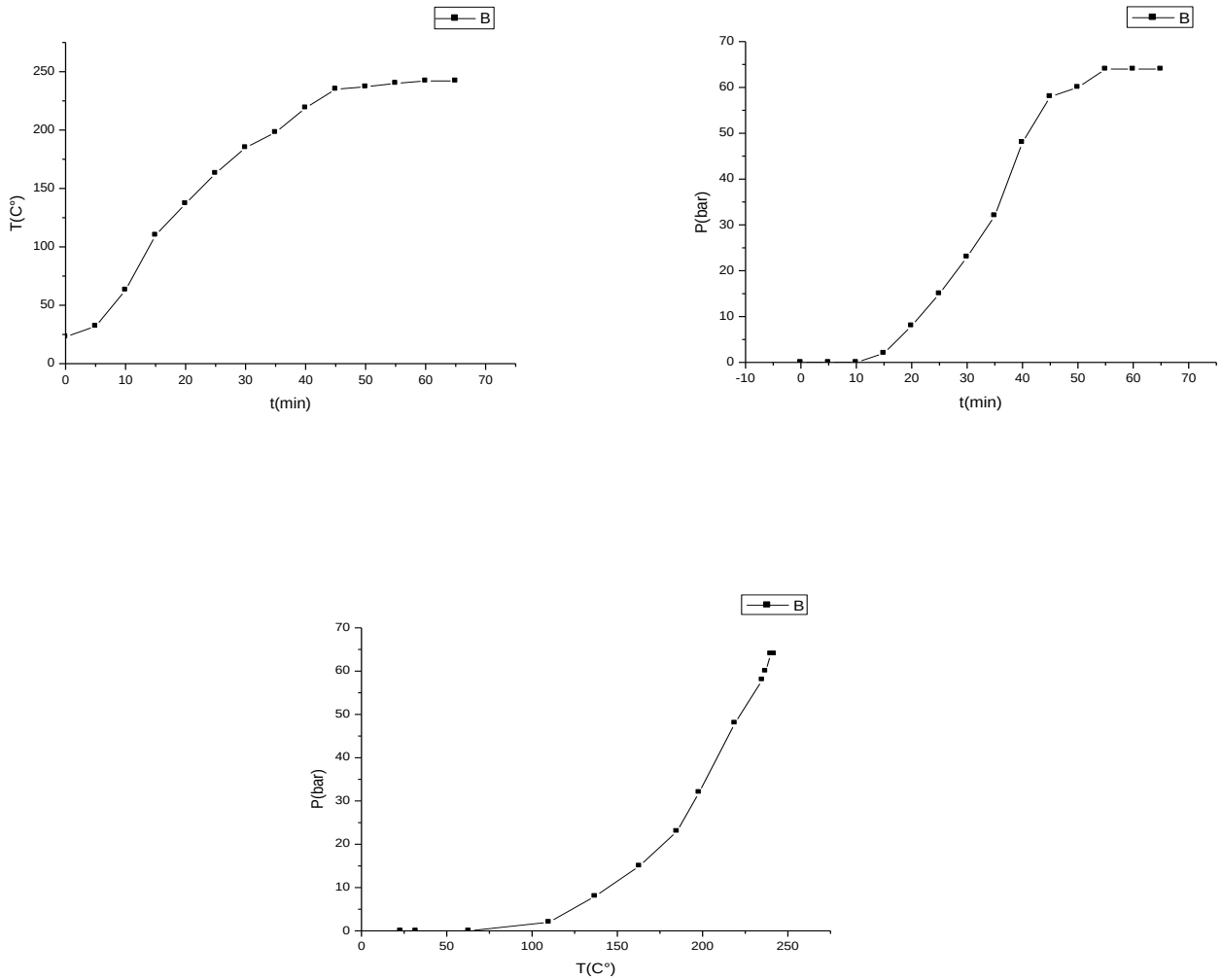


Figure II.6. *Variations des paramètres P et T dans l'autoclave (T= f(t), P=f(t) et P=f(T).*

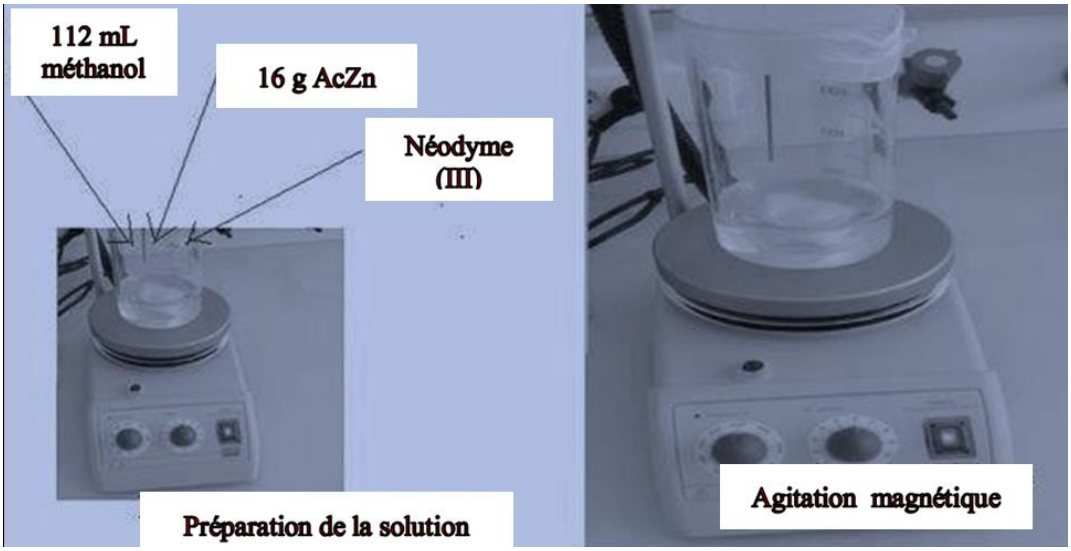


Figure II.7.*Préparation de la solution et agitation magnétique pour l'élaboration du ZnO : Nd.*

Les 3 poudres obtenues (ZnO pur et ZnO: Nd dopé (1%et0.5%)) ont ensuite été caractérisées par 4 techniques:

11. Diffraction des rayons X : obtenue avec un diffractomètre de type, Rigaku (Mini Flex) où les rayons X sont produits par une cathode en Cuivre (λ=1,54Å) à 40kV et 30mA.

12. Spectroscopie infrarouge (Infrarouge) : obtenue à l'aide du spectromètre Agiles 630-IR

13. Absorption optique : à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible thermo-scientifique 201

14. Photoluminescence : à l'aide du spectrophotomètre Lab Solutions RF 6000 en utilisant une longueur d'onde d'excitation est de 340nm.

III.3.3. Autoclave utilisé

L'autoclave est équipé d'un manomètre et d'un thermocouple pour une surveillance en temps réel de la pression et la température. L'autoclave est chauffé par le four électrique externe contrôlé par un programme de température à 2 vitesses de chauffage. La pression dans l'autoclave est mesurée par un manomètre. L'autoclave utilisé dans notre travail est un réacteur de type Parr4848 Reactor de capacité 1L, qui peut supporter une pression de 140 bars à une température proche de 300°C (Figure II.8). Pour chaque solvant utilisé, on fixe la température à une valeur légèrement supérieure à la température critique du solvant utilisé. Ensuite, nous commençons le processus de chauffage. Ce processus est contrôlé par un régulateur. Lorsque la température augmente, la pression dans l'autoclave augmentera également. D'une manière générale, lorsque les valeurs de température critique est la pression critique sont dépassées, on maintient l'autoclave

pendant un certain temps utile pour achever toutes les réactions possibles. Ensuite, on éteint le four électrique et on fait une évacuation brusque du solvant à l'état gazeux. Après un lent refroidissement à température ambiante, l'aérogel est récupéré puis caractérisé avec différentes techniques sans aucun traitement thermique ou chimique.

Le gel sec d'Autoclave après élimination du solvant supercritique gazeux. Ci-dessous une photo de l'appareil que nous avons utilisé.

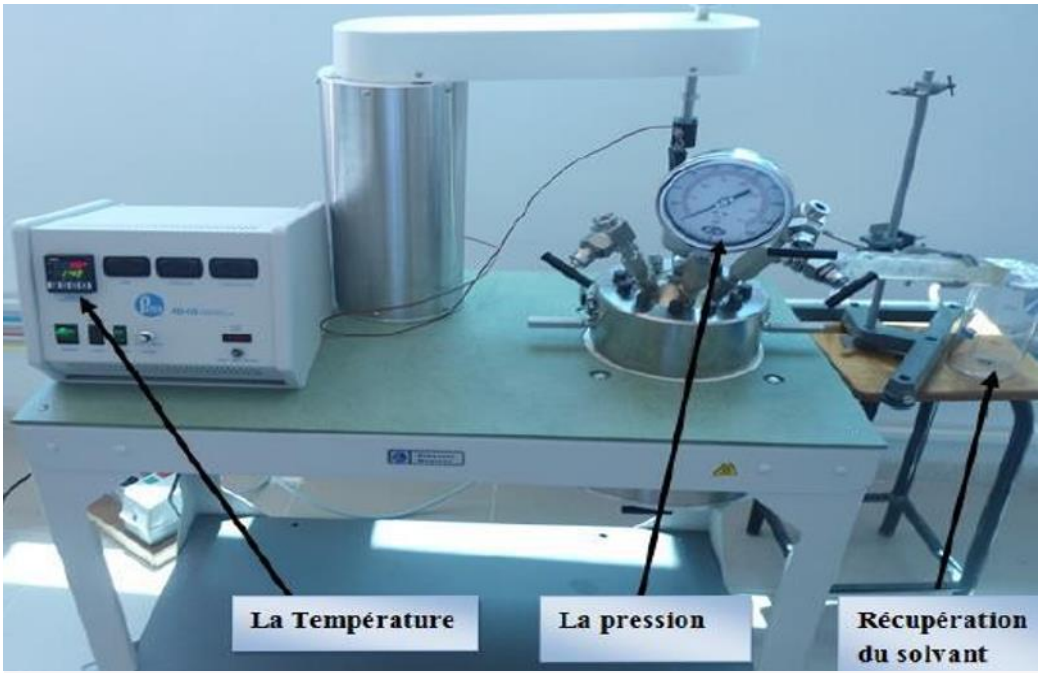


Figure II.8.*Image de l'autoclave utilisé.*

II.4. Techniques de caractérisation des aérogels de ZnO

II.4.1.Caractérisation par DRX

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau et identifier les différentes phases cristallines d'un produit .C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative de matériaux poly cristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde, aussi elle permet de déterminer plusieurs paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes, la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau.

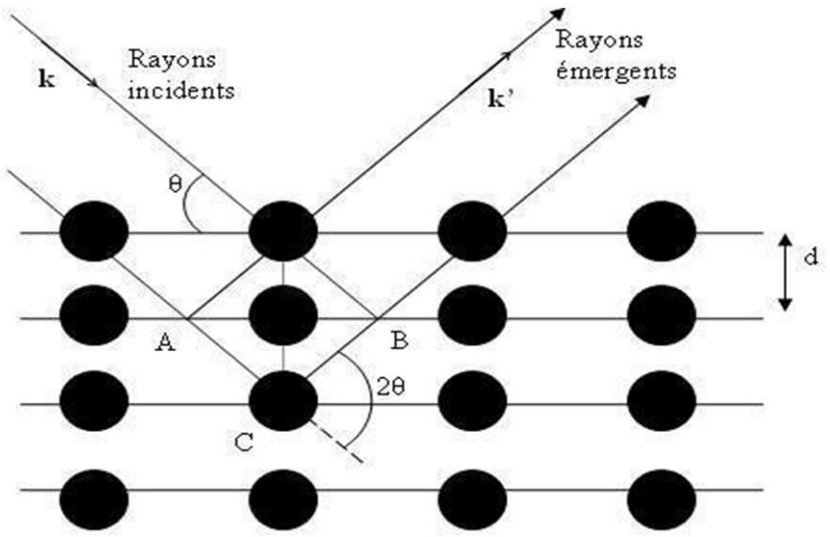


Figure II.9. *Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires Espacés d'une distance d.*

a) *Príncipe de la diffraction des rayons X*

Le principe est le suivant : les faisceaux de rayons X générés par le tube sont envoyés vers l'échantillon, où ils sont déviés par les atomes. Ces faisceaux diffractés interfèrent les uns avec les autres, ce qui entraîne des signaux forts dans des régions spatiales spécifiques. Ce signal est collecté par le détecteur et tracé sous la forme d'une courbe (diagramme de diffraction) qui montre le pic à un angle de diffraction bien précis. Les positions de ces pics sont les véritables caractéristiques de la disposition des atomes dans le cristal (la distance entre les atomes, la distance entre les plans dans le cristal). La relation empirique reliant l'angle du pic d'observation et la distance entre le plan atomique est la loi de Bragg [19] :

$$2d_{hkl}sin\theta = n\lambda.....(1)$$

Où

d: est la distance des plans réticulaires.

θ: est l'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (angle de Bragg)

λ: La longueur d'onde.

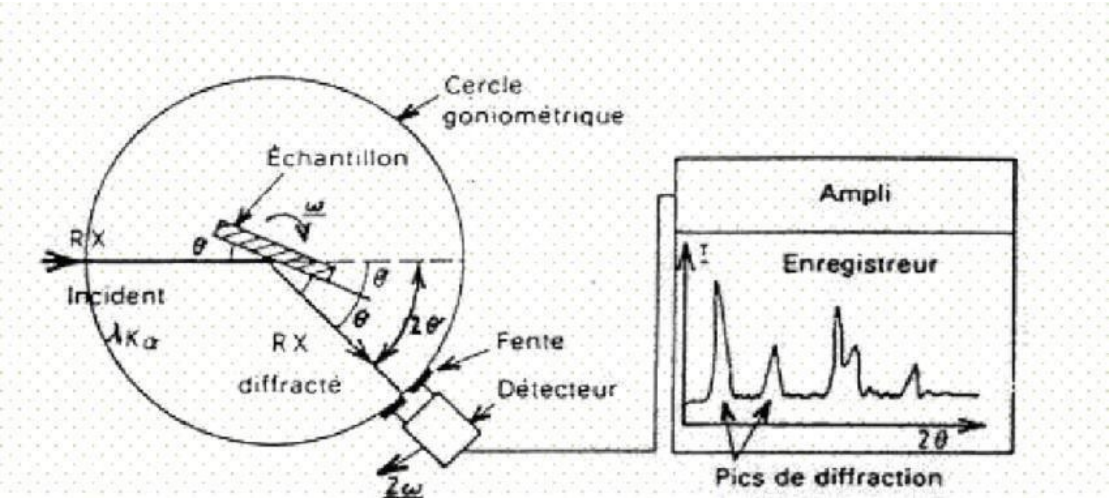
n: L'ordre de la réflexion

Les amplitudes des ondes réfléchies permettent de déterminer la structure atomique du motif. La diffraction des rayons X permet de distinguer des produits ayant la même composition chimique mais dont les arrangements atomiques sont différents.

En résumé, la diffraction des rayons X est basée sur l'enregistrement d'un diagramme de diffraction et l'analyse des pics du diagramme, qui caractérise la présence de cristallites des éléments dans l'échantillon:

- Position du pic : Analyse qualitative pour identifier la phase cristalline existante.
- Largeur du pic : Taille et forme des cristallites, contraintes internes.
- Intensité maximale: Qualité cristalline, analyse quantitative, orientation prioritaire.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macros et micro-contraintes et la présence d'une texture.



FigureII.10. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayon X.

b) Déterminer les paramètres de maille (a et c)

Nous devons d'abord connaitre les positions des pics et puis, nous appliquons la formule suivante pour calculer la distance [20]:

$$d_{hkl} = a/\sqrt{4/3(h^2 + k^2 + hk) + l^2(a^2/c^2)} \ldots.. (2)$$

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

$$a = \lambda/\sqrt{3} sin\theta$$

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

$$c = \lambda/sin\theta$$

c) Détermination du volume de la maille

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

$$V = 0.866\, a^2 c \ldots..(3)$$

d) Détermination de la taille des grains

La taille des cristallites des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres des diffractions en utilisant la formule de Scherrer [21] (Figure II.9):

$$D = (0.9\lambda/\beta.cos\theta) \ldots..(4)$$

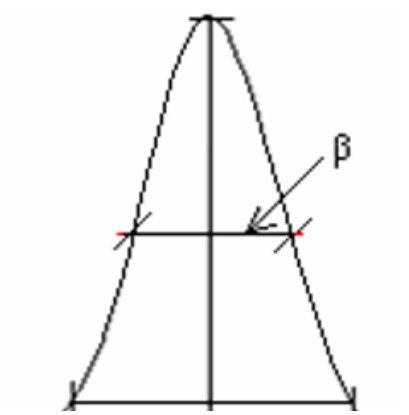
Où :

D: est la taille des grains ([D]=nm).

λ: longueur d'onde du faisceau de rayon X (λ=0.154 nm).

θ:est l'angle de diffraction.

β: est la largeur à mi-hauteur exprimée(en radians).



FigureII.11.*Illustrationmontrant la définition de β à partir du pic de diffraction.*

e) Détermination de la longueur de la liaison Zn-O

La longueur(L) de la liaison Zn-O est calculée à partir de la formule ci-dessus [22]:

$$L = \sqrt{(a^2/3) + (0.5 + \mu)^2 c^2} \ldots..(5)$$

Où le paramètre μ est une grandeur qui dépend de la structure cristalline. Pour la structure de type hexagonale wurtzite, il est donné par la relation [23] :

$$\mu = (a^2/\,3c^2)\ + 0.25\ldots..(6)$$

f) Détermination de la qualité cristalline

La qualité cristalline est estimée à partir de la valeur du degré de cristallinité (Xc).Ce paramètre (sans unité) est calculé à partir de pic (002) en utilisant l'équation suivante [24] :

$$X_C = \ (0.24/\,\beta_{002})^3\ldots..(7)$$

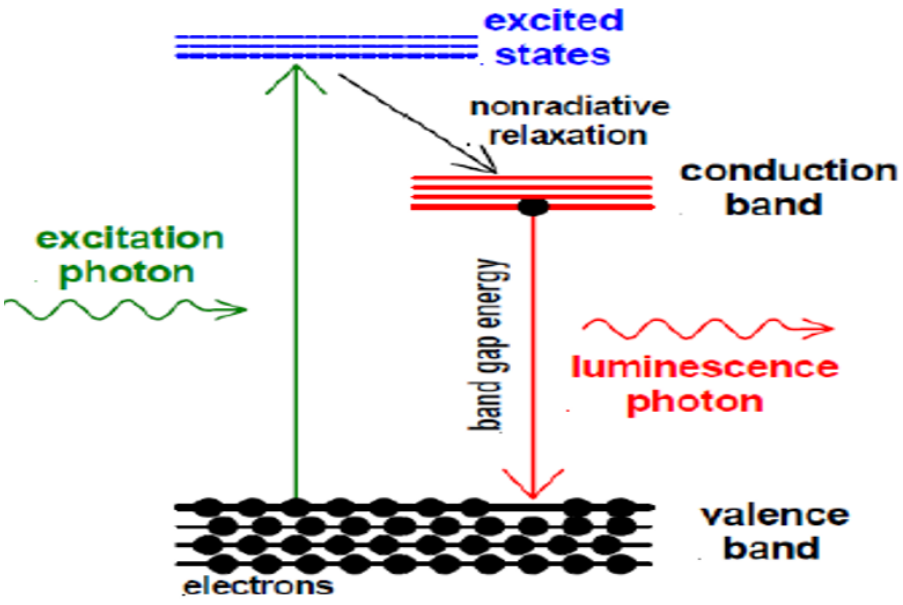
Où β_{002} est la largeur à mi-hauteur (en degrés) du pic (002) du ZnO.

II.4 Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence est une méthode sans contact et non destructive qui permet d'étudier la structure électronique des matériaux. Elle est utilisée pour étudier les propriétés photo physiques et photochimiques des matériaux semi-conducteurs, en plus d'estimer leur structure électronique. Dans ce processus, la lumière est focalisée sur un échantillon pour photo exciter les matériaux après l'absorption de la lumière et conférer l'excès d'énergie à l'intérieur. Cet excès d'énergie sera consommé par émission de lumière traduite par photoluminescence. Le processus de photo luminescence typique est illustré dans le schéma.

Lorsque la lumière frappe un échantillon, elle est absorbée en transmettant son excès d'énergie au matériau par le phénomène connu sous le nom de photo-excitation. Une méthode selon laquelle l'échantillon dissipe cet excès d'énergie est l'émission de lumière, c'est-à-dire la luminescence. En cas de photo-excitation, la luminescence est appelée photoluminescence.

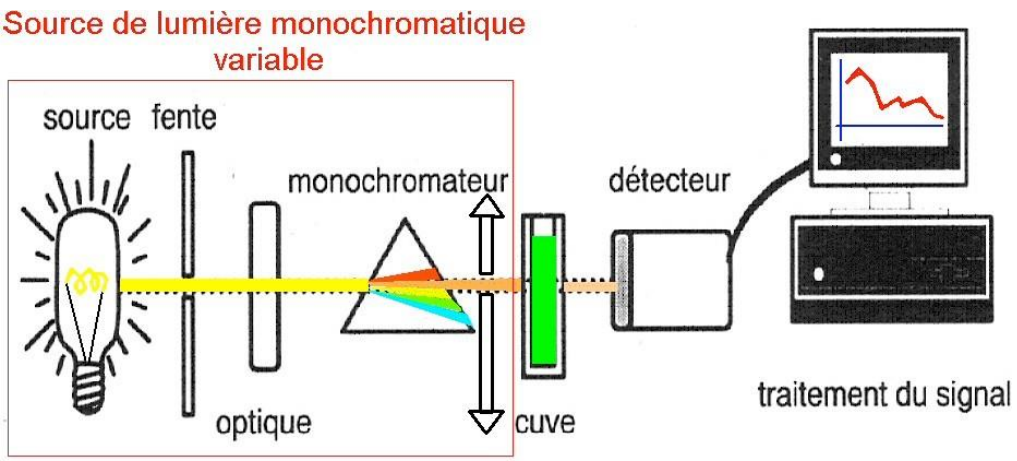
L'excitation amène les sélecteurs de matériaux à occuper les états excités autorisés. Ces électrons excités retournent à leur état stable, c'est-à-dire à l'équilibre ou à l'état fondamental en dissipant l'énergie supplémentaire sous forme de soit la lumière connue sous le nom de processus radiatif ou par tout processus non radiatif. L'énergie lumineuse émise (photoluminescence) est liée à la différence d'énergie des deux états électroniques participant à la transition entre les états excité et d'équilibre. Alors que la partie du processus radiatif décide de la quantité de lumière émise.



FigureII.12.*Principe de la spectroscopie de photoluminescence(PL).*

II.4.2. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique analytique qui mesure la quantité de longueurs d'onde discrètes de lumière UV ou visible qui sont absorbées ou transmises par un échantillon par rapport à un échantillon de référence ou à blanc. Cette propriété est influencée par la composition de l'échantillon, fournissant potentiellement des informations sur ce qu'il y a dans l'échantillon et à quelle concentration. L'absorption des radiations lumineuses par la matière dans la plage spectrale s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, soit entre 180 et 1100 nm, a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Cette partie du spectre est désignée par l'UV-Visible parce qu'elle englobe les radiations perceptibles par l'œil humain. La spectroscopie UV-Vis est couramment utilisée en chimie analytique pour la détermination quantitative de différentes analyses, telles que les ions de métaux de transition, les composés organiques hautement conjugués et les macromolécules biologiques. L'analyse spectroscopique est couramment réalisée dans les solutions mais les solides et les gaz peuvent également être étudiés. L'échantillon est généralement placé dans une cellule transparente, parfois appelée cuvette. Ces cuvettes ont généralement la forme d'un parallélépipède et le trajet lumineux est généralement 1cm. Dans certains instruments, le tube à essai peut également être utilisé comme cuvette. Le type de conteneur d'échantillon utilisé doit permettre le passage des longueurs d'onde dans la plage d'intérêt. La cuvette la plus couramment utilisée est généralement en silice fondue ou en quartz de haute qualité, car ils sont transparents dans les régions ultraviolet-visible et proches infrarouge.



FigureII.13.*Principe de spectroscopie UV-Visible.*

II.4.3. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge IR

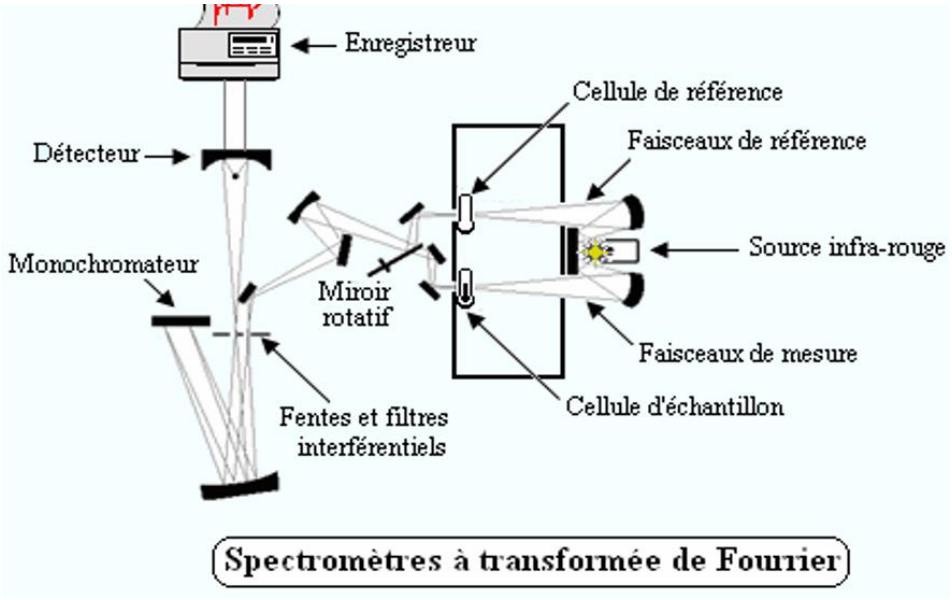
Il existe deux sortes de spectromètre IR: le spectromètre à balayage et le spectromètre à transformée de Fourier.

1. Un spectromètre IR à balayage est le modèle le plus classique, semblable aux spectrophotomètres utilisés en spectroscopie UV-visible.

2. Un spectromètre IR à transformée de Fourier (IRTF) est identique à un spectromètre à balayage dans lequel le système dispersif est remplacé par un interféromètre (dont la position est ajustée par laser). Ils sont composés des éléments suivants :

- Source
- Échantillon
- Système dispersif
- Détecteur

Globalement, pour les deux types de spectromètres, les sources et les détecteurs peuvent être les mêmes. Schématiquement cet appareil est présenté sur la figure II.14.

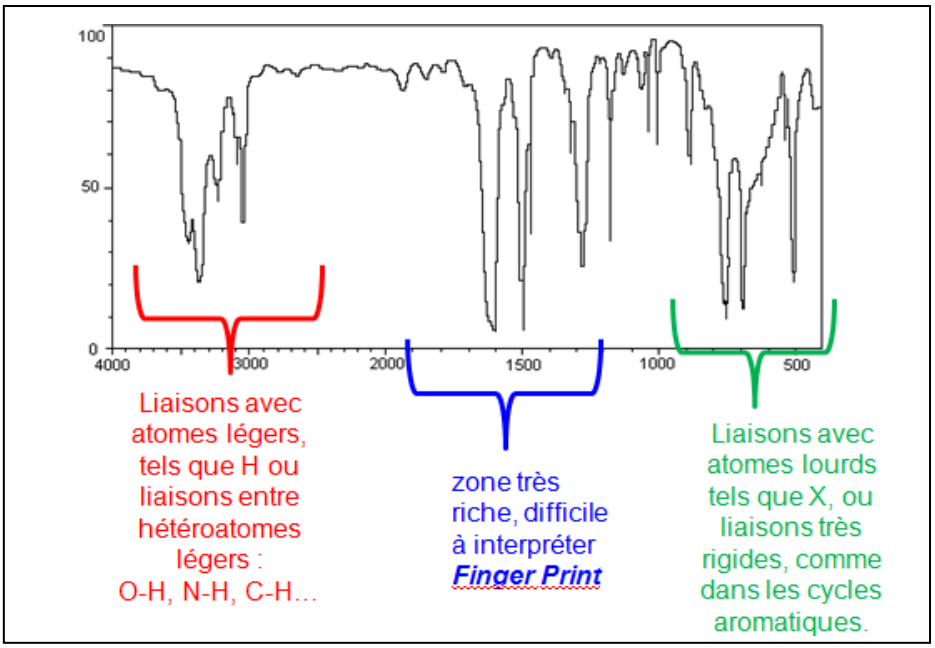


FigureII.14.*Schéma du principe du spectromètre Infrarouge.*

En mode transmission, les bandes d'absorption sont dirigées vers le bas. On distingue deux grandes régions (Figure II.15).

- la région 4000 - 1300 cm^{-1}(à gauche du spectre) contient les bandes de vibration d'élongation des principaux groupes caractéristiques.

- la région 1300-600 cm^{-1} (à droite du spectre) contient les bandes de vibrations d'énergie plus faible (élongation des liaisons simples et déformation). Cette zone, généralement complexe et difficile à interpréter, est appelée empreinte digitale de la molécule (qui caractérisent la molécule); mais il est en général difficile d'attribuer les pics observés à des groupes d'atomes précis. Elle ne sera donc pas prise en compte.



FigureII.15.*Les différentes zones du spectre infrarouge.*

L'appareil utilisé pour caractériser nos échantillons est illustré sur la figure II.16.

FigureII.16. *Image du spectrophotomètre infrarouge (ATR) utilisé.*

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit les protocoles d'élaboration des aérogels de ZnO pur et dopé Nd (0.5 et 1%) dans les conditions de séchages supercritiques de l'isopropanol. Aussi nous avons décrit les techniques de caractérisations que nous avons utilisé à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (ATR), la spectrophotométrie UV-Visible et la spectroscopie de luminescence (PL).

Références

[1] I. Langmuir. The evaporation, condensation and reflection of molecules and the mechanism of adsorption. Physical Review, p 149 (1916).

[2] J.F. Perrin, Chapitre14: La pyrolyse laser, une méthode industrielle de production de nanoparticules. In Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies, EDP Sciences, p 227 (2021).

[3] B. Harieche, Elaboration et caractérisation des matrices dopées par des agrégats des semi-conducteurs, p 35 (2012).

[4] E. Elaloui, G.M. Pajonk, Synthèse sol-gel: application à la silice. J Soc Chim Tunisie, p 607 (2000).

[5] S. Marre, F. Cansell, Aymonier, C. Nanoigénierie de surface en mileux fluids supercritiques pour l'obtention de matériaux multi fonctionnels, p1 (2006).

[6] S. Dervin, S. C. Pillai, An introduction to sol-gel processing for aerogels, In sol-gel materials for energy, environment and electronic applications springer, Cham, p1(2017).

[7] J.A. Garibay'Alvarado, S.Y. Reyes-López, Sol–Gel Ceramics for Seiras and SERS Substrates, Crystals, p2 (2021).

[8]B. Gaweł, K. Gaweł, G. Øye, Sol-gel synthesis of non-silica monolithic materials.Materials, p2817 (2010).

[9] E. Elaloui, G. M. Pajonk, Synthèse sol gel : application à la silice, J Soc ChimTunisie, p607 (2000).

[10] P.L. Singh, S.K. Bhattacharyya, R. Kumar, G/Mishra, U. Sharma, G. Singh, S. Ahalawat, Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their application advance sin colloid and interface science, p19-20 (2014).

[11] A. Du, B. Zhou, Z. Zhang, J. Shen, A special material or a new state of matter: a review and reconsideration of the aerogel, Materials, p942 (2013).

[12] S.B. Riffat, G. Qiu, a review of state of the art aerogel applications in building, International Journal of Low-carbon, Technologies, p1 (2013).

[13] J.E. Fesmire, Aerogel insultation systems for space launch Applications, Cryogenics, p 111 (2006).

[14] S. Devrvin, S.C. pillai, an introduction to sol-gel processing for aerogels, In sol-gel materials for energy, Environment and electronic applications springer, Cham, p 60 (2017).

[15] Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova, History of sol-gel science and technology, Journal of the University of Chemical technology and Metallurgy, p 188 (2008).

[16] A.I, Puzynin, The application of supercritical drying in the synthesis of silica- based materials, Russian Journal of Physical Chemistry, p 944 (2014).

[17] T. Błaszczyński, A. Ślosarczyk, M. Morawski, Synthesis of silica aerogel by supercritical drying method, Procedia Engineering, p 200 (2013).

[18] S. Yoda, S. Ohshima, Supercritical drying media modification for silicaaerogels preparation, Journal of non-crystalline solids, p222 (1999).

[19] D.C. Giancoli, Physique générale : Ondes, optique et physique moderne, De Boeck Supérieur, p 171 (1993).

[20] R. Tala-Ighil, F. Bensouici, B. Larab, S. Bachir, M. Toubane, D. Haouanoh, A. Iratni, Optimized tin-doped and undoped zinc oxide thin layers for photovoltaic Application, Optoelectronics and Advanced Materials-Rapides Communications, p 333 (2017).

[21] H. Benhebal, M. Chaib, T. Salmon, J. Geens, A. Leonard, D.S. Lambert, B. Heinrichs, Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by the sol–gel process, Alexandria Engineering Journal, p 519 (2013).

[22] C. Barrett, T. Massalski Structure of Metals: Crystallographic Methods, Principles and Data, p 1 (1980).

[23] G. Srinet, R. Kumar, V. Sajal, Effects of Ni doping on structural, optical and dielectric properties of ZnO, Ceramics International, p 7557 (2013).

[24] D. Djouadi, O. Slimi, L. Hammiche, A .Chelouche, T. Touam, (Effects of (Ce, Cu) Co-doping on the Structural and Optical Properties of ZnO Aerogels Synthesized in Supercritical Ethanol, In Journal of Physics: Conference Series, p 3 (2018, March).

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons et discutons les résultats obtenus dans cette étude. Nous introduisons en premier lieu les résultats de la diffractométrie des rayons X (DRX) appliqué sur les aérogels de ZnO et ZnO: Nd (0.5% et 1% at.) élaborés dans l'isopropanol supercritique puis nous traitons des résultats obtenus par la spectroscopie infrarouge, spectrophotométrie UV-Visible et de la photoluminescence (PL).

III.2. Diffractométrie des rayons X

Des études par diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées afin d'étudier la qualité des poudres et l'évolution des paramètres structuraux après le dopage avec des atomes de Néodyme (Nd). Les diagrammes DRX des aérogels de ZnO pur et dopé sont représentés sur la figure III.1. Les diffractogrammes des différents échantillons confirment que tous les pics observés [(100), (002), (101), (102), (110), (103) (200), (112), (210) et (004)] sont ceux de la structure hexagonale de type wurtzite de ZnO (JCPDS 36 -1451). C'est la phase la plus stable du ZnO. Tous les pics contenus dans les diffractogrammes sont fins, nets et intenses indiquant une bonne qualité cristalline des aérogels élaborés avec une structure polycristalline (la croissance se fait dans plusieurs directions) [1-3]. En outre, on constate l'absence de tout autre pic relatif à autre phase étrangère comme le néodyme métallique ou son oxyde. Ceci montre que les atomes Nd sont bien incorporés dans le réseau du ZnO.

D'autre part, afin de déterminer les paramètres structuraux des aérogels élaborés, on présente sur la figure III.2 les pics les plus importants qui sont (100), (002) et (101). A travers ces pics, nous visualiserons et déterminerons l'influence des atomes Nd sur les propriétés structurales du ZnO. On peut voir sur la figure III.2 que les pics correspondant à l'aérogel de ZnO pur sont plus intenses par rapport au ZnO dopé au Néodyme (Nd). Ceci est dû à la détérioration de la qualité cristalline des aérogels après l'introduction des atomes de Nd dans la matrice du ZnO [3]. D'autre part, on observe aussi un petit décalage des positions des pics de diffraction vers la région des grands angles après l'introduction des atomes d'impuretés dans le réseau cristallin, ceci confirme que les atomes Nd sont bien introduits dans la matrice de ZnO. Ce décalage peut être aussi dû au stress créé au sein de la maille suite aux différences observées dans les rayons ioniques des différents éléments chimiques [3].

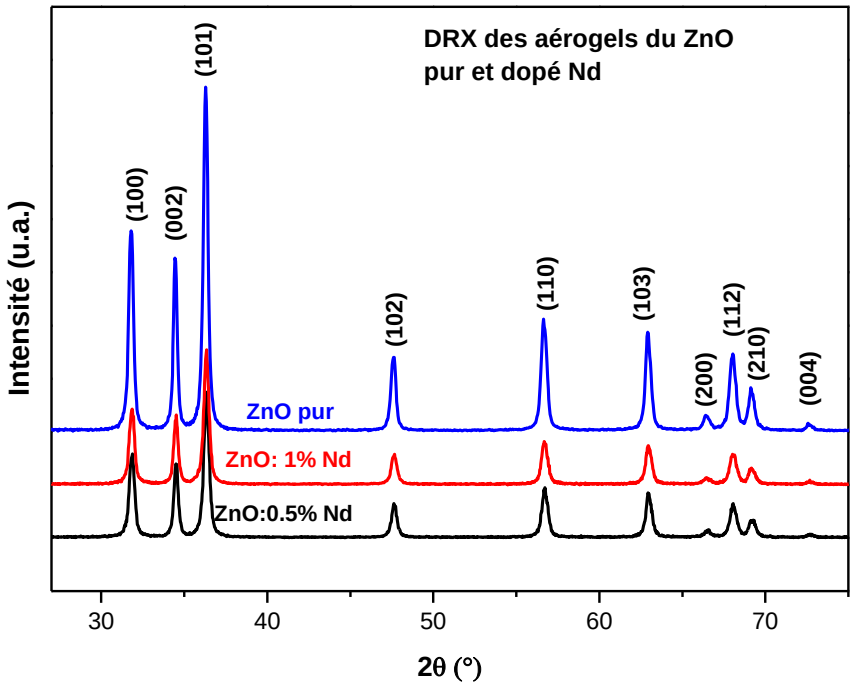


Figure III.1. *Diffractogrammes des rayons X des aérogels de ZnO et ZnO : Nd élaborés dans l'isopropanol supercritique.*

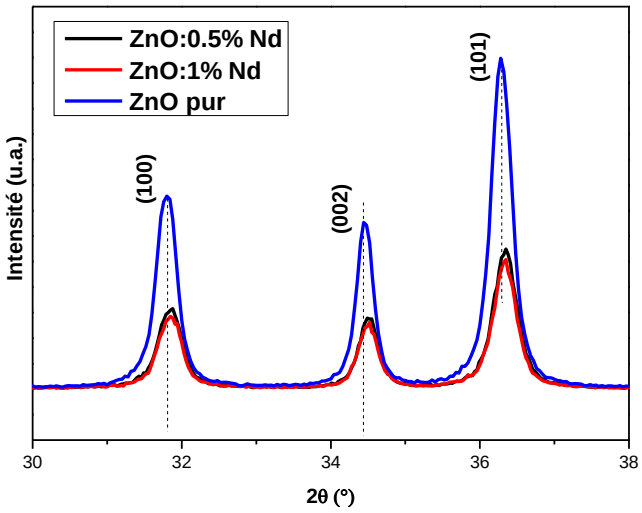


Figure III.2. *Les plus importants pics de diffraction des aérogels de ZnO et ZnO :Nd élaborés dans l'isopropanol supercritique.*

Les valeurs des paramètres des mailles élémentaires ($a = b$ et) de ZnO et ZnO : Nd, le volume de la maille élémentaire, la taille des cristallites, la longueur de la liaison Zn-O ou Nd-O sont calculés selon les formules établies au chapitre 2, et sont regroupés dans le tableau III.1. Les tailles des cristallites D_1 et D_2 et D_3 sont calculés à partir des pics (100), (002), (101), respectivement. La valeur D_m représente la taille moyenne.

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 (Å)	V (Å^3)	X_C
ZnO pur	0.3245	0.5199	26.3	31.5	26.3	28	1.975	50.1	0.77
ZnO 0.5%Nd	0.3241	0.5192	22.4	27.2	21.2	23.6	1.972	47.2	0.49
ZnO 1% Nd	0.3241	0.5193	23.1	26.5	23.3	24.3	1.972	47.2	0.46

D'après ce tableau, on constate que les paramètres de maille du ZnO dopé ont diminué par rapport à ceux du ZnO pur (pour *a* et *b*, ils passent 0.3245 nm à 0.3241 nm, et pour *c*, il passe 0.5199 nm à 0.5192 nm et 0.5193 nm). Cette réduction dans les paramètres de maille indique que les ions Nd^{3+}, même s'ils ont un rayon ionique 0.983 Å en coordinence 6 (très supérieur par rapport à celui du Zn^{2+} (0.074 nm), n'ont pas substitué les sites Zn^{2+}, mais se trouvaient en positions interstitielles. Dans le cas où les ions Nd^{3+} remplacent les ions Zn^{2+}, les paramètres de maille vont augmenter. On constate également que l'effet du dopage avec des teneurs 0.5 et 1 % est presque le même. Donc, avec des teneurs en Nd inférieure à 1%, tous les ions introduits dans la matrice du ZnO occupent les positions interstitielles et créent un stress de nature compressive qui fait diminuer les paramètres structuraux du ZnO [4,5]. Ainsi, on constate que les longueurs de la liaison Zn-O, les volumes des mailles élémentaires et la taille des cristallites ont diminué. Comme la cristallinité des poudres du ZnO est sévèrement liée à la largeur à mi-hauteur du pic (002), on remarque que l'introduction des atomes de Néodyme dans la maille du ZnO a détérioré la qualité cristalline des aérogels élaborés (le degré de cristallinité passe 0.77 (ZnO pur) à 0.49 (0.5%Nd) et 0.46 (1%Nd), ce qui confirme les résultats obtenus par les analyses DRX.

III.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR et ATR)

La caractérisation par spectroscopie infrarouge est réalisée dans le but de déterminer les différentes liaisons chimiques des différents éléments présents dans nos échantillons (les aérogels de ZnO pur et dopé Nd^{3+}). Les spectres ATR des 3 échantillons sont présentés sur la figure III.3. En général, on n'observe que de très petites bandes d'absorption le long du spectre, indiquant l'absence dans les produits obtenus d'éléments liés aux impuretés et à d'autres phases. Ceci implique une grande pureté des aérogels élaborés. On observe deux bandes d'absorption de faible intensité dans le domaine (1400-1600) cm^{-1} : une bande à 1440 cm^{-1} et une autre à 1577 cm^{-1} pour le ZnO pur et, qui se décalent respectivement vers 1454 cm^{-1} et 1546 cm^{-1} pour ZnO :

Nd. Les bandes à 1440 et 1577 cm^{-1} sont assignées respectivement à la vibration de flexion symétrique du $-CH_3$ [6] et à la vibration d'étirement asymétrique du monoacétate de zinc [7]. Par rapport au ZnO pur, le dopage à 0.5% Nd a diminué l'intensité de cette bande, par contre le dopage à 1%, l'a fait augmenter. Dans le spectre du ZnO pur on observe deux très petites bandes à 673 et 881 cm^{-1}. Ces bandes ont presque complètement disparu après l'introduction des ions Nd^{3+} dans le réseau du ZnO. D'autre part, une bande très importante, large et intense, centrée aux alentours de 540 cm^{-1}, est observée elle est due à la vibration de la liaison Zn-O. Cette bande est décalée vers la région des petits nombres d'onde après le dopage avec des atomes Nd comme le montre l'insertion dans la figure III.3. Ceci est une confirmation de l'introduction des atomes de Nd dans la matrice du ZnO.

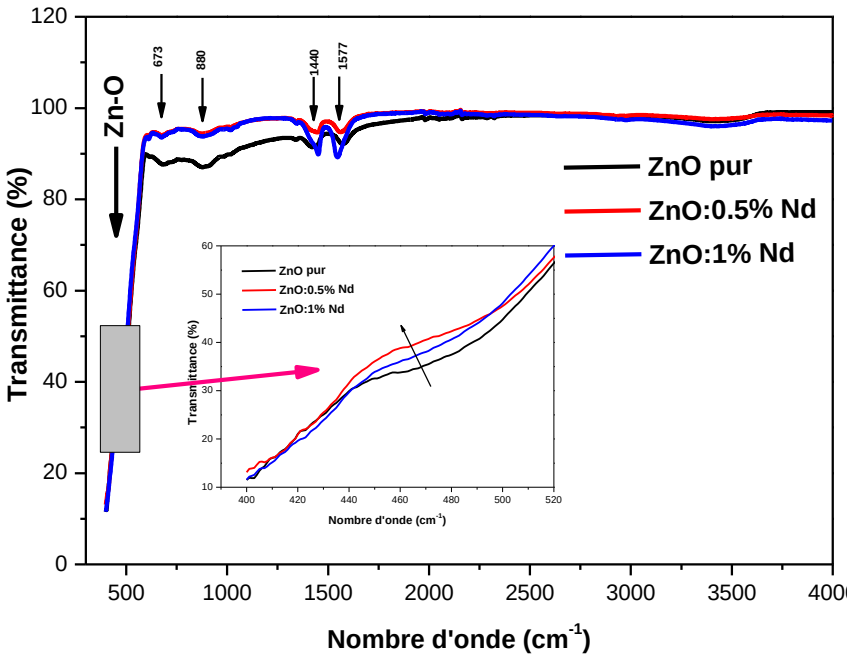


Figure III.3. *Spectres ATR des aérogels de ZnO et ZnO : Nd élaborés dans l'isopropanol supercritique. En insertion un zoom sur la bande d'absorption de la liaison Zn-O*

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

Les spectres de l'absorption optique des aérogels de ZnO et ZnO : Nd (0.5% et 1%) élaborés dans l'isopropanol supercritique sont présentés sur la figure III.4. Les spectres des 3 échantillons présentent un bord d'absorption clair dans la plage des longueurs d'onde d'ultraviolet (361-414 nm). Ce bord d'absorption correspond à l'absorption fondamentale (transition bande à bande) du semi-conducteur. Après l'introduction des ions de la terre rare dans la matrice du ZnO, la bande d'absorption maximale des cristallites est légèrement décalée vers le côté des petites longueurs d'ondes, indiquant ainsi une légère augmentation du gap

optique après le dopage. D'autre part, on observe deux bandes d'absorption uniquement dans l'aérogel dopé 1% Nd à 586 nm et à 746 nm dans la partie visible du spectre. Nous pensons, qu'avec un dopage de 1% Nd, des niveaux énergétiques dus à l'impureté sont créés dans la bande interdite et permettent des transitions électroniques de la bande de valence vers ces niveaux énergétiques (2.11 eV (586 nm) et 1.66 eV (746 nm)). Le gap optique E_g peut être déterminé par la relation :

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

Où λ_0 est défini comme étant la longueur d'onde à partir de laquelle les cristallites du ZnO commencent à absorber. Cette valeur λ_0 est géométriquement définie comme étant l'intersection de l'absorption dans le visible (ligne horizontale) et la partie linéaire (pente) de l'absorption dans l'UV (ligne oblique) comme montré sur la figure III.5. Les valeurs de la longueur d'onde λ_0 ,estimées par cette méthode, représente la longueur d'onde à partir de laquelle les particules de ZnO commencent à absorber (c'est-à-dire les énergies avec lesquelles les électrons de la bande de valence commencent à transiter vers la bande de conduction). Les valeurs de λ_0 estimées sont 398 nm (pur) et 397.5 nm pour le ZnO dopé (0.5% et 1%). Les valeurs du gap optique, sont alors 3.115 eV pour ZnO pur et 3.119 eV pour ZnO dopé Nd. Cette augmentation insignifiante du gap optique montre que le dopage des cristallites de ZnO avec des atomes Nd, dont la teneur est inférieure à 1% atomique n'a pas d'influence sur le gap optique des nanostructures élaborées dans l'isopropanol supercritique [8,9].Le Maximum d'absorption optique des nanoparticules élaborées est observé à la longueur d'onde égale à 361 nm (3.43 eV).

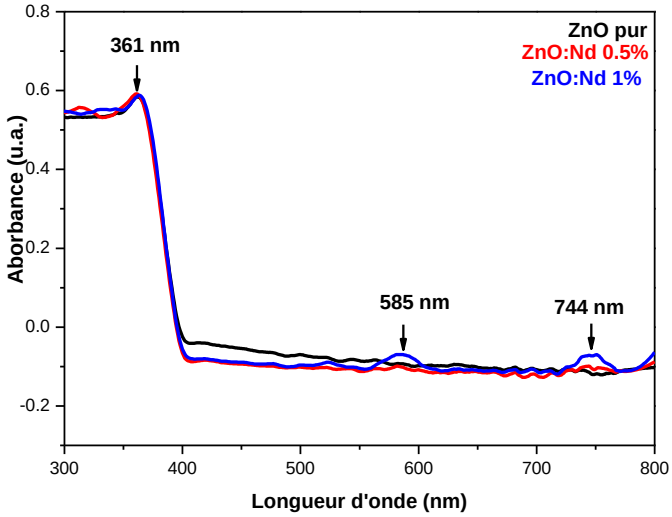


Figure III.4. *Spectre UV-Visible des aérogels de ZnO et ZnO : Nd élaborés dans l'isopropanol supercritique.*

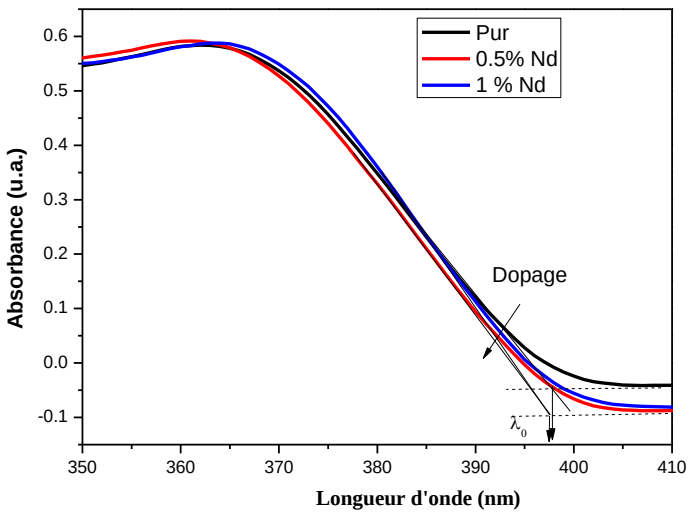


Figure III.5. *Calcul du gap optique à partir des spectres UV-Visible*

.

III.5. Spectroscopie de photoluminescence

La figure III.6 montre les spectres d'émission de photoluminescence (PL) des échantillons de ZnO pur et de ZnO dopé Nd enregistrés à la température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation de 350 nm. Tous les spectres présentent une bande d'absorption très importante aux voisinages de 388 nm et un épaulement aux alentours de 377 nm. Les spectres de déconvolutions des spectres PL dans la gamme 370-410 nm montrent que le spectre d'émission est composé de 2 bandes : l'une est située autour de 388 nm et l'autour à 377.3 nm. On constate que la bande d'émission à 377.3 nm (3.28 eV) est due à la transition des électrons de la bande de conduction vers la bande de valence (émission), par contre celle autour de 388 nm (3.19 eV) elle est due à la transition des électrons des niveaux excitoniques (qui se trouvent juste en dessous de la bande de conduction) vers la bande de valence. Les spectres de déconvolutions sont montrés sur la figure III.7. On constate aussi que l'émission excitonique est plus importante que l'émission bande à bande. Avec le dopage, le maximum de la bande excitonique se décale vers les petites longueurs d'onde, par contre, celui de l'émission bande à bande, reste inchangé. Ceci justifie la petite augmentation du gap optique avec le dopage. En plus de cette importante émission UV, on peut constater, dans la partie visible du spectre, l'absence de la bande large généralement observée dans le ZnO (qui est due aux défauts de structure ou extrinsèques). L'émission visible est réduite à 2 petits pics à 467 nm (émission bleue) et 538 nm (émission verte) et un épaulement aux alentours de 630 nm (émission rouge).D'autre part, l'émission visible (tout le spectre) observée dans l'aérogel pur se trouve anéantie après le dopage Nd (Figure III.6). Ceci montre que l'introduction d'ions Nd^{3+} dans la matrice du ZnO fait diminuer la concentration en défauts de structure (lacunes d'oxygène,

lacunes de zinc, interstitiels...etc.) [10]. Finalement, on peut conclure que le dopage de particules d'aérogels de ZnO avec des atomes Nd augmente l'émission UV et diminue celle du visible.

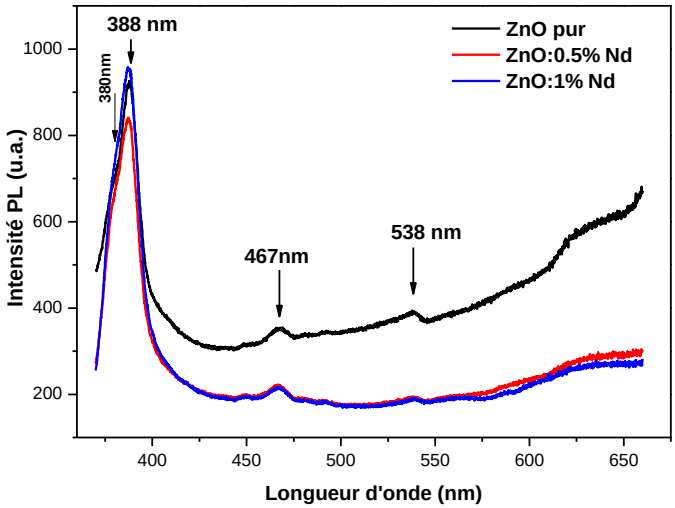


Figure III.6. *Spectre de photoluminescence des aérogels de ZnO et ZnO : Nd élaborés dans l'isopropanol supercritique*

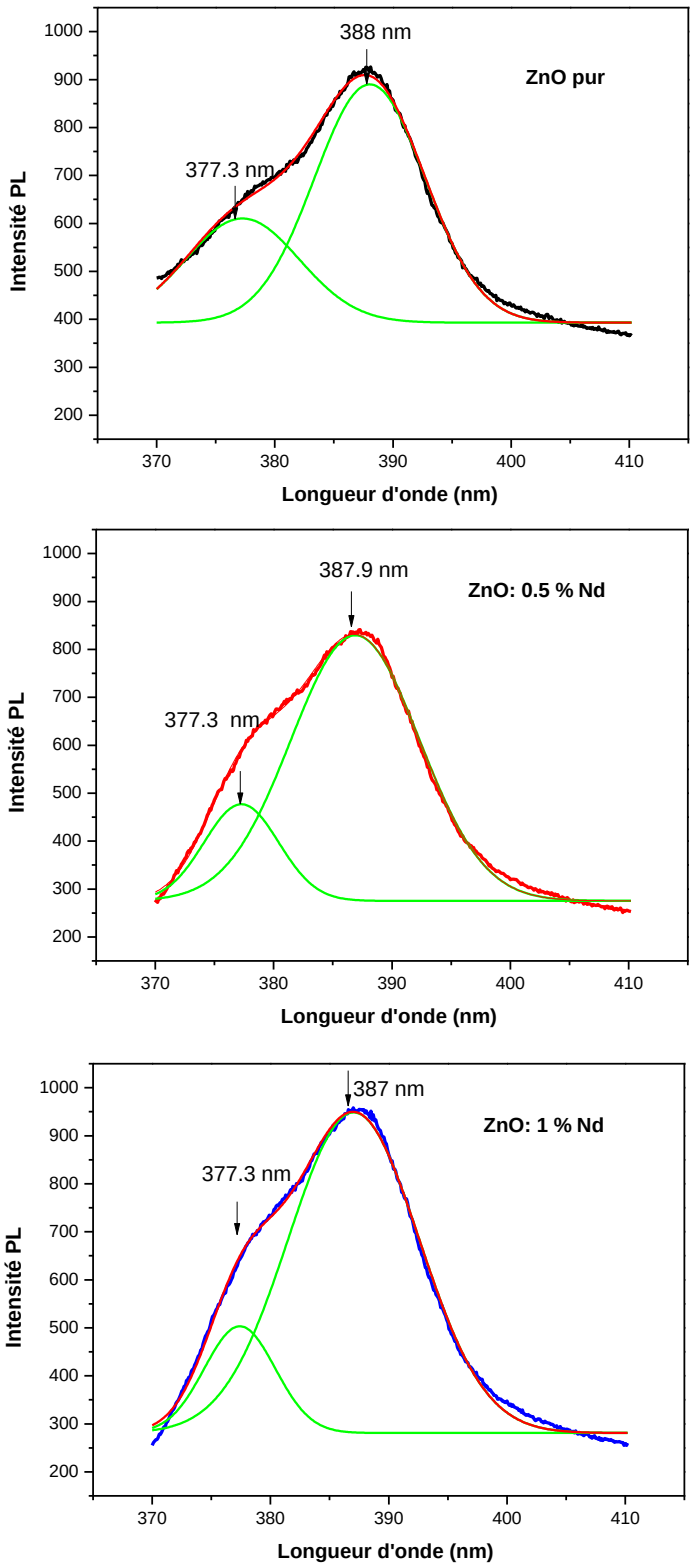


Figure III.7. *Déconvolution des spectres de photoluminescence dans la région UV*

III.6. Conclusion

Des aérogels de ZnO pur et dopé Nd ont été synthétisés avec succès par la méthode sol-gel associée au séchage dans les conditions supercritiques de l'isopropanol. Les mesures DRX ont révélé que les aérogels obtenus ont une structure polycristalline de type hexagonale wurtzite. Le dopage Nd a détérioré la qualité du cristal du ZnO. Les spectres ATR ont montré la grande pureté des aérogels élaborés et que l'intensité de la bande d'absorption liée à la liaison de vibration Zn-O est décalée vers le côté des petits nombres d'onde après le dopage avec la terre rare. Les spectres UV-visible ont montré une forte bande d'absorption, un décalage vers les grandes longueurs d'onde et une légère augmentation du gap optique de ZnO après le dopage Nd. Les mesures PL ont démontré que le dopage avec les ions Nd^{3+} augmente l'émission UV et diminue celle du visible.

References

[1] G. Vijayaprasath , R. Murugan, T. Mahalingam , Y. Hayakawa and G. Ravi,Enhancement of Ferromagnetic Property in Rare Earth Neodymium Doped ZnO Nanoparticles, Ceramics International, p10607-10615 (2015).

[2] A. S. Haja Hameed, C.Karthikeyan, A. Parveez Ahamed, N.Thajuddin, N. S.Alharbi S.Ali Alharbi & G. Ravi, In vitro antibacterial activity of ZnO and Nd doped ZnO nanoparticles against ESBL producing Escherichia coli and Klebsiella pneumonia, Scientific Reports, p 24312 (2016).

[3] S. Kumar, P.D. Sahar, Nd-doped ZnO as a multifunctional nanomaterial, Journal of rare earths, p 761 (2012).

[4] Z. Zhao, J. Song, J.H. Zheng, J.S. Lian, Optical properties and photocatalytic activity of Nd-doped ZnO powders, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, p 1434−1439 (2014).

[5] Y. Zhou, S.X. Lu and W.G. Xu, Photocatalytic Activity of Nd-Doped ZnO for the Degradation of C.I. Reactive Blue 4 in Aqueous Suspension, Environmental Progress & Sustainable Energy, p 226-233 (2009).

[6]Y.Wang, C.Wöll, Spectroscopic investigations of chemical and photochemical reactions on metal oxides: bridging the materials gap. Chem. Soc. Rev, p 1875–1932 (2017).

[7] X.F. Wen, K.Wang, P.H. Pi, J.X. Yang, Z.Q. Cai, L. Zhang, Y. Qian, , Z.R. Yang, D.Zheng, J.Cheng, Organic-inorganic hybrid superhydrophobic surfaces using methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane sol-gel derived materials in emulsion. Appl. Surf. Sci, p 991–998 (2011).

[8] Li Honglin , Lv Yingbo , Li Jinzhu , Yu Ke, Experimental and first-principles studies of structural and optical properties of rare earth (RE = La, Er, Nd) doped ZnO,Journal of Alloys and Compounds, p 102-107 (2014).

[9] A.Saboor, S. M. Shah, H. Hussain, Band gap tuning and applications of ZnO nanorods in hybrid solar cell: Ag-doped verses Nd-doped ZnO nanorods , Materials Science in Semiconductor Processing, p 215-225(2019)

[10] S. Chauhan, M. Kumar, S. Choker, S. C. Katyal, V. P. S. Awana, Structural, vibrational, optical and magnetic properties of sol–gel derived Nd doped ZnO nanoparticles, J Mater Sci: Mater Electron, p 5102–5110 (2013).

Conclusion Générale

Le présent travail porte sur l'élaboration et les caractérisations structurales et optiques des aérogels de ZnO pur et dopé néodyme (Nd). L'acétate de zinc dihydraté, le méthanol et l'oxyde de néodyme III (Nd_2O_3) ont été utilisés respectivement comme source de métal (Zn), solvant et source de l'élément dopant (Nd). Les aérogels ont été élaborés par le procédé sol-gel suivi d'un séchage dans les conditions supercritiques de l'isopropanol (235 °C, 54 Bars). Le rapport [Nd]/ [Zn] a été fixé à 0.005 (0.5% at. Nd) et 0.01 (1 %at. Nd). Les aérogels ont été ensuite caractérisés sans aucun traitement ultérieur par la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, l'absorption optique et la spectroscopie de photoluminescence. Les mesures DRX ont révélé que les aérogels obtenus ont une structure polycristalline de type hexagonale wurtzite. Aucune phase secondaire n'a été détectée dans les diffractogrammes. Ceci montre que les aérogels élaborés sont purs et que les atomes du néodyme sont bien introduits dans la matrice du ZnO. Le dopage du néodyme a détérioré la qualité du cristal avec des teneurs en Nd inférieure à 1%, tous les ions introduits dans la matrice du ZnO occupent les positions interstitielles et créent un stress de nature compressive qui fait diminuer les paramètres structuraux du ZnO.

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

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

Les mesures la photoluminescence ont démontré que le dopage avec les ions Nd^{3+} augmente l'émission UV et diminue celle du visible.

Résumé

Des aérogels de ZnO pur et dopé Nd (0.5 et 1%) ont été élaborés par le procédé sol-gel suivi d'un séchage supercritique de l'isopropanol à partir de l'acétate de zinc dihydraté, du méthanol et l'oxyde de néodyme III. Les produits obtenus ont été caractérisés, sans traitement thermique, par la DRX, ATR, les spectroscopies UV-Vis et de photoluminescence. La DRX a révélé une structure polycristalline de type wurtzite du ZnO. La détérioration de la qualité cristalline des nanostructures montre que les ions Nd^{3+} sont bien introduits dans la matrice du ZnO en occupant positions interstitielles et créant un stress de nature compressive qui fait diminuer les paramètres de la maille élémentaire. Les spectres ATR-IR ont montré la grande pureté des aérogels élaborés et que l'intensité de la bande d'absorption liée à la liaison de vibration Zn-Oest décalée vers le côté des petits nombres d'onde après le dopage. Les spectres UV-visible ont montré une forte bande d'absorption, un décalage vers les grandes longueurs d'onde et une légère augmentation du gap optique après le dopage. Les mesures PL ont démontré que le dopage avec les ions Nd^{3+} augmente l'émission UV et diminue celle visible.

Abstract

Pure and Nd-doped ZnO aerogels (0.5 and 1%) were elaborated by sol-gel route followed by drying in supercritical isopropanol, from zinc acetate dihydrate, methanol and neodymium oxide. The obtained products were characterized, without heat treatment, by XRD, ATR, UV-Vis and photoluminescence spectroscopies. XRD revealed a wurtzite polycrystalline structure of ZnO. The deterioration of the crystalline quality of ZnO nanostructures shows that Nd^{3+} ions are well introduced into ZnO matrix by occupying interstitial positions and creating a compressive stress which reduces the unit cell parameters. ATR-IR spectra showed the high purity of the elaborate aerogels and the shift to small wavenumbers side of the absorption band of Zn-O vibrational bond. UV-visible spectra showed a strong absorption band, a shift towards long wavelengths, and a slight increase in the optical gap after Nd-doping. PL measurements have shown that doping with Nd^{3+} ions increase UV emission and decrease the visible one.